

CAPITULO 3.

EL SUELO COMO SISTEMA TERMODINÁMICO.

El suelo es un sistema dinámico, constantemente perturbado por fuerzas internas y externas. La distinción entre fuerzas internas y externas dependerá de los límites dados al sistema suelo. Como sistema es la parte del universo que se somete a estudio, en cuanto al suelo, el sistema puede ser el paisaje, una secuencia pedogenética, por ejemplo la catena, el polipedón, el pedón, el perfil, el horizonte, el agregado u una muestra de suelo en un recipiente. Cada uno de ellos representa al sistema suelo al definir sus respectivos límites que los separan del entorno. El nivel jerárquico y los límites que se impongan al sistema suelo dependen del tipo de estudio que se desee acometer. En este capítulo se toma al pedón como sistema para su estudio y se esquematiza en la figura 3.1.

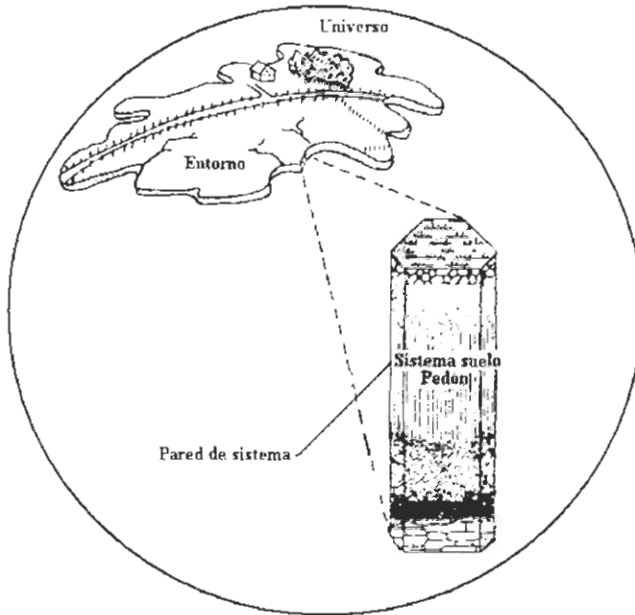


Figura 3.1. El pedón como representación del sistema termodinámico. El suelo es un sistema abierto que intercambia materia y energía con su entorno a través de sus paredes, y su estado termodinámico está definido por los Factores de Formación como lo pensó Jenny (1941).

Los pedólogos observan al suelo como un sistema dinámico, pero en general, se le percibe como uno de los sistemas más estables del paisaje. Esta apreciación se suscribe al tiempo que se selecciona para estudiar al

suelo. Desde el punto de vista de la morfología del perfil del pedón, éste cambia muy poco si no es disturbado por el hombre. En cambio, la solución del suelo cambia periódicamente en respuesta a la precipitación, a la aplicación de enmiendas y fertilizantes, a la temperatura, etc.

Estudiar el suelo desde una perspectiva dinámica ayuda a entender su origen dado que implica la acción entre entrada y salida de energía y de materia y los procesos pedogenéticos. El estudio dinámico del suelo ayuda a separar entre efectos y causas de los procesos pedogenéticos que le confieren determinada morfología al suelo. Además, este tipo de estudio ayuda a entender la importancia de determinado proceso o procesos que actúan en el tiempo para el desarrollo del suelo.

A partir de la formulación de la ecuación de estado de los factores formadores del suelo (Jenny, 1941), numerosos pedólogos se han interesado en una aproximación sistemática y termodinámica a la pedogénesis (Ibáñez, y otros, 1990, Vodyanitskiy, 1986). Sin embargo, para Ibáñez y otros (1990) consideran que estos trabajos carecen de un tratamiento termodinámico cuantitativo adecuado, al observar lo planteado por Smeck y otros (1983) que solo hacen estimaciones subjetivas de entropía, como una medida termodinámica, para explicar la acción de los factores formadores en diez ordenes taxonómicos de suelos.

El suelo es un sistema abierto que intercambia materia y energía con el entorno, estos intercambios se dan mediante alteración biogeoquímica de las rocas y conducen al sistema a organizarse en una serie de horizontes, siendo estos el resultado de importaciones, extracciones transferencias y transformaciones de materiales (Simonson, 1959). Los procesos anteriores constituyen flujos de materia y energía que son los responsables de la pedogénesis, dando como resultado una alta diferenciación y distintos grados de ordenamiento del sistema suelo.

Los investigadores en suelos han propuestos varios modelos para estudiar y explicar la pedogénesis. La mayoría de los modelos son de naturaleza verbal y descriptiva, aunque últimamente se hace énfasis en los modelos matemáticos debido a la disponibilidad de tecnología computacional.

Entre los modelos más conocidos y usados están: el modelo funcional - factorial de Dokuchaev, el modelo de factores de formación debido a Jenny, el modelo de procesos de Simonson, el modelo de la energía de Runge, el modelo de evolución del suelo de Johnson y Watson - Stegner y últimamente y debido a la disponibilidad de tecnología se trata de explicar la formación de suelos desde la termodinámica del no equilibrio y desde el caos determinista (Ibáñez y García, 1991; Ibáñez y otros, 1990, 1991).

Modelo de Factores de Formación

El modelo de Factores de Formación generalmente se le atribuye a Hans Jenny, pero fue realmente desarrollado primero por los rusos. En la década de 1870 – 1880, Dokuchaev tratando de descifrar y darle sentido a las trayectorias genéticas de los suelos en los mantos de limo de las planicies rusas, propuso que los suelos no eran solamente un conjunto de residuos de roca meteorizada como lo veían muchos de sus colegas, sino que era un cuerpo natural muy importante y con necesidad de un estudio específico. Sus esfuerzos culminaron con el tratado de los suelos Chernozem rusos y junto a sus colegas propuso el modelo funcional-factorial del suelo:

$$S = f(\text{cl}, o, \text{subs}, t)$$

Donde el suelo (S) es una función del clima (cl), los organismos (o), el subsuelo (subs) y el tiempo (t).

El modelo de Dokuchaev preparó el escenario para lo que Hans Jenny habría de desarrollar: el más influyente de todos los modelos de suelos (Schaetzl y Anderson 2005). Jenny siguiendo la escuela de pensamiento de Dokuchaev desarrolló su modelo de factores de estado en la década de 1930 -1940, y "formalizó" un modelo que muchos usaban informalmente como la hacen notar Johnson y Hole (1994). El modelo de Jenny es:

$$S = f(\text{cl}, o, r, p, t, \dots)$$

En la ecuación el suelo (S) es una función del clima (cl), los organismos (o), el relieve (r), el material parental (p), el tiempo (t). Cada factor es una forma de definir el estado e historia del suelo y por esto es que se bautizó el modelo de factores de estado, los puntos suspensivos indican otros factores no especificados que pueden ser importantes local pero no globalmente, como los depósitos eólicos, depósitos de sulfatos provenientes de lluvias ácidas o el fuego de incendios forestales.

Para definir con precisión el estado de un suelo, se necesita determinar al menos cinco aspectos de éste, estos cinco factores definen el estado del suelo pero no explican como estas condiciones particulares influyen las propiedades del suelo, es decir este modelo no es un modelo de procesos, solo propone un conjunto de condiciones ambientales cuyo resultado es una propiedad particular del suelo.

El modelo de factores de estado tal como se conoce hoy, es el modelo contra el cual se juzgan los demás modelos pedogenéticos y sigue siendo el modelo que escogen los pedólogos para explicar las distribuciones y predecir las variaciones de los suelos a diferentes escalas; también es muy útil como herramienta de enseñanza en cursos introductorios de suelos

puesto que es elegante y fácil de entender, además que goza de la ventaja de que los factores o controles que influyen un suelo en particular son observables, se pueden dimensionar y varían espacialmente, es decir intenta explicar las características del sistema suelo en términos de variables externas. Generalmente se toma que los factores son la causa y los procesos son los efectos, aunque esta visión no fue planteada por Jenny (1941).

La ecuación de los factores de estado en teoría es diferenciable, si se supone que las variables son independientes, pero como indica Runge (1973), la dificultad en resolver esta ecuación, radica en que algunos de los factores son discretos y de naturaleza tan compleja que es extremadamente difícil acceder a los datos correctos y necesarios para resolver la ecuación.

Modelo de Procesos del Sistema

Otra aproximación pedogenética es el modelo que desarrolló Simonson en 1959 y que presentó como un modelo de procesos de formación del suelo. Simonson notó que todos los suelos tenían similitudes y diferencias entre ellos, esta observación fue importante para resaltar que las diferencias que exhibían, eran debidas a magnitudes diferentes del mismo tipo de proceso que operaba sobre materiales similares, es decir los procesos variaban en grado de afectación y no en clases de procesos.

Simonson identificó en general cuatro clases mayores de procesos para poder cubrir todo el rango de procesos pedogenéticos, estos fueron: las adiciones, las remociones, las traslocaciones y las transferencias o pérdidas de materiales entre el suelo y su entorno. Aunque originalmente no se concibió como una ecuación, el modelo puede escribirse como:

$$S = f(a, r, t_1, t_2)$$

Donde S es el suelo, a son las adiciones de material al suelo (agua, gases, materia orgánica, minerales, etc.), r representa las remociones o pérdidas de materiales, t_1 son las transferencias o traslocaciones (difusión de aire, transporte de agua, iluviación y eluviación de arcillas y/o minerales, ciclo de nutrientes, etc.) y t_2 son las transformaciones (meteorización de minerales, formación de nuevos minerales, cambios en la materia orgánica por mineralización, etc.). Este conjunto de cuatro grandes procesos ocurre simultáneamente en todos los suelos, su balance y carácter gobierna la naturaleza última del suelo; el modelo puede considerarse dentro de una amplia clase de modelos de balances de masa.

Modelo de la Energía

Este modelo fue propuesto por Ed Runge (1973) y es un híbrido entre el modelo de Jenny y el modelo de Simonson. Al formular el modelo Runge encontró una forma de unir una considerable cantidad de procesos que ocurrían en el suelo, en el esquema de factores del modelo de Jenny. El modelo de Runge puede escribirse en la siguiente forma:

$$S = f(w, o, t,)$$

Donde w es un único factor de intensidad llamado cantidad de agua disponible para el lavado y es la unión del factor clima y el factor relieve del modelo de Jenny, Runge observó que estos factores son los que gobiernan en última instancia el agua que cae y penetra en el suelo, produciendo un vector director que usa la energía gravitacional para organizar el perfil, disminuyendo su entropía y creando horizontes, o es un único factor de intensidad llamado producción de materia orgánica y es la combinación del factor material parental con el factor organismos, Runge entiende que las plantas son la principal fuente de materia orgánica en el suelo y supone que la capacidad de éstas para prosperar en determinado suelo dependía de la calidad del material parental, t es el tiempo, este actúa sobre los factores de intensidad.

El modelo es conocido como el modelo de la energía porque el factor de intensidad w , depende directamente de la energía gravitacional que guía el agua de infiltración y crea horizontes y el factor de intensidad o depende indirectamente de la energía radiante del sol para la producción de materia orgánica. El modelo presenta las mismas dificultades de solución de la ecuación que el modelo de Jenny. Yaalon (1975) anota que aunque el modelo está basado en relaciones energéticas, todas éstas son de forma verbal o descriptiva, no se usan unidades de energía en ningún momento. A pesar de las limitaciones del modelo, Ballagh y Runge (1970) lo usaron para diferenciar causas y efectos, proponer hipótesis y diseñar pruebas en los procesos que se dan en el sistema suelo.

Modelo de evolución del suelo

Este modelo lo propuso Johnson y Watson – Stegner en 1987 (Schaetzl y Anderson, 2005), dos geógrafos cuyo argumento era que el término "génesis de suelos", en la década de los 80 era sinónimo de formación de suelos y que ésta implicaba una mejor organización, o sea disminución de la entropía y aumento de la anisotropía. Así, muchos percibían los suelos en virtud del lenguaje que se usaba y que aún se usa, como un sistema que progresa a través de una trayectoria de desarrollo continuo, a pesar de los

resultados de investigaciones y estudios que apuntaban a que los procesos regresivos, la erosión, la mezcla y aún el sepultamiento eran procesos normales en los suelos (Hole 1961, Runge 1973, Vreeken 1975, Wood y Johnson 1978, Johnson y otros, 1987).

Los procesos regresivos que simplifican el suelo y lo regresan a un estado parecido a un estado inicial, eran conocidos pero esencialmente ignorados, los estudios han señalado que la morfología de muchos perfiles de suelos, reflejan justo lo contrario a organización y formación progresiva, exhiben desorden, mezcla, regresión y haploidización, además hay un orden de suelos, los Vertisoles, que muestran estos fenómenos claramente (Schaetzl y Anderson 2005).

Los procesos que conducen a la simplificación del perfil incluyen además de la pedoturbación, la melanización, ciclos biológicos de nutrientes, la erosión y altos niveles freáticos por mencionar algunos de los más importantes. De esta forma la idea central del modelo de evolución que propusieron Johnson y Watson – Stegner (Schaetzl y Anderson, 2005) es que el suelo se desarrolla, decae y fluye más que en una sola dirección, lo hace desde un estado inicial de no suelo, se desarrolla y progresa y va hacia un estado final que es de estado estable.

El fundamento de este modelo es influenciado por los rusos, especialmente por Nikiforoff (1949) cuyo modelo menos conocido se basaba en dos suposiciones: la primera es que el suelo se desarrollaba continuamente, afectado por ciertos procesos progresivos y la segunda es que estos procesos no eran estacionarios, cada proceso comenzaba, alcanzaba un máximo y luego disminuía su efecto con el tiempo, de ésta forma, cada suelo sufría ciclos de comienzos, picos y disminuciones para cada tipo de procesos.

El modelo de Johnson y Watson – Stegner (Schaetzl y Anderson, 2005) propone que la pedogénesis depende de procesos progresivos y de procesos regresivos, en forma de ecuación se presenta así:

$$S = f(P, R)$$

Donde S es el suelo o propiedad del suelo, P es la pedogénesis progresiva y R es la pedogénesis regresiva. Así, el suelo evoluciona a través de dos trayectorias genéticas que interaccionan entre ellas y que son el reflejo de procesos variables, así como de factores y condiciones exógenas y endógenas.

Cada suelo tiene una trayectoria progresiva, en la cual se mueve hacia el desarrollo de la pedogénesis y una trayectoria regresiva que tipifica una

reversión o una forma más simple del sistema; que el suelo se desarrolle o retroceda depende de que trayectoria prevalezca en el momento actual o en el pasado reciente. Ibáñez y otros (1990) consideran esta situación se relaciona de un concepto termodinámico de historia que se deduce de la "sensibilidad a las condiciones iniciales" (Prigogine y Stengers, 1983, 1984, 1990). Esta sensibilidad implica que la evolución de sistemas con una estructura y dinámica tan semejante como se puede imaginar, diverge en sus trayectorias con el tiempo, es decir, terminan por tener comportamientos diferentes.

Aún cuando un suelo pueda exhibir un orden y una estabilidad morfológica y fisicoquímica y por tanto refleje el vector de la horizonación, el vector de la haploidización continúa operando en el interior del sistema aunque de forma muy débil (Ibáñez y García, 1991; Ibáñez y otros, 1991). La pedogénesis estática que es la trayectoria menos realizada, también tiene probabilidad de ocurrir en el sistema cuando la magnitud de la pedogénesis progresiva se iguala a la magnitud con que ocurre la pedogénesis regresiva.

Aparte de estos modelos existen otros que se han usado para explicar la pedogénesis en casos muy concretos de suelos como el modelo residual de Chesworth (1976a, 1976b), el modelo del espesor de la capa de suelo de Johnson y otros (1986).

Modelo del caos determinista y conceptos de incertidumbre

Jonathan Phillips, geógrafo de suelos y geomorfólogo, se apoya en la idea del modelo de evolución de Johnson y Watson - Stenger, además usa como soporte la teoría del caos y la teoría de los sistemas dinámicos no lineales para sustentar la explicación teórica y matemática que construye acerca de la extrema complejidad del paisaje, especialmente con respecto a los patrones de suelos, (Schaetzl y Anderson 2005).

El modelo de evolución del suelo con sus trayectorias de pedogénesis progresiva (P) y regresiva (R), sugiere que el desarrollo del suelo es inherentemente no lineal (Phillips 1993). Pachepsky (1998) describe un sistema dinámico no lineal de suelo, como aquel que tiene casi las mismas condiciones ambientales que otro, pero sin embargo, resulta en diferentes trayectorias de desarrollo. La teoría del caos agrega que los patrones, en este caso los patrones de suelos, se originan de las complejas interrelaciones entre los muchos elementos que se comportan de una manera aparentemente aleatoria pero determinista. Phillips (1993) reemplazó el modelo de evolución de Johnson y Watson - Stenger $S = f(P, R)$ por el siguiente:

$$dS/dt = dP/dt - dR/dt$$

Expresando las variables en función del tiempo, resolviendo esta ecuación con métodos numéricos, Phillips encontró que:

$$S(t) = S(t-1) + \Delta P - \Delta R$$

Donde $S(t)$ es el estado del suelo en el tiempo t y depende de su condición o estado en el tiempo $(t-1)$ y de los cambios en los procesos pedogénéticos progresivos ΔP y regresivos ΔR . Cuando se corre el modelo de Phillips con simulaciones numéricas se produjeron patrones de desarrollos complejos e impredecibles aunque estocásticos (Schaetzl y Anderson 2005).

En resumen, el modelo de Phillips muestra que puede resultar una gran complejidad y riqueza de patrones de suelos aún si las condiciones ambientales son razonablemente uniformes, esto debido a que la dinámica caótica se caracteriza por la extrema sensibilidad a las condiciones iniciales impuestas al sistema.

El suelo como una estructura disipativa.

Otra teoría de grandes alcances es la termodinámica, que ya ha sido usada por Vodyanitskiy en 1986, y por Ibáñez y otros en los 90. Los valores de entropía en la investigación de Vodyanitskiy (1986) reflejaron el grado de diferenciación de los elementos químicos del suelo y esto correspondía al grado de evolución en que se encontraba el suelo objeto. Ibáñez y otros (1990), por su parte, usan la dinámica de la entropía para explicar la horizonación y los procesos de alteración en oxisoles tomándolos como sistemas en equilibrio termodinámico o cercano a él, igualmente usando la termodinámica de los procesos irreversibles y la teoría de las catástrofes tratan de explicar los procesos de podzolización y vertisolización observando estos órdenes de suelos como estructuras disipativas. Pero como finalmente anotan Ibáñez y otros (1990): el suelo es un sistema altamente complejo, constituido por diversos subsistemas y dinámicas diferentes y la termodinámica más que arrojar modelos concluyentes, es una alternativa que ofrece a los pedólogos, un marco teórico donde actualizar y reorganizar antiguos conceptos sobre modelos físicos.

Como se ha visto en todos los modelos propuestos, el suelo es un sistema abierto que intercambia materia y energía con el entorno, estos intercambios corresponden a una serie de procesos como son las adiciones, extracciones, transformaciones y transferencias de materiales dentro del sistema (Simonson 1959), debido a éstos el suelo se organiza en una serie de horizontes. Smeck y otros (1983), Ibáñez y otros (1991) señalan que la

formación de horizontes puede identificarse como un descenso en la entropía del sistema.

Los recientes descubrimientos en el campo de la termodinámica de los procesos irreversibles lejos del equilibrio han producido un cambio de orientación en las investigaciones de ciertas disciplinas científicas. De este modo, el estudio por los físicos de sistemas abiertos y altamente complejos, ha demostrado como lejos del equilibrio termodinámico se pueden dar mecanismos de auto organización espontáneos que incrementan su complejidad estructural y dinámica (Ibáñez y otros, 1991; Prigogine y Stengers, 1983).

A continuación se esbozan algunas nociones básicas de Termodinámica para dar soporte al uso que se propondrá de la entropía para caracterizar el estado de evolución de un suelo en particular.

3.1. Aspectos termodinámicos del suelo.

¿Por que cuando un suelo se inunda el pH aumenta y el Fe^{+3} pasa a Fe^{+2} ?
¿Por qué cuando los minerales de una roca son expuestos en la superficie de la tierra ocurren unas transformaciones químicas y por qué otros minerales de esta misma roca, en estas condiciones similares no se transforman? Por qué el perfil de un suelo se organiza en horizontes si parte de un material parental isotrópico? Lo que se está preguntado en realidad es ¿Cuál es la fuerza inductora de estas transformaciones? ¿Por qué unos procesos son espontáneos o por qué tienen el potencial para actuar sin tener la asistencia de un agente externo?

La experiencia de cada día muestra que el agua penetra libremente en el suelo en sentido descendente. El proceso es espontáneo porque comienza tan pronto se vierte agua en la superficie del suelo y no requiere asistencia externa. De igual modo el feldespato en unas condiciones de humedad adecuadas producen una montmorillonita y el proceso continúa hasta formar caolinita y gibsita. Estos procesos son espontáneos pues ocurren por sí mismos en una dirección.

El agua no asciende en el perfil del suelo por sí misma, ni la caolinita forma montmorillonita espontáneamente Aunque no les está prohibido hacerlo. Estos procesos no pueden invertir su dirección por sí mismos. Es conveniente hacer notar que pueden volver al estado anterior mediante el empleo de una fuerza externa. El agua puede ascender por la demanda evapotranspirativa. Si a la caolinita y a la gibsita se le adiciona sílice se forma montmorillonita, al menos teóricamente. Un proceso espontáneo es por sí mismo irreversible y sólo puede ser invertido cuando se aporta

materia y energía al sistema. Una evidencia de la espontaneidad de la génesis del suelo es la formación de horizontes a medida que transcurre el tiempo.

Cada uno de los procesos arriba anotados, tiene un punto común: disminución de la energía interna en la dirección del cambio espontáneo en sistema cerrado o una disminución de entropía en un sistema abierto. La energía que pierde el sistema se puede utilizar para hacer un trabajo, para organizarse internamente el sistema, o para calentar el entorno. Se puede postular, que un proceso es espontáneo cuando pasa de un estado de mayor energía a otro estado de menor energía, o cuando los productos tienen menor energía que los reactivos, o cuando aumenta su entropía. El feldespato pierde energía para formar caolinita y gibsita. Es obvio pensar que se pierde energía en los procesos espontáneos. Esta energía se pierde únicamente en dos formas, como trabajo y como calor. Se piensa así, que el cambio de energía, medido por el desprendimiento de calor en una reacción química, constituye la fuerza impulsora de la reacción. Es el caso de las reacciones exotérmicas que son bastante comunes. Pero también hay que pensar que las reacciones endotérmicas ganan calor e igualmente son espontáneas. Por lo que es necesario entender que existe algo más que explica la espontaneidad de los procesos, que no es la simple pérdida o ganancia de energía en forma de calor. El concepto de entropía es quien define la dirección del cambio, por esta es llamada la flecha del tiempo.

En la naturaleza existen varias formas de energía; ejemplos de ellas son: la gravitacional, la nuclear, la eléctrica y la química. La energía gravitacional predomina en el Universo, ya que toda masa posee esta energía. La energía química es poca, comparada con la gravitacional; pero juega un papel muy importante en los procesos de la naturaleza. Una característica notable de estas energías es que es posible convertir una forma de energía en otra; por ejemplo, la energía gravitacional se puede convertir en energía química.

La cantidad y la calidad de la energía son propiedades formalizadas por la Primera y Segunda Leyes de la Termodinámica, respectivamente. La primera de estas leyes establece la conservación de la energía, lo que significa que esta no se pierde sino que se transforma. La Segunda establece una característica cualitativa asociada a ella que se denomina entropía. Esta característica se relaciona con el flujo: la energía fluye en la dirección en que aumente la entropía.

La energía se puede jerarquizar en orden de méritos con base en su calidad. La de más alta calidad es aquella de menor entropía. La energía de mayor

calidad puede transformarse espontáneamente, es decir sin ayuda, a una energía de menor calidad, pero no en sentido contrario.

Cuadro 3.1. Valor de la entropía para las distintas formas de energía.

Formas de energía	Entropía(JK ⁻¹)
Gravitacional *	0
Rotacional *	0
Movimiento orbital *	0
Reacciones nucleares *	10 ⁻⁶
Radiación solar	1
Reacciones químicas	1-10
Radiación terrestre	10-100
Radiación cósmica de micro onda	10000

* Energías no asociadas en su transporte a la temperatura.

La energía gravitacional predomina en cantidad y calidad en la naturaleza. Esta energía tiene una entropía igual a cero, por lo tanto es la de más alta calidad, es decir, es la primera en orden de méritos (cuadro 3.1). Es esta la razón por lo que las centrales hidroeléctricas pueden convertir la energía potencial del agua a energía eléctrica con una eficiencia casi del 100%, lo cual no se logra con otros tipos de energía. En el cuadro 3.1 se presentan las distintas formas de energía que existen en la naturaleza en orden de calidad.

3.1.1. Leyes de la Termodinámica

La Termodinámica se basa en unos pocos principios relativos al comportamiento de la energía en el curso de sus transformaciones y son enunciados muy resumidos de las observaciones experimentales. A estos enunciados se les llaman leyes.

La Primera Ley enuncia que la energía se conserva (antiguamente se pensaba que lo que conserva era el calor). La noción de energía es intuitiva y una definición, restringida pero adecuada, es la siguiente: capacidad para realizar trabajo y/o calentar un cuerpo.

La Segunda Ley admite que en la naturaleza existe una disimetría en los fenómenos (Atkins, 1992). Ejemplos de disimetría son los siguientes: los cuerpos calientes se enfrían, mientras que ningún cuerpo frío se calienta espontáneamente; una pelota que rebota, al cabo del tiempo se detiene, pero ninguna pelota en reposo se pone de súbito a rebotar. Aunque la cantidad de energía se conserva en cualquier proceso, la calidad de ésta energía cambia de forma irreversible, hacia su degradación. Es así como, la

Segunda Ley trata sobre el sentido natural del cambio de la calidad de la energía; hecho que es independiente de la cantidad total de ella.

3.1.1.1. Identificación de la disimetría

Para identificar y darle un simbolismo matemático a la disimetría de la naturaleza, se utilizará una máquina de vapor como lo hizo Carnot. Se buscará en ella la base atómica de la disimetría de los sucesos; esto es lo que descubrió Clausius y desarrolló Boltzmann (Atkins, 1992).

En la máquina de vapor, la energía en forma de calor se convierte en energía en forma de trabajo (en lenguaje coloquial se dice que el calor se convierte en trabajo). Este es un dispositivo que opera cíclicamente, que puede funcionar indefinidamente a expensas de la energía que suministra una fuente caliente, que a su vez se alimenta del combustible que quema. Para iniciar el estudio, conviene examinar el Ciclo de Carnot, el cual es una abstracción muy sencilla de las etapas que realizan las máquinas reales.

La máquina de Carnot consta de un gas encerrado en un cilindro provisto de un pistón, ver figura 3.2. El cilindro tiene tres posibilidades relacionadas con la transferencia de calor: a) obtener energía calórica de una fuente caliente, b) o transferir energía en forma de calor a una fuente fría, y c) o permanece aislado. Para explicar su funcionamiento, mientras completa el ciclo, se mide el cambio de presión del gas en el interior del cilindro y se registra en un diagrama cuyos ejes de coordenada son presión y volumen de cada una de las etapas del ciclo, ver figura 3.3.

Para seguir la evolución de la máquina a lo largo de su ciclo, se necesita conocer algunas propiedades de los gases (Castellan, 1974): si una cantidad dada de un gas se confina en un volumen cada vez más pequeño cuando penetra en el pistón en el cilindro, aumenta la presión del gas encerrado en él. La magnitud de este aumento de presión depende de cómo se realice la compresión. Si el gas se mantiene en contacto con una fuente térmica, un depósito de calor, su temperatura permanecerá constante y la compresión se llama isotérmica. Otra posibilidad es que el gas se aisle térmicamente, recubriendo el cilindro con un material aislante; así, no puede entrar ni salir calor del cilindro; la compresión se llama adiabática. En la compresión adiabática el gas aumenta su temperatura y la presión aumentará más rápidamente que en una compresión isotérmica.

El proceso de aumento en la presión cuando el volumen se reduce isotérmicamente y el aumento, incluso mas pronunciado, cuando la compresión es adiabática, se invierte con la expansión del gas; si es isotérmica la presión disminuye a medida que aumenta el volumen; pero si

es adiabática, la disminución de la presión resulta mayor, ya que el gas se enfría.

Retomando el funcionamiento de la máquina, el estado inicial se simboliza por A en figura 3.2. La fuente caliente está en contacto con el cilindro, por lo que el gas se mantiene a una temperatura constante e igual a la de la fuente; el pistón ha penetrado todo cuanto a podido y el volumen es pequeño. Debido a esto, la temperatura y la presión son altas. El gas sometido a esta condición empuja el pistón y provoca el giro del cigüeñal. Durante el recorrido del pistón, la máquina suministra potencia mecánica, y se le llama carrera de potencia. Como este proceso es isotérmico, para compensar la tendencia del gas a enfriarse, debe fluir energía hacia éste desde la fuente caliente. Es la etapa en que el gas absorbe calor de la fuente caliente.

Para obtener provecho del ciclo, se tiene que disponer las cosas de tal manera que no todo el trabajo obtenido en la carrera de potencia, sea requerido para restablecer el cilindro a sus valores iniciales de presión, de temperatura y de volumen. Esto se logra rebajando la presión del gas en el interior del cilindro de tal manera que durante la compresión, se tenga que realizar menor trabajo para llevar el pistón a la posición inicial. Lo anterior se puede obtener mediante una expansión adiabática incluida en el ciclo. Para el efecto se suspende el contacto térmico con la fuente caliente, antes de que el pistón llegue al final de su recorrido, representado por la posición B de la figura 3.2.

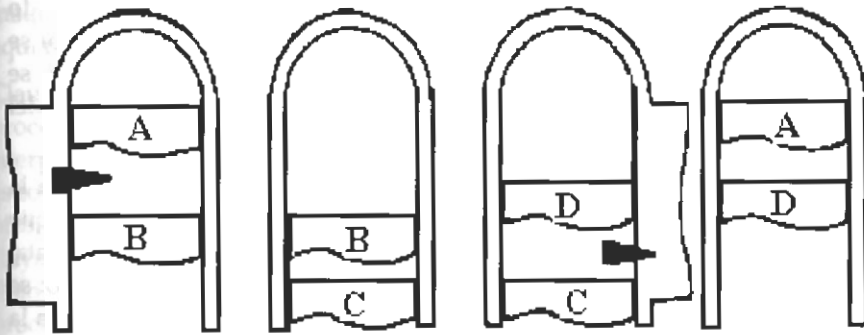


Figura 3.2. El Ciclo de Carnot consta de cuatro etapas: de A a B el proceso es una expansión isotérmica; de B a C el proceso es una expansión adiabática. En estos procesos se produce trabajo. De C a D el proceso es de

compresión isotérmico y de D a A el proceso de compresión adiabática. En estos procesos se consume trabajo. Cada etapa se realiza cuasiestáticamente.

El cigüeñal continúa girando y el gas se expande adiabáticamente, la presión y la temperatura disminuyen. La posición C de la figura 3.2 representa las condiciones del pistón al final de esta operación. El tránsito de B hacia C, sin dejar de ser una carrera de potencia, se realiza a expensas de la energía almacenada en el gas, ya que no puede extraerla de la fuente caliente.

Alcanzando este punto C, se ha de llevar el gas a sus condiciones de partida. El primer paso consiste en empujar el pistón, hacer trabajo sobre el gas y reducir el volumen hasta el valor inicial. Este proceso de C hacia D acontece cuando el gas se pone en contacto con la fuente fría, para asegurar que la presión se mantenga muy baja y que el trabajo de compresión sea mínimo. Cuando el pistón penetra en el cilindro, tiende a calentar el gas, pero el contacto con la fuente fría lo mantiene a una temperatura baja y constante ya que puede ceder su energía a la fuente fría. Se realiza una compresión isotérmica. Esta compresión lleva el ciclo al punto D; ahora el volumen del gas confinado es casi el inicial, aunque su temperatura es baja. Antes de que el cilindro haya dado una vuelta completa, se suspende el contacto con la fuente fría y se deja que el trabajo de compresión sea adiabático, para lo cual se aísla el cilindro y así, aumente la temperatura del gas. De esta forma el gas llega a las condiciones iniciales de volumen, temperatura y presión y está de nuevo en la posición A.

Se ha operado el ciclo y se ha producido trabajo; se ha logrado que el trabajo producido durante la carrera de potencia sea mayor que el gastado en el proceso de restitución del sistema a su condición inicial. Lo anterior se logró porque, parte de la energía que se extrajo de la fuente caliente se cedió a la fuente fría. Este trabajo está representado por el área no nula del diagrama P-V de la figura 3.3.

Un punto relevante del ciclo, es que sin la fuente fría, no se transforma la energía extraída de la fuente caliente en trabajo. En cuanto se permita que la máquina ceda energía a la fuente fría, el área del diagrama P-V aumenta. De esta forma se paga un precio en energía, para poder generar trabajo: se ha desperdiciado algo del calor obtenido de la fuente caliente al cederlo a la fuente fría. Esto es lo enuncia de la Segunda Ley: todo el calor no se puede convertir en trabajo en una máquina cíclica; parte de la energía ha de cederse a una fuente fría. Así, la naturaleza acepta la conversión de calor en trabajo, a condición que se pague una cuota cada vez que suceda la

conversión. La disimetría queda en evidencia: la naturaleza no grava la conversión de trabajo en calor; lo contrario sí. El calor está sometido a un gravamen; el trabajo no.

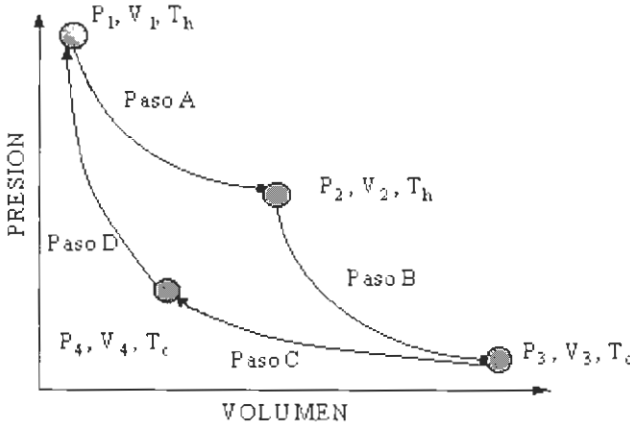


Figura 3.3. Diagrama P - V para el Ciclo de Carnot. Los pasos A y C son isotermas y los pasos B y D son adiabatas. El trabajo producido durante el ciclo es proporcional al área dentro de las líneas.

Se ha visto la necesidad de fuentes frías cuando se convierte calor en trabajo. El planteamiento formal de esta realidad se denomina enunciado de Kelvin de la Segunda Ley: "No es posible proceso alguno cuyo único resultado sea la absorción de calor de una fuente y su conversión completa en trabajo". Cabe agregar que esta Ley no dice nada de la posibilidad de convertir trabajo en calor; ya que toda la energía que transmite una máquina al mundo exterior puede disiparse por fricción. La disimetría está aquí presente en el enunciado de Kelvin de la segunda Ley (Atkins, 1992).

Clausius anuncia la Segunda Ley del modo siguiente: "No es posible proceso alguno cuyo único resultado sea la transmisión de energía de un cuerpo frío a uno caliente". No se ha observado que la energía se transfiera espontáneamente; esto es sin intervención externa, desde un cuerpo frío a otro caliente. Según este enunciado de la Segunda Ley, aunque el calor no fluya espontáneamente hacia un cuerpo más caliente, se puede forzar su flujo en sentido contrario, si el evento se acopla a otro proceso natural. Los procesos no espontáneos tienen que ser ayudados por procesos naturales. Por consiguiente, la Segunda Ley explica qué procesos son no espontáneos, pero no los prohíbe (Atkins, 1992).

Igual que el enunciado de Kelvin, el enunciado de Clausius establece la disimetría de la naturaleza: Kelvin establece la disimetría entre calor y

trabajo. El enunciado de Clausius implica una disimetría en la dirección en los procesos naturales, ya que la energía puede bajar espontáneamente de calidad por la pendiente que conduce a temperaturas más bajas, pero no puede subir sin ayuda (Atkins, 1992).

No se puede hablar de dos segundas leyes de la termodinámica. Los dos enunciados, aunque en apariencia diferente, son equivalentes desde el punto de vista lógico matemático y sólo existe una segunda Ley, las dos aparentes disimetrías son una sola.

3.1.1.2. Naturaleza del calor y del trabajo

La energía desplazó al calor en el papel de magnitud eternamente conservada y se observó que calor y trabajo son disimétricos. Además, que son nombres de procesos y no de cosas. Calor y trabajo son términos relativos a la transferencia de energía. Por calentar un cuerpo se transfiere a éste energía, recurriendo a la diferencia de temperatura entre dos cuerpos, uno frío y otro caliente. Enfriar es sacarle energía a un cuerpo caliente poniéndolo en contacto con un cuerpo frío. Cabe recordar que el calor no es una forma de energía, sino que constituye el nombre del proceso para transferirla. Lo mismo sucede con el trabajo, es el proceso para la transferencia de energía mediante el desplazamiento de materia, por ejemplo, comprimir un gas dentro de un cilindro (Atkins, 1992).

Aunque se conozca el significado de calor y trabajo, se sigue usando expresiones como: el calor se ha convertido en trabajo. Si se requiere hablar con precisión se debería expresar: la energía se transfiere al sistema desde una fuente produciendo calentamiento, y luego se transfiere del sistema a otra fuente, realizando trabajo.

3.1.1.3. Significado cuantitativo del concepto de espontaneidad.

La Ley cero trata del equilibrio térmico entre los cuerpos (los cuerpos, las cosas donde se centra la atención reciben el nombre de sistema). Se dice que existe un equilibrio térmico entre un sistema A y un sistema B, cuando puestos ambos en contacto y con paredes diatérmicas no se produce ningún flujo de energía entre ellos. Para expresar esta condición se necesitó introducir el concepto de Temperatura del sistema. Se entiende que si dos sistemas A y B tienen la misma temperatura, están en equilibrio térmico. Así, la Ley cero introduce una propiedad del sistema que permite decir si un estado particular del mismo es accesible o no. En principio un sistema aislado puede cambiar de un estado a otro de la misma energía, de A a B y A a C en la Figura 2. Pero no podrá pasar a estados cuya energía sea distinta, de A a D ó de A a E en la misma Figura 2. Se debe realizar más o

menos trabajo o calentar más o menos para que la energía suministrada al sistema tenga el valor apropiado.

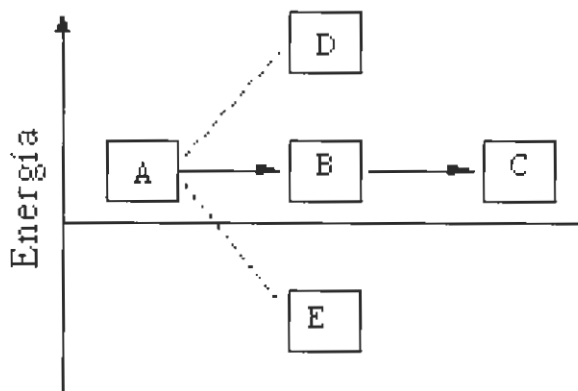


Figura 3.4. Un sistema aislado puede pasar de un estado a otro de la misma energía (de A a B, o C). La Primera Ley prohíbe que se produzcan cambios a estados cuya energía es distinta (de A a E o D).

Lo dicho hasta aquí, también sugiere la posibilidad de contar con una propiedad de los sistemas que traduzca la información que proporciona la Segunda Ley. Tal propiedad debiera informar de una manera directa, sobre la accesibilidad espontánea hasta ese estado y no sobre la accesibilidad de un estado de un sistema a partir de otro, tarea reservada a la energía a través de la Primera Ley. Debe haber una magnitud que sirva de poste indicador de los procesos naturales o espontáneos. Tal propiedad es la entropía del sistema y debe ser más fácil de entender que la energía de éste.

3.1.1.4. Entropía

Cuando se dice que la energía es constante, se hace referencia a un sistema aislado, un sistema que no interactúa de ningún modo con sus alrededores o entorno, por lo tanto, es un sistema en el que no puede entrar calor y sobre el que no se puede hacer trabajo, este sistema suele denominarse Universo. La entropía que se define aquí, se refiere a un sistema aislado o Universo.

Dos bloques de hierro pueden tener la misma energía total, pero si uno de ellos está caliente, difiere de un bloque similar, si está frío. Debe haber una propiedad en estos sistemas, que no es la energía, a la que le corresponda determinar el sentido del flujo espontáneo de la energía: de la fuente caliente a la fría y no al contrario, como ya se indicó.

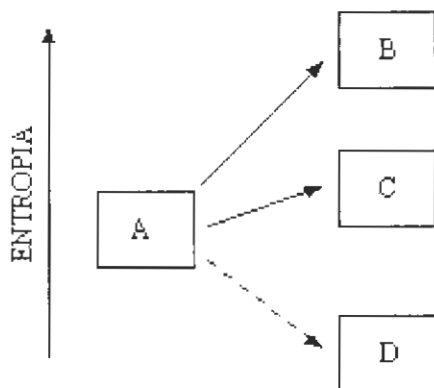


Figura 3.5. Los estados A, B, C y D tienen la misma energía pero distinta entropía. Los cambios de A a C y de A a B se producen espontáneamente, ya que cada uno de ellos corresponde a un aumento de entropía. El cambio de A a D no se produce espontáneamente, pues requeriría de una disminución de la entropía del universo. El universo siempre aumenta su entropía.

Se debe tener una definición de entropía de suerte que los procesos espontáneos de cualquier Universo lleven consigo siempre un aumento de esta magnitud y los no espontáneos, que deben ser realizados con ayuda de procesos espontáneos, tengan una disminución. Además, debe abarcar los enunciados de Kelvin y Clausius de la Segunda Ley: una propiedad que aumenta cuando se calienta el sistema y permanece constante cuando se realiza trabajo y disminuya cuando se enfría el sistema. Además, que cuando el sistema se calienta la entropía aumente y que el aumento sea mayor cuanto menor es la temperatura del sistema. La definición que recoge lo anterior sería:

$$\text{Cambio de Entropía} = \frac{\text{Calor suministrado}}{\text{Temperatura}} \quad (3.1)$$

Este enunciado matemático de la entropía debe dar cuenta de todo cuanto se ha dicho:

- Si se suministra energía un sistema calentándolo, entonces el calor suministrado es positivo, por lo tanto, el cambio de entropía lo será también; la entropía crece.
- Si el sistema cede la energía al entorno en forma de calor, el calor suministrado es negativo y decrecerá la entropía del sistema.

- Si la energía se suministra en forma de trabajo y no como calor, el calor suministrado será igual a cero y la entropía permanecerá constante.

- Si el suministro de calor sucede a alta temperatura, la temperatura tendrá un valor alto y para una cantidad fija de calor el cambio de entropía será pequeño. Mientras que para la misma cantidad de calor, si el calentamiento ocurre a baja temperatura, el cambio de entropía será alto.

Para que la expresión matemática de la entropía tenga sentido, la temperatura debe permanecer constante durante la transferencia de energía en forma de calor. Generalmente, la temperatura del sistema aumenta al calentarlo; si el sistema es bastísimo, por ejemplo si se halla en conexión con el resto del Universo real, la temperatura permanecerá constante por mucho calor que se le suministre. Tal comportamiento del Universo se le denomina depósito térmico. Un líquido en ebullición es un sistema que funciona de este modo: la temperatura del líquido no cambia aunque se le suministre energía en forma de calor.

Es importante entender cómo se transfiere energía al sistema en forma de calor. Una máquina que realice trabajo sobre su entorno, a menos que se sea extremadamente cuidadoso, cualquier proceso producirá turbulencia, vórtices y vibraciones que disiparán energía por rozamiento y calentará el entorno. En este caso la transferencia de energía en forma de trabajo contribuirá el cambio de entropía. Para eliminar estas eventualidades, se debe especificar cómo se debe hacer la transferencia de energía. El proceso de debe hacer lentamente (rigurosamente el tiempo necesario es infinito) para eliminar la producción de rozamiento, en un proceso cuasiestático. Se dice que el proceso es reversible.

3.1.1.5. Disipación de la calidad de la energía.

Supóngase que se dispone de cierta cantidad de energía, que se puede extraer de una fuente caliente y de una máquina que la puede convertir en trabajo. La Segunda Ley establece que se debe tener una fuente fría, para que la máquina funcione. Se transforma una cantidad apropiada de energía, extraída en forma de calor de la fuente caliente, en trabajo y se paga tributo a la naturaleza cediendo una parte de calor a la fuente fría. La energía introducida a la fuente fría no estará en capacidad de hacer trabajo, a no ser que se tenga una fuente más fría, pero no toda puede transformarse. Del análisis anterior, se colige que la energía almacenada a alta temperatura posee una mejor calidad, es una energía mas disponible para realizar trabajo, mientras que la energía de baja calidad, la energía degradada, es menos aprovechable para hacer trabajo.



Como ya se dijo, la calidad de la energía se puede medir con la entropía: se extrae una cantidad de energía, en forma de calor, de la fuente caliente y se le permite que fluya hacia la fuente fría. Así, la entropía del Universo disminuye en una cantidad dada por la expresión: (calor extraído)/(temperatura fuente caliente), pero se incrementa en otra cantidad dada por: (calor absorbido)/(temperatura fuente fría). El resultado neto de la suma de las dos contribuciones será positivo, porque la primera fracción es mayor que la segunda. Por consiguiente, la entropía señala la calidad de la energía. Si se almacena a alta temperatura su entropía es baja y es de alta calidad; mientras, si se almacena la misma cantidad de energía a temperaturas bajas, su calidad es baja y su entropía es alta. Aquí se puede señalar, entonces, que los cambios naturales, los cambios espontáneos, son los que originan una disminución de la calidad de la energía. En resumen, la entropía indica la calidad de la energía almacenada.

3.1.1.6. Rendimiento del Ciclo de Carnot

El trabajo realizado sobre el entorno por la máquina ideal que funciona según el ciclo de Carnot, representado en la Figura 5, no incrementa su entropía, por ser cuasiestático. Los únicos cambios de entropía se producen en la fuente caliente, donde la entropía, ΔS_C , decrece en una cantidad igual a:

$$\Delta S_C = Q_C / T_C \quad (3.2)$$

Donde: Q_C es el calor cedido por la fuente caliente y T_C es la temperatura de la fuente caliente. En la fuente fría la entropía, ΔS_F , se incrementa en una cantidad:

$$\Delta S_F = Q_F / T_F \quad (3.3)$$

Donde Q_F es el calor ganado por la fuente fría y T_F es la temperatura de la fuente fría.

Como se explicó, el cambio de entropía global será positivo. Por consiguiente, la cantidad mínima de calor cedido a la fuente fría alcanzará un valor lo suficientemente grande para incrementar la entropía de esta fuente, de modo que supere la disminución de la entropía de la fuente caliente, tanto como sea posible. Expresada esta idea en una ecuación y despejando el calor mínimo cedido a la fuente fría para que la máquina funcione, se tiene:

$$Q_F = Q_C \frac{T_C}{T_F} \quad (3.4)$$

De esta ecuación se obtiene un importante resultado en la Termodinámica, que es el siguiente: para minimizar la energía que se toma como calor de la fuente caliente y que no se aprovecha como trabajo, se debe mantener la fuente fría, tan fría como sea posible y a la fuente caliente, tan caliente como se pueda. El trabajo generado por la máquina de Carnot es igual al calor cedido por la fuente caliente menos el calor cedido a la fuente fría; por lo que el rendimiento será el cociente entre el trabajo que se genera y el calor que se absorbe:

$$\text{Rendimiento} = 1 - \frac{T(\text{fuente fría})}{T(\text{fuente caliente})} \quad (3.5)$$

Aparece un límite inferior para la temperatura, impuesto por las limitaciones de la conversión eficiente de calor en trabajo, ya que no se puede lograr un rendimiento superior a la unidad, situación que incumpliría la Primera Ley. Esto implica que la temperatura fría no puede ser negativa lo que conduce a un límite inferior natural para la temperatura fría que corresponde a cero. Este es el cero absoluto de la temperatura, límite de todos los procesos de enfriamiento. Cuando el depósito frío llegue a cero, será posible la conversión completa de calor en trabajo y el rendimiento sería la unidad.

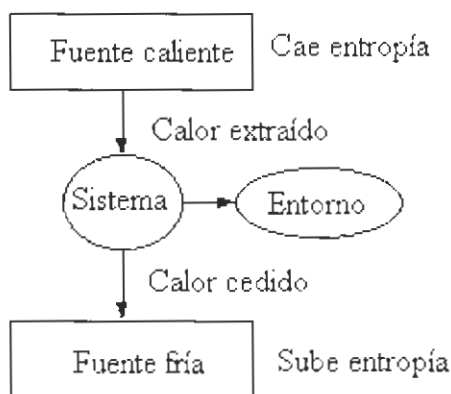


Figura 3.6. Se debe ceder cierta cantidad de calor a una fuente fría para generar suficiente entropía, de forma que se compense la disminución que tiene lugar en la fuente caliente.

En el ciclo de Carnot, cuanto menor es la temperatura que se debe alcanzar en la expansión adiabática, mayor será el recorrido que debe hacer el pistón. Para alcanzar una temperatura cada vez más baja, se necesitará un

pistón cada vez más grande y para reducir la temperatura a cero se necesitará una máquina infinita. Por lo que el cero absoluto se hace inalcanzable. De aquí se infiere la Tercera Ley de la termodinámica: El cero absoluto de la temperatura no se puede alcanzar en un número finito de pasos. Lo anteriormente expuesto conduce al siguiente resumen irónico de la Termodinámica (Atkins, 1992):

Primera Ley: El calor se puede convertir completamente en trabajo.

Segunda Ley: Sólo cuando se alcance el cero absoluto de temperatura

Tercera Ley: y el cero absoluto es inalcanzable.

3.1.1.7. El movimiento de las partículas.

Una partícula situada en el campo gravitatorio de la tierra tiene una energía potencial que depende de la diferencia de la altura con relación a un plano de referencia. Del mismo modo, la energía potencial de un resorte depende de su grado de extensión o compresión. Las partículas cargadas cercanas entre ellas, poseen una energía potencial en virtud de su interacción electrostática. Una partícula en movimiento tiene energía cinética debido a la velocidad. La suma de la energía potencial y cinética es igual a la energía total de la partícula. Estas dos energías son equivalentes, en el sentido que la energía potencial se puede convertir en energía cinética y su suma, en un objeto aislado, permanece constante.

Es de la naturaleza de la termodinámica tratar con sistemas que contienen un número muy grande de partículas; por lo que las propiedades termodinámicas de estos son valores promedios de un conjunto estadísticamente grande de partículas. Así, la energía de un sistema termodinámico es la suma de la energía cinética y potencial de las partículas del sistema.

Ahora, considérese la energía cinética de un conjunto de partículas; si poseen todas las mismas velocidades y dirección, todo el sistema se comportará como si fuese una partícula solitaria dotada de masa. Todas las partículas se moverán en una forma coherente y se aplicaran las leyes ordinarias de la dinámica. Pero existe otro tipo de movimiento, el caótico, tal que las partículas se mueven en todas las direcciones con igual o diferente velocidad. La energía total del sistema puede ser igual al ejemplo anterior, pero no hay un movimiento global. La dirección de movimiento y las velocidades de las partículas se superponen sin ningún orden en el caos. La característica fundamental es la falta de coherencia entre el movimiento de las distintas partículas; el movimiento es incoherente. El movimiento al azar, caótico, sin correlación o incoherente se denomina movimiento

térmico. La noción de movimiento térmico no se puede aplicar a partículas individuales. Este es el caso donde se aplican las Leyes Termodinámicas. Se ha establecido que las partículas de un sistema se pueden mover en dos formas: una coherente, cuando las partículas se mueven acompasadas y otra incoherente, cuando éstas se mueven en forma caótica.

Al tratar la Primera Ley se vieron dos formas de transmitir energía a un sistema: realizando trabajo sobre él o calentándolo. Cuando se realiza trabajo sobre un sistema, se comunica a sus partículas un movimiento coherente. Cuando el sistema realiza trabajo sobre el entorno, también le comunica un movimiento coherente. Cuando se calienta un sistema, se le comunica a sus partículas un movimiento incoherente. En el entorno es igual, cuando se le comunica energía en forma de calor.

Lo anterior queda mejor entendido con el siguiente ejemplo: Se desea cambiar la energía a un cubo de hierro de 5 cm de lado. Una forma de hacerlo es elevarlo 1 m, el bloque incrementa su energía potencial en 10 J. Todos sus átomos se han movido en forma coherente a lo largo de 1 m. Ahora, si se lanza el bloque en una dirección horizontal a una velocidad de 4.5 ms^{-1} , todos los átomos del bloque se desplazarán a la misma velocidad y dirección y el bloque adquiere una energía cinética de 10 J. Si se aplica una llama al bloque, su temperatura sube y el bloque aumenta su energía, aunque permanece en el mismo sitio. Si la temperatura se eleva sólo 0.03°C , el suministro de energía será de 10 J. En el bloque la energía se almacenará en forma de movimiento térmico de los átomos, como energía cinética y potencial; las posiciones y movimiento de estos serán incoherentes; y se habrá transferido energía al bloque comunicándoles movimientos incoherentes a sus átomos. Para que el bloque se mueva, no basta que se le suministre energía. Es necesario que las partículas de este se muevan coherentemente cuando se le suministre energía y esto solo se logra con trabajo y no con calor. En este último caso los átomos transmiten energía al azar por colisiones.

3.1.1.8. Dirección natural del cambio.

La causa fortuita del cambio se ha identificado con la dispersión caótica de la energía. La segunda Ley es el reconocimiento, por observación, de las consecuencias de estas tendencias sin rumbo de la energía. La energía trata de dispersarse sin ninguna tendencia determinada y es la dispersión de la energía la que explica los cambios que caracterizan a la naturaleza.

Lo esbozado hasta aquí, guarda relación con el enunciado de Clausius de la Segunda Ley que niega la posibilidad de que el calor supere la pendiente de la temperatura. La consideración de la dispersión de la energía no niega

que ésta pueda fluir a una zona térmicamente mayor, pero su probabilidad es muy remota, tanto que se puede considerar como imposible.

La dispersión de la energía se relaciona, también, con el enunciado de Kelvin. El trabajo implica un movimiento coherente de las partículas y el calor, un movimiento incoherente. Se puede identificar el fundamento atómico de la disimetría con la libertad de la interconversión de movimientos mediante el siguiente ejemplo: Se tiene una pelota rebotando que al final del tiempo se detiene. Cada vez que la pelota golpea el piso, el movimiento coherente de sus átomos se degrada ligeramente en movimiento térmico de sus átomos y los del resto del universo. Tras cada rebote, la pelota y la superficie del piso están cada vez más calientes, porque las colisiones han estimulado el movimiento térmico a expensas del movimiento coherente. Con el tiempo, el movimiento coherente de los átomos de la pelota se degrada poco a poco en un movimiento incoherente, que al final, se distribuirá uniformemente en todo el Universo. Además, la pelota y la superficie estarán a la misma temperatura, ya que el movimiento coherente se habrá disipado uniformemente entre ambos.

Se dirá que la energía cinética de la pelota se ha disipado en el movimiento térmico, energía que no estará disponible por la razón siguiente: La energía está distribuida en todos los átomos del universo. Para el caso de la pelota, tendría que acumularse la energía dispersada, para que ella inicie su rebote espontáneamente, proceso que no es probable. Aunque la pelota se calentara, esta no sería situación suficiente ya que la energía tendría que almacenarse en la pelota en forma de movimiento coherente y no en forma de movimiento incoherente como lo hace el calentamiento. Así se ha llegado al núcleo de la interpretación del enunciado de Kelvin de la segunda Ley: el concepto de dispersión debe tener en cuenta que, en los sistemas termodinámicos, la coherencia del movimiento y la localización de las partículas son rasgos esenciales y distintos. Se ha de interpretar la dispersión de la energía en el sentido de que engloba, no solo la diseminación espacial entre los átomos del universo, sino también, la destrucción de la coherencia; por lo que el enunciado: la energía tiende a dispersarse, encierra el fundamento de la Segunda Ley.

La tendencia natural de la energía a disiparse, diseminarse por el espacio mediante la dispersión de las partículas que la poseen y a perder coherencia, establece la dirección de los procesos naturales. Los procesos naturales degradan la calidad de la energía. La energía de alta calidad es energía sin dispersarse, energía altamente localizada o energía almacenada en el movimiento coherente de partículas.

3.1.1.9. Movimientos de las partículas de gas en la máquina de Carnot.

La reflexión sobre los procesos realizados por la máquina de vapor ha permitido descubrir una disimetría en los mecanismos de la naturaleza, disimetría que se puede resumir en la observación del crecimiento de la entropía del universo en cualquier proceso natural y la consecuencia de esta disimetría es la existencia del rendimiento no unitario en la conversión de calor en trabajo.

La reflexión sobre el mundo microscópico de los átomos, ha llevado a asociar a los procesos naturales con la dispersión de la energía. Dispersión que consiste en la diseminación de la energía por el movimiento de las partículas que la portan o por su propia transferencia de una partícula portadora a otra. El puente que une el mundo macroscópico, el mundo de las experiencias observables, con el mundo microscópico, el de los átomos y partículas, fue lo que desarrolló Boltzmann con su ecuación, que relaciona la entropía: magnitud del mundo de la experiencia, con una medida de la dispersión y pérdida de coherencia, en el mundo microscópico.

Con estas ideas en mente, se observará el interior del cilindro de la máquina de Carnot. En ella, la fuente caliente suministra energía sin límite y la fuente fría es un sumidero en el que no llega a llenarse. Debe establecerse como obtener movimiento coherente en las partículas del pistón a partir de la dispersión al azar de la energía suministrada al gas por la fuente caliente. Para el efecto se debe examinar a escala microscópica, el mundo de Boltzmann, la conversión de calor en trabajo.

En el punto A de la figura 3.2, la fuente caliente y el gas tienen la misma temperatura. Las partículas del gas reciben energía de ésta y se mueven en forma incoherente en todas las direcciones dentro del cilindro; unas golpean las paredes del cilindro y otras la pared del pistón y lo empujan en una sola dirección. Se presenta una disimetría esencial: hay una respuesta direccional a los impactos recibidos. La superficie del pistón actúa como un tamiz, recoge y responde al movimiento de las partículas que lo golpean y empujan, y es insensible a las partículas que pasan paralelas a su superficie. Después del choque en las paredes del cilindro y en la superficie del pistón, las partículas del gas pierden energía, energía que recuperarán de nuevo de la fuente caliente, para de nuevo volver a golpear el pistón y las paredes del cilindro. Las partículas de gas que golpean el pistón serán las únicas que generan trabajo. Es así como, el movimiento incoherente de estas partículas se convierte en movimiento coherente del pistón.

En el paso del pistón de B a C, las partículas que golpean las paredes del cilindro y del pistón, pierden energía y no la recuperan ya que se ha

suspendido el contacto con la fuente caliente, pero se ha aprovechado la energía que tenían almacenada empujando el pistón. En el punto C gira el cigüeñal iniciando el movimiento de retroceso del pistón en el cilindro. El movimiento coherente de éste golpea a las partículas del gas, comunicándoles movimiento incoherente, haciendo trabajo sobre éstas. Como las partículas del gas están en contacto con la fuente fría, le ceden a ésta la energía ganada por el empuje del pistón. En el punto C se suspende el contacto con la fuente fría; al movimiento coherente del pistón continúan golpeando las partículas del gas. Como el sistema está aislado, las partículas aumentan su movimiento incoherente y no pueden ceder su energía, aumentando de ésta forma su temperatura y presión. Se llega a las condiciones iniciales para repetir el ciclo.

En la descripción anterior, se observó que para producir movimiento coherente en las partículas del pistón a partir del movimiento incoherente de las partículas del gas, éstas cedían la energía al chocar en las paredes del cilindro. Energía que fue necesario pagar, para que se convirtiera calor en trabajo.

Durante el cierre del ciclo se ha generado más desorden que orden en el Universo. El trabajo que ha generado la máquina, movimiento coherente del pistón en una carrera de potencia, es un proceso que no produce ninguna entropía siempre que se haga en una forma cuasiestática.

En resumen, la Primera Ley de la Termodinámica declara que la materia y la energía del universo son constantes, que no pueden ser creadas ni destruidas. Su forma puede cambiar, pero nunca su esencia. La Segunda Ley, Ley de la Entropía, afirma que materia y energía solo pueden cambiar en un sentido, a saber, de utilizable inutilizable, o de disponible a no disponible, o de ordenado a desordenado. En esencia, la Segunda Ley dice que todo lo que existe en el Universo comenzó con estructura y calidad y está moviéndose irrevocablemente hacia el desorden y el deshecho. La entropía es la medida de hasta que punto la energía disponible está cambiando a una forma no utilizable. Es una Ley que rige el mundo horizontal del tiempo y el espacio.

3.1.1.10. Transformaciones químicas.

Se ha visto que a partir de la disipación de energía y del desorden asociado a ella, que ésta puede ser constructiva. Se puede obtener coherencia de la incoherencia, basta que en el proceso se genere mayor desorden del que se destruye, la energía sobrante se aprovecha como movimiento coherente. Conviene en este momento estudiar la interpretación atómica de la Segunda Ley aplicada a los procesos químicos.

Uno de los procesos físicos más simples es el enfriamiento, proceso que sucede por dispersión de la energía entre el cuerpo caliente y su entorno. Las reacciones químicas, procesos en los cuales unas sustancias se transforman en otras, no son más que una forma más elaborada de enfriamiento (Atkins, 1992). Durante el proceso de enfriamiento, los átomos de una sustancia ceden su movimiento térmico al entorno sin sufrir otro cambio. En una reacción química, además de disiparse energía, los átomos cambian su agrupamiento. En virtud de ellos, se forma o forman una o unas varias sustancias a partir de la o las originales.

En una reacción química es necesario distinguir dos cosas: la espontaneidad o tendencia a que la reacción suceda y la velocidad con que lo hace. Ambos procesos están determinados por la dispersión de la energía, aunque de forma distinta en cada uno de los casos.

El refinamiento del proceso de enfriamiento se logra mediante la transformación de la materia. Se expuso que el caos produce coherencia cuando se transformaba localmente calor en trabajo. Aquí se estudiará la producción de otros materiales cuando ciertas sustancias dan lugar a productos más ordenados.

Para apreciar de qué forma las reacciones contribuyen al enfriamiento del universo, se debe abordar la noción de enlace químico. La razón por la cual se establece un enlace químico, reside en la disminución de la energía de las especies involucradas, que conlleva la formación de dicha ligazón. Si la energía de las especies enlazadas en la molécula es menor que la energía de los átomos separados, el enlace es estable y la molécula perdura como entidad. Se buscan posiciones más favorables para los electrones y protones desde el punto de vista energético. Cada material tiene sus propias moléculas, cuyos átomos se agrupan de una forma característica y la cantidad de energía, contenida en ella, difiere en cada caso.

De lo expuesto, conviene resaltar que, cuando los átomos se agrupan y dan lugar a otras sustancias, la cantidad de energía almacenada difiere en cada caso. No es igual la energía almacenada en un conjunto de moléculas de oxígeno, que en un trozo de hierro o en un montón de óxido de hierro, como tampoco es la misma cantidad de energía la que contiene en un trozo de hierro caliente o frío. Esta es la razón por la que los procesos de reacción y de enfriamiento se considerados similares: se almacenan diferentes energías en sustancias diferentes y en estados diferentes de la misma sustancia. Se puede decir que los procesos físicos y químicos implican cambios en la cantidad y en la forma como se almacena la energía, implica cambios en la calidad.

La formación de un enlace hierro-oxígeno y en consecuencia, la ruptura de los enlaces originales de átomos hierro-hierro y oxígeno-oxígeno, se acompaña de una liberación de energía, siempre y cuando este nuevo enlace sea más estable que los anteriores, energía que recogen los átomos vecinos. Esta energía se reparte rápidamente en el sistema y los átomos quedan atrapados en la nueva configuración, al formarse una molécula de óxido de hierro. Esta nueva entidad no puede volver a su configuración inicial de los reactivos, ya que eso implica que la energía se recoja y se acumule en el sitio donde estaba, de una manera espontánea, es lo mismo que sucede con la energía en el proceso de enfriamiento. Es tan remoto este hecho que se puede considerar perpetuo el enlace oxígeno-hierro. La reacción es irreversible como lo es el enfriamiento.

Si los productos tienen menor energía que los reactivos, la diferencia de energía entre unos y otros se dispersa en forma de movimiento térmico. La reacción ha discurrido hacia valores inferiores de energía en los productos. No obstante esta última observación resulta engañosa si se usa como criterio para decidir en torno a la espontaneidad. La dirección del cambio no guarda relación directa con la energía que almacenan los enlaces. Aunque los productos tengan menor energía que los reactivos, esto no es la razón para que la reacción tenga lugar. Todo lo que ha ocurrido es que una cantidad de energía confinada inicialmente en un lugar, se ha dispersado. Ahí reside la causa de la transformación química: lo mismo que en los procesos físicos, el motor de los cambios químicos naturales que ocurre en química, es la dispersión de la energía en forma desordenada, sin objeto ni dirección.

Continuando con la misma idea. Se requieren 300 L de oxígeno para reaccionar con 1 kg de hierro; el producto será un poco más de 1 kg de óxido de hierro. Inicialmente, la energía del oxígeno se halla muy dispersa por ser un gas. Después de la reacción, los átomos de oxígeno se encuentran ordenados en el óxido. Que la energía en conjunto se disperse o no, dependerá de quien resulte vencido de una pugna. Por una parte, se confina energía cuando el gas se reorganiza en el producto sólido; por otra parte, se desencadena una dispersión de la misma como resultado de la formación de enlaces más estables en la molécula de óxido de hierro. La mejor manera de entender este proceso de reacción es enumerando las variables que aportan a la entropía total en el transcurso de la reacción.

Una contribución a la entropía procede de la formación de nuevos enlaces. El cambio de entropía se calcula con la fórmula:

$$\Delta S = \frac{\text{Calor liberado}}{\text{Temperatura}} \quad (3.6)$$

Esta variación de entropía es positiva para el entorno, ya que la energía se libera hacia éste. La otra contribución procede del cambio de entropía que se produce en el sistema, cuando las sustancias implicadas reaccionan, el oxígeno desaparece como gas y se confina en el óxido, a su vez los átomos de hierro forman iones. Por consiguiente, lo que hay que hacer es evaluar el cambio de entropía para los productos y para los reactivos y calcular su diferencia. En este caso, la formación del óxido de hierro, la entropía total de las sustancias decrece durante la reacción; ello se debe en parte, a que el oxígeno queda confinado y a que se modifica la energía que queda almacenada en cada tipo de enlace. Los productos, en este caso, son sustancias menos dispersas físicamente que los reactivos, por lo tanto, poseen menos entropía.

Para esta reacción, la disminución de entropía de las sustancias que intervienen, que se denomina el sistema, resulta menor que el incremento de entropía que se produce en el entorno, ya que la reacción libera bastante energía y crea mucho desorden en éste. Hay por lo tanto, un incremento de la entropía total del universo cuando se forma óxido de hierro, porque la entropía en el entorno aumentó en mayor proporción, que la disminución de esta en el sistema.

Hasta aquí, se ha visto que la aparición de un producto más estructurado, con menor entropía, a partir de unos reactivos menos estructurados, con mayor entropía, se debió a que se genera mayor entropía en el entorno. El proceso es análogo a la producción de trabajo a partir de calor.

Una reacción química también puede suceder por calentamiento del sistema. Para comprobarlo, considérese un segundo tipo de reacción química, en donde una molécula se rompe en dos fragmentos, lo que se simboliza por $A_2 \rightarrow 2A$. Se supone que el reactivo y el producto son dos gases y que la presión y la temperatura se mantienen constantes durante la reacción. Para que la reacción se desarrolle es necesario suministrar energía del entorno al sistema para poder romper el enlace A-A. Los productos tendrán mayor energía que los reactivos ya que estos la han tomado del entorno. Una interpretación ingenua según la cual, las reacciones se producen porque los reactivos tienen mayor energía que los productos, no explicaría una reacción como esta: $A_2 \rightarrow 2A$.

Una reacción se produce porque se corresponde, no con una disminución de la energía, sino con una degradación de la calidad de ésta. Aunque en el

caso que se está presentando, la energía fluye hacia dentro del sistema y se calienta. Al hacerlo, éste se las arregla para que la energía quede más dispersa después de la reacción; por consiguiente, la acumulación de energía en el sistema corresponde, también, a un proceso de enfriamiento, en el sentido que se tiene una dispersión de energía.

Las contribuciones a la dispersión en una reacción del tipo $A_2 \rightarrow 2A$ son las siguientes: Hay una reducción de la dispersión de la energía, ya que el movimiento térmico del entorno decrece cuando entra energía al interior de la sustancia y se usa para romper el enlace. Así, se crean dos partículas, como se desea que la presión no cambie, el volumen se tiene que duplicar. Esto corresponde a una dispersión física de los productos y de la energía de la que son portadoras y, por lo tanto, hay un incremento de entropía. En suma se pueden identificar tres contribuciones al cambio de entropía del universo: 1) Cuando A_2 se disocia a presión y temperatura constantes, se produce un aumento de entropía por la sustitución a una molécula de A_2 por dos de A . Las moléculas A_2 y A almacenan sus energías de forma diferente, del mismo modo que la entropía del hierro sólido difiere de la del óxido de hierro, las entropías de estas moléculas difieren entre ellas. El cambio de entropía cuando una molécula A_2 se rompe en dos moléculas A , que puede ser positivo o negativo, según el tipo de sustancias que forma a A_2 . 2) La segunda contribución procede del cambio de entropía que sucede por el cambio de volumen de los reactivos y productos. Este cambio es positivo porque los productos ocupan un mayor volumen y 3) Aporte que se debe al cambio de entropía del entorno al ceder energía al sistema para romper el enlace A_2 .

Hasta ahora se ha pensado en el cambio de entropía de una sustancia A_2 que se transforma en una sustancia A . Pero nada se ha dicho de las mezclas de las sustancias. Cuando se tiene varias especies (A_2 y A) en un mismo volumen y en una etapa intermedia de reacción, la entropía es mucho mayor, que si se tuviera una de ellas. En la reacción que se ha planteado, existe una mezcla desde el mismo momento en que rompe la primera molécula de A_2 . Al principio sólo hay A_2 , que no produce una contribución al desorden, tampoco habrá contribución cuando, al final, sólo exista A . Pero, en las etapas intermedias se tendrá una mezcla y se genera más desorden, lo que corresponde a una contribución positiva a la entropía y que alcanza un máximo cuando A_2 y A , en el mismo volumen, sean iguales en cantidad.

En resumen, la variación total de entropía de la reacción $A_2 \rightarrow 2A$ no tiene tres componentes, sino cuatro, ellos son: 1) la de las propias moléculas, 2) el

cambio de volumen 3) la contribución del entorno al tener que ceder energía al sistema y 4) el efecto de la mezcla en las etapas intermedias.

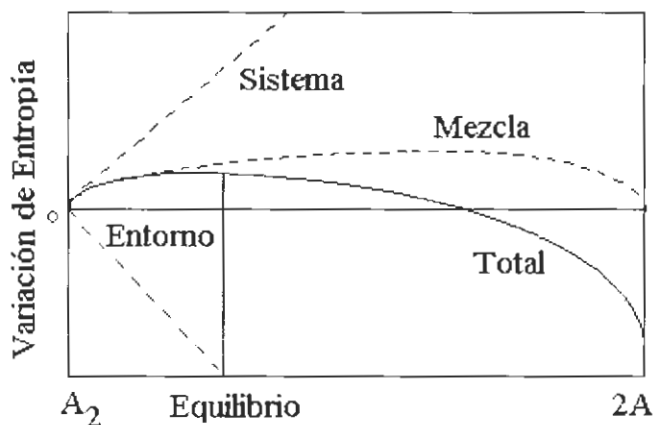


Figura 3.7. Las tres contribuciones a la entropía total de la reacción de disociación: 1) incremento de la entropía del sistema, 2) la disminución de la entropía del entorno y 3) la contribución de la entropía de la mezcla.

Si se estudia el proceso inverso $2A \rightarrow A_2$, cabe esgrimir un razonamiento parecido. Se sabe que la dirección que incrementa el desorden es aquella en la que unas moléculas de A se unen para formar A_2 . Da la impresión que el desorden retrocede, pero la verdad es que el Universo está subiendo la pendiente de la derecha de la gráfica de la entropía total de la Figura 1.6. Aunque se formen moléculas A_2 a partir de A , de todas maneras la mezcla evoluciona hasta llegar a la misma composición intermedia de antes, que corresponde al máximo de entropía, o sea, un máximo desorden de éste Universo.

Se ha planteado que algunas reacciones químicas podrían generar desorden al permitir que la energía se escape hacia el entorno, llamadas reacciones exotérmicas. Y que otras reacciones tienen lugar tomando energía del entorno, llamadas reacciones endotérmicas, y la usa para generar dentro del sistema, más desorden del que se había eliminado en el entorno. La dirección natural de cualquier tipo de reacción, ya sea exotérmica o endotérmica, es hacia la dirección de la máxima entropía del universo y es en este sentido que se dice que las reacciones químicas se parecen al proceso físico de enfriamiento.

Cuando se habla de las reacciones químicas, es preciso distinguir entre dirección de los procesos naturales y la velocidad en que se producen.

Espontáneo significa que es un proceso natural, un proceso que se realiza sin que se necesite aportar trabajo para ello. Pero la espontaneidad no es la única clave para explicar las reacciones químicas. Con la dispersión se vio que era la clave para explicar la dirección de las reacciones, pero también ayuda a explicar la velocidad con que avanza la reacción. La velocidad de reacción depende claramente de la frecuencia con que los átomos alcancen amplitudes grandes en la vibración de sus enlaces, permitiendo acercarse a otros que están en la misma condición y así formar un enlace de menor energía como producto. Por lo tanto, los productos de la reacción son el resultado del ordenamiento de átomos acaecidas por azar y mantenidas luego por dispersión de la energía. El ritmo de estas transformaciones espontáneas depende del grado en que los átomos puedan situarse en posiciones cuyas longitudes de enlace resulte más o menos expuestos a que se rompan.

El avance de la reacción depende de la capacidad que poseen los átomos de vibrar en una forma vigorosa alrededor de sus posiciones de equilibrio, esto implica que se haya dado una acumulación de movimiento térmico, lo que a su vez implica, una densa acumulación de energía. La velocidad de reacción depende de la frecuencia con la se crean estas acumulaciones.

La energía que se ha de acumular para que una partícula intervenga en una reacción se denomina Energía de Activación. La facilidad con que esta energía se alcanza, depende de la temperatura, ya que la probabilidad de que un número elevado de átomos en estado excitado, vibrando, se acumulen cerca a otro depende de la proporción de átomos que se hallen en dicho estado. Si la proporción es alta, es muy probable que ésta acumulación se produzca con frecuencia y que los choques tengan éxito. La probabilidad de que se acumule energía de activación a cierta temperatura viene dado por la expresión denominada: La probabilidad de estados excitado de Boltzmann (P). Esta expresión garantiza que las velocidades de reacción aumentan con la temperatura, que es lo que suele suceder. La expresión que recoge lo dicho es:

$$P = e^{-(\text{energía de activación, temperatura})} \quad (3,7)$$

3.1.1.11. Trabajo útil de una reacción química.

El hombre inicialmente utilizaba la reacción de combustión para generar calor y hacer confortable la vivienda. Tardó millones de años para aprovechar el calor generado en la reacción de combustión, para generar trabajo a voluntad y no depender de los animales.

La máquina de Carnot permite generar trabajo con el movimiento coherente del pistón en su carrera de potencia. Así mismo, la Termodinámica posibilita el cálculo de la cantidad de trabajo que se puede obtener cuando sucede una reacción, de tal modo que no toda la energía producida por esta, se desperdicie en movimiento incoherente.

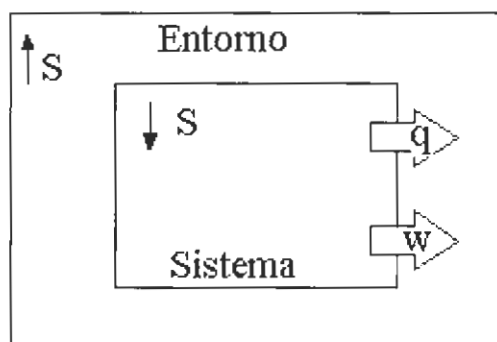


Figura 3.8. Variación de entropía que se produce durante el curso de una reacción química.

Josiah Willard Gibbs desarrolló la aplicación de la Termodinámica a la química. Convirtió a la Físico-Química en una ciencia deductiva (Sposito, 1989). Gibbs, representa la unión intelectual entre la máquina de vapor y las reacciones químicas. Kelvin, Joule y Clausius habían establecido el formalismo de la Termodinámica y a Boltzmann le correspondió profundizar en ella para obtener justificaciones microscópicas; pero se debe a Gibbs la máxima generalización de los dominios de la disciplina.

Para explicar como se obtiene trabajo de una reacción química, se considera una reacción que libera energía en forma de calor a su entorno, reacción exotérmica, se supone que la reacción reduce la entropía del sistema al permitir la salida de energía. Se desea, además, que toda la energía que produce la reacción no se utilice totalmente para calentar el entorno, sino también, se use para realizar trabajo.

Aunque no se puede disponer de toda la energía liberada por la reacción para realizar trabajo, se puede permitir que parte de ella se escape en forma de calor y se genere suficiente entropía en el entorno para que el proceso sea espontáneo y que la energía restante se transforme en trabajo. Aquí cabe la pregunta: ¿Cuál será la mínima cantidad de energía que se debe

ceder al entorno en forma de calor para que la entropía generada resulte suficientemente alta y la reacción sea espontánea?

La reacción reduce la entropía del sistema en una cantidad que se denomina cambio de entropía (ΔS); para que la reacción se produzca espontáneamente, debe producirse como mínimo, la misma entropía en el entorno, que se calcula como: calor suministrado/temperatura, por lo que, la mínima energía que la reacción exotérmica ha de suministrar en forma de calor al entorno se obtiene al igualar éstas dos expresiones y despejar la magnitud calor suministrado:

$$\text{Calor mínimo} = \text{Temperatura} \times \Delta S$$

Por lo tanto, la energía disponible para generar trabajo será la diferencia entre la energía total liberada en la reacción y la cantidad mínima de energía que se debe ceder al entorno en forma de calor. El producto de esta diferencias se denomina energía libre; función que permite juzgar los recursos energéticos de las reacciones químicas. Es la energía para realizar trabajo y viene dada por la expresión:

$$\text{Energía libre} = (\text{Energía total liberada} - \text{Calor mínimo cedido})$$

$$\text{Energía libre} = (\text{Energía total liberada} - T\Delta S) \quad (3.8)$$

Existen otras reacciones, las reacciones endotérmicas, en las cuales la entropía del sistema aumenta porque gana energía del entorno en forma de calor. En estas condiciones, se deja que fluya energía en forma de calor hacia el interior del sistema, con reducción de la entropía del entorno y que vuelve a emerger hacia el exterior en forma de trabajo, proceso que no modifica la entropía. Es decir, si la reacción libera energía se puede extraer toda en forma de trabajo y convertir en movimiento coherente la energía que el sistema ha extraído del entorno en forma de calor. Por consiguiente, se obtiene más energía de la reacción en forma de trabajo que la que se hubiese sacado en forma de calor, las reacciones según éste comportamiento se denominan convertidores de energía: convierten la energía de baja calidad del entorno en trabajo útil, o energía de alta calidad.

La importancia del concepto de energía libre radica en dos interpretaciones de su significado: 1) Indica la cantidad máxima de trabajo que se puede obtener de una reacción química que se desarrolla en contacto térmico con el entorno y 2) Remite a la espontaneidad de una reacción. Si un proceso puede realizar trabajo, será espontáneo. Así, si en un proceso la energía libre disminuye durante la reacción, ésta será espontánea en esta dirección. Las reacciones químicas tienden a disminuir la energía libre.

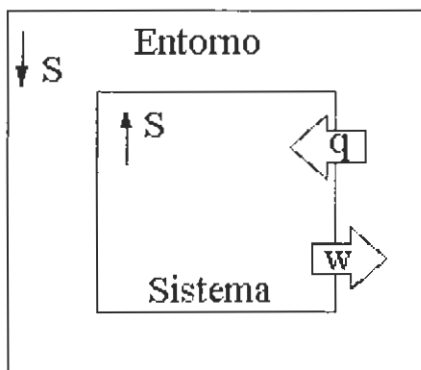


Figura 3.9. Variación de entropía que se produce durante el curso de una reacción química que gana energía en forma de calor de su entorno.

La caída de las reacciones hacia valores más bajos de energía libre, no pueden interpretarse literalmente como una caída hacia estados de menor energía. La única Ley para los procesos espontáneos es que la entropía del universo aumenta. De hecho, la energía libre no es más que una forma enmascarada de expresar la entropía total del universo, a pesar de que lleve el nombre de energía.

Un ejemplo para explicar como obtener energía libre de una reacción es el siguiente: Si se introduce un perdigón de hierro en una solución de cobre, en la superficie del perdigón se depositan átomos de cobre y el perdigón se disuelve lentamente. Los iones de cobre capturan los electrones del hierro y se convierten en átomos de cobre, mientras los átomos de hierro pierden sus electrones y pasan a la solución en forma de iones. El proceso sucede en dos etapas: la captura de electrones por los iones de cobre y la pérdida de electrones por los átomos de hierro. El proceso es espontáneo porque se incrementa la entropía del universo; en otras palabras corresponde a una disminución de la energía libre.

Cuando se arroja un pedazo de hierro a una solución de cobre, se intercambian los electrones en direcciones incoherentes entre el hierro y el cobre. De esta forma no se produce un movimiento coherente de electrones o trabajo eléctrico. Será el mismo caso de una hoguera, cuando la energía almacenada en el leño, se convierte en movimiento térmico, en calor.

Si el cobre y el hierro están en compartimentos separados, pero unidos externamente por un conductor, la tendencia del hierro y del cobre a intercambiar electrones produce un flujo coherente y ordenado de electrones a través del cable que los une. La corriente eléctrica que se