

AC 14 22

Facultad de Ciencias Introducción a las Ciencias Fisiconaturales Guión 14 Termodinámica y estructura de la materia 2 Doctor Antonio Rueda de Andrés Las propiedades de los sistemas materiales considerados en conjunto, sin analizar detalladamente su estructura molecular, se denominan propiedades macroscópicas. De entre estas propiedades o variables, la temperatura y la presión son quizá las más importantes. Como es sabido, la presión de un gas o de un líquido es la magnitud que mide la transferencia media de momento lineal de las moléculas al chocar con las paredes del recinto contenedor debido a la agitación térmica.

De esta forma, se llega a definir la presión sobre la pared como la fuerza ejercida sobre un área unidad. Además de la temperatura y de la presión, hay otras variables que caracterizan el estado del macrosistema. Por ejemplo, el volumen ocupado por éste y su masa o bien su densidad.

Hay una diferencia, sin embargo, entre temperatura y presión por un lado y masa y volumen por otro. Estas últimas se denominan propiedades o variables extensivas, correspondiendo al sistema en conjunto. Evidentemente, estas variables son aditivas, como puede comprobarse, por ejemplo, con la masa.

La masa total del sistema es igual a la suma de las masas de sus partes. En cambio, la presión y la temperatura, llamadas propiedades o variables intensivas, podrán tomar el mismo valor promedio en las diferentes regiones ocupadas por el sistema cuando éste esté en un estado de equilibrio térmico, pero en general tomarán valores bien definidos en cada punto del sistema. La importancia de las propiedades o variables a que acabamos de aludir se pone ampliamente de manifiesto al considerar que el estado de un sistema termodinámico puede definirse dando los valores de un cierto número de estos parámetros.

En este sentido, una función de estado, como la energía interna, es toda función determinada completamente por tales parámetros. Así, por ejemplo, la energía interna de un gas perfecto es una función sólo de la temperatura del gas. Debemos observar, antes de continuar, que las variables de estado, como la presión, la temperatura y el volumen, no son independientes unas de otras.

Por ejemplo, si una determinada cantidad de gas está contenida en un recinto de un cierto volumen a una temperatura dada, la presión del gas está unívocamente definida. De lo anterior se desprende que debe existir una relación funcional entre la presión, el volumen o la densidad y la temperatura del sistema, relación que recibe el nombre de ecuación de estado y que juega un importante papel en la descripción fenomenológica de las propiedades térmicas de los sistemas de partículas. De esta forma, sólo dos de las tres magnitudes que aparecen en la ecuación de estado pueden ser especificadas arbitrariamente, viniendo impuesta la tercera como una función de aquellas.

Desgraciadamente, la forma exacta de la ecuación de estado sólo puede deducirse para los sistemas físicos más sencillos, como por ejemplo el gas perfecto. A medida que crece la complejidad estructural del sistema, la ecuación de estado sólo podrá darse en forma aproximada, debiendo considerarse el tipo de potencial asociado a las interacciones de las moléculas del gas real o del líquido. Debido a esta dificultad, muchas veces se debe recurrir al método experimental con objeto de poder disponer de una forma plausible de la ecuación de estado del sistema.

Hasta este momento nos hemos referido a las variables termodinámicas que definen el estado de un sistema físico aceptando tal vez que dicho estado fuera de equilibrio térmico. ¿Pero qué sucederá si un sistema se encuentra en un estado de desequilibrio con el medio exterior? Como ustedes ya deben saber, un sistema se encuentra en un estado de equilibrio térmico cuando no se producen procesos espontáneos en el sistema, de suerte que los subsistemas macroscópicos que lo forman están en reposo relativo mutuo. Así pues, no existirá movimiento macroscópico entre las partes, aunque continúen evidentemente los movimientos térmicos microscópicos de las partículas integrantes del sistema.

Por tanto, cuando dos o más sistemas o subsistemas de un único sistema se encuentran en desequilibrio térmico, aparecerán procesos cuyo resultado sea la evolución hacia el estado de equilibrio. Estos procesos darán lugar a una transferencia de energía entre los distintos sistemas hasta alcanzar el equilibrio térmico, estado en el que las respectivas temperaturas y presiones serán iguales. La evolución de un sistema termodinámico vendrá siempre regida por alguna determinada ley de acuerdo con las condiciones impuestas al sistema.

Así, por ejemplo, tendremos transformaciones isothermas a temperatura constante, isóbaras a presión constante, isócoras o isósteras a volumen constante, o adiabáticas sin intercambio de calor con el exterior. En definitiva, debe quedar clara la idea de que la evolución espontánea de un sistema formado por un cierto número de subsistemas contenidos en un recinto aislado conduce a un estado de equilibrio térmico como resultado de transferencias de energía entre las distintas partes. Las partes calientes ceden energía a las partes frías en tanto existan diferencias de temperatura en el interior del recipiente.

Luego, en general, cuando un sistema aparece sometido a un determinado proceso de evolución, su energía interna variará, salvo que el proceso sea cíclico o también isoterma, siendo el sistema un gas ideal. A este respecto es sumamente importante observar que el cambio en la energía interna del sistema puede obedecer a dos causas fundamentales, el trabajo realizado por el sistema o sobre el sistema y el calor absorbido o cedido. En termodinámica se llama cantidad de calor a la energía cedida por un sistema caliente a otro más frío mediante un proceso espontáneo tal como la conducción térmica o la radiación.

Por ser una forma de energía, la cantidad de calor se ha de conservar durante el proceso de transferencia. La cantidad de calor perdida por el sistema caliente se ha adquirido por el sistema frío. Resulta evidente que la absorción de calor por parte de un sistema cuando no hay

trabajo realizado se traducirá en un aumento de su energía interna, en tanto que la cesión de calor corresponderá a una disminución de la misma.

Es por esto por lo que la cantidad de calor adquirida, según un criterio generalmente utilizado, se considera positiva en tanto que la cedida se toma como negativa. De una manera análoga, si no hay intercambio de calor, el trabajo realizado sobre el sistema aumentará su energía interna, mientras que el efectuado por el sistema sobre el exterior llevará consigo una disminución de energía interna. También por convenio, el primer trabajo se considera negativo y el segundo positivo.

En general, sin embargo, podrán coexistir ambos procesos, realización de un trabajo e intercambio de calor, que serán responsables de la variación de la energía interna del sistema. Hemos generalizado así la ley de conservación de la energía para los procesos térmicos, que en este sentido se denomina primera ley de la termodinámica. Debemos observar que tanto el trabajo como la cantidad de calor dependen no sólo de los estados inicial y final del sistema, sino también del camino a lo largo del cual se ha realizado el cambio de estado.

Por el contrario, la energía interna es lo que se denomina una función de estado, de manera que en cualquier instante el sistema tiene una energía definida. La variación total de la energía interna durante un proceso es una cantidad que depende sólo de los estados final e inicial, es decir, es igual a la diferencia de los valores de la energía interna correspondientes a estos estados. Obviamente, la separación del valor de esta diferencia en una cantidad de calor y en un trabajo no es única, sino que depende del camino recorrido al ir del estado inicial al final.

En particular, en un proceso cíclico, el cambio total de la energía interna del sistema es nulo, de forma que, prescindiendo de los signos, la cantidad de calor y el trabajo involucrados en el proceso son iguales. Ya que estamos hablando de procesos térmicos, convendrá establecer ciertas características fundamentales diferenciadoras de estos procesos con los mecánicos, como los movimientos. Los movimientos de los sistemas físicos, que obedecen a las leyes de la mecánica, presentan la importante propiedad de que, en ausencia de rozamiento, cualquiera que sea el movimiento, el movimiento inverso pasando por los mismos puntos con idénticas velocidades pero en dirección opuesta es siempre posible.

Esta propiedad se conoce con el nombre de reversibilidad y puede expresarse alternativamente si observamos que intercambian el futuro y el pasado diciendo que los movimientos mecánicos son simétricos respecto a una inversión temporal. Esta simetría aparece como una consecuencia directa de las ecuaciones del movimiento, puesto que cuando se invierte el signo del tiempo, también se invierte la velocidad, pero en cambio la aceleración permanece invariable. En contraposición a la situación anterior, dado un proceso térmico, el proceso inverso, en el cual se alcanzan los mismos estados térmicos, pero recorridos en sentido opuesto, resulta en general irreproducible.

De esta forma, la irreversibilidad es una característica general de los procesos térmicos, como por ejemplo la transferencia directa de calor de un sistema caliente a otro frío o la expansión de

un gas en el vacío. Como ya ha quedado indicado previamente, todo conjunto de sistemas tiende a alcanzar un estado de equilibrio térmico en el que las distintas partes macroscópicas están en reposo relativo, con las mismas presiones y temperaturas. La experiencia nos muestra que habiéndose alcanzado tal estado, no podrá llegarse de una forma espontánea a la situación inicial de desequilibrio.

Así pues, concluimos diciendo que todos los procesos térmicos cuyo resultado sea la consecución del equilibrio térmico son irreversibles. Un ejemplo típico de esta eventualidad es la fricción que acompaña al movimiento de los sistemas mecánicos. El proceso de fricción o rozamiento provoca una lenta y progresiva disminución del movimiento, convirtiéndose en la energía cinética asociada al desplazamiento macroscópico o ordenado del móvil en calor, aumentando así su energía interna, es decir, creciendo el desorden molecular del sistema y llegando finalmente al estado de equilibrio correspondiente al reposo relativo macroscópico.

Todos los procesos que tienen lugar en la naturaleza son irreversibles en un mayor o menor grado. Sin embargo, el grado de irreversibilidad puede en ciertos casos ser lo suficientemente pequeño como para considerar reversible el proceso. En general, deberemos eliminar del sistema en cuanto sea posible todos aquellos procesos que persiguen una aproximación al equilibrio térmico si deseamos que el proceso en cuestión sea reversible en un alto grado.

Así habrá que impedir un intercambio directo de calor entre sistemas a diferentes temperaturas y la fricción en el movimiento de los sistemas. Una característica general de los procesos reversibles es su lentitud. El proceso debe ser tan lento como para que los sistemas en consideración puedan alcanzar en todo instante el equilibrio correspondiente a las condiciones externas imperantes.

Un proceso completamente reversible sólo se logrará en el caso ideal de infinitos procesos elementales, de manera que un proceso que sucede en un intervalo de tiempo finito no puede ser totalmente reversible. Por otro lado, debemos notar que los sistemas en equilibrio térmico no realizan trabajo, puesto que el trabajo implica un desplazamiento mecánico que no existe entre las partes macroscópicas de sistemas en equilibrio. Enunciamos así la segunda ley de la termodinámica diciendo que no se puede realizar trabajo a expensas de la energía de sistemas en equilibrio térmico.

En definitiva, habremos de observar que así como la tendencia natural de los sistemas en desequilibrio es la aproximación al equilibrio, proceso durante el cual puede realizarse algún trabajo aprovechable, una vez que aquel se ha alcanzado, la energía macroscópica se ha convertido en energía microscópica desordenada e inaprovechable, desapareciendo la posibilidad de efectuar un trabajo útil.