CAPITULO

SIETE

REVERSIBILIDAD Y ESCALA KELVIN DE TEMPERATURA

7.1. REVERSIBILIDAD E IRREVERSIBILIDAD

En termodinámica, el trabajo es un concepto macroscópico. La realización de trabajo siempre puede describirse en términos de elevación o descenso de un objeto o del alargamiento o acortamiento de un resorte, es decir, por el funcionamiento de un dispositivo que sirve para aumentar o disminuir la energía potencial de un sistema mecánico. Imaginemos, para simplificar, un objeto suspendido acoplado mediante poleas adecuadas a un sistema, de modo que cualquier trabajo realizado por o sobre el sistema pueda describirse en términos de la elevación o descenso del objeto. Supongamos, además, que existe una serie de fuentes que pueden ponerse en contacto con el sistema y que cualquier paso de calor hacia o desde el sistema puede describirse en función de dichas fuentes. Consideremos al objeto suspendido y a la serie de fuentes como el *entorno inmediato* del sistema. Por tanto, el entorno inmediato lo constituyen aquellas partes del entorno que interaccionan *directamente* con el sistema. Otros dispositivos mecánicos y fuentes que sean accesibles y que *puedan* interaccionar con el sistema constituirán el *entorno auxiliar* del sistema o, utilizando una expresión más adecuada, el *resto del universo*. La palabra «universo» se utiliza aquí en un sentido técnico muy restringido, sin implicaciones cósmicas ni celestes. El universo significa simplemente una porción finita del mundo, formada por el sistema y el entorno que puede interaccionar con él.

Imaginemos ahora que tiene lugar un proceso en el que: (1) el sistema pasa de un estado inicial i a un estado final f; (2) el objeto suspendido

desciende una longitud tal que se realizan W unidades de trabajo, y (3) tiene lugar un paso de calor Q desde el sistema a la serie de fuentes. Si al finalizar este proceso el sistema puede recuperar su estado inicial i, el objeto puede ser levantado hasta su nivel anterior y las fuentes reintegrar la misma cantidad de calor Q, sin producirse cambio alguno en ningún otro dispositivo mecánico o fuente del universo, se dice que el proceso inicial es *reversible*. En otras palabras, *un proceso reversible es aquel que tiene lugar de tal modo que, al finalizar el mismo, tanto el sistema como el entorno inmediato pueden recuperar sus estados iniciales sin ocasionar ningún cambio en el resto del universo*. Un proceso que no cumple estos requisitos se dice que es *irreversible*.

Inmediatamente se suscita la cuestión de si los procesos naturales, es decir, los procesos de la naturaleza que nos son familiares, son reversibles o no. Demostraremos que es una consecuencia del segundo principio de la termodinámica el que todos los procesos naturales sean irreversibles. Considerando procesos naturales típicos y examinando las características de dichos procesos que los hacen irreversibles, determinaremos en qué condiciones puede realizarse reversiblemente un proceso.

7.2. IRREVERSIBILIDAD MECANICA EXTERNA

Hay un gran número de procesos que suponen la transformación isotérmica de trabajo mediante un sistema (que permanece invariable) en energía interna de una fuente. En la Figura 7.1 se esquematiza este tipo de procesos, de los que se dan los cinco ejemplos siguientes:

1. Agitación irregular de un líquido viscoso en contacto con una fuente.
2. Detención de la rotación o la vibración de un líquido en contacto con una fuente.
3. Deformación inelástica de un sólido en contacto con una fuente.
4. Paso de corriente eléctrica por una resistencia en contacto con una fuente.
5. Histéresis magnética de un material en contacto con una fuente.

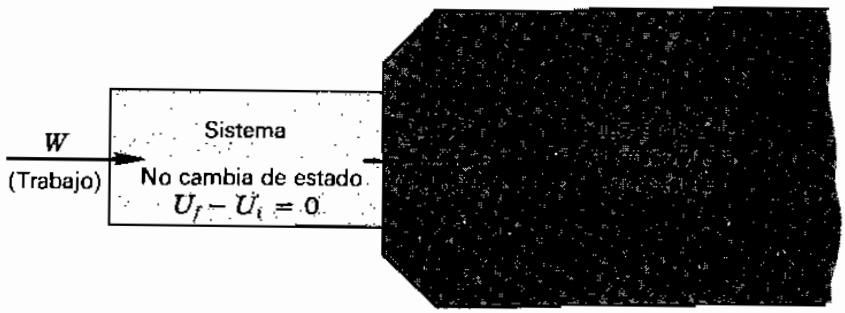

Figura 7.1. Transformación isotérmica de trabajo en energía interna de una fuente, mediante un sistema que permanece invariable.

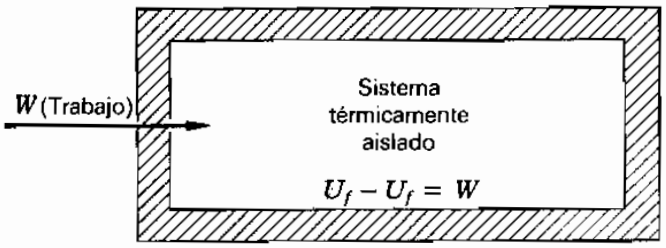

Figura 7.2. Transformación adiabática de trabajo en energía interna de un sistema.

Para devolver el sistema y su entorno inmediato a sus estados iniciales sin producir otros cambios, deberían extraerse Q unidades de calor de la fuente y transformarlas íntegramente en trabajo. Dado que esto contradice el segundo principio (enunciado de Kelvin-Planck), todos los procesos del tipo anterior son irreversibles.

Otro conjunto de procesos suponen la transformación adiabática de trabajo en energía interna de un sistema. En la Figura 7.2 se esquematiza este tipo de procesos, de los cuales se citan cinco ejemplos, análogos a los anteriores:

1. Agitación irregular de un líquido viscoso aislado térmicamente.
2. Detención de la rotación o la vibración de un líquido aislado térmicamente.
3. Deformación inelástica de un sólido aislado térmicamente.
4. Paso de corriente eléctrica por una resistencia aislada térmicamente.
5. Histéresis magnética de un material aislado térmicamente.

Un proceso de este tipo va acompañado de una elevación de la temperatura del sistema de θ_i a θ_f. Para devolver el sistema y su entorno inmediato a sus estados iniciales sin producir otros cambios, debería disminuirse la energía interna del sistema extrayendo $U_f - U_i$ unidades de calor, disminuyendo así la temperatura de θ_f a θ_i, y este calor debería transformarse íntegramente en trabajo. Dado que esto contradice el segundo principio, todos los procesos del tipo anterior son irreversibles.

Se observa que la transformación de trabajo en energía interna, tanto de un sistema como de una fuente, tiene lugar por la acción de fenómenos tales como viscosidad, rozamiento, inelasticidad, resistencia eléctrica e histéresis magnética. Estos efectos se denominan *efectos disipativos*, y se dice que en ellos se disipa trabajo. Los procesos que suponen la disipación de trabajo en energía interna se dice que presentan *irreversibilidad mecánica externa*. Es un hecho de la experiencia cotidiana que los efectos disipativos, especialmente el rozamiento, aparecen siempre en los dispositivos móviles. El rozamiento puede reducirse considerablemente, desde luego, mediante una adecuada lubricación, pero la experiencia enseña que no es posible eliminarlo completamente. Si se consiguiera, un dispositivo móvil podría mantenerse continuamente en funcionamiento, sin contradecir ninguno de los dos principios de la termodinámica. Tal dispositivo se denomina *móvil perpetuo de tercera especie*.

7.3. IRREVERSIBILIDAD MECANICA INTERNA

Los procesos naturales que se citan a continuación, de gran importancia, suponen la transformación de la energía interna de un sistema en energía mecánica y después en energía interna nuevamente:

1. Expansión de un gas ideal contra el vacío (expansión libre).
2. Gas atravesando un tabique poroso (proceso de estrangulación).
3. Chasquido de un alambre tenso después de cortado.
4. Desvanecimiento de una película de jabón después de pinchada.

Demostraremos únicamente la irreversibilidad del primero.

Durante una expansión libre no tienen lugar interacciones y, por tanto, no existe entorno inmediato. El único efecto producido es un cambio de estado de un gas ideal desde un volumen V_i y una temperatura θ hasta un volumen mayor V_f y la misma temperatura θ. Para devolver el gas a su estado inicial debería comprimirse isotérmicamente hasta el volumen V_i. Si la compresión se realiza cuasi-estáticamente y no existiera rozamiento entre el pistón y el cilindro, tendría que hacerse un trabajo W por algún dispositivo mecánico exterior y una cantidad igual de calor debería extraerse de la fuente y transformarse íntegramente en trabajo. Dado que este último paso es imposible, el proceso es irreversible.

En una expansión libre hay, inmediatamente después de abrir la válvula, una transformación de parte de la energía interna en energía cinética de «movimiento de masa» o de «corriente», y luego esta energía cinética se disipa de nuevo en energía interna por efecto de la viscosidad. Análogamente, al cortar un alambre tenso hay primero una transformación de energía interna en energía cinética de movimiento irregular y de vibración, y luego esta energía se disipa de nuevo en energía interna por efecto de la inelasticidad. En todos los procesos, la primera transformación de la energía es el resultado de una inestabilidad mecánica, y la segunda es causada por algún efecto disipativo. Un proceso de este tipo se dice que presenta *irreversibilidad mecánica interna.*

7.4. IRREVERSIBILIDAD TERMICA EXTERNA E INTERNA

Consideremos los siguientes procesos que suponen una transferencia de calor entre un sistema y una fuente en virtud de una diferencia *finita* de temperatura:

1. Conducción o radiación de calor desde un sistema a una fuente más fría.
2. Conducción o radiación de calor mediante un sistema (que permanece invariable) desde una fuente caliente a una fuente más fría.

Para devolver tanto el sistema como su entorno inmediato a sus estados iniciales sin producir otros cambios, una vez realizado un proceso de este

tipo, debería transferirse calor, mediante un dispositivo autoaccionado, desde un cuerpo frío a un cuerpo caliente. Dado que esto contradice el segundo principio (enunciado de Clausius), todos los procesos de este tipo son irreversibles. Se dice que tales procesos presentan *irreversibilidad térmica externa.*

Un proceso que suponga transferencia de calor entre partes del mismo sistema debido a la no uniformidad de temperatura es también, evidentemente, irreversible en virtud del enunciado de Clausius del segundo principio. Tales procesos se dice que presentan *irreversibilidad térmica interna.*

7.5. IRREVERSIBILIDAD QUIMICA

Algunos de los más interesantes procesos naturales implican un cambio espontáneo de estructura interna, composición química, densidad, forma cristalina, etc. Citamos a continuación algunos ejemplos importantes.

Formación de nuevos constituyentes químicos:
1. Todas las reacciones químicas.

Mezcla de dos sustancias distintas:
2. Difusión de dos gases ideales inertes distintos.
3. Mezcla de alcohol y agua.

Cambios de fase rápidos:
4. Solidificación de un líquido sobreenfriado.
5. Condensación de un vapor sobresaturado.

Transporte de materia entre fases en contacto:
6. Disolución de un sólido en agua.
7. Osmosis.

Tales procesos son, con mucho, los más difíciles de estudiar y han de tratarse, en general, por métodos especiales. Tales métodos constituyen lo que se denomina termodinámica química y se consideran en los Capítulos 14, 15 y 16. Puede demostrarse que la difusión de dos gases ideales inertes distintos es equivalente a dos expansiones libres independientes. Dado que una expansión libre es irreversible, se deduce que la difusión es irreversible. El lector deberá aceptar, por ahora, la afirmación de que los procesos mencionados son irreversibles. Los procesos que suponen un cambio espontáneo de estructura química, densidad, fase, etc., se dice que presentan *irreversibilidad química.*

7.6. CONDICIONES PARA LA REVERSIBILIDAD

La mayor parte de los procesos naturales quedan incluidos entre los tipos generales de procesos citados en las secciones anteriores. Los procesos

biológicos, tales como la división celular, el crecimiento de tejidos, etc., no constituyen una excepción. Si se tienen en cuenta todas las interacciones que acompañan a los procesos vitales, tales procesos son irreversibles. Es una consecuencia directa del segundo principio de la termodinámica que *todos los procesos naturales espontáneos son irreversibles.*

Un examen detallado de los distintos tipos de procesos naturales muestra que todos ellos implican una o ambas de las características siguientes:

1. No se satisfacen las condiciones de equilibrio mecánico, térmico o químico, es decir, de equilibrio termodinámico.
2. Se producen efectos disipativos tales como viscosidad, rozamiento, inelasticidad, resistencia eléctrica e histéresis magnética.

Para que un proceso sea reversible *no* debe tener estas características. Si un proceso tiene lugar de modo cuasi-estático, el sistema pasa por estados de equilibrio termodinámico, a los que se puede llegar tanto en un sentido como en el opuesto. Si no existen efectos disipativos, todo el trabajo hecho por el sistema durante la realización de proceso en un sentido puede devolverse al sistema durante el proceso inverso. Por consiguiente, llegamos a la conclusión de que un proceso será reversible si: (1) se realiza de modo cuasi-estático, (2) no va acompañado de efectos disipativos.

Como es imposible satisfacer perfectamente las dos condiciones, es evidente que un proceso reversible es una abstracción ideal, extremadamente útil para cálculos teóricos (como veremos), pero enteramente exento de realidad. En este sentido, la hipótesis de reversibilidad de un proceso, en termodinámica, se asemeja a las hipótesis acerca de cuerdas sin peso, poleas sin rozamiento y masas puntuales que, tan a menudo, se hacen en mecánica.

Una fuente de calor se definió como un cuerpo de masa muy grande capaz de absorber o ceder una cantidad ilimitada de calor sin experimentar cambios apreciables en sus coordenadas termodinámicas. Los cambios originados son tan lentos y pequeños que no se producen efectos disipativos. *Por tanto, cuando entra o sale calor de una fuente, los cambios que tienen lugar en ella son los mismos que se producirían si se transfiriese igual cantidad de calor reversiblemente.*

En el laboratorio es posible acercarse a las condiciones necesarias para la realización de procesos reversibles. Por ejemplo, si se encierra un gas en un cilindro provisto de un pistón bien lubricado y se le deja expandirse muy lentamente contra una fuerza provocada por un objeto suspendido de una polea sin rozamiento o por resorte elástico, el gas experimenta un proceso aproximadamente reversible. Análogas consideraciones se aplican a un alambre y a una lámina superficial.

El paso reversible de electricidad por una pila eléctrica puede imaginarse como sigue. Supongamos que a un motor cuyo devanado tiene una resistencia despreciable se le hace girar hasta que su fuerza contraelectromotriz es solo ligeramente distinta de la fem de la pila. Supongamos, además, que el motor se encuentra acoplado ya sea a un objeto suspendido de una

polea sin rozamiento o a un resorte elástico. Si ni la propia pila ni los cables de conexión al motor tienen resistencia eléctrica apreciable, el paso de electricidad será reversible.

Con el fin de llegar a conclusiones concernientes a los estados de equilibrio de sistemas termodinámicos es necesario, frecuentemente, acudir a algún tipo de proceso en el cual el sistema pase por estos estados. Suponer solamente que el proceso es cuasi-estático a menudo no es suficiente, pues si existen efectos disipativos puede haber transferencia de calor o cambios de energía interna en sistemas próximos (envolturas, recipientes, entorno) que limiten la validez del razonamiento. Al objeto de asegurar que *sólo* se consideran estados de equilibrio del sistema —sin tener en cuenta el efecto del trabajo disipado en el propio sistema o en algún otro cuerpo próximo—, es útil introducir el concepto de *proceso reversible*, aunque esta hipótesis parezca, a veces, un tanto excesiva.

7.7. EXISTENCIA DE SUPERFICIES ADIABATICAS REVERSIBLES

Hasta este punto la única consecuencia deducida del segundo principio de la termodinámica es la irreversibilidad de los procesos naturales espontáneos. Para desarrollar consecuencias adicionales ha sido habitual seguir uno u otro de los dos caminos siguientes: el método técnico, debido a Carnot, Kelvin y Clausius; y el método axiomático, debido al matemático griego C. Caratheodory*. El método técnico se basa en la formulación Kelvin-Planck del segundo principio o, en su equivalente, el enunciado de Clausius. Se comienza por definir un ciclo reversible particularmente sencillo, el *ciclo de Carnot*, para demostrar después que un motor que funciona según este ciclo entre fuentes a dos temperaturas distintas tiene mayor rendimiento que cualquier otro que funcione entre las dos mismas fuentes. Después de probar que todos los motores de Carnot que funcionan entre las mismas fuentes tienen igual rendimiento, independientemente de la sustancia que experimenta el ciclo, se define la escala Kelvin de temperatura de forma que sea independiente de las propiedades de cualquier tipo particular de termómetro. Entonces se deduce un teorema, llamado el *teorema de Clausius*, y, a partir de él, la existencia de la función entropía. El método técnico de desarrollar las consecuencias de los enunciados del segundo principio debidos a Kelvin-Planck o Clausius es riguroso y general. Si se trata de diseñar y construir motores y frigoríficos, es esencial utilizar principios que sean válidos independientemente de la naturaleza de las sustancias implicadas. Sin embargo, si se está interesado en el comportamiento de los sistemas, sus coordenadas, sus ecuaciones de estado, sus propiedades, sus procesos, etc., *prescindiendo* de su utilización en los cilindros de motores y frigoríficos, entonces resulta conveniente adoptar

* C. Caratheodory, *Math. Ann.*, **67**:355 (1909) (en Alemania).

un método más íntimamente asociado con las coordenadas y ecuaciones de los sistemas reales.

En la primera década del siglo XX, para reemplazar a los enunciados del segundo principio debidos a Kelvin-Planck y Clausius, Caratheodory introdujo este postulado: *En la proximidad (por inmediata que sea) de todo estado de equilibrio de un sistema con un número cualquiera de coordenadas termodinámicas, existen estados que no pueden alcanzarse (son inaccesibles) mediante procesos adiabáticos reversibles.* Demostró cómo deducir de este postulado la escala Kelvin de temperatura y todas las otras consecuencias del método técnico. Físicos como Born, Ehrenfest y Landé reconocieron la importancia del trabajo de Caratheodory, pero, dado que las matemáticas necesarias para trabajar con su postulado presentaban más dificultades que los sencillos razonamientos en los que intervenían las energías producidas y recibidas por motores y frigoríficos, otros físicos tardaron más en adoptar sus métodos. Recientemente, el aparato matemático del método de Caratheodory se ha simplificado considerablemente, gracias a los trabajos de Pippard, Turner, Landsberg y Sears*, y ahora parece que *es posible prescindir por completo del propio postulado.* Todas las consecuencias del postulado de Caratheodory se deducen directamente del enunciado Kelvin-Planck del segundo principio.

Consideremos, primeramente, un sistema simple. Se ha puesto de manifiesto que $đW$ y $đQ$ son diferenciales inexactas; *no* existen funciones W y Q que representen, respectivamente, el trabajo y el calor de un cuerpo. Cuando un sistema puede describirse mediante tres coordenadas termodinámicas, es decir, una temperatura t (en cualquier escala), un desplazamiento generalizado X y una fuerza generalizada Y, el primer principio puede escribirse

$$đQ = dU - Y\,dX.$$

Solamente dos de las coordenadas termodinámicas son independientes si se conoce la ecuación de estado.

Considerando U como función de t y X, se obtiene

$$đQ = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_X dt + \left[-Y + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_t\right] dX,$$

siendo $(\partial U/\partial t)_X$, Y, y $(\partial U/\partial X)_t$ funciones conocidas de t y X. Para este sistema un proceso adiabático reversible viene representado por la ecuación

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_x dt + \left[-Y + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_t\right] dX = 0 \qquad (7\text{-}1)$$

* A. B. Pippard, *Elements of Classical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Nueva York, 1957, pág. 38; L. A. Turner, *Am. J. Phys.*, **28**:781 (1960); P. T. Landsberg, *Nature*, **201**:485 (1964); F. W. Sears, *Am. J. Phys.*, **31**:747 (1963).

Resolviéndola para dt/dX, se obtiene

$$\left(\frac{dt}{dX}\right)_{ad} = \frac{Y - (\partial U/\partial X)_t}{(\partial U/\partial t)_X}.$$

El miembro de la derecha se conoce en función de t y X y, por consiguiente, se conoce en todos los puntos la derivada dt/dX que representa la pendiente de una adiabática en un diagrama tX. La Ecuación (7-1) tiene, por consiguiente, una solución constituida por una familia de curvas, y la curva que pasa por un punto cualquiera puede escribirse de la forma

$$\sigma(t, X) = \text{const.}$$

Asignando distintos valores a la constante se obtiene un conjunto de curvas. *La existencia de la familia de curvas $\sigma(t, X)=const.$, que representa procesos adiabáticos reversibles, se deduce del hecho de existir sólo dos coordenadas independientes que se utilizan para describir un sistema que obedece al primer principio de la termodinámica.*

Si para describir un sistema se precisan tres o más coordenadas independientes, la situación es totalmente distinta. Es *necesario* el segundo principio de la termodinámica para poder deducir que: *Todos los procesos adiabáticos reversibles que parten de un estado inicial cualquiera, se encuentran sobre una misma superficie, y las adiabáticas reversibles que parten de otros estados iniciales determinan una familia de superficies que no se cortan.*

Consideremos un sistema descrito mediante cinco coordenadas termodinámicas: la temperatura empírica t, medida en *cualquier* escala; dos fuerzas generalizadas Y e Y', y los dos desplazamientos generalizados correspondientes X y X'. Para tal sistema el primer principio para un proceso reversible es:

$$đQ = dU - Y\,dX - Y'\,dX',$$

y debido a la existencia de dos ecuaciones de estado, sólo tres de las coordenadas son independientes. En primer lugar, elijamos como tales coordenadas U, X y X'. Se escoge un sistema de tres variables independientes por dos razones: (1) nos permite utilizar gráficas tridimensionales sencillas, (2) todas las conclusiones relativas a las propiedades matemáticas de la diferencial $đQ$ se cumplirán igualmente para todos los sistemas con *más o menos* de tres variables independientes.

En la Figura 7.3 se han representado las tres variables independientes U, X y X' sobre tres ejes rectangulares, indicándose un estado de equilibrio i elegido arbitrariamente. Sea f_1 un estado de equilibrio que el sistema puede alcanzar mediante un proceso adiabático reversible. Tracemos por f_1 una recta vertical, para la cual los valores de X y X' son constantes en cada punto. Sea f_2 cualquier otro estado de equilibrio sobre esta vertical. Demostremos ahora que *los dos estados f_1 y f_2 no pueden alcanzarse mediante procesos adiabáticos reversibles* a partir de i. Supongamos que le *es* posible al

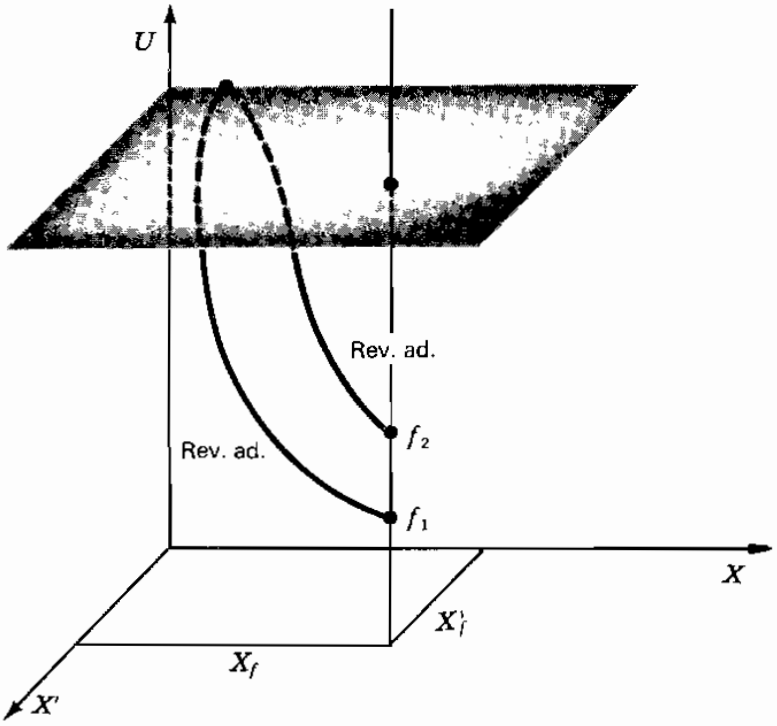

Figura 7.3. Los dos estados f_1 y f_2, situados sobre una recta de X y X' constantes, *no pueden* alcanzarse mediante procesos adiabáticos reversibles que parten de i.

sistema seguir cualquiera de las dos trayectorias adiabáticas reversibles $i \rightarrow f_1$ o $i \rightarrow f_2$. Partiendo de i, hagamos que el sistema evolucione hasta f_1, después hasta f_2 y luego regrese a i a lo largo de $f_2 \rightarrow i$ que, por ser una trayectoria reversible, puede recorrerse en uno u otro sentido. Dado que f_2 se encuentra por encima de f_1, el sistema experimenta un *aumento* de energía a X y X' constantes, proceso durante el cual no se realiza trabajo. Del primer principio se deduce que en el proceso $f_1 \rightarrow f_2$ *ha de absorberse un calor* Q. Sin embargo, en los procesos adiabáticos reversibles no se transmite calor, aunque *se realiza un trabajo* W. En el ciclo completo $if_1 f_2 i$ no hay cambio de energía y, por tanto, $Q = W$. El sistema ha realizado un ciclo cuyo único efecto es la absorción de calor y su conversión íntegra en trabajo. Puesto que ello contradice el enunciado de Kelvin-Planck del segundo principio, se deduce *que los dos estados* f_1 *y* f_2 no pueden alcanzarse mediante procesos adiabáticos reversibles. *A partir de* i, *mediante un proceso adiabático reversible, únicamente es posible alcanzar un punto de la recta de* X *y* X' *constantes.*

Para una recta diferente (distintos X_f y X'_f) existiría otro punto único accesible desde i mediante un proceso adiabático reversible, etc. En la Figura 7.4 se han representado algunos de estos puntos f_1, f_2, etc. *El lugar geométrico de todos los puntos accesibles dede* i, *mediante procesos adiabáticos reversibles, es un espacio de dos dimensiones; en otras palabras, estos puntos se encuentran sobre una superficie de dos dimensiones.* Si el sistema se describiera con ayuda

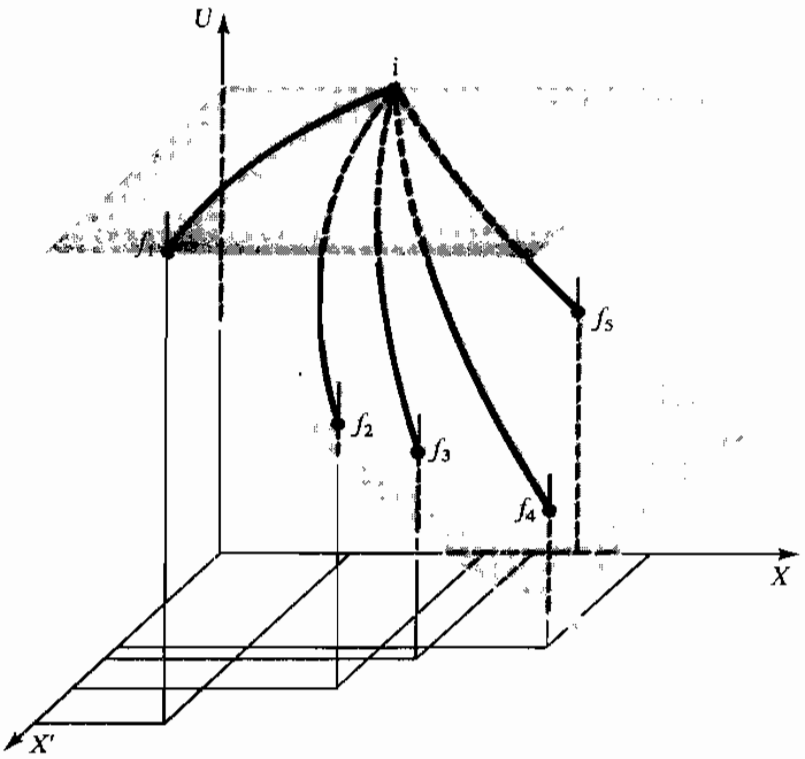

Figura 7.4. Todos los estados que pueden alcanzarse mediante procesos adiabáticos reversibles que parten de i se encuentran sobre una superficie.

de cuatro coordenadas independientes, los estados accesibles desde cualquier estado dado de equilibrio i, mediante procesos adiabáticos reversibles, se encontrarían sobre una hipersuperficie tridimensional, y así sucesivamente.

En lo sucesivo, es más conveniente escoger como una de las coordenadas independientes la temperatura empírica t en lugar de la energía U. Puesto que para un i dado se ha demostrado que existe una superficie adiabática reversible en un espacio UXX', también existirá tal superficie en un espacio tXX', aunque su forma puede ser muy distinta.

Con un sistema de tres coordenadas independientes t, X y X', la superficie adiabática reversible que comprende todos los estados de equilibrio que son accesibles a partir de i mediante procesos adiabáticos reversibles puede expresarse por la ecuación

$$\sigma(t, X, X') = \text{const.}, \tag{7-2}$$

en donde σ representa cierta función todavía indeterminada. Las superficies correspondientes a otros estados iniciales estarían representadas por diferentes valores de la constante.

Las superficies adiabáticas reversibles no pueden cortarse, pues si lo hicieran sería posible, como indica la Figura 7.5, pasar, a lo largo de la curva

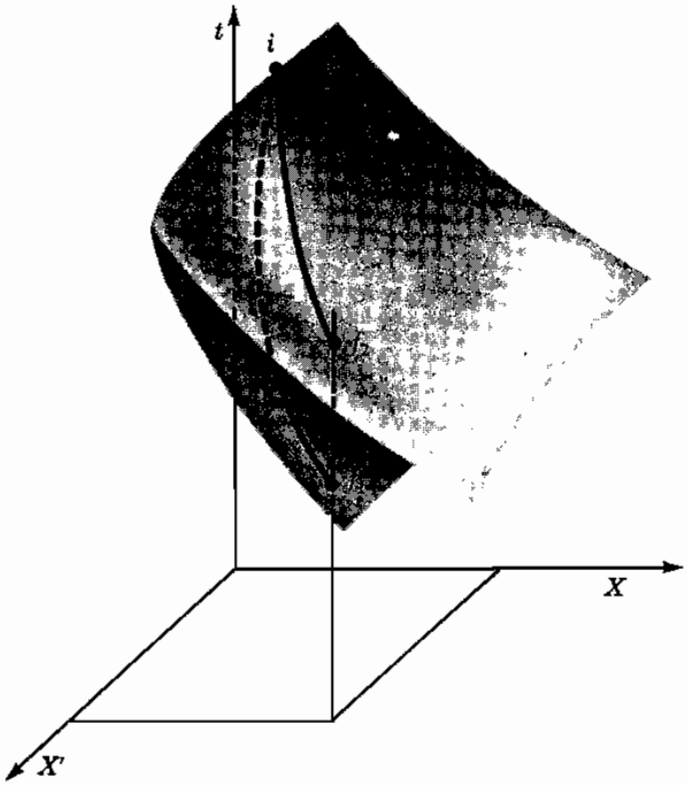

Figura 7.5. Si dos superficies adiabáticas reversibles pudieran cortarse, al realizar el ciclo if_1f_2i sería posible vulnerar el segundo principio.

de intersección, desde un estado inicial i de equilibrio a dos estados finales diferentes f_1 y f_2, con iguales X_f y X_f', y siguiendo trayectorias adiabáticas reversibles, lo cual hemos demostrado que es imposible.

7.8. INTEGRABILIDAD DE $đQ$

Consideremos un sistema cuyas coordenadas son la temperatura empírica t, dos fuerzas generalizadas Y e Y' y dos desplazamientos X y X'. El primer principio para un proceso reversible viene expresado mediante la ecuación

$$đQ = dU - Y\,dX - Y'\,dX', \tag{7-3}$$

en donde U, Y e Y' son funciones de t, X y X'. Dado que el espacio t, X, X' se subdivide en una familia de superficies adiabáticas reversibles que no se cortan,

$$\sigma(t, X, X') = \text{const.},$$

pudiendo tomar la constante distintos valores. Cualquier punto de este espacio puede determinarse especificando el valor de σ junto con X y X', de

forma que la función energía interna U puede considerarse como función de σ, X y X'. Entonces

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{X, X'} d\sigma + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_{\sigma, X'} dX + \left(\frac{\partial U}{\partial X'}\right)_{\sigma, X} dX',$$

y

$$đQ = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{X, X'} d\sigma + \left[-Y + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_{\sigma, X'}\right] dX + \left[-Y' + \left(\frac{\partial U}{\partial X'}\right)_{\sigma, X}\right] dX'. \tag{7-4}$$

Puesto que las coordenadas σ, X y X' son variables independientes, esta ecuación ha de cumplirse para todos los valores de $d\sigma$, dX y dX'. Supongamos que dos de las diferenciales, $d\sigma$ y dX, son nulas, y que no lo es dX'. El requisito de que $d\sigma = 0$ ($\sigma = \text{const.}$) es la condición para la existencia de un proceso adiabático reversible en el cual $đQ = 0$ y, por consiguiente, el coeficiente de dX' deberá anularse. Alternativamente, si anulamos $d\sigma$ y dX' entonces, por idéntico razonamiento, deberá anularse el coeficiente de dX. Por consiguiente, se deduce que para que las coordenadas σ, X y X' sean independientes, y también para que $đQ$ sea nula siempre que lo sea $d\sigma$, la ecuación que da $đQ$ ha de ser de la forma

$$đQ = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{X, X'} d\sigma. \tag{7-5}$$

Si *definimos* una función λ por la ecuación

$$\lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{X, X'}, \tag{7-6}$$

obtenemos

$$\boxed{đQ = \lambda\, d\sigma.} \tag{7-7}$$

De acuerdo con su definición, dada por la Ecuación (7-6), λ es función de σ, X y X'. Sin embargo, al ser σ función de t, X y X', podemos imaginar que se elimina X', resultando que X es función de t, σ y X.

De la Ecuación (7-7) se deduce que $1/\lambda$ es un factor integrante, tal que al multiplicar $đQ$ por $1/\lambda$ el resultado es una diferencial exacta $d\sigma$. Ahora bien, una expresión infinitesimal del tipo

$$P\,dx + Q\,dy + R\,dz + \cdots,$$

llamada *forma diferencial lineal* o *expresión pfaffiana*, cuando contiene tres o más variables independientes, *no* admite, en general, un factor integrante. *Es*

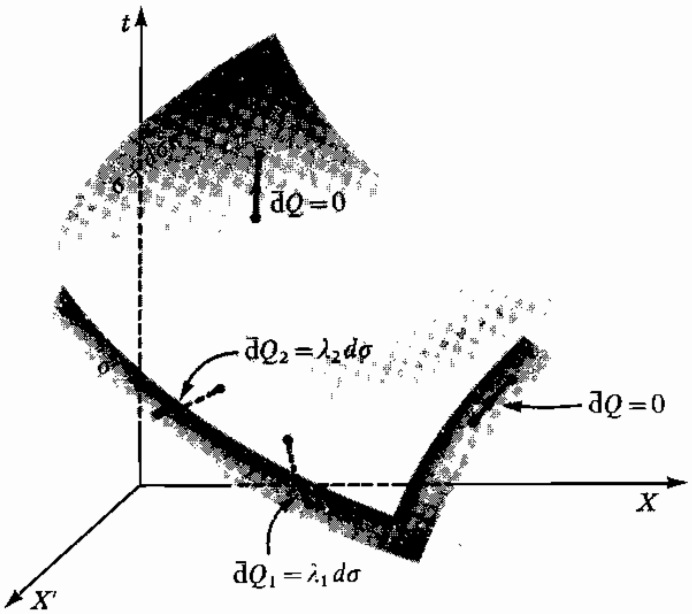

Figura 7.6. Dos superficies adiabáticas reversibles, infinitamente próximas. Cuando el proceso queda representado por una curva que une ambas superficies, se transfiere el calor.

únicamente en virtud del segundo principio que la forma diferencial đQ, *referida a un sistema físico con un número cualquiera de coordenadas independientes, posee un factor integrante.*

En la Figura 7.6 se representan dos superficies adiabáticas reversibles infinitamente próximas. Una de ellas se caracteriza por un valor constante de la función σ, y la otra por un valor ligeramente distinto $\sigma + d\sigma$. Para todo proceso representado por una curva *sobre* cualquiera de las dos superficies đ$Q = 0$. Sin embargo, en un proceso reversible, representado por una curva que *une* las dos superficies, se transmite el calor đ$Q = \lambda\, d\sigma$. Todas las curvas que unen las dos superficies representan procesos con el mismo valor de $d\sigma$, *pero con valores distintos de* λ.

7.9. SIGNIFICADO FISICO DE λ

Los diversos procesos infinitesimales que pueden elegirse para unir las dos superficies adiabáticas reversibles próximas, indicadas en la Figura 7.6, suponen la misma variación de σ, pero tienen lugar a diferentes valores de λ, pues λ es función de t, σ y X. Para hallar la dependencia de λ respecto de la temperatura, volvamos al concepto fundamental de temperatura como aquella propiedad de un sistema que determina el equilibrio térmico entre él y otro sistema. Consideremos, por consiguiente, dos sistemas, cada uno de ellos con tres coordenadas independientes (para mayor generalización matemática), en contacto a través de una pared diatérmana, como se indica esquemáticamente en la Figura 7.7. Ambos sistemas, que se suponen en todo instante en equilibrio térmico, tienen una misma temperatura t, y en conjunto constituyen un sistema compuesto con cinco coordenadas independientes.

1. *Sistema principal.* Las tres coordenadas independientes son t, X y X', y las superficies adiabáticas reversibles quedan especificadas por los distintos valores de la función σ, de t, X y X'. Cuando se transfiere el calor $đQ$, la variación de σ es $d\sigma$ y $đQ = \lambda\, d\sigma$, siendo λ una función de t, σ y X.
2. *Sistemas de referencia*.* Las tres coordenadas independientes son t, $\hat{X}$ y $\hat{X}'$, y las superficies adiabáticas reversibles quedan especificadas por los distintos valores de la función $\hat{\sigma}$ de t, $\hat{X}$ y $\hat{X}'$. Cuando se transfiere el calor $đ\hat{Q}$, la variación de $\hat{\sigma}$ es $d\hat{\sigma}$ y $đ\hat{Q} = \hat{\lambda}\, d\hat{\sigma}$, siendo $\hat{\lambda}$ una función de t, $\hat{\sigma}$ y $\hat{X}$.
3. *Sistema compuesto.* Las cinco coordenadas independientes son t, X, X', $\hat{X}$ y $\hat{X}'$, y las hipersuperficies adiabáticas reversibles quedan especificadas por los distintos valores de la función $\boldsymbol{\sigma}$ de estas variables independientes.

Utilizando la ecuación de σ para el sistema principal, podemos expresar X' en función de t, σ y X. Análogamente, utilizando la ecuación de $\hat{\sigma}$ para el sistema de referencia, $\hat{X}'$ puede ponerse en función de t, $\hat{\sigma}$ y $\hat{X}$. En consecuencia, es posible eliminar las magnitudes apostrofadas X' y $\hat{X}'$ en la expresión de $\boldsymbol{\sigma}$ para el sistema compuesto y considerar $\boldsymbol{\sigma}$ como función de t, σ, $\hat{\sigma}$, X y $\hat{X}$. Para un proceso infinitesimal entre dos hipersuperficies

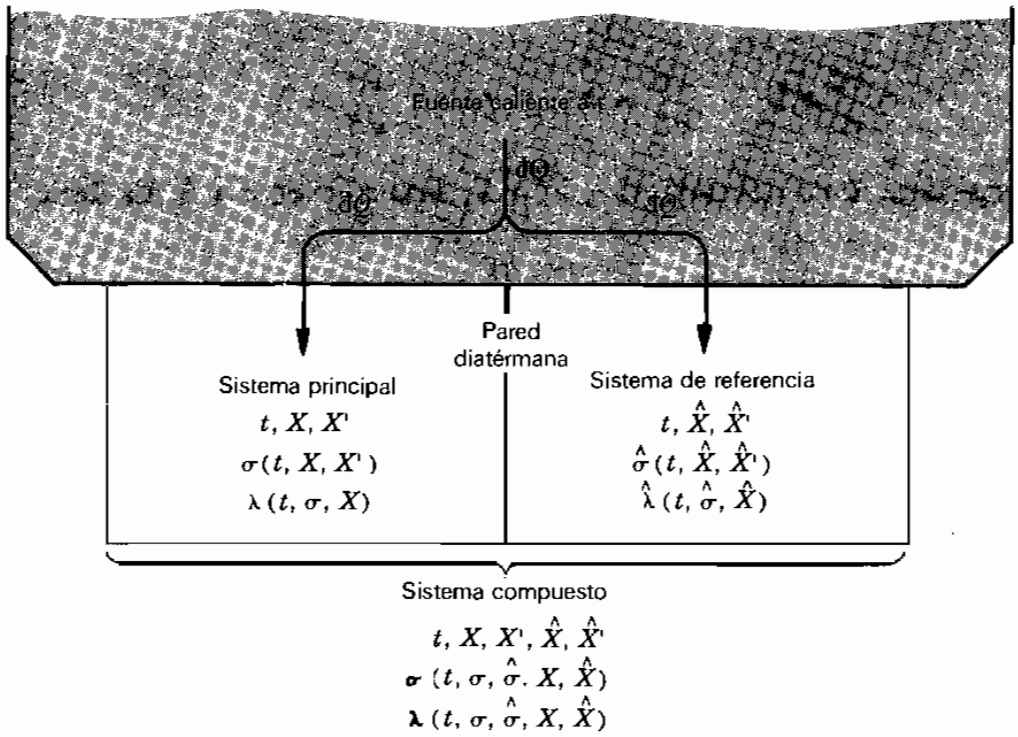

Figura 7.7. Dos sistemas en equilibrio térmico constituyen un sistema compuesto que recibe calor de una fuente.

* La señal diacrítica o el acento en los símbolos del sistema de referencia se denomina acento circunflejo.

adiabáticas reversibles próximas, especificadas por $\boldsymbol{\sigma}$ y $\boldsymbol{\sigma} + d\boldsymbol{\sigma}$, el calor transferido es $đ\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{\lambda}\, d\boldsymbol{\sigma}$, siendo $\boldsymbol{\lambda}$ también una función de t, σ, $\hat{\sigma}$, X y $\hat{X}$. Se tiene

$$d\boldsymbol{\sigma} = \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}}{\partial t}\, dt + \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}}{\partial \sigma}\, d\sigma + \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}}{\partial \hat{\sigma}}\, d\hat{\sigma} + \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}}{\partial X}\, dX + \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}}{\partial \hat{X}}\, d\hat{X}. \tag{7-8}$$

Supongamos ahora que, en un proceso reversible, hay una transferencia de calor $đ\boldsymbol{Q}$ entre el sistema compuesto y una fuente externa, como muestra la Figura 7.7, transfiriéndose los valores $đQ$ y $đ\hat{Q}$ a los sistemas principal y de referencia, respectivamente. Entonces

$$đ\boldsymbol{Q} = đQ + đ\hat{Q},$$

y

$$\boldsymbol{\lambda}\, d\boldsymbol{\sigma} = \lambda\, d\sigma + \hat{\lambda}\, d\hat{\sigma},$$

o sea,

$$d\boldsymbol{\sigma} = \frac{\lambda}{\boldsymbol{\lambda}}\, d\sigma + \frac{\hat{\lambda}}{\boldsymbol{\lambda}}\, d\hat{\sigma}. \tag{7-9}$$

Comparando las dos expresiones para $d\boldsymbol{\sigma}$ dadas por las Ecuaciones (7-8) y (7-9), obtenemos

$$\frac{\partial \boldsymbol{\sigma}}{\partial t} = 0, \qquad \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}}{\partial X} = 0, \qquad \text{y} \qquad \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}}{\partial X} = 0;$$

por consiguiente, $\boldsymbol{\sigma}$ *no* depende de t, X o $\hat{X}$, sino sólo de σ y $\hat{\sigma}$. Es decir,

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}(\sigma, \hat{\sigma}). \tag{7-10}$$

Comparando de nuevo las dos expresiones para $d\boldsymbol{\sigma}$, vemos que

$$\frac{\lambda}{\boldsymbol{\lambda}} = \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}}{\partial \sigma} \qquad \text{y} \qquad \frac{\hat{\lambda}}{\boldsymbol{\lambda}} = \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}}{\partial \hat{\sigma}}; \tag{7-11}$$

por consiguiente, las dos razones $\lambda/\boldsymbol{\lambda}$ y $\hat{\lambda}/\boldsymbol{\lambda}$ también son independientes de t, X y $\hat{X}$. Estas dos razones dependen sólo de las σ; pero cada λ *por separado ha de depender también de la temperatura.* [Por ejemplo, si λ dependiese sólo de σ y de nada más, entonces, dado que $đQ = \lambda\, d\sigma$, $đQ$ sería igual a $f(\sigma)\, d\sigma$, ¡que es una diferencial exacta!] Por consiguiente, para que cada λ dependa de la temperatura y, al mismo tiempo, para que las razones de las λ dependan sólo de las σ, dichas λ *deben* tener la siguiente estructura:

$$\begin{aligned} \lambda &= \phi(t) f(\sigma), \\ \hat{\lambda} &= \phi(t) \hat{f}(\hat{\sigma}), \\ \boldsymbol{\lambda} &= \phi(t) g(\sigma, \hat{\sigma}), \end{aligned} \tag{7-12}$$

siendo $\phi(t)$ una función arbitraria de la temperatura empírica t. (La magnitud λ no puede contener a X ni $\hat{\lambda}$ puede contener a $\hat{X}$, ya que $\lambda/\boldsymbol{\lambda}$ y $\hat{\lambda}/\boldsymbol{\lambda}$ deben ser únicamente funciones de las σ.)

Refiriéndonos ahora solamente a nuestro sistema principal como representativo de cualquier sistema con un número arbitrario de coordenadas independientes, tenemos, según la primera de las Ecuaciones (7-12),

$$\boxed{đQ = \phi(t) f(\sigma)\, d\sigma.} \tag{7-13}$$

Dado que $f(\sigma)\, d\sigma$ es una diferencial exacta, la magnitud $1/\phi(t)$ *es un factor integrante para* $đQ$. Constituye una circunstancia singular no sólo que exista un factor integrante para la $đQ$ de cualquier sistema, sino que *este factor integrante sea función únicamente de la temperatura, y la* misma *función para todos los sistemas.* Este carácter universal de $\phi(t)$ nos permite definir una *temperatura absoluta.*

Naturalmente, es interesante el hecho de que un sistema de *dos* variables independientes tenga un $đQ$ que admita siempre un factor integrante independientemente del segundo principio; pero *su importancia en física* no queda establecida hasta que se demuestra que el factor integrante es función *sólo* de la temperatura y que es la *misma* función para todos los sistemas.

7.10. ESCALA KELVIN DE TEMPERATURAS

Consideremos un sistema de tres variables independientes, t, X y X', del cual se han dibujado, en la Figura 7.8, dos superficies isotérmicas y dos superficies adiabáticas reversibles. Supongamos que existe una transferencia isotérmica de calor Q entre el sistema y una fuente a la temperatura t, de modo que el sistema pasa de un estado b, situado sobre una superficie adiabática reversible caracterizada por el valor σ_{I}, a otro estado c, situado sobre otra superficie adiabática reversible especificada por σ_{II}. Entonces, dado que la Ecuación (7-13) nos dice que $đQ = \phi(t) f(\sigma)\, d\sigma$, tenemos

$$Q = \phi(t) \int_{\sigma_{\mathrm{I}}}^{\sigma_{\mathrm{II}}} f(\sigma)\, d\sigma \qquad (\text{a } t \text{ const.}).$$

Para cualquier proceso isotérmico reversible $a \rightarrow d$ a la temperatura t_3 *entre las dos mismas superficies adiabáticas reversibles,* el calor Q_3 es

$$Q_3 = \phi(t_3) \int_{\sigma_{\mathrm{I}}}^{\sigma_{\mathrm{II}}} f(\sigma)\, d\sigma \qquad (\text{a } t_3 \text{ const.}).$$

Tomando la razón de Q a Q_3, se obtiene

$$\frac{Q}{Q_3} = \frac{\phi(t)}{\phi(t_3)} = \frac{\text{función de la temperatura a la cual se transfiere } Q}{\text{la } \textit{misma} \text{ función de la temperatura a la que se transfiere } Q_3};$$

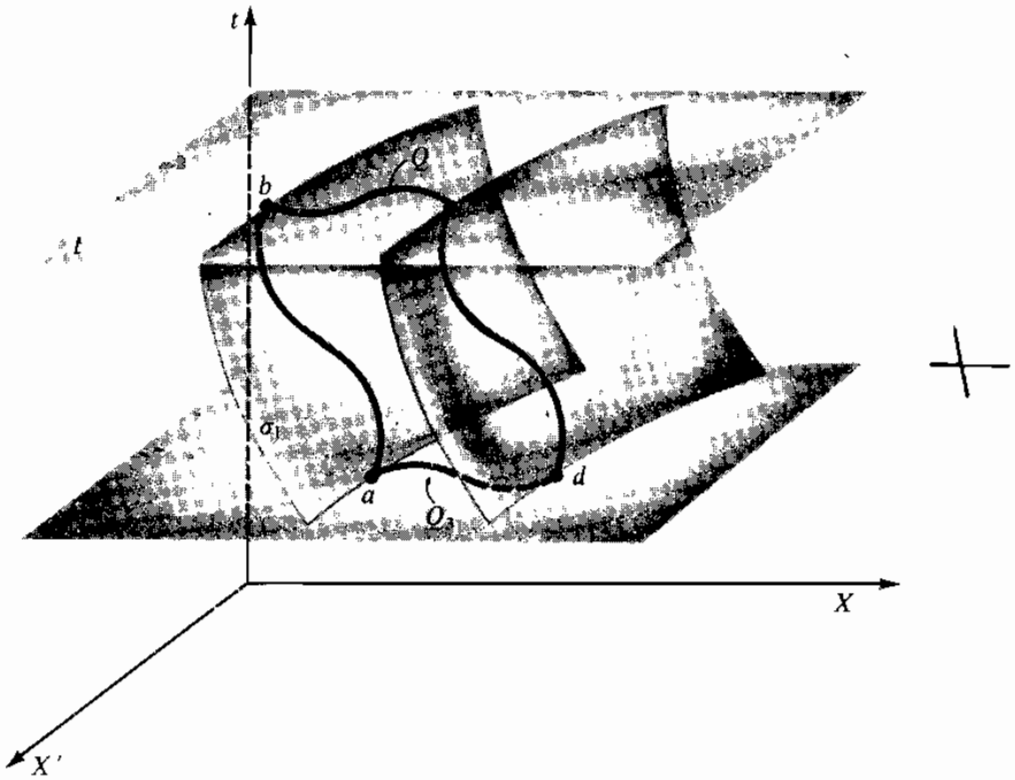

Figura 7.8. Dos transferencias isotérmicas de calor Q a t de b a c y Q_3 a t_3 de a a d, *entre las dos mismas superficies adiabáticas reversibles* σ_I y σ_{II}. El ciclo *abcda* es un ciclo de Carnot.

por tanto, definimos la razón T/T_3 de dos temperaturas Kelvin por la relación

$$\boxed{\frac{Q \text{ (entre } \sigma_I \text{ y } \sigma_{II} \text{ a } T)}{Q_3 \text{ (entre } \sigma_I \text{ y } \sigma_{II} \text{ a } T_3)} = \frac{T}{T_3}.} \tag{7.14}$$

Así, *la razón entre dos temperaturas de la escala Kelvin es igual a la razón de los valores transferidos entre las dos mismas superficies adiabáticas reversibles a estas dos temperaturas.* Se observa que la escala Kelvin de temperaturas es independiente de las características propias de cualquier sustancia en particular. Por tanto, proporciona exactamente lo que falta en la escala de gas ideal.

Si se toma arbitrariamente como temperatura T_3 la del punto triple del agua (punto fijo patrón) y se elige para ella el valor 273.16 K, la temperatura Kelvin viene definida por

$$\boxed{T = 273.16 \text{ K} \frac{Q}{Q_{PT}}} \quad \text{(entre las dos mismas superficies adiabáticas reversibles).} \tag{7-15}$$

Por consiguiente, para medir una temperatura Kelvin hemos de medir o calcular los calores transferidos, a la temperatura desconocida y a la del punto triple del agua, durante procesos isotérmicos reversibles entre las dos mismas superficies adiabáticas reversibles. Comparando esta ecuación con la correspondiente para la temperatura de gas ideal (véase Sec. 5.1)

$$\theta = 273.16 \frac{\lim\ (PV)}{\lim\ (PV)_{PT}},$$

se ve que, en la escala Kelvin, Q desempeña el papel de una «propiedad termométrica». En este caso, sin embargo, no cabe la objeción asociada a la coordenada de un termómetro elegido arbitrariamente, por cuanto Q/Q_3 es independiente de la naturaleza del sistema.

De la Ecuación (7-15) se deduce que el calor transferido isotérmicamente entre dos superficies adiabáticas reversibles dadas disminuye al descender la temperatura. Inversamente, cuanto menor es el valor de Q, tanto más baja es la T correspondiente. El menor valor posible de Q es cero, y la T correspondiente es el cero absoluto. Así, *si un sistema experimenta un proceso isotérmico reversible sin transmisión de calor, entre dos superficies adiabáticas reversibles, la temperatura a la cual tiene lugar dicho proceso se denomina cero absoluto.*

Debe observarse que la definición de cero absoluto se cumple para todas las sustancias y es, por tanto, independiente de las propiedades peculiares de cualquier sustancia elegida arbitrariamente. Además, la definición se hace mediante conceptos puramente macroscópicos. No se hace referencia alguna a moléculas o energía molecular. Aplazaremos hasta un capítulo posterior la cuestión de la posibilidad de alcanzar experimentalmente el cero absoluto.

7.11. IGUALDAD DE LAS TEMPERATURAS DE LA ESCALA DE GAS IDEAL Y DE LA ESCALA KELVIN

Con el fin de generalizar, en casi todo lo expuesto en este capítulo se han utilizado sistemas con tres o más coordenadas independientes. Sin embargo, los sistemas que con mayor frecuencia aparecen en las aplicaciones prácticas de la termodinámica no tienen más de dos variables independientes. En tales casos, las superficies isotermas y adiabáticas reversibles degeneran en curvas planas, tales como las de la Figura 7.9, sobre el diagrama θV de un gas ideal.

Para cualquier proceso reversible infinitesimal de un gas ideal, el primer principio puede escribirse

$$đQ = C_V\, d\theta + P\, dV.$$

Si esta ecuación se aplica al proceso isotérmico $b \rightarrow c$, el calor transferido es

$$Q = \int_{V_b}^{V_c} P\, dV = nR\theta \ln \frac{V_c}{V_b}.$$

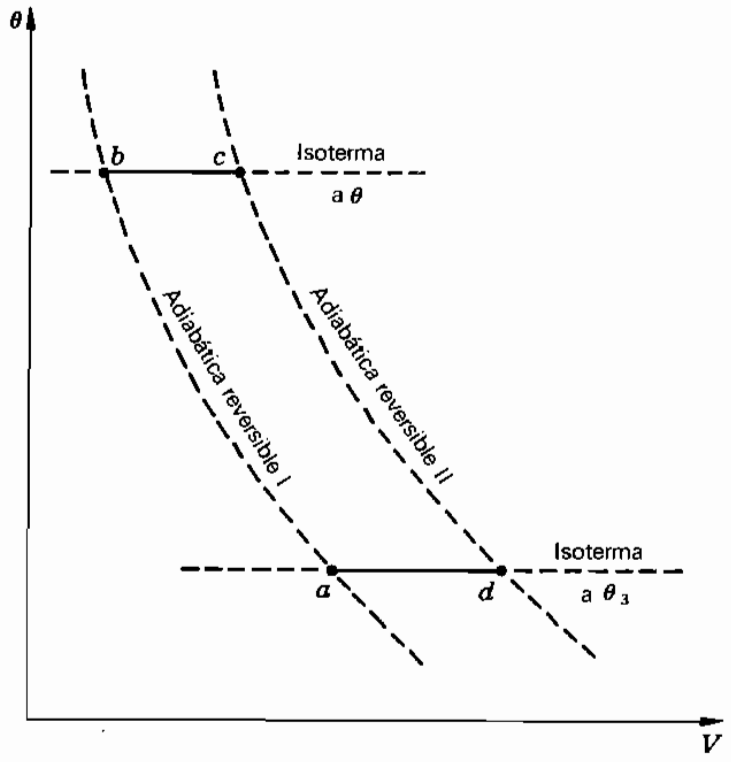

Figura 7.9. Dos isotermas, a θ y θ_3, entre dos adiabáticas reversibles de un gas ideal. El ciclo *abcda* es un ciclo de Carnot.

Análogamente, para el proceso isotérmico $a \rightarrow d$, el calor transferido es

$$Q_3 = nR\theta_3 \ln \frac{V_d}{V_a}.$$

Por consiguiente,

$$\frac{Q}{Q_3} = \frac{\theta \ln (V_c/V_b)}{\theta_3 \ln (V_d/V_a)}.$$

Dado que el proceso $a \rightarrow b$ es adiabático, para cualquier porción infinitesimal se puede escribir

$$C_V \, d\theta = -P \, dV = -\frac{nR\theta}{V} \, dV.$$

Por integración entre a y b, obtenemos

$$\frac{1}{nR} \int_{\theta_3}^{\theta} C_V \frac{d\theta}{\theta} = \ln \frac{V_a}{V_b}.$$

Análogamente, para el proceso adiabático $d \rightarrow c$,

$$\frac{1}{nR} \int_{\theta_3}^{\theta} C_V \frac{d\theta}{\theta} = \ln \frac{V_d}{V_c}.$$

Por tanto, $$\ln \frac{V_a}{V_b} = \ln \frac{V_d}{V_c} \qquad \text{y} \qquad \ln \frac{V_c}{V_b} = \ln \frac{V_d}{V_a},$$

y finalmente se obtiene

$$\frac{Q}{Q_3} = \frac{\theta}{\theta_3}.$$

Sin embargo, dado que la escala de temperatura Kelvin se define mediante el mismo tipo de ecuación, tenemos que

$$\frac{\theta}{\theta_3} = \frac{T}{T_3}.$$

Si θ y T se refieren a cualquier temperatura y θ_3 y T_3 corresponden al punto triple del agua,

$$\theta_{PT} = T_{PT} = 273.16 \text{ K},$$

y

$$\boxed{\theta = T.} \tag{7-14}$$

En consecuencia, la temperatura Kelvin es numéricamente igual a la temperatura de gas ideal y, en el intervalo adecuado, puede medirse con un termómetro de gas.

PROBLEMAS

7.1. Un gas está contenido en un sistema cilindro-pistón. En las condiciones de cada uno de los cinco casos siguientes dígase (1) si se cumple o no $đW = -P\,dV$ y (2) si el proceso es reversible:

(*a*) No se ejerce presión exterior sobre el pistón y no hay rozamiento entre el pistón y la pared del cilindro.

(*b*) No se ejerce presión exterior y el rozamiento es pequeño.

(*c*) Se tira hacia afuera del pistón comunicándole una velocidad superior a la velocidad molecular media.

(*d*) Se ajusta el rozamiento de forma que el gas se expansione lentamente.

(*e*) No hay rozamiento, pero se ajusta la presión exterior de modo que el gas se expansione lentamente.

7.2. Como continuación del razonamiento hecho al comienzo de la Sección 7.8 concerniente a un sistema con dos variables independientes, demostrar que la exprcsión de $đQ$ admite un factor integrante.

7.3. Considérese la expresión diferencial (o Pfaffiana)

$$yz\,dx + dy + dz.$$