



TERMODINÁMICA QUÍMICA

Manuel Criado-Sancho
José Casas-Vázquez
David Jou

Termodinámica Química

MANUEL CRIADO-SANCHO
JOSÉ CASAS-VÁZQUEZ
DAVID JOU

UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA

TERMODINÁMICA QUÍMICA

Quedan rigurosamente prohibidas, sin la autorización escrita de los titulares del Copyright, bajo las sanciones establecidas en las leyes, la reproducción total o parcial de esta obra por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, y la distribución de ejemplares de ella mediante alquiler o préstamo públicos.

© Universidad Nacional de Educación a Distancia
Madrid 2019

www.uned.es/publicaciones

© Manuel Criado-Sancho, José Casas-Vázquez y David Jou

ISBN electrónico: 978-84-362-7582-7

Edición digital actualizada: octubre de 2019

ÍNDICE

PRÓLOGO A LA SEGUNDA EDICIÓN

PRÓLOGO

CAPÍTULO 1. DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA. CALOR Y TRABAJO

Objetivos

General

Específicos

Palabras clave

Ideas básicas

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

Ejercicios de autoevaluación

CAPÍTULO 2. PRINCIPIOS DE LA TERMODINÁMICA (I)

Objetivos

General

Específicos

Palabras clave

Ideas básicas

2.1. Principio cero

2.1.1. Medida de la temperatura

2.1.2. La escala del gas ideal

2.1.3. La escala de temperatura absoluta

2.1.4. Resumen de las ideas más importantes acerca de la temperatura

- 2.2. Intercambios de energía como calor y trabajo
 - 2.3. Primer principio de la Termodinámica
 - 2.3.1. Aspectos matemáticos del primer principio
 - 2.4. Termodinámica de un sistema simple
 - 2.4.1. Expresión de δQ en términos de T y P
 - 2.4.2. Magnitudes mensurables
- Apéndice 2A. Derivada de una función de función
Ejercicios de autoevaluación

CAPÍTULO 3. PRINCIPIOS DE LA TERMODINÁMICA (II)

- Objetivos
 - General
 - Específicos
 - Palabras clave
 - Ideas básicas
 - 3.1. Segundo principio de la Termodinámica
 - 3.1.1. El segundo principio y los procesos adiabáticos
 - 3.2. La entropía
 - 3.2.1. Ley de crecimiento de la entropía
 - 3.2.2. Dependencia de la entropía con respecto a otras variables de estado
 - 3.3. Tercer principio de la Termodinámica
- Apéndice 3A. Denominador integrante de δQ para un sistema general
Apéndice 3B. Inaccesibilidad del cero absoluto
Ejercicios de autoevaluación

CAPÍTULO 4. RELACIONES ENTRE MAGNITUDES TERMODINÁMICAS

- Objetivos
 - General
 - Específicos
- Palabras clave
- Ideas básicas
 - 4.1. Relación entre las ecuaciones de estado térmica y calórica
 - 4.1.1. Sistema simple cuya energía interna sólo depende de T

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

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

Objetivos

General

Específicos

Palabras clave

Ideas básicas

- 5.1. Representaciones de la energía interna y de la entropía. La ecuación fundamental
- 5.2. Funciones características
 - 5.2.1. Carácter de potencial termodinámico de las funciones características
- 5.3. Criterios de equilibrio termodinámico

Ejercicios de autoevaluación

CAPÍTULO 6. GAS REAL PURO

Objetivos

General

Específicos

Palabras clave

Ideas básicas

- 6.1. Ecuación de estado de un gas

- 6.1.1. Ecuaciones de estado de gases cuya capacidad calorífica molar c_v sólo es función de la temperatura
 - 6.2. Ecuación de Van der Waals
 - 6.2.1. Ecuación de Van der Waals en términos de variables reducidas
 - 6.2.2. Límites de estabilidad de las isothermas de Van der Waals
 - 6.3. Diagrama P - V - T
 - 6.4. Funciones termodinámicas del gas ideal
 - 6.4.1. El gas ideal como sistema de referencia
 - 6.5. Función actividad de un gas
 - 6.5.1. Determinación de la actividad de un gas
- Apéndice 6A. Algunas ecuaciones de estado
- Apéndice 6B. Efecto Joule-Thomson
- Ejercicios de autoevaluación

CAPÍTULO 7. LA COMPOSICIÓN EN EL FORMALISMO TERMODINÁMICO

Objetivos

General

Específicos

Palabras clave

Ideas básicas

- 7.1. La masa como variable termodinámica
 - 7.1.1. Potencial químico de un sistema pluricomponente..
 - 7.2. Integración de la ecuación fundamental
 - 7.3. Propiedades molares parciales
 - 7.3.1. Propiedades molares parciales y función de Gibbs
 - 7.4. Expresión explícita del potencial químico
 - 7.4.1. Potencial químico en una mezcla de gases ideales
 - 7.5. Funciones termodinámicas de mezcla
 - 7.6. Mezcla de gases reales
 - 7.6.1. Actividad de un gas en una mezcla
- Apéndice 7A. Un ejemplo de cómo determinar el volumen molar parcial
- Ejercicios de autoevaluación

CAPÍTULO 8. SISTEMA HETEROGÉNEO. EQUILIBRIO DE FASES

Objetivos

General

Específicos

Palabras clave

Ideas básicas

- 8.1. Cambios de fase de una sustancia pura
 - 8.1.1. Variación de Δy con la temperatura
- 8.2. ¿Cómo es la curva de equilibrio de fases? Ecuación de Clapeyron
 - 8.2.1. Ecuación de Clapeyron para un equilibrio gas-fase condensada
 - 8.2.2. Ecuación de Clapeyron para un equilibrio entre fases sólidas
- 8.3. Diagrama de fases de una sustancia pura
- 8.4. Sistema heterogéneo pluricomponente

Ejercicios de autoevaluación

CAPÍTULO 9. LA DISOLUCIÓN IDEAL

Objetivos

General

Específicos

Palabras clave

Ideas básicas

- 9.1. Qué se entiende por disolución
- 9.2. Disolución ideal
- 9.3. Diagrama líquido-gas de un sistema binario ideal
 - 9.3.1. Curvas de equilibrio presión-composición
 - 9.3.2. Curvas de equilibrio temperatura-composición
- 9.4. Equilibrio entre dos fases ideales
 - 9.4.1. Saturación de soluto
 - 9.4.2. Descenso crioscópico
 - 9.4.3. Aumento del punto de ebullición
- 9.5. Presión osmótica

Ejercicios de autoevaluación

CAPÍTULO 10. LA DISOLUCIÓN REAL

Objetivos

General

Específicos

Palabras clave

Ideas básicas

- 10.1. Desaparece la idealidad: aparecen los coeficientes de actividad
 - 10.1.1. Disolución cuyo soluto es un líquido volátil
 - 10.1.2. Disolución cuyo soluto es un gas
 - 10.1.3. Disolución cuyo soluto no es volátil
- 10.2. Actividad de un componente en una disolución
- 10.3. Cómo relacionar coeficientes de actividad mediante la relación de Gibbs-Duhem
 - 10.3.1. Cómo determinar la actividad del soluto a partir de la del disolvente
- 10.4. Funciones de mezcla y de exceso

Apéndice 10A. El coeficiente osmótico

Ejercicios de autoevaluación

CAPÍTULO 11. SISTEMAS REACCIONANTES

Objetivos

General

Específicos

Palabras clave

Ideas básicas

- 11.1. El balance inherente a toda reacción química
- 11.2. Concepto de magnitud de reacción

- 11.3. Equilibrio químico
 - 11.3.1. Conclusiones que pueden extraerse de las condiciones de equilibrio químico
 - 11.3.2. Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura
- 11.4. Combinación de reacciones
 - 11.4.1. Reacción de formación
- 11.5. Estudio de algunos tipos de reacciones

Ejercicios de autoevaluación

CAPÍTULO 12. EQUILIBRIO Y ESTABILIDAD EN TERMODINÁMICA

Objetivos

General

Específicos

Palabras clave

Ideas básicas

12.1. Condiciones de estabilidad en Termodinámica

12.2. Acerca de la geometría de la superficie $U = U(S, V)$

12.3. El equilibrio crítico

12.4. Criterios de estabilidad en términos de la función de Helmholtz

12.5. Criterios de estabilidad en términos de la función de Gibbs

12.6. Criterios de estabilidad termodinámica para un sistema pluricomponente

Apéndice 12A. Variaciones que experimenta una función de n variables

Ejercicios de autoevaluación

SOLUCIONARIO

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aquí podrá encontrar información adicional y actualizada de esta publicación

PRÓLOGO A LA SEGUNDA EDICIÓN

Si no sabe el porqué es posible deslizarse sobre hielo y por qué no sobre hielo seco; si no puede predecir cuánto dióxido de carbono puede retirarse de la atmósfera por disolución en el agua de mar; y, si no sabe cómo predecir si ocurre una reacción química de forma espontánea; con este libro, lector, podrá aprender cómo responder a todo esto y más, y podrá agradecerles a los autores la claridad de su exposición.

Este manual universitario está dirigido tanto a los estudiantes del Grado en Química de la UNED, como a todos aquellos lectores interesados en el aprendizaje de la Termodinámica Química. Para ello los autores han cuidado que el texto sea una buena guía que acompañe al esfuerzo en el estudio autónomo. Por este motivo el lector encontrará una estructura consistente en cada tema de los expuestos que anticipa su estructura expositiva, sus conceptos principales y los objetivos generales y específicos que los autores han querido destacar. Además, encontrará una presentación ordenada del contenido fundamental de un curso universitario sobre Termodinámica Química, ilustrado con multitud de ejemplos resueltos, y una serie de ejercicios propuestos cuya solución se encuentra al final de la obra para su autoevaluación.

En este texto los autores presentan los contenidos fundamentales de la materia desde una perspectiva pedagógica constructivista partiendo desde los principios termodinámicos hasta la descripción termodinámica de la reacción química, en un recorrido secuencial y racional que incluye los aspectos fundamentales de la descripción de las fases, del potencial químico y del equilibrio químico. A diferencia de textos previamente editados, este manual está especialmente preparado para afrontar el estudio de la Termodinámica Química a través de la metodología de enseñanza a distancia, y enmarcado en el modelo universitario actual del Espacio Europeo de Educación Superior, contribuyendo así con los objetivos fundacionales de la UNED, *facilitar el acceso a la enseñanza universitaria y la continuidad de sus estudios a todas las personas capacitadas para seguir estudios superiores.*

Dentro de la estructura del título de Grado en Química de la UNED, la Termodinámica Química se localiza inmediatamente después de la adquisición de los conocimientos de formación básica debido a que la adquisición de sus competencias y el conocimiento de sus contenidos son clave para poder abordar con éxito otras materias de cursos superiores. Pero más importante aún que los propios conocimientos en sí, como los mismos autores manifiestan, es que el curso a través de este manual potenciará el hábito de razonar del estudiante mediante la *ejercitación de secuencias lógico-deductivas que permitan el tránsito generalización-particularización en uno y otro sentido*, que le será imprescindible en su formación científica, de manera que el alumno pueda abordar el comportamiento macroscópico de la materia, describir un sistema a través de sus propiedades intensivas y extensivas, entender y describir procesos químicos en equilibrio y predecir sus variables fundamentales.

Esta obra es el resultado del trabajo de tres experimentados docentes e investigadores del área, los profesores J. Casas-Vázquez y D. Jou, ambos catedráticos de Física de la Universidad Autónoma de Barcelona, y el profesor M. Criado-Sancho, catedrático de Química Física de la Universidad Nacional de Educación a Distancia, UNED. Tanto sus trayectorias científicas como la extensa experiencia docente universitaria acumulada, en universidades presenciales y con metodología a distancia, avalan la solvencia del contenido de la obra.

Cuando el profesor Criado-Sancho me invitó a redactar este prólogo me pidió que compartiera mi experiencia personal con el fin de mostrar un punto de vista que fuera complementario a la visión de los autores de la obra, la observación de la misma como el estudiante que fui. Dada la amistad y el respeto que le profesó no he podido negarme y ahora excuso mis limitaciones. Para ello, permíteme lector comentar metafóricamente aquella etapa, como otro hijo de Laertes, que requirió ingenio, voluntad y esfuerzo para sortear las pruebas del camino y alcanzar mi propia Ítaca. Aquel itinerario que hace años tuve la fortuna de seguir por esta misma ruta, en sus mismas condiciones, y confesar que aquellos esfuerzos me han sido Virgilios y brújula «por una selva oscura, porque la recta vía era perdida» cuando me especialicé en otra área.

Al escribir estas líneas he recordado mi viaje por la asignatura con los ojos de un Ismael que agradece la cortesía de la claridad en un manual uni-

versitario, y ha vuelto a mí la primera imagen que un día encontré de la termodinámica como eco de la ilustración, del triunfo de la razón, como recordatorio de los principios que recogen el funcionamiento del mundo, como parte de ese reloj suizo que conocemos como física clásica en el que se apoyan otras ramas del saber con la agradable sensación de seguridad de su formalismo, pero también como la racional aplicación en sistemas químicos donde se afrontaban la fenomenología y la transformación de la materia. Con los años descubrí que para mi área, la Ingeniería Química, buena parte de sus enseñanzas, como las ecuaciones de estado, el criterio de espontaneidad, las actividades y los sistemas de equilibrio y no-equilibrio resultan ser herramientas imprescindibles. Al revisar esta nueva obra, me he vuelto a encontrar en un diálogo, con las conversaciones entre autores y lectores que propician los libros, que no entiende de distancias. Y he podido constatar cómo aquellas lecturas que traían los ecos de Carnot, Helmholtz, Thomson, Clausius, Boltzmann, Gibbs ahora son de nuevo visitadas cuando, en este siglo XXI, en el que la energía vuelve a ser un tema capital para la supervivencia y el desarrollo. Ahora que nos adentramos en el mundo nanoscópico, y volvemos a caminar por «círculos» que aquellos sortearon, volvemos a plantearnos la definición de temperatura a nanoescala y de las relaciones de las propiedades macroscópicas del sistema y de las propiedades locales.

Por todo lo anterior, observando el plan de obra, tanto en cuanto a los contenidos como a su estructura expositiva, debido al prestigio de los autores y atendiendo a mi experiencia previa solo puedo esperar que este manual le sea francamente útil y que, al finalizar este curso de Termodinámica Química siguiendo las enseñanzas expuestas, trabajando conceptos y problemas, la aportación de esta obra a su formación científica será una contribución importante.

Jesús Álvarez Rodríguez

Marzo de 2019

PRÓLOGO

Al presentar esta asignatura inserta en los estudios del Grado de Química, no conviene perder de vista que, aunque la Química es una ciencia experimental que estudia la preparación, composición, estructura y transformaciones de los cuerpos, su propio carácter de ciencia implica que tal estudio ha de ir más allá de la mera clasificación de hechos experimentales y debe articular el conocimiento empírico y la capacidad inductivo-deductiva inherente a la mente humana. Una ciencia de la Naturaleza no consiste en una mera acumulación de datos o saberes yuxtapuestos, sino que combina dos praxis bien definidas: adquisición de información experimental y utilización de herramientas teóricas, que satisfagan el doble objetivo de *explicar* lo que se observa y *predecir* comportamientos. Por otra parte, entre los aspectos más significativos que deben de resaltarse en la Química están su extensión y grado de realismo; en consecuencia, su estudio (como el de toda realidad compleja) requiere un proceso de *modelización* que exige no sólo delimitar una porción del mundo físico (el sistema), sino también recurrir a simplificaciones drásticas, ignorando muchas propiedades y efectos, y que nos permitan centrarnos en lo más esencial del aspecto a describir.

Dentro del universo de la Química, hay lugar para una metodología de trabajo que permite llevar a cabo el estudio teórico, general y cuantitativo de los fenómenos químicos e, incorporando herramientas de la Física, construir un edificio conceptual que justifica y predice observaciones experimentales. Lo anterior conforma una parte de la Química, denominada la *Química Física*, cuyas bases teóricas se fundamentan en dos modalidades interpretativas bien diferenciadas; una de ellas explica las propiedades del sistema a partir del comportamiento microscópico de sus constituyentes (lo que exige el empleo de la Mecánica Cuántica), en tanto que la otra consiste en una descripción estrictamente macroscópica basada en la Termodinámica. Asimismo, puede llevarse a cabo la síntesis de las dos metodologías anteriores mediante la Mecánica Estadística, que aporta las

reglas de juego inherentes a la naturaleza estadística del problema mecánico en el que interviene un número grande de cuerpos.

Cualquiera que consulte textos de Química Física puede constatar, que si bien existe unanimidad al incorporar las metodologías citadas, no la hay al establecer en qué orden se presentan; no es intención de los autores tomar partido por una u otra opción, pero sí parece obligada una reflexión que va más allá de meras opciones didácticas. En principio, cabe pensar en interpretar y predecir de forma completa el comportamiento de cualquier sistema macroscópico tan solo a partir de cómo se comportan sus constituyentes fundamentales; esta línea de pensamiento se remonta a Demócrito, sintoniza con el pensamiento de Newton y encuentra en Einstein un firme defensor de la visión *reduccionista*, según la cual todo el universo puede interpretarse mediante un proceso deductivo a partir de leyes universales. El hecho de que los libros de Química Física reserven espacios bien diferenciados para el tratamiento atómico-molecular de la materia (que bien pudiera vincularse a un planteamiento reduccionista), por una parte y por otra para su estudio termodinámico, ponen de manifiesto que, de forma tácita, los químicos atisban la insuficiencia de un tratamiento *solo* basado en la Mecánica Cuántica. El premio Nobel de Física en 1977, P. W. Anderson, publicó un artículo¹ en el cual, recurre a la frase «Más es diferente» para explicitar que el aumento de escala y complejidad de un sistema supone un cambio cualitativo que no permite considerar su comportamiento como mera extrapolación de las propiedades de unas pocas partículas, lo que en definitiva impide explicar el sistema en términos de sus constituyentes. Asimismo, de acuerdo con Anderson, cabe establecer una jerarquía en la cual una ciencia más compleja, si bien es compatible con los principios y métodos de otra menos compleja, requiere de leyes emergentes propias.

Llegados a este punto es cuando hace su entrada en escena la *Termodinámica Química*. Considerada como asignatura, podría presentarse como la aplicación de los principios y métodos de la Termodinámica a sistemas químicos y, al igual que cualquier modelo de la realidad, se construye como una formulación conceptual que integra reglas y ecuaciones de carácter matemático vinculadas con datos experimentales.

¹ Anderson, P. W., «More is Different» *Science* **177**, 393-396 (1972).

Si nos preguntamos por los aspectos de la Termodinámica que parecen más importantes para resaltar aquí y ahora, habría que explicitar que omite cualquier referencia a la estructura microscópica del sistema, a su geometría y a su evolución temporal (si de acuerdo con Popper, la Física se asocia con el arte de la «supersimplificación sistemática», no puede negarse a la Termodinámica el éxito de eliminar al espacio y al tiempo de su descripción). Al igual que cualquier otra teoría, su génesis se basa en la «comprensión inspirada por el material empírico, una comprensión que siguiendo a Platón, la consideramos como el establecimiento de una aproximación congruente entre las imágenes internas y los objetos exteriores y su comportamiento»².

Cualquier aproximación a una ciencia, permite percibir dos caras de una misma moneda: por una parte, las ideas (conceptos) que le son inherentes y por otra, las aplicaciones a que puede dar lugar. Conciliar en un libro de texto los contenidos y las aplicaciones, es un dilema cuya solución no es ni única ni sencilla, como tampoco lo es presentarlo con un lenguaje que armonice lo que se ha dado en llamar «sentido físico» con el formalismo matemático y que, en palabras de Pauli³, exige que el espíritu humano sea capaz de crear ideas que se adapten de alguna forma a los objetos externos que nos expresan a través de nuestros sentidos, datos que actúan a modo de testigos de la materia o de la energía en el sentido de la física. Aunque es innegable que adquirimos de forma espontánea una percepción de la realidad, nuestra descripción la llevaremos a cabo en los términos que elijamos, ya que la adaptación de la mente al hecho científico no es una actividad ajena a la interacción con la realidad social, sino sometida a una neta «contaminación ambiental» a la que no son ajenos los medios de comunicación⁴; aunque, en el contexto del pensamiento postmoderno el elemento que más puede interferir en un proceso de aprendizaje es la conjunción de sentimiento, creencia e intuición⁵. De todas las maneras, no ha de perderse de vista que el presunto antagonismo matemática-sentido físico tiene mucho de discusión bizantina, ya que la Matemática no solo es lenguaje objetivo, sino elemento modelador de la mente y de formación de

² Pauli, W., *Escritos sobre Física y Filosofía*, Debate, Madrid (1996), pág. 160.

³ Pauli, W., obra citada, pág. 37.

⁴ Elías, C., *La razón estrangulada*, Debate, Madrid (2008).

⁵ Fishman, L. «Feelings and beliefs», *Annals of the New York Academy of Sciences*, 775, 87-95 (1996).

conciencia científica, y se convierte en el único nexo que perdura en las ciencias de la Naturaleza, una vez que su grado de desarrollo es tal que tanto sus metodologías como sus contenidos devienen totalmente específicos y por ello dispares.

Una vez contextualizado el papel de la Termodinámica Química en el panorama del pensamiento científico, descendemos a comentar aspectos particulares del presente libro. En primer lugar, sus contenidos proporcionan la información básica imprescindible para poder abordar los problemas químicos más comunes (se han excluido los relacionados con sistemas electroquímicos) y, aun tratándose de una obra introductoria, se indican las fuentes bibliográficas originales (cuya consulta no es estrictamente necesaria para seguir el curso) incluyendo en el texto breves comentarios acerca de la referencia citada; por ello, los autores consideramos que no procede incorporar una «bibliografía comentada», ya que desde un punto de vista metodológico ello supondría desvincular las referencias del contexto general de la obra.

Esta obra es básicamente autosuficiente, aunque considerando su carácter introductorio hemos omitido contenidos y herramientas teóricas (sobre todo relacionados con el estudio del equilibrio, la estabilidad y los procesos irreversibles) que sí figuran en otros libros publicados por los autores^{6,7}. Asimismo, se incluyen diferentes Apéndices a final de capítulo en los que se recogen elementos de carácter más formal o especializado que podrían dificultar el estudio de aquellos aspectos más fundamentales que se incluyen en el capítulo. De todos modos, se hace especial énfasis en que lo que aquí se escribe no es ni un epígono, ni una maqueta de libros previos, sino un texto específicamente adaptado al Espacio Europeo de Educación Superior (EEES).

Asimismo, se han incluido ejercicios resueltos intercalados en el texto y otros propuestos a final de capítulo (cuyas soluciones se dan al final del libro). Como norma general, se recomienda al lector que trate de resolver los ejercicios a medida que se los vaya encontrando y sólo una vez estudiado el capítulo proceda a realizar los ejercicios de autoevaluación.

⁶ Criado-Sancho, M. y Casas-Vázquez, J., *Termodinámica Química y de los Procesos Irreversibles* (2.ª ed.), Pearson, Madrid (2004).

⁷ Lebon, G., Jou, D. y Casas-Vázquez, J., *Understanding Non-equilibrium Thermodynamics*, Springer, Berlin (2008).

Deseamos al lector que el libro le resulte útil para el aprendizaje, que la expresión de las ideas y conceptos le parezcan claras, que la estructura general de la Termodinámica se le manifieste con suficiente atractivo. Y que sepa que, más allá de un saber clásico y un instrumento útil y ampliamente utilizado en muchas ramas de la ciencia, la Termodinámica está a su vez en marcha, con nuevos problemas surgidos de la tecnología, de la Biología, de la Cosmología, de la teoría del transporte de calor y de masa, que inspiran nuevas formulaciones y refinamientos de algunos de sus conceptos básicos.

Manuel Criado-Sancho

José Casas-Vázquez

David Jou

Madrid-Bellaterra, enero, 2011

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
Variabes 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{R}^2 tal como la mostrada en el diagrama de la Figura 1.1.

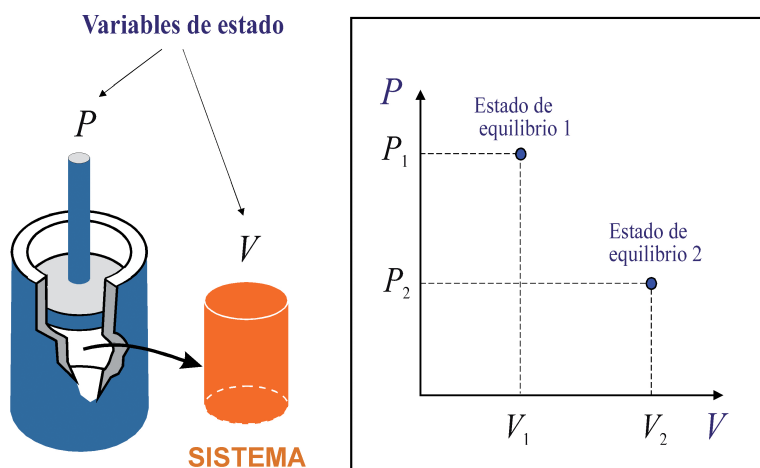


Figura 1.1. Variables de estado de un fluido y su representación en un diagrama presión-volumen.

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

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

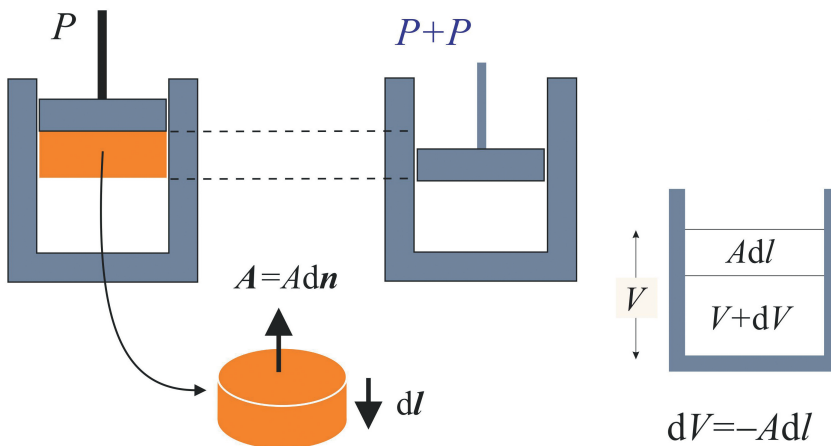


Figura 1.2. Esquema para estudiar el trabajo de compresión de un gas confinado en un recinto provisto de émbolo.

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).

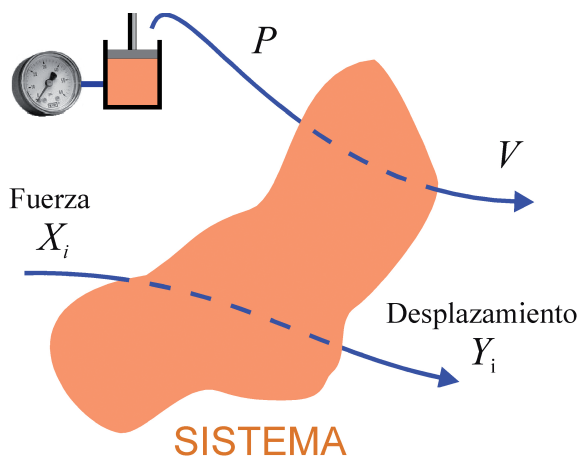


Figura 1.3. Fuerzas y desplazamientos generalizados en un sistema arbitrario.

No es preciso recurrir a ninguna consideración termodinámica, para generalizar las conclusiones extraídas de la ecuación (1.2) haciéndolas extensivas a cualquier sistema que interacciona 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 desprestigiar 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*.

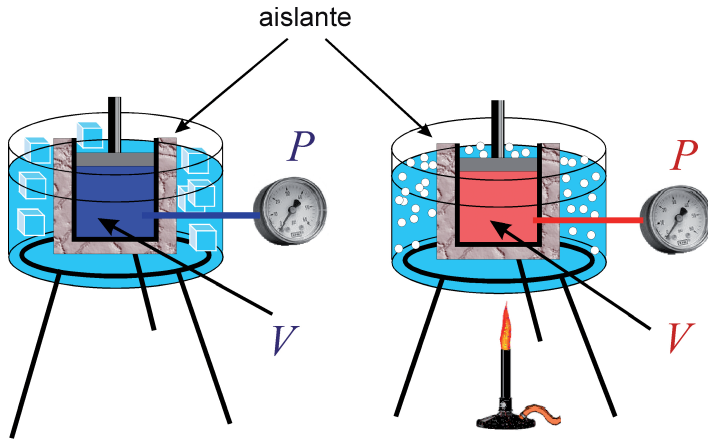


Figura 1.4. Experimentos en que un sistema rodeado de aislante térmico se somete a compresión en dos entornos diferentes.

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.

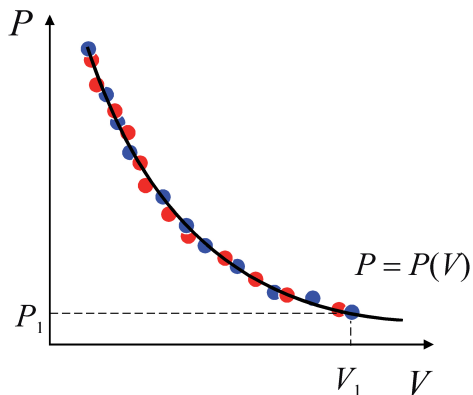


Figura 1.5. Representación en un diagrama presión-volumen de los resultados experimentales obtenidos en los experimentos mostrados en la Figura 1.4.

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

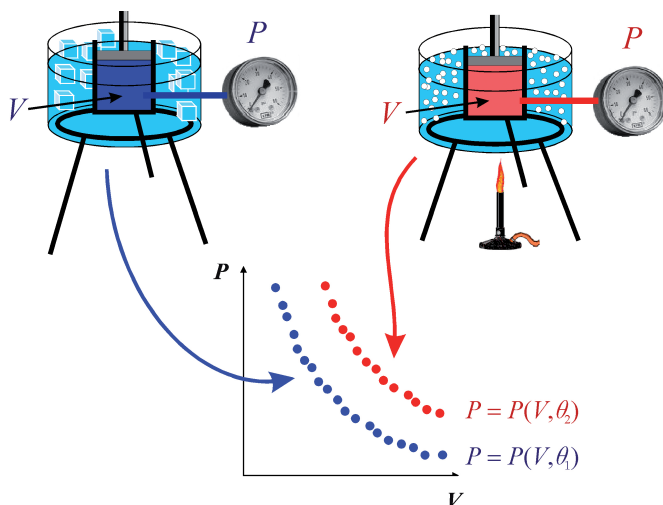


Figura 1.6. Experimentos en que un sistema en contacto con entornos diferentes se somete a compresión. En la parte inferior se representan los resultados en un diagrama presión-volumen.

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 $\{\theta\} = \{\theta_1, \dots, \theta_r\}$, con lo cual se verificaría necesariamente que $L = m + r$. 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.

námico es el de que tanto los estados inicial como final sean de equilibrio. Ahora bien, si una situación de equilibrio puede representarse por un punto en el espacio de las variables de estado (veáanse las Figuras 1.1, 1.5 y 1.6), tiene perfecto sentido preguntarse acerca de la posibilidad de representar gráficamente un proceso termodinámico en el diagrama adecuado.

De acuerdo con lo ya expuesto acerca de la existencia de correspondencia biunívoca entre puntos de un espacio vectorial y estados de equilibrio, una curva trazada en aquél representa infinitos estados de equilibrio infinitamente próximos entre sí; de tal modo que sólo es representable por curvas en sentido matemático aquella transformación para la cual el proceso transcurre a través de estados de equilibrio (lo cual conlleva que el proceso sea infinitamente lento).

Proceso reversible. Es aquel en que, durante toda la transformación, el estado del sistema está definido por variables de estado cuyos valores difieren en un infinitésimo de los correspondientes al equilibrio. Por consiguiente, el proceso puede transcurrir en una u otra dirección, aunque de manera infinitamente lenta¹⁰.

Proceso irreversible¹¹. Lo constituyen aquellas transformaciones que no satisfacen los requisitos del proceso reversible.

Como es fácil de constatar, los procesos naturales transcurren de manera irreversible, ya que el concepto de reversibilidad es tan solo una situación límite a la cual tiende una transformación real, cuando se lleva a cabo de manera cada vez más lenta. Conviene resaltar, una vez más, que para un proceso irreversible no se puede «representar» la transformación en ningún tipo de diagrama, ya que al no transcurrir a través de estados de equilibrio, no está definido el estado del sistema, y, por tanto, no tiene ningún sentido referirse a relaciones funcionales entre variables de estado, lo que, dicho en otras palabras, significa que la ecuación de estado solo tiene sentido para situaciones de equilibrio.

¹⁰ Conviene precisar que en el caso que hubiera fricción sólido-sólido (en el émbolo-cilindro), por lenta que fuera la transformación habría irreversibilidad.

¹¹ También se denominan *procesos de no-equilibrio*. Por otra parte, conviene puntualizar que los procesos adiabáticos pueden transcurrir tanto de forma reversible, como irreversible.



Figura 1.8. Los procesos de equilibrio (curvas continuas) se corresponden con recorridos sobre la superficie representada en el mapa (que hace un papel análogo al de la ecuación de estado). Los procesos irreversibles (curva de trazos) «se salen» del mapa, lo cual equivale a considerar que la ecuación de estado no aporta ninguna información durante un proceso irreversible.

Tampoco debe olvidarse que las variables de estado poseen un valor perfectamente definido para cada situación de equilibrio, con independencia de cómo ha llegado a ella el sistema; por eso, el cambio que sufre cualquier propiedad del sistema al pasar de un estado de equilibrio inicial a otro final no depende de cuál es el camino por el que se pasa de uno a otro. Con el fin de aclarar esto último, se puede considerar un símil «extra-termodinámico». Como sistema, se considera cierta extensión geográfica, por ejemplo, la península Ibérica tal como se muestra en la Figura 1.8. Una ecuación de estado de dicho sistema puede ser, sin ir más lejos, cualquier función que relacione la altura de un punto del sistema (variable Z) con las variables independientes (X , Y) elegidas como coordenadas en un sistema de ejes cartesianos arbitrario. De acuerdo con esta descripción, típica de un mapa topográfico, basta especificar dos variables de estado independientes para conocer de forma precisa la posición de cualquier punto (estado del sistema).

Ahora bien, imagínese a un viajero que desea trasladarse del punto A al punto B, para lo cual, llevado aquél de un cierto sentido de excentricidad,

decide desplazarse dando pequeños saltos. Resulta evidente que durante los pocos segundos que el insólito viajero está en el aire, su estado no es de equilibrio, aunque esto sería difícilmente apreciado por un observador situado en un satélite, quien solo podría detectar el cambio de posición del viajero después de un dilatado período de observación. Por consiguiente, y con toda propiedad, cabría hablar de modificaciones infinitesimales del estado de equilibrio. Al acabar su desplazamiento, el viajero ha pasado de un punto de altitud Z_A a otro de altitud Z_B , sea cual fuere el camino seguido (curvas de trazo continuo), pudiendo afirmarse, además, que ambos caminos corresponden a procesos reversibles. Sin embargo, si el viajero en vez de avanzar a pequeños saltos (proceso infinitamente lento a través de estados de equilibrio) hubiera viajado en un proyectil disparado desde el punto A, tal transformación tendría carácter irreversible, dado que los puntos por los que viaja no son estados de equilibrio, ya que obviamente la propiedad Z no viene determinada por la ecuación de estado del sistema (mapa topográfico), sino por un efecto externo a él. No obstante, una vez en el punto B, el valor de Z no es diferente del alcanzado previamente a través de procesos reversibles, puesto que Z es una propiedad del sistema.

1.5. Funciones de estado y funciones de proceso

Al comienzo de este capítulo era el concepto de sistema el que parecía monopolizar el protagonismo en Termodinámica; sin embargo, a medida que hemos avanzado en nuestro estudio el concepto de *proceso* compite y comparte protagonismo con el sistema y, tal es así, que en los primeros cursos de Termodinámica fácilmente se confunden las propiedades del sistema con las de los procesos en que éste se ve involucrado. Si de nuevo fijamos nuestra atención en la ecuación (1.3a), en ella se resalta que el efecto que se aplica (es decir, la fuerza $X_i^{(ext)}$) no «pertenece» al sistema, a diferencia del desplazamiento Y_i que sí es algo «propio» del sistema. Al considerar de nuevo la compresión de un sistema, resalta la diferencia cualitativa entre la presión que «aporta» un experimentador ajeno al sistema (resulta obvio que $P^{(ext)}$ no tiene por qué coincidir con la presión P que posee el gas en equilibrio) y el volumen siempre es una propiedad del sistema.

Puesto que la ecuación (1.3a) pone de manifiesto que el trabajo asociado con un proceso se construye a partir de las fuerzas aplicadas externas

$X_i^{(\text{ext})}$, resulta inmediato que δW no es una propiedad del sistema y, por ello, en lugar de función de estado constituye una *función de proceso*. A diferencia de las funciones de estado, que durante una transformación termodinámica experimentan un incremento que sólo depende de los estados inicial y final, el cambio que experimentan las funciones de proceso dependen de cómo se lleve a cabo la transformación. Volviendo al ejemplo del viajero que experimenta alguno de los «procesos» mostrados en la Figura 1.8, la altura puede asimilarse a una variable de estado ya que su diferencia entre el estado inicial y el final sólo depende de A y de B, independientemente de cómo se pase de uno a otro. Por el contrario, si se piensa en los gastos asociados al viaje, resulta evidente que no dependen sólo de los estados inicial y final, ya que de todos es sabido que no se gasta lo mismo en alojamiento y viandas (supuesto que no se dan otros excesos) en una zona deprimida que en otra de economía pujante.

1.5.1. Termodinámica y derivadas parciales

Uno de los aspectos estéticos más llamativos de los libros de Termodinámica es la gran cantidad de derivadas parciales que inundan sus páginas; la justificación de esta proliferación podemos encontrarla en el hecho de que para muchas variables de estado no existe en la Naturaleza un origen absoluto al cual referir sus valores¹². Por tal motivo, gran parte de los problemas a los que nos enfrentaremos estarán asociados con determinar cuánto varía una propiedad al pasar un sistema de un estado inicial a otro final. Puesto que la derivada parcial $(\partial Z / \partial a_1)_{a_2, a_3, \dots}$ expresa la tasa de variación de la magnitud Z al modificar el valor de a_1 , manteniendo constantes los valores de a_2, a_3, \dots , el incremento diferencial que experimenta Z como consecuencia de los cambios que experimentan las n variables a_i , se expresa formalmente por

$$dZ = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial Z}{\partial a_i} \right)_{a_k \neq a_i} da_i \quad (1.8)$$

¹² Se exceptúa el caso de la *entropía* y la *temperatura absoluta*, variables que se introducen más adelante.