

Resumen de Termometría y Termodinámica

Física 1 - S.Gil - UNSAM



R. Boyle

S. Carnot

R. Classius

L. Boltzmann

W. Thomson (Lord Kelvin)

Introducción a la física térmica

Cuando realizamos la descripción mecánica de un cuerpo rígido, nos preocupamos por especificar en cada instante de tiempo, la posición y velocidad de su centro de masa, orientación y velocidad angular del mismo respecto a algún sistema de referencia. Estos parámetros constituyen las *coordenadas mecánicas del sistema*. Estas coordenadas nos permiten a su vez determinar la energía cinética y potencial del cuerpo, su momento lineal, angular, etc. Estas formas de energía del cuerpo la podemos designar como la *energía cinética y potencial externa o mecánica* del cuerpo. El objeto de la mecánica es lograr predecir la evolución en el tiempo de estas coordenadas utilizando las leyes de Newton, los principios de conservación etc. En la física térmica, la atención está centrada en estudiar lo que pasa en el interior del cuerpo mismo. Por ejemplo nuestro cuerpo podría consistir en un bloque de hielo, que en el transcurso del tiempo podría estar sufriendo alguna transformación (fundándose, por ejemplo). Es claro que la mecánica no es paradigma adecuado para describir este tipo de transformación. Más precisamente, el sistema en estudio, tendrá un conjunto de parámetros internos o coordenadas termodinámicas, tales como presión, temperatura, volumen, masa, composición, estado físico, etc. que en cada instante lo caracteriza. El objeto de la física térmica es describir la evolución de estos *variables estado* internas o *coordenadas termodinámicas* del sistema y encontrar las leyes generales que permitan relacionar y predecir la evolución de las mismas, como así también el modo en que el sistema intercambia energía con su medio circundante. Ejemplo de sistemas termodinámicos son por ejemplo las transformaciones que tienen lugar en el interior de un cilindro de un motor a explosión o en el interior de maquina a vapor o una turbina que transforman energía interna de un gas o vapor en energía mecánica. Otros ejemplos de transformaciones termodinámicas son las que tiene lugar en el interior de una maquina refrigeradora o una heladera domestica. Desde luego, en la naturaleza este tipo de transformaciones ocurre permanentemente, por ejemplo cuando se produce una precipitación, se evapora el agua de un lago, etc. La física térmica también nos permite entender los procesos de enfriamiento que tiene lugar cuando un sistema se expande o como se enfría el universo a medida que se expande.

Ley cero de la Termodinámica

Es una experiencia cotidiana el observar que cuando se ponen en contacto térmico (se permite que entre ellos se intercambie energía) dos cuerpos, eventualmente, ambos alcanzan la misma temperatura. Aumentando su temperatura el más frío y enfriándose el más caliente. Una vez que las temperaturas se igualan, si suponemos que ambos cuerpos están perfectamente aislados del medio circundante, las mismas no variarían en el tiempo. Decimos entonces que ambos cuerpos han llegado a un equilibrio térmico. Una propiedad importante es que si un dado cuerpo **A** está en equilibrio térmico con otros dos cuerpos **B** y **C**, entonces **B** y **C** están en equilibrio entre sí. En otras palabras el equilibrio térmico tiene carácter transitivo. Esta propiedad, no debe ser subestimada, ya que el carácter transitivo no es universalmente aplicable. Por ejemplo, si María gusta de José y Teresa también gusta de José, en general no es cierto que a María le cae bien Teresa. Sin embargo, esta propiedad nos permite afirmar, que si dos cuerpos tienen la misma temperatura que un tercero (termómetro), ellos están en equilibrio térmico entre ellos.

Termometría.

La temperatura se mide en el sistema SI (Sistema Internacional) en grados Celsius (centígrado). Mientras que las temperaturas absolutas se realizan en grados Kelvin, la relación entre ambas es:

$$T [K] = T [^{\circ}C] + 273.15 \quad (1)$$

La escala Celsius se relaciona con la escala Fahrenheit por:

$$T [^{\circ}C] = \frac{5}{9} \cdot (T [^{\circ}F] - 32) \quad (2)$$

Expansión térmica: En general cuando se calienta una barra de un sólido, su longitud aumenta. Este hecho físico se resume en las siguientes relaciones:

$$\Delta L = L(T) - L(T_0) = L(T_0) \cdot (\alpha \cdot (T - T_0)) \quad (3)$$

o bien

$$\frac{dL}{L} = \alpha \cdot dT \quad (4)$$

Aquí, $L(T)$ es la longitud de la barra a la temperatura T , α es el coeficiente de dilatación térmico característico de cada sustancia.

Similarmente, el volumen, tanto para un sólido como para un líquido, en general aumenta siguiendo la relación:

$$V(T) = V(T_0) \cdot (b \cdot (T - T_0)) \quad (5)$$

Aquí b es el coeficiente de expansión volumétrica.

Para el caso de sólidos isotropos y homogéneos, es fácil probar que el coeficiente de dilatación de área es $2 \cdot a$ y el volumétrico $b = 3 \cdot a$.

Gases y Vapores: Es importante diferenciar lo que entendemos por *gas* y un *vapor*. Un vapor es una sustancia volátil, similar a un gas que se encuentra en contacto con su líquido. Por ejemplo, imaginemos que tenemos agua en un recipiente con un pistón y un manómetro. Repentinamente expandimos el pistón y observaremos que la presión del manómetro disminuye y luego vuelve a su valor inicial, como se indica en la figura 1.

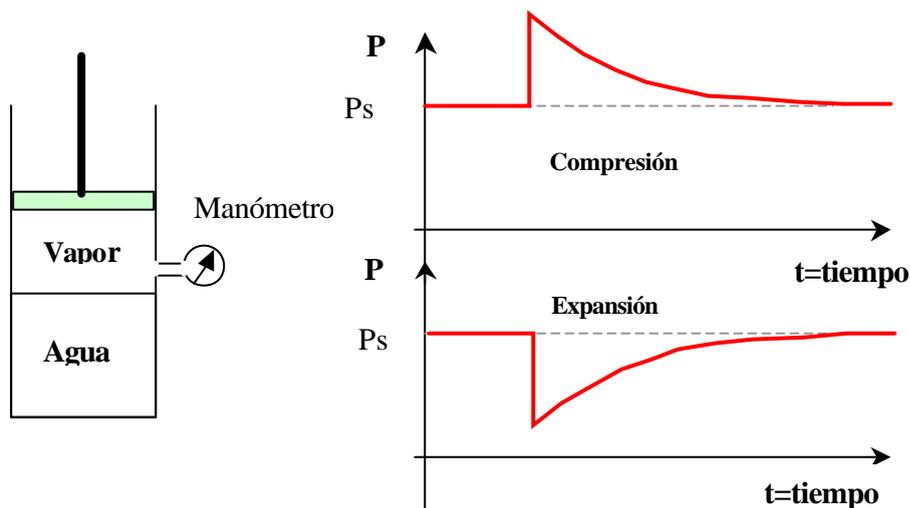


Figura 1. Comportamiento de un vapor.

Si se comprime el pistón la presión aumenta y luego de nuevo regresa a su valor inicial. El valor de la presión de equilibrio es una función sólo de la temperatura y no depende del volumen que ocupa el vapor. Como veremos este comportamiento es muy distinto al de los gases ideales. En general decimos que tenemos un vapor cuando es posible licuar al mismo por simple compresión. Por el contrario, no es posible licuar un gas por simple compresión. Para licuar un gas es preciso enfriar al mismo por debajo de una temperatura llamada temperatura crítica, T_c . En otras palabras, cuando $T > T_c$ se tiene un gas y cuando $T < T_c$ se está en presencia de un vapor. Esto se ilustra en la figura 2. Si un vapor, está a una presión mucho menor que su presión de vapor, es decir si estamos lejos de la saturación, es posible describir su comportamiento en forma aproximada por la ecuación de estado de un gas.

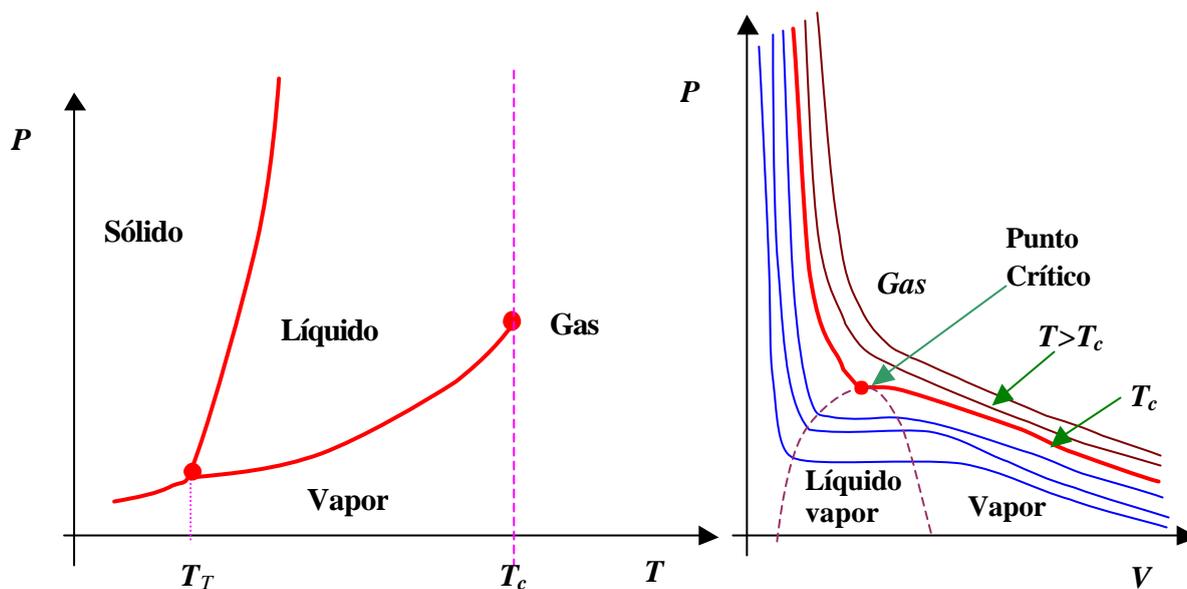


Figura 2. Diagrama esquemático de los distintos estado de una sustancia pura. A la izquierda, representamos P en función de T . Los ejes coordenados representan la presión y temperatura. Las líneas continuas representan estados de equilibrio en la que pueden existir dos o más fases de dicha sustancia. A la derecha, representamos P en función de V . Los punto de las isothermas de $T < T_c$, describen las propiedades del vapor. Dentro de la campana, coexisten las dos fases, líquido y vapor. El punto de la isoterma crítica en el que coexisten el líquido y el vapor se llama punto crítico. El valor de la presión y volumen (para 1 mol) definen los valores de Presión Crítica (P_c)y Volumen Crítico (V_c).

Presiones Absolutas y manométricas: En muchas situaciones prácticas, los manómetros no miden la presión absoluta de un gas en un recipiente, sino la diferencia de presión entre el recipiente y en medio externo, que por lo general está a presión atmosférica. En este último caso, decimos que dicho manómetro mide la presión manométrica. Lógicamente, la presión absoluta será $P = P_{manom} + P_0$, siendo P_0 ($=1at=101,300$ Pa) la presión atmosférica en las unidades correspondientes.

Gases ideales

La mayoría de los gases reales a presiones moderadas ($P \leq 5$ bar) y temperaturas no muy altas ($T \leq 1000$ K) tienen un comportamiento similar. Las leyes que rigen este comportamiento *común* determinan las características de un paradigma para estos sistemas que se conoce *como Gas Ideal*.

Las siguientes leyes empíricas, resumen las propiedades generales que caracterizan a este tipo de gases.

- **Ley de Boyle:** Si la temperatura T del gas se mantiene constante y se comprime un gas ideal, la presión es inversamente proporcional al volumen, o sea:

$$P \cdot V = \text{constante}. \quad (1)$$

- **Ley de Charles - Gay-Lussac:** Si la presión de un gas se mantiene constante, Charles encontró que al calentar un gas ideal el volumen varía según la siguiente relación:

$$V(t) = V_0 \cdot (1 + \mathbf{b}_{\text{gas}} \cdot t). \quad (2)$$

Donde $V(t)$ y V_0 representan los volúmenes de gas a la temperatura t y $t=0$ respectivamente. t es la temperatura en algún sistema de unidades temperaturas, por ejemplo, la escala centígrada o Celsius y \mathbf{b}_{gas} es la constante de expansión térmica. Una característica peculiar de los gases es que el valor de \mathbf{b}_{gas} es prácticamente el mismo para todos los gases, en un amplio rango de temperaturas y presiones, lejos de las condiciones de condensación, siendo su valor en la escala Celsius $\mathbf{b}_{\text{gas}} \approx 273.15 \text{ } 1/^\circ\text{C}$.

De manera análoga, Guy-Lussac encontró que si el volumen de un gas permanecía constante, la presión aumentaba con la temperatura siguiendo la siguiente relación:

$$P(t) = P_0 \cdot (1 + \mathbf{b}_{\text{gas}} \cdot t). \quad (3)$$

Donde $P(t)$ y P_0 representan las presiones del gas a la temperatura t y $t=0$ respectivamente, \mathbf{b}_{gas} es la misma constante de expansión térmica que aparece en la ecuación (2). Dado el carácter general de las expresiones (2) y (3), es fácil notar que ambas puede escribirse como:

$$V(t) = V_0 \cdot \mathbf{b}_{\text{gas}} \cdot \left(t + \frac{1}{\mathbf{b}_{\text{gas}}} \right) = V_0 \cdot \mathbf{b}_{\text{gas}} \cdot T \quad (4)$$

donde $T = t + 1/\mathbf{b}_{\text{gas}} = t \text{ } [^\circ\text{C}] + 273.15$. Por lo tanto, usando como nueva escala de temperatura, llamada escala absoluta de temperatura y que tiene unidades llamada grados Kelvin (k), las expresiones (2) y (3) pueden escribirse para todos los gases como:

$$\frac{V}{T} = \text{constante} \quad \text{y} \quad \frac{P}{T} = \text{constante} \quad (5)$$

Aquí T representa la temperatura absoluta. De hecho esta forma vemos que tanto la ley de Charles como la de Guy-Lussac, constituyen puntos de partida para definir la escala de temperaturas absolutas.

- **Ley de Avogadro:** A iguales condiciones de presión y temperatura, volúmenes iguales de gas contienen el mismo número de moléculas. Dicho de otro modo la ley de Avogadro dice que para un dado valor de P y T el volumen V de un gas ideal es proporcional al número N de moléculas en el mismo. O sea:

$$V \propto N \quad (6)$$

para T y P constantes.

- **Mol:** El mol se define para una sustancia pura (esto es una sustancia constituida por un solo tipo de molécula, por ejemplo agua, alcohol, cobre, etc.) como la cantidad de masa que contiene un número de moléculas igual al número de Avogadro, $N_A = 6.023 \times 10^{23}$. La masa en gramos de un mol es numéricamente igual a su peso molecular M . Así el número de moles n de una masa m de esa sustancia será:

$$n = \frac{m}{M} \quad (7)$$

el número N de moléculas en esta masa será:

$$N = n \cdot N_A = \frac{m}{M} \cdot N_A \quad (8)$$

Según la Ley de Avogadro, un mol de cualquier gas tendrá a una temperatura y presión fijas el mismo volumen. Equivalentemente el volumen de un gas, a una dada presión y temperatura, será proporcional al número de moles del mismo. En particular en condiciones “normales de presión y temperaturas” (CNPT) definidas estas como $T=0^\circ\text{C}$ y $P=1$ Atmósfera = 101325 Pa, el volumen de todos los gases ideales es:

$$V_{mol}(\text{CNPT})=22.4 \text{ l} \quad (9)$$

- **Ecuación de estado de los gases ideales:** El conjunto de las leyes anteriores de los gases ideales puede resumirse de la siguiente manera

$$\frac{P \times V}{T} = k_B \times N \quad (10)$$

donde k_B es una constante universal conocida como la constante de Boltzmann, su valor es:

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad (11)$$

En términos del número de moles del gas la ecuación de estado de un gas ideal se puede escribir como:

$$P \times V = n \times R \times T \quad (12)$$

donde $R (=k_B \cdot N_A)$ es también una constante universal, llamada la constante universal de los gases ideales. Su valor depende de las unidades usadas. No es necesario recordar su valor en cada sistema de unidades, ya que la misma puede ser fácilmente obtenida en cualquier sistema de unidades, recordando que para condiciones CNPT el volumen de un mol de gas es 22.4 l, por lo tanto usando la siguiente expresión:

$$R = \left(\frac{P \cdot V}{T} \right)_{CNPT} \quad (13)$$

R puede ser calculada conociendo los valores de P , V_{mol} y T en el sistema de unidades de interés. De este modo resulta: $R=8.314 \text{ J/mol.K}=1.987 \text{ cal/mol.K}=0.08206 \text{ l.At/mol.K}= 8.314 \text{ Pa.m}^3/\text{mol.K}$.

Teoría cinética de los gases

Las hipótesis básicas de esta teoría son:

- ✓ Los gases están constituidos de moléculas en constante movimiento y chocando *elásticamente* entre ellas y con las paredes del recipiente que los contiene.
- ✓ La presión sobre las paredes se deben a estas colisiones.

En lo que sigue, daremos una demostración simplificada y heurística de la teoría cinética con el objeto de dar una justificación simplificada de sus resultados. Para una demostración más detallada el lector puede consultar las referencias.¹⁻⁴ En primer lugar calculemos la variación de momento lineal \mathbf{Dp} de una partícula de masa m y velocidad v que choca elásticamente contra una pared fija (esto es una pared de masa muchísimo mayor que la partícula). En este caso es claro que la velocidad que adquiere la pared como consecuencia del choque es nula. Por lo tanto, por conservación de energía la partícula rebotará contra la pared con una velocidad igual en magnitud a la incidente pero de sentido (signo) contrario. De modo que la variación de momento lineal de la partícula será:

$$\Delta P = P_{\text{final}} - P_{\text{inicial}} = mv - (-mv) = 2mv$$

De hecho la variación de momento de la pared será igual y de signo contrario. Por simplicidad, supongamos ahora que nuestro gas consiste de N moléculas iguales que se mueven todas con una cierta velocidad v . Además, supongamos que $1/3$ de las moléculas se mueven en la dirección x , otro tercio en la dirección y y el otro tercio en la dirección z . Supondremos además que el recipiente que contiene a las moléculas es un cubo de lado L , como se ilustra en la figura.

El número de choques de una de estas moléculas contra una determinada pared de recipiente por unidad de tiempo se puede estimar como:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\text{recorrido/s}}{\text{longitud}} = \frac{v}{2L}$$

de modo que la variación de momento lineal sufrida por todas las moléculas que chocan contra dicha pared por unidad de tiempo será:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{1}{3} N \cdot \frac{v}{2L} \cdot 2m v = \frac{2}{3} \frac{N}{L} \cdot \left(\frac{1}{2} m v^2 \right).$$

Por la segunda ley de Newton, la variación de momento lineal por unidad de tiempo es igual a la fuerza que las moléculas ejercen sobre la pared en consideración. Por lo tanto, según la definición de presión $P = \text{Fuerza}/\text{área}$, tenemos:

$$P = \frac{F}{L^2} = \frac{2}{3} \frac{N}{L^3} \cdot \left(\frac{1}{2} m v^2 \right) = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \cdot \left(\frac{1}{2} m v^2 \right),$$

donde $V=L^3$ es el volumen del recipiente. Por lo tanto podemos escribir:

$$P \cdot V = \frac{1}{3} \cdot N \cdot m v^2.$$

En general, se puede demostrar, usando las leyes de la dinámica¹⁻⁴ que:

$$P \times V = \frac{1}{3} \times N \times m \times \overline{v^2} = \frac{2}{3} \times N \times \overline{E_k} \quad (14)$$

Aquí m es la masa de la molécula de gas $\overline{v^2}$ es el cuadrado de la velocidad cuadrática media, $\overline{E_k}$ es la energía cinética media de las moléculas. Comparando con la ecuación de estado, es inmediato asociar:

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} \times k_B \times T \quad (15)$$

La expresión (12) es una manifestación del *principio de equipartición de la energía* que establece que asociado a cada grado de libertad de la molécula tenemos y para cada término cuadrático en la energía $1/2 k_B \cdot T$. De este modo para moléculas diatómicas tendremos 5 grados de libertad (3 de traslación y 2 de rotación). La *energía interna* de la misma será:

$$U = \frac{5}{2} \cdot N \cdot k_B \cdot T = \frac{5}{2} \cdot n \cdot R \cdot T \quad (16)$$

Para moléculas con f grados de libertad tendremos:

$$U = \frac{f}{2} \times N \times k_B \times T. \quad (17)$$

La capacidad calorífica molar a volumen constante se define como, $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, 1 \text{ mol}}$, por lo tanto:

$$C_V = \frac{f}{2} \cdot N_A \cdot k_B = \frac{f}{2} \cdot R \quad (18)$$

También se define la capacidad calorífica molar a presión constante C_p como el calor necesario para incrementar en un grado Kelvin la temperatura de un mol de gas a presión constante ($C_p = (dQ/dT)_{P, 1 \text{ mol}}$). Se demuestra que para gases ideales se cumple que:

$$C_p = C_V + R = \left(1 + \frac{f}{2} \right) \cdot R. \quad (19)$$

El coeficiente adiabático $g = C_p/C_v$, para los gases ideales viene dado por:

$$g = \frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{2}{f} \quad \text{y} \quad f = \frac{2}{g-1}.$$

De este modo es posible describir la energía interna para un gas ideal como:

$$U = \frac{1}{g-1} \cdot N \cdot k_B \cdot T = N \cdot C_v \cdot T. \quad (20)$$

En el caso de los sólidos, los iones pueden vibrar alrededor de su posición de equilibrio, similar a un oscilador armónico en tres dimensiones. Como un oscilador armónico tiene en su energía total dos términos cuadráticos, uno asociado a la energía cinética y otro a la potencia, esperamos (según el principio de equipartición) que cada oscilador tenga una energía promedio igual a $3k_B T$. Por lo tanto la energía de un mol será $U_{1mol} = 3RT$ y por lo tanto la capacidad calorífica molar será: $C_v = 3R$. Esta expresión de la capacidad calorífica molar de un sólido se conoce como la Ley de Dunlop y Pettit.

Ley de Graham de difusión y efusión: Cuando abrimos un perfume, los vapores del mismo se propagan por el aire y llegan a nuestras narices. Este proceso de dispersión de un gas en otro se denomina difusión gaseosa. Efusión es el escape de gas a través de pequeñas aberturas al vacío. Graham descubrió una ley empírica que describe la velocidad de efusión de gases a través de membranas porosas y establece una relación entre las velocidades de efusión (R) para distintos gases, dada por:

$$\frac{R_1}{R_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (21)$$

Aquí R_i es la velocidad de escape de una dada molécula i , M_i es la masa molecular de la especie en cuestión. Esta ley puede obtenerse simplemente a partir de la teoría cinética suponiendo que la velocidad de efusión es proporcional a la velocidad media de las moléculas, es decir $R_i \propto \langle v_i \rangle$. Según la teoría cinética tenemos:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}, \quad (21')$$

que concuerda perfectamente con la expresión (21).

Ley de distribución de Maxwell-Boltzmann: La teoría cinética predice que la distribución de velocidades en un gas viene dada por la siguiente expresión:

$$dN = 4 \cdot \mu \cdot N \cdot \left(\frac{\mu}{2 \cdot \mu \cdot k_B \cdot T} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{\mu v^2}{2 \cdot k_B \cdot T}} \cdot v^2 \cdot dv \quad (22)$$

Donde $\mu = M/N_A$ es la masa de la molécula. dN es el número de moléculas con velocidad con velocidades entre v y $v+dv$. N es el número total de moléculas. A partir de esta expresión es fácil

encontrar la velocidad más probable (v_{MP}), la velocidad media ($\langle v \rangle$) y la velocidad cuadrática media (v_{rms}), según (22):

$$v_{MP} = \sqrt{\frac{2 \cdot R \cdot T}{M}} = 128.95 \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [m/s] \quad (23)$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} = 145.51 \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [m/s] \quad (24)$$

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}} = 157.94 \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [m/s] \quad (25)$$

Donde T es la temperatura absoluta y M la masa de un mol expresado en gramos. Además vale:

$$v_{MP} \leq \langle v \rangle \leq v_{rms} \quad (26)$$

Camino libre medio: En un gas las moléculas chocan con las paredes del recipiente y entre ellas mismas. La distancia promedio entre dos colisiones consecutivas viene dado por:

$$l = \frac{k_B \cdot T}{2\sqrt{2} \cdot \rho \cdot s \cdot P} \quad (27)$$

aquí s es la sección transversal de choque de la molécula (o sea su área transversal). P la presión del gas. Para el aire, a 20°C tenemos:

$$l[m] = \frac{6.0795 \times 10^{-3}}{P[Pa]} \quad (28)$$

Asimismo el número promedio de choques por unidad de tiempo será:

$$\frac{dN_{choques}}{dt} = \frac{8 \cdot \rho \cdot N_A \cdot s \cdot P}{\sqrt{M \cdot R \cdot T}} \quad (29)$$

Gases Reales: La ecuación de estado de los gases ideales, Ec.(12), es aplicable a los gases siempre y cuando el mismo se encuentre a presiones moderadas ($P < 4 \text{ At}$), y temperaturas considerablemente mayores a la temperatura de condensación o evaporación ($T \gg T_{ev}$). A grandes presiones y temperaturas cercanas a la de evaporación es necesario introducir modelos más complejos para describir el comportamiento de los gases. Si para un mol de un gas real, graficamos el cociente de $P \cdot V / RT$ que designamos con la letra z (Factor de Compresibilidad) en función de P obtenemos un gráfico similar al que se ilustra en la Fig. 3,

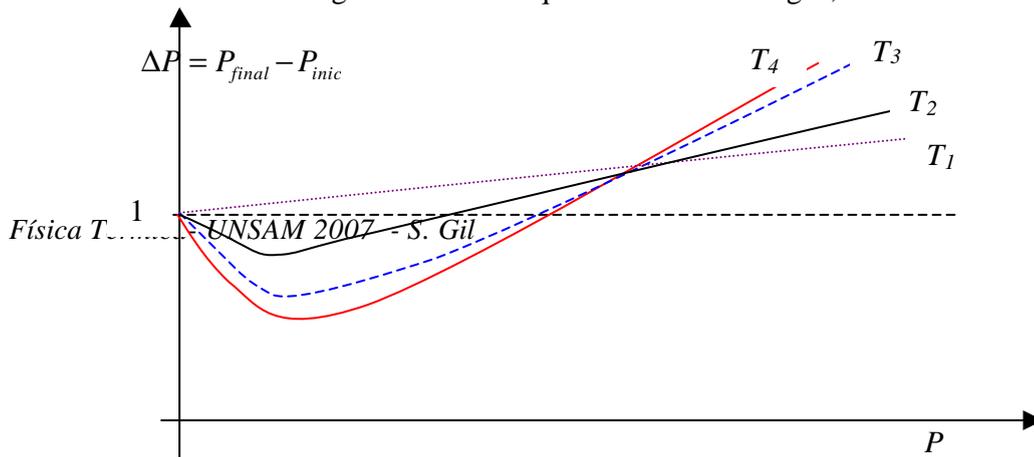


Figura 3. Diagrama esquemático del comportamiento de gases reales a altas presiones. Las distintas curvas corresponden a diferentes temperaturas con $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$.

Si bien existen varias maneras de describir el comportamiento de los gases reales, una de las formas más comunes, es usar el factor de compresibilidad, cuyo valor depende del gas en cuestión, su presión y temperatura, de la siguiente forma^{4,13}:

$$P \cdot V = n \cdot z \cdot R \cdot T. \quad (30)$$

Otra ecuación comúnmente usada para describir los gases reales es la ecuación de Van der Waal:

$$\left(P + n^2 \cdot \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T \quad (31)$$

donde a y b son dos parámetros que dependen de gas que se usa. Esta ecuación también puede escribirse en la forma de la ecuación de estado de Berthelot:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \cdot \left(1 + \frac{9}{128} \cdot \frac{P \cdot T_c}{P_c \cdot T} \cdot \left(1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2} \right) \right) = n \cdot z \cdot R \cdot T, \quad (32)$$

que claramente tiene la misma forma que la Ec.(30). T_c y P_c en esta expresión son los valores de la temperatura y presión crítica (Ver Fig. 2). Los coeficientes de estas ecuaciones como las tablas de los factores de compresibilidad están tabulados.^{4,13} ($a = \frac{16}{3} P_c \cdot V_c^2 \cdot T_c$ y $b = \frac{1}{4} V_c$, Ver Ec.(71))

Ley de estados correspondientes: Si expresamos la ecuación de estado en término de los parámetros reducidos, definidos como el cociente entre el parámetro correspondiente y su valor crítico (ver Fig. 2), o sea:

$$\mathbf{q} \equiv \frac{T}{T_c}, \quad \mathbf{p} \equiv \frac{P}{P_c}, \quad \mathbf{u} \equiv \frac{V}{V_c} \quad (33)$$

es posible escribir la ecuación de estado (25) o (26) en una forma que es válida para todos los gases. En particular la expresión (25) se transforma en:

$$p \cdot u = n \cdot z \cdot R \cdot q . \quad (34)$$

donde el coeficiente z de compresibilidad reducido, tiene una variación con p que es universal para todos los gases.

Calor y capacidad calorífica: Cuando dos sistemas a diferentes temperaturas se ponen en contacto se transfiere energía en forma de calor del sistema más caliente al más frío. El calor es energía en tránsito de un objeto a otro asociada con una diferencia de temperatura o un cambio de fase. Las unidades que se usan para medir esta energía (calor) son las mismas que para otras forma de energía, por ejemplo en el sistema SI es el Joule (J). En la práctica también se utilizan otras unidades, en particular la *caloría (cal)* que se define como la cantidad de energía requerida para aumentar la temperatura de un gramo de agua en un grado centígrado (de 14.5°C a 15.5°C). La relación entre caloría y Joule se conoce como el *equivalente mecánico del calor*:

$$1 \text{ cal} = 4.1868 \text{ J} . \quad (35)$$

Cuando se transfiere una cantidad de calor DQ a un cuerpo de masa m , su temperatura se elevará en DT , estando estas magnitudes relacionadas por:

$$\Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta T . \quad (36)$$

Donde c es el calor específico por unidad de masa de la sustancia de la que está hecha el cuerpo. A veces es útil definir la capacidad calorífica molar C (15) como la cantidad de calor necesaria para elevar en un grado la temperatura de un mol de una dada sustancia:

$$C = c \cdot M . \quad (37)$$

También se define el calor de transformación (fusión, evaporación, combustión, etc.) por unidad de masa como el calor necesario para realizar la transformación en cuestión a temperatura constante de la unidad de masa. Así el calor asociado con la fusión o evaporación de una masa m de una dada sustancia será:

$$\Delta Q_f = L_f \cdot m \quad \text{y} \quad \Delta Q_{ev} = L_{ev} \cdot m \quad (38)$$

Donde L_f y L_{ev} definen el calor latente de fusión y evaporación respectivamente.

Termodinámica: Definimos un sistema como una parte de universo que aislamos para su estudio. El resto del universo que rodea a nuestro sistema lo llamamos su medio ambiente o simplemente medio.

El sistema puede o no intercambiar energía o materia con su medio. Decimos que un sistema esta aislado si no intercambia ni masa ni energía con su medio. En caso que lo haga el sistema es abierto.

Las propiedades de un sistema quedan determinadas si en un dado instante conocemos el valor las variable macroscópicas que definen sus estado (*variables de estado* o coordenadas

generalizadas). Por ejemplo en un gas ideal de un solo elemento estas coordenadas serían: P , V y T (el número de moles n queda determinada por la ecuación de estado).

Los grados de libertad de un sistema es el mínimo número de estas coordenadas generalizadas que caracterizan o definen el sistema. Decimos que un sistema está en estado estacionario cuando sus coordenadas generalizadas (P , T , etc.) no varían en el tiempo. Cuando en un sistema aislado, el valor de sus coordenadas generalizadas son las mismas en todo el sistema y no cambian con el tiempo decimos que el sistema está en equilibrio termodinámico. Cuando las variables termodinámicas de un sistema varían en el tiempo, se dice que el sistema está efectuando un proceso. Si el proceso es tal que en cada instante las coordenadas generalizadas son las mismas para todo el sistema, decimos que el sistema está efectuando un proceso cuasiestático. Si el proceso es cuasiestático y el valor de las coordenadas generalizadas del sistema sólo difieren infinitesimalmente de aquellas de su entorno, decimos que el sistema está realizando un proceso reversible. En caso contrario, el sistema sufre un proceso irreversible. En un proceso reversible el sistema evoluciona por sucesivos estados de equilibrio, de modo tal que si se varían infinitesimalmente las variables del medio se puede revertir el proceso. Se ve de la misma definición que solo es posible representar en un gráfico de coordenadas generalizadas la evolución de un proceso reversible, ya que para uno irreversible no es posible definir el valor de las coordenadas para todo el sistema. Algunos procesos reversibles de interés son los siguientes:

- Proceso Isobárico: es cuando la presión permanece constante a lo largo del mismo.
- Proceso Isocórico: es cuando el volumen permanece constante.
- Proceso Isotérmico: es cuando la temperatura permanece constante.
- Proceso Adiabático o Isoentrópico: es cuando no hay intercambio de calor entre el sistema y su medio.

Calor y trabajo asociados a un proceso.

Primera Ley de la Termodinámica: La energía se conserva, o sea que si se entrega calor Q a un sistema, esta energía se invertirá en aumentar su energía interna U y en realizar trabajo, esto es:

$$U_{inicial} + Q = U_{final} + W \quad (39)$$

o bien

$$dQ = dU + dW \quad (40)$$

donde W representa todas las formas de transferir energía, distinta de calor.

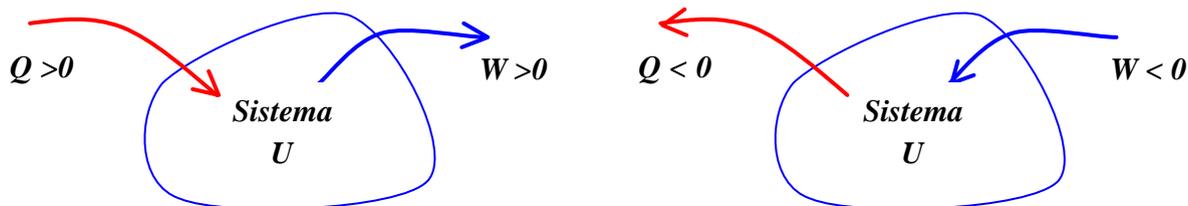


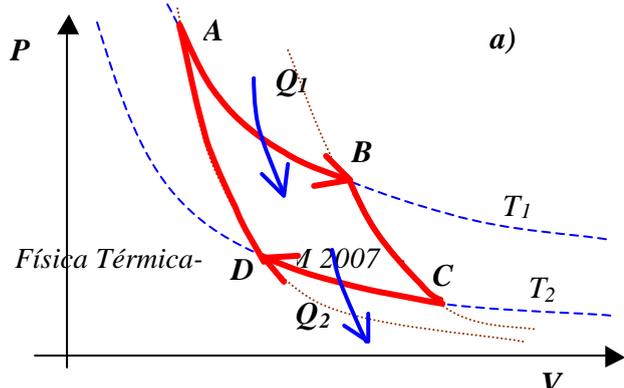
Figura 4. Convención de signos para las magnitudes W y Q.

La convención de signos es: dQ entregado al sistema es *positivo* y al igual que el trabajo dW realizado por el sistema. En la última expresión se usó un símbolo distinto para representar el incremento diferencial de calor y trabajo (d) del que se usó para designar la diferencial de energía interna (d). Esto refleja el hecho físico de que tanto el trabajo realizado por el sistema como la cantidad de calor que se entrega al mismo para ir de un estado A a otro B dependen de tipo de proceso por el cual se va de A a B , esto es dQ y dW dependen de la trayectoria que siga el sistema entre estos dos puntos. Sin embargo la variación de energía interna no depende del camino seguido entre A y B sino sólo de estos dos puntos. En el lenguaje matemático decimos que dU es una diferencial exacta (esto es U es una variable de estado y efectivamente existe una función $U(T,V,P,..)$ que depende del estado del sistema) mientras que dQ y dW son diferenciales inexactas (no existen funciones Q y/o W que son funciones del estado del sistema). El trabajo realizado por un sistema en una expansión viene dado por:

$$dW = P \cdot dV \quad (41)$$

Gráficamente este trabajo viene dado por el área bajo la curva en el diagrama P - V (Figura 3). Se ve además que el trabajo para ir de un estado A a otro B depende de la trayectoria seguida por el sistema en concordancia con el hecho de que el calor no es una variable de estado. En una compresión en volumen disminuye, por lo tanto esperamos según (41) que dW sea negativo ($dV < 0$), mientras que en una expansión ($dV > 0$) dW sea positivo. Un sistema recorre un ciclo, cuando el estado final coincide con su estado inicial. En un diagrama termodinámico, por ejemplo un diagrama PV , el sistema recorre durante un ciclo una curva cerrada. El trabajo realizado por el sistema o sobre el mismo en un ciclo cerrado viene dado por el área de la curva cerrada en un diagrama PV , es decir $W_{ciclo} = \oint P \cdot dV$. Se dice que el sistema realiza un *ciclo directo*, si el trabajo realizado en el ciclo es positivo, o sea $W_{ciclo} > 0$. En un diagrama PV esto significa que el sistema recorre el ciclo en el sentido de las agujas del reloj. En caso contrario, es decir si se recorre el ciclo PV en sentido contrario a las agujas del reloj, $W_{ciclo} < 0$. En este caso el ciclo se dice *inverso*.

Ciclo de Carnot: Un ciclo de gran importancia en la termodinámica es el ciclo de Carnot. El mismo consiste en un gas ideal que realiza un ciclo formado por dos transformaciones isotérmicas combinada por dos transformaciones adiabáticas como se muestra en la figura 5



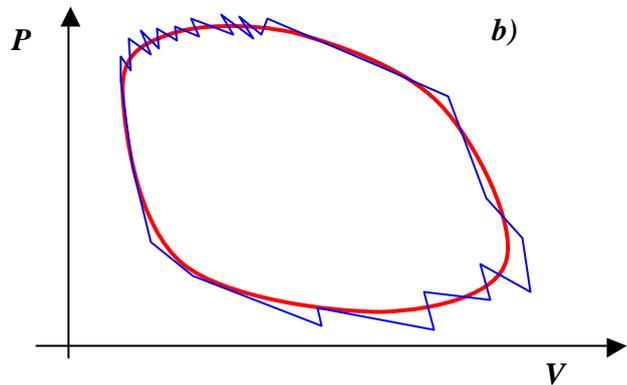


Figura 5. a) Diagrama de un ciclo de Carnot, formado por dos isotermas $A \rightarrow B$ y $C \rightarrow D$ a temperaturas T_1 y T_2 respectivamente y dos adiábaticas $B \rightarrow C$ y $D \rightarrow A$. b) Ciclo cerrado general. Este diagrama muestra como un ciclo cerrado en general se puede suponer como compuesto por una sucesión de muchos ciclos de Carnot.

El rendimiento h de una máquina térmica se define como el cociente entre el trabajo realizado por la maquina en un ciclo, dividida por el calor entregado. esto es:

$$h = \frac{W_{\text{ciclo}}}{Q_{\text{entregado}}} \quad (42)$$

Para el ciclo de Carnot es fácil probar que se cumple que el rendimiento viene dado por:

$$h = \frac{W_{\text{ciclo}}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (43)$$

De donde obtenemos que:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}. \quad (44)$$

por lo tanto:

$$\oint \frac{dq}{T} = 0. \quad (45)$$

Esto lo probamos para el caso de un ciclo de Carnot, pero resulta fácil demostrar que esta propiedad vale para cualquier ciclo reversible como el mostrado en la figura 5.b). Ya que cualquier ciclo se puede suponer compuesto de muchos ciclos tipo Carnot, para cada uno de los cuales vale la relación (12).

Segundo principio de la termodinámica: El primer principio de la termodinámica solamente es una enunciación incompleta de la termodinámica, por ejemplo el calor siempre fluye desde el objeto más caliente al más frío y nunca en la dirección opuesta, aunque este proceso está permitido por la primera ley. Igualmente se sabe que no es posible transformar calor enteramente en trabajo, sin embargo la primera ley no lo impide. El principio físico que complementa la primera ley es la segunda ley de la termodinámica. Existen múltiples formas de enunciar esta ley:

- El calor fluye espontáneamente de un cuerpo caliente a otro frío
- La energía calórica (Calor) no puede transformarse enteramente en trabajo mecánico.
- No es posible construir una máquina térmica que funcione con solo una fuente de calor.
- Los sistemas naturales, evolucionan a estados de equilibrio, llevando al sistema de estados de mayor desorden.
- No es posible construir una maquina térmica que tenga 100% de eficiencia.

Sin embargo, todos estos enunciados son equivalentes, al de Clausius:

- *la entropía S del universo permanece constante o aumenta, esto es:*

$$DS \geq 0 \quad (46)$$

El cambio de entropía entre dos estado **A** y **B** de un sistema se calcula eligiendo una trayectoria cualquiera *reversible* que lleve al sistema del estado **A** al **B** y calculando la integral:

$$\Delta S_{AB} = \int_A^B \left[\frac{dQ}{T} \right]_{\text{Reversible}} \quad (47)$$

Es crucial en esta última expresión que la trayectoria sea *reversible*, de otro modo este cálculo no da la variación de entropía. Es fácil demostrar que para un ciclo $DS=0$, por lo tanto la entropía es una *variable de estado*.

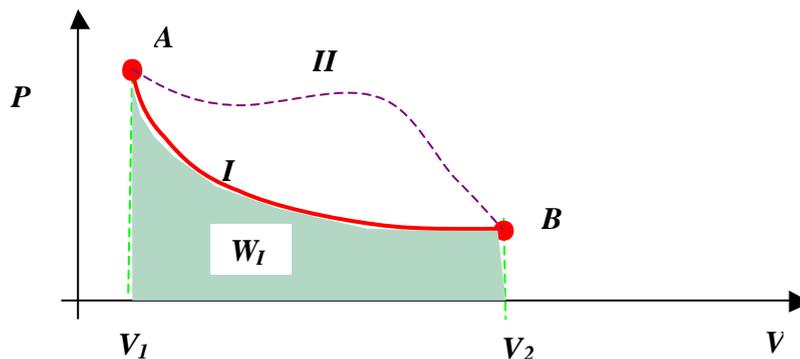


Figura 3: Trabajo realizado por el sistema para ir del estado **A** a otra **B** por dos trayectoria distintas I y II. Se ve que el trabajo para ir de **A** a **B** depende de la trayectoria. Por lo tanto el trabajo, al igual que el calor, no son variables de estado.

Cálculo de los cambios de entropía: Cuando un sistema realiza un cambio de sus variables termodinámicas (P , V , T , N , etc.) o coordenadas generalizadas, decimos que el sistema realiza un proceso, por ejemplo desde un estado A a otro B el cambio de entropía ΔS_{AB} sólo depende de los estados A y B y no del camino particular que el sistema pueda seguir (ya que la entropía es una función de estado). Sin embargo, la expresión (43) sólo es aplicable a *procesos reversibles*. Por lo tanto, en la práctica lo que debemos hacer para calcular un cambio de entropía entre dos estados A y B, es buscar un camino reversible que efectivamente lleve al sistema de A a B en forma reversible y en lo posible por un proceso simple de calcular. Usando dicho camino, que puede no ser el que en realidad el sistema siga, calculamos el valor de ΔS_{AB} usando la expresión (43). Nótese que el camino que en realidad el sistema puede haber realizado para ir de A a B pudo haber sido un proceso irreversible, sin embargo como la entropía es una función de estado, el procedimiento prescripto aquí es adecuado para evaluar el cambio de entropía.

Procesos particulares:

1. Procesos Isocórico: (Volumen constante)

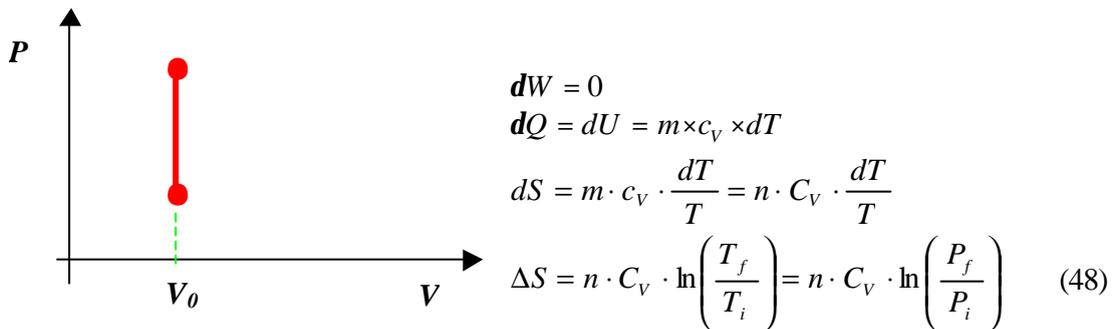


Figura 4: Proceso Isocórico.

2. Procesos Isobárico: (Presión constante)

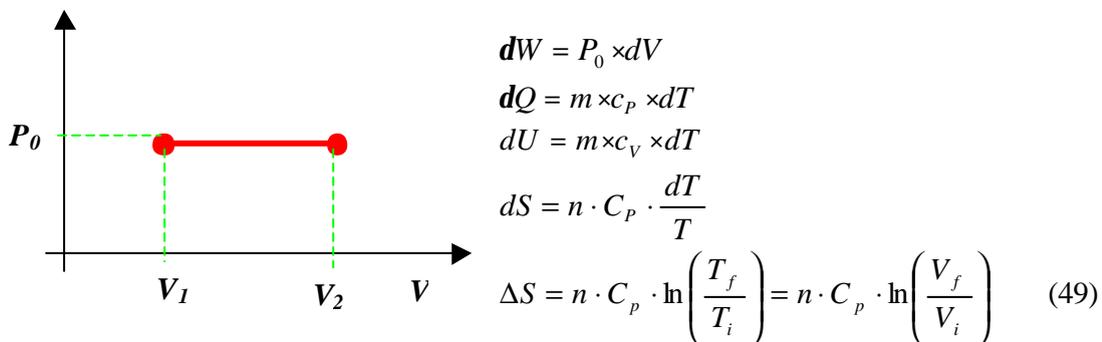
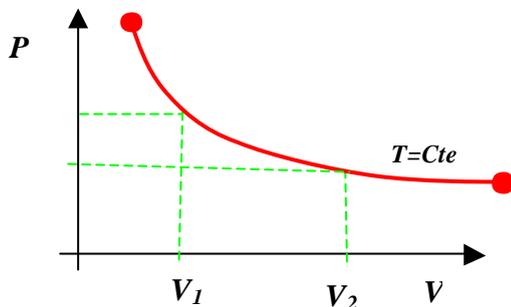


Figura 5: Proceso Isocórico.

3. **Procesos Isotérmico:** (Temperatura constante)



$$dW = dQ = nRT \cdot \frac{dV}{V} = -nR \frac{dP}{P}$$

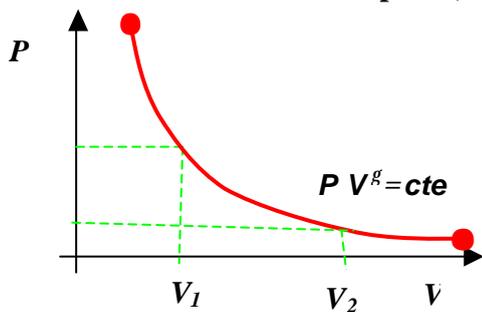
$$dU = 0$$

$$dS = n \times R \times \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = n \cdot R \cdot \ln \left(\frac{P_i}{P_f} \right) \quad (50)$$

Figura 6: Proceso Isotérmico.

Procesos Adiabático o Isoentrópico: (Sin intercambio de calor)



$$dS = 0 \quad \text{y} \quad dQ = 0$$

$$P \cdot V^g = \text{cte.} \quad \text{y} \quad T \cdot V^{g-1} = \text{cte.}$$

$$dU = -dW = n \cdot C_v \cdot dT = n \cdot \frac{R}{g-1} \cdot dT$$

$$\Delta W_{rev} = (P_f \cdot V_f - P_i \cdot V_i) / (g-1)$$

$$\Delta W_{rev} = n \cdot \frac{R \cdot T_{ini}}{g-1} \cdot \left[1 - \left(\frac{P_{fin}}{P_{ini}} \right)^{(g-1)/g} \right] \quad (51)$$

Figura 7: Proceso adiabático.

Maquinas térmicas - Teoremas de Carnot

Una de las consecuencias de la segunda ley es que no es posible fabricar una maquina térmica con una sola fuente de calor, por lo tanto para operar una máquina térmica se requieren al menos dos fuentes térmicas una fría a la que el sistema entrega la energía no transformada en trabajo, el calor (Q_f), y otra caliente de donde el sistema toma calor (Q_c). El trabajo realizado por este dispositivo será:

$$W = Q_c - Q_f \quad (52)$$

Sadi Carnot, demostró a principios del siglo XIX los siguientes teoremas que dan los límites teóricos de la eficiencia de las maquinas térmicas. La eficiencia de una maquina térmica se define como:

$$h = \frac{W}{Q_c} = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} \quad (53)$$

- **Teorema 1:** Todas las máquinas térmicas reversibles que operen entre las mismas temperaturas T_c y T_f tienen la misma eficiencia, igual a su vez a la eficiencia de una máquina ideal de Carnot, eso es:

$$h = \frac{T_c - T_f}{T_c} \quad (54)$$

- **Teorema 2:** De todas las máquinas térmicas que operen entre las mismas temperaturas T_c y T_f las máquinas reversibles son la que tienen mayor eficiencia. O sea:

$$h_{irr} \leq h_{rev} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \quad (55)$$

Refrigeradores y bombas de calor

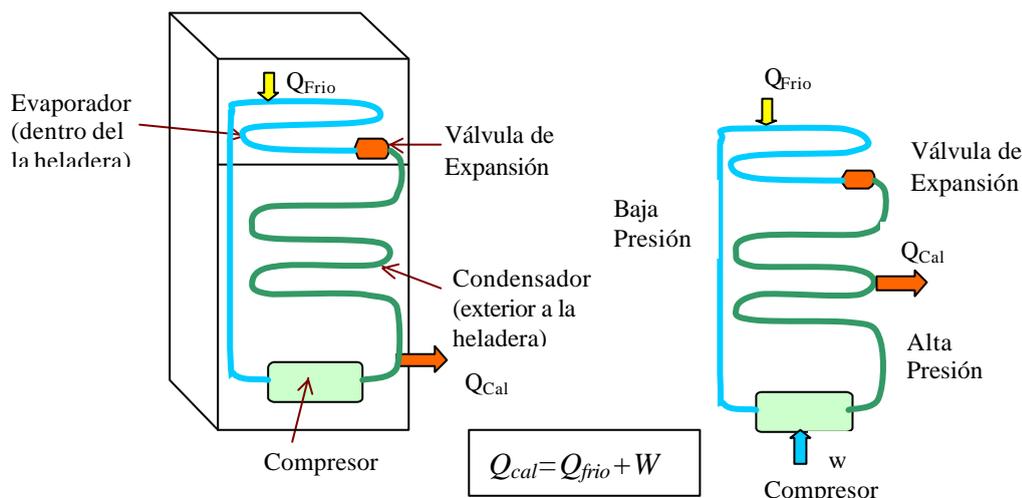


Figura 8: Componentes básicos de un refrigerador doméstico.

Uno de los dispositivos más útiles y convenientes que se desarrollaron en las postrimerías del siglo IXX fue sin duda el refrigerador. Este invento tuvo particular importancia para el desarrollo de la moderna ganadería e industria frigorífica en la República Argentina hacia fines del siglo IXX y le permitió uno de los desarrollos económicos más vertiginosos que conoció la historia. La idea básica de cómo funciona un refrigerador la podemos comprender fácilmente cuando nos aplicamos desodorante en aerosol en las axilas. Aun cuando el tubo de desodorante esté a temperatura ambiente, al aplicarnos el mismo indefectiblemente sentiremos una sensación característica de frío. La razón de esta caída de temperatura se debe a que el gas en el tubo está presurizado, al salir a exterior (junto con el líquido desodorante) el mismo sufre una expansión, al pasar de una presión

Física Térmica- UNSAM 2007 - S. Gil

mayor (interior) a otra menor (exterior). Este proceso de enfriamiento por expansión es la base del funcionamiento de un refrigerador, otro modo de observar este efecto es usar un encendedor de gas butano. Estos son encendedores de plástico que tienen butano líquido en su interior que puede visualizarse desde su parte inferior. Si se oprime la válvula de salida de gas, sin que se prenda una llama, se observará que al poner la mano a la salida del gas, que el mismo se enfría considerablemente. El efecto Joule-Thomson toma en cuenta las características fundamentales de este proceso. En forma esquemática, un compresor comprime un gas (vapor), el vapor (usualmente Freón o amoníaco) como consecuencia de la compresión, se calienta y aumenta su presión. El mismo pasa por un circuito que esta fuera del recinto de la heladera, el condensador, donde se enfría, cediendo calor al medio (Q_{cal}). Durante este proceso el vapor al enfriarse se condensa a su fase líquida, pero mantiene la presión alta. El condensador termina en una válvula de expansión, que esta dentro de la heladera, y se conecta con el circuito del evaporador, también dentro de la heladera, generalmente rodeando al congelador, de mayor diámetro y baja presión. El circuito del evaporador termina en el compresor. En la válvula de expansión el líquido sufre una fuerte descompresión, pasando de unas 5 a 10 At a 1 At aproximadamente. En este proceso el líquido se evapora y se enfría (como en el caso del tubo de desodorante). Este proceso de evaporación y expansión es muy endotérmico, de modo que se absorbe calor del medio, enfriándose el evaporador. Este es el proceso de enfriamiento propiamente dicho. El vapor retorna al compresor y se repite el ciclo.

(optativo) Potenciales Termodinámicos - Entalpía y Energía libre (optativo)

Según sea las características del proceso en estudio a veces es útil trabajar con las siguientes funciones termodinámicas, también llamadas potenciales termodinámicos:

➤ **Energía** $U(S, V, N)$ con las siguientes propiedades:

$$T = \left(\frac{\partial U(S, V, N)}{\partial S} \right)_V \quad \text{y} \quad P = - \left(\frac{\partial U(S, V, N)}{\partial V} \right)_S \quad (56)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad (57)$$

Esta última expresión es un ejemplo de relaciones de Maxwell que resulta de la igualdad de las

segundas derivadas cruzadas, o sea: $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right)$.

Si el sistema esta formado por varios componentes, cuyos números de moléculas por unidad de volumen son N_i , con i denotando la especie i , los potenciales químicos asociado a cada componente se definen como:

$$\mathbf{m}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V} \quad (58)$$

♣ **Entalpía** $H(S,P,N)$ definida como:

$$H(S, P, N) = E(S, V, N) - P \cdot V \quad (59)$$

$$T = \left(\frac{\partial H(S, P, N)}{\partial S} \right)_P \quad y \quad V = - \left(\frac{\partial H(S, P, N)}{\partial P} \right)_T \quad (60)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = - \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad (61)$$

esta función termodinámica es particularmente útil cuando se trabaja a presión constante, ya que el término $P \cdot V$ representa la energía necesaria para crear el volumen que ocupan los cuerpos del sistema.

➤ **Energía Libre de Helmholtz** $F(T, V, N)$ definida como:

$$F(T, V, N) = E(S, V, N) - T \cdot S \quad (62)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial T} \right)_V \quad y \quad P = - \left(\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial V} \right)_T \quad (63)$$

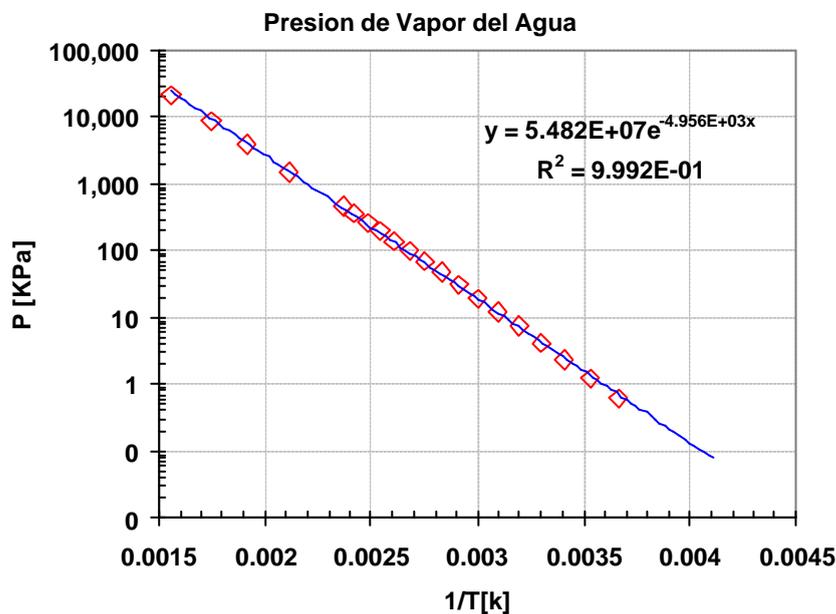


Figura 8: Presión de vapor del agua en KPa como función de $1/T$ [K], para temperaturas comprendidas entre 0°C y 370°C . La dependencia mostrada claramente indica que la

dependencia de la Presión de vapor sigue la tendencia predicha por la ecuación de Clausius-Clapeyron, ec.(67).

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (64)$$

Cuando se aplica esta última expresión a una transición de fases como la curva líquido-vapor, ver figura 2, teniendo en cuenta que el cambio de entropía de un mol de líquido que pasa a vapor a la temperatura de ebullición T_e es $\Delta S = L_v/T_e$, se nos conduce a la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{L_v}{T_e \cdot \Delta V} \quad (65)$$

donde L_v es el calor latente molar de la transición (evaporación) y ΔV la variación de volumen molar entre las dos fases (líquida a vapor). Esta expresión es útil para evaluar como varía la temperatura de ebullición o fusión al variar la presión. Por ejemplo si suponemos que $\Delta V = V_{\text{vapor}} - V_{\text{liq}} \gg V_{\text{vapor}} = RT/P$, la ecuación (65) se transforma en:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{L_v \cdot P}{R \cdot T^2}, \quad (66)$$

la cual puede ser integrada para dar una expresión analítica de la dependencia de la presión de vapor con la temperatura.

$$P_{\text{vapor}}(T) = P_0 \cdot \exp\left(\frac{L_v}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right]\right) \quad (67)$$

Donde P_0 es la presión de vapor a la temperatura $T=T_0$.

➤ **Energía libre de Gibbs**, $G(T,P,N)$ definida como:

$$G(T, P, N) = H(S, P, N) - T \cdot S = E(S, V, N) - P \cdot V - T \cdot S \quad (68)$$

A veces son útiles las siguientes relaciones:

$$S = -\left(\frac{\partial G(T, P, N)}{\partial T}\right)_P \quad \text{y} \quad V = \left(\frac{\partial G(T, P, N)}{\partial P}\right)_T \quad (69)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (70)$$

Las relaciones (43), (47), (50), (51) y (56) son sólo algunos ejemplos de relaciones muy general es que se conocen como relaciones de Maxwell y ligan las segundas derivadas de las funciones termodinámicas fundamentales, respecto de sus variables características.^{3,7}

Efecto Joule Thomson: Una propiedad importante de muchos gases reales y vapores es la de enfriarse cuando sufren una descompresión. Esta propiedad se explota para construir maquinas frigoríficas y refrigeradores domésticos y comerciales. Dado que estos procesos de descompresión se realizan en procesos isoentálpicos ($dH=0$), se defina el coeficiente de Joule Thomson¹³ m_{JT} como:

$$m_{JT} = \left[\frac{\partial T}{\partial P} \right]_H = -\frac{1}{C_P} \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \quad (71)$$

Si $m_{JT} > 0$, el gas puede usarse como refrigerante. Se puede probar¹³ que

$$m_{JT} = -\frac{1}{C_P} \cdot \left[\left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial(PV)}{\partial P} \right)_T \right] \quad (72)$$

Para un gas de Van der Waal, o sea un gas que obedece la ecuación de estado:

$$\left(P + n^2 \cdot \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T \quad (73)$$

donde a y b son dos parámetros que dependen de gas que se usa. Esta ecuación también puede escribirse en la forma de la ecuación de estado de Berthelot:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \cdot \left(1 + \frac{9}{128} \cdot \frac{P \cdot T_c}{P_c \cdot T} \cdot \left(1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2} \right) \right) = n \cdot z \cdot R \cdot T \quad (74)$$

donde¹³:

$$a = \frac{16}{3} P_c \cdot V_c^2 \cdot T_c \quad b = \frac{1}{4} V_c \quad R = \frac{32}{3} \cdot \frac{V_c P_c}{T_c} \quad (75)$$

Los parámetros T_c , V_c y P_c se conocen como temperatura, volumen (molar) y presión críticas, el coeficiente z se conoce usualmente con el nombre de *coeficiente de compresibilidad*. El coeficiente de Joule-Thomson se relaciona con los coeficientes a y b por la relación:

$$m_{JT} = \frac{1}{C_P} \cdot \left(\frac{2a}{RT} - b - \frac{3 \cdot a \cdot b}{R^2} \cdot \frac{P}{T^2} \right) \approx \frac{1}{C_P} \cdot \left(\frac{2a}{RT} - b \right) = \frac{3}{8} \cdot \frac{R}{C_P} \cdot \frac{T_c}{T} \cdot \left(\frac{T_c}{T} - \frac{1}{4} \right) \quad (76)$$

De este modo, es posible usar la ecuación de estado de Van der Waal para estimar el coeficiente de Joule-Thomson, como los parámetros a y b son positivos, se ve que es de esperarse que existirá una temperatura $T_{inv} (\approx 4 \cdot T_c)$, tal que para $T < T_{inv}$, $m_{JT} > 0$, y el gas puede enfriarse por efecto Joule-Thomson por debajo de esta temperatura. Esta claro asimismo que una gas ideal ($a=b=0$) no se puede usar como refrigerante ($m_{JT(gas\ ideal)}=0$).

Interpretación estadística de la entropía - Teoría de la Información. La entropía y la segunda ley de la termodinámica también pueden interpretarse microscópicamente (al nivel atómico o molecular) en términos estadísticos. Estrictamente esta interpretación no es un campo propio de la termodinámica clásica, que puede ser enunciada y usada en forma totalmente independiente de toda interpretación microscópica⁹, sino de la *mecánica estadística*^{6,7,15,16}. Para establecer esta conexión es útil introducir el concepto de *Incerteza*^{10,16}, $S(A)$, asociado a un experimento o proceso aleatorio A , que podría ser por ejemplo arrojar un dado o el resultado de una lotería. Es claro que antes de que efectivamente realicemos el experimento y conozcamos el resultado tendremos incerteza respecto de cual será el resultado. Lo que deseamos hacer es cuantificar esta incerteza a través de una función que denotaremos con S . Para el caso particular en que el experimento aleatorio A tenga n resultados posible y equiprobables, es natural exigir que:

- la función $S(A)$ sea una función monótona creciente de n .

Es decir a mayor número de resultados posibles mayor será nuestra incerteza, esto lo sabemos intuitivamente cuando participamos de un sorteo que tiene n números, a medida que n aumenta más incierto es el resultado. Por el contrario si $n=1$ existe certeza en el resultado.

Otro requisito que exigimos a la función incerteza es que si tenemos dos experimentos aleatorio independientes A y B , (tiro de una moneda y un dado por ejemplo),

- la incerteza asociada al proceso combinado, debe ser la suma de las incertezas individuales, esto es:

Si la incerteza de A es $S(A)$ y la de B es $S(B)$, siendo A y B independientes, entonces:

$$S(A.B) = S(A) + S(B) \tag{77}$$

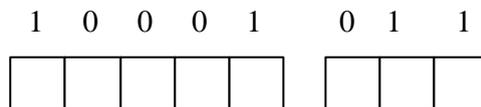


Figura 9: Número binario de n dígitos

Una función que satisface estos dos requisitos, para procesos equiprobables es:

$$S = k \cdot \ln n \tag{78}$$

Siendo n el número de resultados posibles (equiprobables), k es una constante cuyo valor depende del sistema de unidades adoptado para medir S . Si deseamos medir S en las unidades termodinámicas usuales ($[S]=J/k$), la constante $k=k_B= 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/k, por otro lado, si elegimos $k=1/\ln(2)$, las unidades de $[S]=\text{bit}$. De este modo, si tenemos un número binario de m cifras como se ilustra en la Fig9, como cada número binario tiene solo dos valores posibles (0 y 1), el número total de mensajes que se pueden enviar con m dígitos es $N=2^m$. Por lo tanto la incerteza o entropía asociada al número binario de m dígitos será: $S=k \ln(2^m)=m \text{ bits}$. A modo de comparación, imaginemos que tenemos un mol de un cierto sólido, cuyos átomos tienen un momento magnético

(spin) que puede estar en dos estados relativo a un campo magnético externo (up=1 o down=0). Un sistema como este a veces se conoce como un gas de spines. La incerteza o entropía de un sistema así será: $S=N_A \ln 2 = N_A \text{ bits} = 5.47 \text{ J/k} \approx 7.5 \times 10^{13} \text{ GBytes}$, donde (N_A = Número de Avogadro y 1 Byte=8 bits). Por lo tanto la información que un mol de un gas de spines tiene, equivale a unos 10^{12} discos rígidos de 75 GB! Si calculamos la entropía termodinámica, $E_c(47)$, necesaria para calentar un mol de un sólido, digamos aluminio, desde $T_i=300\text{k}$ a $T_f=1.25.T_i= 375 \text{ k}$, ésta será aproximadamente $\Delta S=3N_A k_b \ln(T_f/T_i)=3 \cdot N_A \cdot \ln(1.25) \approx 5.5 \text{ J/k} \approx 7.5 \times 10^{13} \text{ GB}$. Estos números así obtenidos, información un mol de spines y la entropía para calentar un mol de gas a $T=25^\circ\text{C}$ a unos 100°C , son del mismo orden. Esto muestra que las entropías puestas en juego en sistemas termodinámicos usuales, involucran campo e entropías mucho mayores que los cambios de entropía en sistemas informáticos actuales.

Vemos asimismo que la función S es claramente una función monótona creciente con n . Para un proceso combinado $A.B$ en que A tiene n resultados posible y B tiene m resultados, todos equiprobables; es claro que si los procesos son independientes, los resultados del proceso combinado tendrá $n \times m$ resultados posibles. Por lo tanto: $S_{AB}=k \cdot \ln(n \times m) = k \cdot \ln(n) + k \cdot \ln(m) = S_A + S_B$. Para el caso en que los resultados no sean equiprobables, es decir para el caso en que los distintos resultados tengan probabilidad p_i con $\sum_{i=1}^N p_i = 1$, la expresión (78) se generaliza en:

$$S = -k \cdot \sum_{i=1}^N (p_i \cdot \ln p_i), \quad (79)$$

que cumple con la condición de ser aditiva para procesos independientes y además, para el caso equiprobable en que $p_i=1/n$ se reduce a (78). En términos de la incerteza, que también se designa con el nombre de *entropía*, es posible definir el contenido de información de un mensaje de la siguiente manera. Imaginemos que estamos en una carrera de caballos, de la que nada sabemos al respecto, en estas circunstancias, lo más razonable es que todos los resultados posibles nos parezcan igualmente probables, nuestra incerteza acerca del resultado será $S= k \cdot \ln(n)$, con n = número de caballos que corren. Si alguien nos pasa un “dato” es decir nos da una información relevante, por ejemplo nos asegura fehacientemente que solo tres ($n=3$) de los caballos que corren son potenciales ganadores, esto claramente nos remueve incerteza respecto del resultado y podremos definir como el *contenido informático I o Información* del mensaje como la cantidad de incerteza que el mismo nos remueve, esto es:

$$I(\text{mensaje}) = \text{Información} = S_{\text{despues}} - S_{\text{antes}}. \quad (80)$$

Esta definición de información de un mensaje fue introducida inicialmente por C.E. Shannon en la década de 1940^{14,16}. Claramente, si la información del mensaje fue irrelevante, por ejemplo alguien no dijo que ningún caballo es negro, esto no nos modifica nuestra incerteza y la información del mensaje es nula. Por el contrario, si alguien nos pasa el “dato” de cual caballo saldrá primero, nuestra incerteza acerca del resultado desaparece $S_{\text{despues}}=0$ y el mensaje tiene el máximo de información relevante para este ejemplo, carrera de caballo.

Este ejemplo ilustra la conexión entre *información e incerteza o entropía* de un resultado aleatorio. Imaginemos un mazo de naipes españoles de $N=48$ cartas, si definimos como configuración microscópica de dicho mazo, aquella que determina que carta esta en cada posición de mazo; es decir una *configuración microscópica* estaría definida por ejemplo por: 1^{ra} carta: 2 de espada, 2^{da} carta: 7 de copa, 3^{ra} carta: 5 de oro, etc. Por otro lado definiremos como *configuración macroscópica*, aquella que hace referencia a propiedades generales, por ejemplo el arreglo oro, copa, basto, espada, significa que en primer lugar están las cartas de oro (en cualquier orden) luego las de copa, basto y espada. Definiremos la entropía o incerteza de una dada configuración macroscópica, a la incerteza asociadas con todas las configuraciones microscópicas compatibles con la configuración macroscópica. Vemos que una configuración “ordenada” sería por ejemplo que las cartas estén en el orden: oros conforme a su numeración (1 de oro, 2 de oro, etc.) luego espadas, copas y bastos todos conforme a su numeración. Este arreglo tiene solo una forma microscópica de presentarse ($n=1$) y $S=0$. En este caso, decimos que este arreglo es *ordenado*, pues tenemos mucha información respecto a su estado microscópicos (máxima información posible). Por otro lado la configuración desordenada tiene $n= 48!$ formas de presentarse y $S=k \cdot \ln 48! = k \times 140.67$. Una configuración macroscópica semi-ordenada agrupada en grupos de oros, copas, bastos y espada en cualquier orden tendría una entropía $S=k \cdot \ln (4! \times 12!) = k \times 23.16$. Si mezclamos las cartas claramente obtendremos un estado desordenado, pues es el más probable ($n=48! = 1.24 \times 10^{61}$) y es el que tiene más entropía. Por lo tanto es razonable esperar que al mezclar las cartas, o sea al dejar que el sistema evolucione espontáneamente, el estado final será el más probable, que siempre será el más desordenado o sea del que tenemos menos información sobre su configuración microscópica. La probabilidad de que al mezclar las cartas logremos la ordenada, arriba mencionada sería $P \approx 1/48! = 8.05 \times 10^{-62}$.

Estas características se aplican a todos los sistemas, incluidos los sistemas físicos. Es decir los estados más probables son aquellos que tienen mayor entropía y por lo tanto sobre los que menos información tenemos de su estructura microscópica. Por el contrario los estados ordenados, o sea, aquellos de los que conocemos mucho de su estructura microscópica, son los que tienen menor entropía. Así una sustancia en estado gaseoso tiene mas entropía que un líquido y éste tiene mas entropía de que un sólido, donde sus átomos están en una red sola pueden vibrar. Si la tendencia al mayor desorden fuese la única condición impuesta por la naturaleza todo debería ser gaseoso. Pero sabemos que también los sistemas tienden a ocupar estados de menor energía, por eso cae de una cima una canica, y como los sólidos tienen menor energía que los líquidos y los gaseosos. La competencia de estas dos tendencias fundamentales de la naturaleza posibilita la existencia de sólidos, líquidos y gas.

Existe una aproximación muy útil, que haciendo uso de estas ideas permite calcular distribución de probabilidades de distribuciones de las que tenemos solo alguna información sobre la misma, que se llama el formalismo de Jaynes¹⁶. El mismo sostiene que la distribución más adecuada (menos prejuiciosa o sesgada) para describir una dada distribución de probabilidad es aquella que maximiza la entropía (59) compatible con la información conocida. Este proceso de maximización puede hacerse por ejemplo usando la técnica de maximización de los multiplicadores de Lagrange.

Ejemplo 1: Si de una distribución solo conocemos que tiene N resultados posibles, ¿cual es la distribución menos sesgada que podemos dar?. Según el formalismo de Jaynes sea aquella que maximice:

$$L = -k \cdot \sum_{i=1}^N (p_i \cdot \ln p_i) - \mathbf{a} \cdot \sum_{i=1}^N p_i \quad (81)$$

donde \mathbf{a} es un multiplicador de Lagrange, que tiene en cuenta la condición (información)

$$\sum_{i=1}^N p_i = 1. \text{ El resultados de encontrar el máximo es en este caso: } p_i = 1/N.$$

Ejemplo 2 Si de una distribución conocemos el valor medio de una magnitud E , es decir sabemos que:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^N E_i \cdot p_i \quad y \quad \sum_{i=1}^N p_i = 1 \quad (82)$$

Entonces la función a maximizar será:

$$L = -k \cdot \sum_{i=1}^N (p_i \cdot \ln p_i) - \mathbf{a} \cdot \sum_{i=1}^N p_i - \mathbf{b} \cdot \sum_{i=1}^N E_i \cdot p_i. \quad (83)$$

Resolviendo este problema de máximos con dos multiplicadores de Lagrange: \mathbf{a} y \mathbf{b} , obtenemos^{7,16}:

$$p_i = \frac{1}{Z} \cdot \exp(-\mathbf{b} \cdot E_i) \quad \text{con} \quad Z = \sum_{i=1}^N \exp(-\mathbf{b} \cdot E_i). \quad (84)$$

Donde \mathbf{b} se elige de modo de satisfacer la condición:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^N E_i \cdot p_i = \frac{1}{Z} \cdot \sum_{i=1}^N E_i \cdot \exp(-\mathbf{b} \cdot E_i). \quad (85)$$

La distribución de probabilidad (64) es muy común en muchos problemas la física y se llama distribución de Boltzmann, la misma permite calcular la probabilidad de ocupación de niveles discretos de energía E_i , a una dada temperatura (equivalente a la energía media de las particular del sistema). La función Z se conoce como función de partición^{7,16}. El parámetro \mathbf{b} depende de la temperatura (energía media de las moléculas) a través de la relación $\mathbf{b} = 1/k_B \cdot T$. El formalismo de Jaynes y esta última distribución son los puntos de partida para el estudio de la termodinámica estadística o mecánica estadística^{6,7,16}.

Ejemplo 3: Si de una distribución conocemos el valor medio de una magnitud E y su desviación estándar S_E , es decir sabemos que:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^N E_i \cdot p_i, \quad s_E^2 = \sum_{i=1}^N (E_i - \langle E \rangle)^2 \cdot p_i \quad \text{y} \quad \sum_{i=1}^N p_i = 1 \quad (86)$$

la solución de maximizar la entropía sujeta a estas tres condiciones da:

$$p_i = \frac{1}{Z} \cdot \exp(-\mathbf{b} \cdot E_i - \mathbf{g} \cdot E_i^2) \quad \text{con} \quad Z = \sum_{i=1}^N \exp(-\mathbf{b} \cdot E_i - \mathbf{g} \cdot E_i^2) \quad (87)$$

para el caso continuo, en que $E_i \rightarrow x$, con x real y variando entre $(-\infty, \infty)$, (67) nos conduce a:

$$p(x) = \frac{1}{Z} \cdot \exp(-\mathbf{b} \cdot x - \mathbf{g} \cdot x^2) = \frac{1}{\sqrt{2\mathbf{p} \cdot \mathbf{s}}} \cdot e^{-\frac{(x-m)^2}{2s^2}} \quad (88)$$

Que es la distribución normal de media $m = \langle E \rangle$ y desviación estándar $s = s_E$. Vemos así que la distribución normal, es la distribución menos sesgada o prejuiciosa, si solo conocemos el valor medio y desviación estándar de la distribución. Esto justifica su empleo en el caso de la distribución de las componentes velocidades moleculares para el caso de un gas, que se usó para obtener (17). Asimismo, esto justifica el usar la distribución normal, cuando de una distribución de probabilidades solo conocemos el valor medio y la desviación estándar, como ocurre en muchos problemas, por ejemplo el problema de medición. Finalmente, la teoría de la información también permitió exorcizar de cuerpo de la termodinámica a los demonios de Maxwell. Los demonios de Maxwell son aquellos seres que dejando pasar de un recipiente a otro solo las moléculas rápidas, conducen a una violación del segundo principio de la termodinámica^{2,10,14}.

Apéndice A- Ejemplos de aplicación de la Termodinámica

- 1) **Física del inflador:** cuando se usa un inflador de bicicleta para presurizar un neumático, es común percibir que el extremo por donde sale el aire se calienta. ¿Cómo se puede entender este fenómeno?
 - a) En principio uno podría suponer que dicho calor es consecuencia del roce del pistón con el cilindro del inflador. Sin embargo esta hipótesis se puede descartar fácilmente. Si se bombea el inflador sin conectar el mismo al neumático, o sea se bombea con la válvula del mismo abierta, el trabajo realizado por el pistón (roce) es el mismo que antes. Es fácil verificar que en este caso prácticamente no hay calentamiento del inflador. Por lo tanto es necesario buscar otra explicación para el fenómeno.
 - b) Otra hipótesis que podemos proponer es que el calentamiento es consecuencia del trabajo que realizamos al comprimir el aire, para que el mismo pueda finalmente presurizar la rueda que inflamamos. Si esto es así, con solo bloquear (cerrar) la válvula del inflador y bombear, el extremo del inflador debería calentarse. Es fácil verificar que este es realmente el caso. Dado que el proceso de bombeo es generalmente rápido, el intercambio de calor del aire en el interior del inflador y el medio circundante es despreciable, esto es $DQ=0$. Según el primer principio tenemos:

$$\Delta U = -\Delta W = -P \cdot \Delta V. \quad (\text{A-1})$$

En el proceso de compresión $DV < 0$ por lo tanto $DU = m_{aire} c_{aire} DT > 0$, es decir $DT > 0$, o sea el aire del inflador se calienta al bombear con el mismo.

- 2) **¿Por qué un gas ocupa el máximo volumen posible?** Es sabido que un gas siempre ocupa el máximo volumen posible. Si tenemos un gas ideal en la mitad de un recipiente como el de la Fig.A.1, que tiene un válvula que comunica el compartimiento con gas con la mitad vacía, al abrir la válvula el gas se expande para ocupar todo el volumen. El proceso opuesto nunca se observa. En este proceso (Fig. A1-a), dado que estamos considerando un gas ideal, $DU=0$, ya que la energía interna $U=f.n.RT/2$ no depende del volumen. Como la expansión es libre (el gas se expande a una región vacía) $\Delta W=0$. Nótese que estas mismas consideraciones valen para el proceso inverso, es decir una compresión espontánea del gas. Por el primer principio $DQ=0$. Vemos que estas consideraciones usando el primer principio no nos conducen a explicar por qué se expande el gas. Para calcular el cambio de entropía en el expansión libre, debemos buscar un camino reversible que nos lleve del mismo estado inicial al final.

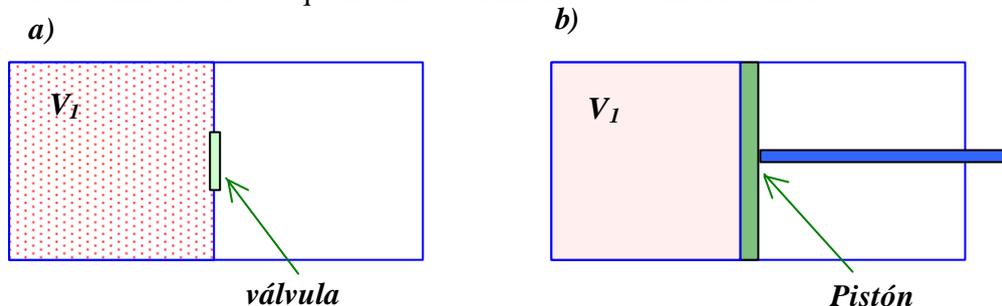


Fig. A1- Expansión libre de un gas ideal. a) Proceso irreversible, el gas originalmente está en la mitad izquierda, mientras que la derecha está vacía. Al abrir la válvula, el gas ocupa ambos recipientes. b) Proceso equivalente al de la izquierda, pero a través de un proceso reversible.

Para ello, imaginemos que con el dispositivo ilustrado en Fig.A1.b) llevamos el sistema, por un camino isotérmico, del volumen inicial V_i al volumen final V_f . (En este caso $V_f > V_i$). En la Fig A2 se ilustra el proceso isotérmico.

El cambio de entropía para este camino reversible será:

$$\Delta S_{if} = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \int_i^f \frac{PdV}{T} = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = N \cdot k_B \cdot \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (A-2)$$

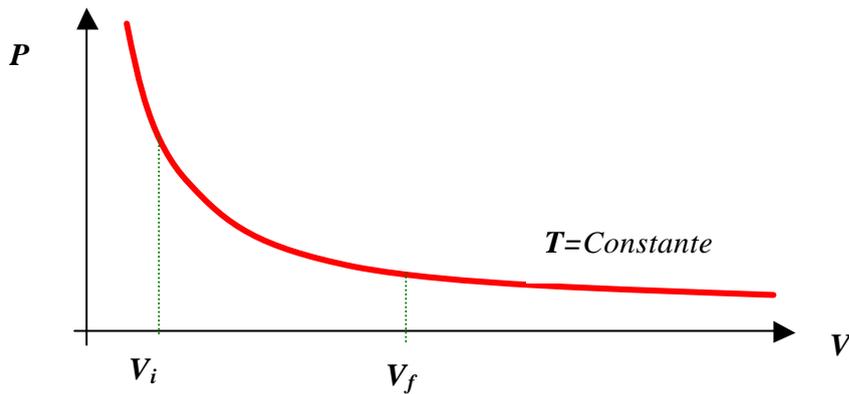


Fig. A2- Expansión reversible, isotérmica, de un gas ideal.

que indica que: a) si $V_f > V_i$ el cambio de entropía será positivo. b) si $V_f < V_i$ el cambio de entropía será negativo. Por lo tanto, por el segundo principio, sólo la expansión espontánea ocurrirá espontáneamente. Si deseamos calcular la probabilidad de ocurrencia de que el sistema evolucione espontáneamente de un estado i a otro f , podemos usar la relación:

$$\Delta S_{if} = k_B \cdot \ln \left(\frac{\text{Prob}_f}{\text{Prob}_i} \right), \quad (\text{A-3})$$

donde Prob_i y Prob_f denotan las probabilidades de ocurrencia espontánea del estado i y f respectivamente. Por lo tanto:

$$\text{Prob}_f = \text{Prob}_i \cdot \exp \left(\frac{\Delta S_{if}}{k_B} \right). \quad (\text{A-4})$$

Combinado estas últimas expresiones tenemos:

$$\text{Prob}_f = \text{Prob}_i \cdot \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^N. \quad (\text{A-5})$$

Por lo tanto, como $N \gg N_A$, si $V_f > V_i$ entonces $\text{Prob}_i \gg \text{Prob}_f$ y viceversa.

- 3) **¿Por qué el calor fluye siempre de un cuerpo caliente hacia el frío?** Para comprender este proceso, notemos que el primer principio solo requiere que la energía se conserve. Esto significa que, ignorando la disipación de calor al medio, que no es el punto central de este problema, todo el calor que sale de uno de los cuerpos se transfiere enteramente al otro. Pero esto se cumpliría también si al ceder calor el cuerpo frío al caliente, el cuerpo frío se enfriase más y caliente se calentara a su vez. Claramente esto no ocurre en la naturaleza espontáneamente.

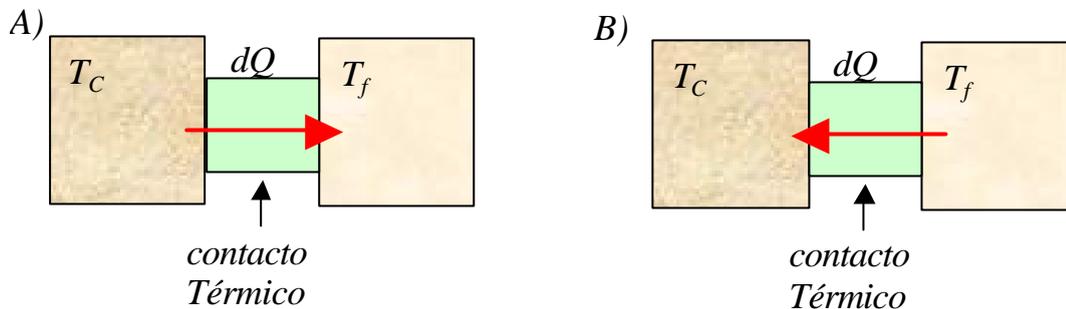


Fig. A3- Flujo de calor entre dos cuerpos en contacto térmico. ($T_c > T_f$). En el esquema A) el calor fluye del cuerpo caliente al frío. En el esquema B) el calor fluye del cuerpo frío al caliente.

Para calcular el cambio de entropía entre ambos cuerpos, supondremos que el contacto térmico contiene algún dispositivo que permite la transferencia del calor entre ambos cuerpos en forma reversible. Para el proceso indicado en la Fig. A3.A), recordando que el calor que sale del sistema es negativo y el que entra al mismo es positivo, el cambio de entropía total ($dS(A)$) será:

$$dS(A) = -\frac{dQ}{T_c} + \frac{dQ}{T_f} = dQ \cdot \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c} \right). \quad (\text{A-6})$$

Como $T_c > T_f$ entonces $(1/T_f - 1/T_c) > 0$, por lo tanto $dS(A) > 0$. Para el proceso indicado en la Fig. A3.B), suponemos que el calor fluye del frío al caliente, en este caso el cambio de entropía ($dS(B)$) será:

$$dS(B) = +\frac{dQ}{T_c} - \frac{dQ}{T_f} = -dQ \cdot \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c} \right). \quad (\text{A-7})$$

Por lo tanto $dS(B) < 0$. En conclusión, el segundo principio predice que solo el proceso indicado en la Fig. A3.A) es físicamente posible, en otras palabras, el calor siempre fluye espontáneamente del cuerpo caliente al frío, tendiendo a nivelar o igualar las temperaturas.

4. ¿Por qué no se puede construir una máquina térmica que funcione con una sola fuente de calor?

Para responder esta pregunta, imaginemos que tal cosa fuese posible, entonces tendríamos de un arreglo similar al mostrado en la figura A4, Como todo el calor que sale de la fuente Q_c se transforma en trabajo, según nuestra convención de signo, el calor que sale de la fuente es negativo, por lo tanto el cambio total de entropía del sistema será:

$$\Delta S = \frac{-Q_c}{T_c} = -\frac{W}{T_c} < 0,$$

por lo tanto, de ser posible esta máquina, violaría el segundo principio de la termodinámica.

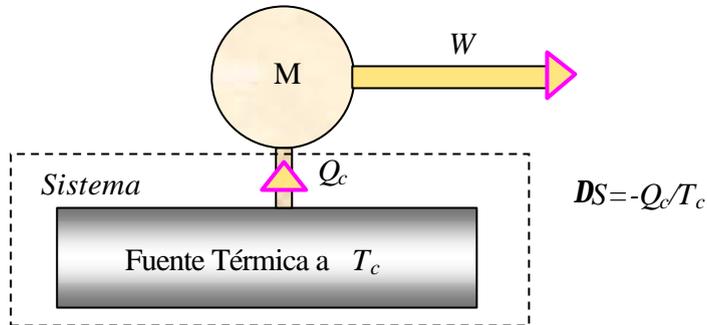


Fig. A4- Máquina térmica operando con una sola fuente térmica.

5. ¿Por qué se necesitan al menos dos fuentes de calor para hacer funcionar una máquina térmica?

Para este caso tenemos que el cambio de entropía será igual a la suma de los cambios de entropías en cada una de las fuentes térmicas o sea:

$$\Delta S = \frac{Q_f}{T_f} - \frac{Q_c}{T_c}$$

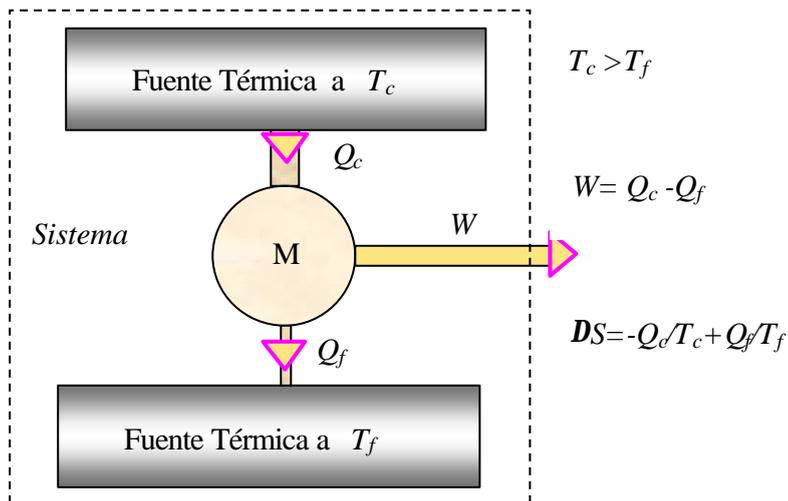


Fig. A5- Máquina térmica operando con dos fuentes térmicas.

Por lo tanto si la máquina es reversible, tendremos que como vimos antes, Ec. (41), $DS=0$. Si la máquina no es reversible, por el segundo teorema de Carnot, su eficiencia será menor que la maquina de Carnot, Ec. (55), cuyos parámetros lo denotamos con el superíndice 0. O sea:

$$h_{Carnot} = 1 - \frac{Q_f^0}{Q_c^0} < h = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} \text{ por lo tanto } \frac{Q_f^0}{Q_c^0} > \frac{Q_f}{Q_c}$$

o bien

$$\frac{Q_f^0}{Q_c^0} k = \frac{Q_f}{Q_c} \text{ con } 0 < k < 1$$

por lo tanto:

$$\Delta S = \frac{Q_f}{T_f} - \frac{Q_c}{T_c} = \frac{Q_f}{T_f} \left(1 - \frac{T_f}{Q_f} \frac{Q_c}{T_c} \right) = \frac{Q_f}{T_f} \left(1 - \frac{T_f}{T_c} k \frac{Q_c^0}{Q_f^0} \right)$$

Como para la máquina de Carnot, tenemos que $\frac{Q_f^0}{T_f} = \frac{Q_c^0}{T_c}$, tenemos que:

$$\Delta S = \frac{Q_f}{T_f} (1 - k) > 0.$$

Claramente esta condición se cumplirá siempre y cuando $Q_f > 0$ (o sea existe una segunda fuente fría) y $k < 1$. En otras palabras, para una maquina térmica reversible o no, es crucial que exista una segunda fuente térmica fría donde arrojar parte de la energía que tomamos de la caliente. No violamos la segunda ley a cambio que no tengamos 100% de eficiencia y desperdiciemos parte de la energía que tomamos de la fuente caliente. Como dicen los americanos "there is no free lunch."

Entropía y microestados

Consideremos tener cuatro bolas, caracterizadas cada una con una letra **A, B, C** y **D**, y dos cajas. La pregunta que queremos responder es de cuantas formas diferentes se pueden redistribuir estas 4 bolas en las dos cajas. Definimos el "macroestado" o *configuración macroscópica*, como el numero de bolas a cada caja, sin distinguir que bola esta en cada caja o la caja. Por otro lado definimos los estados microscópicos o *configuración microscópica* o *microestado*, como el estado caracterizado con todos sus detalles, es decir que bola está en que caja. En la tabla A1 siguiente se ilustran los distintos estados y el numero de ellos.

Vemos que el número de *microestados*, W , compatibles con un dado macroestado, caracterizado digamos por el numero de bolas el la caja derecha, n_D se puede escribir como:

$$W(n_D, N_B) = \binom{N_T}{n_D} = \frac{N_T!}{(N_T - n_D)! n_D!}, \quad (\text{A-8})$$

donde N_T representa el numero total de bolas. Esta expresión tiene dos casos limites sencillos, una cuando N_T es pequeña y otra cuando en grande y es posible usar la aproximación de Stirling para calcular los factoriales. Para N pequeña es posible usar el algoritmo del triángulo de Tartaglia para obtener W:

N						1									
T					1		1								
2				1		2		1							
3			1		3		3		1						
4			1		4		6		4		1				
5			1		5		10		10		5		1		
6			1		6		15		20		15		6		1

(A-9)

Para valores grandes de N_T , usando la aproximación de Stirling ($n! \approx \sqrt{2\pi} n \cdot n^n e^{-n}$) tenemos:

$$W(n_D, N_B) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{N_T^{N_T}}{n^n \cdot (N_T - n)^{N_T - n}}, \quad (A-10)$$

No es difícil demostrar que esta última expresión de W tiene un máximo cuando $n \approx N_T/2$, lo cual también es evidente para pequeños valores de N_T como se ve en la expresión (A-9). Es claro que un sistema de este tipo, en el que se lo deja evolucionar espontáneamente, llegara a un equilibrio compatible con este resultado. Una realización práctica seria tomar una caja con $N_T=10$ monedas, el numero de caras y sellos corresponde a lo que antes llamábamos caja derecha e izquierda. n es en este caso en número de caras. Si la caja se agita vigorosamente y se abre después, encontraremos que el estado de equilibrio (más probable) será el que corresponda aproximadamente a $n \approx N_T/2$. Este resultado será tanto más probable cuanto más grande sea N_T , ya que las desviaciones de este resultado es proporcional a $1/\sqrt{N_T}$.^{6,7}

Según vimos, de acuerdo con la expresión (58), la entropía del sistema se puede escribir como:

$$S = k \cdot \ln(W(n_D, N_B)) \approx k \cdot \ln\left(\frac{N_T^{N_T}}{n^n \cdot (N_T - n)^{N_T - n}}\right), \quad (A-11)$$

tendrá un máximo para W máximo. Por lo tanto el estado más probable, es desde luego aquel que tiene entropía mayor. De este modo, la aseveración “el sistema evoluciona al estado microscópico más probable” es equivalente a decir “el sistema evoluciona al estado de mayor entropía”.

Microestados			Macroestado		W
Bolas en la caja Derecha	Bolas en la caja Izquierda	Nro. de Microestados	Nro. Bolas en caja Derecha	Nro. Bolas en caja Derecha	Nro. de estados microscópicos compatibles con el macroscópico
ABCD	Ninguna	1	4	0	1
ABC	D	1	3	1	4
ABD	C	1			
ACD	B	1			
BCD	A	1			
AB	CD	1	2	2	6
AC	BD	1			
AD	AC	1			
BC	AB	1			
BD	AC	1			
CD	AB	1			
A	BCD	1	1	3	4
B	ACD	1			
C	ABD	1			
D	ABC	1			
Ninguna	ABCD	1	0	4	1

Tabla A.1- Descripción macroscópica y microscópica de cómo se distribuyen cuatro bolas (A,B,C y D) en dos cajas.⁹

♣ **Evaporación:** El proceso de evaporación de un líquido, por ejemplo agua, es en general un problema complejo, que depende de muchos factores, entre ellos: la temperatura T del líquido que determina la presión de vapor P_{sat} , al área A expuesta a la atmósfera, la presión parcial del líquido en la atmósfera P_p , las condiciones de viento sobre la superficie del líquido, etc. En equilibrio, la cantidad de moléculas que escapan del líquido es igual a las que entran en él. Las moléculas que entran al líquido, son aquellas que impactan contra la superficie del mismo. Si suponemos que de todas las moléculas en el vapor, $1/6$ de las mismas chocan contra la superficie, el número de moléculas que entran en el líquido será:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{in} = \frac{1}{6} \cdot A \cdot \mathbf{r}_{vapor} \cdot \bar{v}_{vapor} = \frac{1}{6} \cdot A \cdot \frac{P_p \cdot M}{R \cdot T} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{p \cdot M}} \quad (A12)$$

La tasa de evaporación será la diferencia de la razón de las moléculas que escapan menos las que ingresan, suponiendo ausencia de vientos sobre la superficie, tenemos:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dm}{dt}\right)_{Net} &= \left(\frac{dm}{dt}\right)_{fouit} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{in} = \frac{A}{6} \cdot (\mathbf{r}_{vapor} \cdot \bar{v}_{vapor} - \mathbf{r}_{parcial} \cdot \bar{v}_{vapor}) = \\ &= \frac{2A}{3} \cdot (P_{vapor} - P_p) \cdot \sqrt{\frac{1}{2p \cdot M \cdot R \cdot T}} \end{aligned} \quad (A13)$$

Para calcular la fracción de moléculas que tienen una velocidad mayor que un determinado valor v_{esc} , Usando la distribución (17) tenemos:

$$P(v > v_0) = \int_{v_0}^{\infty} \frac{dN}{dv} \cdot dv = t_0^2 \cdot \frac{Exp(-t_0^2)}{\sqrt{p}} + Ferc(t_0) \quad \text{con} \quad t_0 = \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \frac{v_0}{v_{RMS}}, \quad (A14)$$

donde $Ferc(t)$ es la función de error complementaria. Si $v_{esc} \ll v_{RMS}$:

$$P(v > v_0) \approx \frac{e^{-t_0^2}}{6\sqrt{p}} \cdot \left[t_0^2 + \frac{1}{t_0} - \frac{1}{2t_0^3} + \dots \right], \quad \text{si} \quad t_0 \ll 1 \quad (A-15)$$

Para el caso de la evaporación, se podría suponer que la energía cinética mínima necesaria de las moléculas es: $1/2 M \cdot v_0^2 \approx M \cdot L_{ev}$, donde M es la masa molecular y L_{ev} el calor latente de evaporación por unidad de masa, de donde es posible estimar v_0 . Similarmente, si se desea calcular la velocidad de escape de las moléculas de aires de la atmósfera terrestre, en este caso el valor de la velocidad v_0 sería la velocidad de escape $v_0 \approx v_{esc} = \sqrt{2GM_T / R_T} = \sqrt{2 \cdot g \cdot R_T}$, donde M_T y R_T representan la masa y radio de la Tierra. G y g representan el valor de la constante universal de la gravedad y el valor de la aceleración de la gravedad en la superficie de la Tierra respectivamente.

Apéndice B – Energía y sociedad -Aprovechamiento de la energía

El término "revolución industrial" se refiere a un largo periodo en la historia durante el cual ocurrieron grandes cambios en los modos de producción y en cómo estaba organizada la sociedad. Este evento transformó mucha de las economías del mundo, que pasaron de una producción manual local y rural, a otra industrial, urbana y de gran escala.

Las primeras modificaciones ocurrieron en la industria textil británica en el siglo XIX. Hasta entonces, los tejidos se hacían en los hogares, utilizando esencialmente las mismas técnicas e instrumentos que se habían utilizado durante siglos. Las máquinas como todas las herramientas de la época, eran pequeñas, construidas a mano y movidas por músculos, viento o agua corriente. Este cuadro fue modificado radical e irreversiblemente por una serie de inventos para hilar y tejer y para utilizar los recursos energéticos. La maquinaria reemplazó a algunos artesanos; el carbón sustituyó a hombres y animales como fuente de poder para hacer funcionar las máquinas; y el sistema centralizado de fábricas sustituyó al disperso sistema de producción doméstico.

El motor de la revolución industrial fue la invención y el mejoramiento de la máquina de vapor. Este es un dispositivo para transformar la energía química en trabajo mecánico: se quema combustible y el calor que desprende es utilizado para convertir agua en vapor, el cual es empleado a su vez para impulsar ruedas o palancas. Las máquinas de vapor fueron desarrolladas al principio por inventores en respuesta a la necesidad práctica de bombear agua de las inundaciones en las minas de carbón y minerales. Después de que el inventor escocés James Watt perfeccionó en gran medida la máquina de vapor, se utilizó rápidamente para impulsar máquinas en las fábricas; para mover carbón de las minas y para dar fuerza a las locomotoras, barcos y los primeros automóviles.

La revolución industrial comenzó en la Gran Bretaña por muchas razones: la inclinación británica a aplicar el conocimiento científico a asuntos prácticos; un sistema político que favoreció el desarrollo industrial; la disponibilidad de materias primas, sobre todo provenientes de muchas partes del Imperio británico; y la flota mercante más grande del mundo, la cual permitió el acceso de la Gran Bretaña a materias primas adicionales (como algodón y madera) y grandes mercados para la venta de textiles. Los británicos también habían experimentado la introducción de innovaciones en la agricultura, como arados baratos, que hacían posible que con pocos trabajadores se produjera más comida, dejando libres a otros para trabajar en las nuevas fábricas.

Las consecuencias económicas y sociales fueron profundas. El hecho que las nuevas máquinas de producción eran caras, accesible principalmente a personas con grandes capitales, dejó fuera a la mayoría de las familias de pequeños artesanos. Los talleres fuera de las casas que atrajeron trabajadores y máquinas al mismo tiempo crecieron y se transformaron en fábricas. Trabajadores relativamente inexpertos pudieron manejar las nuevas máquinas, en contraste con los oficios tradicionales que requerían habilidades aprendidas durante mucho tiempo. Así, los excedentes de campesinos y niños podían ser empleados para trabajar por un salario. Así nació el proletariado.

Otra consecuencia de la revolución industrial fue la creación de desarrollo de un sistema de educación pública. Era necesario una población con pautas de trabajo social y cierta educación para el manejo de las máquinas. Por otro lado, los éxitos de la ciencia deslumbraron a la intelectualidad de Europa y surgió la idea de que si se aplicaba la razón para resolver no solo los problemas científicos, sino también para organizar y administrar la sociedad, con seguridad se lograría un mundo mejor, esta idea dio origen al siglo de las luces o siglo de la razón, que condujo a las grandes revoluciones políticas del siglo XVIII, la revolución americana y revolución francesa. De modo que hacia el final del siglo XVIII nos encontramos en un mundo dominado por esta doble revolución: las revoluciones liberal democracias y la revolución industrial.

La revolución industrial se extendió por todo el oeste de Europa y cruzó el Atlántico hasta los Estados Unidos de América y más tarde se extendió por el resto del mundo. En consecuencia, el mundo occidental del siglo XIX estuvo caracterizado por el incremento de la productividad y el desarrollo capitalista de la organización de la industria. Los cambios estuvieron acompañados por el crecimiento de grandes, complejas e interrelacionadas industrias, y el aumento rápido tanto de la población total como del movimiento de personas desde las áreas rurales a las urbanas. Por otro lado, surgió una tensión creciente entre aquellos que controlaban y obtenían ganancias de la producción y los trabajadores que trabajaban por salarios que eran apenas suficientes para

mantener sus vidas. En grado considerable, las ideologías políticas principales del siglo XX surgieron de las manifestaciones económicas de la revolución industrial.

En sentido estricto, la revolución industrial se refiere a un episodio particular en la historia. Pero viéndola desde una perspectiva más amplia, está lejos de terminar. Desde su comienzo en la Gran Bretaña, la industrialización se extendió en algunas partes del mundo más rápido que en otras, y sólo ahora está alcanzando a algunas de ellas. Conforme se extiende a nuevos países, sus efectos económicos, políticos y sociales suelen ser tan drásticos como los que ocurrieron en el siglo XIX en Europa y los Estados Unidos de América, pero con las consecuencias adaptadas a las circunstancias locales y temporales.

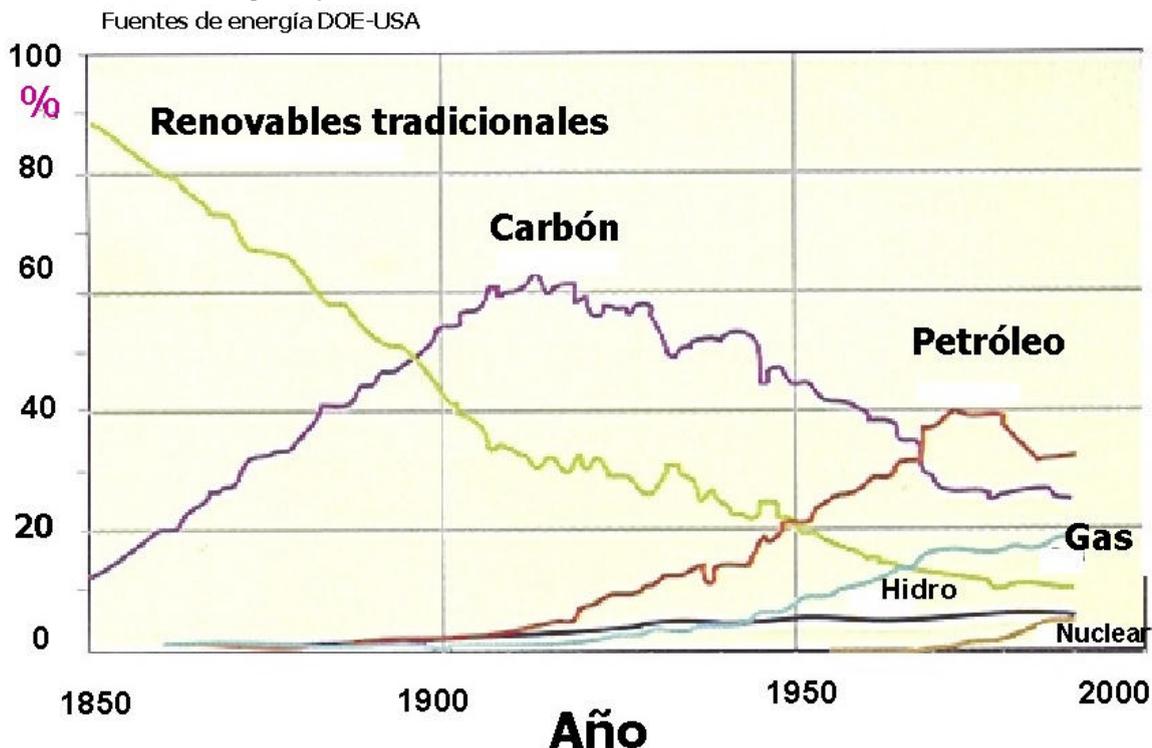


Figura B1. Evolución del uso de recursos energéticos a lo largo de la historia. Los recursos tradicionales son la madera, que era el combustible dominante antes de la revolución industrial, cuya primera fase tuvo como combustible el carbón. La segunda etapa de la revolución industrial estuvo dominada por el petróleo. En la etapa que estamos viviendo, el gas se insinúa como el combustible preferido. El gas se usa mayormente para producir electricidad, la energía de las nuevas tecnologías.

Además, la revolución se expandió más allá del poder del vapor y de la industria textil para incorporar una serie de nuevos desarrollos tecnológicos, cada uno de los cuales ha tenido gran repercusión en la forma de vida de las personas. A su vez, las tecnologías eléctrica, electrónica e informática han transformado radicalmente el transporte, las comunicaciones, la manufactura, la salud y otras tecnologías; han cambiado los patrones de trabajo y recreación; y han guiado a un conocimiento mayor de cómo funciona el mundo. El ritmo de cambio en los países recién

industrializados puede ser aún más drástico porque las olas sucesivas de innovación llegan en menores lapsos. A su manera, cada una de estas continuaciones de la revolución industrial ha mostrado la inevitable y creciente interdependencia de la ciencia y la tecnología.

Energía en el mundo¹⁷

La energía es fundamental para la vida. Los alimentos son una fuente de energía necesaria para realizar las actividades físicas cotidianas (caminar, movernos, etc.) y para mantener el calor del cuerpo (metabolismo). Esta energía se obtiene por combustión de los alimentos con el oxígeno que respiramos. En la Tabla 1 se indican las energías por unidad de tiempo (potencia) para realizar distintas actividades, consumos típicos y la producida por algunas usinas.

	Potencia consumida o producida
Elevar un mosquito	10^{-7} W
Bombeo del Corazón humano	1.5 W
Hombre fuerte	20 W (máxima 250 W)
Potencia típica de una casa	800 W
Caballo de tiro	1000W=1KW
Automóvil Compacto	100 KW
Boeing 747 (crucero)	250MW= 2.5×10^8 W
Central Eléctrica Atucha I	300 MW
Total de energía eléctrica máxima consumida Argentina ²⁰ (2005)	17.5 GW= 1.75×10^{10} W
Total Potencia eléctrica media producida en el Mundo ^{¡Error! Marcador no definido.} (2005)	1800 GW= 1.8×10^{12} W

Tabla B1 . Energía consumida o producida por algunos sistemas.

El fuego fue uno de los grandes inventos de nuestra civilización. El fuego permitió la cocción de los alimentos y la calefacción necesaria para subsistir en regiones frías. La leña fue el primer combustible usado por el hombre. Las antiguas civilizaciones descubrieron la posibilidad de usar el viento para impulsar sus embarcaciones y mover molinos de viento. Con el advenimiento de la revolución industrial, el uso de combustibles fósiles se incrementó notablemente. Primeramente se usó el carbón mineral, luego el petróleo y más recientemente el gas natural. En la figura B2 se muestra la composición actual de la matriz energética mundial, que no se espera se modifique significativamente en la próxima década.^{¡Error! Marcador no definido.}

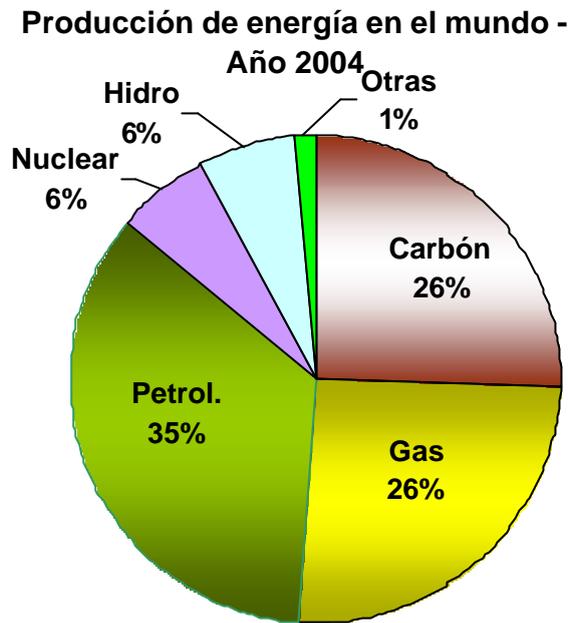


Figura B2. Producción mundial de energía primaria y su distribución según el tipo de fuente. Basado en datos de EIA- DOE. ¡Error! Marcador no definido.

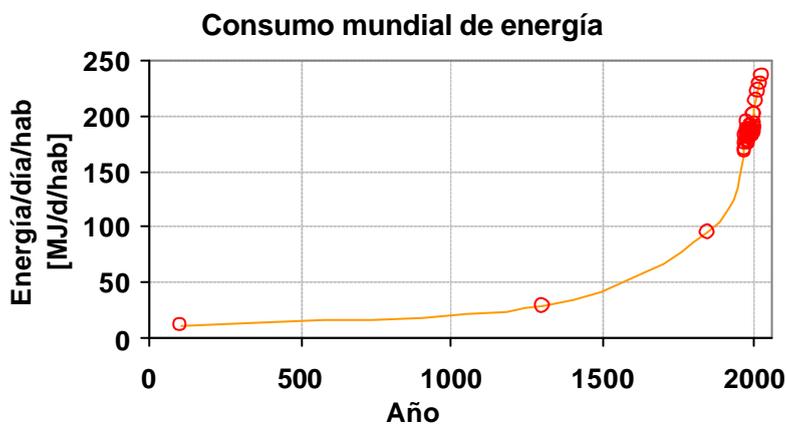


Figura B3 Variación del consumo promedio per capita a lo largo de la historia. Datos tomados del trabajo “Future of Energy” C. Rubbia.¹⁸

En la Figura B3 se muestra la evolución del consumo promedio per capita a lo largo de la historia. Obsérvese que a partir del siglo XX el consumo de energía ha tenido un crecimiento notable.

Anualmente el Departamento de Energía de los EE.UU. (DOE) publica un análisis de la situación energética mundial con proyección de demanda global. Es claro que todas las predicciones tienen un importante grado de incerteza debido a la dificultad de predecir los escenarios políticos y económicos futuros, pero siguiendo las tendencias observadas en las últimas décadas es posible delinear tendencias indicativas. La figura 14 muestra los valores de dichas proyecciones, incluyendo la evolución del PBI

global y el número de habitantes en el mundo. Los datos en este gráfico están normalizados, es decir están expresados en unidades relativas, de modo que al año 2000, las tres variables tienen el valor de 100.

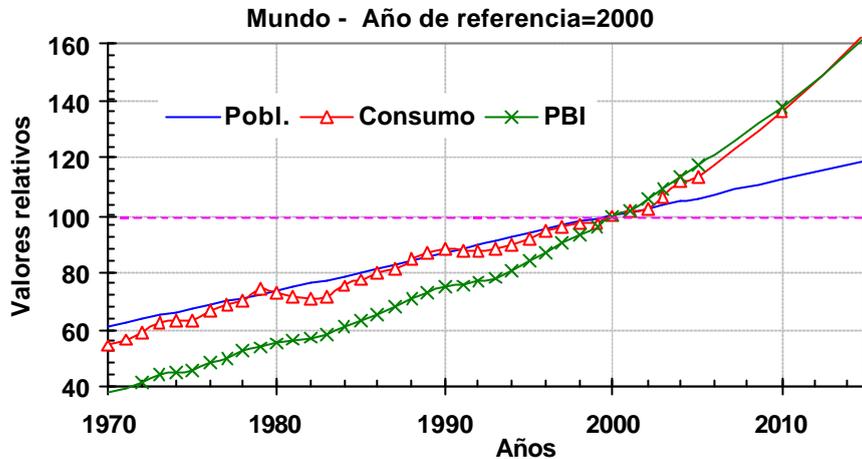


Figura 14 Variación de la población mundial (línea azul), PBI mundial (línea verde) y consumo de energía en valores relativos, tomando como base el año 2000 en el que se toma el valor de todas estas variables igual a 100. Se observa que tanto el PBI como el consumo de energía total crecen más rápidamente que la población. Basado en datos de EIA- DOE. ¡Error! Marcador no definido.

Se observa que el consumo de energía y el PBI aumentarán en los próximos 20 años a tasas de aproximadamente 2.5%, mayores que la tasa de crecimiento vegetativo (menor al 1%). Estas mismas proyecciones indican que las tasas de crecimiento económico y el consumo de energía serán mayores en los países emergentes que en las economías desarrolladas. Se espera que los precios de la energía se estabilicen a valores inferiores que los alcanzados a fines de 2005. La demanda total de energía crecería en aproximadamente el 70% en los próximos 20 años mientras que en las economías emergentes esta demanda se duplicaría. En ese sentido, para evitar que la mayor demanda de energía agote los excedentes económicos es importante encontrar formas más eficientes de uso de la energía.

Es interesante analizar la intensidad de uso de la energía, que expresa la cantidad de energía necesaria para generar una unidad de PBI. En la figura B5 se presenta la evolución de la intensidad para un grupo de países. Esta figura muestra que varios países han logrado tener crecimientos importantes y sostenidos y al mismo tiempo aumentar la eficiencia de uso de la energía (disminuir la intensidad). Este es el caso de EE.UU., Canadá, Reino Unido, China, India entre otros. Por el contrario, Argentina, Brasil y muchos otros países Latinoamericanos muestran una tendencia creciente de la intensidad energética, reflejando la necesidad de revisar críticamente las políticas energéticas, formas de uso, y la necesidad de más desarrollos e investigaciones en estas áreas que propicien una mejora en el uso eficiente de la energía.

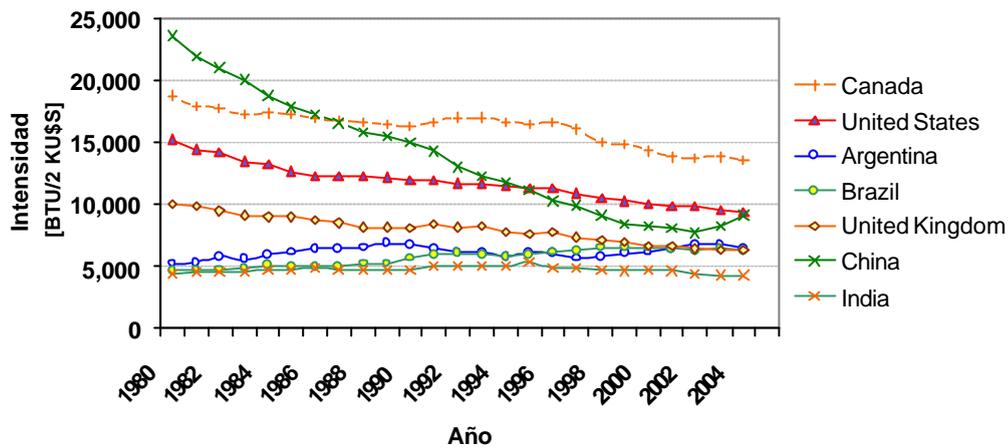


Figura B4 Variación de la intensidad de uso de la energía total como función del tiempo para un grupo de países. Nótese que mientras la mayor parte de los países desarrollados y también China muestran un decrecimiento de esta variable, y por lo tanto un uso más eficiente de la energía, Argentina, Brasil y varios países Latinoamericanos muestran un incremento de esta variable. Basado en datos de EIA- DOE. ¹⁹Error! Marcador no definido.

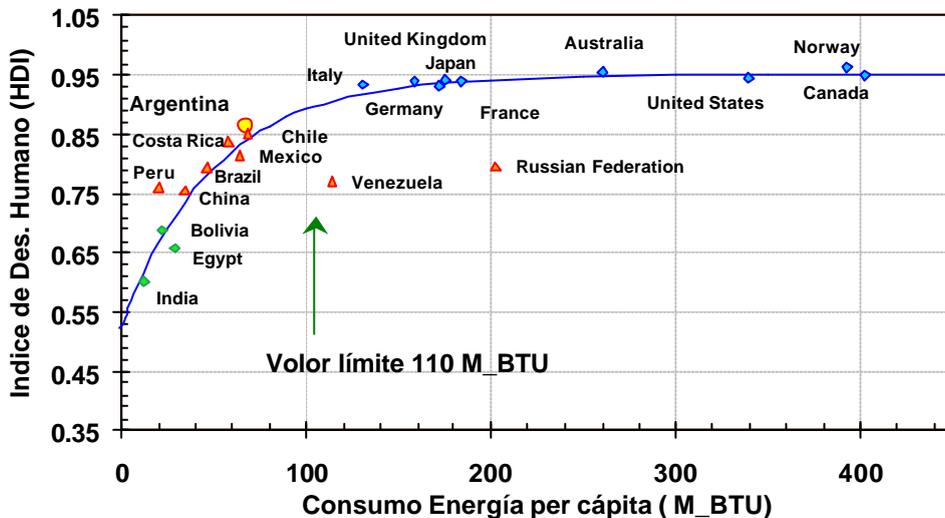


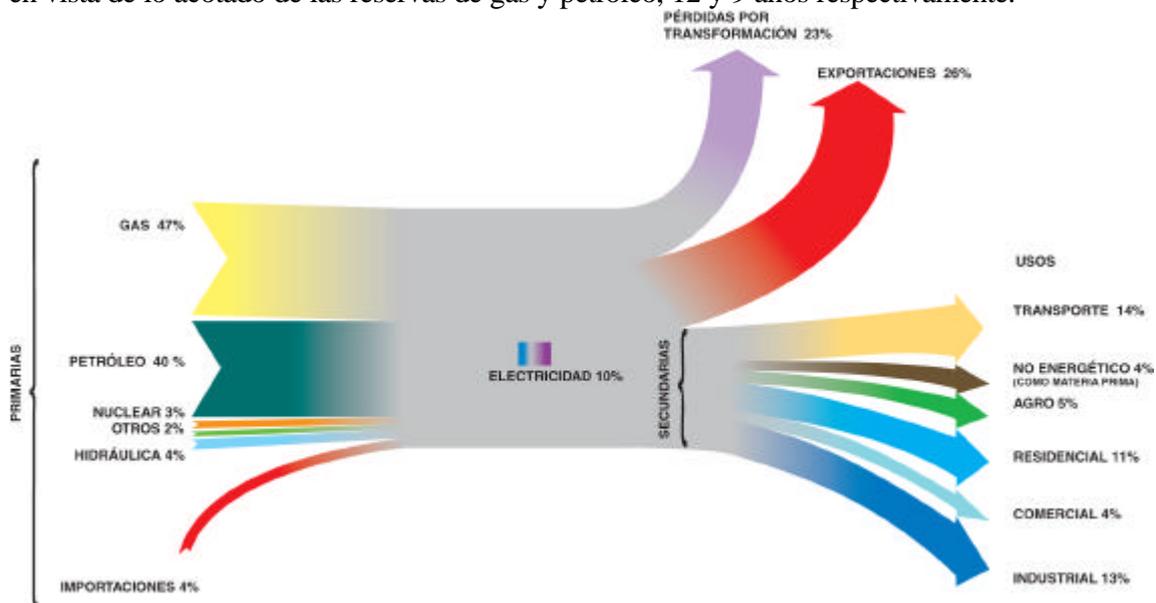
Figura B6 Índice de desarrollo humano en función del consumo de energía per cápita para distintos países del mundo. La línea continua azul es una modernización de esta dependencia. Basado en datos de las Naciones Unidas¹⁹ y la EIA- DOE. ¹⁹Error! Marcador no definido.

Si se analiza como varía el consumo de energía per cápita para distintos países, se observa que aquellos de mayor desarrollo económico tienen un mayor consumo per cápita. Sin embargo esta relación dista de ser lineal. Las Naciones Unidas¹⁹ elaboraron un índice para evaluar la calidad de vida en diversos países que denominan IDH (Índice de Desarrollo Humano) que tiene en cuenta la esperanza de vida (longevidad), nivel de educación de la población (índices de alfabetización) y valor del ingreso a paridad

constante por habitante. El IDH es habitualmente usado para comparar calidad de vida en las distintas regiones del mundo. Si se grafica el IDH en función del consumo anual de energía per cápita para distintos países, se obtiene la figura 16. Esta figura indica que con un consumo per cápita de alrededor de 110 M_BTU al año, se alcanza un valor de saturación. Un consumo mayor a este valor no genera una mejora significativa en la calidad de vida. Si bien esta no es una conexión de validez universal, ya que cada país tiene características singulares, lo que si parece ser cierto es que no siempre mayor consumo de energía implica mejor calidad de vida.

Tradicionalmente, las fuentes de energía se clasifican en primarias y secundarias.²⁰ Las fuentes primarias son aquellas que se extraen directamente de la naturaleza (leña, carbón, petróleo, gas, etc.) o bien no se obtienen a partir de otras fuentes, por ejemplo nuclear, hidráulica, solar o eólica. Las fuentes secundarias son productos energéticos que no se extraen directamente de la naturaleza y que en general se obtienen usando fuentes primarias, por ejemplo, electricidad, gasoil, fuel oil, nafta, kerosén, gas licuado, etc. En la figura 1 se ilustra la producción de energía primaria y la distribución según el uso de la energía secundaria para el año 2004 en la República Argentina. Es interesante notar que nuestra matriz energética es fuertemente dependiente de los combustibles fósiles. El petróleo y el gas contabilizan el 90% de la energía que producimos y consumimos.

En la figura B8 se muestra la evolución histórica de la oferta interna de la matriz energética primaria nacional. A partir del año 2002, el gas natural se convierte en el combustible más usado del país. La figura 2 muestra claramente la importancia del gas natural (48%) y del petróleo (42%) en la matriz energética nacional. Este hecho resalta lo delicado de la situación energética del país en vista de lo acotado de las reservas de gas y petróleo, 12 y 9 años respectivamente.²¹



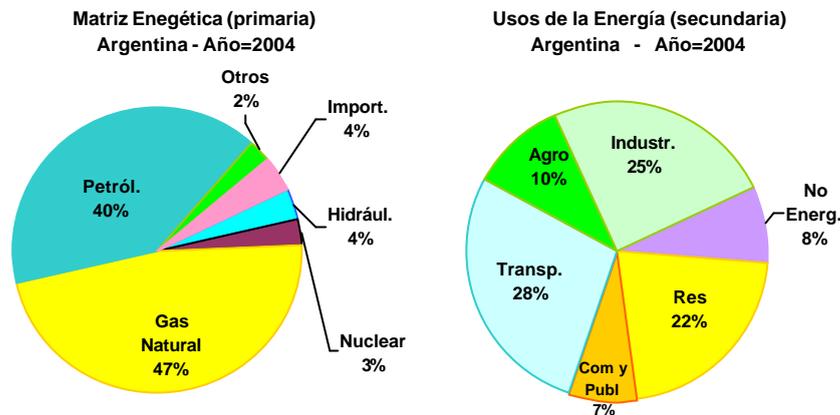


Figura B7. Arriba, flujo de energía primaria (oferta total) y sus usos. Abajo, matriz energética primaria (izquierda) y distribución de la energía secundaria según su uso (derecha). Los datos corresponden toda la Argentina para el año 2004. Agro indica el uso de energía en actividades agropecuarias, Com. y Publ. indica la componente de uso comercial y en instituciones públicas gubernamentales o privadas. No Energ. indica el uso de productos energéticos como materia prima para la producción de insumos (plásticos, fertilizantes, etc.). Pérdidas de transformación corresponde a la energía que se pierde en la transformación de energías primarias en secundarias (Por ej. generación eléctrica o producción de combustibles refinados) y los consumos propios asociados al transporte de energía. Fuente de los datos: Secretaría de Energía de la Nación.^{20,21}

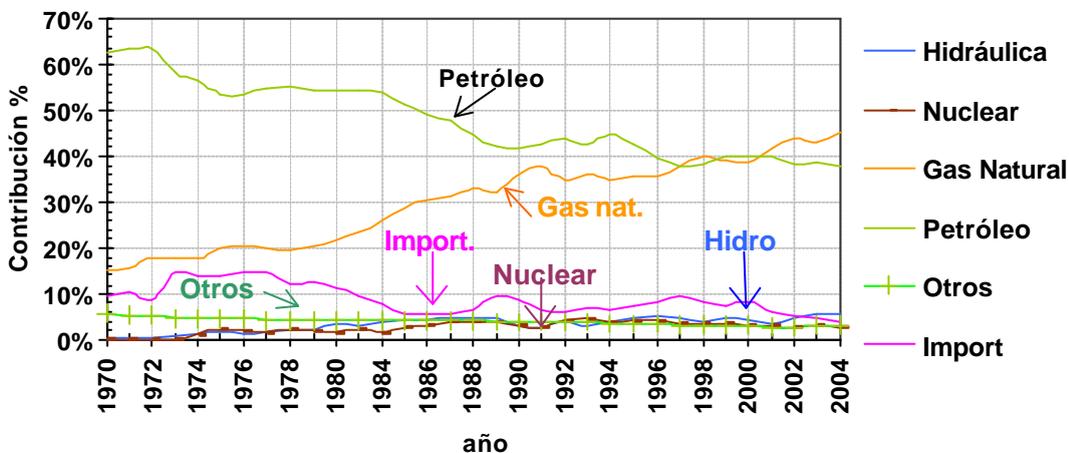


Figura B8. Variación en el tiempo de la oferta interna de la matriz energética primaria en Argentina. La línea naranja representa el consumo de gas natural. Se observa que a partir del año 2001 el gas natural supera al petróleo, convirtiéndose desde entonces en la fuente primaria dominante. En "Otros" se incluye el consumo de carbón, leña, bagazo, eólica, etc. Secretaría de Energía de la Nación.^{20,21}

<http://www.wtrg.com/prices.htm> y www.doe.gov. En esta figura se observa como los eventos políticos mundiales, y en particular en el medio oriente, condicionan fuertemente el precio del petróleo.

Bibliografía

1. - *Física para Estudiantes de Ciencias e Ingeniería*- D. Halliday, R. Resnik y J. Walker. 4ta. Ed. (Trad. de *Fundamentals of Physics* – John Wiley & Sons, Inc. New York 1993). Muy buena presentación a nivel introductorio- un clásico.
2. - *Física - Principios con aplicaciones* - D. C. Giancoli - Prentice Hall México 1997 (Trad. de *Physics, Principles and Applications* 4/E – Prentice Hall. New York 1995). Muy buena presentación de la termodinámica a nivel introductorio- formato moderno.
3. - *Fundamentos de Termodinámica* - O. Levenspiel - Prentice Hall - México 1996. ISBN 968-880-942-X. . Nivel introductorio.
4. - *Calor y Termodinámica* - M.W. Zemansky - Aguilar - Madrid 1975 (Trad. de: *Heat and Thermodynamics* - 5th Ed. McGraw Hill N.Y. 1968). Excelente y muy completa presentación de la termodinámica, un clásico. Buen equilibrio entre un texto teórico y experimental . Nivel introductorio - intermedio.
5. - *Física* - J. D. Wilson - Prentice Hall - México 1996. ISBN 968-880-660-9. Nivel introductorio.
6. - *Física Vol.III – Física Cuántica y Estadística* - M. Alonso y E.J. Finn - Fondo Educativo Interamericano Ed. inglesa. Addison-Wesley- Reading Mass. 1967.- Fondo Educativo interamericano 1970. Nivel introductorio.
7. - *Física Térmica* - C. Kittel - Reverté - Madrid 1973. (Trd. del Ingles Thermal Physics John Willey and Sons N.Y. 1969). Excelente presentación de la termodinámica estadística a nivel introductorio.
8. - *Universidad del País Vasco. Física. Un interesante pagina de simuladores de física y resúmenes:* <http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/> . Sobre termodinámica específicamente ver: <http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/estadistica/estadistica.htm>
9. - *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* - H. Callen - 2nd Ed. John Willey & Sons - N.Y. 1985 - Excelente presentación axiomática de la termodinámica. Nivel Intermedio-Avanzado.
10. - Baierlein R. *Entropy and the second law: A pedagogical alternative*. American Journal of Physics, 62 (1) January 1994, pp. 15-26. Este artículo conecta la multiplicidad de microestados que corresponden a un estado macroscópico particular, calcula la entropía de una forma sencilla e intuitiva.
11. - Lurié D., Wagensberg J. *Termodinámica de la evolución biológica*. Investigación y Ciencia, nº 30, Marzo 1979, p. 102-113. Después de introducir el concepto de entropía y su relación con el orden, estudia los seres vivos como sistemas termodinámicamente abiertos, que intercambian materia y energía con el mundo exterior.
12. - *Transferencia de Calor* - D.R. Pitts y L.E. Sissom- Mc Graw Hill - Bogotá-1979. (Trad. de: *Heat Transfer*. McGraw Hill N.Y. 1977). Excelente y muy completa presentación de la transferencia de calor, incluyendo conducción, radiación y convección. Nivel introductorio - intermedio.
13. - *Termodinámica para Químicos* - S. Glasstone - Aguilar Madrid 1970. (Trad. de: *Thermodynamics for Chemist* - 5th Ed. Van Nostrans Co. N.Y. 1947). Excelente y muy completa presentación de la termodinámica para químicos. Nivel introductorio - intermedio.

14. - *Demons, Engines and the Second Law* – Charles Bennett – Scient Am. Nov. 1987. - *Energy and Information* - M. Tribus and E.C. Mc Irvine Scient. Am Sep.1972-*Maxwell' s Demon* - W. Ehenberg - Scient.Am Nov. 1968.
15. - *Física Térmica* – C. Kittel – Ed. Reverté S.A. – Barcelona 1973 (Thermal Physics John Wiley & Sons, N.Y. 1969). Excelente y muy completa presentación de la termodinámica estadística, muchas aplicaciones. Nivel introductorio - intermedio.
16. - *Thermostatics and Thermodynamics* – Tribus – Van Nostran Co. N.Y. 1972. Muy Buena presentación de la teoría de la Información y el formalismo de Jaynes. Nivel introductorio - intermedio.- C. E. Shannon " *Mathematical Theory of Communication*" Presentación original de la teoría de la Información.

¹⁷ *Gas Natural en la Argentina: presente y futuro* S.Gil, Ciencia Hoy Vol.17 (101). p.26-36 – Oct.-Nov.2007.

¹⁸ *The future of energy*, Carlo Rubbia, 18th IAEA Fusion Energy Conference, Sorrento, Italy, 4th October 2000.

¹⁹ Human Development Report 2006 – Naciones Unidas - <http://hdr.undp.org/>

²⁰ Secretaría de Energía de la Nación Argentina. Balance Energético Nacional serie 1970-2004, Enero 2006 <http://energia3.mecon.gov.ar/contenidos/verpagina.php?idpagina=1591>

²¹ Secretaría de Energía de la Nación Argentina. <http://energia3.mecon.gov.ar>