

TERMODINÁMICA

Energía calorífica: La suma de la energía potencial y de la energía sintética de un sistema no permanece siempre constante.

De una manera general, la energía mecánica total de un sistema disminuye con el frotamiento y los choques. Si por ejemplo, se frena un cuerpo durante su caída por un plano inclinado, de forma que su velocidad permanezca constante, se producirá una disminución de su energía potencial sin que aumente su energía cinética. Pero, en todos los fenómenos de esta naturaleza se produce calor. Así el fósforo de las cerillas se inflama por frotamiento, las herramientas se calientan al labrar los metales, etc. Si una bala de plomo se dispara contra una placa de acero, se puede alcanzar, en el momento del choque, una temperatura superior a su punto de fusión. El calor debe, por consiguiente, considerarse como una forma de energía, hipótesis que se ve corroborada por la posibilidad de producir trabajo mecánico consumiendo calor, por ejemplo, en las máquinas de calor.

Otras formas de energía: eléctrica. La corriente eléctrica es uno de los numerosos fenómenos que pueden producir trabajo mecánico o calor. La primera transformación se realiza en los motores y la inversa de los generadores electromagnéticos de corriente (dínamos, alternadores). En todos los conductores por los que pasan una corriente hay una producción de calor, conocida con el nombre de *efecto de joule*; la transformación contraria directa, es decir de calor en electricidad, se observa en las pilas termoeléctricas y basta calentar una de las dos soldaduras de dos metales diferentes que forman parte de un circuito para que se engendre en el mismo una corriente. De ellos se deduce que existe *energía eléctrica* y que el paso de una corriente es en realidad un transporte de energía a lo largo de un circuito.

Un condensador cargado de corriente también energía eléctrica, puesto a descargarse es capaz de producir una corriente, pero esta energía es potencial.

Química: Las reacciones químicas tienen lugar con absorción o desprendimiento de calor, según los casos. La combustión, que es la combinación del oxígeno del cuerpo combustible o con los elementos que lo integran, revelan que una muestra de carbón y oxígeno contiene energía *química* potencial, que puede utilizarse al iniciar la combustión o la combinación de ambos cuerpos.

La energía química se emplea a sí mismo en las pilas y acumuladores eléctricos, que la transforman en energía eléctrica, y el fenómeno inverso se produce en la electrólisis, en particular al cargar los acumuladores.

Las explosiones son un ejemplo de transformación de energía química en trabajo mecánico.

Radiante: La luz se produce de diversas formas, pero la más corriente de éstas consiste en calentar cuerpos a una temperatura bastante elevada (lámpara de gas, Lámpara eléctrica de incandescencia). La incandescencia es precisamente la transformación de energía calorífica en *energía radiante*.

En los fenómenos de luminiscencia, o emisión de luz en frío, interviene otra forma de energía que es mecánica en el caso de la triboluminiscencia. La ruptura de ciertos cristales que se producen por ejemplo al machacar azúcar provocan la aparición de luz. En la electroluminiscencia, la energía eléctrica se transforma directamente en luz sin que pase por la forma calorífica intermedia. Así ocurre en los tubos de gas rarificado como el neón y los vapores de sodio y mercurio. En la quimioluminiscencia, algunas reacciones químicas, como la oxidación lenta del fósforo blanco en contacto del aire, provocan emisión de luz, sin calentamiento apreciable. La luz emitida por las luciérnagas se debe a un fenómeno análogo, puesto que produce de las reacciones químicas que se producen durante la digestión.

La energía radiante puede convertirse en cualquiera de las otras cuatro formas de energías que se han considerado. Así, cuando una sustancia absorbe radiaciones, se calienta y este efecto calorífico es particularmente intenso en el caso de las radiaciones infrarrojas. Por otra parte, los haces luminosos dirigidos hacia los cuerpos ejercen en estos una fuerza de empuje que produce efectos mecánicos y recibe el nombre de *presión de radiación*, fenómenos que explica la repulsión de la cola de cometas por los rayos solares. La transformación de energía luminosa en energía eléctrica tiene lugar en la fotoelectricidad al captárselos electrones que emiten algunos metales cuando recibe la luz. Este fenómeno ha dado lugar a innumerables aplicaciones prácticas, entre las cuales pueden mencionarse el cine sonoro y la televisión.

Las modificaciones químicas sufridas por los cuerpos bajo la influencia de la luz son numerosas y constituyen el objeto de la ciencia denominada *fotoquímica*, que estudia la transformación de la energía luminosa en energía química. Las plantas realizan esta transformación gracias a la clorofila, que absorbe las radiaciones solares, y la energía así almacenada se emplea para sintetizar los alimentos hidrocarbonados.

Primera ley de la termodinámica

Permítase que un sistema cambie de un estado inicial de equilibrio, a un estado final de equilibrio, en un camino determinado, siendo el calor absorbido por el sistema y el trabajo hecho por el sistema. Después calculamos el valor de ΔU . A continuación cambiamos el sistema desde el mismo estado hasta el estado final, pero en esta ocasión por un camino diferente. Lo hacemos esto una y otra vez, usando diferentes caminos en cada caso. Encontramos que en todos los intentos es la misma. Esto es, aunque y separadamente dependen del camino tomado, no depende, en lo absoluto, de cómo pasamos el sistema del estado al estado, sino solo de los estados inicial y final (de equilibrio).

Del estudio de la mecánica recordará, que cuando un objeto se mueve de un punto inicial a otro final, en un campo gravitacional en ausencia de fricción, el trabajo hecho depende solo de las posiciones de los puntos y no, en absoluto, de la trayectoria por la que el cuerpo se mueve. De esto concluimos que hay una energía potencial, función de las coordenadas espaciales del cuerpo, cuyo valor final menos su valor inicial, es igual al trabajo hecho al desplazar el cuerpo. Ahora, en la termodinámica, encontramos experimentalmente, que cuando en un sistema ha cambiado su estado al, la cantidad dependen solo de las coordenadas inicial y final y no, en absoluto, del camino tomado entre estos puntos extremos. Concluimos que hay una función de las coordenadas termodinámicas, cuyo valor final, menos su valor inicial es igual al cambio en el proceso. A esta función le llamamos ***función de la energía interna***.

Representemos la función de la energía interna por la letra U . Entonces la energía interna del sistema en el estado i , es solo el cambio de energía interna del sistema, y esta cantidad tiene un valor determinado independientemente de la forma en que el sistema pasa del estado i al estado f : Tenemos entonces que:

Como sucede para la energía potencial, también para que la energía interna, lo que importa es su cambio. Si se escoge un valor arbitrario para la energía interna en un sistema patrón de referencia, su valor en cualquier otro estado puede recibir un valor determinado. Esta ecuación se conoce como *la primera ley de la termodinámica*, al aplicarla debemos recordar que se considera positiva cuando el calor entra al sistema y que será positivo cuando el trabajo lo hace el sistema.

A la función interna U , se puede ver como muy abstracta en este momento. En realidad, la termodinámica clásica no ofrece una explicación para ella, además que es una función de estado que cambia en una forma predecible. (Por *función del estado*, queremos decir, que exactamente, que su valor depende solo del estado físico del material: su constitución, presión, temperatura y volumen.) La primera ley de la termodinámica, se convierte entonces en un enunciado de la ley de la conservación de la energía para los sistemas termodinámicos.

La energía total de un sistema de partículas, cambia en una cantidad exactamente igual a la cantidad que se le

agrega al sistema, menos la cantidad que se le quita.

Podrá parecer extraño que consideremos que sea positiva cuando el calor entra al sistema y que sea positivo cuando la energía *sale* del sistema como trabajo. Se llegó a esta convención, porque fue el estudio de las máquinas térmicas lo que provocó inicialmente el estudio de la termodinámica. Simplemente es una buena forma económica tratar de obtener el máximo trabajo con una maquina de este tipo, y minimizar el calor que debe proporcionársele a un costo importante. Estas naturalmente se convierten en cantidades de interés.

Si nuestro sistema sólo sufre un cambio infinitesimal en su estado, se absorbe nada más una cantidad infinitesimal de calor y se hace solo una cantidad infinitesimal de trabajo, de tal manera que el cambio de energía interna también es infinitesimal. Aunque y no son diferencias verdaderas, podemos escribir la primera ley diferencial en la forma:

.

Podemos expresar la primera ley en palabras diciendo: *Todo sistema termodinámico en un estado de equilibrio, tiene una variable de estado llamada energía interna cuyo cambio en un proceso diferencial está dado por la ecuación antes escrita.*

La primera ley de la termodinámica se aplica a todo proceso de la naturaleza que parte de un estado de equilibrio y termina en otro. Decimos que si un sistema esta en estado de equilibrio cuando podemos describirlo por medio de un grupo apropiado de parámetros constantes del sistema como presión, el volumen, temperatura, campo magnético y otros la primera ley sigue verificándose si los estados por los que pasa el sistema de un estado inicial (equilibrio), a su estado final (equilibrio), no son ellos mismos estados de equilibrio. Por ejemplo podemos aplicar la ley de la termodinámica a la explosión de un cohete en un tambor de acero cerrado.

Hay algunas preguntas importantes que no puede decir la primera ley. Por ejemplo, aunque nos dice que la energía se conserva en todos los procesos, no nos dice si un proceso en particular puede ocurrir realmente. Esta información nos la da una generalización enteramente diferente, llamada segunda ley de la termodinámica, y gran parte de los temas de la termodinámica dependen de la segunda ley.

Segunda ley de la termodinámica.

Las primeras máquinas térmicas construidas, fueron dispositivos muy eficientes. Solo una pequeña fracción del calor absorbido de la fuente de la alta temperatura se podía convertir en trabajo útil. Aun al progresar los diseños de la ingeniería, una fracción apreciable del calor absorbido se sigue descargando en el escape de una máquina a baja temperatura, sin que pueda convertirse en energía mecánica. Sigue siendo una esperanza diseñar una maquina que pueda tomar calor de un depósito abundante, como el océano y convertirlo íntegramente en un trabajo útil. Entonces no seria necesario contar con una fuente de calor una temperatura más alta que el medio ambiente quemando combustibles. De la misma manera, podría esperarse, que se diseñara un refrigerador que simplemente transporte calor, desde un cuerpo frío a un cuerpo caliente, sin que tenga que gastarse trabajo exterior. Ninguna de estas aspiraciones ambiciosas violan la primera ley de la termodinámica. La máquina térmica sólo podría convertir energía calorífica completamente en energía mecánica, conservándose la energía total del proceso. En el refrigerador simplemente se transmitiría la energía calorífica de un cuerpo frío a un cuerpo caliente, sin que se perdiera la energía en el proceso. Nunca se ha logrado ninguna de estas aspiraciones y hay razones para que se crea que nunca se alcanzarán.

La segunda ley de la termodinámica, que es una generalización de la experiencia, es una exposición cuyos artificios de aplicación no existen. Se tienen muchos enunciados de la segunda ley, cada uno de los cuales hace destacar un aspecto de ella, pero se puede demostrar que son equivalentes entre sí. Clausius la enuncio como sigue: *No es posible para una máquina cíclica llevar continuamente calor de un cuerpo a otro que esté*

a temperatura más alta, sin que al mismo tiempo se produzca otro efecto (de compensación). Este enunciado desecha la posibilidad de nuestro ambicioso refrigerador, ya que éste implica que para transmitir calor continuamente de un objeto frío a un objeto caliente, es necesario proporcionar trabajo de un agente exterior. Por nuestra experiencia sabemos que cuando dos cuerpos se encuentran en contacto fluye calor del cuerpo caliente al cuerpo frío. En este caso, la segunda ley elimina la posibilidad de que la energía fluya del cuerpo frío al cuerpo caliente y así determina la dirección de la transmisión del calor. La dirección se puede invertir solamente por medio de gasto de un trabajo.

Kelvin (con Planck) enuncio la segunda ley con palabras equivalentes a las siguientes: *es completamente imposible realizar una transformación cuyo único resultado final sea el de cambiar en trabajo el calor extraído de una fuente que se encuentre a la misma temperatura.* Este enunciado elimina nuestras ambiciones de la máquina térmica, ya que implica que no podemos producir trabajo mecánico sacando calor de un solo depósito, sin devolver ninguna cantidad de calor a un depósito que esté a una temperatura más baja.

Para demostrar que los dos enunciados son equivalentes, necesitamos demostrar que si cualquiera de los enunciados es falso, el otro también debe serlo. Supóngase que es falso el enunciado de Clausius, de tal manera que se pudieran tener un refrigerador que opere sin que se consuma el trabajo. Podemos usar una máquina ordinaria para extraer calor de un cuerpo caliente, con el objeto de hacer trabajo y devolver parte del calor a un cuerpo frío.

Pero conectando nuestro refrigerador perfecto al sistema, este calor se regresaría al cuerpo caliente, sin gasto de trabajo, quedando así utilizable de nuevo para su uso en una máquina térmica. De aquí que la combinación de una máquina ordinaria y el refrigerador perfecto formará una máquina térmica que infringe el enunciado de Kelvin–Planck. O podemos invertir el argumento. Si el enunciado Kelvin–Planck fuera incorrecto, podríamos tener una máquina térmica que sencillamente tome calor de una fuente y lo convierta por completo en trabajo. Conectando esta máquina térmica perfecta a un refrigerador ordinario, podemos extraer calor de un cuerpo ordinario, podemos extraer calor de un cuerpo caliente, convertirlo completamente en trabajo, usar este trabajo para mover un refrigerador ordinario, extraer calor de un cuerpo frío, y entregarlo con el trabajo convertido en calor por el refrigerador, al cuerpo caliente. El resultado neto es una transmisión de calor desde un cuerpo frío, a un cuerpo caliente, sin gastar trabajo, lo infringe el enunciado de Clausius.

La segunda ley nos dice que muchos procesos son irreversibles. Por ejemplo, el enunciado de Clausius específicamente elimina una inversión simple del proceso de transmisión de calor de un cuerpo caliente, a un cuerpo frío. Algunos procesos, no sólo no pueden regresarse por sí mismos, sino que tampoco ninguna combinación de procesos pueden anular el efecto de un proceso irreversible, sin provocar otro cambio correspondiente en otra parte.

Tercera ley de la termodinámica.

En el análisis de muchas reacciones químicas es necesario fijar un estado de referencia para la entropía. Este siempre puede escogerse algún nivel arbitrario de referencia cuando solo se involucra un componente; para las tablas de vapor convencionales se ha escogido 320F. Sobre la base de las observaciones hechas por Nernst y por otros, Planck estableció la tercera ley de la termodinámica en 1912, así:

la entropía de todos los sólidos cristalinos perfectos es cero a la temperatura de cero absoluto.

Un cristal perfecto es aquel que esta en equilibrio termodinámica. En consecuencia, comúnmente se establece la tercera ley en forma más general, como:

La entropía de cualquier sustancia pura en equilibrio termodinamico tiende a cero a medida que la temperatura tiende a cero.

La importancia de la tercera ley es evidente. Suministra una base para el cálculo de las entropías absolutas de las sustancias, las cuales pueden utilizarse en las ecuaciones apropiadas para determinar la dirección de las reacciones químicas.

Una interpretación estadística de la tercera ley es más bien sencilla, puesto que la entropía se ha definido como:

En donde k es la constante de Boltzmann y Ω es la probabilidad termodinámica. En vista de la anterior disertación, la tercera ley equivale a establecer que:

cuando $T \rightarrow 0$.

Esto significa que sólo existe una forma de ocurrencia del estado de energía mínima para una sustancia que obedezca la tercera ley.

Hay varios casos referidos en la literatura en donde los cálculos basados en la tercera ley no están de acuerdo con los experimentos. Sin embargo, en todos los casos es posible explicar el desacuerdo sobre la base de que la sustancia no es pura, esto es, pueda haber dos o más isótopos o presentarse moléculas diferentes o, también, una distribución de no equilibrio de las moléculas. En tales casos hay más de un estado cuántico en el cero absoluto y la entropía no tiende a cero.

Entropía.

La entropía, como todas las variables de estado, dependen sólo de los estados del sistema, y debemos estar preparados para calcular el cambio en la entropía de procesos irreversibles, conociendo sólo los estados de principio y al fin. Consideraremos dos ejemplos:

1.- Dilatación libre: Dupliquemos el volumen de un gas, haciendo que se dilate en un recipiente vacío, puesto que no se efectúa reacción alguna contra el vacío, y, como el gas se encuentra encerrado entre paredes no conductoras, por la primera ley se entiende que o:

donde i y f se refieren a los estados inicial y final (de equilibrio). Si el gas es ideal, depende únicamente de la temperatura y no de la presión o el volumen, y la ecuación implica que $\Delta U = 0$.

En realidad, la dilatación libre es irreversible, perdemos el control del medio ambiente una vez que abrimos la llave. Hay sin embargo, una diferencia de entropía, entre los estados de equilibrio inicial y final, pero no podemos calcularla con la ecuación, por que esta relación se aplica únicamente a trayectorias reversibles; si tratamos de usar la ecuación, tendremos inmediatamente la facultad de que $Q = 0$ para la dilatación libre – además – no sabremos como dar valores significativos de T en los estados intermedios que no son de equilibrio.

Entonces, ¿Cómo calcularemos $S_f - S_i$ para estos estados?, lo haremos determinando una trayectoria reversible (cualquier trayectoria reversible) que conecte los estados i y f , para así calcular el cambio de entropía de la trayectoria. En la dilatación libre, un trayecto reversible conveniente (suponiendo que se trate de un gas ideal) es una dilatación isotérmica de V_i a $V_f (=2V_i)$. Esto corresponde a la dilatación isotérmica que se lleva a cabo entre los puntos a y b del ciclo del Carnot.

Esto representa un grupo de operaciones muy diferentes de la dilatación libre y tienen en común la única condición de que conectan el mismo grupo de estados de equilibrio, i y f . De la ecuación y el ejemplo 1 tenemos.

Esto es positivo, de tal manera que la entropía del sistema aumenta en este proceso adiabático irreversible.

Nótese que la dilatación libre es un proceso que, en la naturaleza se desarrolla por sí mismo una vez iniciado. Realmente no podemos concebir lo opuesto, una compresión libre en la que el gas que en un recipiente aislado se comprima en forma espontánea de tal manera que ocupe solo la mitad del volumen que tiene disponible libremente. Toda nuestra experiencia nos dice que el primer proceso es inevitable y virtualmente, no se puede concebir el segundo.

2. – Transmisión irreversible de calor. Como otro ejemplo, considérense dos cuerpos que son semejantes en todo, excepto que uno se encuentra a una temperatura TH y el otro a la temperatura TC , donde $TH > TC$. Si ponemos ambos objetos en contacto dentro de una caja con paredes no conductoras, eventualmente llegan a la temperatura común Tm , con un valor entre TH y TC ; como la dilatación libre, el proceso es irreversible, por que perdemos el control del medio ambiente, una vez que colocamos los dos cuerpos en la caja. Como la dilatación libre, este proceso también es adiabático (irreversible), por que no entra o sale calor en el sistema durante el proceso.

Para calcular el cambio de entropía para el sistema durante este proceso, de nuevo debemos encontrar un proceso reversible que conecte los mismos estados inicial y final y calcular el cambio de entropía, aplicando la ecuación al proceso. Podemos hacerlo, si imaginamos que tenemos a nuestra disposición un depósito de calor de gran capacidad calorífica, cuya temperatura T este bajo nuestro control, digamos, haciendo girar una perilla. Primero ajustamos, la temperatura del depósito a TH a Tm , quitando calor al cuerpo caliente al mismo tiempo. En este proceso el cuerpo caliente pierde entropía, siendo el cambio de esta magnitud .

Aquí $T1$ es una temperatura adecuada escogida entre TH y Tm y Q es el calor extraído.

En seguida ajustamos la temperatura de nuestro depósito a Tc y lo colocamos en contacto con el segundo cuerpo (el más frío). A continuación elevamos lentamente (reversiblemente) la temperatura del depósito de Tc a Tm , cediendo calor al cuerpo frío mientras lo hacemos. El cuerpo frío gana entropía en este proceso, siendo su cambio.

Aquí $T2$ es una temperatura adecuada, escogida para que quede entre Tc y Tm y Q es el calor agregado. El calor Q agregado al cuerpo frío es igual al Q extraído del cuerpo caliente.

Los dos cuerpos se encuentran ahora en la misma temperatura Tm y el sistema se encuentra en el estado de equilibrio final. El cambio de entropía para el sistema completo es:

Como $T1 > T2$, tenemos $Sf > Si$. De nuevo, como para la dilatación libre, la entropía del sistema aumenta en este proceso reversible y adiabático.

Nótese que, como la dilatación libre, nuestro ejemplo de la conducción del calor es un proceso que en la naturaleza se desarrolla por sí mismo una vez que se ha iniciado. En realidad no podemos concebir el proceso opuesto, en el cual, por ejemplo, una varilla de metal en equilibrio térmico a la temperatura del cuarto espontáneamente se ajuste de tal manera, que un extremo quede más caliente y en el otro más frío. De nuevo, la naturaleza tiene la preferencia irresistible para que el proceso se efectúe en una dirección determinada y no en la opuesta.

En cada uno de estos ejemplos, debemos distinguir cuidadosamente el proceso real (irreversible) (dilatación libre o transmisión del calor) y el proceso reversible que se introdujo, para que se pudiera calcular el cambio de entropía en el proceso real.

Podemos escoger cualquier proceso reversible, mientras conecte los mismos estados inicial y final que el proceso real; todos estos procesos reversibles llevarán al mismo cambio de entropía porque ella depende sólo los estados inicial y final y no de los procesos que los conectan, tanto si son reversibles como si son irreversibles.

Calor y Temperatura

Mediante el contacto de la epidermis con un objeto se perciben sensaciones de frío o de calor, siendo esta muy caliente. Los conceptos de calor y frío son totalmente relativos y sólo se pueden establecer con la relación a un cuerpo de referencia como, por ejemplo, la mano del hombre.

Lo que se percibe con más precisión es la temperatura del objeto o, más exactamente todavía, la diferencia entre la temperatura del mismo y la de la mano que la toca. Ahora bien, aunque la sensación experimentada sea tanto más intensa cuanto más elevada sea la temperatura, se trata sólo una apreciación muy poco exacta que no puede considerarse como medida de temperatura. Para efectuar esta última se utilizan otras propiedades del calor, como la dilatación, cuyos efectos son susceptibles.

Con muy pocas excepciones todos los cuerpos aumentan de volumen al calentarse y disminuyen cuando se enfrían. En caso de los sólidos, el volumen suele incrementarse en todas las direcciones se puede observar este fenómeno en una de ellas con experiencia del *pirometro del cuadrante*.

El, pirometro del cuadrante consta de una barra metálica apoyada en dos soportes, uno de los cuales se fija con un tornillo, mientras que el otro puede deslizarse y empujar una palanca acodada terminada por una aguja que recorre un cuadrante o escala cuadrada. Cuando, mediante un mechero, se calienta fuertemente la barra, esta se dilata y el valor del alargamiento, ampliado por la palanca, aparece en el cuadrante.

Otro experimento igualmente característico es el llamado del *anillo de Gravesande*. Este aparato se compone de un soporte del que cuelga una esfera metálica cuyo diámetro es ligeramente inferior al de un anillo del mismo metal por el cual puede pasar cuando las dos piezas están a la misma temperatura. Si se calienta la esfera dejando el anillo a la temperatura ordinaria, aquella se dilata y no pasa por el anillo; en cambio puede volver a hacerlo una vez enfriada o en el caso en que se hayan calentando simultáneamente y a la misma temperatura la esfera y el anillo.

La dilatación es, por consiguiente, una primera propiedad térmica de los cuerpos, que permite llegar a la noción de la temperatura.

La segunda magnitud fundamental es la *cantidad de calor* que se supone reciben o ceden los cuerpos al calentarse o al enfriarse, respectivamente.

La cantidad de calor que hay que proporcionar a un cuerpo para que su temperatura aumente en un número de unidades determinado es tanto mayor cuanto más elevada es la masa de dicho cuerpo y es proporcional a lo que se denomina *calor específico* de la sustancia de que está constituido.

Cuando se calienta un cuerpo en uno de sus puntos, el calor se propaga a los que son próximos y la diferencia de temperatura entre el punto calentado directamente y otro situado a cierta distancia es tanto menor cuanto mejor conductor del calor es dicho cuerpo. Si la *conductabilidad térmica* de un cuerpo es pequeña, la transmisión del calor se manifiesta por un descenso rápido de la temperatura entre el punto calentado y otro próximo. Así sucede con el vidrio, la porcelana, el caucho, etc. En el caso contrario, por ejemplo con metales como el cobre y la plata, la conductabilidad térmica es muy grande y la disminución de temperatura entre un punto calentado y el otro próximo es muy reducida.

Se desprende de lo anterior que el estudio del calor sólo puede hacerse después de haber definido de una manera exacta los dos términos relativos al propio calor, es decir, la temperatura, que se expresa en *grados*, y la cantidad de calor, que se expresa en *calorías*.

Habrá que definir después algunas propiedades específicas de los cuerpos en su manera de comportarse con respecto al calor y la conductabilidad térmica.

Escalas de medición de la temperatura

Las dos escalas de temperatura de uso común son la Celsius (llamada anteriormente "centígrada") y la Fahrenheit. Estas se encuentran definidas en términos de la escala Kelvin, que es la escala fundamental de temperatura en la ciencia.

La escala Celsius de temperatura usa la unidad "grado Celsius" (símbolo $^{\circ}\text{C}$), igual a la unidad "Kelvin". Por esto, los intervalos de temperatura tienen el mismo valor numérico en las escalas Celsius y Kelvin. La definición original de la escala Celsius se ha sustituido por otra que es más conveniente. Si hacemos que T_c represente la escala de temperatura, entonces:

$$T_c = T - 273.150$$

relaciona la temperatura Celsius T_c ($^{\circ}\text{C}$) y la temperatura Kelvin T (K). Vemos que el punto triple del agua ($=273.16\text{K}$ por definición), corresponde a 0.01°C . La escala Celsius se definió de tal manera que la temperatura a la que el hielo y el aire saturado con agua se encuentran en equilibrio a la presión atmosférica – el llamado punto de hielo – es 0.00°C y la temperatura a la que el vapor y el agua líquida, están en equilibrio a 1 atm de presión – el llamado punto del vapor – es de 100.00°C .

La escala Fahrenheit, todavía se usa en algunos países que emplean el idioma inglés aunque usualmente no se usa en el trabajo científico. Se define que la relación entre las escalas Fahrenheit y Celsius es:

.

De esta relación podemos concluir que el punto del hielo (0.000°C) es igual a 32.0°F , y que el punto del vapor (100.00°C) es igual a 212.0°F , y que un grado Fahrenheit es exactamente igual del tamaño de un grado Celsius.

Teoría cinética de los gases.

La termodinámica se ocupa solo de variables microscópicas, como la presión, la temperatura y el volumen. Sus leyes básicas, expresadas en términos de dichas cantidades, no se ocupan para nada de que la materia esta formada por átomos. Sin embargo, la *mecánica estadística*, que estudia las mismas áreas de la ciencia que la termodinámica, presupone la existencia de los átomos. Sus leyes básicas son las leyes de la mecánica, las que se aplican en los átomos que forman el sistema.

No existe una computadora electrónica que pueda resolver el problema de aplicar las leyes de la mecánica individualmente a todos los átomos que se encuentran en una botella de oxígeno, por ejemplo. Aun si el problema pudiera resolverse, los resultados de estos cálculos serían demasiados voluminosos para ser útiles.

Afortunadamente, no son importantes las historias individuales detalladas de los átomos que hay en un gas, si sólo se trata de determinar el comportamiento microscópico del gas. Así, aplicamos las leyes de la mecánica estadísticamente con lo que nos damos cuenta de que podemos expresar todas las variables termodinámicas como promedios adecuados de las propiedades atómicas. Por ejemplo, la presión ejercida por un gas sobre las paredes de un recipiente es la rapidez media, por unidad de área, a la que los átomos de gas transmiten ímpetu a la pared, mientras chocan con ella. En realidad el número de átomos en un sistema microscópico, casi siempre es tan grande, que estos promedios definen perfectamente las cantidades.

Podemos aplicar las leyes de la mecánica estadísticamente a grupos de átomos en dos niveles diferentes. Al nivel llamado *teoría cinética*, en el que procederemos en una forma más física, usando para promediar técnicas matemáticas bastante simples.

En otro nivel, podemos aplicar las leyes de la mecánica usando técnicas que son más formales y abstractas que las de la teoría cinética. Este enfoque desarrollado por J. Willard Gibbs (1839–1903) y por Ludwig Boltzmann (1844–1906) entre otros, se llama mecánica estadística, un término que incluye a la teoría cinética como una de sus ramas. Usando estos métodos podemos derivar las leyes de la termodinámica, estableciendo a esta ciencia como una rama de la mecánica. El florecimiento pleno de la mecánica estadística (estadística cuántica), que comprende la aplicación estadística de las leyes de la mecánica cuántica, más que las de la mecánica clásica para sistemas de muchos átomos.

Gas ideal : Una descripción macroscópica.

Hagamos que cierta cantidad de gas esté confinada en un recipiente del volumen V . Es claro que podemos reducir su densidad, retirando algo de gas en el recipiente, o colocando el gas en un recipiente más grande. Encontramos experimentalmente que a densidades lo bastante pequeñas, todos los gases tienden a mostrar ciertas relaciones simples entre las variables termodinámicas p, V y T . Esto sugiere el concepto de un *gas ideal*, uno que tendrá el mismo comportamiento simple, bajo todas las condiciones de temperatura y presión.

Dado cualquier gas en un estado de equilibrio térmico, podemos medir su presión p , su temperatura T y su volumen V . Para valores suficientes pequeños la densidad, los experimentos demuestran que (1) para una masa dada de gas que se mantiene a temperatura constante, la presión es inversamente proporcional al volumen (ley de Boyle), y (2) para una masa dada de gas que se mantiene a presión constante, el volumen es directamente proporcional a la temperatura (ley de Charles y Gay Lussac). Podemos resumir estos resultados experimentales por medio de la relación:

una constante (para una masa fija de gas).

El volumen ocupado por un gas a una presión y temperaturas dadas, es proporcional a la masa del gas. Así, la constante de la ecuación una constante, también debe ser proporcional a la masa del gas, por ello escribimos la constante de la ecuación una constante; como nR , donde n es el número de moles de gas en la muestra y R es una constante que debe determinarse en forma experimental para cada gas. Los experimentos demuestran que, a densidades suficientes pequeñas, R tiene el mismo valor para todos los gases, a saber,

$$R=8.314 \text{ J/mol K} = 1.986 \text{ cal/mol K}$$

R se llama la constante *universal de los gases*. Con esto escribimos la ecuación una constante, en la forma:

$$pV=nRT,$$

y definimos a un gas ideal, como aquel que obedece esta relación bajo todas las condiciones. No existe algo que sea en verdad un gas ideal, pero sigue siendo concepto muy útil y sencillo, relacionado realmente, con el hecho que todos los gases reales se aproximan a la abstracción de los gases ideales en su comportamiento, siempre que la densidad sea suficientemente pequeña. $pV=nRT$ se llama *ecuación de estado* de un gas ideal.

Si pudieramos llenar al bulbo de un termómetro de gas (ideal) a volumen constante, un gas ideal, de veríamos, de acuerdo con la ecuación $pV=nRT$, que podemos definir la temperatura en términos de sus lecturas de presión; esto es: (gas ideal).

Aquí es la presión del gas en el punto triple del agua, en el que la temperatura es por definición 273.16 K. En la práctica, debemos llenar nuestro termómetro con un gas real y medir la temperatura extrapolando a la densidad cero, usando la ecuación:

(gas real).

Gas ideal: una descripción microscópica.

Desde el punto de vista microscópico, definimos a un gas ideal haciendo las siguientes suposiciones, con lo que nuestra tarea será la de aplicar las leyes de la mecánica clásica, estadísticamente, a los átomos del gas y demostrar que nuestra definición microscópica es consecuente con la definición macroscópica de la sección precedente:

1.– *Un gas está formado por partículas llamadas moléculas.* Dependiendo del gas, cada molécula está formada por un átomo o un grupo de átomos. Si el gas es un elemento o un compuesto en su estado estable, consideramos que todas sus moléculas son idénticas.

2.– *Las moléculas se encuentran animadas de movimiento aleatorio y obedecen las leyes de Newton del movimiento.* Las moléculas se mueven en todas direcciones y a velocidades diferentes. Al calcular las propiedades del movimiento suponemos que la mecánica newtoniana se puede aplicar en el nivel microscópico. Como para todas nuestras suposiciones, esta mantendrá o desechará, dependiendo de si los hechos experimentales indican o no que nuestras predicciones son correctas.

3.– *El número total de moléculas es grande.* La dirección y la rapidez del movimiento de cualquiera de las moléculas puede cambiar bruscamente en los choques con las paredes o con otras moléculas. Cualquiera de las moléculas en particular, seguirá una trayectoria de zigzag, debido a dichos choques. Sin embargo, como hay muchas moléculas, suponemos que el gran número de choques resultante mantiene una distribución total de las velocidades moleculares con un movimiento promedio aleatorio,

4.– *El volumen de las moléculas es una fracción despreciablemente pequeña del volumen ocupado por el gas.* Aunque hay muchas moléculas, son extremadamente pequeñas. Sabemos que el volumen ocupado por un gas se puede cambiar en un margen muy amplio, con poca dificultad y que, cuando un gas se condensa, el volumen ocupado por el líquido puede ser miles de veces menor que el del gas. De aquí que nuestra suposición es posible.

5.– *No actúan fuerzas apreciables sobre las moléculas, excepto durante los choques.* En el grado de que esto sea cierto, una molécula se moverá con velocidad uniforme entre los choques. Como hemos supuesto que las moléculas son tan pequeñas, la distancia media entre ellas es grande en comparación con el tamaño de una de las moléculas. De aquí que suponemos que el alcance de las fuerzas moleculares es comparable al tamaño molecular.

6.– *Los choques son elásticos y de duración despreciable.* En los choques entre las moléculas con las paredes del recipiente se conserva el impulso y (suponemos) la energía cinética. Debido a que el tiempo de choque es despreciable comparado con el tiempo que transcurre entre los choques de moléculas, la energía cinética que se convierte en energía potencial durante el choque, queda disponible de nuevo como energía cinética, después de un tiempo tan corto, que podemos ignorar este cambio por completo.

Leyes de los gases:

Todas las masas gaseosas experimentan variaciones de presión, volumen y temperatura que se rigen por las siguientes leyes:

primera ley (Boyle–Mariotte)

Los volúmenes ocupados por una misma masa gaseosa conservándose su temperatura constante, son inversamente proporcionales a la presión que soporta.

Formula	interpretación	observación
	V = volumen inicial V' = volumen final P = presión inicial P' = Presión final	

Segunda ley (Gay-Lussac).

Cuando se calienta un gas, el volumen aumenta $1/273$ parte de su valor primitivo, siempre que la presión no varíe. Temperatura y volumen son directamente proporcionales.

Formula	interpretación	observación
	V = volumen inicial V' = volumen final T = temperatura inicial T' = temperatura final	

Tercera ley (Charles)

La presión ejercida por una masa gaseosa es directamente proporcional a su temperatura absoluta, siempre que el volumen sea constante.

Formula	interpretación	observación
	P = presión inicial P' = presión final T = temperatura inicial T' = temperatura final	

Ecuación general del estado gaseoso.

En una masa gaseosa los volúmenes y las presiones son directamente proporcionales a sus temperaturas absolutas e inversamente proporcionales entre sí.

	Formula	Interpretación
Despejando presión	(a)	P = presión inicial
	(b)	P' = presión final
	(c)	V = volumen final
	(d)	V' = volumen final

		T'=temperatura final
		T=temperatura fianl

EL MISTERIO DE *EL NIÑO* CAMBIA AL MUNDO

SUS EFECTOS, PREVISIBLES HASTA 1988.

Pescadores peruanos y ecuatorianos fueron los primeros en percatarse de un fenómeno climático que ocurría con alguna regularidad, lo llamaron *El niño* pues se presentaba en vísperas de Navidad y lo asociaban con la llegada del niño Jesús. Posteriormente llamó la atención de los científicos, quienes comenzaron a estudiarlo.

Durante 1997 el fenómeno ha causado severos cambios en el clima de todo el mundo. Según la Administración Nacional Oceanográfica y Atmosférica (NOAA, por sus siglas en ingles) en el continente americano provocara inusuales alteraciones del clima, que se presentaran de noviembre de 1997 a marzo de 1998; las observaciones satelitales el aumento de la temperatura del Pacífico ecuatorial.

Ants Leetmaa, director del Centro de Predicciones Climáticas de la NOAA, menciona algunas de estas inusuales modificaciones: monzones en el sudeste de Asia e India; sequías en Estados Unidos, sudeste de África, Australia y el noreste de Brasil; fuertes tormentas en el Océano Pacífico e inundaciones en Perú, Ecuador, Centroamericana y el sur de Estados Unidos. Por su parte, investigadores del Centro de Predicción Ambiental Marítima de China informaron que el fenómeno meteorológico será el más fuerte de este siglo y sus efectos se agudizaran a finales del año. Son Xuejia, director del centro, advirtió: En estos momentos la fuerza de esta alteración natural es igual a la de 1982, pero se espera que se fortalezca aun más a finales de 1997.

Dice que el mar ha registrado movimientos violentos y la alteración de las temperaturas atmosféricas indica que durante este año *El niño* se presentara con tal fuerza que probablemente será catalogado como el peor del siglo.

EL NIÑO DEL SIGLO.

Desde que se estudia, uno de los peores fenómenos que se ha presentado es el de 1982–1983, cuando provocó inundaciones en Perú, lluvias torrenciales en el sur de California y benefició con un invierno anormal a una parte de Estados Unidos. En lo que fue su último gran golpe, el meteoro causó graves sequías en Indonesia, África y Australia; persistentes lluvias en América, además de severas inundaciones y deslizamientos.

En este periodo, ocasionó más de 2 mil muertes en el mundo y daños materiales por 13 mil millones de dólares. Por ahora, los pronósticos señalan que el fenómeno seguirá fortaleciéndose, pasará por su máxima intensidad hacia finales de este año y se prolongará en su fase de debilitamiento en los primeros meses del año.

¿ QUÉ ES EL NIÑO ?

Es una masa de agua con una temperatura por arriba de lo normal y se asocia con los tifones, inundaciones, sequías terrestres y toda clase de cambios climáticos. Se desplaza desde las costas de Indonesia por la línea ecuatorial, hasta las costas del Pacífico sudamericano en el verano del Hemisferio Sur; al suceder esto, las aguas costeras de Perú, Ecuador y del norte de Chile se elevan algunos grados por encima del promedio.

Este fenómeno que se genera con intervalos de dos a siete años se caracteriza porque la superficie del mar y la atmósfera sobre él presentan una condición anormal durante un periodo de 12 a 18 meses, que decae cuando no hay suficiente agua cálida para sostener el ciclo.

El Ingeniero Carlos Espinosa González, gerente del Sistema Meteorológico Nacional (SMN), explico que el meteoro se inicia durante el verano, se propaga hacia el este y alcanza su etapa de madurez en el invierno del Hemisferio Norte. *El niño* se origina en el Océano Pacífico tropical, cerca de Australia e Indonesia, donde aumenta la temperatura de las aguas superficiales. Este máximo de temperatura se desplaza gradualmente hacia el este y alrededor de seis meses después, alcanza la costa de América del Sur, en el extremo este del Pacífico.

El desplazamiento del máximo de temperatura va acompañado de un enfriamiento relativo en el Océano Pacífico Occidental, cerca de Asia. Mientras esto sucede en el océano, en la atmósfera, se altera el patrón de la presión atmosférica, la cual baja en el este del Pacífico y sube en el oeste. A la aparición y desplazamiento del máximo de temperatura se le ha nombrado episodio cálido y al sube y baja de la presión, oscilación del sur.

En tanto, los científicos lo llamaron *ENOS (El niño, Oscilación del Sur)* y lo definen como alteraciones de los patrones de circulación del océano y la atmósfera. Durante *ENOS* se altera la presión atmosférica en zonas distintas entre sí, cambia la dirección y velocidad del viento y se desplazan las zonas de lluvia de la región tropical. En el océano, la contracorriente ecuatorial, que dirige las aguas frías de la corriente del Perú hacia el oeste, se debilita, favoreciendo el transporte de aguas cálidas hacia la costa de América del Sur.

Los cambios climáticos que acompañan a *El niño* son:

- Sube la presión atmosférica en el Pacífico, a la altura del Ecuador sobre el oeste.
- Los vientos predominantes se debilitan y revierten su dirección normal.
- El agua oceánica fluye a mayor temperatura hacia el Ecuador.

Se producen fuertes lluvias en el Pacífico Central y este, a la altura del Ecuador.

Lo contrario a este fenómeno es *La niña* o fase fría de *ENOS*. En este caso las aguas son más frías de lo normal en el Pacífico tropical del este, a la altura de las costas de Sudamérica.

Cuando se presenta en territorio nacional, los veranos son lluviosos, el invierno es tibio y la actividad de huracanes aumenta principalmente en el Golfo de México y en el Océano Atlántico.

No se sabe cuando será el año de *La niña*; por lo pronto, hasta los primeros meses de 1998, *El niño* seguirá modificando los patrones del clima del mundo. Estos fenómenos no se pueden presentar al mismo tiempo y tampoco es factible predecir cuando volverá a darse cualquiera de los dos.

LA LLEGADA DE EL NIÑO.

Se ha presentado 17 veces desde 1925. Entre lo mas recordados esta el de 1953, pero al de este año es al que se ha considera como el más intenso. Los científicos atribuyen a varias causas naturales su aparición. Daniel Walter, investigador de la Universidad de Hawai, asocia el fenómeno con la actividad que ocurre con el lecho del océano, dice que hay una conexión entre los terremotos bajo el mar y la incidencia de *El niño*.

En su opinión, la aparición del fenómeno coincidió con sismos en el East Pacific Rise, una cadena montañosa ubicada en el océano. La temperatura volcánica llegaba a la superficie del este y calentaba el agua y el aire de la zona, desencadenando las anomalías que lo caracterizan.

Por su parte, John Toole, oceanógrafo de Massachusetts, explica que el problema lo provocan el océano y la atmósfera. La principal causa esta en el primero, que es muy ancho para dar una respuesta uniforme a la acción de la radiación solar.

En la actualidad los investigadores vinculan más estrechamente la ocurrencia de *El niño* con cambios en la

presión atmosférica y en la dirección de los vientos en la zona ecuatorial. Carlos Espinosa lo define como una combinación de interacciones entre el océano y la atmósfera, pero advierte que no se conocen las causas que originan el desarrollo del fenómeno y no se puede pronosticar. Se sabe que apareció cuando el agua del océano se calentó más de lo normal y predominaron los vientos de oeste a este.

¿Que es un coloide?

Es un sistema en el cual las partículas de una sustancia pueden hallarse en suspensión en un líquido –sin tender a acumularse en la superficie ni en el fondo – merced a un equilibrio llamado estado coloidal (sustancia cuyas partículas tienen propiedades coloidales).

Las partículas de todas las sustancias coloidales se hayan cargadas eléctricamente y no pueden atravesar dichas membranas.

Las partículas coloidales (micelas) se emulsionan en el seno del líquido y dan una pseudosolución (sol) cuya estabilidad depende de la viscosidad y tensión superficial del solvente y de la carga eléctrica de las micelas. Esta carga puede ser negativa o positiva – según la sustancia de que se trate – pero siempre del mismo signo para todas las micelas. Por consiguiente, estas se repelen y no pueden aglomerarse.

Una parte de los tejidos vegetales y animales son de naturaleza coloidal. Además, los coloides constituyen el punto de partida de importantes procesos industriales, cuales son la fabricación del caucho, de la seda artificial, del celuloide y otras materias.

La suspensión de partículas líquidas en un medio gaseoso es aerosol.

¿Que es el ozono?

El ozono está formado por los efluvios eléctricos, se encuentra en pequeñas cantidades en la baja atmósfera, pero existe también en las capas más elevadas donde es engendrado por las radiaciones solares ultravioleta.

Gas de la fórmula O_3 que no es sino una variedad de oxígeno cuyas moléculas constan de tres átomos en vez de los que tiene la molécula de oxígeno ordinario.

Si el ozono contenido en la atmósfera se hallara en el suelo, a la temperatura y presión normales, formaría una capa del orden de 2, 5 mm de espesor. En realidad, casi todo este ozono está concentrado en la ozonósfera, parte de la estratosfera situada entre 15 y 40 km. Allí se produce, al ser disociadas las moléculas de oxígeno del aire por los rayos ultravioletados de origen solar y también por los electrones libres y las radiaciones libres y las radiaciones cósmicas. El ozono detiene así a todos los rayos ultravioletados solares de la longitud de onda inferior a 2900 angströms, cuya circunstancia se debe – dado las referidas radiaciones son mortales, tanto para los animales como para las plantas – La existencia de vida en nuestro planeta.

Presión atmosférica en relación al medio ambiente.

El aire atmosférico ejerce sobre toda pared sólida en la que se encuentra sumergido una presión perpendicular, que se denomina *presión atmosférica*, cuyo valor es aproximadamente de un kilogramo por centímetro cuadrado.

La presión atmosférica es la que ejerce la atmósfera sobre todos los objetos que se hallan en contacto con ella y que no es sino la manifestación del peso del aire.

Una columna de aire cuya base mida 1 cm^2 y cuya altura sea la de la atmósfera, pesa 1003g y equilibra el peso de la columna de mercurio de igual diámetro y de 76 cm de altura o una de agua de 10,33 m, equivalentes

a 1013 milibares. Dichos valores se refieren a la presión a nivel del mar, ya que, como la densidad del aire disminuye rapidamente con la altura, también experimenta un rapido descenso la presión, pues más de la mitad de todo el aire atmosférico se halla concentrado en los 5,000 primeros metros y 96% del mismo en los primeros 20,000 m. De ahí la necesidad de comprimir el aire en las cabinas de los aviones y la imposibilidad para los mismos de sustentarse y de hallar en la alta atmosfera el oxígeno necesario para el funcionamiento de los motores de combustión aerobia. Pero los cohetes, que no se apoyan con los planos sustentadores y que llevan su propia reserva de comburente, se mueven y funcionan en las atmosferas más enrarecidas e incluso en el vacío.

La presión atmosférica al nivel del mar se halla sujeta a variaciones provocadas por los movimientos de las masas de aire, dado que un aire frío es más denso que un aire caliente. Estos cambios provocan perturbaciones del tiempo.

Dícese que la atmosfera material rodea a las personas y a las cosas. Y por ext., la atmosfera moral y el conjunto de factores que contribuyen a crear una situación o estado particular alrededor de una persona.

¿ PORQUÉ EL CIELO ES AZUL ?

El azul del cielo y el rojo de la puesta del sol, se deben a un fenómeno llamado <<difusión>>. Cuando la luz del sol pasa por la atmósfera de la Tierra, mucha de la luz es recogida por las moléculas del aire y cedida otra vez en alguna otra dirección. El fenómeno es muy similar a la acción de las ondas del agua sobre los objetos flotantes. Si, por ejemplo, las ondulaciones procedentes de una piedra arrojada a un estanque de agua inmóvil encuentran algún corcho pequeño flotando en su superficie, el corcho cabecea subiendo y bajando con la frecuencia de las ondas que pasan.

La luz se describe como actuando del mismo modo sobre moléculas del aire y finas partículas de polvo. Una vez puestas en vibración por una onda luminosa, una molécula o una partícula pueden emitir de nuevo luz absorbida, algunas veces en la misma dirección, pero generalmente en cualquier otra.

Los experimentos demuestran, de acuerdo con la teoría de la difusión, que las ondas más cortas se difunden más fácilmente que las más largas. Para ser más específicos, la difusión es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda.

Difusión " 1/

De acuerdo con esta ley las ondas cortas de la luz violeta se difunden diez veces más fácilmente que las ondas largas de la luz roja. Los otros colores se difunden en proporciones intermedias. Así cuando la luz solar entra en la atmósfera de la Tierra, la luz violeta y la azul, se difunden más, seguidas del verde, amarilla, anaranjada y roja, en el orden indicado.

Para cada diez ondas violetas ($\lambda = 0,00004 \text{ cm}$) difundidas en un haz, hay sólo una onda roja ($\lambda = 0,00007 \text{ cm}$).

Violeta azul verde amarilla anaranjada roja

10 7 5 3 2 1

A mediodía, en un día claro cuando el Sol está directamente en el cenit, el cielo entero aparece como azul claro. Este es el color compuesto de la mezcla de colores difundidos más efectivamente por las moléculas del aire. Puesto que el azul claro del triángulo de los colores se obtiene de la mezcla aditiva de violeta, azul, verde y amarillo.

Las puestas de sol son rojas, la luz del cielo esta polarizada linealmente en bastante grado, como puede comprobarse sin dificultad mirando al cielo directamente hacia arriba, a través de una lamina polarizante, puesto que la luz difusa es sustraída del haz original, que resulta debilitado durante este proceso.