

## INTRODUCCIÓN

En sentido amplio, la Termodinámica es la ciencia que estudia las transformaciones energéticas.

Un sistema termodinámico es, sencillamente, la porción del universo objeto de nuestro estudio. Ejemplos de sistemas termodinámicos pueden ser tan diferentes como la Tierra, un avión, una tobera, un motor de combustión o un vaso de precipitados; la única condición que ha de tener un sistema termodinámico es que sus **límites** estén bien definidos, bien sea por fronteras físicamente determinadas o bien por fronteras imaginarias.

Una vez definido el sistema, todo lo demás es el entorno o medio exterior al sistema que, de forma simplificada, llamaremos **entorno** o **medio**.

En la definición, se ha dado por sentado el conocimiento del concepto de **energía**; sin embargo, es preciso hacer alguna matización puesto que la característica más importante de la energía es que se puede manifestar de formas muy diversas.

### Trabajo mecánico

La expresión cuantitativa del trabajo mecánico es:

2

$$W_{12} = \int_{r_1}^{r_2} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$$

1

Una vez definido el concepto de trabajo, puede afrontarse la definición de energía como todo aquello que puede transformarse directa o indirectamente en trabajo mecánico.

Por ejemplo el **trabajo eléctrico**, definido como el producto de la carga eléctrica por la diferencia de potencial en los puntos que definen los límites del sistema, puesto que este trabajo eléctrico es convertible directamente en trabajo mecánico.

Precisamente el dispositivo en el que se lleva a cabo la transformación de una forma de energía en otra recibe el nombre de **convertidor**. En este caso el convertidor es un motor eléctrico.

La definición de energía exige que la transformación en trabajo mecánico esté bien definida. Así, se han de descartar como conceptos energéticos la información, el pensamiento, la intuición, el arte y muchos otros que de forma errónea se asimilan a la energía. En el caso de la información, parece que existe una relación más directa con la entropía; en realidad, con el negativo de la entropía, que se ha dado en llamar negentropía.

## CLASIFICACIÓN DE LOS SISTEMAS TERMODINÁMICOS

- Sistema **cerrado**

Un sistema cerrado es aquel que no presenta flujo de materia a través de sus límites. Por tanto, contiene una cantidad de materia constante

- Sistema **abierto**.

Un sistema abierto se caracteriza porque entra o sale materia a través de sus límites. En un sistema abierto, la cantidad de materia contenida puede permanecer constante, si el régimen es estacionario o puede variar en casos de régimen transitorio.

Obsérvese que la constancia de masa en un sistema no es condicionante para establecer si un sistema es abierto o cerrado.

- Sistema **aislado**. Un sistema aislado es un sistema cerrado que no presenta intercambio de energía con el medio. Dado que el medio no ejerce ninguna influencia sobre el sistema, recibe la denominación de "aislado".
- Sistema **adiabático**. Cuando un sistema no intercambia calor con el medio se denomina adiabático. Sin embargo, un sistema adiabático puede ser aislado o no serlo porque puede intercambiar trabajo; también puede ser abierto, porque el intercambio de materia no tiene nada que ver con el calor.

## VARIABLES DE ESTADO Y SISTEMA ELEMENTAL

Para tener caracterizado el estado interno de un sistema termodinámico es necesario conocer determinadas propiedades de la masa contenida en el sistema, tales como la cantidad de materia, el volumen, la presión, la temperatura, etc.

### Estado de equilibrio

Un sistema está en equilibrio cuando sus propiedades son invariables con el tiempo. Es mucho más sencillo determinar un estado de equilibrio que otro que no lo sea.

### Sistema elemental

Un sistema elemental es el que está constituido por una sustancia pura en estado de equilibrio y definida sólo mediante tres propiedades: la masa, la presión y el volumen.

### Tipos de propiedades termodinámicas

- **Intensivas**

Una propiedad **intensiva** se caracteriza porque su valor no varía si dividimos el sistema en partes. Ejemplos de propiedades intensivas son la presión y la temperatura, propiedad esta última que aún no hemos definido.

- **Extensivas**.

Una propiedad **extensiva** es la que varía si efectuamos una partición del sistema. Ejemplos claros de propiedades extensivas son la energía, la masa y el volumen. Si dividimos el volumen por la masa del sistema obtenemos, el volumen específico, que es una propiedad intensiva. Al dividir una magnitud extensiva por la masa se obtiene una magnitud intensiva.

Un sistema cerrado puede contener una sola sustancia en estado puro pero en más de una **fase**. La fase hace referencia al estado sólido, líquido o gaseoso de la sustancia.

Un sistema que contenga una sustancia en una sola fase se dice que es **homogéneo**. Si contiene más de una fase se dice que es **heterogéneo**. También es heterogéneo un sistema que contenga más de una sustancia.

## LA TEMPERATURA

La temperatura es una propiedad especial por su importancia en Termodinámica. Por otra parte, es una magnitud fundamental en el sistema internacional y por tanto no se puede definir a partir de otras magnitudes.

Dos sistemas termodinámicos están en **equilibrio térmico** si ambos sistemas tienen la misma temperatura. Esto no es una definición de temperatura, sino del concepto de equilibrio térmico si aceptamos una comprensión intuitiva del concepto de temperatura.

Si ponemos en contacto, pared por pared, dos sistemas termodinámicos con estados térmicos diferentes, pueden ocurrir dos cosas refrendadas por la experiencia:

a) Que al cabo de un cierto tiempo ambos sistemas estén en el mismo estado térmico y diferente de los que tenía cada uno de ellos por separado. Diremos que se ha alcanzado un estado de equilibrio térmico entre ambos sistemas y que la pared de contacto es **diatérmica**.

b) Que no se alcance un estado intermedio de equilibrio, es decir, que cada sistema persista en el estado térmico que tenía. En este caso la pared de contacto es **adiabática**.

Una tercera posibilidad que mencionamos aparte es que, en el segundo caso, si el tiempo de contacto es suficientemente grande, al final siempre se alcanza el estado de equilibrio. Por tanto, la pared adiabática es una idealización aunque, en algunos casos, no necesariamente grosera.

La temperatura es más fácil de medir que de definir. El instrumento que se utiliza para medir temperaturas se llama **termómetro**. Se trata de medir una propiedad que varíe con la temperatura con un tipo de dependencia preferentemente lineal.

Supongamos una propiedad  $x$  que varíe linealmente con la temperatura  $T$ .

Supongamos:  $x = x_1$  !  $= y$   $x = x_2$  !  $=$

Se cumplirá:

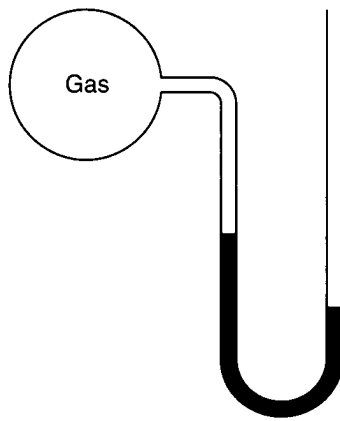
$$\begin{aligned} & - \\ & = + \frac{x_2 - x_1}{T_2 - T_1} (T - T_1) \end{aligned}$$

En realidad, la ecuación anterior permite establecer una escala de temperaturas basada en la propiedad y los puntos fijos  $T_1$  y  $T_2$ .

Medidas relativas de la temperatura pueden producir algunos inconvenientes.

### Termómetro de gas

El termómetro de gas utiliza como propiedad termométrica la presión de un gas. Para que la presión sea la única propiedad que varíe con la temperatura, las transformaciones del gas se han de hacer a volumen constante. En la figura



se ha representado de forma esquemática un termómetro de gas. Para mantener constante el volumen de gas, que tiende a aumentar si aumenta la temperatura y a disminuir si ésta disminuye, se añade o elimina mercurio del ramo derecho del manómetro diferencial que mide la presión del gas. Si la temperatura varía linealmente con la presión se cumplirá,

$p$

$= \text{-----}$

$p_0$

siendo  $p = p_0 ! =$

El punto fijo para asignar arbitrariamente la temperatura, por acuerdo internacional, es el **punto triple del agua** (un estado de equilibrio en el que coexisten las tres fases).

$= 273,16 \text{ K}$

Así pues, una temperatura determinada con el termómetro de gas vendría dada por la expresión:

$p$

$= 273,16 \text{ ----}$

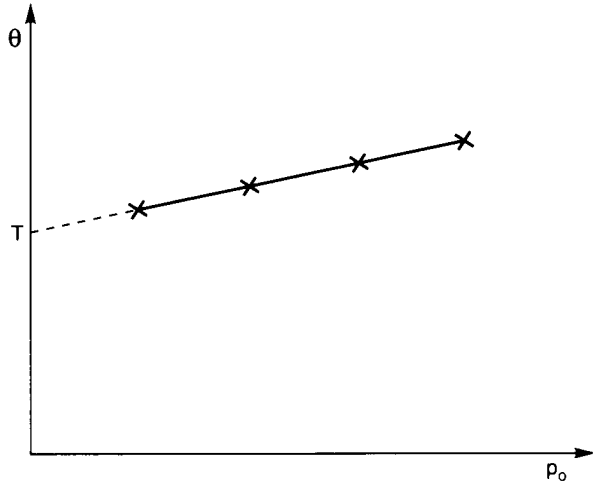
$p_0$

Esta temperatura no es una temperatura absoluta puesto que depende de la clase de gas que contenga el matraz del termómetro de gas. No todos los gases presentan el mismo tipo de dependencia de la presión con la temperatura.

### Utilización

Con una cierta cantidad de gas en el matraz, se determina la presión  $p_0$  y la temperatura del sistema del cual se quiere medir la temperatura. Sea esta temperatura. Se vuelve a medir la presión  $p_0$  del punto triple del agua, con el mismo termómetro de gas, pero con una cantidad de gas ligeramente inferior y se vuelve a medir la temperatura del sistema. Sea esta temperatura.. Esta operación se puede repetir varias veces. Si se representa gráficamente la temperatura del sistema del cual se quiere medir la temperatura frente a la

presión  $p_0$ , se obtiene una gráfica como la de la figura:



Obsérvese que hay una temperatura,  $T$  en la gráfica, que es la ordenada en el origen de la recta que representa la variación de  $\theta$  frente a  $p_0$ .  $T$  es la temperatura medida con un termómetro de gas cuando  $p_0 = 0$ , es decir, cuando no hay gas en el matraz. Si se repiten las medidas con un gas diferente se obtiene una recta distinta, aunque con la misma ordenada en el origen. Esta ordenada en el origen es la temperatura del sistema objeto de la medida obtenida a partir del termómetro de gas:

$p$

$$= 273,16 \text{ lim } \text{-----}$$

$p_0 \rightarrow 0$

Es evidente que esta escala de temperaturas es independiente del tipo de gas. Provisionalmente, aceptaremos que la temperatura del termómetro de gas coincide con la escala absoluta y que se mide en grados **Kelvin**.

A partir del segundo principio de la Termodinámica, Lord Kelvin demostró la existencia de una escala universal o absoluta de temperaturas, independiente del tipo de propiedad elegida para medirla. En su honor esta escala se denomina **escala Kelvin**.

El termómetro de gas es algo difícil de usar. Para medir temperaturas de forma práctica, se utilizan termómetros basados en la medida de la dilatación de una columna de líquido o de una resistencia eléctrica, es decir, de una propiedad fácil de medir, según una escala de temperaturas diferente de la absoluta pero fácilmente convertible a ésta. La escala de temperaturas más utilizada es la denominada **centígrada** o **Celsius**. Si  $t$  es la temperatura centígrada y  $T$  la temperatura absoluta, la relación entre una y otra es:

$$t = T - 273,15$$

La constante 273,15 se debe a razones históricas: el cero de la escala centígrada es el punto de fusión del hielo a la presión atmosférica estándar.

Obsérvese que la temperatura absoluta del punto triple del agua es de 273,16 K, por tanto la temperatura centígrada del punto triple del agua es 0,01 °C.

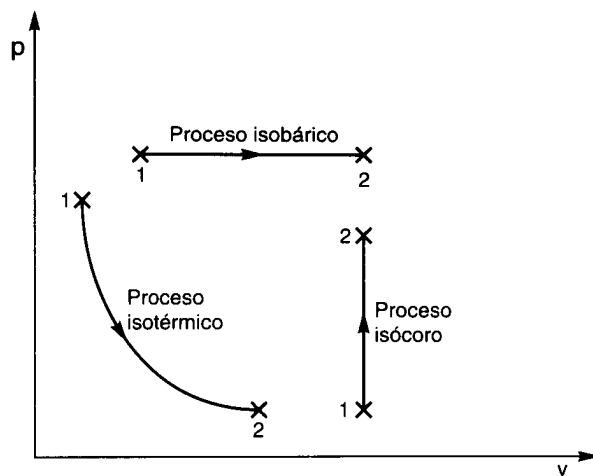
Una diferencia de temperaturas vale lo mismo en la escala centígrada que en la escala Kelvin; por consiguiente, tratándose de una diferencia de temperaturas, utilizaremos la notación "grad".

## PROCESOS TERMODINÁMICOS

**Estado estacionario.** Un sistema termodinámico cuyas propiedades no cambien a lo largo del tiempo, como ya se ha indicado, está en equilibrio.

Si un sistema cambia de estado, desde un estado inicial 1 hasta alcanzar una nueva situación de equilibrio 2, diremos que ha tenido lugar el **proceso** 12. Un proceso es la sucesión indefinida de estados entre 1 y 2.

Se puede representar gráficamente un proceso termodinámico utilizando como ejes coordenados la presión y la temperatura, o la presión y el volumen, etc. En la figura siguiente se han representado diversos procesos termodinámicos en un diagrama que utiliza como ejes la presión y el volumen específico.



Un proceso representa necesariamente una interacción entre el sistema y el medio. Siempre supondremos que los estados inicial y final de un proceso son estados de equilibrio.

**Proceso natural.** Es el proceso real.

**Proceso reversible.** Si un proceso puede evolucionar en sentido inverso, hasta alcanzar el estado inicial, sin que se perturbe el medio, el proceso recibe el nombre de reversible.

**Proceso irreversible.** Es el caso contrario. Todos los procesos naturales son irreversibles, por tanto, el proceso reversible es ideal. Sin embargo, la irreversibilidad no es la misma en todos los procesos.

Por ejemplo la expansión brusca de un gas es proceso muy irreversible. Para que un proceso natural se aproxime al concepto de proceso reversible es preciso que se realice con el mínimo rozamiento posible y con pequeños cambios que alteren lo menos posible el estado de equilibrio.

El proceso reversible es ideal y se utiliza como referencia en el estudio de algunos procesos reales que, como se ha indicado anteriormente, son irreversibles.

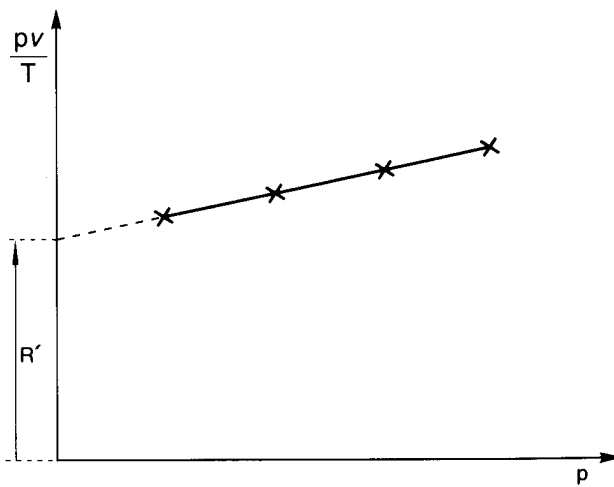
## EL GAS IDEAL

Sea un sistema elemental que está constituido por un gas cuyo estado de equilibrio viene determinado por una masa  $m$ , un volumen  $V$  y una presión  $p$ . El gas estará a una temperatura uniforme  $T$ .

La relación entre estas propiedades recibe el nombre de **ecuación de estado** del gas.

Esta ecuación de estado, distinta para cada gas, debe ser obtenida experimentalmente. El resultado tiene forma de largas y complejas expresiones que relacionan la presión con el volumen específico y la temperatura absoluta.

Cuando los gases están a baja presión presentan un comportamiento similar que puede ponerse de manifiesto calculando el término  $p v / T$  a partir de valores experimentales y representándolos gráficamente frente a la presión:



La curva resultante se puede extrapolar hasta cortar el eje vertical, obteniéndose el valor de  $p v / T$  a presión nula. Este valor se representa con el símbolo  $R'$  (constante específica del gas). Así pues,

$$p v$$

$$\lim \text{-----} = R'$$

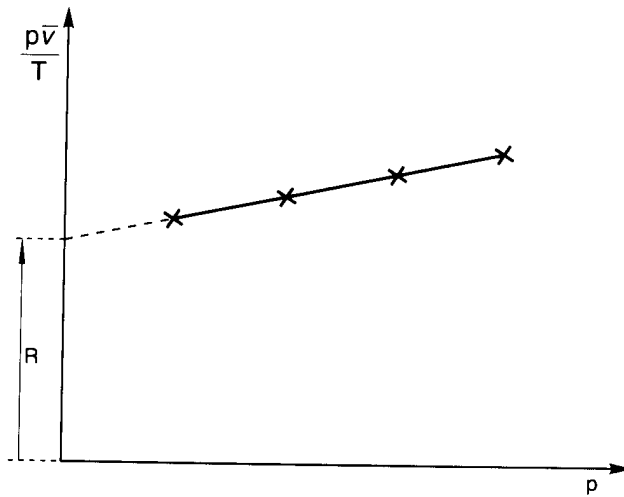
$$p \rightarrow 0 \quad T$$

y  $R'$  es distinto para cada gas. La relación,

$$p v = R' T$$

sólo se cumple estrictamente en el límite, cuando la presión es nula. Un gas que cumpliera esta ecuación de estado a cualquier presión recibe el nombre de **gas ideal**.

Si se representa  $p \bar{v} / T$ , siendo  $\bar{v}$  el volumen molar del gas, frente a la presión para diversos gases:



se observa que las diferentes curvas confluyen, a presión cero, en la misma ordenada en el origen. Este valor lo designaremos con el símbolo  $R$  (**constante universal de los gases**). Así pues, se cumple,

$$p \ll p_0$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{pV}{T} = R = 8314 \text{ J/(kmol K)}$$

$$p \ll p_0$$

La ecuación de los gases ideales se puede expresar también en la forma:

$$pV = R T$$

La relación entre  $R$  y  $R'$  :  $R' = R/M$

siendo  $M$  la masa molecular del gas.

### Ejemplo

Determinar el volumen de un mol de gas ideal en condiciones normales.

Las condiciones normales se definen a 1 atm (atmósfera física) y 0 °C. 1 atm equivale a 101337,3 Pa. Aplicaremos la ecuación del gas ideal para obtener el volumen molar:

$$R = 8314,7 \text{ J/(kmol K)}$$

$$V = \frac{R T}{p} = \frac{8314,7 \times 273,15}{101337,3} = 22,41 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

$$p = 101337,3 \text{ Pa}$$

### Ejemplo



Un recipiente de 5 litros contiene N<sub>2</sub> a 1 bar y a 25 °C. Se deja salir del recipiente una cierta cantidad de gas hasta que las nuevas condiciones de equilibrio son 0,9 bar y 15 °C. La constante del gas es R'N<sub>2</sub> = 296,9 J/(kg K). ¿Cuánto N<sub>2</sub> ha salido del recipiente?

Se puede aplicar la ecuación del gas ideal para determinar los volúmenes específicos inicial y final:

$$R' T = p_1 v_1 \quad (273,15 + 25)$$

$$v_1 = \frac{R' T}{p_1} = \frac{296,9 \cdot (273,15 + 25)}{1 \cdot 10^5} = 0,8852 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$p_1 = 1 \cdot 10^5$$

$$R' T = p_2 v_2 \quad (273,15 + 15)$$

$$v_2 = \frac{R' T}{p_2} = \frac{296,9 \cdot (273,15 + 15)}{0,9 \cdot 10^5} = 0,9506 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$p_2 = 0,9 \cdot 10^5$$

La masa de gas que ha salido del recipiente es:

$$m = (v_1 - v_2) \cdot V = (0,8852 - 0,9506) \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 3,886 \cdot 10^{-4} \text{ kg}$$

1

7