

Lección 1

Introducción

1.1. ¿Qué es la Termodinámica?

La teoría causa una mayor impresión cuanto más simples sean sus premisas, más diversos sean los objetos que conecta y más amplio sea su campo de aplicación. De ahí la profunda impresión que causa la termodinámica clásica. Es la única teoría de contenido general que, dentro de su aplicabilidad, nunca será refutada.

A. Einstein. Notas autobiográficas. 1949

La termodinámica (del griego *termos* + *dynamos*, que significa "dinámica del calor") es una ciencia fenomenológica que describe las propiedades térmicas de los sistemas macroscópicos. Un sistema macroscópico es un cuerpo o un medio compuesto por un número muy grande $N \sim 10^{23}$ de partículas que se encuentra en equilibrio termodinámico o cercano a él. La termodinámica establece un lenguaje que expresa los conceptos de la teoría microscópica que la sigue: la física estadística.

La termodinámica es una ciencia fenomenológica en el sentido de que estudia los fenómenos sin profundizar en sus mecanismos microscópicos. Las relaciones cuantitativas entre las magnitudes termodinámicas se establecen a partir de información empírica.

1.2. Sistemas termodinámicos y variables de estado

Los sistemas termodinámicos contienen un gran número de partículas constituyentes y se describen mediante un conjunto de *variables de estado* que representan las propiedades del sistema en un sentido promedio. Las variables de estado se clasifican como extensivas o intensivas.

Las variables de estado se clasifican en dos tipos: extensivas, como el volumen V , el número de partículas N y la energía interna total U ; e intensivas, como la presión p , la temperatura T , el potencial químico μ y el campo eléctrico \vec{E} .

Clásicamente, el movimiento completo de un sistema de N partículas puntuales requiere $6N$ variables para describirlo completamente ($3N$ posiciones y $3N$ velocidades o momentos en tres dimensiones espaciales). La base teórica que justifica el uso de un número reducido de variables de estado en termodinámica es proporcionada por la teoría microscópica de la física estadística.

Las magnitudes intensivas como p , T , involucran inevitablemente promedios en el espacio y el tiempo. Consideremos, por ejemplo, el caso de un gas encerrado en un contenedor. Podemos medir la presión (en relación con la presión atmosférica) acoplando un resorte a una pared móvil, como se muestra en la 1.1. A partir del desplazamiento del resorte y su constante de elasticidad k , determinamos la fuerza F . Esta fuerza es debida a la diferencia de presiones, $p = p_0 + F/A$. A nivel microscópico, el gas consiste en átomos o moléculas que están en constante movimiento,

colisionando entre sí y con las paredes del contenedor. Cuando una partícula choca con la pared, transfiere momento $\Delta p = 2m(\hat{n} \cdot \mathbf{p})$, donde \mathbf{p} es el momento de la partícula y \hat{n} es el vector normal a la pared.

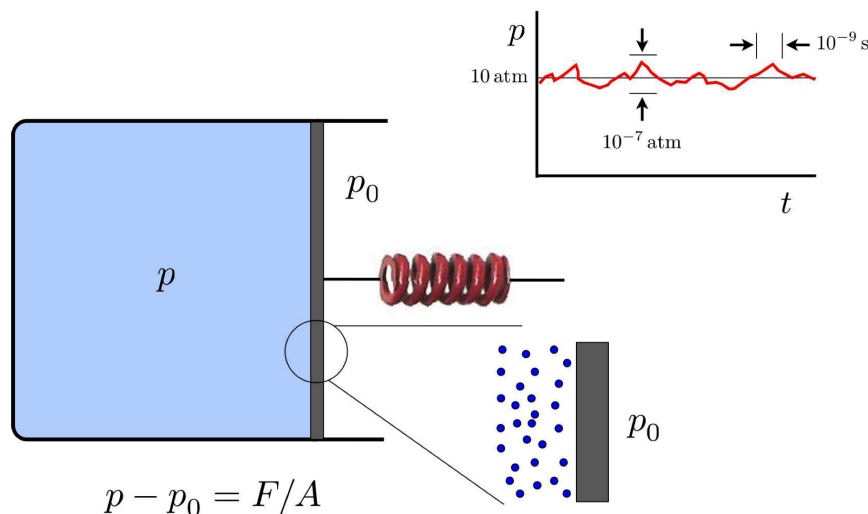


Figura 1.1: La presión p de un gas se debe a un promedio en el espacio y en el tiempo de los impulsos debidos a las partículas constituyentes.

Si el sistema está en *estado estacionario*, las variables de estado no cambian con el tiempo. Si además no hay corrientes macroscópicas de energía ni flujo de partículas dentro del sistema, se dice que está en *equilibrio termodinámico*. Una sucesión continua de estados de equilibrio se conoce como una *trayectoria termodinámica*, que puede representarse como una curva suave en un espacio multidimensional, cuyas coordenadas son variables de estado. Un *proceso termodinámico* es cualquier cambio o sucesión de cambios que resulta en una modificación de las variables de estado. En un *proceso cíclico*, los estados inicial y final son los mismos. En un *proceso cuasiestático*, el sistema pasa a través de una sucesión continua de estados de equilibrio. Un *proceso reversible* es aquel donde las condiciones externas permiten que la trayectoria termodinámica del sistema se revierta; es a la vez cuasiestático y no disipativo (*es decir*, sin fricción). La expansión lenta de un gas contra la cabeza de un pistón, cuya fuerza de contrapeso es siempre infinitesimalmente menor que la fuerza pA ejercida por el gas, es reversible. Para revertir este proceso, simplemente añadimos una fuerza infinitesimal adicional a pA y el gas se comprime. Un ejemplo de un proceso cuasiestático que no es reversible es el arrastre lento de un bloque sobre el suelo o la salida lenta de aire de una llanta. Los procesos irreversibles, en general, son disipativos.

1.2.1. Calor

En un tiempo se pensó que el calor era un tipo de fluido, pero ahora se entiende en términos de la teoría cinética de los gases como una forma de energía almacenada en el movimiento desordenado de las partículas constituyentes. Por lo tanto, las unidades de calor son unidades de energía, y es apropiado hablar de *energía térmica*, lo cual simplemente abreviaremos como *calor*.

$$1 \text{ cal} = 4,2\text{J}.$$

Usaremos el símbolo Q para denotar la cantidad de energía térmica absorbida por un sistema durante un determinado proceso termodinámico, y δQ para denotar una cantidad diferencial de calor. El símbolo δ indica una *diferencial inexacta*, es decir, que no corresponde al diferencial de una función de estado. Esto significa que el calor no es una función de estado: no existe una "función de calor" $Q(T, p, V)$.

1.2.2. Trabajo

En general, escribiremos el elemento diferencial de trabajo δW realizado por el sistema como

$$\delta W = \sum_i F_i dX_i, \quad (1.1)$$

donde F_i es una *fuerza generalizada* y dX_i un *desplazamiento generalizado*. Las fuerzas y desplazamientos generalizados son en sí mismas variables de estado, y por convención tomaremos las fuerzas generalizadas como *intensivas* y los desplazamientos generalizados como *extensivos*. Como ejemplo, en un sistema simple de un solo componente, tenemos $\delta W = p dV$. Al igual que el calor, δW es una diferencial inexacta, y el trabajo W no es una variable de estado, ya que depende de la trayectoria. No existe una "función de trabajo" $W(T, p, V)$.

1.3. Temperatura y la Ley Cero de la Termodinámica

Ley cero de la termodinámica. Si dos sistemas termodinámicos, A y B, están en equilibrio con un tercer sistema C, entonces también están en equilibrio entre ellos.

Veamos por qué esto nos permite definir el concepto de temperatura. Supongamos que el sistema A está en el estado (p_1, V_1) y C está en el estado (p_3, V_3) . Para probar si los dos sistemas están en equilibrio, basta con ponerlos en contacto térmico y ver si sus estados cambian. Para valores genéricos de presión y volumen, encontraremos que los sistemas no están en equilibrio. El equilibrio requiere alguna relación entre (p_1, V_1) y (p_3, V_3) .

Por ejemplo, supongamos que elegimos p_1, V_1 y p_3 , entonces habrá un valor especial de V_3 para el cual no ocurre nada cuando los dos sistemas se juntan.

Escribiremos la restricción que determina cuándo A y C están en equilibrio como

$$F_{AC}(p_1, V_1; p_3, V_3) = 0$$

de esa ecuación podemos despejar

$$V_3 = f_{AC}(p_1, V_1; p_3)$$

Dado que los sistemas B y C también están en equilibrio, también tenemos una restricción,

$$F_{BC}(p_2, V_2; p_3, V_3) = 0 \quad \Rightarrow \quad V_3 = f_{BC}(p_2, V_2; p_3)$$

Estas dos condiciones de equilibrio nos dan dos expresiones diferentes para el volumen V_3 ,

$$f_{AC}(p_1, V_1; p_3) = f_{BC}(p_2, V_2; p_3)$$

En este punto invocamos la ley cero, que nos dice que los sistemas A y B también deben estar en equilibrio, lo que significa que la ecuación anterior debe ser equivalente a la restricción

$$F_{AB}(p_1, V_1; p_2, V_2) = 0$$

La ecuación anterior implica la ecuación de equilibrio entre A y B, pero esta última no depende de p_3 . Esto significa que p_3 debe aparecer en la ecuación de tal manera que pueda ser cancelado en ambos lados. Cuando se realiza esta cancelación, la ecuación nos dice que existe una relación entre los estados del sistema A y el sistema B:

$$\theta_A(p_1, V_1) = \theta_B(p_2, V_2)$$

El valor de $\theta(p, V)$ se llama la **temperatura** del sistema. La función $T = \theta(p, V)$ se llama la **ecuación de estado**.

La elección estándar es la ecuación de estado del gas ideal (que, como hemos visto, es una buena aproximación para gases reales a bajas densidades),

$$pV = TRn$$

1.3.1. Termómetros

Las unidades de presión (p) son fuerza por unidad de área. La unidad del SI es el Pascal (Pa): $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$. Otras unidades de presión que encontraremos:

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ torr} = 133,3 \text{ Pa}.$$

Muchas propiedades físicas dependen de la temperatura; tales propiedades se denominan *propiedades termométricas*. Por ejemplo, la resistividad de un metal $\rho(T, p)$ o la densidad numérica de un gas $n(T, p)$ son propiedades termométricas y pueden utilizarse para definir una escala de temperatura. Consideremos el dispositivo conocido como el *termómetro de volumen constante de gas*, representado en la figura 1.2, en el cual el volumen o la presión de un gas pueden utilizarse para medir la temperatura.

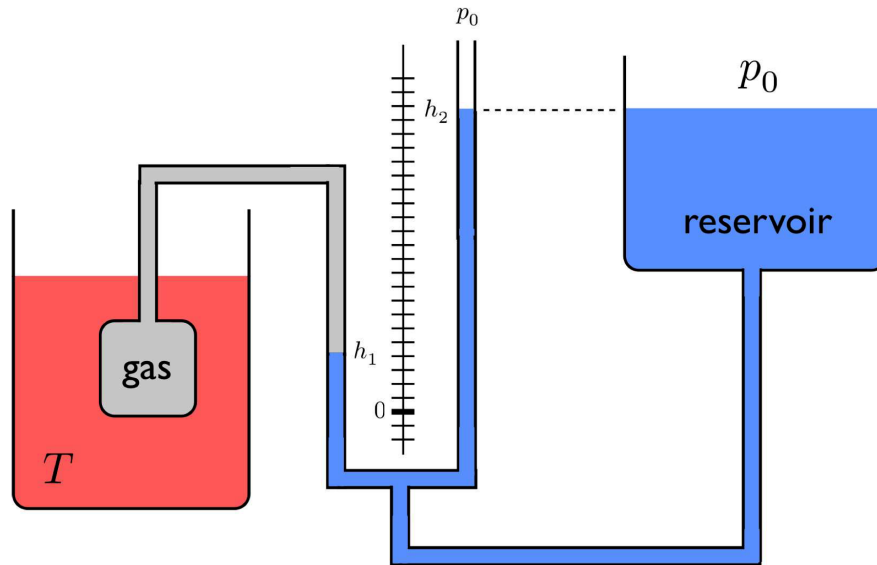


Figura 1.2: El termómetro de gas de volumen constante. El gas se coloca en contacto térmico con un objeto de temperatura T . Se utiliza un fluido incompresible de densidad ρ para medir la diferencia de presión $\Delta p = p_{\text{gas}} - p_0$

Se asume que el gas está en equilibrio a cierta presión p , volumen V y temperatura T . Se utiliza un fluido incompresible de densidad ρ para medir la diferencia de presión $\Delta p = p - p_0$, donde p_0 es la presión ambiente en la parte superior del depósito:

$$p - p_0 = \rho g(h_2 - h_1), \quad (1.2)$$

donde g es la aceleración de la gravedad. La altura h_1 de la columna izquierda de fluido en el tubo en U proporciona una medida del cambio en el volumen del gas:

$$V(h_1) = V(0) + Ah_1, \quad (1.3)$$

donde A es el área de sección transversal (asumida constante) del brazo izquierdo del tubo en U. El dispositivo puede operar en dos modos:

- **Modo de presión constante:** La altura del depósito se ajusta de modo que la diferencia de alturas $h_2 - h_1$ se mantenga constante. Esto fija la presión p del gas. El volumen del gas aún varía con la temperatura T , y podemos definir

$$\frac{T}{T_{\text{ref}}} = \frac{V}{V_{\text{ref}}}, \quad (1.4)$$

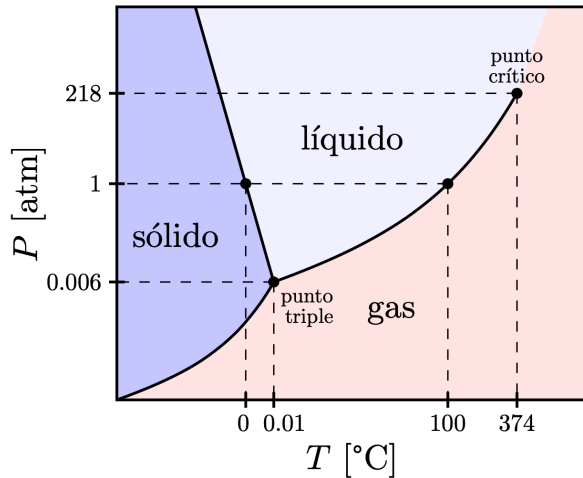
donde T_{ref} y V_{ref} son la temperatura y el volumen de referencia, respectivamente.

- **Modo de volumen constante:** La altura del depósito se ajusta de modo que $h_1 = 0$, por lo que el volumen del gas se mantiene fijo y la presión varía con la temperatura. Entonces definimos

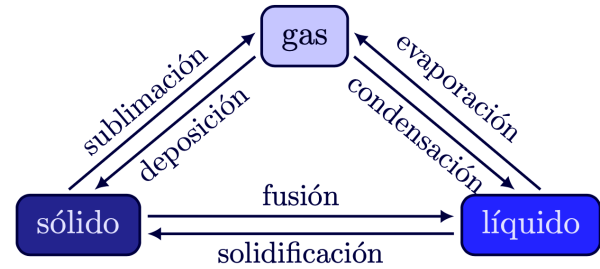
$$\frac{T}{T_{\text{ref}}} = \frac{p}{p_{\text{ref}}}, \quad (1.5)$$

donde T_{ref} y p_{ref} son la temperatura y la presión de referencia, respectivamente.

¿Qué deberíamos usar como referencia? Se podría pensar que un recipiente con agua hirviendo sería suficiente, pero cualquiera que haya acampado en las montañas sabe que el agua hierve a temperaturas más bajas a altitudes elevadas (presión más baja). Este fenómeno se refleja en el *diagrama de fases* del H_2O , representado en la Fig. 1.3



(a) Diagrama de fases del agua



(b) transiciones de fase

Figura 1.3

Sin embargo, hay dos puntos especiales en el diagrama de fases. Uno es el *punto triple*, donde coexisten las fases sólida, líquida y gaseosa (vapor). El segundo es el *punto crítico*, que es el extremo de la curva que separa el líquido del gas. En el punto crítico, el *calor latente de transición* entre las fases líquida y gaseosa desaparece (más sobre esto más adelante). La temperatura en el punto triple T_t es, por lo tanto, *única* y, por definición,

$$T_t = 273,16 \text{ K}. \quad (1.6)$$

La presión en el punto triple es $611,7 \text{ Pa} = 6,056 \times 10^{-3} \text{ atm}$.

Una pregunta sigue en pie: ¿son compatibles los dos modos del termómetro? *Por ejemplo*, si hervimos agua a $p = p_0 = 1 \text{ atm}$, ¿producen el mismo valor de T ? ¿Y qué ocurre si usamos un gas diferente en nuestras mediciones? De hecho, todas estas mediciones serán, en general, *incompatibles*, dando resultados diferentes para la temperatura T . Sin embargo, en el límite en que usamos un gas de muy baja densidad, todos los resultados convergen. Esto se

debe a que todos los gases de baja densidad se comportan como *gases ideales* y obedecen la ecuación de estado de los gases ideales:

$$pV = RTn. \quad (1.7)$$

1.3.2. Temperatura y presión estándar

Es común en las ciencias físicas definir ciertas condiciones estándar con respecto a las cuales se pueden comparar cualquier conjunto de condiciones arbitrarias. En termodinámica, existe el concepto de *temperatura y presión estándar*.

$$\text{IUPAC : } T_0 = 0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}, \quad p_0 = 10^5 \text{ Pa}$$

El volumen de un mol de gas ideal en STP es entonces:

$$V = \frac{RT_0}{p_0} = \left\{ 22,711 \ell \quad (\text{IUPAC}) \right.$$

donde $1\ell = 10^{-3} \text{ m}^3$ es un litro.

1.4. Diferenciales Exactas e Inexactas

El diferencial

$$dF = \sum_{i=1}^k A_i dx_i \quad (1.8)$$

se llama *exacto* si existe una función $F(x_1, \dots, x_k)$ cuya diferencial da el lado derecho de la ecuación 2.188. En este caso, tenemos

$$A_i = \frac{\partial F}{\partial x_i} \iff \frac{\partial A_i}{\partial x_j} = \frac{\partial A_j}{\partial x_i} \quad \forall i, j. \quad (1.9)$$

Para diferenciales exactas, la integral entre puntos finales fijos es independiente de la trayectoria:

$$\int_A^B dF = F(x_1^B, \dots, x_k^B) - F(x_1^A, \dots, x_k^A), \quad (1.10)$$

de lo cual se sigue que la integral de dF a lo largo de cualquier trayectoria cerrada debe anularse:

$$\oint dF = 0. \quad (1.11)$$

Cuando las derivadas “cruzadas” no son idénticas, *es decir*, cuando $\partial A_i / \partial x_j \neq \partial A_j / \partial x_i$, el diferencial es *inexacto*. En este caso, la integral de dF depende de la trayectoria y no solo de los puntos finales.