

# Elementos de termodinámica

Taller de Enseñanza de Física - 2007

Pablo F.J. de Leon et al.

## 1. Palabras preliminares

La termodinámica se desarrolló a partir del estudio y el aprovechamiento de fenómenos en los que intervienen efectos térmicos. Por esto, antiguamente se consideraba a la termodinámica como la ciencia del calor; hoy se la define como la parte de la física que estudia los cambios de energía de los sistemas.

La termodinámica, además de tratar con conceptos concernientes a fenómenos en los que intervienen efectos térmicos, tiene en cuenta, entre otros, los conceptos de espontaneidad y de reversibilidad de los procesos. Estos dos últimos conceptos están estrechamente vinculados entre sí y dan origen a una nueva magnitud que indica el carácter de los procesos.

El propósito de estas notas es brindar al lector un conjunto de herramientas básicas para poder entender y operar dentro del llamado formalismo termodinámico. Al mismo tiempo, pretenden sentar las bases necesarias para emprender, el estudio de la termodinámica del no equilibrio.

Para que el lector comprenda el formalismo termodinámico es conveniente que esté familiarizado con el tratamiento tanto analítico como gráfico de funciones. Además, que conozca y maneje los rudimentos del cálculo diferencial e integral en una variable. Dado que este formalismo requiere tanto del uso de funciones de varias variables como del cálculo diferencial e integral en varias variables, estas herramientas serán introducidas, a medida que sean necesarias, a partir de las herramientas correspondientes a una variable.

Estas notas están basadas en el formalismo termodinámico, desarrollado a partir de los conceptos de estado de equilibrio y funciones de estado. Un tratamiento más formal, profundo y riguroso de esta forma de encarar el estudio de la termodinámica lo presenta H.B. Callen en su libro *Termodinámica* [1], el que se encuentra fuera del alcance de este curso.

Para terminar con estas palabras preliminares voy a citar una frase tomada del capítulo 5 del libro de H. B. Callen [1]:

*“La peculiar multiplicidad de formulaciones y reformulaciones del formalismo termodinámico básico es la responsable de la aparente complejidad de una materia que en su forma más simple es absolutamente sencilla.”*

En favor de dicha sencillez elegí este formalismo al presentar estas notas, por varias razones:

- a mi juicio, es la manera más directa y simple de iniciar el estudio de la termodinámica, con una proyección más directa a lo que es la termodinámica del no equilibrio;
- la forma “tradicional” emplea artilugios bastante rebuscados para introducir ideas y magnitudes conceptualmente simples, desestimando de plano los preconceptos adquiridos en la experiencia cotidiana; y
- la forma “tradicional” hace uso (y abuso) de conceptos ligados a teorías obsoletas. Estos conceptos son la fuente principal de las confusiones, mal interpretaciones y errores conceptuales (muy difíciles de erradicar), que

padecen los que generalmente inician el estudio de la termodinámica por este camino.

## 2. Modelos termodinámicos

Tal como hicimos hasta ahora, comenzaremos exponiendo el modelo que vamos a utilizar, y lo haremos a partir de un ejemplo. Consideremos, entonces, la propulsión de una locomotora de vapor. Las preguntas a contestar son las siguientes: ¿cuáles son los procesos que hacen que la locomotora adquiera velocidad?; y ¿cómo se relacionan entre sí?

Aplicando lo que vimos en dinámica podemos decir que hay una fuerza, la de contacto con las vías, que realiza un trabajo sobre la locomotora haciendo que la misma cambie su estado de movimiento. Pero nosotros no estamos conformes con esto, ya que sabemos que, de alguna forma, esta fuerza actúa en virtud de lo que ocurre dentro de la caldera, donde se genera el vapor que mueve a un pistón que es el que hace mover las ruedas. Los procesos involucrados son, entonces: el carbón entra en combustión dentro del fogón (proceso 1), el fuego de la caldera hace que el agua de la misma se evapore (proceso 2), este vapor pasa al cilindro donde se expande moviendo el pistón (proceso 3), el que, a través de un mecanismo biela-manivela mueve las ruedas (proceso 4), lo que origina el cambio de estado (de reposo a movimiento) de la locomotora (proceso 5).

Ahora bien, podemos modelar a la locomotora como una partícula y al sistema biela-manivela-ruedas como cuerpos rígidos (no hay ningún inconveniente en hacerlo) y tratarlos como hicimos en dinámica. En cambio, si intentamos explicar los procesos 1, 2 y 3 utilizando los modelos estudiados hasta ahora (partícula, sistema de partículas y cuerpo rígido), vemos que los mismos no son adecuados y que es necesario incorporar un nuevo modelo.

Este nuevo modelo es el que vamos a utilizar en termodinámica y se denomina *modelo macroscópico*. Considera que la materia es continua y no le interesa la estructura interna de la misma, esto es, si está formada por átomos, moléculas o pitufos.

Además del modelo macroscópico se pueden utilizar, entre otros, el modelo microscópico y el modelo de sustancia. De estos modelos sólo vamos a mencionar algunas de sus características. El modelo microscópico tiene en cuenta la naturaleza discreta de la materia, esto es, la considera compuesta por átomos o moléculas, según sea el caso, a los que a su vez modela como partículas. En este modelo mecánico de sistemas materiales se calculan las variables macroscópicas medibles del sistema a partir de un tratamiento estadístico de las variables de las partículas que los conforman (variables microscópicas). El modelo de sustancia, en cambio, además de considerar a la materia como un continuo, trata las magnitudes energía y cantidad de movimiento, entre otras, como si fueran una sustancia que puede pasar de un sistema a otro y que se pueden transportar. La conveniencia de adoptar alguno de estos modelos, dadas las ventajas y desventajas que cada uno de ellos presenta, radica esencialmente en el tipo de fenómeno que se desea estudiar.

## 3. Parámetros y procesos

En termodinámica, para caracterizar o describir un sistema, se definen una serie de parámetros distintos de los definidos hasta ahora. Estos van a permitir, operando convenientemente, encontrar el resultado de algún proceso, todo esto en

el marco del modelo macroscópico. Para introducirlos vamos a apelar a los conocimientos previos, ya que varios de estos parámetros son conocidos, como la presión, el volumen, el número de moles y la temperatura. Otros no son tan familiares, como la entropía y el potencial químico.

En estas notas vamos a hacer una distinción en el significado de dos términos que comúnmente se consideran sinónimos: parámetro y variable. En el presente contexto un parámetro es cualquier magnitud que tenga relevancia cuando se estudian los estados de un determinado sistema y los procesos a los que está sometido el mismo. Ahora bien, en el momento de operar existirán ciertas relaciones entre algunos de estos parámetros. Estas relaciones se podrán expresar de forma tal que algunos parámetros dependan de otros. En otras palabras, algunos parámetros tendrán el rol de variables dependientes y otros de variables independientes. Como hay libertad en la elección de cuáles parámetros van a ser considerados independientes y cuáles otros dependientes, vamos a reservar el término variable para los casos en que la dependencia funcional sea clara.

Los tipos de parámetros que vamos a usar de aquí en más se clasifican en: *parámetros extensivos* y *parámetros intensivos*. Para definirlos vamos a considerar un sistema compuesto por  $M$  subsistemas.

Un parámetro es **intensivo** cuando su valor es independiente **del tamaño del sistema**. En cambio, es **extensivo** si **depende del tamaño del sistema**. En otras palabras, si tomamos un sistema simple, como por ejemplo es el caso de un trozo de cobre homogéneo y lo dividimos, su densidad (parámetro intensivo) va a ser la misma para cualquiera de las divisiones hechas que para el trozo original. En cambio, la masa (parámetro extensivo) no.

Formalmente, se llama *parámetro extensivo*  $\Omega$  a aquel que cumple:

$$\Omega = \sum_{j=1}^M \Omega_j, \quad (1)$$

es decir, para el sistema compuesto por  $M$  subsistemas, el parámetro  $\Omega$  del sistema es la suma de los  $M$  parámetros  $\Omega_j$  de los sistemas constitutivos.

Para un *parámetro intensivo*  $\omega$ , a menos que el sistema compuesto se encuentre en estados particulares que analizaremos luego, no es posible establecer una relación simple entre los valores del mismo parámetro para los distintos subsistemas.

Son ejemplo de parámetros extensivos el volumen  $V$  y el número de moles  $N$  de un sistema, y de parámetros intensivos la temperatura  $T$  y la presión  $p$ . Como se puede ver, con la excepción de la temperatura, se conviene en representar a los parámetros extensivos con letras mayúsculas, mientras que a los intensivos con letras minúsculas.

Al igual que en dinámica, los parámetros son esenciales para definir el estado<sup>1</sup>, que puede ser de equilibrio o de no equilibrio. En particular, los estados de equilibrio son muy importantes, debido a que el formalismo se basa en ellos.

Llegados a este punto postularemos la existencia de los estados de equilibrio. Este postulado ya nos es familiar: aunque no lo explicitamos, cuando estudiamos dinámica llamamos estado de equilibrio a aquel en el cual la variación temporal de la cantidad de movimiento es cero. En la práctica podemos identificar a un **estado de equilibrio** a aquel que verifica, para cada punto del sistema y del entorno:

---

<sup>1</sup> Recordemos que todo estado está definido mediante un conjunto de parámetros.

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = 0; \text{ y} \quad (2)$$

$$\nabla \psi = 0 \quad (3)$$

En esta ecuación  $\psi$  representa a cualquier parámetro del sistema/entorno (por ejemplo la temperatura).

Esta definición garantiza que los parámetros del sistema pueden ser medidos, lo que nos lleva a una definición alternativa del equilibrio. En efecto, esto es equivalente a decir que **un sistema está en estado de equilibrio termodinámico cuando todos sus parámetros pueden ser medidos**. Conviene agregar en este punto que esta definición es cíclica, en el sentido que los parámetros **sólo** pueden ser medidos en estados de equilibrio. El significado de estas definiciones se comprenderá mejor, y esta ciclicidad aclarada, cuando avancemos en el estudio del formalismo, en el cual introduciremos el criterio termodinámico para encontrar estados de equilibrio.

Por otro lado, para identificar el estado de equilibrio de un sistema es necesario especificar algunos parámetros. Dado que, en el equilibrio, los parámetros de un sistema están relacionados por medio de *ecuaciones de estado*, además de la cantidad de materia del sistema existe un número mínimo  $f$  de parámetros que es necesario especificar para caracterizarlo. Este número mínimo de parámetros se calcula por medio de la conocida *regla de las fases* de Gibbs<sup>2</sup>:

$$f = r - \varphi + 2, \quad (4)$$

en la que  $r$  es el número de componentes o especies químicas del sistema y  $\varphi$  el número de fases.

Por ejemplo, consideremos un gas ideal monocomponente. Su ecuación de estado<sup>3</sup> es:

$$pV = NRT,$$

con  $p$  la presión,  $V$  el volumen,  $N$  el número de moles,  $R$  la constante universal de los gases y  $T$  la temperatura. Este es un sistema de una fase ( $\varphi=1$ ) con un componente ( $r = 1$ ) para el cual, aplicando la regla de las fases, obtenemos  $f = 2$ . En efecto, para este caso, para identificar el estado de equilibrio basta especificar, además del número de moles  $N$ , la presión  $p$  y el volumen  $V$ . La temperatura puede obtenerse a partir de la ecuación de estado.

Si el sistema en equilibrio está formado por dos moles de gas ideal a una presión  $p = 2 \text{ atm}$  y un volumen  $V = 30 \text{ l}$ , entonces la temperatura deberá ser  $T = 365,85 \text{ K}$ . Si la temperatura es distinta el estado es de no equilibrio. Como vemos, en este caso el número de parámetros que se pueden variar arbitrariamente, manteniendo al sistema en equilibrio, es dos.

---

<sup>2</sup> Esta ecuación, tal como está planteada es válida para sistemas termodinámicos simples, como los que vamos a estudiar en este curso. Para sistemas más complejos pueden consultar [3]

<sup>3</sup> Esta ecuación es válida para gases de más de un componente si se tiene en cuenta otras consideraciones, como la ley de Dalton de las presiones parciales, volúmenes moleculares, etc.

Debido a la existencia de la ecuación de estado,  $f$  también se interpreta como el número máximo de parámetros que se pueden variar arbitrariamente manteniendo al sistema en equilibrio. Los demás parámetros se ajustaran para lograrlo.

Otro ejemplo: consideremos un sistema en equilibrio en el que coexisten las fases sólida, líquida y vapor. En este caso el número de componentes (o especies químicas) es  $r = 1$ , el número de fases es  $\varphi = 3$ . Entonces, bajo estas condiciones,

$$f = 1 - 3 + 2 = 0$$

Esto significa que no hay parámetros que se puedan modificar y continuar en equilibrio. Por otro lado, no es necesario especificar ningún parámetro para identificar al estado: sólo basta decir que el sistema se encuentra en el punto triple.

Además de los parámetros, otro elemento muy importante en el formalismo lo constituyen las **funciones de estado**. Estas son funciones cuyos valores dependen **sólo** del estado de equilibrio en que se encuentra el sistema y, por ende, son independientes de la forma en que el sistema alcanzó dicho estado. Como veremos luego, estas funciones termodinámicas son el centro de las distintas formulaciones que pueden emplearse para resolver las diferentes situaciones que se pueden presentar. La elección de una formulación en particular para resolver un problema concreto va a estar determinada por el tipo de problema que se estudie, ya que, como veremos, para cada situación existe una formulación en la cual la resolución del problema es más simple que con las demás.

Al igual que en mecánica, *proceso* es todo aquello que hace que un sistema cambie de estado, el cual es consecuencia de una interacción con el entorno. Durante un *proceso* el sistema en estudio atraviesa una sucesión ordenada de estados, que pueden o no ser de equilibrio. Esta afirmación nos permite definir un proceso particular, llamado *proceso cuasiestático*:

***“Proceso cuasiestático es aquel en el cual todos los estados intermedios entre el inicial y el final son de equilibrio.”***

Este proceso hipotético es una idealización de los procesos reales, que son procesos fuera del equilibrio. Aquí se puede presentar un problema: ¿qué validez tiene aplicar el formalismo, que trata con procesos y estados de equilibrio, a procesos reales, que claramente están fuera del equilibrio? La respuesta a esta aparente contradicción está dada por la existencia de funciones de estado, para las cuales se pueden calcular sus variaciones entre dos estados de equilibrio. En este marco, los procesos cuasiestáticos permiten calcular las variaciones de las funciones de estado, y así obtener para el problema real resultados que poseen una aproximación aceptable. Esta respuesta constituye lo que es la esencia del formalismo termodinámico. Más adelante vamos a dar ejemplos de la forma en que esto se hace.

## 4. Diagramas termodinámicos

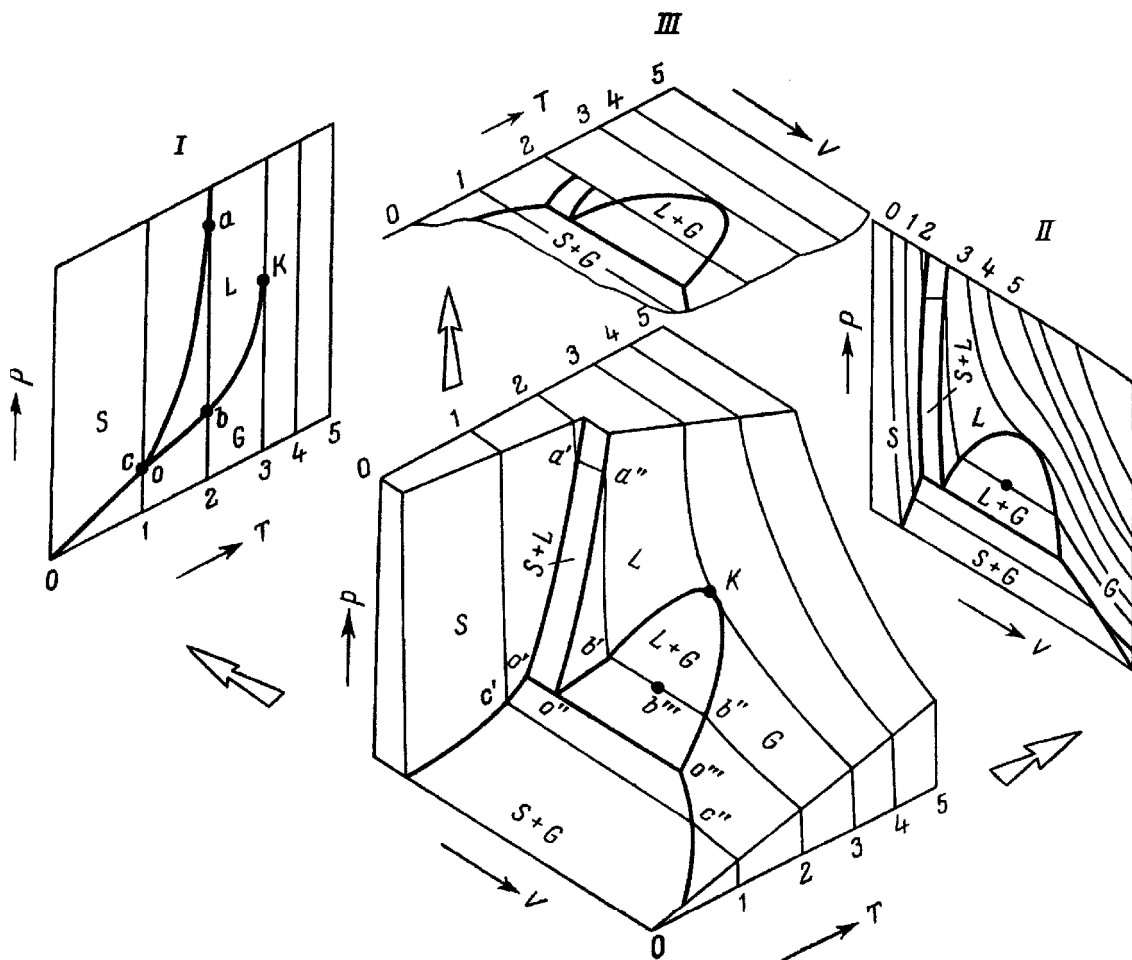
Hasta ahora hemos hablado de modelos, parámetros, procesos y, un poco también, de los estados de equilibrio. Es momento, entonces, de introducir una herramienta muy utilizada en el estudio termodinámico de sistemas y procesos: los diagramas termodinámicos.

Empero, antes es necesario discutir un poco sobre la representación de los sistemas. Dijimos en la sección anterior que, en el estudio de un determinado sistema existen ciertas relaciones, no necesariamente simples, entre los parámetros

que lo caracterizan. De hecho, existe una ecuación, llamada *ecuación fundamental*, que contiene **toda** la información del sistema en estudio, esto es, de **todos** sus estados de equilibrio. La representación de dicha ecuación fundamental en un diagrama cuyos ejes son los parámetros termodinámicos del sistema se conoce como **diagrama termodinámico**, corresponde a una hipersuperficie en el espacio de los parámetros y es algo imposible de graficar.

Pero no nos alarmemos. Bajo ciertas condiciones, el número de variables que se necesitan se reduce a tres. En tales casos, es posible realizar un diagrama como el mostrado en la figura 1. Este es el diagrama de fases de una sustancia pura que se contrae al solidificar. En los ejes del mismo se representan la presión  $p$ , el volumen  $V$  y la temperatura  $T$ . Las distintas fases se indican con las letras G (gas), L (líquido) y S (sólido). En la misma figura también se representan las proyecciones de este diagrama tridimensional sobre los planos  $p-T$ ,  $p-V$  y  $T-V$ , comúnmente conocidos como diagramas  $p-T$ ,  $p-V$  y  $T-V$  respectivamente. En general se trabaja con estas proyecciones, siendo el diagrama  $p-T$  el más conocido de los tres.

Volviendo al diagrama tridimensional, los números 0 a 5 indican planos en los que la temperatura es la misma. La intersección de estos planos con la superficie del diagrama determina una serie de curvas llamadas isothermas, como por ejemplo la que pasa por los puntos  $a'$ ,  $a''$ ,  $b'$ ,  $b''$  y  $b'''$ . Estas curvas también son mostradas en las proyecciones bidimensionales.



**Figura 1:** Esquema de un diagrama tridimensional de una sustancia que se contrae al solidificar y su proyección en los planos  $p-T$ ,  $p-V$  y  $V-T$ .

## 5. La energía en termodinámica

Comenzaremos, pues, nuestro estudio del formalismo termodinámico en el marco de la representación energética, donde la energía es la función de estado central, para lo cual continuaremos con el análisis del problema de la locomotora.

Como vimos en la sección 2, podemos reducir el problema a cinco procesos. Para dos de ellos (los procesos 4 y 5) conocemos una herramienta, a partir de la relación energía-trabajo, para calcular los cambios de estado que se producen. Esta herramienta la podemos escribir:

$$\Delta E_m = L_{nc} \quad (5)$$

En esta ecuación  $\Delta E_m$  es la variación de energía mecánica de la locomotora y  $L_{nc}$  es el trabajo de las fuerzas no conservativas que actúan sobre la locomotora. A su vez,  $\Delta E_m$  es la suma de las correspondientes variaciones de energía mecánica de la locomotora (modelada como partícula), las ruedas (modeladas como cuerpo rígido), el pistón (modelado como partícula), la biela (modelada como cuerpo rígido), y la manivela (modelada como cuerpo rígido). En cambio, los procesos 1, 2 y 3 escapan del alcance de la ecuación (5). Para solucionar este problema vamos a postular la existencia de una nueva función de estado, la *energía interna* ( $U$ ), y a definir dos procesos:  $W$  y  $Q$  llamados, respectivamente, trabajo termodinámico y calor. Con estos nuevos términos, la ecuación (5) queda:

$$\Delta E = \Delta E_m + \Delta U = L_{nc} + Q + W \quad (6)$$

El lado izquierdo de esta ecuación es la variación de energía total del sistema,  $\Delta E$ , que se define como:

$$\Delta E = \Delta E_m + \Delta U \quad (7)$$

La energía total tiene en cuenta la energía asociada al movimiento por medio de la energía cinética, la energía asociada a cambios configuracionales por medio de las energías potenciales correspondientes y a la energía interna. Esta última no corresponde a una forma definida de movimiento o a un dado proceso cualitativamente peculiar; es una función univoca, continua y finita del estado del sistema. Esto es, la energía interna es una *función de estado*, la primera que vamos a encontrar en nuestro estudio de la termodinámica.

En el caso de un sistema en reposo y en equilibrio la ecuación (6) toma la forma:

$$\boxed{\Delta U = Q + W} \quad (8)$$

Esta ecuación es conocida en los textos como *primer principio de la termodinámica* y establece que el cambio de estado del sistema puede ser producido por medio de dos procesos: trabajo y calor. Aquí queda clara la relación que hay entre energía, trabajo y calor. La energía es una función de estado, mientras que el

trabajo y el calor son procesos por medio de los cuales se puede alterar el estado del sistema. Con esto queremos dejar bien sentado que calor **no** es una forma de energía, como muchos textos dan a entender. Esta distinción es evidente en la forma en que está presentado el primer principio: no hay “delta” que acompañe a  $W$  o a  $Q$ .

Finalmente, podemos escribir al primer principio en forma diferencial:

$$dU = \bar{d}Q + \bar{d}W \quad (9)$$

En esta ecuación la distinción entre energía, por un lado, y trabajo y calor, por el otro, ésta dado por el uso del símbolo  $\bar{d}$ , llamado diferencial inexacto, en lugar del símbolo  $d$  (diferencial exacto).

A este último lo emplearemos en los diferenciales de funciones de estado, mientras que el primero sólo se usará para indicar procesos infinitesimales en los que no se detalla el camino cuasiestático seguido.

En particular, si el trabajo termodinámico es tal que sólo produce un cambio cuasiestático en el volumen del sistema, se lo denomina trabajo cuasiestático por cambio de volumen y es posible evaluarlo por medio de la expresión:

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} p(V)dV, \quad (10)$$

donde  $p(V)$  la presión del sistema y  $V_i$  y  $V_f$  los volúmenes del mismo al iniciar y al finalizar, respectivamente, el proceso. Esta definición adopta una convención de signos: decimos que el trabajo es positivo si el entorno realiza trabajo sobre el sistema (la energía interna del sistema aumenta) y negativo en caso contrario.

## 6. Sistemas, paredes y ligaduras

Habiendo presentado parte de la representación energética y establecido el modelo y los tipos de parámetros que vamos a utilizar para tratar los distintos procesos, es importante detenernos a discutir sobre el tipo de sistemas con los cuales vamos a trabajar. Esto nos va a permitir, como veremos más adelante, distinguir el tipo de procesos a través de los cuales el sistema puede interactuar con el entorno.

Estrechamente vinculada a esta distinción está la **frontera** del sistema, que suele recibir el nombre de pared y puede ser abstracta, como en dinámica, o poseer existencia real. Hasta ahora, la frontera era un elemento auxiliar, que servía para separar idealmente al sistema del entorno. En termodinámica, en cambio, cumple un rol fundamental: va a determinar el tipo de procesos con los que el sistema puede interactuar con el entorno, que como vimos en la sección 5 pueden ser trabajo y/o calor. Además, a estos dos procesos hay que agregarle un tercero que todavía no vimos y que es muy importante: el intercambio de materia (se lo denomina trabajo químico).

De acuerdo al tipo de procesos que se pueden llevar a cabo a través de las fronteras del sistema, éstas se clasifican en:

- **Frontera adiabática:** no permite cambios de estado en el sistema por medio de calor.
- **Frontera diatérmica:** permite cambios de estado en el sistema por medio de calor.



- **Frontera indeformable:** no permite cambios de estado en el sistema por medio de trabajo por cambio de volumen.
- **Frontera deformable:** permite cambios de estado en el sistema por medio de trabajo por cambio de volumen.
- **Frontera impermeable:** no permite cambios de estado en el sistema por intercambio de materia.
- **Frontera permeable:** permite cambios de estado en el sistema por intercambio de materia.
- **Frontera semipermeable:** es un caso especial de las últimas dos, y es aquella frontera que es permeable respecto de una dada especie química e impermeable respecto de las demás.

Vale aclarar que, cuando se hace referencia a fronteras deformables o indeformables no se está hablando de la naturaleza constitutiva de las mismas. Una frontera deformable tiene la propiedad de permitir cambios en el volumen del sistema y puede ser rígida o elástica.

En la práctica se puede presentar el caso de una frontera que combine algunos de estos tipos de fronteras. Por ejemplo, puede haber una frontera que sea adiabática, impermeable y deformable, o diatérmica y deformable, o cualquier combinación siempre y cuando la frontera no sea a la vez adiabática y diatérmica, o indeformable y deformable, o impermeable y permeable (respecto de la misma especie química).

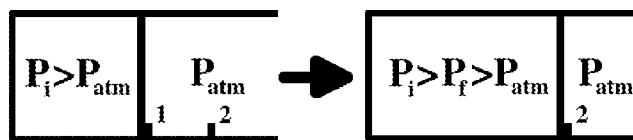
Teniendo en cuenta el tipo de fronteras que lo separan del entorno, un sistema puede ser:

- **Aislado:** es el que no interacciona con el entorno;
- **Adiabático:** es aquel cuya interacción con el entorno no se produce por medio de calor;
- **No Adiabático:** es aquel que puede interactuar con el entorno por medio de calor y de algún otro proceso conforme al tipo de frontera que lo limite;
- **Abierto:** aquel en el que la materia fluye libremente a través de sus fronteras;
- y
- **Cerrado:** aquel en el que no hay flujo de materia entre el sistema y el entorno.

En el caso de los sistemas también se pueden dar algunas combinaciones, siempre y cuando no sean contradictorias. Por ejemplo, durante un cierto período de tiempo, un termo cerrado se puede considerar como sistema aislado y cerrado, y una cacerola como un sistema abierto y no adiabático, etc. Se deja para el lector encontrar otro tipo de sistemas.

Hemos dicho más arriba que el tipo de proceso mediante el cual un sistema puede interactuar con el entorno va a depender del tipo de frontera que los separa. Ahora bien, un sistema en equilibrio con su entorno va a permanecer en equilibrio siempre y cuando no cambie el tipo de frontera que lo separa del entorno. En otras palabras, para que se produzca un proceso es necesario que cambie la naturaleza de la frontera que separa al sistema del entorno.

Esto significa que las fronteras imponen restricciones respecto de los procesos que pueden efectuarse entre el sistema y el entorno. Dichas restricciones aparecen como ligaduras, esto es, una ligadura es cualquier condición que impide la ejecución de un proceso. Por ejemplo, tomemos el caso de un sistema compuesto por un gas dentro de un cilindro con un pistón, como el que muestra la figura 2.



**Figura 2:** Al quitarle la restricción respecto del volumen, representada por la traba 1, el gas del interior del cilindro se expande hasta un nuevo equilibrio.

En el estado inicial la presión del gas en el interior del pistón es  $P_i > P_{atm}$ , esto es, mayor que la atmosférica y hay una traba, indicada con el número 1 en dicha figura, que no permite que el pistón se desplace. La experiencia indica que si retiramos la traba 1, el pistón se moverá hacia la derecha hasta alcanzar la traba 2, dando lugar a la expansión del gas. Esto es, efectivamente, lo que ocurre si retiramos la traba 1: el sistema interactuará con el entorno a través de un determinado proceso y alcanzará un nuevo estado de equilibrio con el pistón sujeto por la traba 2. En este nuevo estado de equilibrio, la presión  $P_f$  del interior seguirá siendo mayor que la atmosférica, pero menor que  $P_i$ . Para que este proceso de expansión tenga lugar, lo que tuvimos que hacer es cambiar la naturaleza de una de sus fronteras. En efecto, el pistón, que originariamente era una frontera indeformable, fue convertido en deformable al quitarle la traba 1, volviendo a ser indeformable al llegar a la traba 2. Estas trabas que restringen al sistema, en el sentido que no le permiten realizar un proceso, son las que en este caso constituyen las ligaduras.

## 7. Procesos espontáneos y estados de equilibrio: entropía

En la sección anterior hemos definido los distintos tipos de fronteras que pueden separar un sistema de su entorno y vimos que para que cualquier proceso tenga lugar es necesario que la frontera que lo separa del entorno sea la adecuada, es decir, que no existan ligaduras que restrinjan a dicho proceso.

En esta sección vamos a analizar algunos procesos particulares, los caracterizaremos y discutiremos más ampliamente la definición de equilibrio presentada en la sección 3 (ecuaciones (2) y (3)). Luego, enunciaremos el criterio termodinámico formal usado para encontrar estados de equilibrio. Además, a partir de esta discusión introduciremos un nuevo parámetro termodinámico: la entropía.

Volvamos, entonces, sobre el ejemplo dado al final de la sección anterior. En este sencillo ejemplo puede observarse que el cambio de estado tiene lugar por medio de un proceso que se produce en virtud del gradiente de presión existente entre los dos lados de la frontera deformable. El proceso de expansión que realiza el sistema se detiene cuando vuelve a colocarse la ligadura; si la ligadura no se restablece el proceso se detiene cuando el gradiente de presión desaparece. Además, este gradiente establece una *dirección* en la cual se lleva a cabo el movimiento de la pared: el sistema se expande, aumentando su volumen. Este proceso, que tuvo lugar por el sólo hecho de modificar la frontera que separaba al sistema del entorno, se llama *proceso espontáneo*. Del análisis de este ejemplo surgen los siguientes hechos:

- entre el sistema y el entorno existe un gradiente;
- una vez liberado el sistema de la ligadura representada por la pared indeformable, se produce un *proceso espontáneo*;
- este proceso es tal que se realiza en el sentido contrario al gradiente presente; y

- el proceso cesa al aparecer una nueva ligadura o cuando desaparece el gradiente.

Estos hechos son comunes a todos los procesos espontáneos y establecen las condiciones bajo las cuales se producen, esto es:

*“Para que tenga lugar un proceso espontáneo la frontera que separa el sistema del entorno debe ser la adecuada, es decir, no deben existir ligaduras que restrinjan al proceso y debe existir un gradiente apropiado.”*

He aquí la razón para pedir que, en el equilibrio, se cumpla la ecuación (3).

De la discusión anterior surge otro punto muy importante: el de la relevancia de las fronteras en la factibilidad de realización de un dado proceso. En efecto, por más que existan gradientes entre el sistema y el entorno, si la frontera que los separa no es la adecuada, el proceso no se produce.

El siguiente punto en la discusión está estrechamente relacionado con los extremos de los procesos: independientemente de la naturaleza del proceso, éste comienza y termina en estados de equilibrio. Para profundizar en la definición de estado de equilibrio dada en la sección 3 definiremos primero a los estados fuera del equilibrio o estados de no equilibrio.

Un sistema aislado va a estar fuera del equilibrio si en su seno existen gradientes de presión, de temperatura, o de concentraciones. Estableciendo esto, queda perfectamente claro en qué condiciones un sistema no está en equilibrio. Ahora bien, como vimos más arriba, para que un proceso se produzca deben darse, conjuntamente, la existencia de fronteras y gradientes. La existencia de estos últimos no es cuestionable, dado que el sistema está en un estado de no equilibrio. Pero, ¿qué pasa con las fronteras? La respuesta es simple: al no existir fronteras reales podemos suponer al sistema formado por tantos subsistemas como sea necesario<sup>4</sup>, separados por paredes ideales que sean a la vez diatérmicas, deformables y permeables. Están dadas, entonces, todas las condiciones necesarias para que se lleven a cabo todos los procesos que puedan tener lugar, y cada uno de éstos culminará al cabo de un tiempo característico<sup>5</sup> llamado *tiempo de relajación*.

Dicho lo anterior, podemos establecer un criterio práctico para determinar cuando un sistema está en equilibrio:

*“Habiendo transcurrido un tiempo lo suficientemente grande comparado con todos los tiempos de relajación involucrados, el sistema va a estar en estado de equilibrio termodinámico.”*

Por otro lado, hay ciertos procesos cuyos tiempos de relajación son tan grandes comparados con el tiempo durante el cual se estudia el sistema, que los cambios en el sistema debidos a tales procesos no afectan los resultados del estudio. Ejemplo de esto lo constituye el estudio de un trozo de hierro a temperatura ambiente colgado de un hilo del techo de un aula. Si bien este trozo de hierro se oxidará con el oxígeno del aire, este proceso no afectará en forma relevante al estado del mismo, siempre y cuando no estemos estudiando el proceso de oxidación. De esta consideración surge que también podemos decir que un sistema está en equilibrio termodinámico si los procesos que lo afectan tienen lugar en *tiempos lo*

---

<sup>4</sup> Este es un buen ejemplo de sistemas abiertos.

<sup>5</sup> Esta es la única vez que vamos a considerar al tiempo en nuestro estudio de la termodinámica del equilibrio.

suficientemente largos comparados con el tiempo durante el cual el sistema es observado.

Es en este sentido que se verifica la ecuación (2). Por un lado, si ya se cumplieron todos los tiempos de relajación, todos los procesos que pudieron tener lugar han terminado y el sistema está en equilibrio. Por el otro, si el sistema está cambiando en forma lo suficientemente lenta respecto del tiempo de medición, también se verifica la ecuación (2).

Debemos resaltar que este estado de equilibrio, así definido, es más general que el estado de equilibrio visto en dinámica. Además, como veremos más abajo, estas definiciones son equivalentes a las que daremos al establecer el criterio formal de equilibrio termodinámico.

Volviendo a las ecuaciones (2) y (3), éstas nos permiten definir distintos tipos de equilibrio. Por ejemplo, en las condiciones en que es válida la ecuación (8), si la variable  $\psi$  es la temperatura, el sistema estará en **equilibrio térmico**, si es la presión, en **equilibrio mecánico** y, si es el potencial químico de sus componentes en **equilibrio químico**. Es en este sentido que decimos que el equilibrio así definido es más general que el visto en dinámica.

En el marco del formalismo termodinámico se postula una función de estado que da cuenta de estos dos hechos: la existencia de procesos espontáneos y la existencia de los estados de equilibrio. Se llama **entropía (S)**, sus variables son las variables extensivas del sistema y está definida para todos los estados de equilibrio. Para un sistema compuesto aislado tiene las siguientes propiedades:

- 1) Es aditiva respecto a la entropía de los subsistemas constituyentes;
- 2) Es continua y diferenciable;
- 3) Los valores que toman las variables extensivas, en ausencia de ligaduras internas, son aquellos que maximizan la entropía respecto al conjunto de los estados de equilibrio ligados; y
- 4) Es una función monótonamente creciente de la energía interna.

La primera propiedad afirma que la entropía es una variable extensiva, esto es, la entropía del sistema compuesto es la suma de las entropías de los subsistemas constituyentes. A su vez, la entropía de cada uno de estos subsistemas es función exclusiva de las variables extensivas propias del subsistema.

La segunda propiedad asegura la aplicabilidad de las herramientas del cálculo diferencial e integral en el cálculo de incrementos de entropía y, en particular, del uso de métodos extremales para encontrar estados de equilibrio.

La tercera de estas propiedades establece el criterio formal para encontrar estados de equilibrio: **en tales estados la entropía es máxima**.

Recordemos que para una función  $y = f(x)$  de una variable, continua y derivable, la existencia de un máximo en un punto  $x_0$  significa que se deben cumplir las siguientes condiciones:

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=x_0} = 0 \quad \text{y} \quad \left. \frac{d^2y}{dx^2} \right|_{x=x_0} < 0$$

Para el caso de la entropía, que es una función de varias variables, es apenas más complicado. En este caso, más que buscar simplemente un extremo, lo que se

busca es un extremo condicionado<sup>6</sup> por las ligaduras que restringen al sistema. Entonces, el máximo de la entropía se encontrará para aquellos valores de las variables que verifiquen:

$$dS_T = 0 \quad d^2S_T < 0, \quad (11)$$

siendo  $S_T$  la suma de las entropías de todos los subsistemas que interaccionan, esto es, la entropía total. En la sección 8.3.1 discutiremos un ejemplo donde esto se aplica.

Ahora bien, si el sistema se encuentra en un estado de equilibrio y se libera alguna (o varias) de sus ligaduras, se va a producir un proceso que llevará al sistema a un nuevo estado (tengamos presente que, para que cualquier proceso se lleve a cabo, deben intervenir al menos dos sistemas: el sistema en estudio y su entorno). Como este nuevo estado también es de equilibrio, los valores que tomen las variables serán tales que la entropía del sistema compuesto sea máxima. Para que esto suceda, durante el proceso deberá cumplirse que la entropía total no disminuya. Dicho de otro modo, para cualquier sistema compuesto en estado de no equilibrio (como es el que se obtiene cuando se libera alguna ligadura), se van a llevar a cabo aquellos procesos que aumenten o dejen constante la entropía total. Matemáticamente esto se escribe:

$$\boxed{\Delta S_T \geq 0} \quad (12)$$

Esta expresión se conoce como **segundo principio de la termodinámica** y permite, también, definir dos tipos de procesos: *reversibles* e *irreversibles*.

**Un proceso es irreversible si, liberado de las ligaduras que lo restringen, lleva al sistema a un nuevo estado de equilibrio cuya entropía es mayor que en el estado inicial.** De aquí surge que **todos los procesos espontáneos son irreversibles. Si, en cambio, el incremento de entropía del proceso resulta nulo, el proceso es reversible.** En este punto debemos resaltar que, necesariamente, todo proceso reversible debe ser cuasiestático. Se debe ser muy cuidadoso con esta afirmación, ya que muchas veces se confunden los conceptos de cuasiestaticidad y reversibilidad. Esta es una confusión muy grave, ya que los procesos irreversibles tratados dentro del marco de la termodinámica también son cuasiestáticos. Además, al igual que lo que sucede con los procesos cuasiestáticos, un proceso reversible es hipotético, en el sentido de que ningún proceso natural es reversible. A pesar de esto, es posible producir un proceso de forma tal que el aumento de entropía sea insignificante; en tal caso estaremos en presencia de un proceso reversible.

La cuarta propiedad implica que la derivada parcial de la entropía respecto de la energía, con los restantes parámetros extensivos del sistema constantes, es una magnitud positiva:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{X_j} > 0 \quad (X_j \text{ representa a los demás parámetros extensivos})$$

---

<sup>6</sup> Un ejemplo de la búsqueda de un extremo condicionado en el caso de una función de una variable puede ser, dado un determinado perímetro, encontrar al cuadrilátero de mayor área que pueda encerrarse en dicho perímetro.

La importancia de esta propiedad la discutiremos posteriormente.

En conjunto, la primera, la segunda y la cuarta propiedad, esto es, la continuidad, la aditividad, y la propiedad monótonica conducen a que la función entropía puede invertirse con respecto a la energía interna y que ésta es una función uniforme, continua y diferenciable de la entropía.

Con lo dicho anteriormente es fácil ver que la dependencia funcional de la entropía es:

$$S = S(U, V, N) \quad (13)$$

Por último, conviene resaltar que, en este marco formal que estamos desarrollando, **la entropía NO es la medida del orden de un sistema**. Para aclarar esto basta tener en cuenta que el modelo utilizado en este desarrollo es el modelo macroscópico y que el significado de orden es intrínseco al modelo microscópico. En efecto, el concepto de entropía como sinónimo de orden tiene aparejadas ciertas consideraciones que nada tienen que ver con el orden doméstico. Por lo tanto, la excusa de que nuestras habitaciones se encuentran en un estado “calamitoso” debido al segundo principio de la termodinámica, es absolutamente inválida.

## 8. Discusión del formalismo termodinámico: Representaciones energética y entrópica

En esta sección discutiremos los elementos centrales del formalismo termodinámico, para el cual las funciones energía y entropía constituyen su columna vertebral. Estas dos funciones son el eje de las dos representaciones que estudiaremos: la energética y la entrópica. A su vez, cada una de estas se puede presentar en función de varias formulaciones. Vale decir en este momento que la elección de una de estas representaciones viene dada por las condiciones particulares del problema que se aborda. Por ejemplo, para un sistema aislado, como la energía interna no varía, independientemente del tipo de procesos que se produzcan en el mismo, será más apropiado elegir la representación entrópica. En cambio, si los procesos que afectan al sistema son reversibles, la elección conveniente será la representación energética.

### 8.1. Representación energética

La representación energética tiene como función de estado central a la energía interna, cuya variación infinitesimal viene dada por la ecuación (9):

$$dU = \bar{d}Q + \bar{d}W \quad (9)$$

Dentro del término  $\bar{d}W$  se engloban todos aquellos procesos que hacen que la energía interna del sistema cambie por medios distintos del calor. Estos procesos van a depender del tipo de sistema en consideración y del tipo de fronteras que lo separan del entorno. Por ejemplo, para un sistema de gran volumen, los procesos que tienen que ver con efectos de superficie van a ser totalmente despreciables frente a los procesos por cambio de volumen y, por lo tanto, no serán tenidos en cuenta. Ya vimos que para el caso de procesos de cambio de volumen el trabajo cuasiestático por cambio de volumen se puede calcular por medio de la ecuación (10), que infinitesimalmente se escribe:

$$dW = -pdV \quad (14)$$

Donde  $p$  y  $V$  son, respectivamente, la presión y el volumen del sistema. Nótese que en esta definición el diferencial de trabajo ya no es inexacto; esto se debe a que se ha especificado el proceso. Otro elemento significativo a notar es que el trabajo se escribe como el producto de una variable intensiva por el diferencial de una variable extensiva.

Si el sistema está compuesto por  $M$  especies químicas distintas que están reaccionando químicamente, también hay que tener en cuenta el trabajo químico, que se define como:

$$dW = \sum_{j=1}^M \mu_j dN_j \quad (15)$$

donde  $\mu_j$  es el *potencial químico* de la especie  $j$ , cuya cantidad de materia es  $N_j$ . Con estos dos agregados la ecuación (9) queda:

$$dU = dQ - pdV + \sum_{j=1}^M \mu_j dN_j \quad (16)$$

A esta altura de la discusión se presenta un interrogante: ¿es posible encontrar una variable intensiva y una extensiva, de forma tal de escribir el  $dQ$  de una forma similar a la que tomó el  $dW$ ? La respuesta es afirmativa: la variable intensiva que está relacionada con el calor es la temperatura  $T$  del sistema, mientras que la variable extensiva correspondiente es la entropía  $S$  del sistema<sup>7</sup>. Incorporando esto y reordenando, la ecuación (16) queda:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{j=1}^M \mu_j dN_j \quad (17)$$

Como podemos ver en esta ecuación, cada término que representa un proceso es el producto de una variable intensiva por el diferencial de una variable extensiva. Dicho de otra forma, en la expresión diferencial de la energía interna las variables están relacionadas de a pares. A estos pares se los conoce como pares conjugados y, a las variables involucradas en el cálculo de procesos, como variables conjugadas. Como veremos luego, esto también se presenta para todas las funciones de estado de las distintas formulaciones.

Se puede llegar también a la ecuación (17) por medio de un camino estrictamente matemático, si se postula que la energía interna es una función de la entropía, el volumen y los números de moles respectivos. En efecto, si diferenciamos:

$$U = U(S, V, N_j) \quad (18)$$

llegamos a:

---

<sup>7</sup> Nótese que, para la representación energética, la entropía es una variable y no una función de estado.

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N_i} dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, N_i} dV + \sum_{j=1}^M \left. \frac{\partial U}{\partial N_j} \right|_{S, V, N_{i \neq j}} dN_j \quad (19)$$

Por comparación entre las ecuaciones (17) y (19) surgen las definiciones formales de las distintas variables intensivas:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N_i} = T \quad (20)$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, N_i} = -p \quad (21)$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial N_j} \right|_{S, V, N_{i \neq j}} = \mu_j \quad (22)$$

Estas definiciones nos permiten ver más claramente la relación existente entre las variables conjugadas: una de las variables del par resulta ser la derivada parcial de la función de estado respecto de la variable conjugada correspondiente. Reemplazando, entonces, las definiciones (20), (21) y (22) en la expresión diferencial (19) se llega a (17).

Un problema que puede surgir en este punto es si las variables así definidas coinciden con el conocimiento intuitivo de las mismas. El hecho es que este formalismo está desarrollado de tal manera que estas variables coinciden tanto con este conocimiento intuitivo como con las propiedades que poseen y esta coincidencia es fácilmente verificable contrastando diferentes problemas con experiencias afines. En particular, esta definición de presión como energía por unidad de volumen resulta más práctica y no tiene los inconvenientes que la que define a la presión como fuerza por unidad de superficie. Podemos citar que el mayor de estos inconvenientes lo presenta el hecho de que la presión definida como fuerza por unidad de superficie sólo es aplicable en el caso en que haya una superficie sobre la que actúa la fuerza.

Respecto de la temperatura, la ecuación (20) define una escala absoluta de temperatura que, en virtud de la cuarta propiedad de la entropía, es siempre positiva. Concerniente a esta declaración, debemos aclarar que existen ciertos sistemas muy particulares en los cuales, por periodos de tiempo muy breves, su temperatura absoluta es negativa. Por simplicidad, no vamos a desarrollar un estudio de tales sistemas, ya que requiere la incorporación, dentro del formalismo, de postulados más sutiles y abstractos que los que aquí se establecen.

## 8.2. Representación entrópica

En la sección 7 se enumeraron las propiedades de la *entropía* como función de estado, que es la función de estado eje de la representación entrópica. En esta sección presentaremos los parámetros intensivos entrópicos que, al igual que las variables intensivas energéticas, resultan ser las derivadas parciales de la entropía respecto de la variable extensiva correspondiente.



Si utilizamos el equivalente de la ecuación (13) para un sistema con  $M$  especies químicas como punto de partida y calculamos su diferencial, obtenemos:

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N_i} dU + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, N_i} dV + \sum_{j=1}^M \left. \frac{\partial S}{\partial N_j} \right|_{U, V, N_{i \neq j}} dN_j \quad (23)$$

Llegados a este punto, debemos identificar las derivadas parciales que aparecen en la ecuación (23) con los parámetros intensivos del sistema. Esto es fácil si usamos la propiedad de invertibilidad entre la energía interna y la entropía, en virtud de la cual podemos realizar el despeje formal del  $dS$  de la ecuación (17), quedando:

$$dS \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_{j=1}^M \frac{\mu_j}{T} dN_j \quad (24)$$

Comparando las ecuaciones (23) y (24) es fácil reconocer, entonces, los parámetros o variables intensivas entrópicas:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N_i} = \frac{1}{T} \quad (25)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, N_i} = \frac{p}{T} \quad (26)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial N_j} \right|_{U, V, N_{i \neq j}} = -\frac{\mu_j}{T} \quad (27)$$

En estas definiciones las variables  $T$  y  $p$  son, respectivamente, la temperatura y la presión del sistema en estudio, mientras que los  $\mu_j$  son los potenciales químicos de las distintas especies que forman al sistema.

Por último, podemos agregar que ésta es la representación que se utiliza en mecánica.

### 8.3. Correspondencia entre las representaciones

Como mencionamos en la sección 4, cualquier sistema termodinámico puede ser representado por medio de una ecuación, llamada *ecuación fundamental*. Recordemos que ésta ecuación posee *toda* la información del sistema, esto es, todos los estados de equilibrio a los que el mismo puede acceder.

Si la variable dependiente de esta ecuación es la energía, estaremos trabajando en la representación energética, mientras que si la variable dependiente es la entropía, estaremos en el marco de la representación entrópica. Más adelante veremos que existen otras funciones de estado, cada una de las cuales es el eje de una determinada formulación. Estas formulaciones son *equivalentes* y los resultados o conclusiones que se obtengan aplicando una u otra a un mismo problema van a ser exactamente los mismos. Esta equivalencia surge del hecho de que el eje de cada una de estas formulaciones es una función de estado, que son distintas expresiones matemáticas de *una misma ecuación fundamental*. La elección de una u

otra para resolver un determinado problema va a estar dada por la naturaleza del mismo y de la información que poseamos del sistema. Por ejemplo, si el proceso que se lleva a cabo es tal que la energía del sistema permanece constante, la elección natural será la formulación entrópica, mientras que si la variable que permanece constante es la entropía, será conveniente trabajar en el marco de la formulación energética.

En virtud de las propiedades matemáticas de la energía y de la entropía, es posible encontrar una expresión matemática para ambas<sup>8</sup>. En los casos energético y entrópico, para un sistema de  $M$  componentes, esta expresión se escribe:

$$\text{Formulación energética: } U = U(S, V, N_j) = TS - pV + \sum_{j=1}^M \mu_j N_j \quad (28)$$

$$\text{Formulación entrópica: } S = S(U, V, N_j) = \frac{1}{T}U + \frac{p}{T}V - \sum_{j=1}^M \frac{\mu_j}{T}N_j \quad (29)$$

Es conveniente hacer notar la dependencia funcional de las variables intensivas en cada una de estas formulaciones, que explicitamos en la siguiente tabla:

Formulación energética:	Formulación entrópica:
$T = T(S, V, N_j)$	$\frac{1}{T} = \frac{1}{T}(U, V, N_j)$
$p = p(S, V, N_j)$	$\frac{p}{T} = \frac{p}{T}(U, V, N_j)$
$\mu_j = \mu_j(S, V, N_{i \neq j})$	$\frac{\mu_j}{T} = \frac{\mu_j}{T}(U, V, N_{i \neq j})$

Como vemos, existe una dependencia funcional entre las variables intensivas y las correspondientes variables extensivas. Cada una de las ecuaciones de la tabla anterior se denomina *ecuación de estado*, esto es, una ecuación de estado es una función que relaciona a una variable intensiva con las variables extensivas. Esta relación funcional no es, en general, sencilla, ya que depende tanto del tipo de sustancias que formen al sistema como de su estado de agregación; en general son relaciones empíricas que surgen del estudio de sistemas particulares, válidas en ciertas y determinadas condiciones. Esta limitada validez de aplicación de las ecuaciones de estado es la responsable de que, si bien las ecuaciones fundamentales (28) y (29) parecen sencillas, no sea posible conocerlas para todos los sistemas. Por ejemplo, la ecuación de estado de los gases ideales,  $pV = NRT$ , sólo es válida para bajas presiones y altas temperaturas, y su aplicación no se restringe a los gases, dado que, por ejemplo, se puede utilizar también para tratar a un soluto diluido.

Sin embargo este inconveniente no presenta mayores dificultades ya que, como veremos en las próximas secciones, es posible arribar a importantes conclusiones generales a partir de la aplicación del formalismo termodinámico a las ecuaciones fundamentales. En este estudio de la aplicación del formalismo no se necesita conocer la dependencia explícita entre variables intensivas y extensivas presentes en las correspondientes ecuaciones de estado.

<sup>8</sup> El detalle de cómo se obtienen estas expresiones se encuentra en [1].

### 8.3.1. Estados de equilibrio

Cuando, en la sección 7, se estableció el criterio para encontrar el equilibrio para un sistema compuesto y se introdujo la función entropía, no se dijo nada sobre la forma de implementar el mismo. En dicha sección vimos, también, que las fronteras que separan al sistema del entorno imponen ciertas restricciones, conocidas como ligaduras. Habiendo desarrollado los elementos básicos de las formulaciones entrópica y energética llegamos a un punto en el que podemos esclarecer un poco más los conceptos concernientes con el criterio de equilibrio, presentando las pautas de aplicación del mismo, las cuales están estrechamente relacionadas con el tipo de ligaduras que someten al sistema. La tarea a realizar ahora es, pues, vincular los conceptos vertidos en la sección 7 y las herramientas matemáticas que permiten su empleo.

Matemáticamente, para un sistema compuesto el problema de encontrar el equilibrio se reduce a calcular el extremo de una función, que no es otra que la ecuación fundamental del sistema compuesto. Esta es una tarea sencilla, a la que estamos acostumbrados si la función es de una variable. Si la función es de varias variables este cálculo no presenta mayores dificultades y es muy similar al de una variable. La complicación surge cuando debemos elegir la función apropiada para calcularle el extremo y encontrar respecto de qué variable (o variables) se debe derivar para resolver la incógnita. Esto se soluciona haciendo un análisis cuidadoso de las fronteras que separan al sistema del entorno y a los subsistemas entre sí, cuyo resultado podrá volcarse a una tabla en la que se especifique cuáles variables son susceptibles de modificarse y cuáles no. Aquella variable que puede variar, tanto para el sistema compuesto como para los subsistemas, será la que nos indique dentro de qué formalismo debemos operar, mientras que el resto de las variables representarán las restricciones impuestas al sistema por las ligaduras. Entre estas últimas podremos distinguir dos tipos: el primero, formado por las que permanecen constantes tanto para el sistema como para los subsistemas y, el segundo, formado por las que son constantes para el sistema compuesto y no para los subsistemas. Las del segundo tipo son aquellas variables respecto de las cuales se debe buscar el extremo, y constituyen lo que se conoce como condiciones de cierre o clausura. Habiendo determinado la variable que se maximizará o minimizará (según corresponda de acuerdo a la formulación en la que se trabaje), y las variables respecto de las cuales se calculará el extremo, se tendrá un sistema de ecuaciones que, una vez resuelto, tendrá como solución las condiciones de equilibrio para el problema particular.

La esencia de este método consiste, entonces, en suponer, de entrada, que el sistema se encuentra en equilibrio, producir una alteración o variación virtual del equilibrio y observar qué pasa con las variables del sistema. Es como si, matemáticamente, retirásemos al sistema del equilibrio y esperásemos a que éste se vuelva a restablecer. Este método se conoce como *método variacional* y es aplicado en muchos campos de la física.

El procedimiento anterior se puede aclarar si consideramos, por ejemplo, un sistema aislado con una especie química, formado por dos subsistemas, 1 y 2, separados por una pared diatérmica, Indeformable e impermeable.

En este caso la tabla que se puede construir es la siguiente:

Variable	Sistema compuesto	Sistema 1	Sistema 2
Energía interna	$U_T$ constante	$U_1$ variable	$U_2$ variable
Entropía	$S_T$ variable	$S_1$ variable	$S_2$ variable
Volumen	$V_T$ constante	$V_1$ constante	$V_2$ constante
Cantidad de materia	$N_T$ constante	$N_1$ constante	$N_2$ constante

Como vemos, la única variable propiamente dicha es la entropía, lo que indica que la formulación adecuada para encontrar la condición de equilibrio es la entrópica, esto es, debemos encontrar el extremo de la función  $S = S(U, V, N)$  que, conforme a las propiedades de la entropía, debe ser un máximo. Ahora bien, este máximo debe ser tal que en el mismo se respete la constancia de  $U_T, V_T, N_T, V_1, N_1, V_2$  y  $N_2$ . Esto se expresa matemáticamente de la siguiente forma:

$$dS_T = dS_1 + dS_2 = 0 \quad (30)$$

$$dU_T = dU_1 + dU_2 = 0 \quad (31)$$

$$dV_T = 0 \quad dV_1 = 0 \quad dV_2 = 0$$

$$dN_T = 0 \quad dN_1 = 0 \quad dN_2 = 0$$

Como mencionamos más arriba, si bien las ecuaciones (30) y (31) tienen la misma forma, conceptualmente son muy distintas. En efecto, la primera representa la condición de extremo, mientras que la segunda representa a las ligaduras presentes y se conoce como condición de cierre o condición de clausura e impone una restricción respecto del cálculo del extremo.

Trabajando un poco con las ecuaciones (30) y (31) podemos llegar a:

$$dS_T = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 = 0 \quad (32)$$

Debido a que la energía interna del sistema 1 puede variar en cualquier sentido, la única forma en que siempre se verifique la ecuación anterior es si se cumple:

$$T_1 = T_2$$

que es la condición de equilibrio térmico para dos sistemas en contacto diatérmico. En efecto, al ser iguales las temperaturas a ambos lados de la pared no existirá gradiente térmico y, por lo tanto, no habrá posibilidad de que haya cambios de energía por medio de calor, que es el único tipo de proceso que se puede dar, considerando las restricciones del sistema.

Ahora bien, lo dicho hasta ahora sólo es válido para sistemas compuestos. Para un sistema simple se complica un poco, pero la idea es esencialmente la misma. En este caso se procede dividiendo al sistema en pequeños subsistemas separados por paredes diatérmicas, permeables y deformables. Una vez hecho esto, se plantean las variaciones virtuales correspondientes, lo que permitirá escribir un

sistema de ecuaciones que, una vez resuelto, conducirá a las condiciones de equilibrio.

Por último, si las condiciones fueran tales que lo que permanece constante es la entropía y lo que puede variar es la energía interna, será más cómodo trabajar en la formulación energética. En esta formulación el criterio de equilibrio es el siguiente:

*“En el equilibrio, el valor de cualquier parámetro interno sin ligadura es tal que, para el valor dado de la entropía total, minimiza la energía interna.”*

Como dijimos antes, en virtud de la existencia de la ecuación fundamental, este criterio es equivalente al de entropía máxima.

Antes de continuar, es conveniente detenernos en algunas reflexiones que permiten una visión más amplia del formalismo, jerarquizando, de alguna manera, las funciones que lo componen.

Al inicio de estas notas mencionamos que la intención de las mismas es la de brindar al lector las herramientas básicas para poder operar en el marco del formalismo termodinámico. Hemos visto, además, que para encontrar las condiciones bajo las cuales un sistema se encuentra en equilibrio es posible emplear un criterio de máximo o de mínimo. El primero define el marco de la representación entrópica y el segundo el de la energética.

Ahora bien, existen otras funciones de estado además de la energía y de la entropía, algunas de las cuales estudiaremos en la sección 9. Para cada una de estas otras funciones de estado el formalismo termodinámico está basado en un conjunto de postulados y relaciones, que constituye la formulación correspondiente a la función de estado correspondiente. Como ocurre con la energía y la entropía, entre estas otras funciones de estado, para encontrar las condiciones de equilibrio algunas cumplen el criterio de máximo mientras que las demás cumplen el criterio de mínimo. En virtud del criterio extremal que cumplan, estas formulaciones se podrán agrupar dentro de una de las dos representaciones: si cumplen el criterio de mínimo pertenecerán a la representación energética, mientras que si cumplen con el de máximo, a la entrópica.

En cada representación, además, los postulados y las relaciones que las constituyen están estructurados en forma coherente, de manera tal que al operar dentro de la misma no se obtengan conclusiones paradójicas.

### 8.3.2. Procesos

Ya hemos visto las condiciones bajo las cuales un proceso se puede llevar a cabo y cuál debe ser la dirección del mismo. Para ver cómo esto encaja dentro del marco matemático desarrollado extenderemos el análisis del ejemplo de la sección anterior.

Si, por ejemplo, la condición inicial fuera de no equilibrio, con  $T_1 > T_2$ , el análisis inicial sería similar a lo ya hecho, con la diferencia de que las ecuaciones a plantear serían:

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 \geq 0 \quad (33)$$

$$\Delta U_T = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0 \quad (31)$$

$$\Delta V_T = 0$$

$$\Delta V_1 = 0$$

$$\Delta V_2 = 0$$

$$\Delta N_T = 0 \qquad \Delta N_1 = 0 \qquad \Delta N_2 = 0$$

Obsérvese que se ha cambiado la ecuación (30) por la (33). Ahora, para que se verifique este sistema formado por la ecuación (31) y la inecuación (33), deberá cumplirse:

$$\Delta U_1 < 0$$

lo que significa que el proceso será tal que la energía del sistema 1 disminuirá mientras que la del sistema 2 aumentará hasta que las temperaturas se igualen.

La conclusión de los ejemplos de la sección anterior y de esta, que parecen triviales, es muy importante, ya que, por un lado, demuestran la utilidad y consistencia del formalismo expuesto y, por otro lado, verifican que la temperatura, definida por la ecuación (20) tiene las propiedades que se espera que tenga. Si esto no fuera así, todo lo que hicimos no tendría sentido.

Para finalizar esta parte y volviendo a hacer referencia a la ecuación fundamental, un proceso cuasiestático va a estar representado por una curva trazada sobre la hipersuperficie representativa de la ecuación fundamental del sistema.

## 9. Potenciales termodinámicos

Hasta ahora hemos presentado dos formulaciones del formalismo termodinámico: la formulación energética y la formulación entrópica. Vimos también que a cada una de ellas le corresponde una función de estado, dependiente de las variables extensivas del sistema, que es el eje de la formulación. En el caso de la formulación energética la función de estado (o potencial) es la energía interna  $U$  del sistema, siendo sus variables la entropía  $S$ , el volumen  $V$  y el número de moles  $N$ , todos del sistema. En cambio, en el caso de la formulación entrópica el potencial es la entropía  $S$  y las variables son la energía interna  $U$ , el volumen  $V$  y el número de moles  $N$ , todos del sistema. Esto se puede resumir matemáticamente de la siguiente forma:

$$\text{Formulación energética: } U = U(S, V, N)$$

$$\text{Formulación entrópica: } S = S(U, V, N)$$

A partir de estas dos formulaciones analizamos los criterios que definen el estado de equilibrio de un sistema y la dirección de los procesos espontáneos.

Vale la pena recalcar que estas dos formulaciones son autoconsistentes y equivalentes a la hora de resolver distintas situaciones que se presentan en termodinámica. Sin embargo, presentan ciertos inconvenientes a la hora de operar, ya que en la práctica son más manejables (o controlables) las variables intensivas. El interrogante, llegados a este punto, es: ¿es posible desarrollar un formalismo en el cual las variables independientes (o un conjunto de ellas) sean variables intensivas?

La respuesta a esta pregunta es afirmativa y esto se logra utilizando una herramienta matemática conocida como *transformada de Legendre*. Por medio de esta herramienta se pueden encontrar, con la condición de que no se reemplacen todas las variables extensivas por sus correspondientes intensivas, otras funciones

de estado extensivas, que poseen la misma información y que en el equilibrio también son extremos.

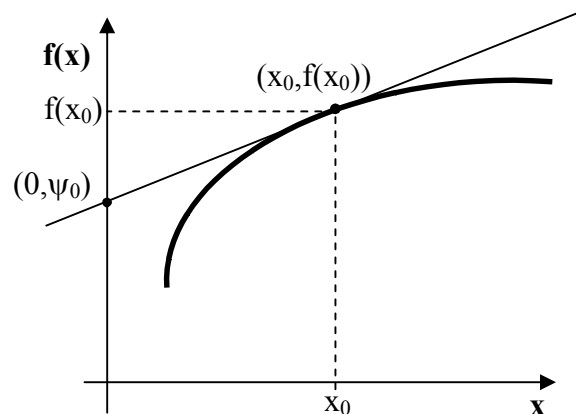
## 9.1. Transformadas de Legendre

¿Por qué son más manejables las variables intensivas que las extensivas?

Por ejemplo, no existen entropiómetros o entropióstatos, es decir instrumentos prácticos para la medida y el control de la entropía, pero los termómetros y termostatos son instrumentos de fácil acceso y manejo. Algo similar pasa con la presión y el volumen: es mucho más simple la utilización de un manómetro para medir la presión que desarrollar un dispositivo para medir el volumen del sistema. Es por eso que se hace necesaria una formulación que utilice a los parámetros intensivos como variables independientes. Esto es posible mediante las llamadas transformadas de Legendre.

¿Cómo podemos realizar una transformada en la que reemplacemos una variable por otra y conservemos toda la información termodinámica que teníamos antes?

Analicemos el siguiente ejemplo de una función  $f(x)$  cualquiera cuya gráfica es la que sigue:



¿Existe alguna otra forma de conocer  $f(x)$  punto a punto que no sea conociendo para toda la gráfica la sucesión de puntos  $(x_i, f(x_i))$ ?

Sí, podemos conocer también punto a punto el valor de la pendiente y de la ordenada al origen de las rectas tangentes a la curva en cada uno de esos puntos.

La función que representa a la recta tangente a  $f(x)$  en el punto  $x_i$  será:

$$f(x_i) = p_i \cdot x_i + \psi_i$$

donde  $p_i = \left. \frac{df}{dx} \right|_{x_i}$  es la pendiente de la recta tangente a  $f(x)$  en el punto  $x_i$  y  $\psi_i$  es la

ordenada al origen de esa recta tangente. Luego despejando  $\psi_i$ :

$$\psi_i = f(x_i) - p_i \cdot x_i$$

Por lo tanto, hemos encontrado una función  $\psi(p)$  completamente equivalente a la función  $f(x)$ , pero que tiene como variable independiente a  $p$  en lugar de  $x$ . A esta función la llamamos Transformada de Legendre de  $f(x)$ . Si la función depende de varias variables, tendré que decidir respecto de cuales realizo la transformada de Legendre.

**La función Transformada de Legendre tiene la misma información que su función primitiva, pero depende de otras variables.**

Supongamos como conocida la función energía interna  $U = U(S, V, N)$  y que queremos transformarla en una nueva función de estado en la que cambiamos alguna variable independiente por su variable intensiva asociada. A estas funciones se las llama **Potenciales Termodinámicos**.

Para comenzar, reemplacemos como variable independiente a la entropía  $S$  por la temperatura  $T$ . Obtendremos una nueva función  $F \equiv F(T, V, N)$  que es la transformada de Legendre de la energía en la que se reemplaza a la entropía por la temperatura (o, en otras palabras, la transformada de Legendre de la energía interna respecto de la entropía). Esto puede escribirse abreviadamente de la siguiente manera:  $F \equiv U[T]$  (recordar que la temperatura es la variable intensiva conjugada de la entropía).

Analogías	
$f(x)$	$U \equiv U(S, V, N)$
$p = \frac{df}{dx}$	$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right _{V, N}$
$\psi = f(x) - p \cdot x$	$F = U - T \cdot S$
$\psi \equiv \psi(p)$	$F \equiv F(T, V, N)$

A esta transformada de la energía se la llama **Energía libre de Helmholtz**. Esta función tiene las mismas propiedades que la energía interna, es decir, es mínima en el equilibrio, y es la más apropiada para estudiar procesos a temperatura constante. Veamos cómo escribimos el  $dF$ :

$$dF = dU - TdS - SdT = TdS \cancel{- pdV} + \mu dN - TdS \cancel{- SdT}$$

$dF = -SdT - pdV + \mu dN$
----------------------------

Si hacemos la transformada respecto del volumen  $V$  (o sea cambiamos como variable independiente a la presión por el volumen), obtenemos una función  $H \equiv H(S, p, N)$ . Podemos escribir a esta función como  $H \equiv U[-p]$

Analogías	
$p = \frac{df}{dx}$	$-p = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right _{S, N}$
$\psi = f(x) - p \cdot x$	$H = U + p \cdot V$
$\psi \equiv \psi(p)$	$H \equiv H(S, p, N)$



A esta transformada de la energía se la llama **Entalpía**. Esta función tiene las mismas propiedades que la energía interna, es decir, es mínima en el equilibrio y es la más adecuada para operar cuando el proceso en cuestión se realiza a presión constante, por lo que es muy utilizada por los químicos. El  $dH$  es:

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS - \cancel{pdV} + \mu dN + \cancel{pdV} + Vdp$$

$dH = TdS + Vdp + \mu dN$
---------------------------

Si ahora transformamos la energía respecto de  $V$  y  $S$ , obtenemos  $G \equiv G(T, p, N)$ . Podemos escribir a esta función como  $G \equiv U [T, -p]$ , que es la llamada **Energía libre de Gibbs**. Esta función tiene las mismas propiedades que la energía interna, es decir, es mínima en el equilibrio y es la más apropiada para estudiar procesos a presión y temperatura constantes, por lo que es muy utilizada por los químicos.

Analogías	
$p = \frac{df}{dx}$	$-p = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right _{S,N}$ $T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right _{V,N}$
$\psi = f(x) - p \cdot x$	$G = U - T \cdot S + p \cdot V$
$\psi \equiv \psi(p)$	$G \equiv G(T, p, N)$

El  $dG$  queda:

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = TdS - \cancel{pdV} + \mu dN - TdS - \cancel{SdT} + \cancel{pdV} + Vdp$$

$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$
----------------------------

Veamos que pasa si hacemos  $U [T, -p, \mu]$ :

$$U [T, -p, \mu] = U - T \cdot S + p \cdot V + \mu \cdot N \equiv 0^9$$

De esta manera vemos que no es posible que cambiemos todas las variables extensivas por sus asociadas intensivas, dado que el Potencial Termodinámico que caracterice el estado de nuestro sistema y que dependa de ellas, no va a tener

---

<sup>9</sup> Una relación que no hemos visto en las clases por cuestiones de tiempo, es la llamada **relación de Euler**:

$$U = T \cdot S + p \cdot V + \mu \cdot N$$

que hace que esta Transformada de Legendre sea idénticamente nula.

información alguna del tamaño del sistema en estudio, y debido a esto, como vemos, va a ser idénticamente nulo.

## 10. Calores específicos y otras funciones útiles

Así como a veces es resulta apropiado utilizar funciones de estado distintas de la entropía y la energía interna, puede ser útil calcular el calor y el trabajo que se llevan a cabo en un dado proceso, no de la forma en que lo hicimos hasta ahora, sino por otros medios. Para realizar esto es necesario introducir una serie de funciones que se derivan de los potenciales y que son:

**Calor específico a presión constante:** es el calor cuasiestático por mol requerido para aumentar, en una unidad, la temperatura de un sistema mantenido a presión constante. Se define:

$$C_p = \frac{1}{N} \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{p,N} \quad (41)$$

**Calor específico a volumen constante:** es el calor cuasiestático por mol requerido para aumentar, en una unidad, la temperatura de un sistema mantenido a volumen constante. Se define:

$$C_V = \frac{1}{N} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V,N} \quad (42)$$

**Compresibilidad isotérmica:** es la disminución relativa de volumen respecto de un aumento unitario en la presión, para un sistema mantenido a temperatura constante. Se define:

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T,N} \quad (43)$$

**Coefficiente de dilatación:** es el incremento relativo de volumen respecto de un aumento unitario en la temperatura, para un sistema mantenido a presión constante. Se define:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p,N} \quad (44)$$

**Calor latente:** es el calor cuasiestático por mol que interviene en un cambio de fase. Se define:

$$l = T \Delta S \quad (44)$$

## Referencias

- [1] Herbert B. Callen. *Termodinámica*. Ed. AC, Madrid, primera edición, 1981.
- [2] Manuel Monleón Pradas. Analysis of a trivial example and critical considerations following from it regarding the historiography of energy conservation. En K. Martínés, L. Ropolyi, y P. Szegedi, editores, *Thermodynamics: History and Philosophy. Facts, trends, debates*. World Scientific, 1991.
- [3] Ya. Guerasimov, V. Dreving, E. Eriomin, A. Kiseliov, V. Lebedev, G. Panchenkov, y A. Shliguin. *Curso de química física*. Ed. Mir, Moscú, 1980.
- [4] Mark W. Zemansky y Richard H. Dittman. *Calor y Termodinámica*. McGraw–Hill, Madrid, sexta edición, 1984.
- [5] D. Halliday, R. Resnick, W. Farrell Edwards, y J. Merrill. *Fundamentos de Física, versión ampliada*. CECSA, México, primera edición, 1986.
- [6] N. Piskunov. *Cálculo diferencial e integral*. Ed. Mir, Moscú, quinta edición, 1980.

Las referencias bibliográficas [1] a [5] están dadas en orden decreciente de recomendación.

Como mencionamos al principio, en [1] se puede encontrar el desarrollo formal del formalismo termodinámico.

En [2] hay una excelente discusión de la relación entre la mecánica y la termodinámica.

En particular, hay que ser muy cuidadoso en la lectura de las referencias [3, 4, 5], ya que presentan a la termodinámica desde el punto de vista tradicional, esto es, a partir de su desarrollo histórico.

Por último, la referencia [6] es un excelente libro de cálculo diferencial e integral.