



NATURALIS

BOLETÍN DE LA COORDINACIÓN DE FÍSICA Y QUÍMICA

No. 28

marzo de 2018

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS



Contenido

1 ¿Qué es la entropía?

Rigel Gámez Leal

5 Las series espectrales del hidrógeno

Alfredo Velásquez Márquez

¿Qué es la entropía?

En la formación del ingeniero, especialmente en las Ciencias Básicas, resulta de suma importancia el estudio de la energía y sus transformaciones asociadas. El profesional de la Ingeniería dedicará su actividad a la satisfacción de necesidades humanas a partir de los recursos naturales disponibles; para lograrlo, se apoya en las transformaciones de la energía por lo que es fundamental considerar que ésta se conserva, de ahí que sea sumamente importante tener claro su concepto, así como el principio de conservación de la misma (Véase el No. 21 de este boletín).

Sin embargo, en la ingeniería no sólo basta con saber que ésta se conserva, también es importante conocer las restricciones que impone la naturaleza en sus transformaciones

asociadas. Por ello, además de comprender el concepto de energía, también es útil el de entropía, el cual no es sencillo, pero está muy ligado a lo que se conoce como la Segunda Ley de la Termodinámica y permitirá al ingeniero cuantificar las irreversibilidades; es decir, las causas que hacen que un proceso, en cualquier instante, no pueda regresar a su estado inicial sin que haya cambios en el sistema ni en el medio ambiente en el que interactúa (véase figura 1).

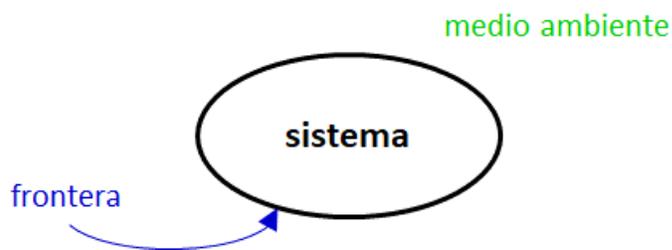


Figura 1

Sabemos que existen diferentes tipos de energía y que ésta recibe diferentes nombres dependiendo de cómo se manifiesta. Para modificar la energía de un sistema, es necesario que haya transferencia de ella a través de sus fronteras, tal como se ilustra en la figura 2.

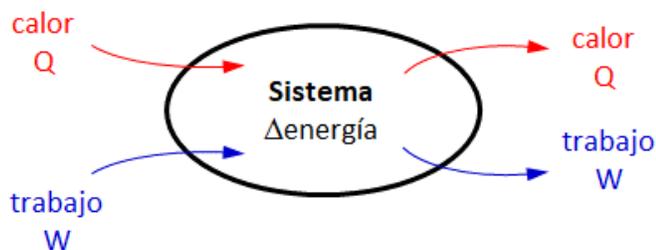


Figura 2

En un sistema termodinámico cerrado la masa es constante, no hay entrada ni salida de masa; por lo tanto, sólo habrá dos formas de energía que cruzan la frontera: calor y trabajo.

El calor es una energía en tránsito que, por cierto, no es una propiedad aunque la experiencia nos indique lo contrario: podríamos explicar que un cuerpo está “caliente” porque tiene mucho calor en su interior y cuando lo ponemos en contacto con uno “frío” hay una transferencia de esta energía. Hoy día los científicos e ingenieros sabemos que ni el calor, ni el trabajo son propiedades sino manifestaciones de energía que cruzan la frontera del sistema, de ahí que se les pueda clasificar a ambas como energía en tránsito.

En particular, el calor es una energía en tránsito que se manifiesta cuando hay diferencia de temperaturas. Sabemos que si tengo una taza con café muy caliente y la dejo en mi escritorio, al cabo de un rato estarán a la misma temperatura la habitación y el café. La experiencia nos dice que dicha bebida disminuye su temperatura y el aire que la rodea aumenta su temperatura (ligeramente por la diferencia tan grande de masas) hasta que se llega a un equilibrio térmico; es decir, los dos sistemas llegan al mismo valor de esa propiedad. La misma experiencia nos confirma que dicha transferencia va del café hacia el aire y nunca al revés. Aquí valdría la pena detenerse un poco y asegurar que si sucediera lo contrario, es decir, que el aire cediera energía en forma de calor al café, logrando que la temperatura de este último aumente, la energía se conservaría por lo que no estaría violando el principio de conservación de la misma, ¡pero esto nunca sucede! Podemos afirmar entonces, que en la naturaleza, los flujos energéticos tienen una dirección establecida.

Pero pongamos otro ejemplo menos trivial, tal vez un café caliente que se enfría no tenga mucho interés para el lector. Supongamos una máquina térmica, como la que se muestra en la figura 3, que extrae calor de un depósito de temperatura alta ($Q_{\text{suministrado}}$) y lo convierte en trabajo (W_{neto}). Sabemos que siempre existirá un flujo energético de calor “residual” (Q_{cedido}); es

decir, no podemos convertir todo el calor suministrado en trabajo. Si esto se pudiera lograr, entonces estaríamos hablando de una máquina que tiene una eficiencia del cien por ciento. Observe también que si el calor residual es cero, la máquina cumple con la conservación de la energía, pero la naturaleza impone como restricción que esto no sucede nunca.

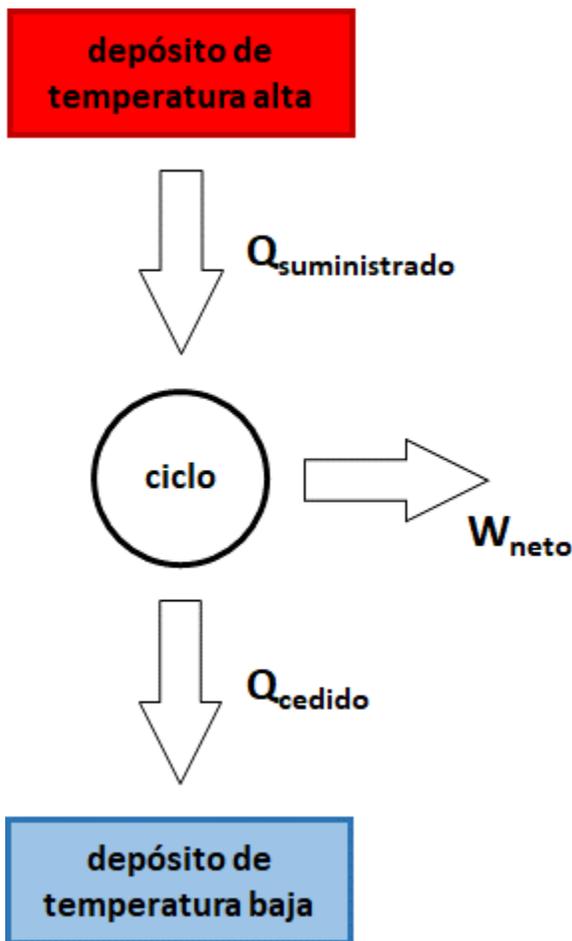


Figura 3

Si bien calor y trabajo son dos tipos de energía en tránsito y una puede convertirse en la otra, mientras se conserve, resulta que el calor está asociado a una manifestación de energía más

desordenada; por esta razón en la máquina térmica siempre tenemos calor residual y no trabajo residual.

¿Y qué factores hacen que esta energía residual se presente? De entrada, podríamos pensar en la fricción. Supongamos un émbolo que se mueve dentro de un cilindro, es fácilmente entendible que el efecto de fricción va a hacer que haya un calor disipado que no podemos convertir en trabajo. Podemos entonces hablar de una especie de energía que se va degradando; es decir, la energía se conserva, pero en cualquier proceso habrá siempre una transformación de energía de menor "calidad" o degradada. Si el calor está asociado a una energía más desordenada y si en cualquier proceso siempre estará presente, podemos asegurar entonces que en el universo siempre se tendrá una tendencia a cierto desorden.

¿Podemos cuantificar este desorden en el universo? ¿Hay algún indicador que nos permita saber qué tan alejados estamos de un proceso ideal en uno real? La respuesta es afirmativa. Dicha cantidad física se conoce como entropía (S) y por lo mencionado, está asociada a la energía "desordenada" o "residual"; podemos decir que esta propiedad es una medida del desorden molecular o aleatoriedad de un sistema.

En un proceso termodinámico cualquiera es irrelevante el valor o nivel de energía que tiene la sustancia en un momento dado. Con base en la figura 1, podemos asegurar que cuando hay energía en tránsito presente, hay un cambio en la energía del sistema (ΔE). En otras palabras, no es necesario saber el valor energético de la sustancia (E), lo realmente útil es saber cuánto varió ésta (ΔE) debido a una cantidad añadida o retirada del sistema.

De la misma manera, para la entropía, podemos asignarle un valor arbitrario. Lo importante es que cuando hay una interacción térmica hay también un cambio en el valor de ella (ΔS); sólo que aquí surge una problemática adicional: debido a que el calor asociado al cambio de entropía se debe a una diferencia de temperaturas; para poder evaluar el cambio de entropía asociado a cada cantidad de energía en forma de calor es necesario mantener la temperatura constante. Esto obliga a que la variación de entropía se haga en forma infinitamente pequeña (dS) y la cantidad de calor también (δQ) para un valor de temperatura constante (T).

Lo anterior se puede escribir como:

$$\text{Variación de entropía} = \frac{\text{cantidad de calor (energía desordenada)}}{\text{temperatura}},$$

es decir, en forma más elegante:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Con base en lo anterior, es claro que las unidades de la entropía en el Sistema Internacional, son: joule/kelvin (J/K).

Si el calor es una energía residual, desordenada o degradada, entonces la variación de entropía está asociada a este tipo de energía. Por ello podemos afirmar que la entropía es una medida del desorden que se genera a partir de cualquier proceso efectuado y que las causas de irreversibilidad, como la fricción, siempre ocasionan que la entropía aumente.

Resulta interesante también afirmar que si esta energía residual nunca podrá ser cero, entonces la entropía del universo siempre estará aumentando.

Así, si la energía en el universo siempre se conserva, podemos escribir

$$\Delta E_{universo} = 0$$

Y si la entropía siempre aumenta:

$$\Delta S_{universo} > 0$$

Podríamos concluir diciendo, que dado que en la naturaleza la energía no se puede generar de la nada ni se puede destruir o desaparecer, la

energía que nos da, nos la quita. Parecería que ¡el universo es algo egoísta!

En cambio, en el caso de la entropía, sí podemos afirmar que siempre se genera. ¡Parece que el universo es generoso y no tan egoísta como habíamos pensado!

Referencias

1.- Cengel, Y. y Boles, M. Termodinámica. McGraw Hill. México, séptima edición, 2012.

2.- García-Colín, L. De la máquina de vapor al cero absoluto (calor y entropía). Fondo de Cultura económica. México, 2003.

3.- Krichevski, I. R., y Petrianov, I. V. Termodinámica para muchos. Editorial MIR. Moscú, 1980.

Rigel Gámez Leal

ing_galeri@yahoo.com.mx

Profesor de Carrera de la Facultad de Ingeniería de la UNAM

Las series espectrales del hidrógeno

Isaac Newton (1643-1727), realizó grandes contribuciones y descubrimientos en varios ámbitos de la ciencia y uno de ellos lo hizo en 1666, dentro de una habitación oscura, donde hizo pasar un fino haz de luz solar a través de un prisma, provocando la descomposición del haz de luz en haces de diferentes colores (los colores del arcoíris), a este fenómeno lo denominó espectro, de la palabra latina “*spectrum*”. Este descubrimiento, fue poco estudiado, hasta que en 1802 W. H. Wollaston (1776-1828), se percató de que el espectro de la luz solar contenía cuatro líneas oscuras, las cuales fueron confirmadas por observaciones muy precisas y detalladas realizadas en 1814 por J. Fraunhofer (1787-1826), el cual publicó sus resultados donde establecía que el espectro de la luz solar

no contenía solo 4 líneas oscuras, sino ¡más de 550 líneas oscuras!

Esas misteriosas líneas oscuras dieron pie a muchas interpretaciones; sin embargo, en 1859, Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887) y Robert Wilhem Bunsen (1811-1899) publicaron los resultados de sus investigaciones, demostrando que la luz emitida por gases y átomos, cuando se hace pasar a través de un prisma, se descompone en líneas brillantes características para cada elemento. A esas líneas se les denomina espectros de emisión y se puede decir, que son como la huella digital de los átomos de los diferentes elementos; es decir, cada elemento tiene su espectro característico y no es igual al de ningún otro elemento.

Lo anterior, permitió relacionar las líneas oscuras del espectro solar, con las líneas brillantes de diferentes elementos, encontrándose que el sol contenía elementos como el hidrógeno, helio, hierro, etc. Esto quería decir, que los átomos de los diferentes elementos solo absorben o emiten ciertas líneas características, teniéndose patrones específicos para cada elemento, a los que se les llama espectros de emisión o espectros de absorción, según sea el caso. Por ejemplo, cuando se hace pasar luz blanca a través de un prisma se obtiene el denominado espectro continuo de emisión, que se muestra en la figura 1 siguiente:



Fig. 1. Espectro continuo de emisión

Pero, cuando se hace pasar luz blanca a través de un tubo que contiene hidrógeno gaseoso y posteriormente se hace que dicha luz atraviese un prisma, se obtiene el denominado espectro de absorción, que se muestra en la figura 2, donde no aparecen las líneas absorbidas por los átomos de hidrógeno siguiente:



Fig. 2. Espectro de absorción

Finalmente, si la luz proveniente de una lámpara de hidrógeno, se hace pasar a través de un

prisma, se obtiene el denominado espectro de emisión, que se muestra en la figura 3, donde solo aparecen las líneas emitidas por los átomos de hidrógeno.



Fig. 3. Espectro discontinuo de emisión

Adicionalmente a lo anterior, si se considera que la luz son ondas electromagnéticas, dichas ondas poseen forzosamente una frecuencia y una longitud de onda, además se mueven a una velocidad constante, llamada rapidez de la luz. Por lo anterior, la luz blanca que se descompone (se difracta) al pasar a través de un prisma, no es otra cosa que una mezcla de ondas de diferente longitud de onda, que al pasar a través del prisma, se “ordenan” desde las de mayor longitud de onda, hasta las de menor longitud de onda, debido a que unas se desvían más que otras, como se muestra a continuación en la figura 4.

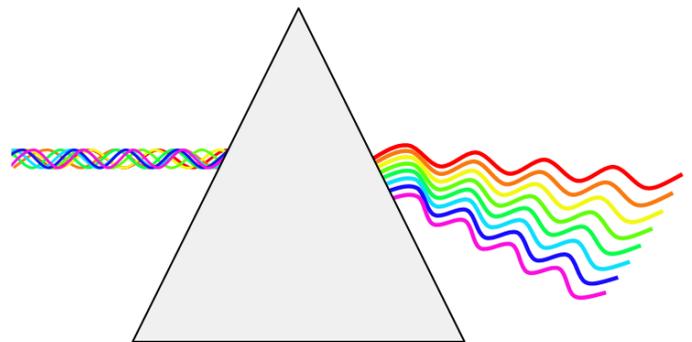


Fig. 4. Difracción de la luz al pasar a través de un prisma.

Esto quiere decir, que las líneas de emisión o absorción de los átomos de los diferentes elementos, son ondas electromagnéticas que tienen asociada una longitud de onda y una frecuencia. En el caso del átomo de hidrógeno, las longitudes de onda asociadas a cuatro de las líneas de su espectro son las siguientes:

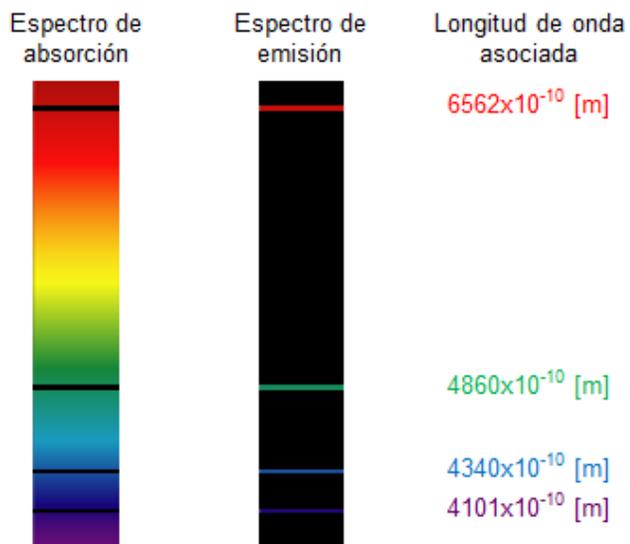


Fig. 5. Líneas de absorción y emisión del hidrógeno con sus longitudes de onda asociadas.

Cabe mencionar, que el descubrimiento de las líneas de emisión de los diferentes elementos se dio a lo largo de varios años, de tal forma, que para finales de 1884 ya se contaba con una gran cantidad de datos espectroscópicos, que permitían establecer los espectros característicos de varios elementos, inclusive se sabía que los átomos absorbían o emitían líneas, en regiones más allá del color violeta y del color rojo; es decir, fuera de la zona visible del espectro. También se sabía, que en el espectro del hidrógeno se tenían cuatro líneas en la zona

visible, y otras cinco en la zona de los rayos ultravioleta cercanos a la zona visible, por lo cual no eran detectables a simple vista.

En 1885, Johann Jakob Balmer (1825-1898) logró relacionar matemáticamente los valores de las longitudes de onda de las 4 líneas de emisión del átomo de hidrógeno en la zona visible (ver figura 5), mediante la expresión siguiente, que actualmente se conoce como ecuación de Balmer:

$$\lambda = \frac{h \cdot m^2}{m^2 - 2^2}$$

Donde, λ es la longitud de onda en metros, $h = 3645 \times 10^{-10}$ en metros y m es un entero mayor o igual a 3; no obstante, actualmente se escribe de la forma siguiente:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Donde, λ es la longitud de onda en metros, $R = 1.09739369 \times 10^7 \text{ [m}^{-1}\text{]}$ y n es un entero mayor o igual a 3. Con esa ecuación, Balmer pudo determinar el valor de la longitud de onda de las 5 líneas del hidrógeno en la zona ultravioleta, coincidiendo sus resultados con los datos experimentales casi de forma exacta, lo cual resultó sorprendente, ya que la ecuación se había obtenido de forma empírica. Por otra parte, dicha ecuación solo era aplicable a las líneas conocidas del hidrógeno; por ello, cuando Balmer presentó su ecuación, modestamente

sugirió, que probablemente era un caso particular de alguna expresión más general, que podría aplicarse a las líneas de emisión o absorción de todos los elementos.

Por lo anterior, Johannes Robert Rydberg (1854-1919), se dio a la búsqueda de dicha expresión, obteniendo en 1889 una ecuación que permite relacionar y determinar los valores de las longitudes de onda de las líneas espectrales del hidrógeno conocidas hasta ese momento y permite predecir las longitudes de otras líneas en diferentes regiones del espectro electromagnético. Dicha ecuación es la siguiente:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Donde, λ es la longitud de onda en metros, R_H es una constante, actualmente llamada constante de Rydberg, cuyo valor es $1.0973758306 \times 10^7 [m^{-1}]$, n_1 y n_2 son números enteros y positivos; tales que, siempre $n_1 < n_2$. En dicha expresión, cuando $n_1 = 2$ se obtiene ¡la ecuación de Balmer!

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \xrightarrow{n_1=2} \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Cuando $n_2 = 3, 4, 5, 6, \dots$ se obtiene un conjunto de líneas, a las cuales se les conocen actualmente como las líneas de la serie de Balmer.

Con el paso de los años se fueron detectando las líneas de emisión predichas con la ecuación de Rydberg y se les dieron los nombres correspondientes a los apellidos de los científicos que las detectaron por primera vez, con excepción de la serie de Balmer.

Ecuación de Rydberg

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Nombre	n_1	n_2	Detección
Serie de Lyman	1	2, 3, 4, 5, ...	En 1916, por Theodore Lyman en la zona del ultravioleta
Serie de Balmer	2	3, 4, 5, 6, ...	En 1802, por William Hyde Wollaston, en la zona visible.
Serie de Paschen	3	4, 5, 6, 7, ...	En 1908, por Friedrich Paschen, en la zona de los rayos infrarrojos.
Serie de Brackett	4	5, 6, 7, 8, ...	En 1922, por Frederick Sumner Brackett, en la zona de los rayos infrarrojos.
Serie de Pfund	5	6, 7, 8, 9, ...	En 1924, por Herman Pfund, en la zona de los rayos infrarrojos.
Serie de Humphreys	6	7, 8, 9, 10, ...	En 1953, Curtis Judson Humphreys, en la zona de los rayos infrarrojos.

Actualmente, se sabe que el espectro de emisión del átomo de hidrógeno tiene una gran cantidad de líneas, como se muestra en la figura 6, donde las líneas en el ultravioleta y en el infrarrojo se ponen de color blanco.

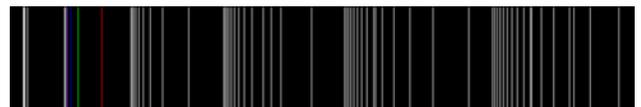


Fig. 6. Espectro del hidrógeno.

Hasta aquí, se puede concluir que se tiene un amplio conocimiento sobre las líneas espectrales del hidrógeno; sin embargo, una pregunta que surgió, incluso desde los primeros descubrimientos de las líneas de absorción y emisión de los diferentes elementos, fue, [¿por qué los átomos de los diferentes elementos solo absorben o emiten ondas electromagnéticas de determinadas longitudes de onda?](#)

La respuesta a esa pregunta y a muchas otras, concernientes a la naturaleza de la materia, se obtuvieron de la teoría atómica de Bohr, enunciada en 1913, de la cual se deduce que las líneas de los espectros de los diferentes elementos, son ondas electromagnéticas (fotones) absorbidas o emitidas, cuando los electrones de un átomo saltan de una órbita a otra (salto cuántico). Una explicación detallada de ello, se tratara en un próximo artículo.

El autor agradece la revisión del presente artículo y los acertados comentarios de las profesoras Ayesha Sagrario Román García y

Antonia del Carmen Pérez León, y del profesor Salvador E. Villalobos Pérez

Referencias:

1. Cruz-Garriz, Diana; Chamizo, José A.; Garriz, Andoni *Estructura Atómica. Un Enfoque Químico*, 1ª edición; Addison-Wesley Iberoamericana: USA, 1991
2. Sicilia-García, Alberto; "Breve historia del espectro"; recuperado el 14 de noviembre de 2017 de: <http://www.astrocantabria.org/?q=historia-espectro>
3. Ciencianet. "Anécdotas. Bunsen y Kirchhoff"; recuperado el 14 de noviembre de 2017 de: <http://ciencianet.com/espectros.html>
4. Mach-Stadler, Marta; "La mágica fórmula de Balmer"; recuperado el 14 de noviembre de 2017 de: <https://culturacientifica.com/2014/04/30/la-magica-formula-de-balmer/>
5. Wikipedia. "Líneas de Balmer"; recuperado el 14 de noviembre de 2017 de: https://es.wikipedia.org/wiki/L%C3%ADneas_de_Balmer
6. Vecinadelpicasso. Blog de Física y Química "Series Espectrales del Hidrógeno"; recuperado el 14 de noviembre de 2017 de: <https://vecinadelpicasso.wordpress.com/2014/09/27/series-espectrales-del-hidrogeno/>

Alfredo Velásquez Márquez

velasquez777@yahoo.com.mx

Profesor de Carrera de la Facultad de Ingeniería de la UNAM

"La energía del mundo es constante. Su entropía tiende a un máximo."
Rudolf Julius Emmanuel Clausius, físico alemán (1822 - 1888)

El contenido de los artículos publicados en este boletín es responsabilidad exclusiva de los autores.

Dudas o comentarios: velasquez777@yahoo.com.mx

Editor: M. en C. Q. Alfredo Velásquez Márquez