CAPITULO

TRES

TRABAJO

3.1. TRABAJO

Si un sistema experimenta un desplazamiento bajo la acción de una fuerza, se dice que se ha realizado *trabajo*, siendo la cantidad de trabajo igual al producto de la fuerza por la componente del desplazamiento paralelo a la fuerza. Si un sistema en *conjunto* ejerce una fuerza sobre su entorno y tiene lugar un desplazamiento, el trabajo realizado por o sobre el sistema se denomina *trabajo externo*. Así un gas encerrado en un cilindro y a una presión uniforme, al expandirse y mover un pistón, realiza trabajo externo sobre su entorno. Sin embargo, el trabajo realizado por una parte del sistema sobre otra se denomina *trabajo interno*.

El trabajo interno no es objeto de estudio en termodinámica. Sólo es significativo el trabajo que implica una interacción entre un sistema y su entorno. Cuando un sistema realiza trabajo externo, los cambios que tienen lugar pueden describirse por medio de cantidades macroscópicas referidas al sistema en conjunto, en cuyo caso podemos imaginar que dichos cambios van acompañados de la elevación o el descenso de un cuerpo suspendido, alargamiento o compresión de un resorte, o, en general, de la modificación de la posición o *configuración* de algún dispositivo mecánico externo. Esto puede considerarse como criterio fundamental para saber si se ha realizado o no trabajo externo. En lo sucesivo resultará conveniente, a menudo, describir la realización de trabajo externo mediante el funcionamiento de un dispositivo mecánico tal como un sistema de pesos suspendidos. *Salvo indicación en contra, la palabra trabajo, no modificada por adjetivo alguno, significará trabajo externo.*

Resultarán útiles algunos ejemplos. Si una pila eléctrica está en circuito abierto, se producen cambios en ella (tales como la difusión) que no van acompañados por la realización de trabajo. Sin embargo, si la pila se conecta a un circuito externo a través del cual pasa electricidad, podemos imaginar que la corriente provoca la rotación del inducido de un motor, y que con ello levanta un peso o alarga un resorte. Por tanto, *para que una pila eléctrica realice trabajo debe conectarse a un circuito externo.* Consideremos, también como ejemplo, un imán muy alejado de cualquier conductor eléctrico exterior. Un cambio de imanación en el imán no va acompañado de la realización de trabajo. Sin embargo, si el imán experimenta un cambio de imanación estando rodeado por un conductor eléctrico, se originarán corrientes de Foucault en el conductor, constituyendo una circulación externa de electricidad. En consecuencia, *para que un sistema magnético realice trabajo debe interaccionar con un conductor eléctrico o con otros imanes.*

En mecánica nos interesa el comportamiento de sistemas sobre los que actúan fuerzas exteriores. Cuando la fuerza resultante ejercida sobre un sistema mecánico tiene el mismo sentido que el desplazamiento de éste —el trabajo de la fuerza es positivo—, se dice que se ha realizado trabajo sobre el sistema y aumenta la energía del mismo.

En termodinámica, para el trabajo, adoptamos el mismo convenio de signos utilizado en mecánica. Así, cuando la fuerza externa que actúa sobre un sistema termodinámico tiene el *mismo* sentido que el desplazamiento, se realiza trabajo *sobre* el sistema; el trabajo se considera *positivo.* Inversamente, cuando la fuerza externa es *opuesta* al desplazamiento, el trabajo es realizado *por* el sistema; el trabajo se considera *negativo.*

3.2. PROCESOS CUASI-ESTATICOS

Un sistema en equilibrio termodinámico satisface las siguientes condiciones:

1. *Equilibrio mecánico.* No existen fuerzas desequilibradas actuando sobre parte del sistema o sobre el sistema en conjunto.
2. *Equilibrio térmico.* No hay diferencias de temperatura entre partes del sistema o entre el sistema y su entorno.
3. *Equilibrio químico.* No tienen lugar reacciones químicas dentro del sistema ni movimiento de componente químico alguno de una parte del sistema a otra.

Una vez alcanzado el equilibrio termodinámico del sistema y mantenido invariable el entorno, no tendrá lugar movimiento alguno ni se realizará trabajo. Sin embargo, si se modifica el sistema de fuerzas exteriores de modo que exista una fuerza finita no equilibrada actuando sobre el sistema, ya no se cumple la condición de equilibrio mecánico y pueden darse las situaciones siguientes:

1. Pueden aparecer fuerzas no equilibradas dentro del sistema; como resultado, pueden originarse ondas, turbulencia, etc. Además, el sistema en conjunto puede experimentar algún tipo de movimiento acelerado.
2. Como resultado de la turbulencia, aceleración, etc., puede originarse una distribución no uniforme de temperaturas, así como una diferencia finita de temperatura entre el sistema y su entorno.
3. El cambio repentino de las fuerzas y de la temperatura puede producir una reacción química o el movimiento de un componente químico.

Consecuentemente una fuerza finita no equilibrada puede hacer que el sistema pase por estados de desequilibrio. Si durante un proceso se desea describir cada estado de un sistema mediante coordenadas termodinámicas referidas al sistema en conjunto, el proceso *no* debe ser provocado por una fuerza finita sin equilibrar. Esto nos lleva, pues, a imaginar una situación ideal en la cual las fuerzas externas que actúan sobre un sistema se modifican solo ligeramente, de modo que la fuerza desequilibrada es infinitesimal. Un proceso realizado de esta forma ideal se denomina *cuasi-estático. Durante un proceso cuasi-estático, el sistema se encuentra en todo instante en un estado infinitesimalmente próximo al de equilibrio termodinámico*, y todos los estados por los cuales pasa pueden describirse mediante coordenadas termodinámicas referidas al sistema en conjunto. En consecuencia, para todos estos estados es válida una ecuación de estado. Un proceso cuasi-estático es una idealización que se puede aplicar a todos los sistemas termodinámicos, incluyendo los sistemas eléctricos y magnéticos. Las condiciones precisas para tales procesos no pueden satisfacerse rigurosamente en un laboratorio, pero sí cabe aproximarse a ellas casi con el grado de precisión deseado. En las secciones que siguen veremos cómo pueden realizarse procesos aproximadamente cuasi-estáticos con todos los sistemas considerados en el Capítulo 2.

3.3. TRABAJO EN UN SISTEMA HIDROSTATICO

Imaginemos un sistema hidrostático cualquiera contenido en un cilindro provisto de un pistón móvil sobre el cual pueden actuar el sistema y el entorno. Supongamos que A es la sección del cilindro, P la presión ejercida *por el sistema* sobre el pistón y PA la fuerza. El entorno ejerce también una fuerza opuesta sobre el pistón. El origen de esta fuerza opuesta es indiferente; puede deberse al rozamiento o a una combinación de rozamiento y empuje de un resorte. El sistema dentro del cilindro no precisa conocer el origen de la fuerza oponente. La condición importante que ha de cumplirse es que la fuerza oponente difiera solo ligeramente de la fuerza PA. Si, en estas condiciones, el pistón se mueve una distancia dx en dirección opuesta a la de la fuerza PA (Fig. 3.1), el sistema realiza una cantidad infinitesimal de trabajo $đW$ (en la Sección 3.5 se explicará el significado de este símbolo diferencial con trazo), siendo

$$đW = -PA\ dx.$$

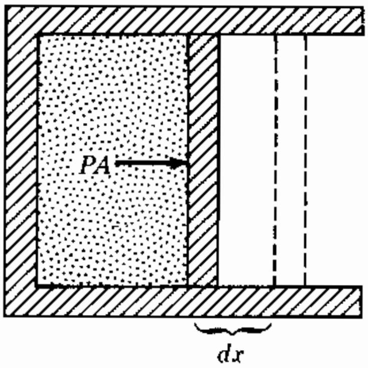


Figura 3.1. Contracción cuasi-estática de un sistema hidrostático.

Pero
$$A\,dx = dV,$$

y, por tanto,
$$\boxed{đW = -P\,dV.} \tag{3-1}$$

La presencia del signo menos delante de $P\,dV$ asegura que un dV positivo (una expansión) produzca un trabajo negativo, e inversamente, un dV negativo (una compresión) va acompañado de un trabajo positivo.

Durante este proceso puede tener lugar una reacción química o un transporte de un componente de un punto a otro de forma lo bastante lenta como para mantener el sistema casi en equilibrio mecánico; o puede tener lugar algún proceso disipativo tal como rozamiento —o incluso todos los procesos a la vez—. La ausencia de equilibrio químico (y, por tanto, de equilibrio termodinámico completo) y la presencia de disipación *no impiden* escribir $đW = -P\,dV$, siendo P la presión del sistema. Sin embargo, en ausencia de equilibrio mecánico, como ocurre cuando existen ondas o turbulencias en el sistema, no se puede escribir $đW = -P\,dV$, puesto que no está definida la presión del sistema. Debe observarse que la validez de la Ecuación (3-1) no depende del dispositivo pistón-cilindro utilizado para su deducción; puede aplicarse a cualquier sistema hidrostático en expansión o contracción.

En un proceso cuasi-estático *finito* en el cual el volumen varía de V_i a V_f el trabajo es

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P\,dV. \tag{3-2}$$

Dado que el cambio de volumen se realiza cuasi-estáticamente, la presión P del sistema es, en todo instante, no sólo igual a la presión exterior, sino que también es una coordenada termodinámica. De este modo la presión puede expresarse, mediante una ecuación de estado, como función de θ y V. Una vez especificado el comportamiento de θ es posible expresar P en función sólo de V, y puede efectuarse el cálculo de la integral. Si P se expresa en función de V queda definida la *trayectoria* de integración. A lo largo de una trayectoria cuasi-estática particular, el trabajo realizado sobre un sistema al pasar de un volumen V_i a otro menor V_f viene expresado por

$$W_{if} = -\int_{V_i}^{V_f} P\,dV;$$

mientras que al expansionar de f a i, a lo largo de la misma trayectoria, pero en sentido opuesto, el trabajo realizado por el sistema es

$$W_{fi} = -\int_{V_f}^{V_i} P\,dV.$$

Si la trayectoria es cuasi-estática,

$$W_{if} = -W_{fi}.$$

En la práctica se puede conseguir la suficiente aproximación a un proceso cuasi-estático haciendo que la presión exterior difiera de la ejercida por el sistema en una cantidad finita pequeña.

La unidad SI de P es 1 Pa (1 N/m^2 = 1 Pa) y la de V es 1 m^3. Por tanto, la unidad de trabajo es 1 J. A menudo resulta cómodo utilizar como unidad de P la presión atmosférica normal (101.325 kPa) y 1 litro como unidad de V. En tal caso la unidad de trabajo es 1 litro · atm, que es igual a 101 J.

3.4. DIAGRAMA *PV*

Cuando el volumen de un sistema hidrostático cambia debido al movimiento de un pistón dentro de un cilindro, la posición del pistón en cualquier momento es proporcional al volumen. Una pluma cuyo movimiento a lo largo del eje X de un diagrama siga exactamente el movimiento del pistón trazará una línea, cada punto de la cual representa un valor instantáneo del volumen. Si al mismo tiempo se desplaza la pluma a lo largo del eje Y de forma que la coordenada Y sea proporcional a la presión, entonces los cambios de presión y volumen del sistema durante la expansión o compresión quedan indicados simultáneamente sobre el mismo diagrama. Tal dispositivo se denomina *indicador*. El diagrama en el cual la presión se representa en el eje Y y el volumen en el eje X, se denomina *diagrama PV* (antiguamente, *diagrama del indicador*).

En la Figura 3.2*a* se representan por la curva I los cambios de presión y volumen de un gas durante una expansión. Evidentemente, la integral $-\int P\,dV$ para este proceso es el área sombreada bajo la curva I. Análogamente, para una compresión, el trabajo absorbido por el gas está representado por el área sombreada bajo la curva II de la Figura 3.2*b*. De acuerdo con el convenio de signos para el trabajo, el área comprendida bajo la curva I se

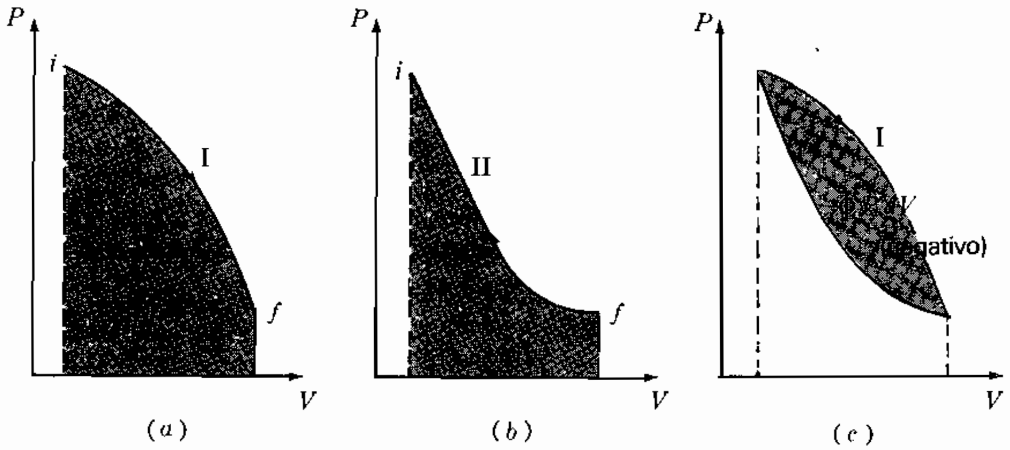


Figura 3.2. Diagrama *PV*. (*a*) Curva I, expansión; (*b*) Curva II, compresión; (*c*) Curvas I y II, juntas constituyen un ciclo.

considera negativa, y la comprendida bajo la curva II se considera positiva. En la Figura 3.2*c* se han dibujado juntas las curvas I y II de forma que constituyen una sucesión de procesos por medio de los cuales el gas es llevado a su estado inicial. Tal sucesión de procesos, representada por una figura cerrada, se denomina *ciclo*. Obviamente, el área interior de la figura cerrada es la diferencia entre las áreas comprendidas bajo las curvas I y II y representa, por tanto, el trabajo *neto* realizado durante el ciclo. Obsérvese que el ciclo se recorre en un sentido tal que el trabajo neto es negativo, y es trabajo neto realizado por el sistema. Si se invirtiera el sentido, el trabajo neto sería positivo realizado sobre el sistema.

3.5. EL TRABAJO DEPENDE DE LA TRAYECTORIA

Sobre el diagrama *PV* de la Figura 3.3 se representan por dos puntos i y f, respectivamente, los estados inicial y final —ambos estados de equilibrio— de

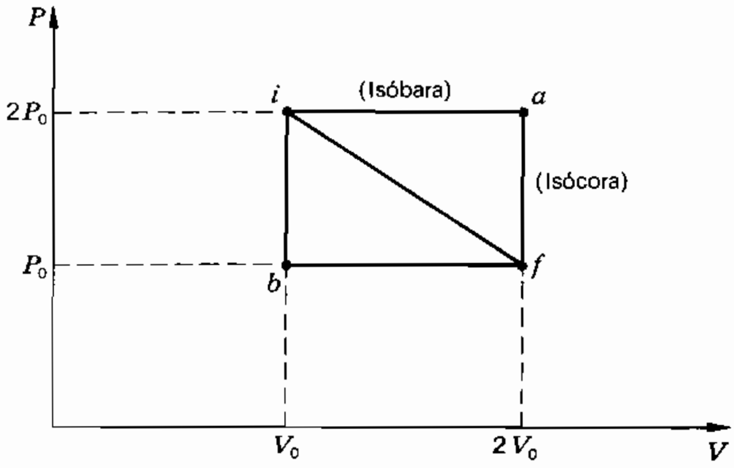


Figura 3.3. El trabajo depende de la trayectoria.

un sistema hidrostático. Existen varios modos por los cuales el sistema puede pasar de i a f. Por ejemplo, de i hasta a puede mantenerse constante la presión (*proceso isobárico*) y de a hasta f mantenerse constante el volumen (*proceso isocórico*), en cuyo caso el trabajo realizado es igual al área comprendida bajo la línea ia, que es igual a $-2\, P_0 V_0$. Otra posibilidad es la trayectoria ibf, en cuyo caso el trabajo es el área comprendida bajo la línea bf, es decir, $-P_0 V_0$. La recta desde i hasta f representa otra trayectoria, en tal caso el trabajo es $-3/2\, P_0 V_0$. Vemos, por consiguiente, que *el trabajo realizado por un sistema depende no sólo de los estados inicial y final, sino también de los estados intermedios, es decir, de la trayectoria.* Esto es simplemente otra forma de decir que, para un proceso cuasi-estático, la expresión

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P\, dV$$

no puede integrarse hasta que se especifique P como función de V.

La expresión $-P\, dV$ es una cantidad infinitesimal de trabajo y se ha representado por $\text{đ}W$. Existe, sin embargo, una diferencia importante entre una cantidad infinitesimal de trabajo y los otros infinitésimos considerados hasta ahora. Una cantidad infinitesimal de trabajo es una *diferencial inexacta;* es decir, *no* es la diferencial de una función real de las coordenadas termodinámicas. No existe una función de las coordenadas termodinámicas que represente el trabajo en un cuerpo. (La expresión «trabajo en un cuerpo» carece de significado. El trabajo es una actividad o proceso exterior que provoca un cambio en un cuerpo, especialmente en la energía de un cuerpo.) Para indicar que una cantidad infinitesimal de trabajo *no* es la diferencial matemática de una función W y para destacar siempre que se trata de una diferencial inexacta, se traza una raya en el signo diferencial, o sea: $\text{đ}W$.

IMPORTANTE

3.6. TRABAJO EN PROCESOS CUASI-ESTATICOS

Las ideas anteriores serán aclaradas mediante los siguientes ejemplos:

Expansión o compresión isotérmica cuasi-estática de un gas ideal

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P\, dV,$$

pero un gas ideal tiene como ecuación de estado

$$PV = nR\theta,$$

siendo n y R constantes. Sustituyendo el valor de P se obtiene

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} \frac{nR\theta}{V}\, dV,$$

y, puesto que θ es también constante,

$$W = -nR\theta \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$= -nR\theta \ln \frac{V_f}{V_i},$$

siendo ln el símbolo del logaritmo natural o neperiano. En función del logaritmo decimal, que designamos por log,

$$W = -2.30nR\theta \log \frac{V_f}{V_i}.$$

Si 2 kmol de gas a la temperatura constante de 0 °C se comprimen desde un volumen de 4 m³ hasta 1 m³, entonces $n=2$ kmol, $R=8.31$ kJ/kmol · K, $\theta=273$ K (utilizando tres cifras significativas), $V_i=4$ m³, $V_f=1$ m³, y

$$W = -2.30 \times 2 \text{ kmol} \times 8.31 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \times 273 \text{ K} \times \log \frac{1}{4}$$

$$= 6300 \text{ kJ}.$$

El valor positivo de W indica que se trata de trabajo realizado *sobre* el gas.

Compresión isotérmica cuasi-estática de un sólido. Supongamos que se aumenta cuasi-estáticamente desde 0 hasta 1000 atm la presión ejercida sobre 10^{-2} kg de cobre sólido, mantenido a la temperatura constante de 0 °C. El trabajo se calcula como sigue:

$$W = -\int P\, dV,$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\theta dP + \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P d\theta.$$

Dado que la compresibilidad isotérmica es

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\theta,$$

se tiene, a temperatura constante,

$$dV = -\kappa V\, dP.$$

sustituyendo este valor de dV, se obtiene

$$W = \int_{P_i}^{P_f} \kappa V P\, dP.$$

Ahora bien, las variaciones de V y κ a temperatura constante son tan pequeñas que pueden despreciarse. Por consiguiente,

$$W \approx \frac{\kappa V}{2}(P_f^2 - P_i^2).$$

Dado que el volumen es igual a la masa m dividida por la densidad ρ,

$$W \approx \frac{m\kappa}{2\rho}(P_f^2 - P_i^2).$$

Para el cobre a 0 °C, $\rho = 8930$ kg/m^3, $\kappa = 7.16 \times 10^{-12}$ Pa^{-1}, $m = 100$ kg, $P_i = 0$, y $P_f = 1000$ atm $= 1.013 \times 10^8$ Pa. Por tanto,

$$\begin{aligned} W &= \frac{100 \text{ kg} \times 7.16 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1} \times (1.013 \times 10^8 \text{ Pa})^2}{2 \times 8930 \text{ kg/m}^3} \\ &= 0.411 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 0.411 \times 10^3 \text{ N} \cdot \text{m} \\ &= 0.411 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

El valor positivo de W indica que se ha realizado trabajo *sobre* el cobre. Este resultado, junto al del primer ejemplo, indica que cuando se comprime un gas se puede despreciar, de ordinario, el trabajo realizado sobre el material del recipiente.

3.7. TRABAJO AL VARIAR LA LONGITUD DE UN ALAMBRE

Si se varía de L a $L + dL$ la longitud de un alambre que está sometido a una tensión $\mathcal{J}$, la cantidad infinitesimal de trabajo realizado es igual a

$$\boxed{đW = \mathcal{J}\, dL.} \qquad (3\text{-}3)$$

Un valor positivo de dL significa un alargamiento del alambre, para lo cual debe realizarse trabajo *sobre* el mismo, es decir, un trabajo positivo. Para una variación finita de longitud de L_i a L_f,

$$W = \int_{L_i}^{L_f} \mathcal{J}\, dL,$$

siendo $\mathcal{J}$ el valor instantáneo de la tensión en cualquier momento del proceso. Si el alambre está sometido a un movimiento que implica grandes desequilibrios de fuerzas, la integral no puede calcularse en términos de las coordenadas termodinámicas referidas al alambre en conjunto. Sin embargo, si la fuerza exterior se mantiene en todo instante solo ligeramente distinta a la

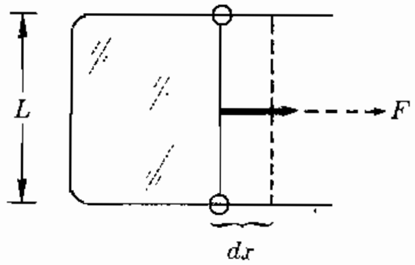


Figura 3.4. Lámina superficial extendida sobre un armazón de alambre.

tensión, el proceso se puede considerar cuasi-estático y se justifica el uso de una ecuación de estado, en cuyo caso puede realizarse la integración una vez se conoce $\mathcal{J}$ en función de L. Cuando $\mathcal{J}$ se mide en newtons y L en metros, W vendrá dado en julios.

3.8. TRABAJO AL VARIAR EL AREA DE UNA LAMINA SUPERFICIAL

Consideremos una doble lámina superficial conteniendo líquido, extendida a través de un armazón de alambre, uno de cuyos lados es móvil, como indica la Figura 3.4. Si el alambre móvil tiene una longitud L y la tensión superficial es $\mathcal{S}$, la fuerza ejercida sobre ambas láminas es 2 $\mathcal{S}L$. Para un desplazamiento infinitesimal dx, el trabajo es

$$đW = 2\mathcal{S}L\,dx;$$

pero para dos láminas

$$2L\,dx = dA.$$

Por tanto,

$$\boxed{đW = \mathcal{S}\,dA.} \qquad (3\text{-}4)$$

para una variación finita de A_i a A_f,

$$W = \int_{A_i}^{A_f} \mathcal{S}\,dA.$$

Manteniendo la fuerza exterior en cada instante solo ligeramente diferente de la ejercida por la lámina, el proceso se puede considerar aproximadamente cuasi-estático. Si $\mathcal{S}$ se expresa en newtons por metro y A en metros cuadrados, W resulta en julios.

3.9. TRABAJO AL VARIAR LA CARGA DE UNA PILA REVERSIBLE

Convencionalmente se describe la corriente eléctrica como el movimiento de electricidad positiva desde una región a otra de menor potencial. Aunque este

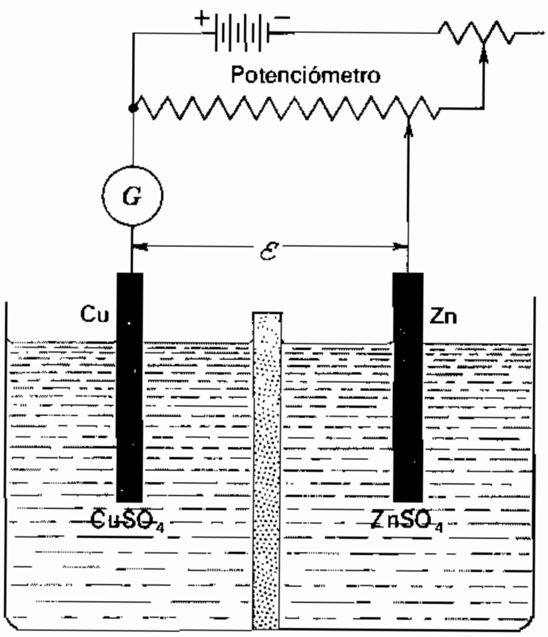


Figura 3.5. Transferencia de carga, aproximadamente cuasi-estática, en una pila reversible.

sentido es opuesto al del flujo de electrones, el convenio todavía se usa, y es cómodo adoptarlo en termodinámica. Imaginemos una pila reversible de fem $\mathcal{E}$ conectada a un potenciómetro de modo que con un contacto deslizante puede conseguirse una variación casi continua de diferencia de potencial. El circuito está representado en la Figura 3.5. La diferencia de potencial exterior puede hacerse igual a, ligeramente menor, o ligeramente mayor que $\mathcal{E}$ mediante el deslizamiento del contacto.

Si la diferencia de potencial exterior se hace infinitesimalmente menor que $\mathcal{E}$, durante el corto intervalo de tiempo en que existe esta diferencia, tiene lugar el paso de una cantidad de carga dZ por el circuito exterior desde el electrodo positivo al negativo. En este caso, la pila realiza trabajo sobre el entorno exterior. Si la diferencia de potencial exterior se hace ligeramente mayor que $\mathcal{E}$, la electricidad circula en sentido opuesto y se realiza trabajo sobre la pila. En cualquier caso, la cantidad de trabajo es

$$\boxed{đW = \mathcal{E}\, dZ.} \tag{3-5}$$

Cuando la pila se descarga a través del circuito exterior, dZ es negativa; es decir, existe una magnitud Z relacionada con el *estado de carga* de la pila que disminuye en una cantidad dZ, siendo dZ la cantidad real de carga suministrada por la pila. La carga de la pila supone un aumento de Z, o sea, una dZ positiva.

Si Z varía en una cantidad finita,

$$W = \int_{Z_i}^{Z_f} \mathcal{E}\, dZ.$$

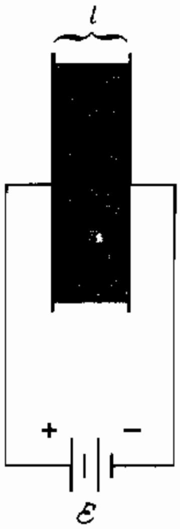


Figura 3.6. Variación de la polarización de un sólido dieléctrico.

Si la intensidad de la corriente es i, en un tiempo $d\tau$ la cantidad $dZ = i\ d\tau$, y

$$W = \int_i^f \mathcal{E} i\ d\tau.$$

Expresando $\mathcal{E}$ en voltios y la carga en culombios, el trabajo vendrá dado en julios.

3.10. TRABAJO AL VARIAR LA POLARIZACION DE UN SOLIDO DIELECTRICO

Consideremos un material sólido dieléctrico e isótropo colocado entre las placas conductoras de un condensador de placas planas paralelas, como se indica en la Figura 3.6. Las dimensiones lineales de la superficie A de las placas del condensador son mucho mayores que la separación l. Mediante una batería se mantiene entre las placas una diferencia de potencial $\mathcal{E}$.

El efecto de la diferencia de potencial es la producción de un campo eléctrico de intensidad E aproximadamente uniforme entre las placas y definido por

$$E = \frac{\mathcal{E}}{l}.$$

Además, una placa adquiere una carga $+Z$ y la otra una carga $-Z$. Cuando la carga del condensador varía en una cantidad infinitesimal dZ, el trabajo realizado es

$$\begin{aligned} đW &= \mathcal{E}\, dZ \\ &= El\, dZ. \end{aligned}$$

La carga Z sobre las placas es igual a

$$Z = DA,$$

siendo D el *desplazamiento eléctrico*. Por tanto,

$$\begin{aligned} đW &= AlE\,dD \\ &= VE\,dD, \end{aligned} \tag{3-6}$$

siendo V el volumen del material dieléctrico.

Si Π es el *momento eléctrico total* del material (supuesto isótropo), o *polarización*, tenemos la relación

$$D = \epsilon_0 E + \frac{\Pi}{V}, \tag{3-7}$$

en la que ε_0 es la constante dieléctrica del vacío y Π es la polarización total (o su momento dipolar total). Por tanto,

$$đW = V\epsilon_0 E\,dE + E\,d\Pi.$$

El primer término es el trabajo necesario para aumentar la intensidad del campo eléctrico en dE y estaría presente incluso si entre las placas del condensador se hiciera el vacío. El segundo término representa el trabajo necesario para aumentar la polarización del dieléctrico en $d\Pi$; es nulo cuando no hay material entre las placas del condensador. Sólo serán de nuestro interés los cambios del material, originados por trabajo realizado sobre o por el material dieléctrico (que es el sistema) y no el trabajo realizado para variar el campo eléctrico. En consecuencia, el trabajo neto realizado sobre el dieléctrico es

$$\boxed{đW = E\,d\Pi.} \tag{3-8}$$

Aunque nuestra deducción ha sido específica para el caso de un dieléctrico en un condensador de placas planas paralelas, el resultado es generalizable a un dieléctrico en un campo eléctrico uniforme.

Cuando E se mide en voltios por metro y Π en culombios · metro, el trabajo se expresa en julios. Si la polarización varía en una cantidad finita desde Π_i a Π_f, el trabajo será

$$W = \int_{\Pi_i}^{\Pi_f} E\,d\Pi.$$

Las experiencias en materiales dieléctricos se llevan a cabo con muestras de formas tales que el campo E es uniforme. Para dieléctricos sólidos las

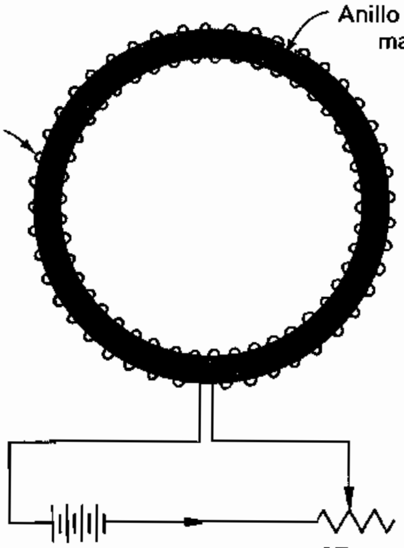


Figura 3.7. Variación de la imanación de un sólido magnético.

placas del condensador son planas y paralelas, ya sean circulares o cuadradas. Para dieléctricos líquidos o gaseosos las placas del condensador son cilindros rectos coaxiales. Independientemente de la configuración de los electrodos debe proveerse una protección para los mismos rebasando las zonas de medida. Las protecciones minimizan el efecto de «dispersión» del campo eléctrico en los bordes del electrodo de medida.

3.11. TRABAJO AL VARIAR LA IMANACION DE UN SOLIDO MAGNETICO

Consideremos una muestra de material magnético en forma de anillo de sección transversal A y circunferencia media L. Supongamos que, con un cable aislado arrollado sobre la muestra, realizamos un arrollamiento toroidal constituido por N espiras muy poco espaciadas, como se representa en la Figura 3.7. Mediante una batería se hace circular por el arrollamiento una corriente eléctrica, cuya intensidad se puede variar desplazando el contacto deslizante de un reóstato.

El efecto de la corriente circulando por el arrollamiento es la producción de un campo magnético de inducción magnética $\mathcal{B}$. Si las dimensiones son como muestra la Figura 3.7, $\mathcal{B}$ será aproximadamente uniforme en la sección transversal toroidal. Supongamos que se hace variar la corriente y que, en un intervalo de tiempo $d\tau$, la inducción magnética cambia en una cantidad $d\mathcal{B}$. Entonces, según la ley de Faraday sobre la inducción electromagnética, se induce en el arrollamiento una fuerza contra electromotriz $\mathcal{E}$, siendo

$$\mathcal{E} = -NA\frac{d\mathcal{B}}{d\tau}.$$

Durante el intervalo de tiempo $d\tau$ pasa por el circuito una cantidad de carga eléctrica dZ y el trabajo realizado *por* el sistema para mantener la corriente es

$$\begin{aligned} đW &= -\mathcal{E}\, dZ \\ &= NA\frac{d\mathcal{B}}{d\tau}\, dZ \\ &= NA\frac{dZ}{d\tau}\, d\mathcal{B} \\ &= NAi\, d\mathcal{B}, \end{aligned}$$

siendo i, igual a $dZ/d\tau$, el valor instantáneo de la intensidad.

La excitación magnética $\mathcal{H}$ debida a la corriente i que circula por un arrollamiento toroidal viene dada por

$$\mathcal{H} = \frac{Ni}{L} = \frac{NAi}{AL} = \frac{NAi}{V},$$

en donde V es el volumen de material magnético. Por consiguiente,

$$NAi = V\mathcal{H}$$

y

$$đW = V\mathcal{H}\, d\mathcal{B}. \tag{3-9}$$

Si M es el *momento magnético total* del material (supuesto isótropo), o *imanación total*, se tiene la relación

$$\mathcal{B} = \mu_0 \mathcal{H} + \mu_0 \frac{M}{V}. \tag{3-10}$$

Por tanto,

$$đW = V\mu_0 \mathcal{H}\, d\mathcal{H} + \mu_0 \mathcal{H}\, dM.$$

Si no existiera material en el interior del arrollamiento toroidal, M sería nula, $\mathcal{B}$ sería igual a $\mathcal{H}$ y

$$đW = V\mu_0 \mathcal{H}\, d\mathcal{H} \qquad \text{(sólo para el vacío).}$$

Este es el trabajo necesario para aumentar el campo magnético en una cantidad $d\mathcal{H}$ en un volumen V de *espacio vacío*. El segundo término, $\mu_0 \mathcal{H}\, dM$, es el trabajo realizado al aumentar en una cantidad dM la imanación del material. En este libro nos ocuparemos sólo de los cambios de temperatura, energía, etc., del material, originados por el trabajo realizado sobre o por el material. En consecuencia, para los propósitos de este libro,

$$\boxed{đW = \mu_0 \mathcal{H}\, dM.} \tag{3-11}$$

Si $\mathcal{H}$ se mide en amperios por metro y M en amperios · metro cuadrado, el trabajo se expresará en julios. Si la imanación varía en cantidad finita desde M_i a M_f, el trabajo será

$$W = \mu_0 \int_{M_i}^{M_f} \mathcal{H}\, dM.$$

Las experiencias en materiales paramagnéticos se realizan de ordinario con muestras en forma de cilindros o elipsoides, en lugar de toroides. En tales casos el campo $\mathcal{H}$ en el interior del material es algo menor que el campo $\mathcal{H}$ generado por la corriente del arrollamiento envolvente a causa del campo inverso (desimanación) debido a los polos magnéticos que se forman sobre las superficies de las muestras. En campos magnéticos longitudinales, el efecto de desimanación puede hacerse despreciable utilizando cilindros cuya longitud sea muy superior a su diámetro, o bien corregirlo de algún modo sencillo. En campos magnéticos transversales debe aplicarse un factor de corrección. Nos limitaremos a toroides o a cilindros largos y delgados en campos longitudinales en la que los campos $\mathcal{H}$ interiores y exteriores sean iguales.

En cualquier caso real, un cambio de imanación se realiza de forma aproximadamente cuasi-estática y, por consiguiente, la expresión del trabajo puede integrarse utilizando una ecuación de estado.

3.12. RESUMEN

La Tabla 3.1 resume las expresiones del trabajo correspondientes a varios sistemas simples. Debe observarse que cada expresión del trabajo es el producto de una magnitud intensiva por una magnitud extensiva; en consecuencia, *el trabajo es una magnitud extensiva.*

Hemos visto que representando una cualquiera de las coordenadas intensivas en función de su correspondiente coordenada extensiva se obtiene un diagrama de trabajo. Por tanto, hay tantos diagramas de trabajo como sistemas. A veces es conveniente, para generalizar, formular un diagrama de trabajo que no se refiera a un sistema en particular, sino que represente el comportamiento de cualquier sistema. Si designamos las magnitudes intensivas P, $\mathcal{J}$, $\mathcal{S}$, $\mathcal{E}$, E y $\mathcal{H}$ como *fuerzas generalizadas* y sus correspondientes magnitudes extensivas V, L, A, Z, Π y M *como desplazamientos generalizados*, podemos representar el trabajo realizado por un sistema simple cualquiera en un *diagrama de trabajo generalizado* dibujando la fuerza generalizada Y en

Tabla 3.1. Trabajo en los sistemas simples

Sistema simple	Magnitud intensiva (fuerza generalizada)	Magnitud extensiva (desplazamiento generalizado)	Trabajo, J
Sistema hidrostático	P, en Pa	V, en m^3	$-P\,dV$
Alambre	$\mathcal{J}$, en N	L, en m	$\mathcal{J}\,dL$
Lámina superficial	$\mathcal{S}$, en N/m	A, en m^2	$\mathcal{S}\,dA$
Pila reversible	$\mathcal{E}$, en V	Z, en C	$\mathcal{E}\,dZ$
Sólido dieléctrico	E, en V/m	Π, en C · m	$E\,d\Pi$
Sólido magnético	$\mathcal{H}$, en A/m	M, en A · m^2	$\mu_0\mathcal{H}\,dM$

función del desplazamiento generalizado X. Las conclusiones basadas en un diagrama de este tipo serán válidas para cualquier sistema simple.

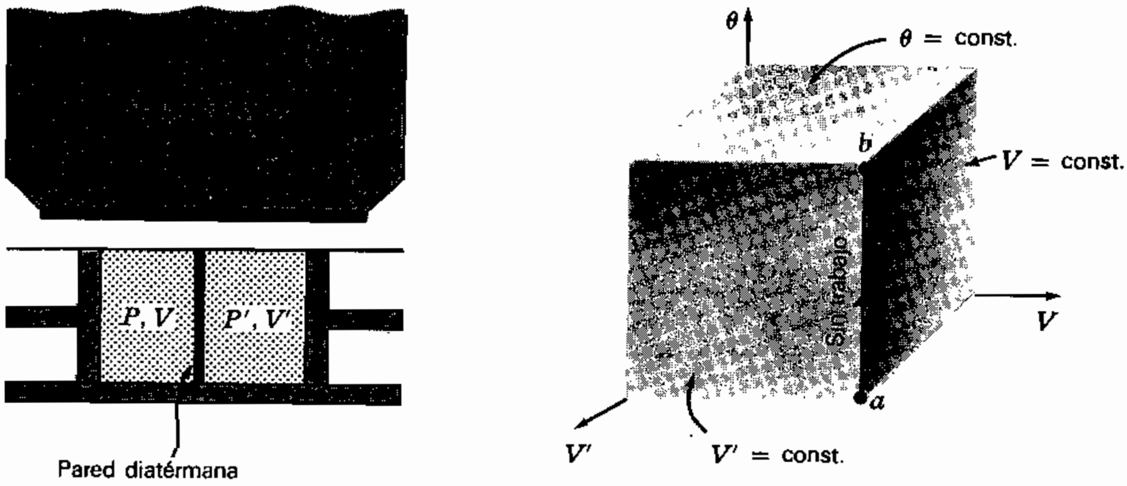
3.13. SISTEMAS COMPUESTOS

Hasta aquí hemos tratado exclusivamente de sistemas simples, cuyos estados de equilibrio se describen mediante tres coordenadas termodinámicas, una de las cuales siempre es la temperatura. En cada caso se vio la existencia de una ecuación de estado, de modo que sólo dos de las coordenadas son independientes. Sin embargo, los principios de la termodinámica, que se desarrollarán en los próximos capítulos, deben aplicarse a cualquier sistema por complicado que sea; es decir, a sistemas con más de tres coordenadas y más de una ecuación de estado.

Consideremos el sistema compuesto representado esquemáticamente en la Figura 3.8*a* con dos sistemas hidrostáticos simples y distintos separados por una pared diatérmana, que asegura que ambas partes tienen la misma temperatura. Hay cinco coordenadas termodinámicas (P, V, P', V' y θ) y dos ecuaciones de estado, una para cada uno de los sistemas simples. En consecuencia, sólo son independientes tres de las cinco coordenadas. En cualquier pequeño desplazamiento de cada pistón el trabajo es

$$đW = -P\,dV - P'\,dV'.$$

El diagrama más adecuado para resaltar las características de este sistema es un diagrama tridimensional con θ, V y V' representadas en ejes rectangulares, como se indica en la Figura 3.8*b*. Un proceso isotérmico típico sería una curva situada en un plano tal como el designado por $\theta=$const. Una curva situada sobre un plano tal como $V=$const. representaría un proceso en el cual la

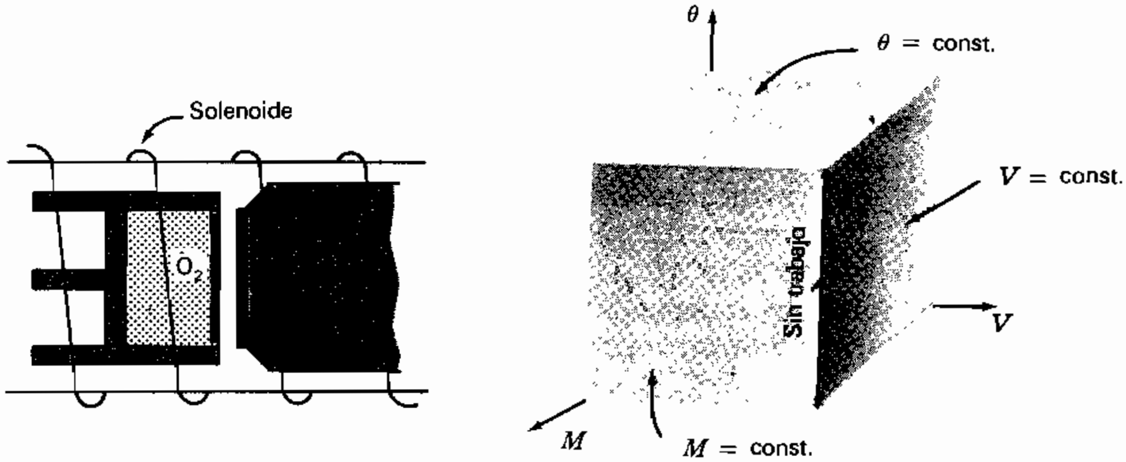


(*a*) (*b*)

Figura 3.8. (*a*) Sistema compuesto cuyas coordenadas son P, V, P', V' y θ. (*b*) Gráfica de las coordenadas independientes θ, V y V'.

parte de la izquierda no realiza trabajo. Los puntos a y b se encuentran situados sobre una recta vertical cuyos puntos se refieren todos a V y V' constantes. Por tanto, la recta ab representa un proceso en el cual el sistema compuesto no realiza trabajo.

No es preciso que dos sistemas simples estén separados espacialmente por una pared diatérmana para que tengan dos ecuaciones de estado y una temperatura común. Consideremos un gas ideal paramagnético, tal como el oxígeno a presiones bajas, representado esquemáticamente en la Figura 3.9*a*. La presión P y el volumen V del oxígeno pueden variarse mediante un



(*a*) (*b*)

3-3.

Figura 3.9. (*a*) Sistema compuesto cuyas coordenadas son P, V, $\mathcal{H}$, M y θ. (*b*) Gráfica de las coordenadas independientes θ, V y M.

sistema cilindro-pistón, y todo ello está inmerso en un campo magnético cuya intensidad $\mathcal{H}$ puede cambiarse modificando la corriente que circula por el solenoide envolvente. El gas se mantiene a la temperatura θ. Las coordenadas son P, V, $\mathcal{H}$, M y θ, de las cuales sólo tres son independientes, ya que hay dos ecuaciones de estado: la ecuación del gas ideal $PV=nR\theta$ y la ecuación de Curie $M/\mathcal{H}=C'_C/\theta$. Dado que el trabajo realizado en cualquier proceso infinitesimal es

$$đW = -P\,dV + \mu_0 \mathcal{H}\,dM,$$

las coordenadas independientes más adecuadas son θ, V y M, que se han representado en ejes rectangulares en la Figura 3.9*b*. Cualquier recta vertical representaría un proceso en el que no se realiza trabajo.

Posteriormente, tendremos ocasión de referirnos a un sistema general de cinco coordenadas, Y, X, Y', X' y θ, y cuyo trabajo es

$$đW = Y\,dX + Y'\,dX'.$$

Para este sistema las coordenadas más adecuadas son θ, X y X'.

PROBLEMAS

3.1. Un recipiente metálico de paredes delgadas y volumen V_B contiene un gas a alta presión. Unido al recipiente hay un tubo capilar con una válvula. Al abrir ligeramente la válvula, el gas escapa lentamente hacia un cilindro, provisto de un pistón sin rozamiento y hermético, en el que la presión permanece constante e igual a la presión atmosférica P_0.

(*a*) Demostrar que, después de haberse escapado todo el gas posible, se ha realizado un trabajo

$$W = -P_0(V_0 - V_B),$$

siendo V_0 el volumen del gas a la presión y temperatura atmosféricas.

(*b*) ¿Cuánto trabajo se hubiera realizado si el gas hubiese salido directamente a la atmósfera?

3.2. Calcular el trabajo realizado por un mol de gas durante una expansión isotérmica cuasi-estática desde un volumen inicial v_i hasta un volumen final v_f, si la ecuación de estado es:

(*a*) $$P(v - b) = R\theta \qquad (R,\ b = \text{const.}).$$

(*b*) $$Pv = R\theta\left(1 - \frac{B}{v}\right) \qquad [R = \text{const.};\ B = f(\theta)].$$

3.3. Durante una expansión adiabática cuasi-estática de un gas ideal, la presión en cualquier momento viene dada por la eeuación

$$PV^{\gamma} = K,$$

siendo γ y K eonstantes. Demostrar que el trabajo realizado en la expansión desde el estado (P_i, V_i) al estado (P_f, V_f) es

$$W = -\frac{P_i V_i - P_f V_f}{\gamma - 1}.$$