

Mecánica Estadística. Clase 3. Termodinámica

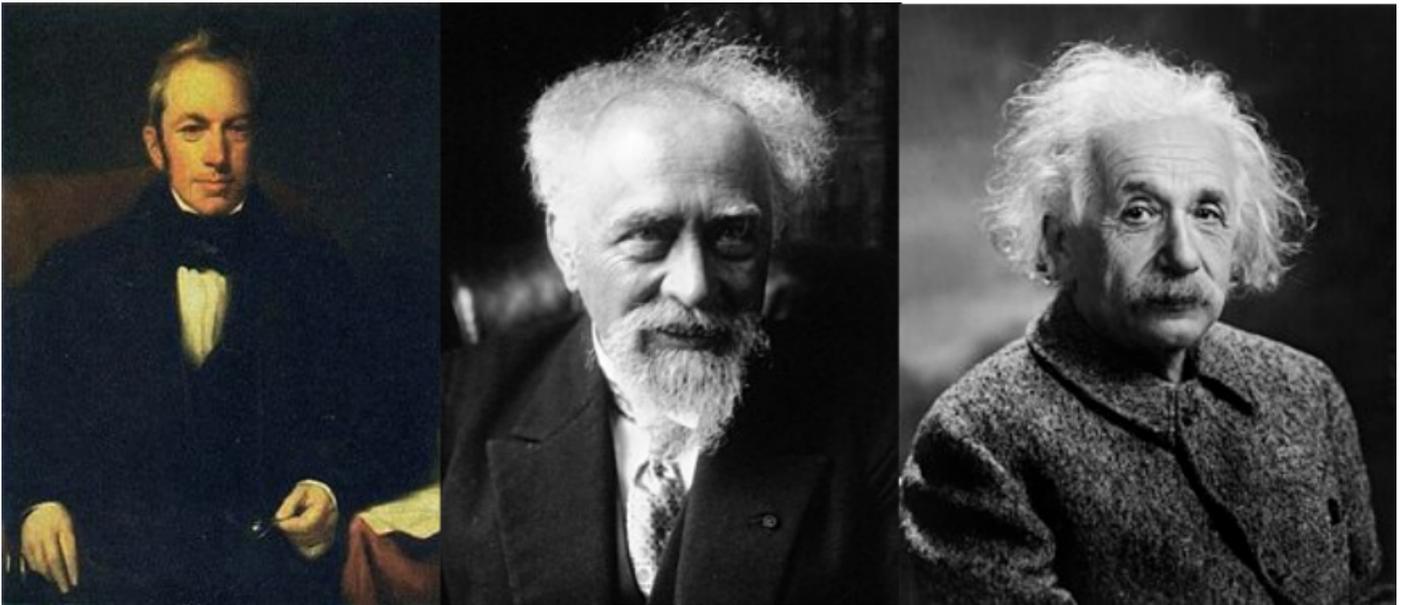
Prof. Juan Mauricio Matera

13/03/2025

Motivación

En las clases anteriores motivamos el problema de la mecánica estadística en términos de la necesidad de describir sistemas físicos que no controlamos completamente, bien porque su dinámica es muy complicada, bien porque no es viable determinar con precisión suficiente los valores de sus grados de libertad, o bien porque los aspectos relevantes del fenómeno a estudiar son de carácter colectivo. Un approach diferente para problemas de este tipo es el de la termodinámica. Esta área de la física, que se desarrolló mucho antes de disponer de una teoría microscópica para la estructura de la materia, propone establecer relaciones entre variables macroscópicas a partir de la observación de cómo los sistemas tienden a alcanzar *estados de equilibrio*.

La primera observación tiene que ver justamente con que si dejamos un sistema evolucionar libremente, eventualmente sus *variables macroscópicas* tienden a alcanzar un valor *estacionario*. Vale la pena dar alguna mayor precisión a esta noción: Si ponemos en movimiento un péndulo simple perfectamente aislado, *sin rozamiento* con el aire o el pivote en el que oscila, este continuaría oscilando para siempre. Al incorporar el rozamiento, observamos que las oscilaciones del péndulo irán perdiendo amplitud hasta que eventualmente queda quieto (respecto al aire y al pivote). Decimos entonces que el péndulo alcanzó un estado de equilibrio.



Robert Brown
1773-1858

Jean Baptiste
Perrin
1870-1942

Albert Einstein
1879-1955

Ese estado de equilibrio no implica que todo esté completamente “quieto”: si observásemos el péndulo con un instrumento suficientemente sensible, veríamos que en realidad se encuentra permanentemente en un movimiento errático, pero con una amplitud muy pequeña: si bien macroscópicamente el aire luce *quieto*, sus moléculas se encuentran permanentemente en movimiento, por lo que el péndulo sufre permanentemente *choques* con dichas moléculas, que lo empujan hacia un lado y hacia otro. Naturalmente, este fenómeno se vuelve más evidente cuanto más pequeña sea la masa del péndulo. Una de las evidencias de que los fluidos no son medios *continuos* a cualquier escala, sino que están formados por partículas, es el llamado *movimiento browniano*, que realizan las partículas de polvo (observables a simple vista o a microscopio).

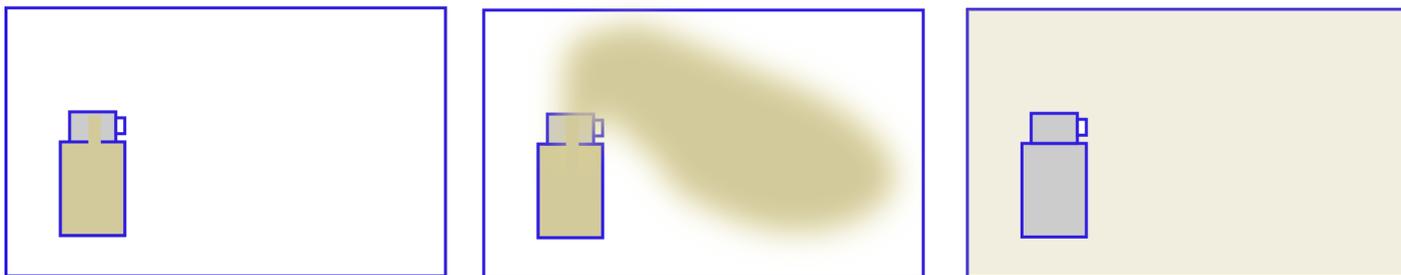
Por este motivo, la definición de *estado de equilibrio* es inseparable de la noción de *contexto de observación* (Ver “Entropía” de Esteban Calzetta), esto es, las escalas de tiempo y distancias para las que se realiza la observación, las magnitudes que se incluyen en la descripción, y la precisión con la que podemos medirlas. Como ejemplo extremo, en el contexto de observación a escala humana, el sistema solar difícilmente pueda pensarse como un estado de equilibrio. Por otro lado,

en una escala de miles de millones de años (la duración del *año galáctico* es de alrededor de 250 millones de años), o visto desde distancias muy grandes, bien se puede pensar al sistema solar como un sistema en “equilibrio”, en tanto deja de ser posible identificar la posición de los planetas en sus órbitas. En el otro extremo, una sustancia compuesta por átomos radioactivos, con una vida media muy larga -como el U 238 tiene una vida media de 4500 millones de años- puede considerarse en un *estado de equilibrio*, aunque en la escala de su vida media su composición varíe.

Fenomenología del gas ideal

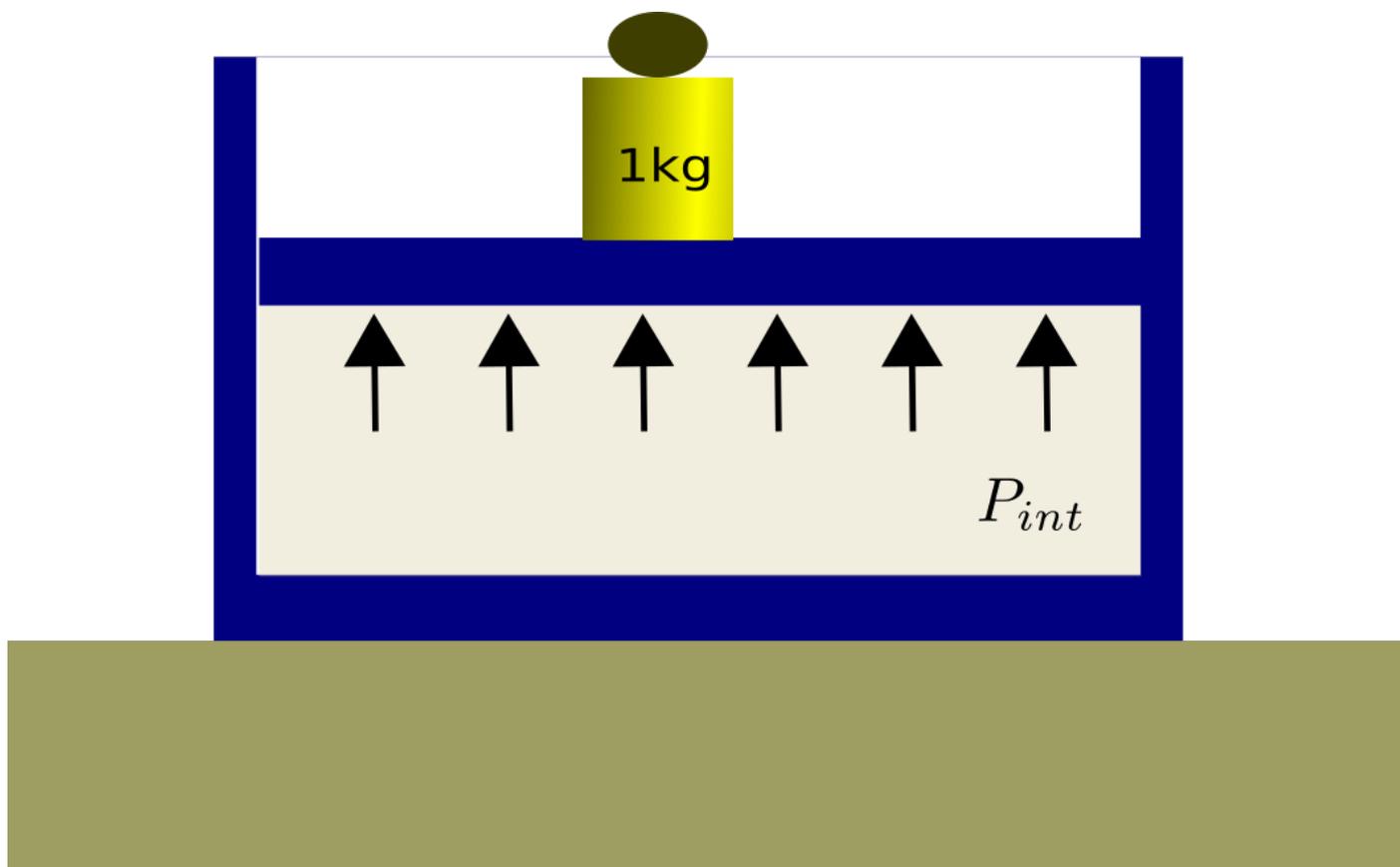
Un ejemplo más canónico, casi tan simple como el péndulo, y del que disponemos tanto de una descripción microscópica como macroscópica, es el de los gases a baja densidad.

Macroscópicamente, un gas es un *fluído* que, cuando se encuentra dentro de un contenedor, ocupa todo el volumen disponible. Si inicialmente se encontraba contenido en una parte de ese volumen (digamos, en una garrafa casi vacía dentro de una habitación cerrada), y en un momento liberamos la contención (abrimos la válvula de salida) el gas empieza a *fluir* hasta ocupar el resto del contenedor. Eventualmente el flujo cesa, y la densidad del gas alcanza un valor constante en todo el contenedor: su *valor de equilibrio*. Dos variables macroscópicas que caracterizan el estado de un gas son entonces su densidad ρ y el volumen V que ocupa.



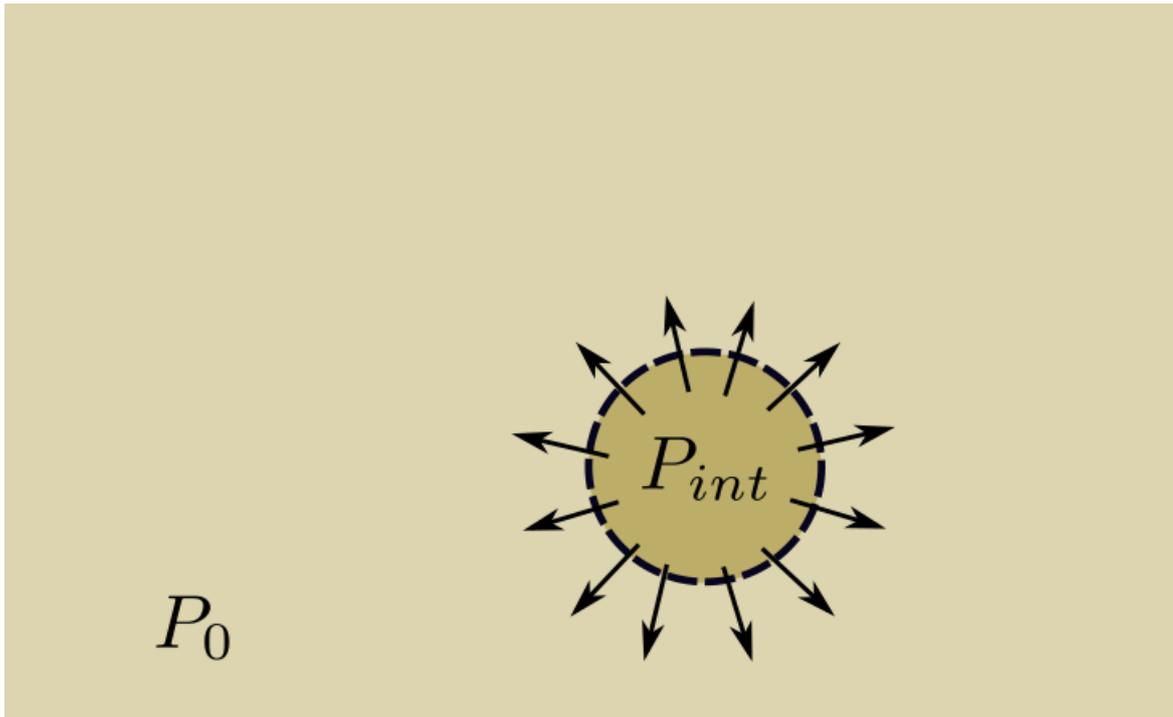
Notemos que si el gas se encontraba inicialmente confinado en un volumen V_1 , y al final se distribuyó en un volumen $V_2 > V_1$, las densidades ρ_1 y ρ_2 en ambas situaciones cambian, pero la cantidad $M = \rho_1 V_1 = \rho_2 V_2$ se mantiene *constante*: es la masa total del gas.

Otra variable macroscópica tiene que ver con la presión P que ejerce el gas sobre las paredes del contenedor. Si en vez de una habitación hermética y rígida, el contenedor tiene una pared móvil (como un *pistón* en un *cilindro hidráulico*), para mantener el volumen constante debemos realizar una fuerza sobre esa pared, que compense la presión interna. Cuando esto ocurre, el volumen alcanza un valor fijo y el sistema alcanza un *equilibrio mecánico*.



La misma consideración que hicimos para la pared móvil aplica para cualquier *superficie imaginaria* que limite una región dentro del seno del gas: si la región interior ejerce una presión *mayor* a la que realiza el gas en el exterior, entonces el gas

en esa región se *expande*, lo que implica un flujo de densidad. Por lo tanto, en equilibrio la presión en cualquier punto del gas es igual a la presión sobre las paredes.



Si en el seno del gas depositamos una mota de polvo, observaremos que esta en lugar de quedar perfectamente en suspensión, seguirá una trayectoria errática: el movimiento *browniano*. Este movimiento, que se podría describir como un tipo de *caminante aleatorio* se debe a que, aún en *equilibrio* existen fluctuaciones de presión y densidad. Sin embargo, si nos situamos en un *contexto de observación* que no *distingue* este movimiento, podemos despreciar dichas fluctuaciones.

Por otro lado, dentro de ese *contexto de observación* tanto la densidad como las presiones locales son en principio medibles, no sólo en el equilibrio, sino en cualquier instante, y en cualquier punto del fluido. Decimos que estas cantidades son *variables de estado locales*, ya que nos permiten distinguir situaciones diferentes en las que se encuentre el sistema. Al alcanzar el *estado de equilibrio* estas variables de estado se vuelven *uniformes* y *constantes*, y sus valores - junto con el volumen- (P_A, ρ_A, V) caracterizan completamente al estado de equilibrio.

Si partimos al sistema en dos regiones V_A y $V_B = V - V_A$, por ejemplo, mediante un tabique, y sometemos cada una de ellas a procesos distintos (variando sus volúmenes, agregando más gas, o cualquier otra acción) y esperamos un cierto tiempo, cada una de las regiones alcanzará un nuevo estado de equilibrio, caracterizado por las variables (P_A, ρ_A, V'_A) y (P_B, ρ_B, V'_B) respectivamente. Si luego se remueve el tabique, en general ambas regiones no se encontrarán en equilibrio entre sí, por lo que evolucionarán a un nuevo estado de equilibrio (P', ρ', V'). Una vez establecido dicho estado, las variables P', ρ' y V' no proveen ningún indicio respecto de la *historia* del gas. Por otro lado, si resultó que $P_A = P_B$, $\rho_A = \rho_B$ y $V'_A + V'_B = V' = V$, quitar el tabique no introdujo un cambio sustancial en el estado: los subsistemas A y B se encontraban en *equilibrio mutuo*.

Ley cero de la termodinámica y temperatura

De la misma manera que dividimos al sistema en dos, podríamos haber dividido el sistema en más partes, y preguntarnos si cada parte está en equilibrio con otra. En particular, si dividimos el sistema en tres partes A, B, C, es natural que si dos de las partes están en equilibrio con la tercera, entonces las primeras dos tienen que estarlo entre sí, ya que las tres comparten presión y densidad. Por supuesto, esto sólo funciona para un gas homogéneo.

Si queremos extender la noción de equilibrio a sistemas diferentes, -digamos, dos gases diferentes, o un gas y un líquido- ya no es obvio que la condición de equilibrio se formule igualando presiones y densidades.

La *ley cero de la termodinámica* establece que efectivamente este es el caso: el *equilibrio termodinámico* es una *relación de equivalencia* para cualquier tipo de sistemas puestos en contacto. Para salvar el inconveniente de que diferentes sistemas alcanzan el equilibrio para diferentes conjuntos de valores para sus variables termodinámicas, para cada clase de sistema, se introduce una función de sus variables de estado llamada *temperatura*. La condición de equilibrio termodinámico entre cualquier par de sistemas requiere entonces que sus temperaturas coincidan. Una vez que elegimos una función conveniente para la temperatura de un *sistema de referencia*, queda definida para el resto de los sistemas. Por ejemplo, para gases a baja densidad, se observa experimentalmente que la cantidad

$$T = T(P, \rho) = \frac{M_{mol} P}{R \rho}$$

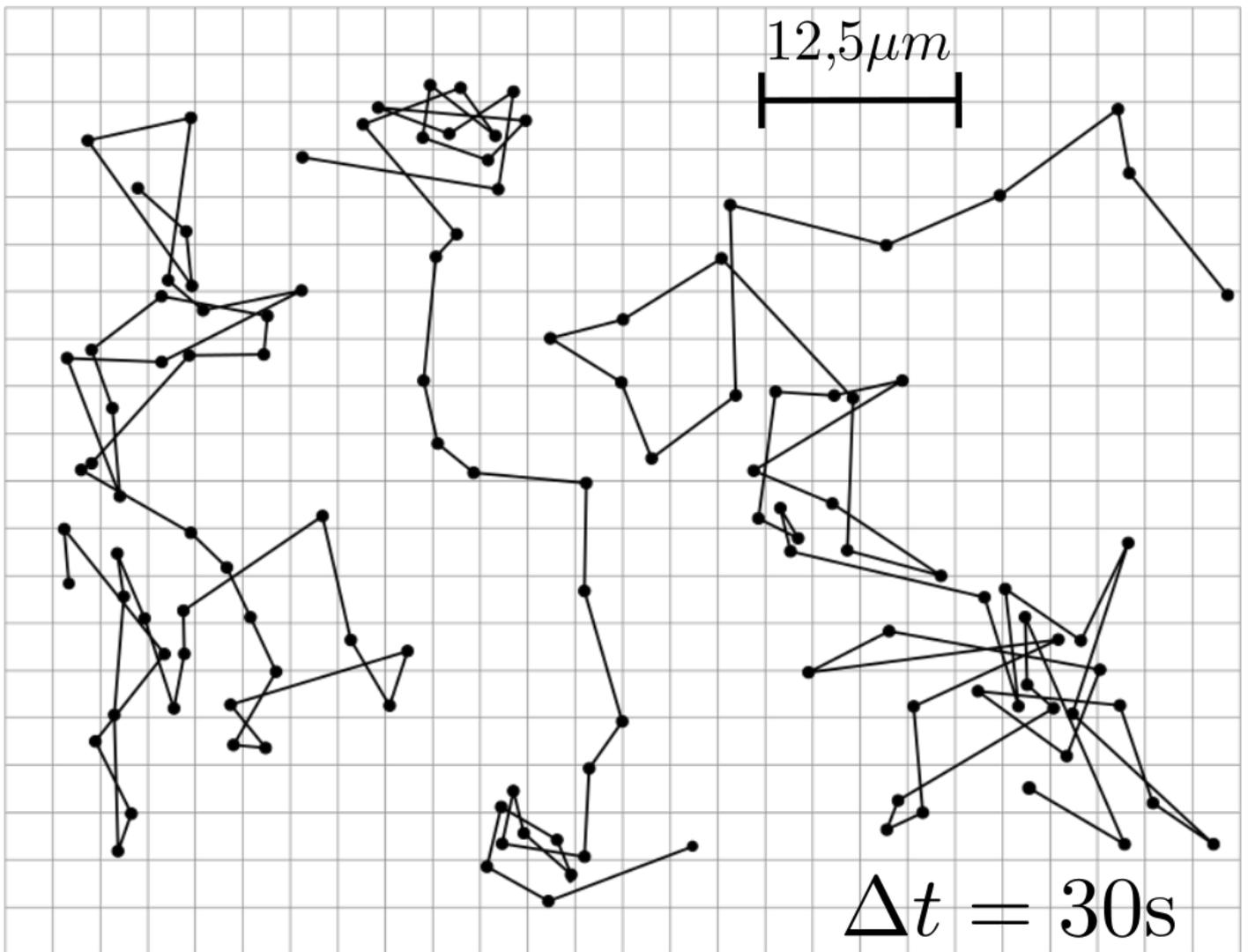


Figure 1: Registros de Jean Perrin de las posiciones de partículas de masilla (de $0,53\mu\text{m}$ de diámetro) describiendo un movimiento browniano en agua. Las posiciones se registraron cada 30s. Estas observaciones permitieron determinar el número de átomos en un mol. Perrin, Jean (1914). Atoms. London : Constable. p. 115.

con R una constante (la *constante de los gases*), y M_{mol} la *masa molar* del gas, toma el mismo valor para cualquier par de gases en equilibrio. Podríamos verificar esto colocando dos gases diferentes a ambos lados de una pared móvil, dentro de un contenedor aislado del exterior. Luego de un tiempo suficientemente largo, las presiones a ambos lados de la pared se igualan, y las densidades resultan ser proporcionales a la masa molar. En el sistema internacional, la temperatura se mide en Kelvin (K) y la constante R toma el valor $8.31446261815324\text{J}/(\text{Kmol})$.

Debido a este comportamiento *universal* de los gases diluídos, es natural utilizar, en lugar de la densidad de masa ρ , la *molaridad* $n = \rho/M_{mol}$, con lo que la ecuación de estado se expresa

$$T = \frac{P}{nR}$$

o, llamando $\nu = nV = \rho V/M_{mol}$ el *número de moles de substancia*,

$$\nu RT = PV$$

que es la forma típica en que se expresa la ecuación de estado de un gas ideal.

Respecto a esta escala de temperaturas, para líquidos y sólidos, se observa que temperatura suele tener un comportamiento lineal con el volumen, cumpliendo con la relación

$$T \approx \frac{T_0 \rho_0}{\rho}$$

con ρ_0 la densidad a T_0 . Los termómetros de alcohol, mercurio y galio se basan en este principio.

Un sistema completamente diferente, como el campo electromagnético, también tiende a acoplarse y equilibrarse térmicamente con otros sistemas, según la ley de Wien, cumpliendo la relación aproximada

$$T \approx \frac{4.76 \times 10^{-3} \text{mK}}{\lambda_0}$$

con λ_0 la longitud de onda de mayor amplitud. Los termómetros ópticos funcionan aprovechando este principio.

Otro tipo de sistemas de interés son los sistemas paramagnéticos. En estos sistemas, la variable que describe el estado del sistema es la magnetización M , que corresponde a la densidad de momentos magnéticos. En el modelo más simple (ley de Curie) la temperatura se expresa (para B_{ext} suficientemente débil) como

$$T = \frac{CM_0 B_{ext}}{M}$$

con B_{ext} el campo magnético externo, M la magnetización de la muestra, M_0 la *magnetización de saturación* y C la *constante de Curie* correspondiente al material, lo que vale en tanto $M \ll M_0$.

La relación funcional de la temperatura y las variables de estado definen una *ecuación de estado* para el sistema. En general, cuando el estado del sistema involucra más variables de estado, el equilibrio termodinámico se expresará en términos de varias ecuaciones de estado.

VARIABLES INTENSIVAS Y EXTENSIVAS

Para describir el estado de equilibrio de un gas, utilizamos dos clases de variables. Una de ellas incluye cantidades como la presión, la densidad y la temperatura, que son independientes del tamaño del sistema. Llamamos a este tipo de variables, *variables intensivas*. Por otro lado, cantidades como el volumen V , la masa M , o el número de moles ν del sistema dan cuenta de su tamaño. Llamamos a estas variables *extensivas*, y cumplen relaciones de proporcionalidad entre sí. El cociente de dos variables extensivas (como el volumen y la masa) resultan luego en variables intensivas (en este caso $M/V = \rho$, la densidad, que es una variable intensiva). Por lo que vimos antes, las ecuaciones de estado pueden expresarse siempre en términos de las variables intensivas, o cocientes entre variables extensivas.

Por otro lado, al poner en contacto a dos sistemas que no están en equilibrio, las variables de estado tenderán a cambiar menos en aquellos sistemas más *grandes*: si ponemos en contacto una pequeña ampolla con un líquido a una temperatura muy alta con una pileta de natación a temperatura ambiente, luego de alcanzar el equilibrio es esperable que la pileta de natación haya modificado de manera su estado de manera insignificante, y por lo tanto, la ampolla tendrá esa misma temperatura. Esto es muy importante a la hora de construir termómetros. Un termómetro debe ser un sistema lo bastante sensible para se lleguen a apreciar los efectos del cambio en alguna variable de estado, idealmente con una respuesta lineal, pero sobre todo, debe ser lo suficientemente pequeño en comparación con el cuerpo cuya temperatura se desea medir, a fin de que su presencia no la modifique.

En el límite opuesto, a veces interesa garantizar que la temperatura de un sistema se mantenga constante al modificar otras variables de estado. Esto se logra al acoplar convenientemente un sistema *grande* a la temperatura deseada: un termostato. Veamos ahora en más detalle cómo juega el tamaño en los valores de equilibrio.

Trabajo, calor y primera ley de la termodinámica

Supongamos que volvemos a considerar el caso de un gas en un contenedor, de manera que una de sus paredes es móvil, y se encuentra sometida a una fuerza externa que compensa la presión interior del gas. Para fijar ideas, pensemos que la fuerza externa es el peso de una pesa de masa m_1 ubicada sobre el pistón. Si agregamos otra pesa de masa m_2 , la fuerza externa aumenta levemente, por lo que el sistema deja de estar en equilibrio mecánico. De esta manera, el pistón avanzará dentro del contenedor, hasta alcanzar una nueva posición de equilibrio.

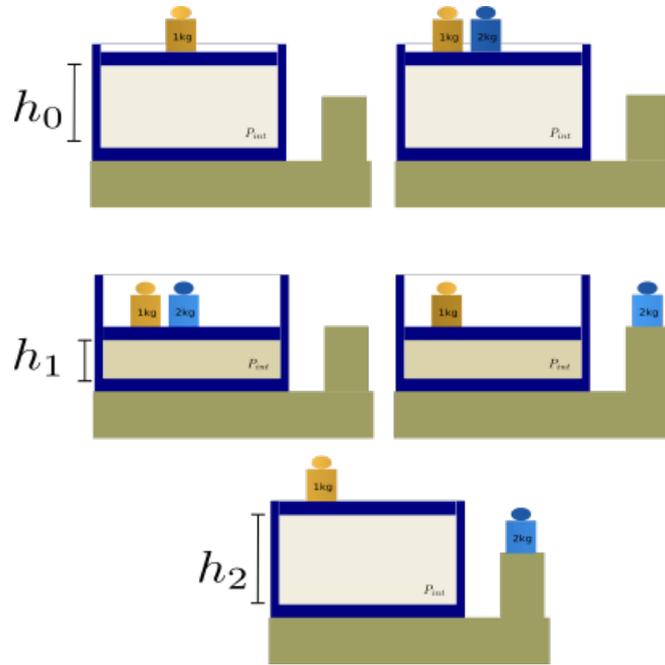


Figure 2: Un sistema que inicia en equilibrio se encuentra aislado térmicamente. Una pesa extra aumenta la presión del pistón, por lo que el estado de equilibrio se ve modificado. Si la pesa se retira, el sistema termina en un estado diferente al inicial. La primera ley de la termodinámica garantiza que el cambio en la energía mecánica de las pesas se compense con el cambio en la energía interna del gas.

Como resultado de este desplazamiento, y si despreciamos tanto la masa como cualquier rozamiento debido al movimiento del pistón, este habrá realizado un trabajo sobre el gas, que se puede expresar como

$$W = \int -F_{ext}dx = - \int P_{ext}dV = (m_1 + m_2)g\delta h_2$$

donde $F_{ext} = (m_1 + m_2)g$ es la fuerza externa, h es el desplazamiento que realizó el pistón, A es su área transversal, y P_{ext} es la presión que ejerce el pistón sobre el gas. En el proceso, las masas transfirieron su energía potencial al gas, que ahora tiene una presión $P = P_{ext}$, y una nueva temperatura de equilibrio T' . Si ahora desplazamos la masa m_2 fuera del pistón, sin cambiar su altura, el pistón vuelve a subir hasta alcanzar la presión original $P_0 = m_1g/A$, pero a una altura diferente. En el proceso, el gas realizará un trabajo $W_{gas} = gm_1(\delta h_1 - \delta h_2)$ de manera que la diferencia entre las alturas final e inicial del pistón será δh_1 , y el trabajo neto sobre el gas será

$$W_{neto} = m_1g\delta h_1 + m_2g\delta_2$$

Este trabajo representa el cambio neto en la energía mecánica de las masas. Si nos tomamos en serio la idea de que la energía total del universo se tiene que conservar, aún para sistemas que no tienen una descripción mecánica evidente, esa energía mecánica sólo puede haberse *almacenado* en alguna forma de *energía interna* asociada al gas, o transferida a otro sistema en forma de *calor*. Decimos que un sistema está *térmicamente aislado* (o *adiabático*) si no es capaz de intercambiar calor con otro sistema.

Si en el caso de la compresión y expansión del gas el sistema está térmicamente aislado, el trabajo realizado corresponderá al cambio en la energía interna del gas. Pero ese trabajo se realizó por fuerzas conservativas, por lo que su magnitud no depende de cómo se realizó, sino sólo de las configuraciones inicial y final de las pesas y el pistón, y por lo tanto, la energía interna se tiene que poder expresar en términos de las variables de estado del sistema. Por otro lado, desde el punto de vista de gas, es irrelevante si el trabajo fue realizado por fuerzas conservativas o cualquier otra fuerza: en un sistema térmicamente aislado, necesariamente el trabajo neto realizado por fuerzas externas sólo depende del estado final y del estado inicial del sistema en cuestión. Podemos entonces expresar la *Primera Ley de la Termodinámica* en estos términos:

El trabajo realizado sobre un sistema físico térmicamente aislado es independiente de cómo fue realizado, y es numéricamente igual al cambio en la energía interna del sistema.

En un sistema térmicamente aislado, la energía interna es una *función de estado* del sistema. Cuando el sistema no está térmicamente aislado, además de cambiar su energía interna vía el trabajo de fuerzas externas, puede hacerlo vía el intercambio de *calor*. Esto significa que estas tres cantidades se relacionan según

$$\Delta U = Q + W$$

donde Q es el *calor absorbido* por el sistema, y W es el trabajo realizado *sobre* el sistema. Si cuando se realiza trabajo sobre sistema se intercambia calor, ya no será cierto que el trabajo neto sea independiente de la manera en la que se realiza. Decimos entonces que tanto W como Q dependen del *proceso* termodinámico realizado. El cambio en la energía interna, por otro lado, solo depende de las variables de estado inicial y final.

Para el caso de un gas ideal, la energía interna resulta depender exclusivamente de su temperatura y del número ν de moles que lo conforman¹. Esto se verifica experimentalmente para gases diluidos, en la expansión libre: si dejamos que un gas a baja presión escape de un contenedor para ocupar un volumen mayor, la presión final será menor, pero su temperatura no se ve modificada. Por otro lado, se encuentra que al realizar trabajo sobre un gas en un contenedor aislado (por ejemplo, comprimiento el gas), este cambia su temperatura en forma proporcional al trabajo realizado, e inversamente proporcional a la cantidad de gas. Luego

$$U = C\nu RT$$

con C una constante numérica que para gases como el Helio, vale $3/2$, mientras que para otros como el oxígeno O_2 o el hidrógeno H_2 toma valores del orden de $5/2$. La cantidad

$$c_v = \frac{1}{\nu} \frac{\partial U}{\partial T}$$

se conoce como *calor específico* a volumen constante.

Ejercicio: asumiendo que el sistema está aislado, y que la altura inicial era h_0 , determinar h_2 y P cuando luego de colocar la segunda masa, se alcanza el equilibrio. ¿Qué ocurre con la temperatura?

Veremos más adelante que además del trabajo mecánico, es posible realizar trabajos de otro tipo. Por ejemplo, si en lugar de un gas *ideal* tenemos una mezcla de gases que pueden reaccionar químicamente, la energía interna dependerá de la composición química del gas, y por lo tanto su valor antes y después de la reacción será diferente: decimos que el sistema realizó *trabajo químico*. Si el gas se polariza por efecto de los campos eléctricos, su energía en el estado polarizado será diferente que en el estado neutro: decimos entonces que el sistema sufrió trabajo eléctrico. Lo mismo podemos decir de procesos nucleares, etc.

El valor de W en general dependerá de cómo movamos parámetros de control externos (número de partículas, volumen, forma del contenedor) y su signo dependerá de el proceso en particular. Por otro lado, el intercambio de calor es un proceso espontáneo, que se da por la tendencia de los sistemas a alcanzar un estado de equilibrio.

La segunda ley de la termodinámica

La segunda ley de la termodinámica establece que,

De no mediar un trabajo externo, el flujo de calor entre dos cuerpos siempre tiene una *direccionalidad** que va del cuerpo a mayor temperatura hacia el cuerpo a menor temperatura, hasta que ambos cuerpos alcanzan la misma temperatura.

Este enunciado, debido a Rudolph Clausius (1822-1888), que luce trivial, restringido y bastante inocente, es determinante en todo proceso termodinámico, y llevó a descubrir otra nueva función de estado: la entropía. En primer lugar, tiene la peculiaridad de que a diferencia de las leyes de la mecánica, tiene implícita una *asimetría* en la dirección del tiempo: por ejemplo, podemos ver si una película va hacia adelante o hacia atrás observando si un cubito de hielo se derrite.

Formulaciones alternativas del mismo principio establecen que (postulado de Kelvin)

Ningún proceso cíclico es posible, en el que su único efectos sea extraer calor de un reservorio caliente, y convertirlo enteramente en trabajo mecánico.

Esto no significa que no sea posible realizar trabajo a partir de la energía interna de un sistema, sino que sólo una fracción de la energía extraída en forma de calor Q puede convertirse en trabajo mecánico. El resto de la energía extraída tiene que necesariamente entregarse a otro sistema, a una temperatura menor, en forma de calor. Un dispositivo capaz de convertir en trabajo el calor extraído de un sistema se denomina *máquina térmica*. El cociente entre el trabajo obtenido y la cantidad de calor extraído $\eta = W/Q$ se denomina *eficiencia*, y por el enunciado de Kelvin, siempre es menor que 1. Con estos conceptos, una manera alternativa de formular la misma ley es en términos del *Principio de Carnot*:

¹Esta es también una posible definición para un *gas ideal*.

No es posible construir una máquina térmica que trabajen entre dos reservorios, y que produzca trabajo con mayor eficiencia que una máquina reversible. La eficiencia η de tal máquina depende sólo de las temperaturas de los reservorios.

Con máquina reversible nos referimos a un dispositivo que pueda funcionar *en reversa*: realizando un trabajo igual al entregado, la máquina reversible absorberá calor del foco frío, y entregará toda esa energía en forma de calor al foco caliente, invirtiendo completamente el proceso, y *sin un efecto neto en el entorno*. Esto requiere a la vez de dos condiciones. Por un lado, el proceso conducir al sistema a través de estados de equilibrio. Si este no fuese el caso, un proceso directo que pasa por un estado de no-equilibrio relajaría *espontáneamente* a un estado de equilibrio, pero el proceso opuesto (pasar de un estado de equilibrio a uno de no-equilibrio) no sería espontáneo, requiriendo un trabajo externo extra. Para garantizar que al cambiar las variables de estado el sistema se mantenga siempre en equilibrio, el proceso debe ser quasi-estático, esto es, suficientemente lento en comparación con el *tiempo de relajación* del sistema. Por ejemplo, si en un gas modificamos la presión permitiendo el desplazamiento de un pistón, este debería moverse con una velocidad mucho menor a la *velocidad del sonido*. Sin embargo, una evolución cuasiestática no es suficiente para garantizar la reversibilidad: para esto, debemos descartar procesos disipativos (como el rozamiento al mover un pistón, o los efectos de la resistencia eléctrica en un cable) o cualquier proceso que modifique de manera no controlada el entorno.

Con estas nociones, los tres enunciados de la segunda ley son equivalentes entre sí:

- si se pudiese extraer trabajo “gratis” de un reservorio térmico, entonces podríamos usarlo para hacer andar una “heladera” y “bombear” calor de un reservorio más frío hacia otro más caliente.
- Si fuese “gratis” bombear calor de un reservorio frío a uno caliente, entonces podríamos “recuperar” las pérdidas de una máquina que toma calor del reservorio, convirtiendo en trabajo sólo una parte.
- Si hubiese una máquina más eficiente que una máquina reversible, podríamos usar la máquina reversible para bombear calor de un reservorio frío a uno caliente.

Además, “concatenando” dos máquinas reversibles, una que trabaje entre temperaturas T_c y T' , y otra entre T' y T_f , tendríamos una máquina reversible entre T_c y T_f , y por lo tanto, debería tener las mismas pérdidas que una única máquina que trabaje directamente entre T_c y T_f . Luego, si ambas máquinas extraen una cantidad de calor Q , para la máquina compuesta

$$W = \eta_1(T_c, T')Q + (1 - \eta_1(T_c, T'))\eta_2(T', T_f)Q = Q(1 - (1 - \eta_1(T_c, T'))(1 - \eta_2(T', T_f)))$$

mientras que para la que trabaja en una sola etapa,

$$W = Q\eta(T_c, T_f)$$

Igualando ambas,

$$(1 - \eta(T_c, T_f)) = (1 - \eta_1(T_c, T'))(1 - \eta_2(T', T_f))$$

de manera que $(1 - \eta(T_c, T_f))$ sólo puede ser el cociente de funciones de las temperaturas de cada foco, y por lo tanto

$$\eta_{T_c, T_f} = \Theta(T_c)/\Theta(T_f)$$

Para determinar Θ , debemos tomar un sistema que sirva de referencia, y que extraiga trabajo de un ciclo *reversible*: La máquina de Carnot.

La máquina de Carnot extrae trabajo de un foco caliente, y deshace de las pérdidas en un foco frío, en un ciclo de cuatro etapas sobre un gas ideal:

- I) Proceso de expansión isotérmica en el foco caliente desde un volumen V_I a un volumen V_{II}
- II) Proceso expansión adiabática (baja la temperatura convirtiendo la energía interna en trabajo, sin intercambio de calor), desde el volumen V_{II} al volumen V_{III} .
- III) Proceso de compresión isotérmica en el foco frío, del volumen V_{III} al volumen V_{IV} .
- IV) Proceso de compresión adiabática (sube la temperatura dejando que el entorno le haga trabajo, sin intercambio de calor), del volumen V_{IV} al volumen inicial V_I .

Analicemos los cambios en cada etapa del proceso:

- I) $dQ = dU + pV = pV$ ($dU = 0$ ya que el proceso es a $T = Cte$).

$$Q = \int \frac{nRT}{V} dV = \nu RT \log(V_2/V_1) = W_I$$

- II) Expansión adiabática: $Q = 0$, $dU = -PdV = W$

$$c_v \nu dT + \nu RT/V dV = 0 \Rightarrow d \log(T^{c_v/R} V) = 0$$

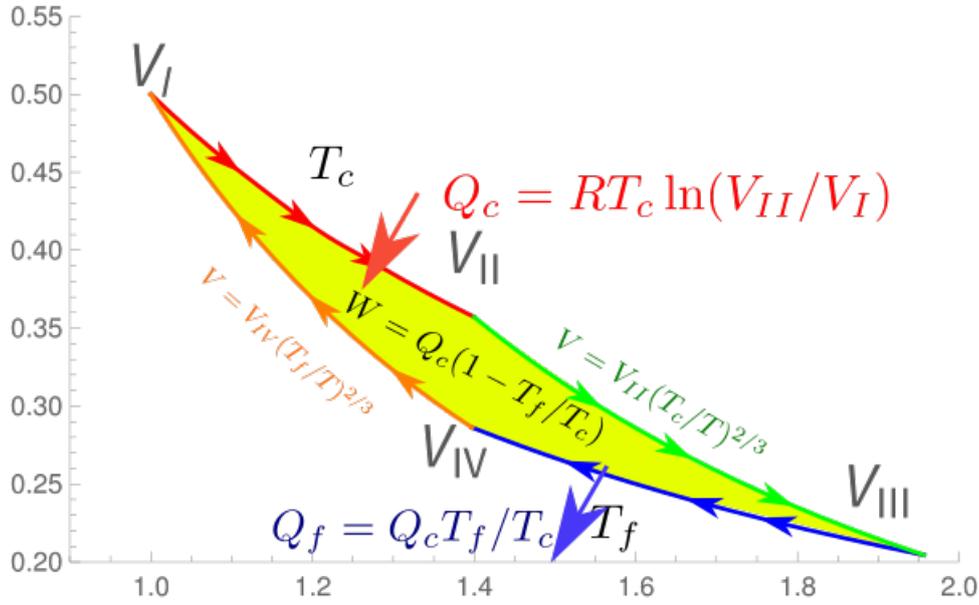


Figure 3: El ciclo de Carnot.

$$W_{II} = \int_{T_c}^{T_f} -c_V \nu dT = c_V \nu (T_c - T_f)$$

III) De manera análoga que en que en I), $W_{III} = \nu RT_f \log(V_4/V_3)$, pero $V_3/V_4 = V_2/V_1$ y por lo tanto,

$$W_{III} = -\nu RT_f \log(V_1/V_2) = T_f/T_c Q$$

IV) Igual que en III) probamos que, $W_{IV} = -W_{II} = c_V \nu (T_c - T_f)$

De esta manera,

$$W = W_I + W_{II} + W_{III} + W_{IV} = Q - T_f/T_c Q = (1 - T_f/T_c)Q$$

con lo que la eficiencia en un ciclo de Carnot, y para cualquier proceso reversible se expresa como

$$\eta(T_c, T_f) = 1 - (1 - T_f/T_c)$$

Entropía Termodinámica

En un ciclo de Carnot, y en cualquier ciclo reversible, el cociente entre el calor absorbido del foco caliente y el cedido al foco frío satisface

$$|Q_c|/|Q_f| = T_c/T_f$$

Podemos reescribir esta expresión como

$$|Q_c|/T_c = |Q_f|/T_f$$

o, teniendo en cuenta que Q_f es *negativo* (ya que el sistema lo *entrega* al reservorio frío),

$$Q_f/T_f + Q_c/T_c = 0$$

En general, para un proceso reversible, podemos ver que se cumple

$$\oint dQ_{rev}/T = 0$$

de forma independiente del proceso. Por otro lado, en un proceso *irreversible*,

$$|Q_c|/|Q_f| < T_c/T_f$$

$$|Q_c|/T_f + Q_f/T_f < 0$$

y en general,

$$\oint dQ/T \leq 0$$

con una desigualdad estricta para un proceso *irreversible*.

En el caso de un proceso *reversible*, que la integral a lo largo de cualquier camino cerrado (en el espacio de las variables termodinámicas) se anule estrictamente, nos permite proceder de manera análoga a como lo hicimos con los potenciales de fuerzas conservativas en el espacio *regular*, y definir una nueva *función de estado* S , la *entropía termodinámica* tal que

$$\Delta S = \int_{i \rightarrow f} dQ_{rev}/T$$

De esta manera S queda definida para cualquier estado, a partir de un estado de referencia, vía la integración por cualquier camino *reversible*.

Para un gas ideal, podemos conectar cualquier estado con un estado de referencia a una cierta temperatura T_0 y un volumen V_0 vía un proceso isotérmico reversible ($Q_{T,rev} = pdV$) y uno isocórico ($Q_{V,rev} = c_V \nu dT$), de manera que la entropía de un gas ideal sería

$$S(V, T) = S(V_0, T_0, \nu) + \nu c_V \log(T/T_0) + \nu R \log(V/V_0)$$

donde indicamos explícitamente la dependencia con ν en el término de referencia. Como la elección de los valores de referencia es arbitraria, podemos asumir que $S(V_0, T_0, \nu)$ también tiene que ser una cantidad proporcional a ν . Además, podemos sacar como factor común el coeficiente νR y combinar los términos logarítmicos como

$$S(V, T) = \nu R (s(n_0, T_0) + \log \left(\frac{n_0 T^\gamma}{n T_0^\gamma} \right))$$

con $\gamma = c_V/R$ y $n_0 = \nu/V_0$ y $s(n_0, T_0)$ la entropía de un mol de gas a densidad n_0 y temperatura T_0 , con lo que se vuelve evidente que la entropía es una función de estado *extensiva*, mientras que la entropía por mol es una cantidad intensiva, función de la temperatura y la densidad. También observamos que si el volumen se duplica manteniendo fija la temperatura, la entropía por mol crece en un término $\nu R \log(2)$, de manera similar al comportamiento de la entropía estadística.

Esta expresión sin embargo tiene algunas patologías. Una es que en el límite de densidades altas, esta decrece crece sin límite hacia ∞ . Por otro lado, cuando la temperatura tiende al valor $T = 0$, la entropía tiene una divergencia logarítmica. Ambas patologías son el resultado de aplicar el modelo de gas ideal, que falla a temperaturas muy bajas, o densidades muy altas.