

ÍNDICE

PRÓLOGO A LA SEGUNDA EDICIÓN.....	13
PRÓLOGO	17
CAPÍTULO 1. DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA. CALOR Y TRABAJO	23
Objetivos.....	23
General	23
Específicos.....	23
Palabras clave	24
Ideas básicas.....	24
1.1. Las «reglas de juego» de la descripción termodinámica.....	25
1.2. La interacción térmica	30
1.3. Concepto de ecuación de estado.....	34
1.4. Proceso termodinámico.....	36
1.5. Funciones de estado y funciones de proceso	39
1.5.1. Termodinámica y derivadas parciales.....	40
1.5.2. Algunas propiedades de las derivadas parciales	42
Ejercicios de autoevaluación	44
CAPÍTULO 2. PRINCIPIOS DE LA TERMODINÁMICA (I).....	47
Objetivos.....	47
General	47
Específicos.....	47
Palabras clave	48
Ideas básicas.....	48
2.1. Principio cero	49
2.1.1. Medida de la temperatura	51
2.1.2. La escala del gas ideal.....	54
2.1.3. La escala de temperatura absoluta.....	57
2.1.4. Resumen de las ideas más importantes acerca de la temperatura	58

2.2. Intercambios de energía como calor y trabajo	59
2.3. Primer principio de la Termodinámica	64
2.3.1. Aspectos matemáticos del primer principio	65
2.4. Termodinámica de un sistema simple	67
2.4.1. Expresión de δQ en términos de T y P	68
2.4.2. Magnitudes mensurables	69
Apéndice 2A. Derivada de una función de función	72
Ejercicios de autoevaluación	73
CAPÍTULO 3. PRINCIPIOS DE LA TERMODINÁMICA (II)	77
Objetivos	77
General	77
Específicos	77
Palabras clave	78
Ideas básicas	78
3.1. Segundo principio de la Termodinámica	79
3.1.1. El segundo principio y los procesos adiabáticos	80
3.2. La entropía	86
3.2.1. Ley de crecimiento de la entropía	87
3.2.2. Dependencia de la entropía con respecto a otras variables de estado	89
3.3. Tercer principio de la Termodinámica	90
Apéndice 3A. Denominador integrante de δQ para un sistema general	96
Apéndice 3B. Inaccesibilidad del cero absoluto	97
Ejercicios de autoevaluación	99
CAPÍTULO 4. RELACIONES ENTRE MAGNITUDES TERMODINÁMICAS	103
Objetivos	103
General	103
Específicos	103
Palabras clave	104
Ideas básicas	104
4.1. Relación entre las ecuaciones de estado térmica y calórica	104
4.1.1. Sistema simple cuya energía interna sólo depende de T	105

4.1.2. Relación general entre ecuación de estado térmica y energía interna para un sistema simple	108
4.2. Relación entre capacidades caloríficas y la ecuación de estado térmica.....	109
4.2.1. Ecuación de estado térmica de un sistema simple cuya capacidad calorífica sólo depende de la temperatura	110
4.2.2. Relación entre las capacidades caloríficas C_p y C_v	111
4.3. Relaciones que se verifican en procesos adiabáticos	114
4.3.1. Procesos adiabáticos de un gas ideal	115
Apéndice 4A. Relación entre derivadas parciales en termodinámica.....	118
Ejercicios de autoevaluación	122

CAPÍTULO 5. FORMALISMO TERMODINÁMICO: REPRESENTACIONES Y FUNCIONES CARACTERÍSTICAS. CONDICIONES DE EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

Objetivos.....	125
General	125
Específicos.....	125
Palabras clave	126
Ideas básicas.....	126
5.1. Representaciones de la energía interna y de la entropía. La ecuación fundamental.....	127
5.2. Funciones características.....	130
5.2.1. Carácter de potencial termodinámico de las funciones características	135
5.3. Criterios de equilibrio termodinámico.....	137
Ejercicios de autoevaluación	143

CAPÍTULO 6. GAS REAL PURO

Objetivos.....	145
General	145
Específicos.....	145
Palabras clave	146
Ideas básicas.....	146
6.1. Ecuación de estado de un gas	147

6.1.1. Ecuaciones de estado de gases cuya capacidad calorífica molar c_v sólo es función de la temperatura..	148
6.2. Ecuación de Van der Waals.....	152
6.2.1. Ecuación de Van der Waals en términos de variables reducidas	153
6.2.2. Límites de estabilidad de las isothermas de Van der Waals	156
6.3. Diagrama P - V - T	157
6.4. Funciones termodinámicas del gas ideal.....	161
6.4.1. El gas ideal como sistema de referencia.....	162
6.5. Función actividad de un gas.....	165
6.5.1. Determinación de la actividad de un gas	166
Apéndice 6A. Algunas ecuaciones de estado	169
Apéndice 6B. Efecto Joule-Thomson.....	170
Ejercicios de autoevaluación	172
CAPÍTULO 7. LA COMPOSICIÓN EN EL FORMALISMO TERMODINÁMICO.....	175
Objetivos.....	175
General	175
Específicos.....	175
Palabras clave	176
Ideas básicas.....	176
7.1. La masa como variable termodinámica	176
7.1.1. Potencial químico de un sistema pluricomponente..	178
7.2. Integración de la ecuación fundamental	179
7.3. Propiedades molares parciales.....	181
7.3.1. Propiedades molares parciales y función de Gibbs ..	183
7.4. Expresión explícita del potencial químico	185
7.4.1. Potencial químico en una mezcla de gases ideales...	187
7.5. Funciones termodinámicas de mezcla	189
7.6. Mezcla de gases reales	191
7.6.1. Actividad de un gas en una mezcla	194
Apéndice 7A. Un ejemplo de cómo determinar el volumen molar parcial	195
Ejercicios de autoevaluación	197
CAPÍTULO 8. SISTEMA HETEROGÉNEO. EQUILIBRIO DE FASES.....	201
Objetivos.....	201

General	201
Específicos.....	201
Palabras clave	202
Ideas básicas.....	202
8.1. Cambios de fase de una sustancia pura.....	202
8.1.1. Variación de Δy con la temperatura	207
8.2. ¿Cómo es la curva de equilibrio de fases? Ecuación de Clapeyron.....	208
8.2.1. Ecuación de Clapeyron para un equilibrio gas-fase condensada.....	209
8.2.2. Ecuación de Clapeyron para un equilibrio entre fases sólidas	211
8.3. Diagrama de fases de una sustancia pura.....	215
8.4. Sistema heterogéneo pluricomponente	216
Ejercicios de autoevaluación	221
CAPÍTULO 9. LA DISOLUCIÓN IDEAL.....	225
Objetivos.....	225
General	225
Específicos.....	225
Palabras clave	226
Ideas básicas.....	226
9.1. Qué se entiende por disolución	227
9.2. Disolución ideal.....	228
9.3. Diagrama líquido-gas de un sistema binario ideal	230
9.3.1. Curvas de equilibrio presión-composición	231
9.3.2. Curvas de equilibrio temperatura-composición.....	233
9.4. Equilibrio entre dos fases ideales	235
9.4.1. Saturación de soluto	236
9.4.2. Descenso crioscópico	238
9.4.3. Aumento del punto de ebullición.....	242
9.5. Presión osmótica	243
Ejercicios de autoevaluación	246
CAPÍTULO 10. LA DISOLUCIÓN REAL	249
Objetivos.....	249
General	249
Específicos.....	249

Palabras clave	250
Ideas básicas	250
10.1. Desaparece la idealidad: aparecen los coeficientes de actividad	250
10.1.1. Disolución cuyo soluto es un líquido volátil	251
10.1.2. Disolución cuyo soluto es un gas	256
10.1.3. Disolución cuyo soluto no es volátil	258
10.2. Actividad de un componente en una disolución	259
10.3. Cómo relacionar coeficientes de actividad mediante la relación de Gibbs-Duhem	262
10.3.1. Cómo determinar la actividad del soluto a partir de la del disolvente	264
10.4. Funciones de mezcla y de exceso	265
Apéndice 10A. El coeficiente osmótico	267
Ejercicios de autoevaluación	269
CAPÍTULO 11. SISTEMAS REACCIONANTES	273
Objetivos	273
General	273
Específicos	273
Palabras clave	274
Ideas básicas	274
11.1. El balance inherente a toda reacción química	275
11.2. Concepto de magnitud de reacción	276
11.2.1. Magnitudes de reacción en mezclas gaseosas ideales	280
11.3. Equilibrio químico	281
11.3.1. Conclusiones que pueden extraerse de las condiciones de equilibrio químico	282
11.3.2. Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura	284
11.4. Combinación de reacciones	285
11.4.1. Reacción de formación	288
11.5. Estudio de algunos tipos de reacciones	293
Ejercicios de autoevaluación	299
CAPÍTULO 12. EQUILIBRIO Y ESTABILIDAD EN TERMODINÁMICA	301
Objetivos	301

General	301
Específicos.....	301
Palabras clave	302
Ideas básicas.....	302
12.1. Condiciones de estabilidad en Termodinámica	302
12.2. Acerca de la geometría de la superficie $U = U(S, V)$	308
12.3. El equilibrio crítico.....	311
12.4. Criterios de estabilidad en términos de la función de Helmholtz	312
12.5. Criterios de estabilidad en términos de la función de Gibbs.....	314
12.6. Criterios de estabilidad termodinámica para un sistema pluricomponente.....	316
Apéndice 12A. Variaciones que experimenta una función de n variables.....	318
Ejercicios de autoevaluación	321
SOLUCIONARIO.....	323
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	373

Capítulo 1

Descripción Termodinámica. Calor y trabajo

- 1.1. Las «reglas de juego» de la descripción termodinámica.
- 1.2. La interacción térmica.
- 1.3. Concepto de ecuación de estado.
- 1.4. Proceso termodinámico.
- 1.5. Funciones de estado y funciones de proceso.
 - 1.5.1. Termodinámica y derivadas parciales.
 - 1.5.2. Algunas propiedades de las derivadas parciales.

OBJETIVOS

General

Establecer los conceptos básicos que conforman la Termodinámica como herramienta de descripción de la Naturaleza.

Específicos

- 1. Enumerar las características de los sistemas que estudia la Termodinámica.
- 2. Introducir los conceptos de variable de estado y número de grados de libertad.
- 3. Expresar los intercambios de energía en términos de fuerzas y desplazamientos generalizados.
- 4. Poner de manifiesto la existencia de la *interacción térmica*.
- 5. Establecer qué se entiende por *ecuación de estado*.
- 6. Introducir el concepto de proceso termodinámico.
- 7. Incorporar las derivadas parciales como herramienta de la Termodinámica.

PALABRAS CLAVE

Variable de estado	Sistema cerrado
Variables de estado independientes	Interacción térmica
Número de grados de libertad	Calor
Energía	Proceso adiabático
Trabajo	Proceso reversible
Fuerza generalizada	Proceso irreversible
Desplazamiento generalizado	Ecuación de estado
Magnitud intensiva	Función de proceso
Magnitud extensiva	Derivada parcial
Sistema aislado	Diferencial exacta
Sistema abierto	Diferencial inexacta

IDEAS BÁSICAS

Tal vez, la forma más elemental de perfilar las señas de identidad de una ciencia se encierre en la respuesta a dos preguntas: la primera, qué estudia y la segunda, cómo lo estudia. En el caso de la Termodinámica de equilibrio¹ el objeto de estudio son porciones bien delimitadas del mundo físico o modelos definidos por propiedades de las que se suponen dotados [J. Biel (1997)] que reciben la denominación de *sistema*, cuando se imponen las restricciones siguientes:

1. Han de constar de un gran número de entidades, tales como átomos, moléculas o iones (del orden del número de Avogadro).
2. Se acepta que el universo está dividido en dos partes bien diferenciadas. Una de ellas es el propio sistema, en tanto que el resto (es decir, lo que queda fuera) recibe el nombre de *medio* o *exterior*.
3. Se omite considerar la geometría, tanto del sistema como del exterior, y no se introduce ninguna hipótesis acerca de la estructura a nivel atómico o molecular.

¹ Los lectores interesados en los procesos de no equilibrio pueden consultar [Lebon, Jou y Casas-Vázquez (2008)], en cuyo Capítulo 1 también se lleva a cabo una breve introducción a la termodinámica de sistemas en equilibrio.

4. Solo se describen situaciones de equilibrio, entendiendo por tales aquellas en las que el sistema es homogéneo y estacionario (es decir, sus propiedades no varían de un elemento de volumen a otro del sistema ni en el transcurso del tiempo) y no existe ningún tipo de flujo debido a la acción de causas externas.

La respuesta a cómo estudia la Termodinámica² un sistema, puede resumirse en la premisa de que, aunque éste posea multitud de propiedades (volumen, masa, índice de refracción, coeficiente de dilatación, etc.), su descripción requiere especificar los valores de solo un número reducido de magnitudes, a las que se denomina *variables de estado independientes*. La hipótesis que acaba de enunciarse implica que otras propiedades del sistema han de poder expresarse como función de las variables de estado independientes, aunque previamente exige establecer el número y naturaleza de las variables independientes que se adoptan a la hora de especificar el estado de un sistema.

1.1. Las «reglas de juego» de la descripción termodinámica

De acuerdo con lo que acaba de exponerse, el formalismo de la Termodinámica se basa (aunque rara vez se explicita de forma detallada en los textos) en los siguientes *axiomas*:

- A1.** Cada sistema posee un número de grados de libertad L y su *estado* termodinámico queda definido al conocer los valores de L variables independientes.
- A2.** Es posible elegir diferentes conjuntos de variables de estado independientes.
- A3.** Cualquier propiedad del sistema puede expresarse como una función matemática de L variables de estado independientes.
- A4.** El número de grados de libertad L de cualquier sistema coincide con el número de todas las interacciones que es capaz de experimentar.

² En lo que sigue se emplea el término Termodinámica como la parte de esta ciencia aplicada a situaciones de equilibrio.

Al hablar de un conjunto de variables de estado, el carácter de independientes está asociado con la idea intuitiva de que, al actuar sobre el sistema, el experimentador pueda fijar a su arbitrio los valores de esas magnitudes físicas. Esto puede entenderse más fácilmente si se considera un caso concreto; a tal efecto, puede imaginarse como sistema un gas encerrado en un cilindro provisto de émbolo, situación esquematizada en la Figura 1.1 (donde se deja perfectamente claro que el sistema solo es el gas, no el conjunto de gas, cilindro, émbolo, etc.). Resulta inmediato que el experimentador puede fijar «a su antojo» el valor del volumen V o de la presión P , pero no las dos a la vez, lo que pone de manifiesto que sólo puede considerarse como independiente una de ellas, aunque, en principio, puede asignarse tanto a V como a P el papel de variable independiente (tal como se propone en el axioma A2). Asimismo, resulta inmediato que una forma de *especificar el estado* del sistema puede ser representar gráficamente los valores del volumen y la presión en un diagrama P - V , lo cual pone de manifiesto la existencia de una correspondencia entre estados termodinámicos y puntos del espacio $\mathfrak{N}^2$ tal como la mostrada en el diagrama de la Figura 1.1.

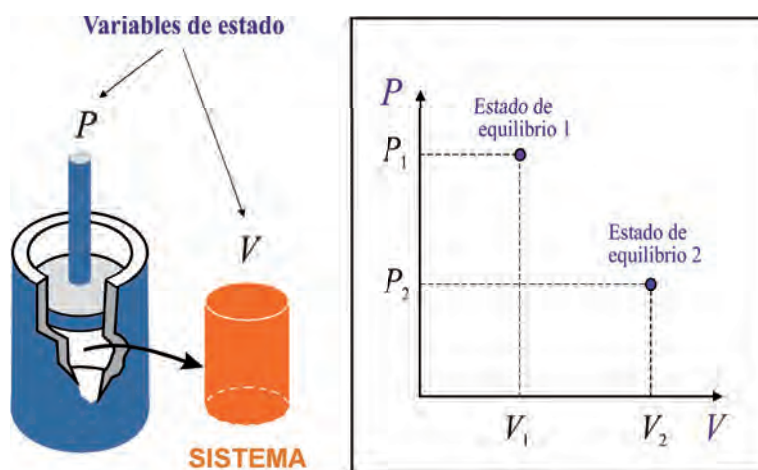


Figura 1.1. Variables de estado de un fluido y su representación en un diagrama presión-volumen.

Por otra parte, al considerar modificaciones del volumen del sistema debidas a cambios de presión, se está aceptando que el experimentador actúa sobre el gas, lo que en términos más formales se expresa diciendo que el sistema experimenta una acción exterior, a la que se denomina *fuerza* (en

este caso la presión³), que provoca un efecto, al que se denomina *desplazamiento* (en este caso la variación de volumen). Asimismo, la interacción del sistema con el medio que lo rodea viene acompañada en este caso por un trabajo de compresión, asociado con la aplicación de una presión exterior $P^{(\text{ext})}$, que tal y como se esquematiza en la Figura 1.2, se aplica sobre una superficie de área A (siendo $\mathbf{n}$ el vector unitario normal a la superficie) e implica que sobre el sistema se ha de ejercer la fuerza $\mathbf{F} = -P^{(\text{ext})}A\mathbf{n}$ para dar lugar al desplazamiento $d\mathbf{l}$. Por consiguiente la energía empleada en la compresión viene dada por el trabajo

$$\delta W = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} = -P^{(\text{ext})}A\mathbf{n} \cdot d\mathbf{l} = P^{(\text{ext})}Adl = -P^{(\text{ext})}dV \quad (1.1a)$$

que, en el supuesto de que la presión aplicada difiera en un término diferencial de la presión «propia» del sistema en equilibrio, conduce al resultado

$$\delta W = -P^{(\text{ext})}dV = -(P + \delta P)dV = -PdV \quad (1.1b)$$

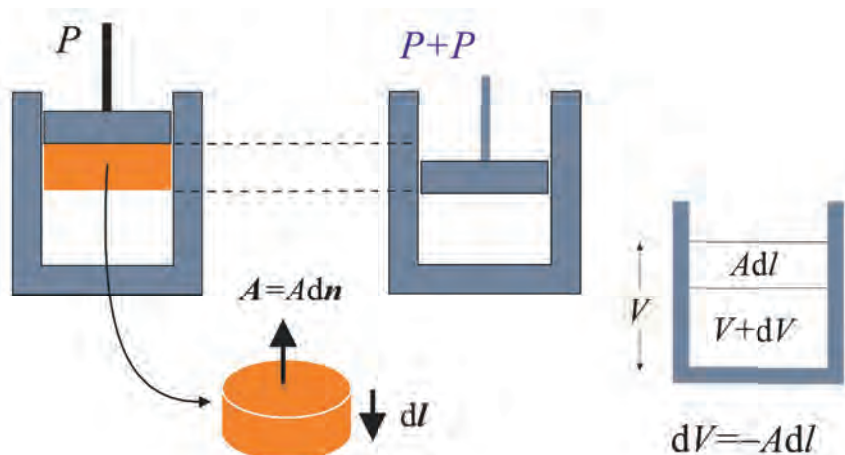


Figura 1.2. Esquema para estudiar el trabajo de compresión de un gas confinado en un recinto provisto de émbolo.

Nótese que aunque para obtener los resultados anteriores se parte de la definición del trabajo como producto de una fuerza por un desplazamiento ($\mathbf{F} \cdot d\mathbf{l}$), la última igualdad en (1.1b) pone de manifiesto que

³ Nótese que la presión es una magnitud que no tiene dimensiones de fuerza. Sin embargo, en Termodinámica se utilizará el término *fuerza generalizada* para la causa de una acción sobre el sistema.

$$\delta W = -PdV \quad (1.2)$$

De esta expresión pueden extraerse algunas conclusiones: la primera de ellas, que el trabajo asociado con la interacción que sufre el sistema viene dado por el producto de una «causa» (la presión) y un «efecto» (la variación de volumen), pero asimismo, resalta la diferencia cualitativa entre *variable intensiva* y *variable extensiva* que existe entre la presión y el volumen; con relación a estos conceptos, conviene definir:

Variable (o magnitud) intensiva. Es aquella cuyo valor no depende del tamaño del sistema (tal es el caso de la presión).

Variable (o magnitud) extensiva. Es aquella cuyo valor en un sistema es la suma de los valores que posee en cada una de las partes en que pueda dividirse al sistema (por ejemplo, son variables extensivas el volumen, la masa y la energía).

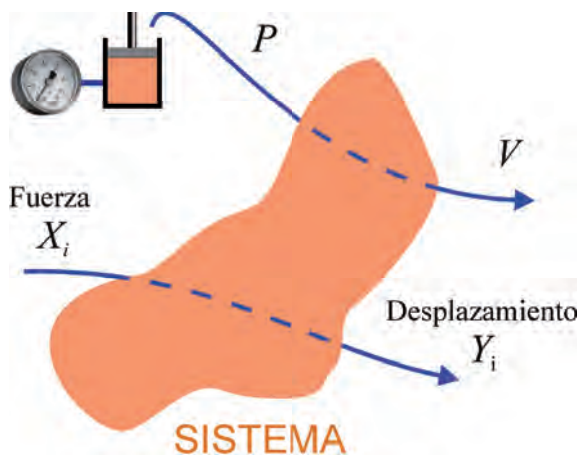


Figura 1.3. Fuerzas y desplazamientos generalizados en un sistema arbitrario.

No es preciso recurrir a ninguna consideración termodinámica, para generalizar las conclusiones extraídas de la ecuación (1.2) haciéndolas extensivas a cualquier sistema que interactúa con el exterior (tal y como se esquematiza en la Figura 1.3), de tal modo que al experimentar un determinado efecto (mecánico, electromagnético, químico, etc.), tiene lugar la modificación del valor de cierta magnitud extensiva Y_i (a la que se denomina *desplazamiento generalizado*) que puede asociarse con cierta magnitud

intensiva denominada *fuerza generalizada* X_i . Así, de acuerdo con lo anterior, pueden considerarse los trabajos indicados en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1

Trabajo	Fuerza	Desplazamiento	δW
Compresión	Presión	Volumen	$-PdV$
Mecánico	Tensión mecánica	Longitud	JdL
Superficial	Tensión superficial	Área	γdA
Eléctrico	Diferencial de potencial	Carga eléctrica	$v dq$
Magnético ⁴	Campo magnético	Momento magnético	$\mu_0 \mathcal{H} \cdot d\mathcal{M}$

Por consiguiente, para un sistema susceptible de experimentar m tipos de interacción, los diferentes trabajos involucrados en cambios infinitesimales de los desplazamientos ($\delta W_i = X_i dY_i$) están asociados con la variación de energía⁵

$$\delta W = \sum_{i=1}^m X_i^{(\text{ext})} dY_i \quad (1.3a)$$

donde con la notación $X_i^{(\text{ext})}$ se hace referencia a que la fuerza es un efecto exterior aplicado al sistema. Como situación límite puede considerarse que $X_i^{(\text{ext})}$ difiere infinitesimalmente del valor que la variable X_i posee en el sistema en equilibrio (es decir, $X_i^{(\text{ext})} = X_i + dX_i$), de tal modo que (1.3a) adopta la nueva expresión

$$\delta W = \sum_{i=1}^m X_i^{(\text{ext})} dY_i = \sum_{i=1}^m (X_i + dX_i) dY_i = \sum_{i=1}^m X_i dY_i + \sum_{i=1}^m X_i dX_i dY_i \quad (1.3b)$$

que al despreciar los términos $X_i dX_i dY_i$, conduce al resultado

$$\delta W = \sum_{i=1}^m X_i dY_i \quad (1.4)$$

⁴ La deducción de la expresión de δW puede consultarse en [Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004), pág. 55].

⁵ Las dimensiones de las fuerzas y desplazamientos generalizados deben ser tales que su producto posea dimensiones de energía.

a la que se hará referencia como trabajo asociado con una *transformación reversible* infinitesimal.

1.2. La interacción térmica

Los resultados que se recogen en la Tabla 1.1 no se basan en ningún argumento que sea ajeno a la Mecánica o al Electromagnetismo, por lo que la primera pregunta que se plantea es acerca de qué papel interpreta la Termodinámica en la obra que se viene representando. La entrada en escena de la Termodinámica está indisolublemente unida con el problema de precisar cuántos *grados de libertad* posee un sistema. Aceptado que L coincide con el número de efectos que es susceptible de experimentar el sistema (modificación del volumen, de la superficie, de la carga eléctrica, etc.), cabría pensar en la identificación $L = m$; sin embargo, va a demostrarse que tal identificación no es correcta y para ello puede razonarse sobre sencillos experimentos que se describen a continuación.

Puesto que se está considerando la interacción del sistema con el exterior, podemos preguntarnos si un sistema puede «ignorar» lo que ocurre en sus alrededores; esta consideración permite introducir la definición de un determinado sistema.

Sistema aislado. Es aquel que no experimenta ningún tipo de interacción con el exterior.

Resulta evidente que una condición necesaria (pero en modo alguno suficiente) para que un sistema sea aislado es que esté a salvo de cualquier acción externa ejercida por el experimentador, lo cual equivale a exigir que no se efectúe ningún trabajo. Sin embargo, al igual que los seres humanos percibimos el entorno que nos rodea, no sólo porque nos empujen los pasajeros del metro (trabajo de compresión), sino por otras sensaciones tales como el frío o el calor, cuyo efecto puede atenuarse (e incluso eliminarse) interponiendo entre nuestra piel y el medio ambiente determinados materiales, que denominamos *aislantes* (lana, corcho, espuma de poliestireno, etc.), cabe pensar que para que un sistema pueda «ignorar lo que pasa fuera», no solo es preciso que se verifique $\delta W = 0$, sino que también debe estar separado del exterior por un material *aislante*, del mismo tipo que los que usamos para protegernos del frío y del calor al que denominaremos *aislante térmico*.

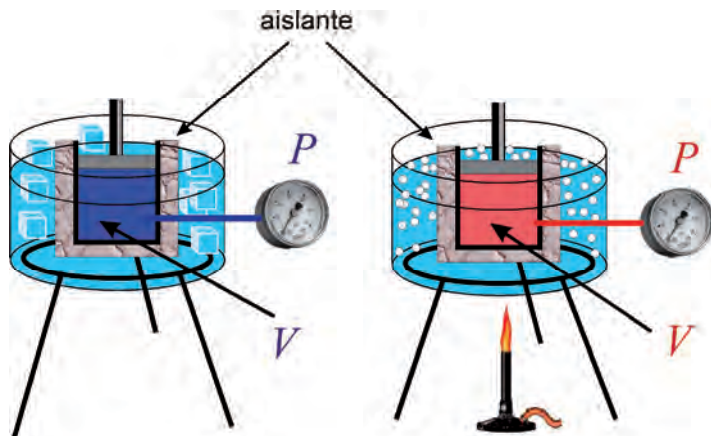


Figura 1.4. Experimentos en que un sistema rodeado de aislante térmico se somete a compresión en dos entornos diferentes.

Acorde con lo que acaba de exponerse, pueden diseñarse experimentos utilizando dispositivos como los que se esquematizan en la Figura 1.4; así, se consideran como sistemas dos masas iguales de un mismo gas confinadas en sendos cilindros provistos de émbolo, rodeados de aislante térmico, uno de los cuales se sumerge en un baño de agua y hielo y el otro en agua en ebullición. Según se estableció previamente, los estados de equilibrio del gas vienen definidos por parejas (P, V) , existiendo una correspondencia biunívoca entre estados de equilibrio termodinámico y puntos del plano P - V (ver Figura 1.2). Para cada uno de los sistemas se fija el mismo valor del volumen V_1 y se espera a que se alcance el equilibrio (lo que ocurre cuando la lectura en el manómetro se estabiliza en el valor P_1). Seguidamente, se comprimen ambos gases, se espera a que se alcancen los nuevos estados de equilibrio y se anotan los respectivos valores (P, V) , proceso que se repite las veces que se estime conveniente.

Cuando se representan en un diagrama P - V los resultados anteriores, se obtiene una representación gráfica como la mostrada en la Figura 1.5; en ella los círculos azules corresponden al gas sumergido en agua y hielo, en tanto que los rojos corresponden al que está sumergido en agua en ebullición. La primera conclusión que se extrae de la Figura 1.5 es que la presión y el volumen de los dos gases están relacionados por la misma ecuación $P = P(V)$, lo que pone de manifiesto que ambos sistemas «ignoran» en qué entorno físico están insertos. Por otra parte, la representación gráfica de la

función $P(V)$ constituye el lugar geométrico de estados de equilibrio compatibles con el proceso en el que el gas se comprime en condiciones de aislamiento térmico.

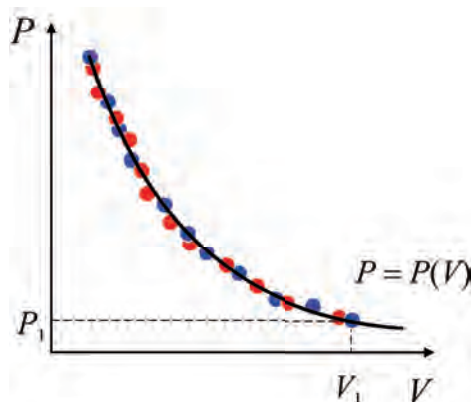


Figura 1.5. Representación en un diagrama presión-volumen de los resultados experimentales obtenidos en los experimentos mostrados en la Figura 1.4.

Proceso adiabático. Se denomina así a cualquier transformación en que se modifica el estado de un sistema en condiciones de aislamiento térmico.

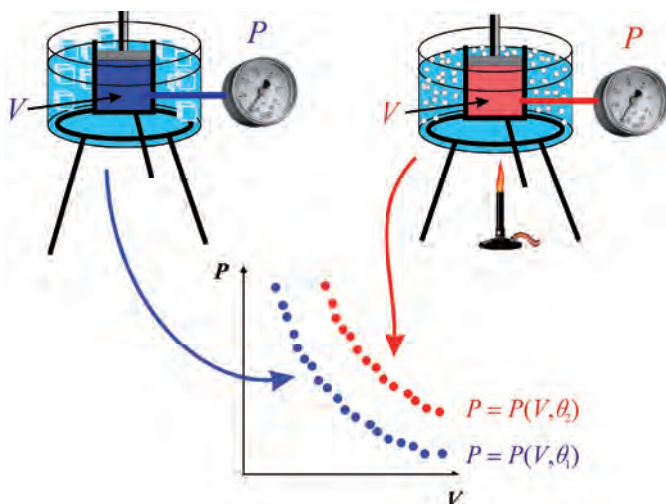


Figura 1.6. Experimentos en que un sistema en contacto con entornos diferentes se somete a compresión. En la parte inferior se representan los resultados en un diagrama presión-volumen.

Cuando se elimina el aislante y se repiten las operaciones antes descritas, la primera conclusión que se extrae es que existe una interacción entre el sistema y su entorno (*interacción térmica*), ya que los resultados son distintos dependiendo de que el gas esté en contacto con un entorno frío o uno caliente, tal y como se pone de manifiesto en la Figura 1.6. En consecuencia, al poner el sistema en contacto térmico con entornos diferentes se modifica su estado de equilibrio, dando lugar a una evolución que culmina en un estado de equilibrio distinto del inicial. Asimismo, el examen del diagrama P - V mostrado en la Figura 1.6 pone de manifiesto la existencia de una relación funcional del tipo $P = P(V, \theta)$. Formalmente θ constituye un parámetro que «etiqueta» las curvas obtenidas a partir del contacto térmico con entornos diferentes; sin embargo, de acuerdo con el axioma A3, estaríamos ante una ecuación que expresa el valor de la presión como función del volumen y de una nueva variable de estado θ asociada con la interacción térmica entre el sistema y su entorno. Aparte de poner de manifiesto la existencia de la interacción térmica, en los experimentos anteriores se consideran de forma tácita algunos conceptos básicos; así, el sistema está constituido por una masa de gas que no sufre variación, lo cual, ciertamente, no sucede en todos los sistemas (y menos en los de interés químico). Por consiguiente, tanto lo admitido de forma implícita en los experimentos considerados, como la última conclusión extraída, permiten establecer las definiciones siguientes:

Sistema abierto. Es aquel que puede intercambiar materia con el exterior.

Sistema cerrado. Es aquel que no puede intercambiar materia con el exterior, aunque sí puede intercambiar energía.

Sistema no-aislado térmicamente. Es aquel que experimenta interacción con el exterior, aún en ausencia de cualquier tipo de trabajo⁶. Por consiguiente, se denomina *aislado térmicamente*⁷ el sistema cuyo único mecanismo de interacción con el exterior es el trabajo (sin que se dé interacción térmica).

⁶ En la Figura 1.4 se esquematiza un sistema un sistema cerrado, aislado térmicamente, en tanto que la Figura 1.6 hace referencia a un sistema cerrado, pero no-aislado térmicamente.

⁷ Cualquier proceso que tenga lugar en estas condiciones se denomina *proceso adiabático*. Debe tenerse especial cuidado en reservar el término adiabático para el proceso, pero no para el sistema.

Calor. Es el intercambio de energía entre un sistema no-aislado térmicamente y el exterior.

La información recogida en la Tabla 1.1 pone de manifiesto que en la expresión de δW intervienen otras magnitudes además de las empleadas en sistemas fluidos, en tanto que la conclusión obtenida a partir de la existencia de contacto térmico entre el gas y el exterior, es que se precisa una variable de estado adicional para definir el estado del sistema. Por consiguiente, podemos formular la hipótesis de que el número de grados de libertad L de un sistema viene dado por $L = m + 1$. Básicamente, L da razón de los tipos de interacción que pueden darse entre el sistema y el medio que lo rodea; así, en el caso de una masa dada de gas, el sistema sólo puede experimentar dos tipos de interacciones: «que le compriman o que le calienten», lo que en términos formales se expresa diciendo que pueden tener lugar un trabajo de compresión y una interacción térmica, con lo que claramente se perfilan dos grados de libertad. Sin embargo, una visión más general obliga a pensar en sistemas susceptibles de experimentar más de un tipo de trabajo, aunque cada uno de ellos siempre es el producto de dos magnitudes: una fuerza generalizada X_i (variable intensiva) y un desplazamiento generalizado Y_i (variable extensiva); acorde con esto sería perfectamente legítimo pensar que la interacción térmica pueda regirse, no por una sola variable θ , sino por un conjunto de variables $\{\theta\} = \{\theta_1, \dots, \theta_\tau\}$, con lo cual se verificaría necesariamente que $L = m + \tau$. Por consiguiente, hay que esperar a la formulación del Principio Cero de la Termodinámica para poder justificar de forma rigurosa que la interacción térmica viene gobernada por una sola variable (a la que se dará el nombre de *temperatura*), de lo cual se concluye que

$$L = m + 1 \quad (1.5)$$

1.3. Concepto de ecuación de estado

Aunque no se ha justificado de forma rigurosa que θ sea una función de estado, ni se haya propuesto ningún método para medirla⁸, podemos conti-

⁸ Podría tratar de obviarse esta limitación, efectuando ajustes numéricos de las curvas que aparecen en la Figura 1.6; sin embargo, el resultado sería diferente para cada gas, de tal modo que para gases distintos en contacto térmico con el mismo entorno se obtendrían diferentes valores de θ .

nuar con la hipótesis de trabajo de considerar a θ como nueva variable de estado. Así, al tener en cuenta el Axioma A3, puede concluirse que para un gas cualquier magnitud termodinámica puede expresarse como función de dos variables de estado independientes; obviamente, la expresión más inmediata de *ecuación de estado* sería la relación funcional propuesta en la Figura 1.6, es decir

$$P = P(V, \theta) \quad (1.6)$$

Desde un punto de vista formal, el hecho de escribir la ecuación anterior (es decir, la elección de V y θ como variables independientes) puede expresarse diciendo que «la descripción termodinámica se efectúa en la base $\{V, \theta\}$ »; ahora bien, el Axioma A2 deja abierta la posibilidad a utilizar cualquier otra base de variables (con tal de que se respete la restricción $L = 2$), de tal forma que nada impide que la descripción se haga usando parejas tales como $\{V, P\}$ o $\{P, \theta\}$. Estas conclusiones pueden generalizarse para cualquier sistema dotado de dos grados de libertad, cuya descripción se efectúe en términos de una pareja arbitraria de variables de estado $\{a_1, a_2\}$; en tal caso, el Axioma A3 permite concluir que cualquier magnitud termodinámica Z puede expresarse mediante una función del tipo $Z = Z(a_1, a_2)$, lo cual pone de manifiesto que los valores de Z en el equilibrio están contenidos en una superficie (punto B) como se representa en la Figura 1.7. En esa misma figura se pone de manifiesto que cuando el sistema no se encuentra en equilibrio, deja de satisfacerse la relación funcional $Z = Z(a_1, a_2)$ y la representación geométrica del valor numérico de la magnitud Z no está asociada con puntos contenidos en la superficie, sino con otros tales como B' o B'' contenidos fuera de ella⁹. Al estudiar el segundo principio de la termodinámica, se pondrá de manifiesto la existencia de un criterio que permite establecer si los valores de no equilibrio están «por encima» o «por debajo» de la superficie $Z = Z(a_1, a_2)$.

Cuando se considera un sistema en el cual intervienen diversos tipos de trabajo [ver ecuación (1.4)], la ecuación de estado puede obtenerse generalizando la expresión (1.6) para cada una de las fuerzas generalizadas que actúan sobre el sistema; lo que da lugar a un conjunto de relaciones fun-

⁹ Debe matizarse que puntos como B' y B'' son meras representaciones gráficas de valores numéricos, que no se corresponden con estados del sistema.