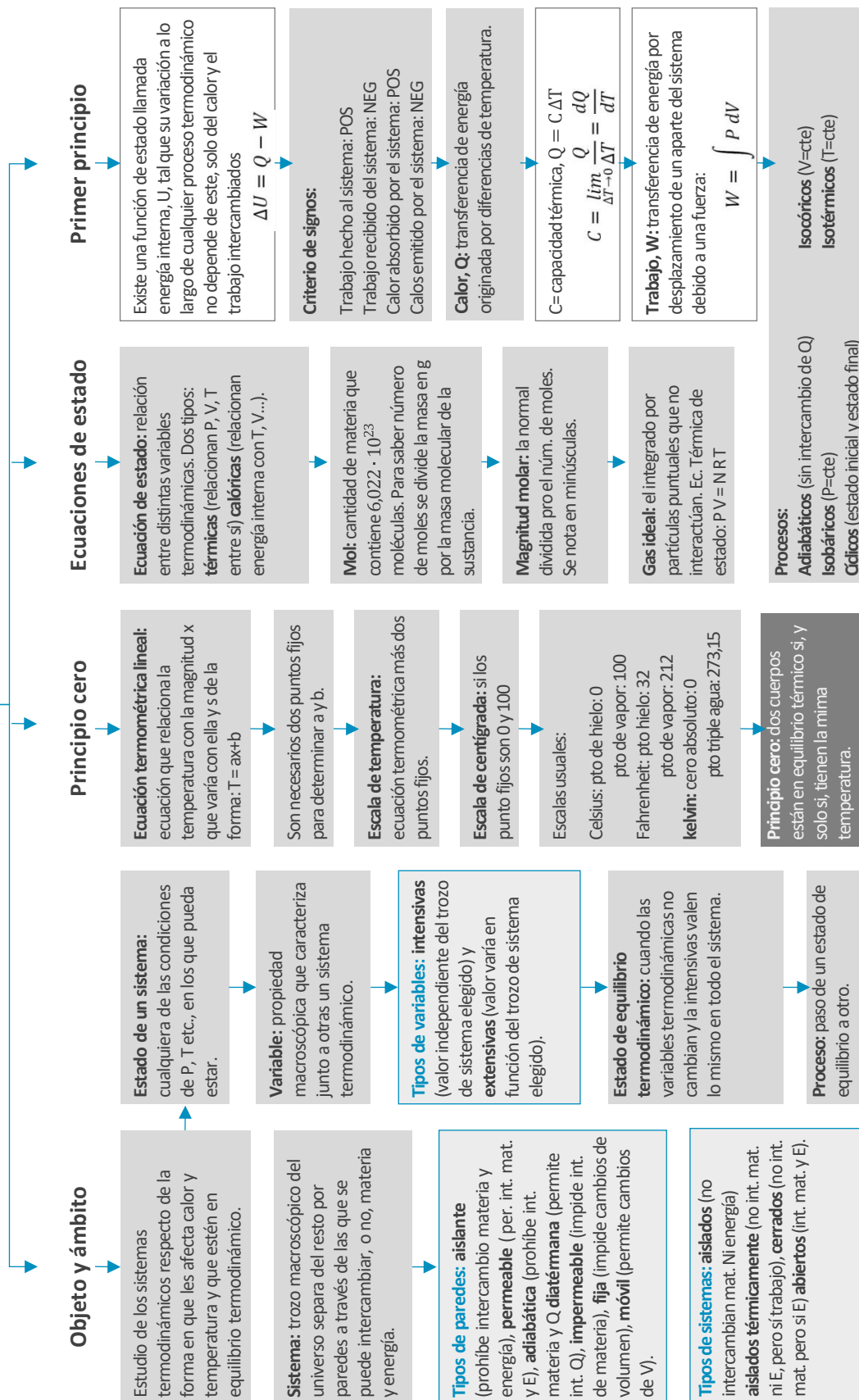


Termodinámica I. Introducción y primer principio

Índice

Esquema	3
Ideas clave	4
13.1. Introducción y objetivos	4
13.2. Introducción a la termodinámica	5
13.3. Principio cero de la termodinámica. Definición de temperatura	11
13.4. Ecuación de estado térmica	17
13.5. Primer principio de la termodinámica	21

TERMODINÁMICA I



Esquema

13.1. Introducción y objetivos

Este tema introduce una nueva parte de la física: la termodinámica. A diferencia de las partes que hemos visto hasta ahora, la termodinámica no estudia fuerzas ni objetos que sufren interacciones que puedan provocar movimiento. Esta parte de la física estudia intercambios de calor y de trabajo entre sistemas físicos.

Así, la termodinámica trata temas como la manera en que se expande un gas cuando se le aumenta la temperatura, cómo una fuente de calor es capaz de transferir calor a otros objetos y qué cambios en la temperatura, la presión y otras magnitudes provoca ese intercambio de calor y otras cuestiones relacionadas. Por ello, su formalismo y la forma en que se trabaja con esta parte de la física son muy diferentes a todo lo estudiado hasta el momento.

De forma parecida a como sucedió con la dinámica clásica, estudiada en el tema 3 y posteriores, la termodinámica se fundamenta en una serie de principios, también tres.

El estudio y la comprensión de tales principios serán el objetivo principal de esta introducción a la termodinámica, que ocupará este tema y el siguiente. En este primer tema, la exposición se centrará en el **principio cero y en el primer principio**, y se dejará para la última lección del curso el segundo principio, de mayor complejidad conceptual.

Una vez asimilados los contenidos de este tema, serás capaz de:

- ▶ Conocer qué es la termodinámica y sus aplicaciones.
- ▶ Conocer los principios cero y primero de la termodinámica.

- Comprender el significado y uso de las ecuaciones de estado calórica y térmica.

13.2. Introducción a la termodinámica

En los primeros momentos de su desarrollo se definía la termodinámica como la parte de la física que se ocupa del estudio de todos aquellos fenómenos que están relacionados con el calor y la temperatura. De hecho, una de las cuestiones iniciales de la termodinámica es la definición de lo que es la temperatura y su forma de medirla.

En la actualidad, el concepto se ha ampliado y se define como la ciencia que estudia los sistemas termodinámicos, lo que es una definición circular hasta que no se defina qué es un sistema termodinámico. De eso tratará la siguiente sección.

Objeto y ámbito de aplicación

Si se define la termodinámica como la parte de la física que estudia la evolución de los sistemas termodinámicos, en lo que respecta a su intercambio de calor o trabajo con el medio, el primer paso es definir lo que es un sistema termodinámico.

Un sistema termodinámico es cualquier trozo macroscópico del universo separado del resto por una superficie cerrada a través de la cual se puede, o no, intercambiar calor y trabajo con el resto del universo.

Trozo macroscópico significa un fragmento lo bastante grande como para que esté formado por gran número de moléculas, de manera que su estado pueda quedar caracterizado por magnitudes macroscópicas derivadas del promedio de las características de cada una de las partículas. Son ejemplos de sistemas termodinámicos un recipiente con cierta cantidad de agua, un tubo de ensayo lleno de gas, un trozo de hierro, la habitación cerrada de una casa, etc.

Una cuestión importante es que la **termodinámica clásica**, que es la que estudiaremos en estos dos temas, es una ciencia que estudia **los sistemas en equilibrio**. Definidas una serie de variables termodinámicas, la termodinámica, mediante diversas ecuaciones y procedimientos, será capaz de prever los valores finales de esas variables conocidos los iniciales y las transformaciones sufridas por el sistema, pero no trata lo que sucede durante el tiempo en el que el sistema pasa de un estado de equilibrio a otro.

Por ejemplo, dado un sistema a una temperatura cualquiera, conocidas sus ecuaciones de estado, será posible saber qué temperatura final adquirirá si se le suministra una cantidad concreta de calor, pero no dice nada acerca del proceso de transmisión de energía ni del sistema durante el tiempo en el que está reorganizándose en una nueva situación de equilibrio.

Es importante el concepto de superficie del sistema. Un sistema termodinámico no es tal si no tiene una superficie delimitadora definida. Tal superficie puede llegar a ser todo lo permisiva que se quiera, pero debe estar bien delimitada. Todo intercambio de calor, trabajo o materia entre un sistema y su entorno se producirá a través de la superficie.

Tradicionalmente, a la superficie de los sistemas termodinámicos se la considera formada por «paredes». Y es vital para el estudio y caracterización de los distintos sistemas saber que existen muchos **tipos de paredes** con características muy distintas. Los más relevantes son:

- ▶ **Pared aislante:** prohíbe el intercambio de materia y energía.
- ▶ **Pared permeable:** admite el intercambio de materia y energía.
- ▶ **Pared adiabática:** prohíbe el intercambio de materia y de energía en forma de calor (pero sí permite intercambiar trabajo).
- ▶ **Pared diatérmica:** permite el intercambio de energía en forma de calor (pero no el de materia, salvo que sea permeable).
- ▶ **Pared impermeable:** impide el intercambio de materia.

- ▶ **Pared fija (o rígida):** impide cambios de volumen y, por tanto, intercambio de trabajo.
- ▶ **Pared móvil:** permite cambios de volumen y, con ello, el intercambio de trabajo.

Esta clasificación tiene ciertas dificultades. Así, en algunos casos, se pueden combinar características y es posible tener una pared móvil y diatérmica, pero sería imposible tener una pared adiabática y permeable porque la primera prohíbe el intercambio de materia. De hecho, prohibir el intercambio de materia si la pared es adiabática se debe a que es muy difícil, cuando no imposible, impedir el intercambio de calor si se permite intercambiar materia.

La capacidad o incapacidad para los sistemas termodinámicos de intercambiar calor, trabajo o materia permite clasificarlos. Los **tipos** fundamentales de sistemas termodinámicos son:

- ▶ **Sistemas aislados:** aquellos que no pueden intercambiar materia ni energía.
- ▶ **Sistemas aislados térmicamente:** aquellos que no permiten el intercambio de materia ni de calor, pero sí de energía en forma de trabajo. (Ten en cuenta que, generalmente, permitir intercambio de materia implica intercambiar calor, de ahí que ambas prohibiciones suelen ir juntas).
- ▶ **Sistemas cerrados:** aquellos sistemas que no pueden intercambiar materia con el entorno, pero sí podrán intercambiar trabajo o calor. No confundir con los aislados.
- ▶ **Sistemas abiertos:** los que pueden intercambiar energía y materia. Los abiertos son los opuestos a los sistemas aislados, no a los cerrados.

Un último comentario antes de pasar a cómo se definen las variables con que se caracterizan los sistemas termodinámicos. Al exterior de un sistema se le suele denominar «**resto del universo**» o «**sistema resto del universo**». Un sistema termodinámico divide el universo en dos partes: él mismo y el resto del universo. Cuando se consideran, por ejemplo, cuatro sistemas termodinámicos, todo lo que esté fuera de los cuatro recibe también el nombre de «sistema resto del universo».

Estado de un sistema termodinámico. Variables intensivas y extensivas

La termodinámica, como hemos dicho antes, trata con **sistemas macroscópicos**. Por definición, los sistemas macroscópicos estarán formados por cantidades enormes de partículas: átomos, moléculas, etc.

Hay **dos enfoques** posibles. Casi toda la física que se ha estudiado hasta ahora está diseñada para aplicarse a partículas o, incluso, a sistemas compuestos por muchas partículas.

Teóricamente, sería posible saber cómo evoluciona cualquier sistema si conocemos las propiedades de cada una de las partículas que lo componen. Si se tuvieran resueltas todas las ecuaciones del movimiento de la totalidad de las moléculas de un gas encerrado en un recipiente, sería posible conocer la evolución completa del sistema.

Sin embargo, esto es imposible en la práctica. Conocer las ecuaciones del movimiento de, tan solo, dos gramos de hidrógeno molecular, implicaría la resolución de $6,022 \cdot 10^{23}$ ecuaciones acopladas, ya que ese es el número de elementos que hay en un mol de hidrógeno molecular, que equivale a esos dos gramos. Esto es imposible y, quizá, no demasiado práctico. Este enfoque **microscópico** presenta múltiples problemas.

La segunda estrategia sería el enfoque **macroscópico**, que es el seguido por la termodinámica. En este enfoque, se definen diferentes variables macroscópicas, válidas para todo el sistema. Por ejemplo, la masa total del sistema termodinámico, su volumen, su temperatura, la presión a la que se halla el mismo y otras. De esa manera, el estudio de un sistema consistirá en conocer y relacionar los valores de estas variables termodinámicas.

Hay que destacar, sin embargo, que la física no abandona del todo el enfoque microscópico. Existe una disciplina denominada **mecánica estadística** que trata el

enfoque microscópico usando procedimientos estadísticos. Así, en vez de calcular todas las ecuaciones del movimiento de cuatrillones de moléculas, utiliza métodos estadísticos para hacer los cálculos.

La mecánica estadística permite, a partir de modelar el movimiento de una partícula «patrón» del sistema, obtener ecuaciones termodinámicas de estado, con lo que sirve de conexión entre el mundo microscópico y las variables macroscópicas que trata la termodinámica.

Un concepto fundamental es el de estado de un sistema termodinámico:

Un estado de un sistema termodinámico es cualquiera de las condiciones (de presión, temperatura, etc.) en las que puede hallarse un sistema.

El concepto de estado puede aclararse con un ejemplo. Un recipiente que contiene 5 gramos de un gas tendrá un volumen determinado, estará a una temperatura y el gas se hallará a una presión determinada. Esos valores de presión, temperatura y volumen serán un estado de ese sistema. Si a ese sistema se le comunica calor y se mantiene con el mismo volumen, evolucionará hacia otro estado con una presión y temperatura diferentes.

El hecho de que la termodinámica siga el enfoque macroscópico implica:

- ▶ Normalmente, se precisan pocos parámetros para especificar un estado. En el ejemplo anterior, han bastado cuatro: cantidad de materia, presión, temperatura y volumen. En muchos casos, basta con estos, como se verá.
- ▶ El hecho de que la termodinámica trabaje con magnitudes macroscópicas y medibles facilita la descripción experimental de los conceptos termodinámicos. De hecho, la termodinámica y sus leyes están muy basadas en la experimentación, y es una rama de la física bastante más fenomenológica que la dinámica, por ejemplo.

Los parámetros que describen los estados de un sistema termodinámico se denominan **variables termodinámicas**:

Una variable termodinámica es una propiedad macroscópica, en principio medible, que permite, junto con otras, caracterizar un sistema termodinámico. Son ejemplos la presión, el volumen, etc.

Las variables termodinámicas se clasifican en **dos tipos** fundamentales:

- **Variables intensivas**: son aquellas cuyo valor no depende de la cantidad de sistema que consideremos. Son ejemplos la presión y la temperatura, dado que si se considera una mitad de un sistema termodinámico que se halle a cierta presión, por ejemplo, la presión de cada mitad será la misma.
- **Variables extensivas**: son aquellas cuyo valor se modifica en función de la parte del sistema considerado. Así, son extensivos el volumen o la masa.

Otro concepto importante es el siguiente:

Un sistema termodinámico se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico cuando sus variables termodinámicas no varían y sus variables intensivas tienen el mismo valor para todo el sistema. Para describir uno de estos estados basta con conocer unas pocas variables termodinámicas. A este subconjunto de variables se las llama variables de estado.

El último concepto importante de esta sección introductoria es el de proceso:

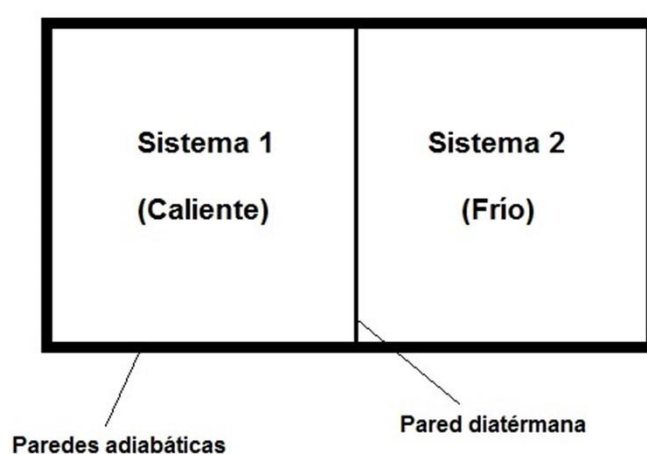
Un proceso es el paso de un sistema de un estado de equilibrio termodinámico a otro debido, normalmente, al intercambio de calor, trabajo o volumen con otro sistema o con el resto del universo.

Por ello, puede decirse que la termodinámica es la parte de la física que estudia los diferentes procesos que sufren los sistemas termodinámicos sin atender a los mecanismos de los mismos, solo a los estados termodinámicos inicial y final.

13.3. Principio cero de la termodinámica.

Definición de temperatura

Supongamos que tenemos dos sistemas físicos, por ejemplo, dos gases en dos recipientes cerrados. Ambos sistemas están rodeados por paredes fijas. Todas las paredes externas son adiabáticas salvo aquella a través de la cual ambos sistemas están en contacto, que es diatérmica.



Al principio, se sabe que uno de ellos está «caliente» y el otro está «frío». Si se deja pasar un tiempo, acabará ocurriendo que ambos sistemas estarán igual de «calientes». Esto es un fenómeno cotidiano. Si se deja una taza de café caliente al aire durante un buen rato, al volver a tocar la taza se comprobará que el café ha dejado de estar caliente, se ha enfriado.

La explicación de este hecho es sencilla: la pared diatérmica permite el intercambio de energía en forma de calor y este hecho modifica las características de ambos sistemas, de manera que ambos sistemas acaban en un nuevo equilibrio, en el cual, están igual de «calientes».

Esto sugiere que debe de haber una magnitud termodinámica que mida esta sensación de que haya cosas «calientes» y «frías», derivada de características internas de los sistemas. Esta variable hipotética debería cumplir:

- ▶ Debe adquirir el mismo valor en todos los sistemas que hayan alcanzado el equilibrio térmico.
- ▶ Ha de ser proporcional, de alguna manera, a la energía de las moléculas que conforman el sistema, ya que parece relacionada con la energía interna de cada sistema.
- ▶ Debe tener el mismo valor en todo punto del sistema, dado que la termodinámica ha de tratar con sistemas en equilibrio. Dicho de otro modo, habrá de ser una **magnitud intensiva**.

A esta magnitud, que formaliza los conceptos cotidianos de «caliente» o «frío», la denominamos **temperatura**. Esta magnitud es de gran importancia a la hora de hablar del principio cero de la termodinámica. A continuación, estudiaremos cómo medir temperaturas y, una vez establecido el método, se enuncia el principio cero de la termodinámica.

Medida de la temperatura. Escalas de temperatura

El instrumento que mide temperaturas se denomina termómetro y, probablemente, todo el mundo ha visto uno alguna vez. Los más frecuentes eran los termómetros de mercurio, que son, básicamente, barras de cristal dentro de las cuales hay una pequeña cantidad de mercurio. Cuando el termómetro se pone en contacto con un cuerpo, se puede ver que el mercurio dentro del tubo de cristal se dilata y va subiendo dentro del tubo, que contiene una escala graduada. Se deja esperar un tiempo y el

nivel de mercurio acaba estabilizado en un valor que determina la temperatura del cuerpo.

En realidad, lo que está sucediendo es que el termómetro es un sistema termodinámico en el que existe una propiedad macroscópica, el volumen del mercurio contenido en el tubo, que varía con la temperatura. A cada volumen del mercurio se le ha asignado una temperatura y el hecho de medir la temperatura no es otra cosa que poner en contacto el termómetro y el cuerpo cuya temperatura se desea medir y dejar que alcancen el equilibrio térmico. El volumen del mercurio en ese estado da la temperatura deseada, en equilibrio térmico, es igual para ambos cuerpos.

Para saber la temperatura en función de la altura de la columna de mercurio en el termómetro hace falta establecer una relación entre la temperatura y la altura. Este concepto, en general, se denomina **ecuación termométrica**. En el caso que estamos considerando, se puede hacer la siguiente definición:

Una ecuación termométrica lineal es una expresión que relaciona la temperatura de un cuerpo, llamada T , con la magnitud del termómetro que varía en función de la temperatura, x , con una expresión de la forma:

$$T = a x + b$$

Conocidos los valores de a y de b , dado un nivel del mercurio, se conoce la temperatura. Como la expresión de T tiene dos parámetros, es necesario fijar dos puntos, esto es, hay que tener dos valores de T y de x de manera que se pueda establecer un sistema de ecuaciones cuyos resultados serán a y b . Para lograr esto, se eligen dos sistemas físicos que estén en estados fácilmente reproducibles y se le asigna, de manera más o menos arbitraria, a cada uno una temperatura. Por ello, se define:

Al conjunto de una ecuación termométrica y los dos puntos fijados para calcular las constantes de la ecuación termométrica se le llama **escala termométrica o escala de temperaturas**. Si ambos puntos fijos son 0 y 100 la escala recibe el nombre de **escala centígrada**.

Un ejemplo clásico es la **escala de temperatura Celsius**, que es la que se usa en la vida cotidiana.

Esta escala tiene su cero en el punto de fusión del agua, aunque, más concretamente, se trata del **punto de hielo** (un sistema agua-hielo en equilibrio a la presión de una atmósfera. Un sistema de esta clase se produce cuando el hielo se está fundiendo). Los cien grados se producen cuando se evapora el agua, que es el **punto de vapor** (sistema agua-vapor en equilibrio a una atmósfera).

Es, por ello, una escala centígrada, de ahí que, por abuso de lenguaje, se hable a menudo de «grados centígrados» cuando, en realidad, deberían denominarse «grados Celsius». Los grados Celsius se denotan $^{\circ}\text{C}$.

En los países anglosajones, cotidianamente, en vez de la escala Celsius se utiliza la **escala Fahrenheit**, en la cual el punto de hielo tiene asignado el valor de 32°F y el punto de vapor el valor de 212°F . La diferencia entre ambos valores es de 180, de donde se deduce que un grado Celsius son 1,8 grados Fahrenheit.

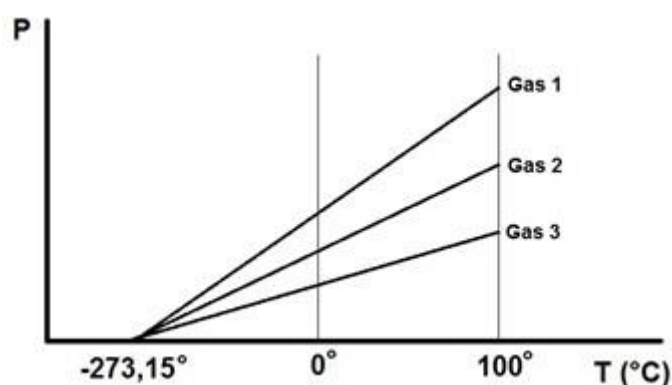
Las escalas basadas en las características de un sistema termodinámico y una magnitud termométrica concretos, como es el caso del agua y los termómetros de mercurio tienen el problema de carecer de universalidad.

Por esta razón, a mediados del siglo XIX, se introdujo la **escala absoluta de temperatura o escala Kelvin**, de gran importancia y que es independiente de los materiales usados para definir las otras.

De hecho, en el Sistema Internacional, la unidad de temperatura es el grado Kelvin, denotado por **K (sin el símbolo de grado)**. Los dos puntos de esta escala son el cero absoluto, que vale 0 K , y el punto triple del agua: $273,15\text{ K}$. Los grados de la escala Kelvin son iguales a los grados Celsius, de manera que $0^\circ\text{C} = 273,15\text{ K}$ y $100^\circ\text{C} = 373,15\text{ K}$.

El cero absoluto está basado en una propiedad termodinámica bastante profunda. Lord Kelvin, el creador de la escala, se basó en una propiedad experimental interesante. Estudió lo que se puede llamar termómetros de gas. Si un gas se encuentra a volumen constante, aumentar su temperatura incrementa su presión, con lo que se puede usar la presión como magnitud termométrica, en las mismas condiciones que la altura de una columna de mercurio.

Lord Kelvin midió, para diferentes gases, la presión a cero y cien grados centígrados y observó que, extrapolando las gráficas para temperaturas inferiores a cero grados, sucedía lo que acontece en la siguiente figura:



Aunque se trataba de gases diferentes, extrapolar las curvas hasta llegar a una presión nula daba como resultado que existía una temperatura en la que todos los gases alcanzaban el punto de presión nula. De ahí que se decidiera tomar como cero esa temperatura y como $273,15\text{ K}$ la de la fusión del hielo y crear con ello una escala basada en propiedades independientes del gas concreto escogido.

La relación entre grados Celsius y grados Kelvin es sencilla y la hemos apuntado antes:

$$T(K) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

El concepto de cero absoluto es más profundo que lo expuesto aquí, e indica un estado inalcanzable en la práctica. Es posible acercarse al cero absoluto todo lo que se desee, pero nunca alcanzarlo en el laboratorio.

Principio cero de la termodinámica

Una vez definida la temperatura y la manera de medirla, se está en condiciones de enunciar el principio cero de la termodinámica:

Sean S_1 , S_2 y S_3 tres sistemas termodinámicos. El principio cero de la termodinámica establece que si S_1 está en equilibrio térmico con S_2 y S_3 , esto implica que S_2 y S_3 también están en equilibrio térmico entre sí. Como las temperaturas de dos sistemas en equilibrio térmico son iguales, esto implica que dos cuerpos están en equilibrio térmico si, y solo si, tienen la misma temperatura.

Esto es, la temperatura es una variable termodinámica que permite relacionar entre sí todos los sistemas que se hallen en equilibrio térmico: todo sistema termodinámico se halla en equilibrio térmico con cualquier otro que se halle a la misma temperatura. La importancia de este resultado es enorme, pero se enunció después de haberse establecido los demás, de ahí que reciba el nombre de principio cero.

13.4. Ecuación de estado térmica

Antes de hablar de ecuaciones de estado térmicas, hay que fijar una definición más general:

Una ecuación de estado termodinámica es una relación entre diferentes variables termodinámicas que permite conocer una de ellas a partir de las otras.

Estas ecuaciones de estado termodinámicas pueden clasificarse en **dos tipos**:

- ▶ **Ecuación de estado térmica:** las ecuaciones de estado térmicas relacionan entre sí variables como la presión, el volumen y la temperatura. Su definición más rigurosa implica conocer conceptos bastante avanzados en los que no entraremos aquí.
- ▶ **Ecuación de estado calórica:** aquella en la que se relaciona la energía interna de un sistema en función de la temperatura y otras variables termodinámicas.

En esta parte de la lección, estudiaremos las ecuaciones de estado de primer tipo. La termodinámica es incapaz de proporcionar estas ecuaciones de estado (ni las calóricas ni las térmicas, en principio) y han de ser la experimentación o la mecánica estadística quienes las aporten. Una vez establecidas, la termodinámica las utiliza para estudiar todos los procesos que pueden sufrir sistemas que estén descritos por ellas.

Estudiaremos un caso importante de ecuación térmica, una ecuación que modela con bastante precisión buena parte de los gases que se encuentran en la naturaleza en condiciones de presión y temperatura típicas de la superficie de la Tierra: la **ecuación de Clapeyron o la ecuación de los gases ideales**. También estudiaremos otros ejemplos de ecuaciones térmicas.

Ecuación térmica de los gases ideales: ecuación de Clapeyron

Esta ecuación térmica de estado proporciona una relación entre la presión, el volumen, la temperatura y el número de moles de un gas ideal, que es todo tipo de gas en que se puede suponer que las interacciones entre sus moléculas son lo bastante débiles como para poder despreciarlas. Esta ecuación se cumple para gases que no estén excesivamente comprimidos y a temperaturas normales. Por ejemplo, el aire en las condiciones habituales de presión y temperatura cumple esta ley con muy buena aproximación.

Antes de plantearla hay que fijar unos conceptos:

Se define un mol como la cantidad de una sustancia que contiene el número de Avogadro de moléculas, esto es, $6,022 \cdot 10^{23}$ moléculas. Dada la masa molecular de una molécula, expresada en unidades de masa atómica (u.m.a.), un mol de la misma es ese valor, pero en gramos.

La unidad de masa atómica es el valor en el que viene expresada la masa de cada elemento en las tablas periódicas. Por ejemplo, un átomo de hidrógeno tiene una masa de 1 u.m.a. y como en una molécula de hidrógeno hay dos átomos del mismo, un mol de hidrógeno molecular tiene una masa de 2 g. Para saber el número de moles de sustancia que hay en una masa determinada, se usa:

$$N = \frac{m(g)}{M_{at}}$$

La definición de mol lleva a otra:

Algunas variables termodinámicas admiten versiones molares. Dada una magnitud X , la magnitud molar asociada se define como:

$$x = \frac{X}{N}$$

Se denotan con la misma letra que la variable original, pero en minúscula.

El ejemplo más importante en esta parte del tema es el de volumen molar, que es $v = V/N$.

La última definición previa es la siguiente:

Un gas ideal es aquel integrado por moléculas puntuales y que no experimentan interacciones entre ellas. Es una idealización que, en la naturaleza, solo es válida en ciertos rangos de presiones y temperaturas y para ciertos gases.

De forma experimental, es posible obtener la ecuación térmica de estado que rige este tipo de gases. Las primeras leyes experimentales relacionadas con los gases ideales fueron:

- **Ley de Boyle-Mariotte:** a temperatura constante $PV=\text{cte}$.
- **Ley de Gay-Lussac:** a presión y número de moles constantes, el volumen es proporcional a la temperatura.

Combinar ambas leyes, considerando volúmenes molares, lleva a:

$$P v = K T$$

Donde K es una constante, en principio, desconocida. Hacia 1870, Amagat experimentó con diferentes gases. Se observó que para los gases ideales, si se representaban curvas del valor del cociente:

$$\frac{P v}{T}$$

Frente a la presión, al extrapolar las curvas a una situación de presión nula, todas convergían a un punto en el eje de ordenadas (donde se representaba el cociente de arriba) dado por una constante igual a $8,314 \frac{J}{K mol}$. Por ello, se define la siguiente ecuación de estado:

$$\frac{P v}{T} = R \quad o \quad bien \quad PV = NRT$$

Que es la **ecuación de los gases ideales**, o **ecuación de Clapeyron**.

Como comentario interesante, si en mecánica estadística se supone un conjunto de moléculas que se mueven sin experimentar ninguna energía potencial (esto es, sin sufrir interacciones), los cálculos llevan a esta ecuación. También puede hallarse su expresión por medio de la teoría cinético-molecular de los gases, de la que no hablaremos aquí.

Ecuación de Van der Waals

Esta ecuación térmica es un refinamiento que pretende superar las limitaciones de la expresión anterior. Se trata de una corrección a la ecuación de los gases ideales a la que se añade un término a la presión y otro al volumen. Está dada, para volúmenes molares, por:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = RT$$

Las constantes a y b son propias de cada gas. La constante a depende de las fuerzas intermoleculares, cuyo efecto es reducir la presión porque tiende a reunir las. La constante b equivale al volumen que ocupa un mol de moléculas, aproximadamente, de manera que el volumen molar que le queda a las moléculas para moverse es el del recipiente menos este valor: $v - b$. Se puede comprobar que si a y b son cero, la ecuación del Van der Waals se transforma en la de Clapeyron.

13.5. Primer principio de la termodinámica

Cerramos este tema con el enunciado del primer principio de la termodinámica. Para asimilarlo, será preciso comprender cómo trata en la termodinámica el calor y el trabajo, ya que este principio rige los intercambios de energía que se producen entre sistemas termodinámicos. Tras ello, enunciaremos el principio y estudiaremos sus consecuencias y aplicaciones.

Calor y trabajo en termodinámica

Dado un sistema termodinámico, después de analizar diferentes experimentos, se llega a la conclusión de que solo hay dos maneras básicas de intercambiar energía con él: suministrarle calor (poner agua a hervir, por ejemplo) o ejercer una fuerza sobre él (reducir el volumen de un gas empujándolo con un pistón). Entonces, se definen:

En termodinámica se denomina calor a la transferencia de energía de un sistema a otro debida a una diferencia de temperaturas. En cambio, se denomina trabajo a la transferencia de energía de un sistema a otro debido al desplazamiento de una parte del sistema por parte de una fuerza (habitualmente, a través de una pared móvil).

La termodinámica concibe el calor y el trabajo como **energías en tránsito**. Si recuerdas los temas dedicados al trabajo y la energía en mecánica, definimos la energía como la capacidad de un cuerpo de suministrar trabajo.

Se podría ver al revés y suponer que los objetos físicos poseen una energía que intercambian con otros cuerpos a través del trabajo que efectúan al colisionar o empujar a otros. La termodinámica hace algo muy parecido, añadiendo el calor como una forma de intercambiar energías entre distintos cuerpos.

Como el calor y el trabajo son energía en tránsito, los sistemas termodinámicos no poseen ni calor ni trabajo, solo energía, que es la que se convierte en calor o en trabajo cuando el sistema la intercambia con el exterior, ya sea porque su temperatura es superior o porque se expande y ejerce trabajo sobre el resto del universo. Así, las unidades del trabajo y las del calor son las mismas que las de la energía: julios.

Expresión para el calor. Medida del mismo

Sea un sistema termodinámico general. Supóngase que este sistema intercambia una cantidad de calor determinada, Q , lo que le supone un cambio de temperatura que vale ΔT . Entonces:

Se define la capacidad calorífica media como el cociente:

$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

Si, como hemos hecho varias veces a lo largo del curso, se van suponiendo intercambios de calor cada vez más pequeños, se puede definir otra magnitud a partir de la precedente:

Se define la capacidad térmica o la capacidad calorífica de un sistema como el límite de la capacidad calorífica media cuando el intervalo de temperaturas tiende a cero:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{dQ}{dT}$$

Esta definición permite escribir un diferencial de calor como: $dQ = C dT$, de forma que si se integra entre los estados termodinámicos 1 y 2, el inicial y el final tras haberse producido el intercambio de calor, se obtiene:

$$Q = C (T_2 - T_1)$$

Una consecuencia interesante de esta ecuación es que si el sistema recibe calor, este es positivo, ya que la temperatura final es mayor que la inicial, y sucede lo contrario si el sistema pierde calor. Hablaremos de esto más adelante.

Si el intercambio de calor se realiza a presión constante o a volumen constante, las capacidades térmicas de cada caso son diferentes en gases (no así en sólidos y líquidos), así que para líquidos se definen:

Se define la capacidad térmica a volumen constante y se denota C_v a la capacidad térmica que muestra un sistema termodinámico cuando el intercambio de calor se produce a volumen constante. Si el intercambio se produce a presión constante, la capacidad calorífica del proceso se denomina capacidad térmica a presión constante y se denota C_p .

Usualmente, los valores de estas dos capacidades térmicas están tabulados y pueden consultarse para diferentes gases o materiales. En muchas de esas tablas se tabulan parámetros ligeramente distintos, pero equivalentes:

Se define el calor específico de un sistema termodinámico como la capacidad térmica por unidad de masa. Asimismo, se define el calor molar de un sistema termodinámico como la capacidad térmica por mol.

Ambos calores pueden establecerse para presión constante o volumen constante. En esos casos se denominan calor específico o calor molar a presión constante o calor específico o calor molar a volumen constante en cada caso. Se suelen denotar por c_p o c_v según el caso.

Hay un caso en el que el calor recibido por un sistema no se invierte en aumentar su temperatura: cuando existe un cambio de estado de agregación (se pasa de sólido a líquido, de líquido a gas, etc.). Se sabe, experimentalmente, que durante un cambio

de estado la temperatura permanece constante. Eso es porque para cambiar el estado de agregación de una sustancia hay que suministrar un calor que depende de la sustancia concreta. Por ello se define:

Se define el calor latente de cambio de estado de una sustancia concreta para un cambio de estado concreto como el calor que se absorbe o desprende por unidad de masa cuando se realiza este cambio de estado de agregación. Se denota por L y puede ser calor latente de fusión, de ebullición, etc.

Por ello, el calor desprendido o absorbido por un sistema que tiene una masa m de una sustancia química concreta que está cambiando de estado vale:

$$Q = m L$$

Como todos estos calores específicos es posible medirlos, estas ecuaciones permiten, en la práctica, medir el calor.

Expresión para el trabajo. Medida del mismo

Para el cálculo del trabajo vamos a hacer **dos suposiciones**: la primera, que el trabajo que efectúa o recibe un sistema produce una expansión o una compresión y la segunda, que trabajaremos con un sistema consistente en un recipiente cerrado y cilíndrico, cuyas paredes son fijas salvo el área circular superior, que es móvil y llamaremos pistón porque no deja salir gas.

Si con el sistema termodinámico en equilibrio se coloca una pesa sobre el pistón, este se comprimirá ya que el gas recibirá un trabajo debido al peso. Si la pesa es muy pesada y la compresión es muy rápida, el sistema tardará en estabilizarse, cosa que no sucederá si suponemos que se van añadiendo o quitando pesas de masa infinitesimal.

Supongamos que se retira una pesa de masa infinitesimal cuando el sistema está en equilibrio. Ello provocará que el pistón suba una distancia dx , ya que el gas se expandirá ligeramente. Como la presión se define como la fuerza dividida en la superficie en la que se aplica, la fuerza ejercida por el gas, siendo S la superficie del pistón, vale:

$$F = P S$$

Y como el trabajo es fuerza por desplazamiento y, en este caso, fuerza y desplazamiento son paralelos (recuerda que es el gas el que empuja el émbolo hacia arriba), el trabajo diferencial efectuado es:

$$dW = P S dx = P dV$$

Ya que al tratarse de un pistón cilíndrico, el volumen ganado es el desplazamiento del pistón por su área ($S dx = dV$). Si se quiere calcular el trabajo total que se ha desprendido o liberado durante la ejecución de algún proceso termodinámico, basta integrar. Así, el trabajo vale:

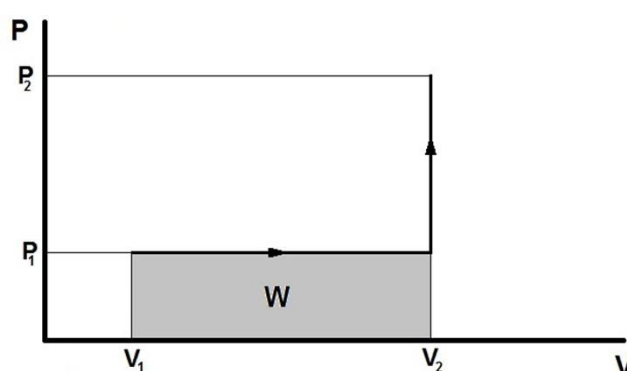
$$W = \int P dV$$

Resolver esta integral no suele ser fácil y supone conocer la ecuación térmica de estado del sistema. Como la ecuación térmica de estado suele relacionar la presión con otros parámetros, basta con sustituir la presión por la expresión que sale de despejarla en la ecuación de estado y resolver la integral, que puede ser muy compleja en función de la forma de la ecuación de estado.

A sistemas que cumplen con esta expresión para el trabajo se los denomina **sistemas hidrostáticos**.

En sistemas hidrostáticos sencillos es posible caracterizar el estado de un sistema por un punto en una gráfica en la que se represente la presión como ordenada y el volumen como abscisa. A estos gráficos se los llama diagramas P-V y dado que un proceso termodinámico en el que intervenga el trabajo consistirá en cambios en la presión y la temperatura, un proceso podrá representarse como una curva en el diagrama P-V. El área que delimitan la curva y el eje de abscisas será igual al trabajo realizado o devuelto por el sistema.

Por ejemplo, si en un proceso termodinámico el sistema pasa de tener una presión P_1 y un volumen V_1 a unos valores de P_2 y V_2 primero a presión constante y luego a volumen constante, el diagrama P-V sería:



El trabajo correspondería al área sombreada.

Como comentario final, no todo el trabajo tiene que suponer una expansión. Es posible proporcionarle trabajo a un cubo de agua introduciendo en ella una cuchara y moviéndola, y ese trabajo no es de expansión o compresión. En todo caso, el primer principio trata el trabajo que recibe o hace el sistema, sin importar la naturaleza del mismo.

Enunciado del primer principio

Después de la gran cantidad de conceptos previos que se han tenido que incluir, la expresión del primer principio de la termodinámica puede parecer insignificante, pero se trata de un principio de capital importancia. En esencia, este principio establece la conservación de la energía en el ámbito de la termodinámica, introduciendo en tal principio, por primera vez, esa energía en tránsito denominada calor.

Como casi siempre en termodinámica, este principio se basa en diferentes experimentos. A mediados del siglo XIX, Joule realizó varios experimentos que evidenciaron la equivalencia entre calor y trabajo. Tomó un recipiente rígido que no dejaba disipar calor (esto es, creó un sistema termodinámico de paredes rígidas y adiabáticas) y aumentó la temperatura del agua por diferentes medios, midiendo el trabajo o el calor suministrados.

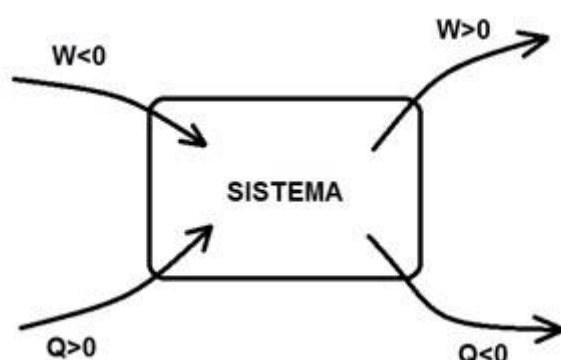
Calentó el agua agitando paletas en el interior del líquido (ejerciendo trabajo mecánico), introduciendo una resistencia eléctrica y haciendo circular corriente (ejerciendo trabajo eléctrico), etc. Lo llamativo fue que daba igual el método usado o el proceso que se empleara (calentar lento al principio y rápido después, hacerlo de forma uniforme, etc.): el trabajo efectuado para aumentar la temperatura no dependía de su naturaleza ni del proceso, solo de la temperatura inicial y de la final del agua. Esto llevó a una primera expresión del primer principio:

El trabajo necesario para pasar un sistema de paredes adiabáticas de un estado a otro no depende de la naturaleza del trabajo ni del proceso llevado a cabo: solo depende del estado inicial y del final

Esta expresión del primer principio cero se puede generalizar. Si se supone un sistema que no tenga paredes adiabáticas, al ejercer trabajo sobre él, no se cumple esta independencia del proceso o la naturaleza del trabajo, pero ello se debe a que se está permitiendo el intercambio de calor. Si, en un mismo proceso, se miden los trabajos

realizados y el calor intercambiado por el sistema, la suma de ambas cantidades siempre da el mismo resultado. Esto implica que existe una función de estado cuya variación coincide con la suma del trabajo realizado sobre el sistema y el calor absorbido por este.

Es muy importante seguir a rajatabla un criterio de signos para el calor y el trabajo. El usual se denomina, como regla nemotécnica, **criterio egoísta de los signos para el trabajo**, y es:



Es «egoísta» porque el trabajo que se hace sobre el sistema es negativo y el que nos devuelve es positivo.

Finalmente, el primer principio establece que:

Existe una función de estado, denominada energía interna y denotada por U tal que su variación a lo largo de un proceso termodinámico está dada por:

$$\Delta U = Q - W$$

Independientemente de la naturaleza de los trabajos y calores intercambiados.

Esta ecuación no es más que un balance de energía que afirma que la energía se conserva. Generaliza los principios de conservación vistos hasta ahora añadiendo el calor.

Para entender su naturaleza se puede reordenar así:

$$Q = \Delta U + W$$

Esto se puede interpretar así: el trabajo que se le comunica a un sistema físico se invierte en incrementar su energía interna y en devolver un trabajo al exterior. Esta interpretación variaría según los signos del calor y del trabajo, pero da idea de lo que afirma este principio.

Aplicaciones del primer principio. Ecuación calórica de estado

El primer principio es de gran importancia, entre otras cosas, porque define una variable de estado fundamental: **la energía interna**. La energía interna es la primera de una serie de variables que se denominan **potenciales termodinámicos** y que hacen de la termodinámica una disciplina que cuenta con un entramado teórico muy sólido.

Por otro lado, el concepto de energía interna es el que permite la existencia de las ecuaciones calóricas de estado, que dan la energía interna de un sistema termodinámico a partir de diversas variables termodinámicas.

Para ilustrar las aplicaciones del primer principio, finalizamos este tema estudiando brevemente una serie de procesos termodinámicos comunes empleando, como única herramienta, este principio.

Procesos adiabáticos

Estos procesos tienen lugar sin intercambios de calor, por ello, el primer principio afirma que:

$$\Delta U = -W$$

Si un sistema se expande adiabáticamente, el trabajo es positivo, ya que ejerce trabajo sobre el entorno. Por tanto, la energía interna disminuye, cosa que es al contrario si se comprime adiabáticamente. En muchos casos, el incremento de energía interna supone un aumento de la temperatura y su disminución implica disminución de temperatura, por ello, es posible calentar ciertos sistemas comprimiéndolos.

Procesos isocóricos

Estos procesos tienen lugar a volumen constante. Ello implica que no se intercambia trabajo de expansión, con lo cual se cumple:

$$\Delta U = Q$$

Esto significa que en un proceso isocórico, todo el calor suministrado se invierte en aumentar la energía interna del sistema.

Procesos isobáricos

Estos procesos tienen lugar a presión constante. En este caso, no se anula ninguna de las magnitudes consideradas, pero es posible calcular el trabajo de expansión con facilidad debido a que la presión no varía. Este trabajo vale:

$$W = P \Delta V$$

Estos procesos permiten introducir un concepto más profundo. Usando el primer principio, suponiendo que el proceso lleva al sistema desde el estado 1 al estado 2, se puede calcular el trabajo así:

$$Q = \Delta U + W \quad \Rightarrow \quad Q = U_2 - U_1 + P (V_2 - V_1)$$

Reordenando, poniendo juntas todas las variables del estado 1 y las del estado 2:

$$Q = U_2 + P V_2 - (U_1 + P V_1)$$

Existe un potencial termodinámico llamado **entalpía** que se define:

$$H = U + PV$$

Que permite escribir el calor intercambiado en un proceso isobárico de la siguiente manera:

$$Q = \Delta H$$

Existen, en total, ocho potenciales termodinámicos, dos de los cuales son la energía interna y la entropía, y la termodinámica se estructura en torno a ellos, si bien, en cada problema concreto se tiende a usar uno de ellos y el más usual es la energía interna. Pero, como hemos visto, a veces es más práctico usar otro de ellos.

Procesos isotérmicos

Estos procesos se llevan a cabo a temperatura constante. Como en el caso anterior, eso no anula ninguna de las magnitudes. Para sistemas particulares en los que la energía interna solo depende de la temperatura (los gases ideales son un ejemplo) un proceso de esa clase significa que:

$$Q = W$$

O sea, que todo el calor efectuado sobre el sistema se devolverá en forma de trabajo. Y si se le suministra trabajo, lo devolverá íntegramente en forma de calor.

Procesos cíclicos

Los procesos cíclicos son aquellos en los cuales el estado inicial y el final son el mismo. Como la energía interna no depende del camino seguido para ir de un proceso a otro, se cumple:

$$Q = W$$

Ello implica que, en los procesos cíclicos, todo el calor suministrado se devolverá en forma de trabajo y viceversa, como sucedía en un proceso isotérmico en un gas ideal.

En el caso general de procesos cíclicos, esta expresión prohíbe la existencia de los móviles perpetuos de primera especie, que serían máquinas hipotéticas capaces de devolver más trabajo que el calor que se les suministrara, con lo que podrían ser capaces de moverse eternamente al crear continuamente energía de la nada.