

Introducción

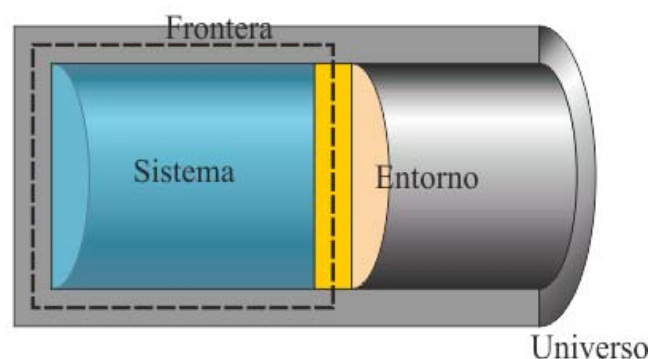
La termodinámica es una rama fundamental de la Química, que se centra en el estudio macroscópico de la naturaleza en equilibrio, sin embargo resulta en la mayoría de los casos muy poco popular entre los estudiantes. Esto puede ser debido a que el estudio termodinámico de un proceso quimicofísico se suele abordar mediante un planteamiento matemático muy riguroso, donde la derivación de todas las ecuaciones tiene un peso importante con lo que el estudiante pierde la visión macroscópica del fenómeno estudiado. La idea es acercar al estudiante a los procesos en sí, y mediante ejemplos sencillos facilitar el aprendizaje de la materia. No se ha tratado de escribir unos apuntes que sustituyan a los muchos y buenos textos de Termodinámica Química existentes, sino de complementarlos, y hacerlo de forma esquemática. Ciertamente, se requerirán unos conocimientos matemáticos básicos, pero la termodinámica es una ciencia macroscópica y nosotros, no hay que olvidarlo, hablaremos de propiedades medibles.

Definiciones

Antes de entrar en el estudio termodinámico de procesos sencillos es necesario establecer una serie de conceptos y la nomenclatura para el mejor entendimiento de la asignatura.

En primer lugar tendremos que delimitar de forma precisa la parte del **Universo** objeto de nuestro estudio, distinguiéndose entre:

- **Sistema:** un sistema es casi cualquier cosa. Se trata de una región del espacio dentro de la cual existen diferentes componentes que interactúan entre sí, intercambiando energía y en ocasiones masa. Por tanto, la podríamos definir como “parte del Universo que va ser objeto de estudio”.
- **Alrededores:** porción del Universo que no se va a estudiar, pero que puede interactuar con el sistema.
- **Pared:** separación real o imaginaria entre el sistema y los alrededores.

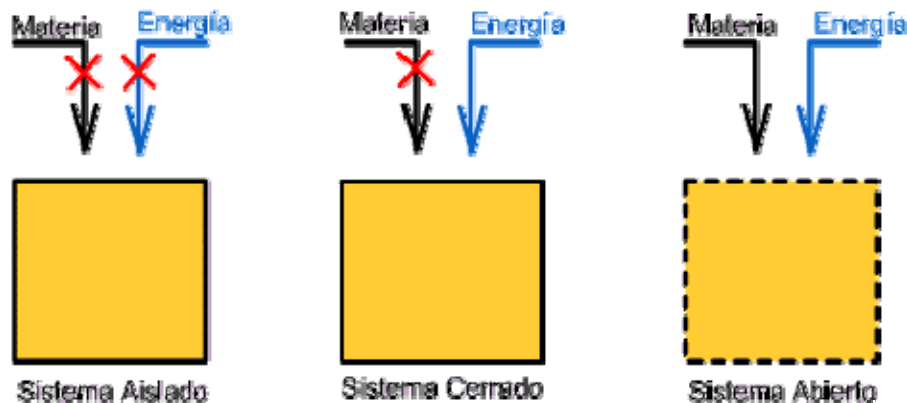


El tipo de **pared** determina qué tipo de interacción se puede producir entre el sistema y los alrededores. Así las **paredes** pueden ser:

- **Móvil o fija** (a veces la llaman **rígida**), lo que permitirá o no un cambio de volumen del sistema, Por ejemplo sería fija las paredes de un recipiente y móvil un émbolo o pistón de un motor de explosión.
- **Permeable, impermeable o semipermeable**, lo que permitirá o no el intercambio de materia entre el sistema y los alrededores. En el primer caso se dice que tenemos un sistema abierto (por ejemplo un motor en el que entra combustible por un lado y salen gases por otro) y en el segundo uno cerrado (p.ej. en el circuito de refrigeración de una nevera, el gas freón que circula por los tubos nunca sale al exterior). En el tercer caso sería un sistema abierto que permitiera sólo el paso de un tipo de material, es muy común en disoluciones que permiten el paso a su través únicamente el paso de iones.
- **Adiabática o Diatérmica**, que permite o impide, respectivamente, mantener una diferencia de temperatura entre el sistema y los alrededores. Si al poner en contacto el sistema con el ambiente se produce una transferencia de energía debido a la diferencia de temperaturas, se dice que la frontera es diaterma. Si el calor no puede atravesar la frontera se dice que ésta es adiabática.

Así, los **sistemas termodinámicos** que podemos estudiar, se pueden clasificar en:

- **Cerrados**: son aquellos que pueden intercambiar energía, aunque no materia, con los alrededores.
- **Abiertos**: aquellos que pueden intercambiar materia y energía.
- **Aislados**: que no pueden intercambiar ni materia ni energía. De un sistema cerrado y rodeado por paredes adiabáticas fijas (en el que por tanto no puede entrar ni salir ni masa ni energía), se dice que está aislado.



Para describir un sistema termodinámico debemos conocer los valores de una serie de propiedades observables macroscópicamente, llamadas **variables, propiedades o funciones termodinámicas**, por ejemplo, presión (P), temperatura (T), densidad (ρ), volumen (V), etc. No todas las variables termodinámicas son independientes, ya que una vez definidas algunas de ellas las otras pueden obtenerse en función de estas, mediante una **ecuación de estado**.

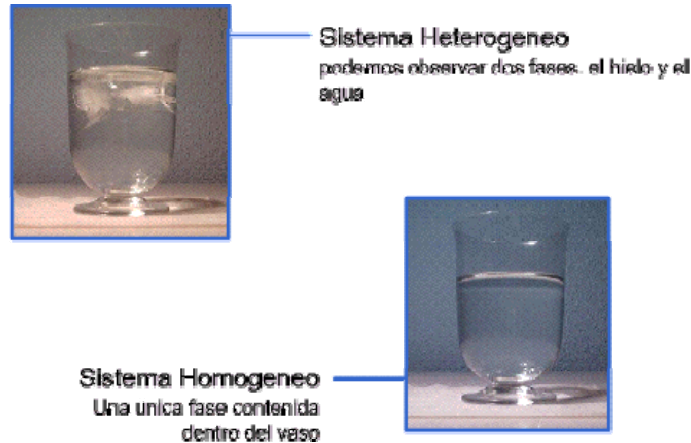
Las **variables termodinámicas** pueden clasificarse en:

- **Extensivas:** Son proporcionales al tamaño del sistema, de forma que si el sistema se corta por la mitad, sus valores se reducen a la mitad (cosa que no ocurre con las magnitudes intensivas) y por tanto dependen de la cantidad de masa, por ejemplo son magnitudes extensivas la masa, el volumen, el número de moles, la energía la entropía.
- **Intensivas:** Son aquellas que tienen el mismo valor en todos los puntos de un sistema en equilibrio, independientemente del tamaño de éste, por tanto son independientes de la cantidad de materia, por ejemplo la presión, la temperatura, la densidad.

Así surge otra clasificación para un sistema termodinámico, los sistemas pueden ser a su vez:

- **Homogéneos:** las propiedades termodinámicas tienen los mismos valores en todos los puntos del sistema. El sistema está constituido por **una sola fase**.
- **Heterogéneos:** las propiedades termodinámicas no son las mismas en todos los puntos del sistema. El sistema está constituido por **varias fases**, separadas entre sí por una "frontera" llamada **interfase**.

Cuando el sistema se presenta en fase gaseosa, el sistema es homogéneo, con independencia del número de compuestos químicos que lo constituyan (ej. el aire). Una sustancia pura, sólo



puede presentar una fase líquida, sin embargo puede exhibir varias fases sólidas (ej. carbono como diamante, grafito o fullereno). En el caso de sistemas compuestos por más de una sustancia química, la situación es más compleja, ya que los líquidos podrán ser o no miscibles totalmente en determinadas circunstancias de presión y temperatura, dando por tanto lugar a la distinción de una o de varias fases. Y lo mismo se puede decir de los sólidos, en general una aleación constituirá una fase, pero la mezcla de sólidos estará formada por tantas fases como sólidos estén presentes.

El estado de un sistema queda definido cuando todas las variables termodinámicas tienen valores fijos. Por lo tanto, las variables termodinámicas son funciones de estado y mientras su valor no cambie el estado del sistema tampoco, ahora bien cuando una variable cambia el estado del sistema también cambia. El cambio sufrido por el sistema debido a un **proceso termodinámico** queda definido sólo cuando se indica;

- El estado inicial del sistema.
- El estado final del sistema.
- La trayectoria o camino seguido en el proceso.

Muy importante es indicar que las variables termodinámicas solo están definidas cuando el sistema está en equilibrio termodinámico. ¿Qué significa **equilibrio termodinámico**? significa que se den simultáneamente tres situaciones:

- Equilibrio térmico (que la temperatura no cambie).
- Equilibrio químico (que su composición no cambie).
- Equilibrio mecánico (que no se produzcan movimientos en el sistema).

En función de cómo se realice el cambio de estado se habla de:

- **Proceso reversible:** los cambios en las funciones de estado son infinitesimales. El sistema está prácticamente en equilibrio durante todo el proceso, lo que implica un tiempo, para su realización, infinito. Se conoce el valor de las propiedades termodinámicas en cada punto de la trayectoria.
- **Proceso irreversible:** el sistema sólo está en equilibrio en el estado inicial y en el final. No se puede conocer el valor de las funciones de estado en los puntos intermedios de la trayectoria.

Algunos nombres para procesos específicos en los que el sistema cambia de estado son:

- **Proceso isotérmico:** la T permanece constante.
- **Proceso isobárico:** la P permanece constante.
- **Proceso isocórico:** el V permanece constante.

Ecuación de estado

Las magnitudes físicas que especifican en termodinámica el estado de un sistema son las *variables (o coordenadas) termodinámicas* (por ejemplo, V , P , T , ρ , η , n_{moles} , K , D ...). No todas son independientes: se sabe experimentalmente que hay relaciones entre ellas (*ecuaciones de estado*), que nos permiten poner unas en función de otras. A la variable que se ha expresado en función de las otras se la llama *función de estado*; por eso suele reservarse el nombre de *variables de estado* a las variables independientes. El calificativo "de estado" alude a que estas magnitudes dependen sólo del estado del sistema (y no de su historia). El estado queda definido, por tanto, por el valor de todas las variables de estado.

La **ecuación de estado** es la ecuación matemática que liga las funciones termodinámicas y que por tanto permite definir el sistema termodinámico. Hay que determinarla experimentalmente. Como ejemplo:

- para sólidos o líquidos a temperatura ambiente, resulta ser del tipo $V = aT + bT^2 + cT^3 + \dots + jP + kP^2 + mP^3 + \dots$
- para un **gas ideal**, es $PV = nRT$

Así, para un gas perfecto en equilibrio $PV = nRT$ es una relación entre cuatro variables termodinámicas (P , V , n , T), que, por tanto, no son independientes. Podemos despejar cualquiera como función de las otras, por ejemplo, $V = nRT/P$; y nos quedan las otras tres como variables de estado (independientes). Un caso habitual es que n sea constante; entonces hay dos variables de estado, por ejemplo, P y V . Podemos representar cualquier estado como un punto en un plano (espacio termodinámico) con ejes P y V ; es lo que se llama *diagrama PV*.

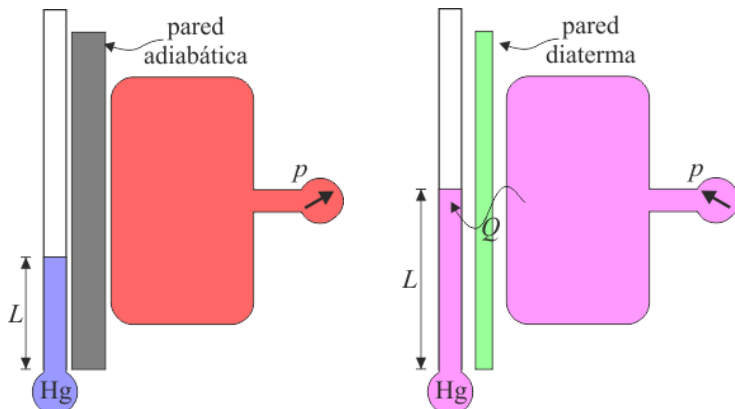
Los gases ideales son un ejemplo de *sistemas simples* (Callen 1.2): sistemas homogéneos, isótropos, sin carga eléctrica neta, con efectos de bordes despreciables, químicamente inertes y sin que actúen campos eléctricos, magnéticos o gravitatorios sobre ellos. Se sabe que, en equilibrio, estos sistemas sólo tienen dos variables de estado independientes (en un gas pueden ser P y V), además de las que especifican la composición química (n° de moles). Suele elegirse una extensiva (X) y otra intensiva (Y). Un sistema simple en el que la coordenada extensiva es el volumen es un sistema *expansivo (o hidrostático)*. Otros ejemplos de sistemas simples son un hilo tenso (Y =Tensión y X =longitud) o una película superficial (Y =tensión superficial y X =área). Dejando de lado el n° de moles, que casi siempre será constante, el espacio termodinámico de estos sistemas tiene dimensión 2.

Principio Cero de la Termodinámica

El estado de un sistema puede describirse por una serie de propiedades. A partir de la experiencia, consideramos que una de estas propiedades es la temperatura del sistema. Aun no hemos dado una definición precisa del término, pero entendemos que un sistema puede encontrarse a diferentes temperaturas. Así, a la presión atmosférica, un recipiente con agua tiene mayor temperatura que si contiene un bloque de hielo. De la experiencia tomamos conceptos como "caliente", "templado" o "frío". Se trata de definir de forma precisa el concepto de temperatura y construir una escala que permita medirla.

Cuando se ponen en contacto dos sistemas a diferente temperatura, "algo" pasa de uno de los sistemas al otro. Ese "algo" es el *calor* (que aún no hemos definido de forma precisa), pero que se deduce que se ha transferido porque se manifiesta en el cambio de estado del sistema. Si ponemos un bloque de hielo en un baño de agua caliente sabemos que el hielo se funde y el agua se enfría, cambiando las propiedades de cada uno de los dos subsistemas.

Por ejemplo, podemos poner en contacto un tubo lleno de mercurio con una tanque de gas. El estado del mercurio se define por la longitud que alcanza dentro del tubo, mientras que el del gas por la presión que mide un manómetro. Entendemos que cuanto mayor sea la temperatura, mayor es la altura de la columna de mercurio y mayor es la presión del gas



Un sistema está aislado térmicamente cuando, sea lo que sea lo que se pone en contacto con él, el estado del sistema no cambia. Esto se consigue rodeándolo de una pared aislante, como la de un termo. Una pared de este tipo se denomina una frontera *adiabática*.

Normalmente, al poner en contacto dos sistemas, el calor sí puede fluir de un sistema al otro. En este caso, se dice que la frontera es *diaterma* o **diatérmica**.

Cuando ponemos en contacto dos sistemas mediante una pared diaterma y los sistemas no modifican su estado, pudiendo hacerlo, decimos que los dos sistemas se encuentran en **equilibrio térmico**. Es el análogo de que no se mueva el émbolo al conectar dos bombonas de gas.

Estamos en condiciones de enunciar la primera de las leyes de la termodinámica. Supongamos que tenemos tres sistemas A, B, y C, como pueden ser los tres tanques de gas de la figura anterior. Se conectan los sistemas A y B a través de una pared diaterma y se comprueba que se encuentran en equilibrio térmico. Se conectan entonces el A y el C y se verifica que también se encuentran en equilibrio térmico. En ese caso, todas las experiencias muestran que si se conectan térmicamente los sistemas B y C tampoco cambiará su estado, esto es:

Principio cero de la termodinámica: *Dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero, se encuentran en equilibrio térmico entre sí.*

Esta es una ley empírica que carece de demostración. Podemos considerarla razonable, por analogía con el caso del equilibrio mecánico, pero podría no cumplirse (como ocurre con el equilibrio químico, en el que no se cumple la propiedad transitiva).

Su extraño nombre se debe a que fue formulado como ley independiente en 1935 por Fowler, mucho después de que fueran enunciados el primer y el segundo principio de la termodinámica, pese a que lógicamente debe establecerse como condición previa.

Temperatura

La **Temperatura** es una propiedad de estado intensiva relacionada con la energía del sistema debida al movimiento desordenado de las moléculas que lo constituyen. Su cambio supone el cambio repetitivo y predecible en otras propiedades del sistema, lo que permite asignarle un valor numérico.

Termómetros

El principio cero de la termodinámica nos permite definir la temperatura como “lo que miden los termómetros”. Esta definición parece demasiado simple y un tanto circular, pero es efectiva. La clave es que el principio cero nos permite construir un termómetro y una escala de temperatura. La forma de hacerlo es caracterizando cada valor de la temperatura por el valor correspondiente de otra propiedad del sistema (lo que se denomina una *propiedad termométrica*).

Supongamos que tenemos un sistema T consistente, por ejemplo, en un fino tubo de vidrio en cuyo interior existe una columna de mercurio. La altura de esta columna puede variar según el mercurio se dilate o contraiga. Si ahora colocamos este sistema T en contacto con un sistema A (un baño de agua, por ejemplo) el mercurio llega a una cierta altura; si acto seguido lo colocamos en contacto con otro sistema B y el mercurio llega a la misma altura que antes, llegamos a la conclusión de que A y B se encuentran en equilibrio térmico y les podemos asociar el mismo valor de la temperatura, siendo este valor, con las unidades adecuadas, la altura de la columna de mercurio.

La forma de construir un termómetro es entonces elegir un sistema caracterizado por una sola propiedad (la altura del mercurio, la presión de un gas, la dilatación de un metal, la diferencia de potencial entre dos electrodos, por ejemplo), asignar un valor de 0° a un valor determinado de esta propiedad y definir un “tamaño” del grado a partir de la variación de la propiedad entre dos puntos.

Escalas de temperatura

Para definir una escala de temperaturas hacen falta entonces un mínimo de dos puntos. Según los que se elijan se obtiene una escala u otra.

Escala Celsius

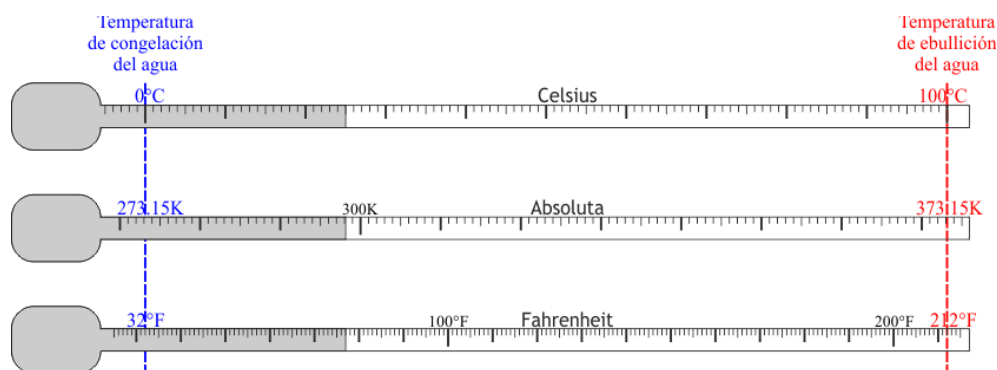
Se toma como 0°C (grados Celsius, también llamado grados centígrados) la temperatura de congelación del hielo a 1atm de presión (101325 Pa) y como 100°C la de ebullición del agua a la misma presión.

Escala Fahrenheit

Definida originalmente como el 0°F a la temperatura más baja a la que se podía conseguir agua líquida con sal y con 96°F a la temperatura “de un hombre sano”. Para evitar imprecisiones, hoy se define como la temperatura de congelación del agua a 1 atm es 32°F y la de ebullición 212°F . Esto nos da la relación siguiente

$$t_F = \frac{9}{5}t_C + 32$$

siendo t_F la temperatura en $^\circ\text{F}$ y t_C la temperatura en $^\circ\text{C}$



Escala absoluta

Se establece como una escala que tiene su 0 K (Kelvins, sin el “grado”) en el cero absoluto y tiene un valor de 273,16 K en el punto triple del agua (en el cual el agua líquida se encuentra en equilibrio térmico con el hielo y con el vapor de agua). En la práctica esto implica que los kelvins tienen el mismo tamaño que los grados Celsius y que la temperatura de congelación del agua a 1 atm es de 273,15 K, de forma que

$$T = t_C + 273,15$$

Una consecuencia importante de que los kelvins tengan el mismo tamaño que los grados Celsius es que un incremento de temperaturas tiene el mismo valor en las dos escalas

$$\Delta T = \Delta t_c$$

Aparte de estas escalas existen otras como la Rankine (equivalente a la absoluta, pero con grados del tamaño de los grados Fahrenheit).

Temperatura absoluta

El problema que tiene la definición de temperatura basadas en las medidas de un termómetro concreto es que las escalas de los diferentes aparatos coincidirán en los dos puntos de referencia (a 0°C y 100°C en el caso de los grados Celsius), pero no tienen por qué coincidir en el resto de las temperaturas. Para una temperatura intermedia en la que el mercurio marca 50°C, quizás el termómetro de gas marca 50.01°C. Por ello, interesa definir una escala de temperaturas absoluta, que sea independiente del aparato de medida. Para hacer esto de forma rigurosa se necesita el segundo principio de la termodinámica, si bien se puede construir una escala con un termómetro de gas que se aproxima idealmente a la absoluta.

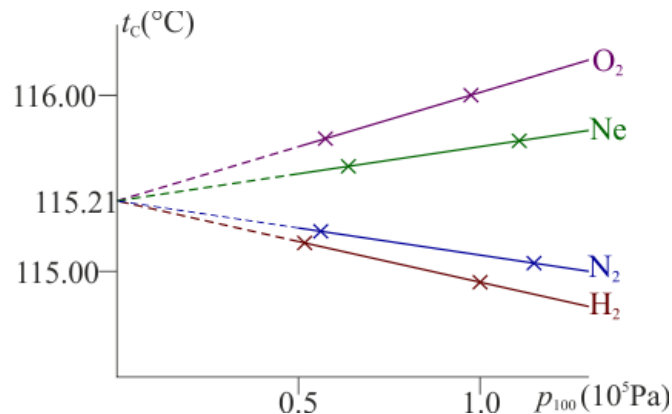
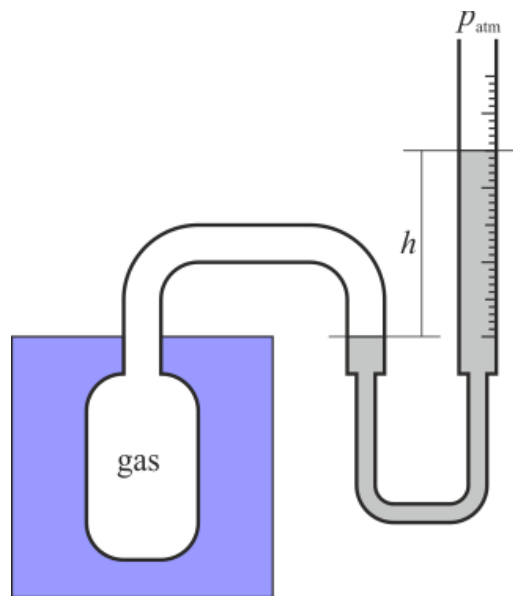
Para ello se emplea el *termómetro de gas a volumen constante*. Éste consiste esencialmente en una vasija que contiene un gas a baja presión. Esta vasija está conectada a un tubo flexible que contiene mercurio. El tubo flexible está unido a uno rígido abierto al exterior (a la presión atmosférica).

La vasija se pone en contacto con el líquido cuya temperatura se quiere medir. Si al variar la temperatura del gas éste se expande, variando su volumen, para mantener constante el volumen se eleva o baja el tubo rígido, de forma que aumenta la presión sobre el gas, comprimiéndolo hasta que vuelve a ocupar el volumen original. Cuando se ha alcanzado la posición original, se mide el desnivel entre dos tubos. Esto nos dice que la presión del gas es

$$p(T) = p_{ext} + \rho gh(T)$$

(h puede ser negativa, si el gas está a una presión menor que la atmosférica). De esta forma podemos medir la temperatura a partir de la presión del gas, que a su vez se calcula mediante la lectura del nivel del mercurio. La temperatura del gas en grados Celsius será

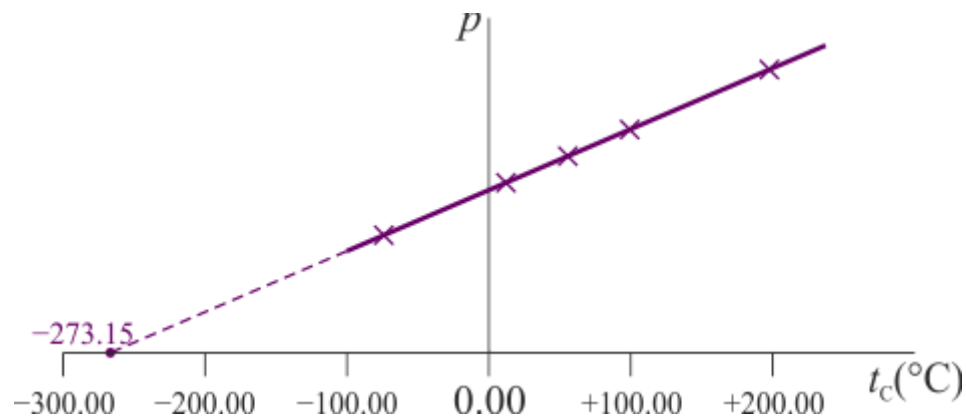
$$t_c = (100^\circ\text{C}) \frac{p - p_0}{p_{100} - p_0}$$



Lo que tiene de especial este termómetro es que permite obtener una escala absoluta. Supongamos que construimos cuatro termómetros de gas a volumen constante, cada uno con

un gas diferente (hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y neón, por ejemplo). Para una temperatura dada, por ejemplo la de fusión del azufre, cada uno de los termómetros dará una lectura ligeramente diferente. Pero si se va reduciendo la densidad del gas de la vasija, los valores medidos se van acercando y en el límite tienden al mismo valor, independientemente del gas concreto que se emplee. De esta forma podemos construir una escala de temperaturas absoluta como la que tendría un termómetro de gas a volumen constante en el límite en el que la densidad del gas se anula. Naturalmente, no se pueden anular del todo porque nos quedaríamos sin termómetro, pero se puede extrapolar y calcular cuánto mediría este termómetro ideal.

El resultado es que la presión del gas varía linealmente con la temperatura $p(t_c) = a + b \cdot t_c$



Podemos preguntarnos, para esta escala independiente del gas, a qué temperatura se anularía la presión del gas interior. El resultado es, experimentalmente

$$t_c(p = 0) = -\frac{a}{b} = -273,15^{\circ}\text{C}$$

para todos los gases empleados. Construimos entonces la temperatura absoluta

$$T = t_c + 273,15^{\circ}\text{C}$$

y la presión del gas es simplemente proporcional a la temperatura absoluta

$$p = bT$$

siendo b una constante que depende de la densidad del gas y otras constantes.

Coeficientes térmicos en un sistema hidrostático

Los coeficientes térmicos son derivadas de la ecuaciones de estado que se han mencionado anteriormente. Así, en un sistema hidrostático (expansivo), hay una ecuación térmica de estado, que podemos escribir en la forma $f(P, V, T) = 0$.

A partir de aquí pueden definirse seis derivadas parciales (dos para cada variable) de las que tres son en principio independientes, y son básicamente los siguientes coeficientes:

Coeficiente de dilatación isobárica (o térmica, o cúbica) α

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P$$

(el subíndice P indica que la derivada se calcula a presión constante). Es función de T y P , aunque en sólidos y líquidos es casi constante en intervalos moderados.

Coeficiente de aumento de presión isostérico (o coeficiente piezotérmico) β

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_V$$

Es función de T y V, aunque en sólidos y líquidos es casi constante.

Coeficiente de compresibilidad isotérmica, k_T

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\left(\frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T$$

Es función de P y T, aunque en sólidos y líquidos es casi constante (y muy pequeño).

En realidad, estos tres coeficientes no son independientes, sino que hay una relación, en virtud del teorema de reciprocidad:

$$\alpha = P\beta k_T$$

Un coeficiente distinto a estos, pero que suele asociarse con ellos, es el Coeficiente de compresibilidad adiabática, k_{ad} , igual al anterior pero para procesos adiabáticos, en lugar de isotermos.

Los coeficientes térmicos se miden experimentalmente, y su conocimiento permite determinar la ecuación térmica de estado, saber la variación de una coordenada termodinámica en un proceso, calcular el trabajo en procesos cuasiestáticos (pues este es función del cambio de volumen), etc.

No hay uniformidad en la notación para los coeficientes térmicos. En la tabla siguiente aparece la nomenclatura según distintos autores.

Autor	Coeficientes			Pags.
Nosotros	α	β	k_T	–
Aguilar	α	β	k	69
Zemansky	β	?	κ	37
Adkins	?	?	κ_T	11
Wark	β	?	K_T	488
Martínez	α	β	κ	60
Callen	α	?	K_T	53-54