

AC 14 21

Facultad de Ciencias Introducción a las Ciencias Fisiconaturales Guión 13 Termodinámica y estructura de la materia Doctor Antonio Rueda de Andrés La termodinámica constituye una primera aproximación al estudio fenomenológico de las propiedades de la materia en sus diferentes estados de agregación. Para empezar, diremos que la termodinámica tiene como fin el establecimiento de relaciones entre las distintas propiedades de la materia sin tener en cuenta su estructura interna. En realidad, dichas propiedades, en el caso de macrosistemas, podrían describirse desde una perspectiva esencialmente especulativa en términos de las leyes de la mecánica y de la electricidad.

Sin embargo, el hecho de que cualquier macrosistema contiene un elevadísimo número de partículas, moléculas, átomos o iones, se traducirá en el planteamiento de un número igualmente elevado de ecuaciones. De esta forma, dado un sistema de partículas, cualquier sistema material, no detendremos nuestra atención en todas y cada una de las partículas que constituyen el sistema, sino que trataremos de analizarlo globalmente, en conjunto. Recordemos a este respecto que el estado dinámico de una partícula puede expresarse, por ejemplo, mediante su energía mecánica.

Si la partícula es libre, es decir, si no interactúa con otras, esta energía será solo cinética. De un modo análogo, nuestro interés se centrará ahora en la definición de parámetros de estado, definitorios de las propiedades actuales del sistema en un momento determinado de su historia o evolución. En realidad, uno de estos parámetros o funciones de estado ha sido ya introducido anteriormente.

Es la energía interna, suma de las energías cinéticas asociadas a los movimientos internos de las partículas y de sus energías potenciales de interacción mutua. En el caso más elemental de un sistema de partículas, el gas perfecto, la energía interna es puramente energía cinética, puesto que suponemos que las partículas no interactúan salvo en el brevísimo intervalo de tiempo en que colisionan, desplazándose el resto del tiempo como partículas libres. En el nivel de este curso introductorio, resultará ciertamente aconsejable restringir el estudio de las cuestiones que nos ocupan al caso elemental del gas perfecto por ofrecer una mucho menor dificultad formal la introducción de los conceptos y leyes que expondremos a continuación.

Recordemos que en una emisión anterior señalamos ya la necesidad de introducir una magnitud que no fuese sólo una función de estado, sino que también fuese directamente accesible a la medida con el fin de determinar el estado de un sistema de muchas partículas. Incluso en la eventualidad más simple de que el sistema físico objeto de nuestro interés fuese un gas perfecto, el cálculo de su energía interna requeriría la determinación de las energías cinéticas de las partículas constitutivas, procediendo seguidamente a su suma. Este procedimiento resultará prohibitivo, obviamente, desde un punto de vista práctico, puesto que cualquier volumen de dimensiones macroscópicas contendrá un número increíblemente grande de moléculas de gas.

De poco serviría que la energía interna fuese, como lo es, una función de estado en un marco teórico si no pudiese medirse experimentalmente, como se desprende de su definición cuando tratamos con un sistema formado por un número elevado de partículas. Es por esto por lo que introducimos en la física la noción de temperatura como magnitud que caracteriza el estado de agitación térmica de las partículas integrantes de un sistema material. En principio, cualquier propiedad de la materia que dependa de su estado de agitación térmica puede servir para establecer una definición cuantitativa de temperatura.

Por ejemplo, es posible construir una escala de temperatura considerando la altura alcanzada por una columna de mercurio en equilibrio térmico con el cuerpo o sistema cuyo estado de agitación térmica interesa conocer. Sin embargo, resulta evidente que la escala así definida es por completo arbitraria, no teniendo por consiguiente ningún significado físico especial, de forma que no será adecuada para la descripción de cualquier otro fenómeno térmico. Así pues, se hace ineludible el establecimiento de una escala de temperatura que tenga un significado físico general y que no dependa de la naturaleza de un material particular como el mercurio o el cristal que lo contiene.

En este sentido, en física se usa la escala absoluta o termodinámica de temperatura, que está estrechamente relacionada con las propiedades térmicas de todos los cuerpos en general. Desgraciadamente, su definición está fuera del alcance de este curso. No obstante, puesto que ya hemos señalado que la energía cinética traslacional de las partículas que forman un gas perfecto monoatómico, por ejemplo, da una medida de su agitación térmica, estableceremos una relación de proporcionalidad entre temperatura y energía interna.

De esta forma, se acostumbra a definir la temperatura como igual a dos tercios del valor medio de las energías individuales de las partículas del sistema. Conviene notar que dicho valor medio puede considerarse como la energía media de todas las partículas del sistema en un instante dado o como la energía media de una partícula arbitraria en los sucesivos instantes de tiempo de su historia. Las dos definiciones son completamente equivalentes.

Según la definición anterior, la temperatura tendría dimensiones de energía, por lo que en el sistema internacional de unidades se mediría en julios. Pero el julio no es una unidad conveniente de temperatura, ya que la energía térmica es generalmente muy pequeña frente al julio. Por otro lado, la medida directa de la temperatura en términos de la energía de las partículas del sistema es, como ya se ha señalado, un procedimiento obviamente irrealizable.

Por todo ello, en física se utiliza una unidad convencional de temperatura pero de gran interés práctico, unidad que se denomina grado. El grado se define como la centésima parte de la diferencia entre los puntos de ebullición y de congelación del agua químicamente pura a la presión atmosférica. El factor de conversión entre grado y julio es la llamada constante de Boltzmann, representada por la letra K e igual a $1,38$ por 10 elevado a menos 23 julios grado menos uno.

La temperatura medida en grados de la escala absoluta o Kelvin será denotada por T

mayúscula, en tanto que si se mide en unidades de energía habrá que multiplicar su valor por la constante de Boltzmann. De acuerdo con la definición de temperatura absoluta, vemos que, puesto que la energía cinética nunca puede ser negativa, la temperatura absoluta tampoco será negativa en ningún caso. Observemos, sin embargo, que esta propiedad no debe considerarse como una ley fundamental de la naturaleza, sino que aparece como una consecuencia directa de la definición de temperatura.

Una temperatura de 0 grados Kelvin correspondería a aquella situación en la que cesaría completamente el movimiento de agitación térmica de las partículas que forman los sistemas materiales. Esta situación es prácticamente inalcanzable por razones que escapan del ámbito de este curso, pero, sin embargo, es posible conseguir hoy en día muy bajas temperaturas, del orden de unos pocos Kelvin. Aunque tampoco podemos entrar en tal cuestión, hay que observar que incluso en las proximidades del cero absoluto, si bien desaparece la agitación térmica, no por ello cesan otros movimientos de las partículas que forman la materia condensada a tan bajas temperaturas.

Así, por ejemplo, los átomos que forman moléculas, o que están dispuestos regularmente formando una estructura cristalina, ejecutan las llamadas oscilaciones del punto cero, oscilaciones de pequeña amplitud en torno a las posiciones de equilibrio. Este fenómeno es de naturaleza cuántica y deben ser necesarias las leyes de la mecánica cuántica para justificar tal situación. La definición de temperatura absoluta que hemos dado está basada pues en la mecánica clásica, de manera que la relación de proporcionalidad entre temperatura y energía térmica sólo es válida en tanto que el movimiento pueda ser descrito en términos de la mecánica clásica.

Por otra parte, fijemos ahora nuestra atención en la fórmula del texto que expresa la velocidad cuadrática media, o velocidad térmica. Tal velocidad que da una medida del estado promedio de agitación térmica de las partículas del sistema es igual a la raíz cuadrada del producto de tres veces la constante de Boltzmann por la temperatura absoluta, dividido dicho producto por la masa de cada partícula, que suponemos es la misma para todas. En definitiva se tiene que la velocidad térmica es proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa de las partículas.

Vemos entonces que cuanto menor sea la masa de las partículas, mayor es el grado de agitación térmica y viceversa. Así, el movimiento térmico es muy intenso para átomos y moléculas, continúa siendo apreciable en el caso de partículas finas suspendidas en un líquido, el llamado movimiento browniano, pero sin embargo, para cuerpos de gran masa, el movimiento térmico es completamente despreciable. Un carácter fundamental de la agitación térmica es su aleatoriedad, es decir, el azar.

Esto resulta particularmente claro en el caso del gas perfecto, aun cuando también presida este carácter el movimiento de moléculas de líquido o de gas real. De esta forma, la energía térmica está asociada al movimiento desordenado de agitación térmica de las partículas del sistema.

Por tanto, la temperatura expresa cuantitativamente la intensidad de esta agitación.