

CAMBIOS DE FASE EN LA ATMÓSFERA: ¿PROCESOS IRREVERSIBLES?

por

Joaquín Pelkowski *

Resumen

Pelkowski, J.: Cambios de fase en la atmósfera: ¿procesos irreversibles? Rev. Acad. Colomb. Cienc., **26**(98): 69-84, 2002. ISSN 0370-3908.

Se tienen en cuenta dos fases del agua en la atmósfera, para examinar la cuestión de si los cambios de fase son procesos irreversibles. Se señalan algunas dificultades en decidir si tales cambios son, en ciertos procesos atmosféricos, reversibles o no. Se procura justificar la conclusión de que los ciclos adiabáticos, y aún las transformaciones adiabáticas, no pueden ser irreversibles, si el espacio de estados se define como lo hacen tradicionalmente los meteorólogos. No obstante, generalizando la noción clásica de estado, los ciclos adiabáticos pueden no ser necesariamente reversibles. Tal como está, el problema *teórico* de la irreversibilidad de los cambios de fase es tributario de la definición de estado. Carecemos de evidencia empírica (y bibliográfica) acerca de si los cambios de fase en la atmósfera son irreversibles o no.

Palabras clave: Cambios de fase, transformación adiabática, atmósfera, irreversibilidad.

Abstract

We take into account two phases of atmospheric water in order to canvass the issue of whether phase changes are irreversible. I point to some of the difficulties that one might experience while trying to ascertain whether phase changes during some of the typical atmospheric processes are reversible or not. An attempt is made to justify the contention that cyclic and even open adiabatic processes are reversible, if indeed the state space is the one generally taken for granted by meteorologists. However, by expanding the definition of state, an adiabatic cycle need no longer be reversible. As it stands, the *theoretical* question of irreversibility is a constitutive matter. Any empirical basis or even bibliographic evidence as to whether or not phase changes under natural conditions are irreversible, is wanting.

Key words: Phase changes, adiabatic atmospheric processes, irreversibility.

* Institut für Meteorologie und Geophysik der J. W. Goethe-Universität, Frankfurt a.M. Jo-ellen. pelkowski@t-online.de

Introducción

Por cambios de fase en la atmósfera se entiende la transformación del agua contenida en ella de una fase a otra. Son tres las fases consideradas normalmente: gaseosa, líquida y sólida. El vapor de agua, suministrado a la atmósfera por evaporación en la superficie de la Tierra, suele transformarse en agua líquida o sólida, formando nubes calientes (que constan de agua líquida), mixtas (que constan de agua líquida y hielo), o cirrus (que constan de partículas de hielo). La transformación ocurre cuando el vapor de agua excede el estado de saturación.

Para lo que me he propuesto demostrar en esta exposición, no es necesario incluir los efectos que tienen que ver con la curvatura de las gotas, las fronteras de los cristales de hielo, los solutos disueltos en el agua, o las burbujas de aire atrapadas en el hielo, o reacciones químicas que tienen lugar en los electrolitos que constituyen las gotitas nebulosas (de la nube). Todo lo que nos interesa es responder a la pregunta titular.

El problema que vamos a abordar aquí tiene su origen en una obra de dos meteorólogos belgas, Louis **Dufour** y Jacques **van Mieghem**, publicada en 1975, síntesis racional de todos los resultados obtenidos en el marco de la termodinámica atmosférica clásica, que arranca con un resumen sucinto de las, a la sazón, más recientes aplicaciones a la meteorología, de lo que se conocía como mecánica del calor, publicado en 1874 por el máximo representante de la meteorología mundial en ese entonces, el austriaco Julius von Hann. La obra de los belgas, aunque se limita solamente a los cambios de fase del agua en la atmósfera, es quizá el primer intento de presentar en forma didáctica y coherente, las consecuencias que se desprenden de la irreversibilidad, o más formalmente, del segundo principio de la termodinámica. En una obra anterior, **Dufour & Defay** (1963), en la que se tienen en cuenta los efectos de curvatura, disolución y adsorción, ya se habían enfocado los cambios de fase desde el punto de vista de la termodinámica de los fenómenos irreversibles, pero en forma monográfica, de difícil acceso para el estudiante. También cabe mencionar la novedosa exposición, a nivel introductorio, del argentino Julio Víctor **Iribarne** (1962), en la que se intenta dar cuenta del carácter irreversible de los cambios de fase, aspecto interesante de la obra que el autor, al publicar conjuntamente con Godson en 1973 (segunda edición 1981, traducción al español en 1994), el tratado quizá más difundido de la termodinámica atmosférica, omitió tácitamente. De las otras pocas obras dedicadas exclusivamente a la termodinámica atmosférica, no hay una que intente abordar la irreversibilidad de los procesos atmosféricos, salvo una

brillante pero inoperante sección breve en el primer tomo (1959) del tratado de meteorología teórica, del meteorólogo español José María **Jansá Guardiola**. El lector puede convencerse de este hecho consultando, en orden cronológico, los tratados consagrados a la termodinámica atmosférica: A. **Wegener** (1911), F. **Morán Samaniego** (1944, reimpresión 1984, traducción al español en 1996), J.M. **Jansá Guardiola** (1959), **Iribarne** (1964), **Iribarne & Godson** (1973, segunda edición 1981), **Bohren & Albrecht** (1998), **Curry & Webster** (1999). (Ignoro si haya obras afines en otros idiomas como el ruso y el chino; de trascendencia internacional dudo que las haya). De las obras que contienen capítulos sobre termodinámica, sólo menciono a la de **Dutton** (1976), en la que se intenta tener en cuenta el carácter irreversible de los cambios de fase, sobre la base de la termodinámica de lo que se ha dado en llamar la “escuela belga”, fundada por de Donder en la década de los años veinte del siglo pasado, y el libro de **Salby** (1996), cuya exposición de la termodinámica no es irreprochable. Ya en 1948 se había publicado una termodinámica atmosférica por van Mieghem & Dufour, precursora de la elegante síntesis de 1975.

De los autores mencionados, los pocos que aluden al carácter irreversible de los cambios de fase, ninguno procura sacarle partido a la formalización matemática de tal observación, con la obvia excepción de los autores belgas, quienes se basan en el nuevo fundamento de la termodinámica de los procesos irreversibles para erigir sobre él la termodinámica atmosférica clásica.

Antes de pasar a considerar la (posible) irreversibilidad de los cambios de fase atmosféricos, no holgará recordar la abstracta noción de “irreversibilidad”, tal como la busca cuantificar la termodinámica de los procesos irreversibles, que a su vez se considera ya como clásica.

En 1922, el físico y químico Théophile de Donder (ver **Kondepudi & Prigogine**, 1998) había introducido la noción de “afinidad”, para tener en cuenta la irreversibilidad de las reacciones químicas. El químico y premio Nobel Ilya Prigogine, discípulo de aquél, publica su famosa tesis de doctorado en 1947, en la que desarrolla las consecuencias termodinámicas del segundo principio de la termodinámica, que él expresa así:

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T'}$$

donde T representa la temperatura absoluta del sistema al cual se desea aplicar este principio, S su entropía, y dQ' el calor intercambiado entre el sistema y su entorno, mientras que dQ , simboliza lo que Clausius dio en llamar

el “calor no compensado”, término misterioso que según Prigogine podemos identificar con todos los procesos que producen efectivamente entropía, puesto que el segundo principio, en su forma general, implica:

$$\frac{dQ'}{T} \geq 0.$$

La termodinámica clásica, tanto en física y química como en meteorología, se limita a los procesos que no producen entropía, es decir, para los cuales, $dQ' = 0$.

Para demostrar que en los procesos espontáneos (naturales) hay producción de entropía, veamos el ejemplo sencillo de la transferencia de energía por conducción térmica de calor. Sean dos cuerpos (compartimentos) homogéneos, en contacto a lo largo de una pared mutua, pero por lo demás aislados completamente del medio exterior. Idealizamos el fenómeno de conducción térmica suponiendo que uno de los compartimentos esté a la temperatura T^+ , mientras que el otro tenga la temperatura T^- , sin que durante el proceso de intercambio de calor se produzcan gradientes de temperatura dentro de los compartimentos. Es esta una idealización tanto más realista, cuanto más pequeños sean los compartimentos y más rápidos los fenómenos de relajación en el interior (con producción de entropía despreciable). Para el argumento que vamos a ofrecer, la idealización es completamente aceptable.

Apliquemos el segundo principio a cada compartimento por separado (que distinguiremos mediante los signos correspondientes, + o -). Tenemos que, como cada compartimento es homogéneo y por lo tanto no se produce entropía en él, el intercambio de entropía es debido al intercambio de calor:

$$dS^+ = \frac{dQ}{T^+} \text{ y } dS^- = -\frac{dQ}{T^-}.$$

En este proceso se conserva el “calor” (sustancia desprestigiada, que reinó en el siglo XVIII y principios del XIX), y por ello hemos usado el mismo símbolo, pero con signo contrario, para el calor intercambiado. La entropía del sistema completo, compuesto por los dos compartimentos aislados en el universo, se calcula de inmediato:

$$dS = d(S^+ + S^-) = dQ \left(\frac{1}{T^+} - \frac{1}{T^-} \right)$$

Si consideramos el decremento dQ como negativo (la cantidad infinitesimal de calor que abandonó el compartimento izquierdo), y estando el sistema aislado, el se-

gundo principio exige que el miembro derecho sea positivo mientras no se establezca el equilibrio, lo cual implica que $T^+ > T^-$, es decir, el calor fluye del compartimento a mayor temperatura hacia el compartimento menos caliente. Una vez igualadas las temperaturas, se anula el intercambio (neto) de calor, y la entropía deja de aumentar, manteniéndose en su máximo valor posible. En esta situación dejaron de existir diferencias y el sistema es térmicamente uniforme, situación conocida como de equilibrio termodinámico. Si algún “diablillo maxwelliano” lograra calentar un poco un compartimento, se repite el proceso hasta que vuelva a reinar el equilibrio termodinámico. El ejemplo demuestra que mientras exista un desequilibrio, hay producción de entropía. Y como no podemos restablecer el estado inicial de forma espontánea, aquel proceso se dice ser irreversible (lo cual concuerda con nuestra intuición). Vemos entonces que la producción de entropía está correlacionada con la irreversibilidad del proceso, y por ello sirve de indicador de los fenómenos irreversibles.

Una tarea tan importante como difícil de la termodinámica de los procesos irreversibles es la representación y evaluación *cuantitativa* de la entropía producida por los distintos procesos irreversibles de importancia en la evolución de un sistema termodinámico. Por ejemplo, la generalización del ejemplo anterior al caso continuo, en el que el calor se propaga por conducción en una dirección, dentro de una sustancia conductora, puede representarse de la siguiente forma (**Kondepudi & Prigogine, 1998**):

$$\sigma_m = J_q \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right)$$

El miembro izquierdo representa la tasa de producción de entropía, por unidad de volumen; el miembro derecho, nunca negativo, es un producto (bilineal) de un flujo de calor J_q por el gradiente de la recíproca de la temperatura absoluta. Mas generalmente, en la termodinámica de los procesos irreversibles, como se plantea sobre la base de la tesis de Prigogine, la contribución a la producción (nunca negativa) de dichos procesos, puede escribirse como

$$\sigma_m = \sum_{i=1}^n J_i X_i$$

(**Kondepudi & Prigogine, 1998; de Groot, 1968**), en donde el subíndice m recuerda que se trata de procesos irreversibles en el seno de la materia. Si deseamos incluir los efectos de absorción y emisión de radiación electro-

magnética, la densidad de producción mantiene su forma bilineal, pero contiene un número infinito de contribuciones, debidas a las ondas electromagnéticas de colores y direcciones distintas (ver, por ejemplo, **Callies & Herbert**, 1988; **Pelkowski**, 1997). Se denominan flujos los procesos representados por J_i y “fuerzas termodinámicas” (o generalizadas o “afinidades”) los designados por X_i (gradientes de temperatura, presión, etc.). Vemos que $X_q = \partial/\partial x (1/T)$ en el caso de la conducción de calor unidireccional, es decir, es la “fuerza” que “causa” el flujo de calor. Para cada proceso irreversible existe una causa y un efecto correspondiente, siendo este último el flujo de alguna propiedad (de calor, materia, volumen, etc.).

En la termodinámica de los procesos irreversibles de un medio continuo en reposo, el balance local de la entropía se expresa simplemente así (**Kondepudi & Prigogine**, 1998):

$$\frac{\partial s_m}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s = \sigma_m.$$

La entropía puede variar en un punto del espacio a raíz de la divergencia de un flujo de entropía, que representa el intercambio de entropía con otras partes del continuo, así como en virtud de una producción, nunca negativa, de entropía, debida a todos los procesos irreversibles que tienen lugar en el punto dado (reacciones químicas, difusión de contaminantes, flujo de calor, flujo de corriente eléctrica, etc.). Si el continuo es uniforme en todo sentido, la producción σ_m se anula, y los posibles intercambios de entropía con el entorno del continuo sólo pueden tener lugar si no perturban dicha uniformidad. El sistema se dice estar en equilibrio termodinámico en cada instante. Si además se anulan esos flujos a través de la frontera del sistema continuo, la entropía del mismo se conserva en el tiempo. El sistema se encuentra en equilibrio termodinámico absoluto. De lo contrario, si σ_m no se anula, el sistema no puede estar en equilibrio termodinámico.

Para decidir si un proceso es irreversible o no, es preciso incluir explícitamente la producción de entropía correspondiente. Hay procesos ideales que no producen entropía, como la dilatación del aire atmosférico, considerado como gas ideal localmente homogéneo, y por ello no contribuyen a σ_m . Si, entre otros procesos, los cambios de fase del agua en la at-

mósfera son irreversibles, han de producir entropía. Esta cuestión nos ocupará en esta exposición, para cuya resolución nos apoyaremos en el esquema esbozado.

Cabe preguntarnos ahora si esa pregunta no ha sido contestada ya. Efectivamente, la obra de **Dufour & van Mieghem** (1975) puede considerarse como la respuesta más cabal y sistemática, a una pregunta que la mayoría de los meteorólogos (e incluso, diría yo, los físicos y químicos) contestarían negativamente, pero quizá ante todo porque no se la plantean expresamente. Desde que empecé a estudiar la obra mencionada, “un modelo de elegancia y precisión”, según palabras de **Iribarne & Godson** (1981), no he dejado de preguntarme por qué los especialistas no se toman el trabajo de examinarla¹. La teoría de los procesos irreversibles luce por su ausencia en obras recientes como las de **Salby** (1996), **Bohren & Albrecht** (1998) y **Andrews** (2000). Hay una excepción valiosa: la obra de **Dutton** (1976), dedicada a la dinámica atmosférica, contiene algunas secciones sobre modernas teorías termodinámicas, y una sobre lo que nos interesa aquí. Esa sección está basada en un artículo de **van Mieghem** (1951), en el que se dice claramente, y con énfasis del autor citado, que “*la producción de entropía $d_i Q'/T$ debida a la transformación interna de masa es real*”. Pero **Dutton** (1976) presenta las nuevas ideas para no hacer uso de ellas en su excelente tratado. Y en la obra sobre termodinámica atmosférica más reciente, escrita por **Curry & Webster** (1999), se alude a que los cambios de fase contribuyen en cierto porcentaje a la producción de entropía, y se remite al lector a la obra de **Dutton** que acabamos de citar, que a su vez está basada en las ideas de los dos belgas. Sin embargo, no veo la razón de incluir un aspecto que los autores no vuelven a tocar en ninguna parte de sus obras, que en la mayoría de los casos podría deberse a que no se han explorado las aplicaciones, o a la difícil interpretación de las fórmulas relacionadas con el nuevo elemento de irreversibilidad.

Me propongo en este artículo examinar críticamente el planteamiento ofrecido por **Dufour & van Mieghem** (1975). Para ello seguiré de cerca el procedimiento de estos autores, pero simplificando la notación al máximo, para evitar que el formalismo general oscurezca lo esencial del argumento. Esa meta se puede lograr considerando solamente el cambio de fase entre el vapor de agua y agua líquida (o acaso sólida).

¹ No incluyo en la enumeración de obras las que se han publicado como tesis o informes de difícil acceso. El profesor F. Herbert, de la Universidad J.W. Goethe de Francfort, ha dedicado muchos estudios a los procesos irreversibles, incluyendo cambios de fase.

Definición del sistema termodinámico a considerar

El sistema que deseamos considerar es típico de la termodinámica atmosférica clásica: una parcela cerrada de aire húmedo, en la cual el vapor de agua puede convertirse, según las condiciones, parcialmente en agua líquida (o hielo). Que sea cerrada significa que la parcela no puede intercambiar masa con su medio exterior, que el componente “agua” (en sus dos fases admitidas) no se pueda evacuar por precipitación, por ejemplo. Al aire húmedo se lo define como una mezcla de dos gases que en la atmósfera se pueden tener por ideales: vapor de agua y aire seco, el cual es a su vez una mezcla de gases ideales (nitrógeno, oxígeno, argón etc.). Al ser un componente inerte, la masa del aire seco es una constante en cualquier proceso que experimente la parcela de aire húmedo. En cambio, la masa de vapor acuoso, o del agua líquida, variará a raíz de los cambios de fase posibles bajo las condiciones atmosféricas. Pero lo que pierde una fase reaparece en la otra, de modo que sólo es necesario considerar como variable a la masa de una de ambas fases. Sin embargo, es más conveniente introducir como variable la siguiente diferencia m :

$$\begin{aligned} m_v - m_v^0 &= -m \\ m_w - m_w^0 &= m \end{aligned} \quad (1)$$

en donde los subíndices v y w se refieren al vapor de agua y al agua líquida, respectivamente. El superíndice denota el valor al comienzo de un proceso. La masa del sistema cerrado se conserva, de modo que

$$\begin{aligned} d(m_a + m_v + m_w) &= 0 \\ m_v + m_w &= m_v^0 + m_w^0 = m_{H_2O} \end{aligned}$$

En química se emplea el grado de avance (o progresión) de una reacción, y por su semejanza con los cambios de fase **Dufour & van Mieghem** también llaman grado de avance a la variable m . Si se conoce la masa inicial del vapor y del agua líquida, el grado de avance m nos permite determinar los valores de la masa del vapor, m_v , y del agua, m_w , en cualquier instante posterior del proceso. Diremos que la variable m caracteriza el estado químico del sistema.

El estado físico se puede caracterizar por las dos variables: temperatura T y volumen V . Pero también se utilizan como variables definitorias del estado las funciones de estado entropía, energía interna, entalpía, etc. En meteorología se miden rutinariamente temperaturas y presiones, luego es lógico considerar la temperatura T y la presión p como variables independientes que definen el estado físico de la parcela. Por lo tanto, podemos representar un estado físico-químico de la parcela mediante un punto en un espacio tridimensional:

$$(T, p, m).$$

El dominio constitutivo del sistema excluye valores negativos de las variables físicas independientes. Un proceso, o transformación, es una función (continua excepto en ciertos puntos aislados) que asigna al parámetro t (tiempo) el estado (T, p, m) . Su imagen es una curva espacial, continua a trozos. Si ésta es cerrada, el proceso que representa es cíclico. Una transformación que recorra todos los puntos de una curva en una dirección, se detenga, y vuelva sobre sus pasos hasta el punto de salida, también representa un ciclo, que calificaremos de *trivial*. Todas estas definiciones son intuitivas y no pretenden ser rigurosas en un sentido matemático. Si un proceso corresponde a cierta orientación de una curva, la integral a lo largo de ésta (integral curvilínea) tiene un valor definido, el cual cambia de signo cuando se invierte el proceso y se integra a lo largo de los mismos estados, pero en el orden invertido. Este y otros teoremas matemáticos relacionados con formas diferenciales unidimensionales se darán por sentados, amén del siguiente. Recordemos que una forma diferencial es un ente lineal en las diferenciales de las variables independientes:

$$\omega = \omega_1(T, p, m) dT + \omega_2(T, p, m) dp + \omega_3(T, p, m) dm.$$

Cada función coeficiente es función del estado termodinámico. Esta forma diferencial se llama *exacta*, si es la diferencial de alguna función X de (T, p, m) (función de estado en termodinámica), o sea, si sus derivadas parciales con respecto a T, p y m son $w_1(T, p, m)$, $w_2(T, p, m)$ y $w_3(T, p, m)$, respectivamente. En este caso, tenemos el siguiente teorema (**Fleming**, 1977):

Teorema: Sea $D \subset E^3$ un subconjunto abierto de un espacio de n dimensiones, y sea w una forma diferencial continua con su dominio igual a D . Las tres siguientes proposiciones son equivalentes:

- (1) ω es exacta.
- (2) Para cualquier curva cerrada γ en D , $\int_{\gamma} \omega = 0$.
- (3) Si γ_1 y γ_2 son dos curvas cualesquiera en D con puntos iniciales y finales coincidentes, entonces $\int_{\gamma_1} \omega = \int_{\gamma_2} \omega$.

Para la demostración remito al libro de Fleming. En el caso presente, $n = 3$ (ó 4, en las variables originales). Especialmente se tiene para un ciclo, que podemos simbolizar mediante una integral con un círculo en el centro, que la diferencial de la función $X(T, p, m)$ se anula:

$$\oint dX = 0.$$

La importancia de este teorema para la termodinámica clásica no puede exagerarse. El primer principio de la termodinámica

mica nos asegura que existe una función de estado, llamada *energía interna* E , tal que los incrementos infinitesimales de calor intercambiado (dQ) en una transformación, y el trabajo realizado por el sistema (dW), sea su diferencial:

$$dE = dQ - dW \quad (2)$$

Nos limitaremos de ahora en adelante, a la expresión clásica del trabajo realizado por un sistema fácilmente dilatable, a saber: $dW = pdV$. En la expresión (2), sólo la diferencial de la energía interna es una diferencial exacta, y por ello hay quienes tachan, tuercen u omiten (como en el teorema anterior) las d 's en el miembro derecho. Esa precaución es conceptualmente importante, pero tiene la desventaja de que no podemos considerar tácitamente a E, Q y W como meras funciones del tiempo t , en cuyo caso los tres términos son diferenciales de funciones temporales, por ejemplo:

$$dQ = \frac{dQ}{dt} dt,$$

lo cual nos permite hablar de *tasas de cambio*. Por eso, so pena de confundir al lector no enterado, mantendremos la notación elegida.

El segundo principio de la termodinámica define una función S , llamada la *entropía* del sistema, tal que la temperatura absoluta resulta ser un factor integrante para la forma diferencial representada por el símbolo dQ , es decir

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

Esta relación es demostrable para sistemas que experimentan transformaciones reversibles. En el caso general, cuando los procesos a los que sometemos el sistema no son reversibles, el segundo principio postula:

$$dS > \frac{dQ}{T}.$$

Ambos casos pueden incluirse en la siguiente expresión del segundo principio (debida a Prigogine, 1947):

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T},$$

siendo dQ' lo que Clausius llamó el calor no compensado, el cual es estrictamente positivo si los procesos son irreversibles, anulándose en el caso límite de transformaciones reversibles. El segundo término del miembro derecho se conoce como *producción de entropía* en el interior

del sistema, tratándose en este caso literalmente de una producción, que nunca puede convertirse en destrucción mediante un cambio de signo, como en el caso de otras definiciones que emplean la misma palabra de producción, para designar una fuente o un sumidero, según el signo.

Nuestra tarea se definió, entonces, de la siguiente manera. Para decidir si el sistema termodinámico, como lo hemos definido anteriormente, puede sufrir cambios de fase irreversibles, se busca determinar el calor no compensado de Clausius: si no es nulo, los cambios de fase son irreversibles. En otras palabras, si la producción de entropía debida a los cambios de fase es estrictamente positiva, la respuesta a la pregunta que encarna el título del ensayo es afirmativa.

Termodinámica de los cambios de fase

Los procesos atmosféricos incluyen el caso particular de una transformación isobárica (por ejemplo cuando se forma rocío), de modo que es más conveniente utilizar la función de estado que se conoce como la *entalpía* del sistema. Se define a partir de la energía interna:

$$H = E + pV.$$

La diferencial de esta expresión es $dH = dE + pdV + Vdp$, y sustituyendo $dE + pdV$ por el incremento de calor dQ de la expresión (1), obtenemos:

$$dQ = dH - Vdp. \quad (3)$$

Esta es la expresión más conveniente del primer principio en termodinámica de la atmósfera.

Si ahora reemplazamos la diferencial de $H(T, p, m)$ en la relación (3), resulta:

$$dQ = \frac{\partial H}{\partial T} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} - V \right) dp + \frac{\partial H}{\partial m} dm.$$

Es patente que el incremento del calor es numéricamente igual al valor de una forma diferencial en las variables de estado (T, p, m) . Los coeficientes de esta forma diferencial se conocen como coeficientes térmicos en las variables físicas T y p . Empecemos definiendo el último, y para ello consideremos la función original y equivalente $X(T, p, m_v, m_w)$, donde las masas del vapor y del agua líquida están relacionadas con el grado de avance m según la ecuación (1). Así se establece que

$$\frac{\partial X}{\partial m} = \frac{\partial X}{\partial m_v} \frac{dm_v}{dm} + \frac{\partial X}{\partial m_w} \frac{dm_w}{dm} = x_w - x_v,$$

donde hemos definido las x_i como las derivadas parciales de la función de estado X , respecto de las masas m_i , siendo i el índice correspondiente. Son valores específicos (en el sentido meteorológico de: por unidad de masa) y se califican a veces de “parciales”, para recordar que provienen de derivadas parciales, y que no son meros cocientes X/m_i , salvo cuando no interviene sino una sola masa. Con esta notación, tenemos para el caso de la entalpía:

$$\frac{\partial H}{\partial m} = h_w - h_v \equiv -L_v$$

y una vez más, aparece un nuevo símbolo, L_v , que representa el *calor latente de vaporización* como la diferencia entre las entalpías específicas del vapor y el agua líquida.

Fuera del calor de vaporización tenemos los siguientes coeficientes térmicos:

$$\frac{\partial H}{\partial T} = C_p,$$

que representa la *capacidad térmica* del sistema a presión constante. Y

$$\frac{\partial H}{\partial p} - V = h_T,$$

que llamaremos el *calor de compresión* del sistema, a temperatura constante. En los albores de la termodinámica, se conocía también como calor latente, y la Termodinámica Racional creada por Clifford Truesdell y colaboradores a principios de la década de los sesenta del siglo pasado, y quien ha tendido a resucitar algunos de los viejos términos, la denomina *calor latente con respecto a la presión* (ver, por ejemplo, **Truesdell**, 1980).

Con estas definiciones, podemos describir la forma diferencial del incremento de calor como:

$$dQ = C_p dT + h_T dp - L_v dm.$$

Considérese como ejemplo una olla con agua en ebullición, bajo una presión atmosférica constante (olla en reposo). Al vaporizarse el agua, no varía su temperatura, como lo demuestran los famosos experimentos de Joseph Black en el siglo XVIII. Por lo tanto,

$$dQ = -L_v dm = L_v dm_v,$$

en donde hemos expresado el cambio de masa en función de la masa de vapor de agua. Es decir, si ésta se incrementa en un dm_v , al mismo tiempo que se está suministrando calor al agua en la olla ($dQ > 0$), podemos concluir que el calor de vaporización L_v ha de ser positivo, lo cual equivale a decir que la entalpía específica del vapor es mayor que la del agua (el vapor conserva el calor de vaporización en su entalpía, en estado “latente”, ya que no afecta un termómetro). Y viceversa: una vez sabido que los calores de cambios de fase son positivos, es preciso agregar o sustraer calor a un sistema que está experimentando un cambio isotérmico e isobárico de fase: si $dm_v < 0$, para mantener las condiciones mencionadas es preciso extraer calor del sistema compuesto de agua y vapor, es decir, $dQ < 0$. La experiencia y el experimento en estas circunstancias parecen indicar que para una misma masa de vapor transformada, el calor absorbido en un proceso y el calor cedido en el proceso inverso, son iguales. Esto caracteriza un proceso reversible. ¿Cómo podemos definir un proceso reversible con las herramientas introducidas? Me parece adecuada la definición formal que dan Dufour & van Mieghem, que se reproduce a continuación, ligeramente modificada:

Definición. Una transformación es reversible cuando cumple las *dos* condiciones siguientes: 1) Es posible realizar la transformación en *sentido inverso*, es decir, hacer que todas las variables que definen el estado del sistema retomen los mismos valores, pero en orden inverso. 2) Si dQ representa la cantidad de calor recibida por el sistema en una transformación infinitesimal, al invertir el sentido de la transformación, la cantidad cedida por el sistema al medio exterior, $-dQ$, habrá de ser la misma.

Según esta definición, los cambios de fase que mencionábamos serían procesos reversibles, puesto que el calor de fusión del hielo es igual al calor cedido en la congelación (**Fuchs**, 1996). Y de hecho, los químicos y físicos tienden normalmente a considerar los cambios de fase como reversibles. Sin embargo, cabe preguntarse si los cambios de fase en la atmósfera, que no tienen lugar bajo condiciones de equilibrio, y en los que se crea o se disipa una nube, son efectivamente reversibles. Nuevamente, para decidir esta cuestión, tendremos que comprobar si se crea un calor no compensado de Clausius, el cual ha de ser positivo, *en principio*, en el transcurso de los procesos naturales, irreversibles. ¿Cómo calcular ese calor? Pasemos a examinar este aspecto de la teoría.

Afinidad de un cambio de fase

Para poder incorporar las consecuencias del segundo principio de la termodinámica en las relaciones constitu-

tivas del sistema bajo indagación, se parte de una función de estado que no hemos definido aún: la *entalpía libre*, definida como $G=H - TS$. Esta función, introducida por J.W. Gibbs en el último cuarto del siglo XIX, es lo que se conoce como potencial termodinámico, el cual goza de ciertas propiedades importantes (véase la muy citada termodinámica de Callen (1985), por ejemplo). El lector que consulte el texto de Callen encontrará que entre otros potenciales termodinámicos está también la energía libre y la entalpía. Pero estas dos funciones de estado no son potenciales termodinámicos sino cuando dependen de variables determinadas (dejamos de lado la masa): entropía y volumen, en lugar de temperatura y volumen, en el caso de la energía libre, mientras que la entalpía es un potencial cuando depende de las variables canónicas entropía y presión, en lugar de temperatura y presión, que son las empleadas en meteorología. En cambio, el potencial que depende de la temperatura y la presión es precisamente la entalpía libre, potencial que en los procesos isotérmicos e isobáricos refleja directamente el contenido general del segundo principio de la termodinámica. Detallemos.

Formemos la diferencial de la entalpía libre:

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial p} dp + \frac{\partial G}{\partial m} dm.$$

Según la definición de entalpía libre, podemos escribir:

$$dG = dH - TdS - SdT = dQ + Vdp - dQ - dQ' - SdT$$

y despejando el incremento del calor no compensado:

$$dQ' = -dG - SdT + Vdp. \quad (4)$$

Este calor no puede ser nunca negativo, según el segundo principio, de modo que en un proceso isotérmico ($dT = 0$) e isobárico ($dp = 0$), la entalpía libre no puede aumentar:

$$dQ' = -dG \geq 0.$$

La igualdad sólo se cumple si el proceso es reversible. Se puede considerar la entalpía libre como indicador de los fenómenos irreversibles en los procesos isotérmicos e isobáricos. Cuando bajo estas condiciones no varía la entalpía libre, el sistema no puede ser la sede de procesos irreversibles.

Volviendo al caso en que las variables independientes pueden variar libremente, si reemplazamos la diferencial de G en la expresión (4), obtenemos

$$dQ' = -\left(\frac{\partial G}{\partial T} + S\right)dT - \left(\frac{\partial G}{\partial p} - V\right)dp - \frac{\partial G}{\partial m} dm \geq 0. \quad (5)$$

La derivada de G con respecto a m puede escribirse como una diferencia de entalpías parciales específicas, análogo a lo que hicimos al derivar la entalpía, pero en este caso es tradicional utilizar otros símbolos, en lugar de las minúsculas correspondientes:

$$\frac{\partial G}{\partial m} = \mu_w - \mu_v \equiv A_v.$$

Los μ_i son los *potenciales químicos*, introducidos imperecederamente por el inmortal norteamericano Gibbs, y que aquí se refieren a la unidad de masa, no al mol, como es habitual en química. A_v es la *afinidad de vaporización* del agua, noción introducida por de Donder en 1922 (véase **Kondepudi & Prigogine**, 1998), en el contexto de reacciones químicas. Ya veremos el sentido de esta definición.

En lo que sigue, me aparto del procedimiento de **Dufour & van Mieghem** (1975), para aplicar un razonamiento inaugurado por los paladines de la Termodinámica Racional, ateniéndome especialmente a la elegancia italiana de **Astarita** (1989).

Para entender el razonamiento un tanto sutil, es importante tener claro cuáles son las variables independientes, y cuáles son las tasas de éstas que podemos controlar en un dado instante cualquiera. Si procedemos de la forma más natural, considerando las tres variables que definen nuestro estado termodinámico como equitativas en todo sentido, y reescribimos la desigualdad (5) en función de tasas de cambio (el punto indica una derivada temporal; por ejemplo: $\dot{T} \equiv dT/dt$), es decir,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} + S\right)\dot{T} + \left(\frac{\partial G}{\partial p} - V\right)\dot{p} + A_v \dot{m} \leq 0, \quad (6)$$

podremos deducir las siguientes consecuencias. Fijemos el estado (es decir, las variables T, p, m), al mismo tiempo que las tasas de cambio de la presión y el grado de avance en un instante dado. Así quedan fijos los coeficientes de esta expresión y los dos últimos términos del miembro izquierdo. Como queda variable la tasa de cambio de la temperatura, que puede ser positiva o negativa y asumir cualquier valor (en teoría), la desigualdad no se puede respetar a menos que el coeficiente de \dot{T} se anule:

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S. \quad (7)$$

Esto significa que la entalpía libre es un potencial para la entropía, ya que su derivada con respecto a la temperatura nos proporciona la entropía del sistema. Una vez establecida esta identidad, el segundo principio se reduce a la expresión

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} - V\right) \dot{p} + A_v \dot{m} \leq 0.$$

Volvemos a fijar el estado y la tasa a la que se está transformando el agua en un momento dado. Sólo evitamos una contradicción si suponemos que

$$\frac{\partial G}{\partial p} = V, \quad (8)$$

y la entalpía libre también nos proporciona el volumen del sistema, si se la deriva con respecto a la presión. El segundo principio se contrae a la expresión

$$A_v \dot{m} \leq 0 \quad (9)$$

Ahora, al fijar el estado y permitir que la transformación del agua ocurra a cualquier velocidad, puede llevarnos a violar el segundo principio, a menos que

$$A_v = 0 \Rightarrow \mu_v = \mu_w$$

Este resultado corresponde plenamente a lo que implícitamente se asume en las obras meteorológicas (y químicas), a saber, que en los cambios de fase los potenciales químicos han de ser iguales. Es cierto que ello se demuestra bajo la condición adicional del equilibrio termodinámico (o químico, en este caso concreto), y aquí vemos que la desigualdad original se esfumó, quedando $0 = 0$, es decir, los procesos no pueden ser reversibles. Así vemos que la reversibilidad y el equilibrio termodinámico son equivalentes.

Bohren & Albrecht (1998), quienes no parecen muy enterados de la existencia de los procesos irreversibles, establecen este mismo resultado bajo el supuesto de que en una transición de fase la “energía libre de Gibbs” (nuestra entalpía libre) se mantiene constante (condición de reversibilidad), mientras que la tasa de cambio del vapor es tenida por arbitraria, como supusimos nosotros también. Pero la diferencia de lógica es importante, ya que ellos concluyen de la siguiente relación (adaptada a nuestra notación)

$$(\mu_v - \mu_w) \frac{dm_v}{dt} = 0$$

que los potenciales químicos son iguales, siendo la tasa arbitraria. Yo no veo con qué derecho, puesto que en equilibrio también tiene que desaparecer la tasa. Incluso se suele tener el caso contrario, en equilibrios metaestables (o falsos), en donde la diferencia de potenciales no es nula al mismo tiempo que la tasa de cambio lo es. Por eso, el enfoque más general de Dufour & van Mieghem, que permite trascender el marco de la termostática, es digno de ponderación.

No obstante, Dufour & van Mieghem, mediante un argumento distinto al que presenté, infieren las ecuaciones (7) y (8), pero se detienen en la desigualdad (9). Según vimos, si la masa del agua puede variar arbitrariamente en el tiempo, podría incurrirse en una contradicción con el segundo principio, si no se exige generalmente que la afinidad de vaporización sea nula. Esta cuestión es de una importancia trascendental, ya que la obra de los belgas, en todo lo que se refiere a la termodinámica de los procesos irreversibles, está netamente basada en la validez general de (9). Por otro lado, una afinidad nula implicaría –pido al lector aceptar la afirmación, para la cual puedo remitirlo a la obra de los belgas o a la de **Curry & Webster** (1999)– que el estado de sobresaturación no fuera posible en un volumen de aire húmedo, lo cual es falso, como fue demostrado, entre otros, por **Aitken** hacia 1880 (ver sus obras escogidas, 1923). No podemos, entonces, aceptar que la afinidad tenga que ser nula por necesidad universal. Así que me apresuro a ofrecer un rescate, basándome en las consideraciones de Astarita sobre variables que él define como internas (por ejemplo: la velocidad de una reacción química, que obedece a su propia cinética), y en lo que Dufour & van Mieghem efectivamente suponen en otro capítulo, al tratar de la relación entre la afinidad y los flujos de masa en los cambios de fase (“en régimen lineal”). El rescate es muy sencillo: negarle el rango de variable libre a la tasa de cambio temporal del grado de avance, es decir, considerarla como función de las variables independientes:

$$\dot{m} = f(T, p, m)$$

Si ahora repetimos el mismo razonamiento de antes, llegamos hasta la ecuación (9) y la instrucción siguiente, la de fijar el estado para fijar el valor de la afinidad, nos desbarata la inferencia anterior, puesto que al fijar T, p, m también fijamos la tasa de cambio de la masa acuosa, y no hay libertad para violar el segundo principio, que efectivamente se mantiene como desigualdad no trivial, y que escribo a continuación en la forma que utilizan **Dufour & van Mieghem** (1975):

$$A_v \dot{m} \leq 0$$

Esta desigualdad tiene la virtud de indicar la *evolución* de un proceso, reflejando así el contenido especial del segundo principio. Me explico. Si el potencial químico del agua es mayor que el de su vapor, $A_v > 0$; luego $dm < 0$; como $dm = -dm_v$, $dm_v > 0$, es decir, la masa de vapor de agua es acrecentada, y hay conversión de agua líquida en vapor, o evaporación efectiva. Y viceversa. Esta conclusión, tan límpida como reveladora, nos lleva más allá de lo que la termodinámica de equilibrio nos puede ofrecer. Como en el caso de la transferencia de calor, en el que el segundo principio nos permitió inferir que el flujo de calor es del cuerpo más cálido al más frío, hemos probado que el flujo de masa tiene lugar del potencial químico mayor al menor, conclusión que ha de considerarse como un logro de la termodinámica de los procesos irreversibles, que nos permite pronunciarnos sobre la *dirección de evolución* de los procesos naturales. Prescindir de esta información es limitarse a un aspecto demasiado estático de la naturaleza. La termodinámica de la atmósfera, creada en la década de 1860-1870, se ha limitado a los procesos reversibles, con muy pocas salvedades. De los meteorólogos empeñados en superar esta limitación, los únicos que lo hacen de forma sistemática y bibliográficamente accesible, son **Dufour & van Mieghem** (1975). Y en su vertiente moderna, está basada, como ya señalé anteriormente, en la desigualdad que acabamos de justificar. Los cambios de fase, si se me permite insistir, son procesos irreversibles siempre y cuando se cumpla $A_v dm < 0$, y son reversibles, si $A_v dm = 0$, siendo ésta la condición de equilibrio químico, en la que tanto la afinidad como los flujos de masa se anulan.

Intentemos desarrollar algunas consecuencias adicionales, partiendo del resultado generalizado de que la afinidad de vaporización no sea nula. Como en este caso el calor de Clausius, dQ' , tampoco se anula, según nuestras definiciones anteriores, *la evaporación y condensación del agua en la atmósfera son procesos irreversibles*. Podríamos terminar nuestra exposición y dar por contestada la pregunta del título. No obstante, hay procesos atmosféricos de una importancia inestimable en teoría que plantean problemas insospechados. A ellos dirigimos nuestra atención en lo que sigue.

Ciclos y transformaciones adiabáticas

Recordemos por qué razón puede variar la entropía de un sistema. Dos son las posibilidades: por un lado, gracias a un intercambio de entropía con el medio circundante, que para un sistema cerrado es igual a dQ/T , y que puede ser positivo o negativo; y por otro lado, aumenta debido a una producción de entropía en su interior, que

hemos expresado aquí como dQ'/T , y que nunca puede ser negativa. La "irreversibilidad" no acarrea nunca la destrucción de entropía (**Prigogine**, 1947). dQ' es el calor no compensado. Para justificar esta denominación, seguiremos a **Dufour & van Mieghem** (1975).

Para todo ciclo, como ya se ha recordado, la integral cerrada de una función de estado se anula:

$$\oint dS = 0.$$

Un ciclo está representado por una curva cerrada en el espacio de los estados termodinámicos, y el punto inicial de una transformación coincide con el punto final. Por lo tanto, para un ciclo, el segundo principio se presenta bajo la forma:

$$-\oint \frac{dQ}{T} = \oint \frac{dQ'}{T} \geq 0. \quad (10)$$

Una parcela de aire que absorbe calor ($dQ > 0$) en la zona tórrida (a la temperatura T^+) suele transportar energía a latitudes polares, donde cede calor ($dQ < 0$), a una temperatura menor T^- . La parcela regresará tarde o temprano a los trópicos, donde originó su ciclo. En su seno ocurren procesos irreversibles (por ejemplo, la absorción y emisión de energía radiante, que son fenómenos netamente irreversibles, como lo demostró **Planck** (1906), en su célebre obra sobre la radiación térmica), y por lo tanto se tiene que

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0.$$

Los calores intercambiados son en promedio climatológico iguales, de modo que podemos concluir que las temperaturas tropicales han de ser mayores que las polares. O viceversa: sabiéndose que la zona tórrida es más caliente que las latitudes polares, una absorción neta tiene que tener lugar en aquélla, y un enfriamiento neto en éstas. Este hecho de la circulación atmosférica nos permite equiparar la atmósfera a una máquina de Carnot, y sobre la base de esta analogía se ha intentado calcular el rendimiento de la circulación atmosférica, el cual es unas diez veces mayor que el que resulta de múltiples mediciones y observaciones empíricas. Esto se debe a los procesos irreversibles en su interior, y al hecho de que hay más de una temperatura atribuible a los focos caliente y frío. En todo caso, hay producción de entropía en los ciclos atmosféricos.

Volviendo a la justificación de la denominación de calor no compensado, quizá la manera más inmediata de

hacerlo es contemplando un ciclo isotérmico. En tal caso, podemos extraer, en la fórmula (9), la temperatura de las integrales, y cancelando queda:

$$-\oint dQ = \oint dQ' > 0.$$

Es decir, el calor absorbido es menor, en valor absoluto, que el calor cedido por el sistema. La diferencia es lo que se llama calor no compensado, ya que al cerrar el ciclo no se compensó la inversión de calor (de hecho, se sobrecompensó). Este argumento plausible parece probar que en un ciclo isotérmico podemos tener producción de entropía a raíz de cambios de fase. Sin embargo, si consideramos un ciclo isotérmico *trivial* (esto es, una curva que no encierra ningún área), el teorema referente a la inversión de la integración de una forma diferencial, como la que hemos desarrollado para el calor, afirma que el calor cedido y el calor absorbido tienen que ser iguales en magnitud. Por lo tanto, tiene lugar la compensación, y el ciclo isotérmico trivial no puede ser irreversible. Luego cualquier cambio de fase en estas circunstancias especiales, es reversible.

Pasemos ahora a examinar lo que puede colegirse para una clase de procesos que figuran en el primer plano de la termodinámica clásica de los procesos atmosféricos, a saber, las transformaciones adiabáticas. Se caracterizan como adiabáticos aquellos procesos en los que en ningún momento tiene lugar ningún intercambio de calor con el medio ambiente: $dQ=0$. Estos procesos constituyen la esencia de la termodinámica meteorológica *clásica*. **Dufour & van Mieghem** (1975) se abstuvieron de considerar las consecuencias deducidas del segundo principio para un ciclo adiabático. Vemos que en este caso, los cambios de fase del agua en la atmósfera sufren una restricción acaso insospechada por los autores de aquella exposición magistral, aunque esa limitación no le resta ningún mérito al esfuerzo y esmero admirables con que lograron organizar tantos cabos sueltos en el ámbito de las investigaciones sobre el comportamiento termodinámico de una parcela de aire húmedo o nuboso. El resto de este artículo está encaminado a fundamentar mi sospecha de que Dufour & van Mieghem, al intentar incorporar la irreversibilidad de los cambios de fase, consiguieron una generalidad en parte especiosa. No afirmo que no se pueda lograr el objetivo de trascender las fronteras de las exposiciones tradicionales. Al final me aventuro a esbozar un posible programa de cómo se podría lograr lo que a mí se me antoja haber quedado incompleto en la exposición de los dos belgas.

Consideremos primero un ciclo adiabático (no necesariamente trivial). Como $dQ=0$, del segundo principio deducimos que

$$0 = \int \frac{dQ'}{T} \geq 0,$$

relación que implica $dQ'=0$. Concluimos que *en un ciclo adiabático no puede producirse entropía*. En términos de la afinidad, $A_\gamma=0$, o sea, los cambios de fase a lo largo de un ciclo de un sistema que no intercambia calor con su entorno, tienen lugar en equilibrio químico; no hay flujos de masa, y la evaporación o condensación neta de agua o vapor tiene lugar de una manera “discreta”, o, en expresión típica de la termodinámica de equilibrio, cuasi estáticamente, de manera “infinitamente lenta”. Esto es lo que siempre se ha supuesto en meteorología, por más que el ascenso de una parcela de aire nuboso dentro de una nube tormentosa, considerado como adiabático, sea impetuoso, algo que va en contra de una sana intuición de los fenómenos atmosféricos. Pero nuestra conclusión les da razón, sin que la hubieran pedido, a los meteorólogos, cuando éstos suponen el aire nuboso como exactamente saturado (en presencia de una superficie plana de agua pura), y emplean la ecuación de Clausius-Clapeyron, que para una presión atmosférica dada representa la presión del vapor de agua saturante en función de la temperatura, curva casi exponencial a lo largo de la cual se anula la afinidad.

Lo que acabamos de establecer se hizo para ciclos adiabáticos. ¿Qué podemos decir de los procesos adiabáticos? Para un proceso (no cerrado), no se cumple que la integral de la diferencial de la entropía se anule. En tal caso, el segundo principio toma la forma analítica:

$$\int_{\gamma} dS = \int_{\gamma} \frac{dQ'}{T} \geq 0,$$

en donde γ simboliza una curva de estados. De aquí no podemos concluir directamente que el calor no compensado sea nulo, y es concebible que al final del proceso la entropía sea mayor que al principio. Analíticamente,

$$\int_{\gamma} dS = S_{final} - S_{inicial} \geq 0.$$

Si invertimos el orden del proceso, que se simboliza como $-\gamma$, tendríamos:

$$\int_{-\gamma} dS = S_{inicial} - S_{final} \geq 0,$$

donde hemos asignado la misma entropía a los mismos puntos, puesto que la entropía es una función de estado. De las dos expresiones anteriores se sigue que $S_{inicial} = S_{final}$, es

decir, que el proceso en cada dirección es isoentrópico: al conservarse la entropía no puede haber producción de la misma, y nuevamente concluimos que *los cambios de fase en una transformación adiabática son reversibles*.

A esta conclusión sólo podemos escapar negando la posibilidad de que se pueda invertir el orden de transformación a la cual deseamos someter una parcela atmosférica, es decir, que la parcela no podría retomar los valores de temperatura, presión y masas de vapor y agua, en sentido inverso. Esta posibilidad, aunque concebible en los procesos naturales, sería un gran obstáculo para la descripción teórica. También dificultaría mucho el empleo de diagramas aerológicos en meteorología. Pero no se puede descartar. Sería consecuencia real del segundo principio, si pudiéramos estar seguros de que la afinidad no se nula en los cambios de fase, y entonces “desandar un camino” en el espacio de fases sería efectivamente posible sólo con una parcela en equilibrio termodinámico.

Hemos demostrado que en los procesos adiabáticos que tienen lugar en la atmósfera –y quien conoce la literatura meteorológica sabe que son los más estudiados–, los cambios de fase adiabáticos son procesos *reversibles* que ocurren en equilibrio químico, sin producción de entropía. Ahora bien, podemos pensar que el tratamiento de **Dufour & van Mieghem** busca el punto de vista más general posible, con el fin de no excluir *ab initio* la posibilidad de que los cambios de fase en la atmósfera, incluyendo las transformaciones adiabáticas, sean realmente irreversibles. En este sentido, las exposiciones tradicionales no ofrecen ninguna posibilidad de generalización. Es claro que si se demuestra empíricamente que los cambios de fase ocurren reversiblemente, la tentativa de Dufour & van Mieghem es superflua. El problema es que no se dispone de tal evidencia, y entonces la única teoría que nos permite dar un paso más allá de las existentes, es la que se basa en la termodinámica de los fenómenos irreversibles. El conato de generalización por parte de Dufour & van Mieghem se basa en la termodinámica de los procesos irreversibles de **Prigogine**, termodinámica que a su vez ya empieza a considerarse como clásica, puesto que en las últimas décadas han surgido nuevas tentativas de generalización, dando lugar a una “termodinámica extendida” (en la que se están luciendo escuelas mejicanas y catalanas). Pero en meteorología no tiene sentido dar el brinco desde una termodinámica efectivamente decimonónica a una de las más recientes extensiones, si no se han explorado previamente las consecuencias que resultan de incluir sencillamente los fenómenos irreversibles, donde antes no se consideraban sino transformaciones reversibles. Por eso es menester tomar en serio la tentativa

de **Dufour & van Mieghem** (1975). Volvamos pues al caso general que ellos contemplan.

Generalización del estado termodinámico

Vimos que según el segundo principio de la termodinámica, la afinidad no se anula *generalmente* si suponemos que en los cambios de fase los flujos de masa por unidad de tiempo, son expresables en función de las variables de estado. Vimos también que se anulan en los ciclos isotérmicos triviales y en los procesos adiabáticos. En circunstancias más generales, a temperatura y presión constantes, sigue en pie la desigualdad

$$A_v dm \leq 0$$

Aunque la observación empírica indica que en la fusión del hielo y la ebullición, los calores entregados isobárica e isotérmicamente al sistema, reaparecen en las transformaciones inversas, teóricamente no podemos excluir la posibilidad de una producción de entropía, cuando tales transformaciones ocurren en condiciones naturales. En meteorología son pocos los procesos a un tiempo isobáricos e isotérmicos, en los que pudieran darse cambios de fase (acaso el único sea el derretimiento, o formación, del hielo). Por ejemplo, la formación de rocío o escarcha va acompañada de cambios de temperatura, es isobárica pero no isotérmica. Para estos procesos nuestros razonamientos anteriores no permiten concluir que sean reversibles. Bien pueden ser irreversibles en el sentido de que la afinidad no desaparece.

Pero más que contentarse con la comprobación de que el esquema de **Dufour & van Mieghem** permite encontrar procesos en los que no se anula la afinidad, deberíamos preguntarnos si no es posible considerar los cambios de fase como procesos intrínsecamente irreversibles en circunstancias naturales, independientemente de condiciones adicionales. Vimos al principio del artículo que un sistema adiabático, compuesto por dos compartimentos a temperaturas diferentes, produce entropía hasta que se igualan las temperaturas. En el enfoque de Dufour & van Mieghem, se debería producir entropía mientras no se igualen los potenciales químicos. Decir que se igualan (en un proceso adiabático, para el cual nos hemos visto obligados a anular las diferencias de potenciales químicos) instantáneamente, es como decir que las temperaturas en el ejemplo aducido hacen un tanto. Puede ocurrir, pero al final siempre hay aumento de entropía. Imaginemos el caso análogo a este. Una parcela de aire húmedo con vapor puro, sin ninguna clase de impurezas (ni siquiera iones), tiene una humedad relativa del 110%. Se sabe por

los experimentos de **Aitken** (1923), con aire húmedo puro, que no tiene lugar la condensación a la saturación del vapor de agua en presencia de agua pura y superficie plana (para obviar los efectos de curvatura), que corresponde a una humedad relativa del 100%. Si introducimos una pequeña cantidad de agua líquida en un platillo, podemos considerar el sistema como adiabático (de hecho estamos operando con un sistema abierto, capaz de intercambiar masa, con la cual también entra una despreciable cantidad de entalpía). ¿Qué ocurrirá? Esperamos que el vapor excedente se condense, y que la humedad relativa disminuya hasta el 100%. Pero al principio de ese proceso de condensación, se tenía una afinidad negativa (potencial químico del vapor mayor que el del agua líquida), y un flujo de masa $dm/dt > 0$, con una producción de entropía según

$$A_v \frac{dm}{dt} \leq 0,$$

lo cual refleja un proceso irreversible.

Sin entrar a investigar posibles casos adicionales, en donde la afinidad no se anule y se pueda dar un cambio de fase irreversible tal que la última desigualdad se cumpla, vamos a investigar la posibilidad teórica de ensanchar formalmente el marco anterior.

Con el fin de incorporar un elemento que refleje la irreversibilidad posible de los cambios de fase atmosféricos, nos preguntamos si no es posible hacer depender la entropía de un indicador de la “irreversibilidad”, como la afinidad, cuya anulación corresponde al equilibrio (condición de “reversibilidad”). Si designamos por S_{ne} a la entropía de no equilibrio, podemos, en primera aproximación, suponer la siguiente relación lineal respecto de la afinidad:

$$S_{ne}(T, p, m, A_v) = S(T, p, m) + \Sigma(T, p, m) A_v(T, p, m)$$

En la tercera sección vimos que para que A_v no se anule teóricamente, ha de ser función del estado. En este sentido la entropía de no equilibrio también es función de estado, siéndolo también la producción de entropía. Entonces podemos repetir el argumento esgrimido anteriormente en el contexto de una transformación adiabática, a saber: si es cierto que en una transformación adiabática una parcela que pasa del estado $P = (T, p, m, A_v)$ al estado $P' = (T', p', m', A_v')$ lo hace bajo producción de entropía, entonces $S_{ne}(P') > S_{ne}(P)$. Pero si otra parcela está experimentando el proceso inverso (imposible excluir este caso

en la atmósfera), al final de la transformación también debería tener una entropía mayor: $S_{ne}(P) > S_{ne}(P')$. Las entropías de los puntos P y P' tienen valores independientes del tiempo, son siempre iguales, ya que la entropía es una función de estado. La entropía en un estado dado es la misma, sea punto terminal o inicial de un proceso. Luego no puede haber producción.

La única forma de escapar al círculo vicioso que me parece ser el problema conceptual en la exposición de **Dufour & van Mieghem**, es introducir un elemento verdaderamente dinámico, dependiente del tiempo. La opción más inmediata, es incluir, en la lista de variables que definen el estado (prescindo de consideraciones sutiles sobre una distinción entre estado y “sitio”, como lo hace **Astarita** (1989) en un intento por aclarar la diferencia entre una termostática y una verdadera termodinámica) a la tasa de cambio del grado de avance, dm/dt . El estado quedaría definido por las variables $(T, p, m, dm/dt)$. Las funciones de estado, en particular la entropía, el volumen y la entalpía libre serían funciones de esas cuatro variables. Procediendo entonces como antes, se puede demostrar que la entalpía libre no puede depender de la nueva variable, y que, fuera de las relaciones que ya se obtuvieron entre las derivadas parciales de G y la entropía y el volumen, la afinidad se anula idénticamente, lo que no representa ningún progreso.

Otra posibilidad es indagar si la velocidad de ascenso de una parcela no podría influir en la irreversibilidad, algo que tenderíamos a sospechar intuitivamente. Cambios rápidos de la presión, debidos a velocidades verticales más o menos grandes, acarrear cambios bruscos del volumen y la temperatura, y éstos podrían reflejarse en la intensidad con que tienen lugar los cambios de fase. En tal caso buscaríamos expresar la tasa de cambio dm/dt como una función del estado, definido ahora por las cuatro variables $(T, p, m, dp/dt)$. Tratemos, pues, de examinar este caso más detenidamente.

La desigualdad (6) toma ahora la forma:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} + S \right) T + \left(\frac{\partial G}{\partial p} - V \right) p + \frac{\partial G}{\partial m} m + \frac{\partial G}{\partial p} p \leq 0.$$

Fijando el estado y la tasa de calentamiento dT/dt en un momento dado, fijamos el valor de todos los términos excepto el último. Para evitar una infracción del segundo principio, la libertad que la nueva variable parece permitir, no puede extenderse a la entalpía libre, que no puede depender de dp/dt . Por consiguiente, el último término en la desigualdad anterior no subsiste. Fijando nueva-

mente el estado, en la desigualdad restante ningún término puede variar, salvo el primero. Repitiendo el argumento anterior, inferimos que

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S.$$

Como G no depende de dp/dt , la entropía tampoco puede ser función de esa tasa. La desigualdad anterior se reduce a

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} - V\right)\dot{p} + \frac{\partial G}{\partial m} \dot{m} \leq 0. \quad (12)$$

Si repetimos una vez más el argumento anterior, fijando el estado en un momento dado, no podemos deducir de aquí una restricción adicional de nuestras funciones de estado, puesto que con el estado fijaríamos ambos términos (en el instante dado). Veamos a título de ejemplo, qué se puede concluir, al restringirnos a ciertas formas particulares de la tasa de cambio de la masa; una posibilidad sería suponer, en primera aproximación, una dependencia lineal de la nueva variable de estado, dp/dt , a saber:

$$\dot{m} = f(T, p, m) + \wp(T, p, m)\dot{p}.$$

La desigualdad (12) toma entonces la forma:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} - V - A_v \wp\right)\dot{p} - A_v f \leq 0,$$

en donde hemos aprovechado la definición de la afinidad. Fijando el estado original (T, p, m) , fijamos el valor del último término, y con respecto al primero podemos concluir:

$$\dot{p} > 0 \Rightarrow \frac{\partial G}{\partial p} - V - \wp A_v < 0$$

$$\dot{p} < 0 \Rightarrow \frac{\partial G}{\partial p} - V - \wp A_v > 0.$$

Si admitimos que las funciones son continuas, de estas desigualdades se obtiene también la derivada de la entalpía libre en el caso particular en que la presión sea constante:

$$\dot{p} = 0 \Rightarrow \frac{\partial G}{\partial p} = V + \wp A_v.$$

En esta situación más general, la entalpía libre deja de ser un potencial para el volumen, incluso en el caso "estático", cuando $dp/dt = 0$. Quizá sea este un precio demasiado alto en aras de una generalización, por lo que vale la

pena examinar un caso aún más especial: $\wp = 0$. Veamos si este caso, quizá la generalización más sencilla en el presente contexto, permite procesos adiabáticos con producción real de entropía.

Las últimas relaciones, aplicadas al caso particular en que dm/dt no depende de la tasa de cambio de la presión, pueden representarse cualitativamente, como lo muestra la gráfica adjunta. Al no ser la entalpía libre función del cambio de presión en el tiempo, es el volumen el que depende de \dot{p} . Sólo cuando sea cero esta tasa, puede representarse el volumen por una relación como la ley de Boyle-Mariotte. Simplificaremos una vez más, suponiendo que la dependencia del volumen de la variable adicional sea lineal:

$$V(T, p, m, \dot{p}) = V_{eq}(T, p, m) + \pi_p(T, p, m)\dot{p}.$$

La desigualdad derivada del segundo principio se reduce finalmente a la desigualdad que ya habíamos obtenido en el marco clásico, es decir, a $A_v \dot{m} \geq 0$.

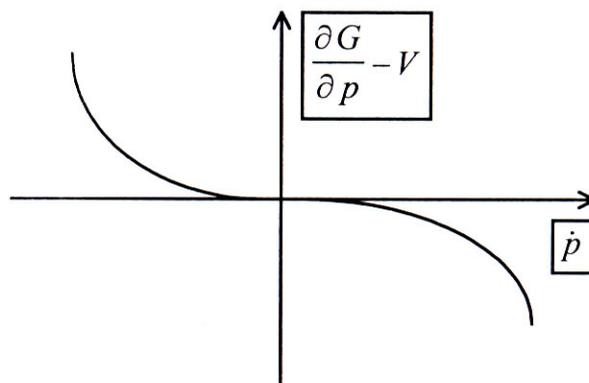


Figura. $[\partial G/\partial p - V]$ en función de \dot{p}

La posibilidad de incluir un elemento dinámico en la teoría termodinámica clásica, tiene implicaciones interesantes. Primero, la forma del incremento de calor cambia:

$$dQ = dH - Vdp = dH - V_{eq}dp - \pi_p \dot{p}dp$$

Esta forma deja de ser una forma diferencial en el espacio original, definido por las variables (T, p, m) . (En el espacio extendido, que incluye a \dot{p} , vuelve a ser una forma diferencial). Este hecho significa que desde la óptica del espacio tradicional,

$$\int_{\gamma'} dQ \neq - \int_{\gamma} dQ.$$

Esto se debe a que para una representación paramétrica determinada de la curva γ , la contribución de la integral

$$\int_{t_1}^{t_2} \pi_p \dot{p}^2 dt \text{ es siempre positiva, independientemente de si}$$

la transformación es directa (a lo largo de γ) o inversa (a lo largo de $-\gamma$). Para justificar esta afirmación basta repetir el razonamiento basado en la desigualdad (12), en la que se reemplaza la forma aproximada del volumen, para inferir

que $\pi_p > 0$. Para $\dot{p} = 0$ (proceso isobárico), obtenemos la forma original del incremento de calor dQ . El término corresponde a una *producción de calor*, que correspondería al calor no compensado de Clausius, tanto mayor cuanto mayor sea la tasa de cambio de la presión. Desde esta perspectiva más general, podemos entender el sentido de las palabras que aparecen en un sinnúmero de textos sobre termodinámica clásica, en las que se habla liberalmente de “procesos infinitamente lentos”, sentido que siempre he tenido por imposible de entender, si no es desde este punto de vista, más elevado, y el cual ofrece la siguiente interpretación de dichos procesos: “infinitamente lento” puede tomarse aquí como equivalente a $\dot{p} = 0$, en la práctica, a tasas tan pequeñas que la producción de calor resulta despreciable, puesto que la integral cuadrática, mientras que la duración del proceso es linealmente proporcional al tiempo.

¿Qué implicaciones tiene esto para la entropía y su variación? Ya se dedujo que la entropía no puede depender directamente de \dot{p} . Su diferencial es entonces la misma que en la situación original:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial p} dp + \frac{\partial S}{\partial m} dm.$$

Al mismo tiempo, del segundo principio en su forma general, se obtiene

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T} = \frac{C_p}{T} dT + \frac{\partial H / \partial p - V_{eq} - \pi_p \dot{p}}{T} dp - \frac{L_v + A_v}{T} dm.$$

Comparando coeficientes, inferimos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial T} &= \frac{C_p}{T} \\ \frac{\partial S}{\partial p} &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial p} - V_{eq} - \pi_p \dot{p} \right) \\ \frac{\partial S}{\partial m} &= - \frac{L_v + A_v}{T} = s_w - s_v \end{aligned}$$

Me permito llamar la atención sobre el elemento nuevo que nos brinda la posibilidad de romper las cadenas de la termodinámica tradicional: la derivada de la entropía con respecto a la presión depende ahora de una tasa, de la *velocidad de un proceso*. Para ilustrar este aspecto, supongamos un proceso isotérmico ($dT=0$), y consideremos una transformación en el espacio generado por (p, m, S) . En ese espacio la pendiente de la superficie $S(p, m)$ en dirección p (sin cambios de fase), es variable según el valor de \dot{p} . Luego la superficie fluctúa, y en lugar de lo que nos garantizan los teoremas del análisis de las formas diferenciales lineales, tenemos

$$\oint dS \neq 0.$$

Obviamente esta conclusión se extiende al caso no isotérmico. Por lo tanto, para un ciclo adiabático, el segundo principio se escribe como

$$\oint dS = \oint \frac{dQ'}{T} \geq 0,$$

y de aquí ya no podemos concluir, como antes, que la afinidad ha de ser nula en tales ciclos. De esta manera obtenemos una extensión de la teoría, en la que se pueden considerar todos los cambios de fase, incluso los adiabáticos, como procesos irreversibles.

No perseguiremos el programa de extraer todas las implicaciones posibles de una teoría constitutiva en la que se añade una tasa de cambio temporal al conjunto de variables independientes del sistema. Tampoco examinaremos si es factible esa forma de proceder, ni la evidencia empírica en pro o en contra, puesto que la intención es sólo comprobar si los cambios de fase son procesos irreversibles, en términos generales, como lo postula la escuela belga de termodinámica. Lo interesante de este enfoque es que la respuesta *teórica* depende del conjunto de supuestos constitutivos, los cuales son válidos para una clase de sustancias, mas no para todas las materias posibles en el universo.

En particular, podemos concluir que el tratado de Dufour & van Mieghem ofrece en su parte fundamental una generalidad especiosa, puesto que las relaciones constitutivas que de hecho se utilizan en las partes restantes, son demasiado especiales para poder incorporar el comportamiento posiblemente irreversible de los cambios de fase. Por otro lado, también podemos concluir que la teoría de **Dufour & van Mieghem** (1975) contiene un poten-

cial de una fertilidad insospechada hasta ahora, y que valdría la pena explorar.

Reconocimientos

Trabajo realizado dentro del marco del Grupo de Investigaciones en Meteorología-U.N., que cuenta con el apoyo financiero de COLCIENCIAS y el BID, contratos COLCIENCIAS-U.N. No. 391/1999 y 364/2000. Forma parte de los resultados del Proyecto de Investigación apoyado por COLCIENCIAS y el BID "Proyecciones climáticas e impactos socioeconómicos del cambio climático en Colombia", contrato COLCIENCIAS-U.N. No. 321-98.

Referencias bibliográficas

- Aitken, J.** 1923. *Collected Scientific Papers. (On Dust, Fogs, and Clouds.)* Cambridge University Press, Cambridge, pp. 34-74.
- Andrews, D.G.** 2000. *An Introduction to Atmospheric Physics.* Cambridge University Press, Cambridge, 229 pp.
- Astarita, G.** 1989. *Thermodynamics. An Advanced Textbook for Chemical Engineers.* Plenum, Nueva York, 444 pp.
- Bohren, C.F. & B.A. Albrecht,** 1998. *Atmospheric Thermodynamics.* Oxford University Press, New York, 402 pp.
- Callen, H.** 1985. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics. (2.ª edición.)* Wiley, Nueva York, 493 pp.
- Callies, U. & F. Herbert,** 1988. Radiative processes and nonequilibrium thermodynamics. *J. Appl. Math. Phys.*, **39**: 242-266.
- Curry, J.A. & P. Webster,** 1999. *Thermodynamics of Atmospheres and Oceans.* Academic Press, San Diego, 467 pp.
- De Groot, S.R.,** 1968. *Termodinámica de los procesos irreversibles.* Editorial Alhambra, S.A., Madrid, 268 pp.
- Dufour, L. & R. Defay,** 1963. *Thermodynamics of Clouds.* Academic Press, New York, 255 pp.
- Dufour, L. & J. van Mieghem,** 1975. *Thermodynamique de l'atmosphère.* Institut Royal Météorologique de Belgique, J. Duculot, Gembloux, Bélgica, 278 pp.
- _____ 1976. *The Ceaseless Wind. An Introduction to the Theory of Atmospheric Motion.* McGraw-Hill, Nueva York, 579 pp.
- Fleming, W.** 1977. *Functions of Several Variables.* Springer-Verlag, Nueva York, 411 pp.
- Fuchs, H.U.** 1996. *The Dynamics of Heat.* Springer-Verlag, Nueva York, 713 pp.
- Iribarne, J.V.** 1964. *Termodinámica de la atmósfera.* Editorial Universitaria de Buenos Aires, Argentina, 231 pp.
- _____ & **W.L. Godson,** 1981. *Atmospheric Thermodynamics. (2a ed.)* D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holanda, 259 pp.
- Iribarne, J.V. & W.L. Godson,** 1994. *Termodinámica de la atmósfera. (Traducción de la segunda edición en inglés.)* Ministerio del Medio Ambiente, Dirección General del Instituto de Meteorología, Madrid, 1996.
- Jansá Guardiola, J.M.** 1959. *Termodinámica de la atmósfera. Tratado de meteorología teórica, tomo I. Servicio Meteorológico Nacional, Madrid, 271 pp.*
- Kondepudi, D. & I. Prigogine,** 1998. *Modern Thermodynamics.* Wiley & Sons, Chichester, 486 pp.
- Morán Samaniego, F.M.** 1944 (edición facsímil, 1984). *Apuntes de termodinámica de la atmósfera.* Instituto Nacional de Meteorología, G. Jomagar, Móstoles, Madrid, 344 pp.
- Planck, M.** 1906. *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung.* J.A. Barth, Leipzig, 222 pp. (Facsímil incluido en *The Theory of Heat Radiation*, junto con una introducción de A.A. Needell, y la traducción al inglés de la 2ª edición, de 1913, por M. Masius, 1916, American Institute of Physics, 1989, Thomas Publishers, 470 pp.)
- Pelkowski, J.** 1997. Entropy Production in a Radiating Layer Near Equilibrium: Assaying its Variational Properties. *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, **22**, 48-74.
- Prigogine, I.** 1947. *Étude thermodynamique des phénomènes irréversibles.* Dunod, París, Desoer, Liège, 143 pp.
- Salby, M.L.** 1996. *Fundamentals of Atmospheric Physics.* Academic Press, San Diego, 627 pp.
- Truesdell, C.,** 1980. *The Tragicomical History of Thermodynamics.* Springer-Verlag, Nueva York, 372 pp.
- Van Mieghem, J.** 1951. *Application of the Thermodynamics of Open Systems to Meteorology.* En: *Compendium of Meteorology*, T. F. Malone, editor, American Meteorological Society, Boston, Massachusetts, pp 531-538.
- Wegener, A.** 1911. *Thermodynamik der Atmosphäre.* J.A. Barth, Leipzig, 331 pp.