

LOS PRINCIPIOS DE LA TERMODINAMICA

Por el Ingeniero CESAR J. C. GARCIA

Profesor de la Universidad de Buenos Aires. (Clase dictada en el Instituto Tecnológico el 9/xii/1948).

La presente clase tiene por objeto, resumir lo visto en el curso de Física General (1er. Año) eliminando los posibles detalles de cálculos y destacando las necesidades de enunciar los Tres Principios de la Termodinámica, cuyas aplicaciones y conocimientos se profundizarán en los cursos superiores.

1 — VARIABLES DE ESTADO.

Los cuerpos materiales que nos rodean estimulan nuestros sentidos en distintas formas, diciendo en este caso, que se presentan con distintas *propiedades* como por ejemplo: forma, peso, dureza, color, pulido, etc.

A todas las propiedades asociadas a los cuerpos materiales las podemos reunir en dos grupos:

1º — *Algunas propiedades* se modifican por división en trozos más pequeños, del cuerpo considerado, en general son las menos numerosas; como ejemplo: el pulido, etc.

2º — *Las otras propiedades* permanecen invariables, como ejemplo: densidad en sustancias homogéneas, etc.

Las propiedades que forman el segundo grupo reciben el nombre de *propiedades específicas* y para citar otros ejemplos tendremos, la extensión y la inercia. Las propiedades específicas son las que caracterizan a la substancia o (materia) que constituye el cuerpo.

En la Física o en particular en la Termodinámica, es necesario considerar otros *objetos naturales* caracterizados por un grupo de propiedades, observadas aún en ausencia de materia, como sucede en determinadas regiones del espacio con el campo eléctrico, ondas electromagnéticas, energía radiante, luz, electrones, etc.

A un conjunto de objetos naturales (cuerpos materiales) en contacto o no, recibe el nombre de *sistema natural*.

Un sistema natural puede presentarse con diferentes propiedades en el transcurso del tiempo, diciendo, en este caso que el sistema se ha presentado en *distintos estados* produciéndose un *fenómeno*. Cada uno de estos estados los podemos caracterizar matemáticamente por un cierto número mínimo de *parámetros físicos* independientes entre sí y tales que conocidos sus valores para un determinado estado se pueda conocer todas las demás propiedades del sistema en dicho estado. Este número mínimo de parámetros físicos independientes recibe el nombre de *variables de estado*.

La *única condición* que deben satisfacer los parámetros físicos para ser elegidos como variables de estado, es, *determinar en forma unívoca el estado del sistema lo mismo que su evolución* (cambios), se tendrá en cuenta que al decir estado del sistema se comprenderá por lo dicho más arriba *todas* las propiedades.

En el caso que los valores de estas variables de estado permanezcan constante en el transcurso del tiempo, se dice que el sistema *está en equilibrio*.

Como variables de estado tenemos: *las variables de configuraciones* (posición, volumen etc.); *las variables físico-químicas* (concentración en los sistemas heterogéneos; las masas de los componentes químicos en su sistema homogéneo y su masa total etc).

Se puede elegir nuevas variables con solo fijar relaciones de las anteriores que cumplan las condiciones de uniformidad y reciprocidad, estas nuevas variables de estado surgidas matemáticamente en esta forma son las denominadas *variables termodinámicas*, siendo su única diferencia con las *variables de estado* de no tener significado físico inmediato (relación matemática).

Cuando a dos sistemas los caracterizamos por iguales valores de las mismas variables de estado, decimos que son *termodinámicamente idénticos*, siendo *válida* para ambos sistemas cualquier afirmación termodinámica hecha respecto de uno de ellos.

2 — E Q U I L I B R I O S.

Para distinguir distintas clases de *equilibrios* consideraremos el sistema aislado o envuelto con paredes, membranas o envolturas caracterizadas por distintas propiedades. Recordemos que existen membranas impermeables, semi-permeables y permeables a la materia. Entre las membranas o envolturas impermeables a la materia podemos considerar *membranas adiabáticas* o *membranas diatermas*.

a) Las membranas adiabáticas están caracterizadas por ser membranas impermeables a la materia, rígida y en reposo relativo respecto al sis-

tema que se encuentra en su interior, el estado de este sistema es perdurable cualesquiera sean los cambios que experimenten los objetos exteriores excluyendo acciones a distancia como son los fenómenos gravitatorios, de inducción electromagnéticas etc.

La Física ha tratado de crear experimentalmente dichas membranas estando realizadas muy aproximadamente por un *calorímetro muy bien aislado*, el cual queda aún más perfeccionado si se le aplica los métodos de la Física experimental para corregir la falta de aislación perfecta (membrana adiabática). Es de observar que si la membrana adiabática no es rígida ni está en reposo, es decir, la membrana adiabática es deformable y móvil, el equilibrio del sistema que se encuentra en su interior puede sufrir cambios, es decir, dejaría de ser perdurable, como ejemplo tenemos el comportamiento del sistema que se encuentra dentro del calorímetro en la experiencia de Joule para la determinación del equivalente mecánico de la caloría.

b) Las membranas diatermas están caracterizadas por ser membranas impermeables a la materia, rígida y tales que dos sistemas separadas por una de dichas membranas están en *contacto térmico*, permitiendo alcanzar el *equilibrio térmico*, concepto que es el fundamento de la termometría.

c) No hay que confundir *estado de equilibrio* con *estado de equilibrio estacionario* en un sistema, pues este último estado de equilibrio cambia si se aísla el sistema con una membrana adiabática, tendiendo del estado de equilibrio estacionario al estado de equilibrio perdurable.

d) Todavía la Termodinámica considera otras clases de equilibrio como son el equilibrio estables, inestables etc.

3 — NOCION DE CICLO.

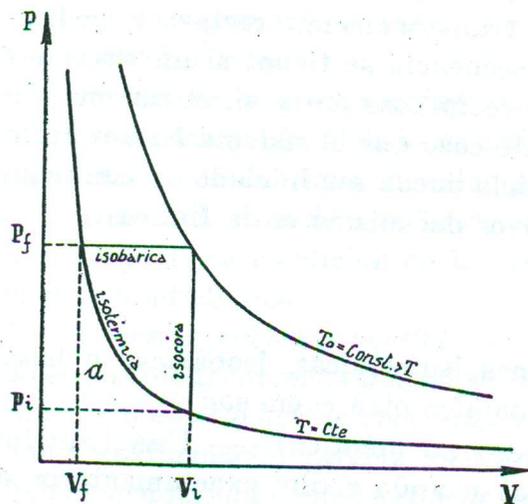


Fig. 1

Observando un sistema de objetos naturales envuelto en una membrana impermeable a la materia dejando transcurrir un determinado intervalo de tiempo, se puede comprobar que el estado inicial (E_i) es distinto que el estado final (E_f), si así acontece se dice que se ha producido una *modificación* en el sistema o un *cambio de estado* $M_{i,f} = (E_i, E_f)$ representado con E_i y E_f el conjunto de cada uno de los valores de las variables de estado que caracterizan al

estado inicial y al estado final; como ejemplo: ver figura 1 en donde se ha tomado como ejes coordinados las variables presión p , y volumen v y representado el estado inicial E_i por los valores p_i, v_i, T_i y el estado final E_f por los valores p_f, v_f, T_f , de un gas (ideal).

Es necesario observar que en la modificación o cambio de estado sólo interesa los valores de las variables de estado, para los estados inicial y final dados en un cierto orden, sin tener en cuenta para nada los estados intermedios por el cual tiene que pasar el sistema cuando evoluciona para modificar su estado partiendo de E_i para llegar a E_f .

Si tenemos en cuenta además de los E_i y E_f todos los estados intermedios por el cual ha pasado el sistema habremos caracterizado la *transformación* T_{if} mediante la cual se ha *obtenido o realizado* la modificación M_{if} .

Como se muestra en la figura 1, una transformación o camino posible seguido por el sistema (gas ideal) es el dibujado sobre la isoterma ($T_i = \text{const}$) de Boyle y Mariotte, arco de hipérbola equilátera $E_i E_f$. Otra posible transformación o camino es la combinación que resulta de la isocora (volumen constante) $E_i E_o$ y de la isobárica (presión constante) $E_o E_f$ obteniéndose la transformación $E_i E_o E_f$, podríamos haber considerado cualquier arco de curva que uniera los estados (puntos E_i con E_f por ejemplo E_i con E_f).

De lo dicho en este párrafo se deduce como consecuencia que una *modificación puede ser realizada por infinitas transformaciones*.

Decimos que dos modificaciones son *recíprocas entre sí* cuando el estado inicial de la primera coincide con el final de la segunda y el estado final de la primera coincide con el estado inicial de la segunda. Si llamamos *directa* a una de ellas, la otra recibe el nombre de *recíproca*.

Las transformaciones que realizan modificaciones recíprocas entre sí se denominan *transformaciones recíprocas*, considerando como transformación directa la (E_i a E_f) una transformación recíproca podrá ser ($E_f E_o E_i$), ver figura 1, y como consecuencia se tiene: si un sistema evoluciona según dos transformaciones recíprocas entre sí, el sistema vuelve al estado inicial (E_i) diciendo en este caso que el *sistema ha descrito un ciclo*. Además, es evidente, que un ciclo puede ser iniciado en cualesquiera de sus estados (puntos representativos del mismo en la figura).

4 — ALGUNAS DEFINICIONES.

Además de las transformaciones isotérmicas, isobáricas o isocoras pueden considerarse en la Termodinámica otra como son:

Transformación semejante (pero no idéntica). — Una transformación es semejante de otra (primera) cuando repite exactamente la sucesión de los estados seguido por la primera, sucede en el caso de modificar

la velocidad de la transformación, es decir, efectuarla en un intervalo de tiempo mayor o menor que el empleado por la primera transformación.

Transformaciones (modificaciones) aisladas. — La transformación que realiza un sistema es aislada cuando producida ésta, no comporta ninguna modificación en el exterior del sistema considerado. En el caso contrario, es decir, prodúcese una modificación en un sistema exterior al considerado se dice que la transformación y la modificación obtenida por ella es *compensada* por dicha modificación exterior.

Una modificación es *auto compensable* cuando puede producirse por medio de una transformación aislada (expansión isotérmica de un gas ideal).

Una modificación es *indiferente* cuando ella o su recíproca es auto-compensable (compresión isotérmica de un gas ideal).

Se entiende por *modificaciones puramente mecánicas* de un sistema de cuerpos a modificaciones que produzcan variaciones de velocidad con respecto a sistemas inerciales de referencias o cambios de configuración (forma o disposición de los cuerpos), siendo el sistema considerado mecánicamente conservativo.

Considerando el párrafo anterior definiremos *modificaciones mecánicamente compensables* aquellas modificaciones que pueden ser compensadas por una modificación puramente mecánica. Ejemplo, el calentamiento de los cuerpos por medio de caída de pesas (experimento de Joule) etc.

Una transformación es *inversa de otra* (directa) cuando el sistema recorre los mismos estados intermedios de la directa pero en orden opuesto, ver figura 1, transformación directa (E_i a E_f) e inversa (E_f a E_i).

Además se observa que el trabajo desarrollado en una y otra transformación tiende a un mismo límite pero serán de signo contrarios (uno positivo y el otro negativo), pudiendo definirse como *deformación cuasi-estática* una deformación tan lenta que la diferencia del trabajo total de las fuerzas exteriores con respecto de aquel límite sea menor que los errores experimentales.

Transformaciones adiabáticas. — Toda transformación de un sistema adiabáticamente aislado es adiabática, cumpliéndose la condición: la variación de la cantidad de calor puesta en juego es nula. Recordar y tener presente el caso de estados de equilibrio estacionario en donde también se cumple dicha condición en la cantidad de calor pero no la condición de aislación adiabática.

Transformación inversible. — Una transformación es inversible cuando es posible recorrer la misma serie de estados intermedios pero en sentido contrario *no solo del sistema, sino también del medio exterior*. Es decir que una transformación directa y su inversible formando un ciclo da en el sistema considerado y en el exterior un efecto total nulo.

Procesos reversibles. — Una transformación es reversible cuando es posible recorrer la misma serie de estados intermedios pero en sentidos opuestos *no sólo del sistema y del medio exterior sino también respecto a las caloríficas*. Es decir que una transformación directa y su inversible da en el sistema considerado, en el exterior y en las fuentes caloríficas un efecto total nulo. Además la transformación tendrá que ser cuasiestática respecto a las fuentes caloríficas (cantidad de calor puesta en juego en la transformación directa y en la reversible tendiendo a un mismo límite). Como ejemplos tenemos, ver figura 2, las transformaciones adiabáticas AE_0B y las transformaciones isotérmicas DE_0F .

Procesos irreversibles. — Están caracterizados por la imposibilidad de volver el sistema al estado inicial sin que perduren modificaciones en el medio exterior, de esta clase son todos los procesos que se realizan en la naturaleza (procesos reales).

5 — ALGUNAS UNIDADES.

Unidad C. G. S. de trabajo, llamada ergio. — Un ergio es el trabajo que realiza la fuerza de una dina cuando su punto de aplicación se desplaza un centímetro en la dirección, de su recta de acción y en el mismo sentido ($\cos 0^\circ = 1$). La unidad práctica de este sistema, *el Joule*, que es el trabajo equivalente a diez millones de ergios.

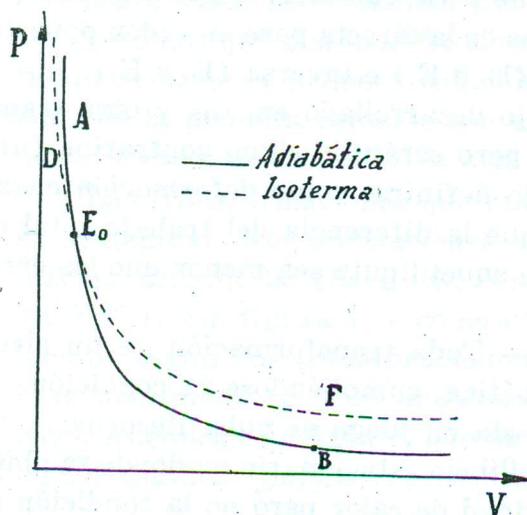


Fig. 2

Unidad técnica de trabajo, denominada kilográmetro = kgm. — Un *kilográmetro* es el trabajo que realiza la fuerza de un kilogramo cuando su punto de aplicación se desplaza un metro en la dirección de su recta de acción y en el mismo sentido.

La equivalencia entre ambas unidades es aproximadamente:

$$1 \text{ kgm.} = 9,8 \text{ Joule}$$

Unidad de cantidad de calor; consideraremos la pequeña caloría media (cal.) — *La pequeña caloría media (cal.)* es la centésima avo parte

de la cantidad de calor que absorbe la masa de un gramo de agua para elevar su temperatura desde cero grado centigrado (hielo en fusión) hasta cien grados centigrados (vapor de agua en ebullición). Se tiene

$$1000 \text{ cal.} = 1 \text{ kilo caloría} = 1 \text{ cal.}$$

1 kilo caloría = Cal. está referida a la masa de 1 kilogramo de agua.

6 — EL EQUIVALENTE MECÁNICO DE LA CALORÍA Y EL PRINCIPIO DE EQUIVALENCIA.

Recordemos el enunciado del principio de conservación de la energía mecánica al cual podemos enunciar en la siguiente forma: un sistema aislado (cerrado) la energía mecánica es constante, siendo la energía mecánica la suma de la energía potencial y de la energía cinética. Otro enunciado equivalente: en sistemas cerrados y para transformaciones puramente mecánicas se tiene: a toda disminución (aumento) de energía potencial le corresponde un aumento (disminución) de energía cinética. Ejemplo: un cuerpo en caída libre y en el vacío, a medida que disminuye de altura (disminución de energía potencial) aumenta su velocidad (aumento de energía cinética); pero, al llegar al final de su recorrido y chocar, su velocidad instantánea se reduce a cero (reposo) produciéndose una variación de energía cinética sin su correspondiente variación de energía potencial, pudiéndose comprobar, que la desaparición de la energía mecánica a ido acompañada en forma simultánea con un aumento de temperatura en los cuerpos que chocan, es decir, ha entrado en juego una determinada cantidad de calor. También son conocidas las experiencias con el *eslabón neumático* y las experiencias con frotamiento (método antiguo de encender fuego, etc.) pero todos los fenómenos observados pueden resumirse en la siguiente frase: producción de una cierta cantidad de calor y desaparición de una cierta cantidad de energía mecánica o recíprocamente, quedando planteado el siguiente problema termodinámico: si un sistema material ha descrito un ciclo el cual ha provocado una disminución (aumento) de energía mecánica y entregado (recibido) una cierta cantidad de calor se desea conocer la relación entre la energía mecánica y la cantidad de calor puesta en juego.

Hay que destacar que sólo tiene sentido el problema propuesto cuando el sistema considerado describe un ciclo.

Las experiencias llevadas a cabo para resolver este problema tienen como antecedentes las efectuadas por Rumford alrededor del año 1798 en una fundición de cañones situada en Munich; dicha experiencia está vinculada a la controversia científica de la teoría del calórico con la teoría mecánica del calor.

Las primeras experiencias sistemáticas sobre el problema propuesto las llevó a cabo James Prescott Joule (1818-1889), sus experiencias empiezan por el año 1843 y se prolongan hasta 1878, siendo de 1847 su primera memoria. Una de las experiencias de Joule ha sido efectuada utilizando el siguiente dispositivo: un calorímetro bien aislado con aletas fijas y móviles en su interior, estas últimas giran por medio de un dispositivo de poleas y tambor que lo mueven masas iguales que caen recorriendo una

determinada altura. La transformación de energía en esta experiencia es la siguiente: la mayor parte de la disminución de energía mecánica de las masas que caen se transforma debido al rozamiento entre las capas líquidas dentro del calorímetro en una determinada cantidad de calor, el resto de de la energía mecánica se pierde en la instalación (energía cinética restante, rozamiento en las poleas, deformación elástica del hilo etc.) y se tiene en cuenta al efectuar las correcciones del método, para ello Joule efectúa una segunda experiencia.

El resultado experimental es el siguiente: si indicamos con A la energía mecánica entregada al calorímetro y $W = -Q$ la cantidad de calor que debería el calorímetro entregar al medio exterior para volver a su estado inicial, se tiene:

$$\frac{A}{W} = J = \frac{A}{-Q}$$

siendo J el número de unidades de energía mecánica consumidas (absorbidas) por cada unidad de cantidad de calor (caloría) producida (entregada), J recibe el nombre de equivalente mecánico de la caloría.

Además de Joule otros experimentadores llegaron al mismo resultado entre ellos Hirn, Mayer etc. pero las experiencias de mayor exactitud se deben al físico norteamericano Rowland. El valor numérico que se utiliza en la práctica es:

$$427 \text{ kgm.} = 1 \text{ Cal.} = 4185 \text{ Joule}$$

siendo este valor numérico independiente del método experimental (forma de transformar la energía mecánica en cantidad de calor o recíprocamente) dependiendo sólo de los sistemas de unidades fijado.

Los resultados experimentales anteriores han conducido al siguiente enunciado llamado *Principio de equivalente*: si un sistema natural describe un ciclo, la cantidad de calor entregada al exterior y la energía mecánica de todas las acciones exteriores que actúan sobre el sistema o recíprocamente *son proporcionales*, el coeficiente de proporcionalidad es una constante universal que sólo depende de las unidades adoptadas. Es decir que podemos escribir:

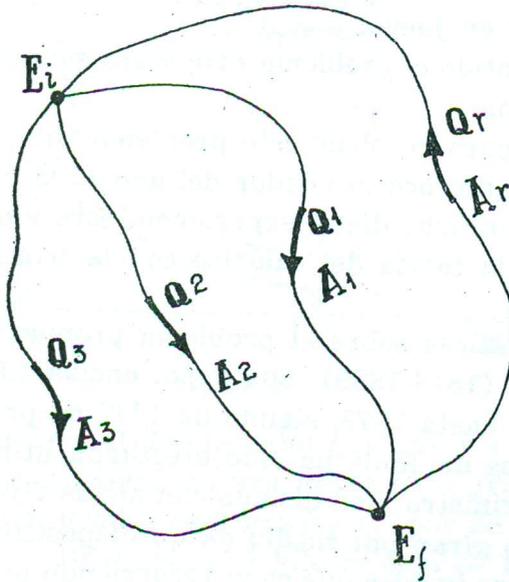


Fig. 3

$$A + JQ = 0$$

Como consecuencia del principio de equivalencia podemos hacer describir un ciclo a un sistema natural que nos transforme energía mecánica en cantidad de calor y recíprocamente, sin que perdure en el exterior y en el sistema ninguna modificación.

El principio de equivalencia no es más que la generalización del principio de conservación de la energía a los ciclos térmicos, recuperando en la transformación o modificación inversa la cantidad de calor o energía mecánica puesta en juego en la directa.

7 — PRIMER PRINCIPIO.

Consideremos la modificación $E_i E_f$ realizadas por varias transformaciones (camino) en las cuales se han puesto en juego distintos valores de energía mecánica y cantidades de calor ($A_1; A_2; A_3 \dots$ y $Q_1, Q_2, Q_3 \dots$ respectivamente), ver figura 3 y consideremos la modificación inversa realizada por la transformación en la cual se pone en juego la energía mecánica (trabajo) A_r y la cantidad de calor Q_r . Se deduce del principio de equivalencia

$$A_1 + JQ_1 = A_2 + JQ_2 = \dots = -(A_r + JQ_r)$$

Es decir que la suma de A y de JQ es una constante para una determinada modificación y es independiente de la transformación (camino) elegido.

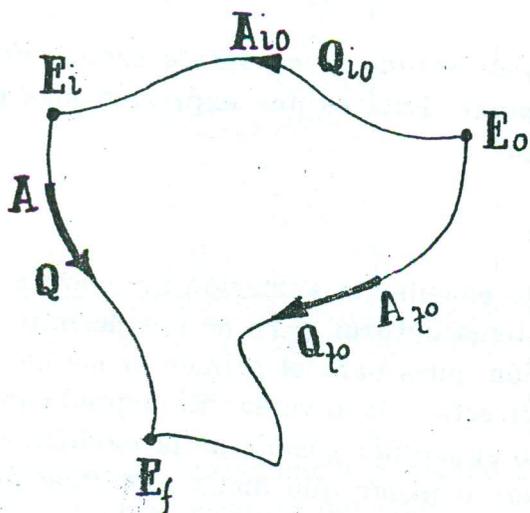


Fig. 4

Fijando un estado E_o de referencia (ver figura 4) (*estado fundamental*) y considerando la modificación $E_i E_f$ descompuesta en dos modificaciones se tendrá:

$$(E_i E_f) = (E_i E_o) + (E_o E_f)$$

Se tiene según la fórmula anterior: $(A + JQ)_{if}$ Suma de A más JQ para pasar el sistema del estado inicial al final

$(A + JQ)_{io}$ lo mismo para pasar el sistema del estado fundamental E_o al estado inicial E_i

$(A + JQ)_{fo}$ la misma para pasar el sistema del estado fundamental E_o al estado final E_f .

$$\text{Se podrá escribir: } (A + JQ)_{if} = -(A + JQ)_{io} + (A + JQ)_{fo}.$$

El signo menos del primer paréntesis del segundo miembro del cambio del sentido (signo) en la transformación, ver figura 4, llamando con U a la suma del paréntesis se tiene:

$$U_{1f} = U_{1o} - U_{1i}$$

Observando que la diferencia de los valores U_{1o} y U_{1i} no dependen del estado fundamental E_0 , sino sólo dependen del estado inicial E_i y final E_f ; por esta razón la función U que representa la suma de A más JQ es una *función de estado* que su *valor absoluto* queda definido a *menos de una constante arbitraria*. El valor de la constante no interesa pues en la práctica siempre se consideran diferencias, eliminándose en la resta dicha constante. A esta función de estado se la denomina *energía interna* cuya definición está ligada al *Primer Principio* de la Termodinámica el cual se enuncia en la siguiente forma:

Para todo sistema natural existe una función uniforme y continua de sus variables de estado denominada energía interna y tal que en una modificación posible de compensarla mecánicamente, la suma de la cantidad de calor y el trabajo total de las fuerzas exteriores (expresadas en las mismas unidades) es igual a la diferencia de los valores de dicha función para los dos estados que constituyen la modificación considerada.

Para el caso particular de considerar un sistema cerrado, describiendo un ciclo se podrá escribir: *La variación de energía interna es igual a cero, es decir:*

$$\Delta U = 0 \therefore U = \text{const.}$$

que tiene el siguiente significado.

La energía interna de un sistema cerrado es constante cualesquiera sean las modificaciones que experimente. Esta es una expresión más general de la conservación de la energía.

8 — SEGUNDO PRINCIPIO.

El primer principio nos permite calcular la variación de energía interna en una modificación de un sistema natural, pero no nos permite determinar el sentido de la modificación, pues para el primer principio son posibles ambas modificaciones, la directa y la inversa. El segundo principio salva esta dificultad previendo el *sentido posible* de la modificación del sistema natural pero *sin afirmar o negar* que dicha modificación o transformación *deba* producirse.

Los fundamentos experimentales del segundo principio arrancan con los estudios realizados por Sadi Carnot (1796-1832) en la utilización de los motores térmicos para la producción de trabajo; todos sus razonamien-

tos se basaban en la teoría del fluido calórico y de su postulado fundamental, la conservación del calórico. A tal objeto llegó a su célebre ciclo compuesto por dos isotermas y dos adiabáticas, calculando el *rendimiento térmico del mismo*, encontrándolo *menor que la unidad* en los ciclos motores, (recordar la existencia de ciclos frigoríficos), por ser ciclo inversible, el de mayor valor numérico que cualquier otro ciclo que no lo sea (irreversible); independiente del sistema material que evoluciona y dependiendo sólo de las temperaturas de la fuente caliente y de la fuente fría, es decir que se puede escribir, si indicamos P_{\max} aquel rendimiento

$$P_{\max} = F(t_1, t_2)$$

Siendo t_1 y t_2 las temperaturas de las fuentes y F una función universal, cuya expresión algebraica depende de la escala de temperatura adoptada, recibe el nombre de *función de Carnot*, pero, el que se propuso calcular valores numéricos fué Clapeyron definiendo una nueva universal $Q(t)$, relacionada con la anterior por medio de la derivada con respecto a la temperatura, a tal objeto Clapeyron ideó el ciclo que lleva su nombre. Los resultados experimentales obtenidos por Clapeyron coinciden experimentalmente con los obtenidos por W. Thomson. En 1848 James Thomson dedujo teóricamente, aplicando el ciclo de Clapeyron, el descenso del punto de fusión del hielo con la presión, efectuando las experiencias en 1849 siendo

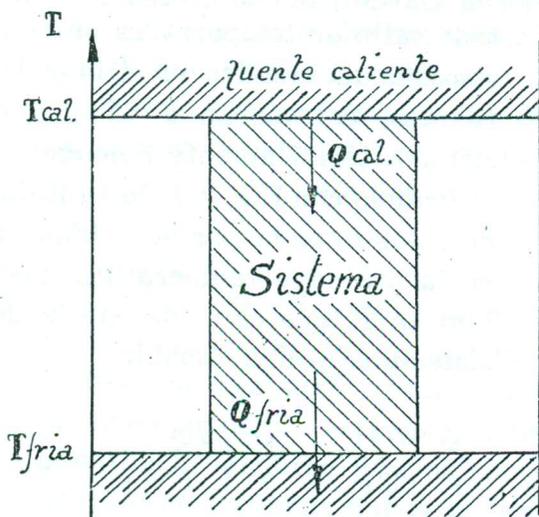


Fig. 5

muy concordantes los resultados, Carnot observó además que para la realización de un cierto trabajo exterior había que tomar una cierta cantidad de calor (ver figura 5) de la fuente caliente y entregar otra cantidad de calor a la fuente fría, en el caso ideal de un ciclo inversible es necesario, que no existan pérdidas de calor por conducción es por esta última causa que el rendimiento es máximo.

En la misma época que Carnot con razonamientos basados en la teoría del calórico (conservación del fluido calórico) llega a las consecuencias anteriores, Joule y otros enuncia el

principio de equivalencia poniendo frente a frente la teoría del calórico con la teoría mecánica del calor.

Clausius (1822-1888) y W. Thomson (1824-1899) al enunciar sus postulados resolvieron esta aparente contradicción cuyos puntos de vista parecían irreconciliables.

Postulado de Clausius: Es imposible construir una máquina de funcionamiento periódico cuyo único efecto sea pasar una cierta cantidad de calor de una fuente fría a otra caliente.

Postulado de W. Thomson: Es imposible construir una máquina de funcionamiento periódico cuyos únicos efectos exteriores sean la realización de un cierto trabajo y el enfriamiento de una única fuente calorífica.

Invocando la posibilidad de realizar ciclos inversibles o reversibles entre dos fuentes caloríficas de diferentes temperaturas es posible deducir un postulado del otro y recíprocamente, por esta razón estos dos postulados son equivalentes.

Hemos observado en el primer principio que la cantidad de calor puesta en juego en una modificación depende de la transformación (camino) que experimenta el sistema, pero en el ciclo de Carnot (figura 6) se verifica que la *cantidad de calor tomada* por el sistema a la fuente caliente dividida por la temperatura absoluta de dicha fuente es igual al cociente de la *cantidad de calor entregada* por el sistema a la fuente fría dividida por la temperatura absoluta de dicha fuente, es decir:

$$\left(\frac{Q}{T}\right)_{\text{cal}} + \left(\frac{-Q}{T}\right)_{\text{frío}} = 0$$

Para un *ciclo reversible cualesquiera*, siempre es posible descomponerlo en un número muy grande de ciclos de Carnot, siendo necesario evitar

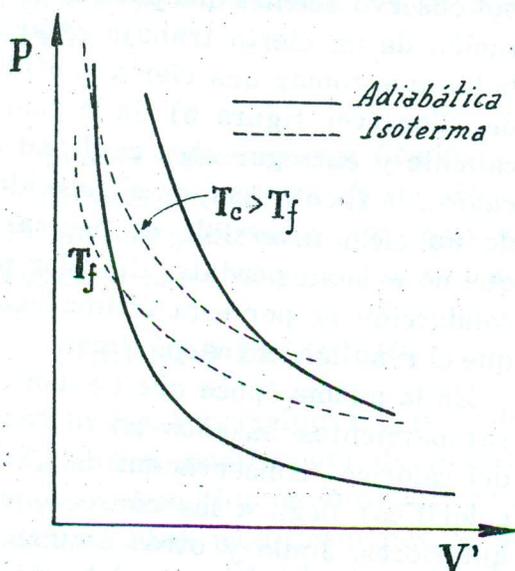


Fig. 6

todo salto de temperatura entre el sistema que realiza el ciclo y las fuentes, considerando además el sistema térmicamente homogéneo, indicando con δQ_i y T_i la cantidad de calor tomada por el sistema de la fuente cuya temperatura absoluta es T_i que coincide con la del sistema se podrá escribir

$$\sum_0 \frac{\delta Q_i}{T_i} = \sum_0 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_i = 0$$

indicando con el pequeño círculo debajo del signo Σ que la suma se realiza para un ciclo (reversible).

Para que se cumpla la condición anterior en un ciclo reversible es necesario que para una modificación (E_i, E_f) se tenga

$$\sum \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{E_i}^{E_f} = S_f - S_i$$

es decir independiente de la transformación o camino seguido por el sistema en su evolución dependiendo sólo de la modificación realizada, o en otras palabras, del estado inicial y del estado final, de lo cual se deduce que dicho cociente es función de las variables de estado. El valor de dicho cociente para un determinado estado se denomina *entropía* del sistema.

Pudiendo definir como entropía de una sistema: *una función de las variables de estado definida a menos de una constante arbitraria*, que significa, su valor absoluto no queda determinado.

Si incluimos en el sistema *todos los objetos* que intervienen en el proceso considerado (fuentes caloríficas, sistema que evoluciona, etc.), la entropía calculada para dicho sistema se denomina *entropía complexiva* no pudiendo disminuir su valor en una modificación, es decir, quedando constante (procesos reversibles) o aumentando (procesos reales o irreversibles).

Todas las consideraciones y consecuencias anteriores pueden quedar resumidas en el siguiente enunciado que constituye el *segundo principio de la termodinámica*:

Para un sistema térmicamente homogéneo que realiza un proceso cuasi-estático, es posible siempre encontrar un denominador que es función universal de la temperatura, al cual denominamos temperatura termodinámica o absoluta, tal que la cantidad de calor absorbida por el sistema dividida por dicho denominador no depende de la transformación (camino) que realiza el sistema, siendo función de las variables de estado (definida a menos de una constante) que recibe el nombre de entropía y en toda modificación mecánicamente compensada del sistema, se mantiene constante o aumenta según sea el proceso reversible (ideal) o irreversible (real).

Para un gran número de sistemas la entropía goza de la propiedad aditiva y esta circunstancia permite definirla en sistemas térmicamente inhomogéneos, en los cuales goza de las mismas propiedades ya enunciadas. Es necesario recalcar que la noción de entropía definida en el segundo principio está estrechamente ligada a la noción de temperatura (equilibrio térmico) y como consecuencia la noción de entropía sólo tiene sentido en sistemas donde la temperatura lo tenga.

Como se observa, la diferencia de entropía entre dos estados de un sistema permite determinar el sentido de la evolución del sistema, que el primer principio no lo permitía.

9 — TERCER PRINCIPIO.

Se ha visto en el segundo principio que la entropía quedaba definida a menos de una constante arbitraria, la cual carece de significado físico porque se considera siempre diferencias de entropía, estas diferencias,

pueden ser determinadas experimentalmente y calculadas, con sólo considerar un *proceso reversible* por el cual el sistema pasa de un estado al otro.

Para fijar esa constante arbitraria podemos elegir un estado fundamental para cada sustancia y asignarle un *valor convencional* a la entropía, que permitiría conocer para dicha sustancia los valores de la entropía en otros estados. Estos valores convencionales no serían independientes, si consideramos la posibilidad de provocar un proceso que permita transformar una sustancia en otra (tramutación de elementos) como sucede por ejemplo, fijando los valores convencionales para el azufre y el oxígeno, quedaría fijado el del anhídrido sulfuroso, etc., y no en forma arbitraria. Se deduce de la posibilidad de las combinaciones químicas y *excluyendo* la trasmutación reversible de los elementos solamente harían falta fijar valores convencionales a cada uno de los elementos químicos conocidos.

El *tercer principio* que ha sido comprobado experimentalmente como en el caso del estaño (gris y blanco) etc.; pues sin esta comprobación experimental no hubiese tenido sentido, permite considerando procesos reversibles sencillos, efectuar los cálculos referidos.

Enunciado dado por Plank.

Todas las sustancias al estado sólido tienen en el cero absoluto igual entropía (independiente de la presión). Tratándose de sustancias que pueden transformarse en forma reversible unas en otras.

Enunciado dado por Nernst.

La diferencia de las entropías de dos estados de un sistema sólido tiende a cero hacia el cero absoluto (independiente de la presión).

El enunciado de Plank es más restrictivo tanto del punto de vista físico como matemático, que el de Nernst.

El caso de Plank presupone que la sumatoria (integral) que define la entropía sea convergente y tenga un límite finito, cuando la temperatura absoluta (en el denominador) tiende hacia cero.

Recordando la definición de cantidad de calor, y calor específico de los cuerpos, se deduce en forma inmediata que el enunciado de Plank impone como única condición que el calor específico de todos los sólidos tienden a cero hacia el cero absoluto siguiendo una ley determinada.

En la misma forma considerando el enunciado de Nernst al cual solo interesa que la diferencia de las sumatorias (integrales) entre dos estados de un sistema sólido sea convergente (sólidos que pueden transformarse

uno en otro) impone como condición que la diferencia de los calores específicos de dos sólidos que pueden transformarse en forma reversible uno en otro tiende a cero hacia el cero absoluto y siguiendo una ley determinada.

El principio de calor máximo enunciado por Berthelot y la ley de Kopp son para Nernst leyes límites para bajas temperaturas.

El tercer principio de la termodinámica encara el cálculo de las constantes químicas.

10 — MOVILES PERPETUOS.

El primer principio de la termodinámica niega la posibilidad del *móvil perpetuo de primera especie* que está representado por una máquina de funcionamiento periódico tal que: después de recorrer un ciclo hubiera ocasionado como única modificación en el medio exterior un aumento de energía mecánica es decir la realización de un cierto trabajo, es decir sería una máquina que produciría trabajo sin costo alguno. Hasta ahora no ha sido posible la construcción de una tal máquina.

El segundo principio niega la posibilidad del *móvil perpetuo de segunda especie*, que está representado por una máquina de funcionamiento periódico tal que: después de recorrer un ciclo como únicas modificaciones en el medio exterior fuesen el enfriamiento de una única fuente calorífica y la realización de un cierto trabajo, es decir, sería una máquina que actuaría simultáneamente como motor térmico y máquina frigorífica sin costo alguno. Hasta ahora no ha sido posible la construcción de una tal máquina.