

## UNIDAD I: CONCEPTOS FUNDAMENTALES

*Introducción. Sistemas termodinámicos. Algunas propiedades de los parámetros.  
Estado de un sistema.*

### PROLOGO

El curso de Física II corresponde al capítulo de las ciencias físicas que estudia los intercambios de *materia y energía*, comúnmente se la denomina Física del Calor, sin embargo es tradicional nombrar a esta rama de la Física como Termodinámica. Esta disciplina comprende el estudio de las propiedades de *sistemas* de gran escala en *equilibrio* en las que la *temperatura* es una variable importante.

Varios vocablos que hemos usado aquí: *sistemas, equilibrio y temperatura* serán definidos rigurosamente más adelante, pero mientras tanto bastará con su significado habitual.

La Termodinámica se desarrolla a partir de cuatro Principios o Leyes:

- **Principio Cero:** permite definir la **temperatura** como una propiedad.
- **Primer Principio:** define el concepto de **energía** como magnitud conservativa.
- **Segundo Principio:** define la **entropía** como magnitud no conservativa, una medida de la dirección de los *procesos*.
- **Tercer Principio:** postula algunas *propiedades* en el cero absoluto de temperatura.

Por ahora ninguna de estas formulaciones tiene una forma útil, y las trataremos en detalle solamente después de haber presentado las definiciones rigurosas de los conceptos necesarios. Un problema típico entre aquellos que se tratan en Termodinámica consiste en calcular un conjunto de propiedades de un sistema a partir de otro conjunto de propiedades. Muy raramente se resuelven los problemas mediante el método (directo pero engorroso) de construir mentalmente hipotéticas *máquinas de movimiento perpetuo*, llamaremos máquina de movimiento perpetuo a aquella máquina que produzca trabajo sin que tenga lugar otro efecto externo.

En cambio se suelen usar procedimientos matemáticos abstractos que se obtienen de una vez por todas y luego se utilizan para resolver los problemas. Estos procedimientos indirectos son muy eficientes, pero no hay que olvidar que su fundamento reside en las *leyes básicas*. La Termodinámica se ocupa de estudiar procesos y propiedades macroscópicas de la materia y no contiene ninguna teoría de la materia. Por lo tanto no nos dice nada acerca de la constitución de la materia.

Como las variables con la cuales se trabaja son siempre macroscópicas, no es posible obtener de la Termodinámica la información a escala microscópica acerca del sistema, sea en lo referente a su estructura como a sus procesos internos.

Si bien ésta es una restricción, en compensación significa que la Termodinámica tiene gran generalidad. El hecho de evitar deliberadamente toda referencia a la estructura de la materia otorga a la Termodinámica clásica una dureza que a primera vista puede parecer poco agradable. Pero este camino tiene la virtud de poner en evidencia precisamente aquellas partes de una teoría física que no dependen de teorías particulares de la materia.

Por esto la Termodinámica tiene un aspecto extraordinariamente práctico, puesto que se la puede aplicar con toda confianza a sistemas que son demasiado complicados para ser analizados mediante otras teorías. Existe además una rama denominada *Termodinámica Estadística* en la que se pueden relacionar las propiedades a escala microscópica del sistema con propiedades macroscópicas que estudia la Termodinámica clásica.

### DEFINICIONES Y CONCEPTOS BÁSICOS

*La Termodinámica clásica divide al universo en el sistema y el ambiente, separados por una frontera. Esta visión simplificada permite estudiar la transferencia de energía en el Universo. En esta primera unidad se verán las principales definiciones y consideraciones que permiten la descripción de los sistemas termodinámicos.*

Ἔργον (*érgon*) es el padre de la energía; la *energía*, palabra de origen griego que deriva del vocablo **en** (dentro) – **érgon** (acción, trabajo), significa pues fuerza en acción, o capacidad para producir trabajo, es el protagonista principal de la Termodinámica. Es en consecuencia la Ciencia que estudia la conversión de unas formas de la energía en otras. En su sentido etimológico, podría decirse que trata del *calor* y del *trabajo*, pero por extensión, de todas aquellas *propiedades* de las sustancias que guardan relación con el calor y el trabajo.

La Termodinámica se originó a partir de consideraciones acerca de *calor* y *temperatura*, y emplea términos y conceptos del lenguaje corriente. Sin embargo esas mismas palabras y conceptos, cuando se usan en Termodinámica son abstracciones de los conceptos ordinarios y tienen significados bien precisos que pueden diferir del uso común. Por eso hace falta introducir algunas definiciones y conceptos básicos, de los cuales quizás el más fundamental es el de *equilibrio*.

La Teoría divide al universo en forma simple considerando como el sistema a aquella parte del universo que se encuentra en estudio. El sistema está rodeado por los alrededores y el límite de separación entre ambos constituye la frontera.



figura 1.1.

Toda intercambio entre el sistema y los alrededores implica algún tipo de transferencia que se realiza a través de la frontera. De esta manera, los alrededores no están constituidos por todo el Universo, sino solamente por aquella parte del mismo que afecta o se ve afectada por el sistema.

La definición del sistema y de los alrededores constituye el punto de partida para el análisis de cualquier problema termodinámico.

Por ejemplo, consideremos el caso de un recipiente sumergido en un baño de agua.

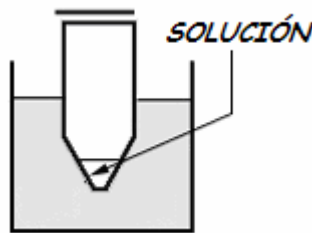


figura 1.2.

Si nuestro interés es estudiar la *solución* contenida en este recipiente, entonces esta solución constituye el *sistema*. Lo que suceda en esta solución podrá afectar o será afectado por el baño de agua. Por ejemplo, si calentamos el baño, habrá una transferencia de calor desde el baño hacia la solución a través del vidrio. Por lo tanto, el recipiente de vidrio constituye la *frontera* entre el sistema y los alrededores. Si por el contrario la solución experimenta un aumento de temperatura, entonces la transferencia de calor se producirá desde la solución hacia el baño de agua.

La fracción del *universo* que se encuentra por fuera del baño (la mesada del laboratorio, el salón de clase, etc.) no se ve afectado por el sistema, y tampoco afecta al mismo. Por lo tanto, los alrededores están solamente constituido por el baño, y no por el resto del universo tal cual lo entendemos intuitivamente.

Por lo tanto **sistema** es aquella única porción del universo en la cual estamos interesados. Típicos sistemas termodinámicos pueden ser: una cierta cantidad de gas,

un líquido y su vapor, una mezcla de dos líquidos, una solución, un sólido cristalino, etc.

Luego definimos el **ambiente o medio ambiente**; todo lo que se encuentra en el universo, con excepción del sistema, se denomina ambiente. Es decir es la parte del universo próxima al sistema y que se ve afectada en alguna medida por los procesos que ocurren en el sistema.

El sistema y el ambiente están separados por un **límite**. Este límite es la pared, contorno o borde real o imaginario que separa el sistema del ambiente. En Termodinámica se supone que el *límite de un sistema* es una superficie matemática, a la que atribuimos ciertas propiedades ideales como rigidez, impermeabilidad y otras que describiremos más adelante. Los límites reales tan sólo se aproximan a las propiedades de los límites ideales de la Termodinámica. Un sistema se dice *cerrado* cuando está rodeado por un límite impermeable a la materia, y *abierto* cuando está rodeado por un límite permeable.

De modo que los límites permiten establecer una clasificación de los Sistemas. Los sistemas se clasifican de acuerdo con la permeabilidad de la frontera al pasaje de: materia, calor o trabajo.

Un sistema abierto es aquel en el cual tanto la materia, el calor y el trabajo pueden atravesar libremente. En nuestro ejemplo, basta con que el recipiente esté destapado para que sea un sistema abierto.

Un sistema cerrado posee una frontera que impide el pasaje de materia pero sí permite el pasaje de calor y trabajo. En nuestro ejemplo, si cerramos el recipiente podemos impedir que se produzca un pasaje de materia, pero no impediremos que se de un intercambio de calor y trabajo a través de la frontera.

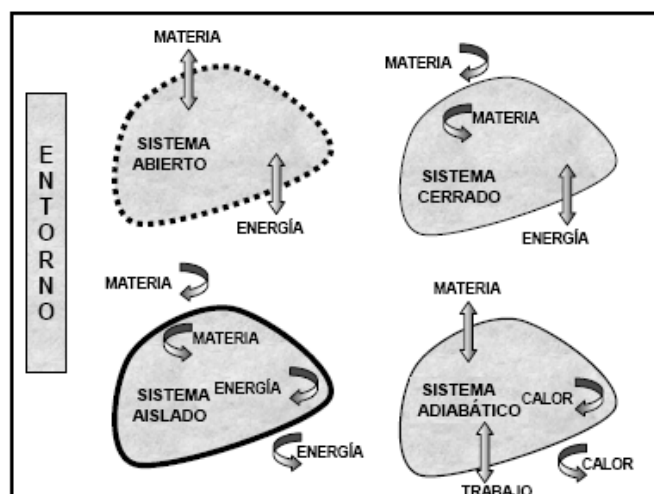


figura 1.3.

En termodinámica, las paredes de separación entre sistemas pueden clasificarse en dos tipos extremos: paredes **adiabáticas** y paredes **diatermanas** o **diatérmicas**.

Un sistema con paredes **adiabáticas** impide el pasaje de calor y materia, aunque sí permite el pasaje de trabajo. Un ejemplo de este sistema es un termo, que tiene paredes de un material tal que impide el pasaje de calor y materia a través del mismo. Finalmente un sistema aislado impide el pasaje de materia, calor y trabajo.

Luego corresponde definir el concepto de **universo**, es todo lo accesible a nuestro experimento. Para el termodinámico, el universo está formado por el sistema examinado y su entorno con el que es capaz de interactuar en su evolución:

### UNIVERSO = SISTEMA + ENTORNO

Por convenio, el universo para el termodinámico es un sistema aislado. El Universo de la cosmología (con U mayúscula) no tiene por qué coincidir con el universo de la Termodinámica.

SISTEMA	CLASIFICACIÓN	COMENTARIOS
Una Célula	abierto	Hay intercambio de materia con los alrededores, así como de calor y trabajo
Un huevo de gallina	abierto	La cáscara del huevo permite el pasaje de gases. Este sistema tampoco es adiabático, pues permite el pasaje de calor de la madre.
Una cápsula espacial	cerrado	No se permite el intercambio de materia con el exterior, pero sí recibe energía desde fuera (como radiación)
El Universo	aislado	Por definición.

### PROPIEDAD, ESTADO

Propiedad es cualquier **magnitud física evaluable** de un sistema, es decir medible. Cada sistema puede ser referido en función de un pequeño número de variables de estado o propiedades. Solamente pueden ser clasificadas como propiedades aquellas características del sistema que no dependen de la forma en que fue adquirida. En otras palabras, una propiedad del sistema no depende de la historia del sistema ni de su entorno, sino de las condiciones del mismo en el momento de la medida. Las propiedades pueden ser **extensivas** o **intensivas**.

### PROPIEDADES EXTENSIVAS E INTENSIVAS

**Propiedad extensiva** son aquellas que dependen del tamaño del sistema, por ejemplo: la **masa**, el **volumen**, y todas las clases de **energía**, son propiedades extensivas o aditivas, de manera que cuando las partes de un todo se unen, se

obtiene el valor total. Si un sistema está constituido por  $N$  subsistemas, entonces el valor de una propiedad extensiva  $X$  para el sistema total, siendo  $X_i$  la propiedad extensiva del subsistema  $i$ , será:

$$X = \sum_{i=1}^N X_i$$

Para designar las propiedades extensivas se utilizan letras mayúsculas (la masa  $m$  es una excepción importante).

Las **propiedades intensivas** son aquellas que son propias del sistema, es decir no dependen del tamaño del sistema, si un sistema se divide en dos partes, una propiedad intensiva mantiene el mismo valor en cada parte que poseía en el total, por lo tanto se definen en un punto. Son independientes del tamaño, masa o magnitud del sistema: por ejemplo la presión, temperatura, viscosidad y altura.

Las propiedades extensivas se convierten en intensivas si se expresan por unidad de masa (**propiedad específica**), de moles (**propiedad molar**) o de volumen (**densidad de propiedad**).

Las propiedades intensivas se representan con letras minúsculas, con la excepción de la temperatura  $T$ .

Por ejemplo, la energía se puede definir de las siguientes maneras:

Energía (variable extensiva, aditiva):  $E$  [J]

Energía específica (energía por unidad de masa):  $e = \lim_{\delta m \rightarrow 0} \frac{\delta E}{\delta m} \cong \frac{E}{m} \left[ \frac{J}{kg} \right]$

Energía molar (energía por unidad de moles):  $e = \lim_{\delta N \rightarrow 0} \frac{\delta E}{\delta N} \cong \frac{E}{N} \left[ \frac{J}{mol} \right]$

Densidad de energía (energía por unidad de volumen):  $e = \lim_{\delta V \rightarrow 0} \frac{\delta E}{\delta V} \cong \frac{E}{V} \left[ \frac{J}{m^3} \right]$

### VARIABLES TERMODINÁMICAS

Las variables termodinámicas son las magnitudes que estimamos necesario o conveniente especificar para dar una descripción macroscópica del sistema. La mayoría de esas magnitudes provienen de otras ramas de la física. Por ejemplo la *presión* proviene de la Mecánica, las *intensidades de campo eléctrico y magnético* del Electromagnetismo, etc. Por consiguiente no podemos dar una definición completa y detallada del concepto de variable termodinámica, y por ahora nos tenemos que conformar con algunos ejemplos. Para un sistema que consiste en un gas o un líquido, o una mezcla de diferentes gases o líquidos, las variables termodinámicas son: las *masas* de las diferentes sustancias presentes, la *presión*, el *volumen* y la *temperatura*.

En un sistema en que se consideran superficies o películas líquidas, las variables correspondientes son la *tensión superficial*, el *área superficial* y la *temperatura*.

El estudio termodinámico de un sistema magnético incluiría probablemente como variables la intensidad del *campo magnético*, la *magnetización* de la materia del sistema y la *temperatura*.

En estos ejemplos dimos sólo tres variables (además de la masa) para cada sistema, pero puede haber más. En todos esos grupos de variables la única en común es la *temperatura*, que luego estudiaremos en detalle. Las demás provienen de ramas de la física ajenas a la Termodinámica.

Algunos ejemplos de propiedades intensivas y extensivas se resumen en la siguiente tabla:

TIPO	EXTENSIVA	INTENSIVA
Relacionadas con la masa	Masa	Densidad Concentración de un soluto
P-V-T	Volumen	Volumen específico (vol/masa) Volumen molar (vol/num.de moles) Presión Temperatura
Energía térmica	Capacidad calorífica Energía Entropía Entalpía Energía libre	Calor específico (cap.cal/masa) Energía molar Entropía molar Entalpía molar Potencial químico
Otras propiedades	Constante dieléctrica Índice de refracción Viscosidad	

**DESCRIPCIÓN MATEMÁTICA DE UN SISTEMA**

Una propiedad de un sistema puede ser definida en función de las restantes propiedades a través de una ecuación diferencial. Esto equivale a decir “una propiedad o función de estado es una función de variables de estado”.

Sea  $\Phi$  la propiedad de un sistema, que depende de las propiedades  $x$  e  $y$ . Si las propiedades  $x$  e  $y$  definen completamente al sistema, entonces  $\Phi = \Phi(x,y)$  es una función de estado. De esta manera, un pequeño cambio en la propiedad  $\Phi$  ( $d\Phi$ ) puede explicarse por pequeños cambios en las propiedades  $x$  ( $dx$ ) e  $y$  ( $dy$ ) de acuerdo con:

$$d\phi = \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial\phi}{\partial y}\right)_x dy$$

Esta expresión se denomina *diferencial exacta*, y se caracteriza porque su valor ( $d\Phi$ ) depende exclusivamente de los valores iniciales y finales de sus variables ( $x$  e  $y$ ). Esta ecuación diferencial total nos proporciona una forma de calcular los cambios de una función de estado a través de los cambios combinados de las variables independientes. Una *diferencial inexacta* es una función matemática cuyo valor ya no depende exclusivamente de los valores iniciales y finales de sus variables, sino que además, depende del camino seguido para producir estos cambios en los valores de las variables.

Para determinar si una diferencial es exacta o inexacta, se aplica el *criterio de Euler*. Cualquier diferencial, independientemente de su exactitud o no, puede ser escrita como:

$$d\phi = M(x, y)dx + N(x, y)dy$$

donde  $M$  y  $N$  son funciones de las propiedades  $x$  e  $y$ .

Si  $d\Phi$  es una diferencial exacta, deberá existir una función  $\Phi = \Phi(x, y)$  tal que se cumpla que:

$$d\phi = \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial\phi}{\partial y}\right)_x dy$$

Comparando las dos últimas ecuaciones, se deduce que:

$$M(x, y) = \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_y \quad \text{y} \quad N(x, y) = \left(\frac{\partial\phi}{\partial y}\right)_x dy$$

entonces  $d\Phi$  es diferencial exacta si y sólo si cumple la **regla de Schwartz** de las segundas derivadas cruzadas, las derivadas segunda de estas funciones deben ser iguales, pues:

$$\frac{\partial M(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial N(x, y)}{\partial x} \Leftrightarrow \frac{\partial^2\phi}{\partial y\partial x} = \frac{\partial^2\phi}{\partial x\partial y}$$

Por lo tanto, el criterio de Euler para establecer la exactitud de una diferencial es:

$$\left[\frac{\partial M(x, y)}{\partial y}\right]_x = \left[\frac{\partial N(x, y)}{\partial x}\right]_y$$

Resumiendo: una propiedad o función de estado es una función de variables de estado. Para que una función  $\Phi$  sea una función de estado, es necesario y suficiente que la **diferencial**  $d\Phi$  sea una **diferencial exacta**. Las siguientes cuatro afirmaciones son equivalentes; si una de ellas se cumple, las otras tres también se cumplen:

1.  $\Phi$  es una función de estado;
2.  $d\Phi$  es una diferencial exacta;
3.  $\int d\Phi = 0$  ;
4.  $\int d\Phi = \Phi - \Phi$  , independiente del camino recorrido.



## COEFICIENTES TERMODINÁMICOS

Los **coeficientes termodinámicos** son relaciones entre propiedades termodinámicas. Matemáticamente son derivadas parciales de una variable respecto de otra. Ejemplos:

- Coeficiente de dilatación lineal,

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_p \cong \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T} [K^{-1}]$$

- Calor específico a presión constante,

$$C_p = \frac{1}{m} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \cong \frac{1}{m} \frac{Q}{\Delta T} [J.kg^{-1}K^{-1}]$$

- Coeficiente de compresibilidad isotérmico,

$$\kappa_T = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \cong \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta P} [Pa^{-1}]$$

## ESTADO TERMODINÁMICO. EQUILIBRIO

### ESTADO DEL SISTEMA

Cuando se han especificado las variables necesarias para describir al sistema se dice que se ha particularizado el estado del sistema. Un sistema se encuentra en estado definido cuando todas sus propiedades poseen valores específicos. Si a su vez estos valores no cambian con el tiempo, el sistema se dice que está en *equilibrio termodinámico*, para el cual no existe un flujo de masa o energía. El equilibrio termodinámico se establece una vez que el sistema alcanza otro tipo de equilibrios.

Para comprobar si un sistema está en equilibrio habría que **aislarlo** (imaginariamente) y comprobar que **no evoluciona** por sí solo.

Ejemplo de equilibrio mecánico: el punto P tiene una posición de equilibrio que viene dada por la magnitud de las tres masas y la distancia entre las poleas (leyes de la estática: equilibrio de fuerzas). El punto no cambia de posición si no interviene alguna interacción desde el exterior. Una pequeña perturbación (un pequeño aumento  $\delta m$  de una de las masas, o un cambio  $\delta x$  de las posiciones de las poleas) desplaza la posición de P, pero si cesa la acción desde el exterior el punto vuelve a su posición de equilibrio.(Figura 1.4.)

Cuando no hay ninguna fuerza sin equilibrar en el sistema y, por consiguiente, no se ejercen fuerzas entre él y el ambiente que lo rodea, se dice que el sistema se encuentra en *equilibrio mecánico*. Si no se cumplen estas condiciones, el sistema sólo o el sistema y su medio ambiente experimentarán un cambio de estado, que no cesará hasta que se haya restablecido el equilibrio mecánico.

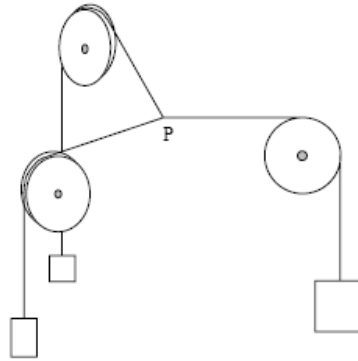


figura 1.4.

Si un sistema en *equilibrio mecánico* no tiende a experimentar un cambio espontáneo en su estructura interna, tal como una reacción química, o la difusión de materia de una parte del sistema a otro (aunque sea lenta), el sistema se encuentra en equilibrio químico. Un sistema que no se halle en equilibrio químico experimenta un cambio de estado que, en algunos casos, es extremadamente lento. El cambio cesa cuando se ha alcanzado el equilibrio químico.

Existe un equilibrio térmico cuando no hay cambio espontáneo en las variables de un sistema en equilibrio mecánico y químico si se le separa del exterior mediante una pared diatérmica. En el equilibrio térmico, todas las partes del sistema se encuentran a la misma temperatura, y esta temperatura es igual a la del medio ambiente. Si estas condiciones no se cumplen, tendrá lugar un cambio de estado hasta alcanzar el equilibrio térmico.

Para el caso en que las propiedades del sistema no cambien con el tiempo, pero igual existe un flujo de materia y/o energía, se dice que el sistema se encuentra en estado estacionario.

*El Equilibrio*, es un concepto fundamental de la Termodinámica. La idea básica es que las variables que describen un sistema que está en equilibrio no cambian con el tiempo. Pero esta noción no es suficiente para definir el equilibrio, puesto que no excluye a procesos estacionarios (principalmente varios procesos en que hay flujos) que no se pueden abordar con los métodos de la Termodinámica clásica. En los procesos estacionarios debe haber continuamente cambios en el ambiente para mantener constantes los valores de las variables del sistema. Para excluirlos se usa entonces una definición más restrictiva: *un sistema está en equilibrio si, y solo si, está en un estado desde el cual no es posible ningún cambio sin que haya cambios netos en el ambiente.*

La Termodinámica clásica se ocupa solamente de sistemas en equilibrio. Veremos más adelante cómo se pueden tratar sistemas fuera del equilibrio.

El equilibrio es una abstracción pues los sistemas reales no están nunca en estricto equilibrio. Pero siempre y cuando las variables que describen al sistema y al ambiente

que interactúa con él no varíen apreciablemente en la escala de tiempo de nuestras mediciones, se puede considerar que el sistema está en equilibrio y aplicarle las consideraciones termodinámicas pertinentes.

### PROCESO

Un sistema experimenta un proceso, cuando se verifica un **cambio de estado**. Un cambio de estado puede conseguirse por distintos procesos.

**Proceso cíclico:** El estado final coincide con el inicial.

**Proceso cuasiestático:** Todos los estados intermedios del proceso son estados de equilibrio. Este proceso realmente no existe, es ideal o teórico. Puede aproximarse tanto más cuanto la causa del proceso varía en cantidades cada vez más pequeñas. Entonces cada nuevo estado producido, puede considerarse de equilibrio y viene definido por sus coordenadas y puede aplicársele las ecuaciones que las vinculen. La representación en un diagrama vendrá dada por una curva continua.

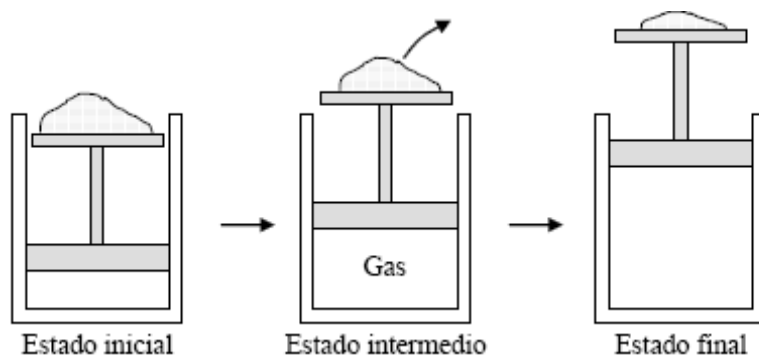


figura 1.5a

*Proceso **cuasiestático** de expansión de un gas. La fuerza exterior (peso de la arena) se va reduciendo infinitesimalmente. Todos los estados intermedios son de equilibrio.*

**Proceso no estático:** Cuando no cumple las condiciones anteriores. Son los procesos de igualación, ver siguiente figura:

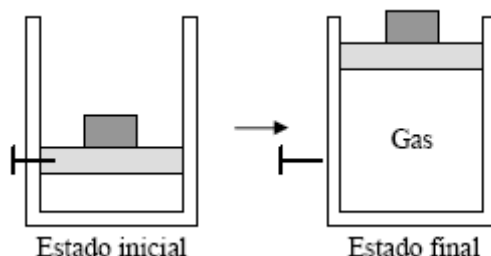


figura 1.5.b.

*Proceso **no estático** de expansión de un gas. Al retirar la fijación, el sistema deja de estar en equilibrio, y evoluciona por sí solo hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio. Los estados intermedios no son de equilibrio.*

**Proceso reversible:** Es un proceso cuasiestático, que puede ser llevado de nuevo al estado inicial pasando por los mismos estados intermedios que el proceso directo, y sin que al final, ni en el sistema ni en el medio rodeante, quede ningún efecto residual que pueda revelar que se ha verificado el proceso. Para que esto último suceda, no debe haber rozamientos ni deformaciones, lo que se llaman **efectos disipativos**. Por último, adelantaremos que no habrá degradación de la energía y por ello ninguna generación o producción de entropía.

**Proceso irreversible:** Son los procesos reales. En ellos siempre habrá degradación de energía y generación de entropía. Pueden ser de dos tipos:

- a) Cuando se verifiquen por cambios no estáticos (procesos de igualación), tengan o no efectos disipativos.
- b) Cuando haya efectos disipativos, aunque se verifiquen a través de cambios cuasiestáticos.

### LÍMITE ADIABÁTICO

Se dice que un límite es *adiabático* cuando el estado del sistema se puede cambiar únicamente moviendo el límite o bien colocando al sistema en un campo de fuerzas exteriores (por ejemplo campos eléctricos, magnéticos o gravitacionales). Esta noción será crucial en nuestra próxima formulación de la Primera Ley. A veces se suele definir el límite adiabático como aquél que es impermeable al flujo de calor. Ambas definiciones son finalmente equivalentes, pero preferimos la primera porque es muy difícil dar *a priori* una definición precisa del concepto de calor. Es mejor que la definición de calor dependa de la presente definición de límite adiabático que no a la inversa. Obsérvese que el movimiento que mencionamos en nuestra definición incluye también movimientos tangenciales y de corte. La elección de la pared no siempre es trivial. Por ejemplo, una rueda con paletas que está agitando a un fluido (donde el fluido es el sistema que estamos considerando); en este caso conviene acordar el límite en la superficie de las paletas, porque de esta forma podemos considerar a la agitación como resultado del movimiento del límite.

### LÍMITE DIATÉRMICO

Se dice que un límite es *diatérmico* cuando permite que el estado del sistema se modifique sin que haya movimiento del límite. La manera usual de definirlo es que un límite es diatérmico cuando permite el flujo de calor a través de él. De nuevo, preferimos evitar esta segunda definición debido a la dificultad de definir calor.

Las definiciones y conceptos precedentes son fundamentales para nuestra formulación de la asignatura Física II.

A continuación daremos algunas definiciones no tan básicas, pero importantes en muchas aplicaciones.

### **SISTEMA HOMOGÉNEO**

Un sistema se dice *homogéneo* cuando (en ausencia de fuerzas exteriores) sus variables termodinámicas son constantes a través de todo el sistema. Si hay campos de fuerzas, esta definición se puede ampliar admitiendo que las variables pueden variar de un punto a otro del sistema, siempre y cuando esas variaciones sean continuas. Por ejemplo, una columna de gas en un campo gravitacional se puede considerar homogénea aunque su densidad no sea uniforme.

### **SISTEMA HETEROGÉNEO**

Un sistema en el cual las variables termodinámicas varían de un lugar a otro en forma discontinua se dice que es *heterogéneo*. Por ejemplo, un sistema constituido por hielo y agua en equilibrio es heterogéneo. Las discontinuidades se producen en las interfases sólido-líquido.

### **FASE**

Muchas veces conviene dividir un sistema heterogéneo en subsistemas, llamados **fases**, imaginando nuevos límites en los lugares donde ocurren las discontinuidades. En consecuencia, una fase es un subsistema homogéneo. No es necesario que todas las partes de una fase sean adyacentes. Por ejemplo, un sistema que consiste de hielo y agua se considera un sistema de dos fases, sea que el hielo esté en un único trozo o dividido en varios fragmentos.

### **SUSTANCIA PURA**

**Sustancia pura** es un material formado por un sólo constituyente, en oposición a una **mezcla**. Sustancia pura no significa sustancia *químicamente pura*: sustancia pura es la que, en el intervalo de propiedades estudiado, no se separa en sus componentes. Por ejemplo, en procesos físicos (calentamiento o enfriamiento, compresión o expansión) a temperatura ambiente o superior, el aire puede considerarse una sustancia pura; pero en procesos químicos (reacciones de combustión) o a bajas temperaturas (cuando se forma aire líquido al licuarlo), es necesario considerar el aire como una mezcla de sus componentes (oxígeno, nitrógeno, etc.).

### **DIMENSIONES Y UNIDADES**

#### **NOMENCLATURA DE MAGNITUDES INTENSIVAS Y EXTENSIVAS**

Las **magnitudes extensivas**, por ejemplo:  $V$  (volumen),  $E$  (energía),  $U$  (energía interna) ó  $A$  (área), se expresan con mayúsculas. La masa y el número de moles se

denominan ***m*** y ***N***.( Emplearemos *N* mayúscula para referirnos al número de moles para evitar una conflicto de notación con el llamado exponente politrópico *n* de procesos en gases)

Las **magnitudes intensivas específicas**, por ejemplo: *v* (volumen específico  $\equiv V/m$ ),  $\rho$  (densidad  $\equiv m/V$ ) ó *u* (energía interna específica  $\equiv U/m$ ), se expresan en minúsculas. Las magnitudes intensivas puras, presión y temperatura (*P* y *T*), en mayúsculas, son las únicas excepciones.

Las **magnitudes intensivas molares**, por ejemplo: *v* (volumen molar  $\equiv V/N$ ),  $\rho$  (densidad molar  $\equiv N/V$ ) ó *u* (energía interna molar  $\equiv U/N$ ), se emplean en minúsculas y con raya superior. No obstante, con frecuencia se prescindirá de la raya superior, y las unidades (molar o específica) se deducen del contexto.

### VOLUMEN, VOLUMEN ESPECÍFICO Y DENSIDAD

Estas propiedades se pueden definir de la siguiente manera:

**Volumen** (*V*) es el espacio que ocupa una sustancia; se mide en metros cúbicos ( $m^3$ ).

**Volumen específico** (*v*) es el espacio que ocupa la unidad de masa de una sustancia; se mide en metros cúbicos por kilogramo ( $m^3/kg$ ).

**Densidad** ( $\rho$ ) es la masa de la unidad de volumen de una sustancia; se mide en kilogramos por metro cúbico ( $kg/m^3$ ).

De las definiciones se deducen las siguientes relaciones:

$$v = V/m \quad ; \quad \rho = m/V \quad y \quad v = 1/\rho$$

### PRESIÓN

La presión se define como la fuerza por unidad de superficie ejercida por un fluido sobre una superficie real o imaginaria, en dirección normal a la superficie. En unidades SI la presión se mide en newton por metro cuadrado ( $N/m^2$ ), unidad denominada Pascal (Pa). En relación con la *presión atmosférica*, que es una referencia habitual, el  $N/m^2$  resulta una unidad demasiado pequeña, por lo que se suele utilizar el bar, donde

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N/m}^2 = 0,1 \text{ MPa} = 100 \text{ kPa}$$

$$1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ N/m}^2 = 1,01325 \text{ bar} = 101,325 \text{ kPa}$$

En el caso de un **gas**, la presión es el resultado de los impactos de las moléculas del gas contra la pared: Como las moléculas se mueven en todas las direcciones, la presión es la misma con independencia de la orientación de la pared donde se mide, la presión es una **magnitud escalar**. (ver figura 1.6).

Para gases formados por mezcla de varias sustancias, la **presión parcial** es la contribución de cada gas a la presión total de la mezcla. Puede considerarse que la

presión parcial de un gas es el resultado de las colisiones de las moléculas de ese gas contra la pared del recipiente.

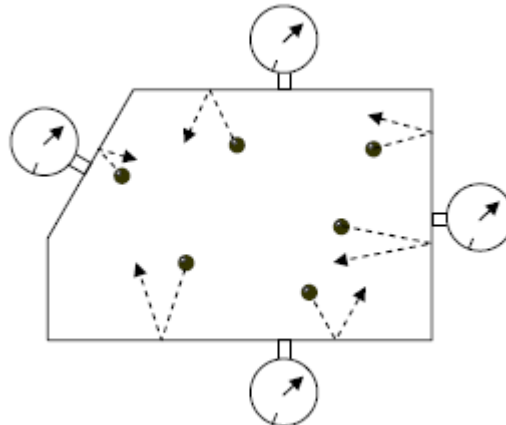


figura 1.6.

*La presión de los gases es el resultado de las colisiones de las moléculas con la pared: depende del número de colisiones y de la componente normal de la fuerza de cada colisión, por unidad de superficie. En ausencia de efectos gravitatorios, la presión es la misma en todas las superficies, con independencia de su orientación.*

En el caso de **líquidos**, la presión se debe a la fuerza de la gravedad del líquido (peso): se denomina **presión hidrostática**. Atendiendo a la figura siguiente, la presión en el punto 2 será la presión atmosférica  $P_0$  más la fuerza ejercida por el peso de la columna de líquido, por unidad de área:

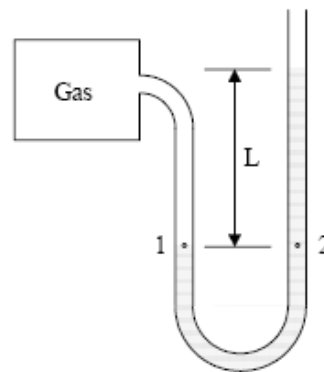


figura 1.7.

*Manómetro para la medida de presiones. La medida se basa en que los puntos 1 y 2 están a la misma presión:  $P_{\text{gas}} = P_1 = P_2 = P_{\text{atm}} + \rho gL$ .*

$$P_2 = P_0 + \frac{F}{A} = P_0 + \frac{m \cdot g}{A} = P_0 + \frac{\rho V g}{A} = P_0 + \rho gL$$

El término  $\rho gL$  es en general el valor de la presión relativa del fluido, sea líquido o gas. Conviene distinguir entre **presión absoluta** y **presión manométrica**. En la Figura anterior se representa un manómetro para la medida de presiones. La medida de la presión se basa en la igualdad de presión para puntos situados a la misma altura, vasos comunicantes,  $P_1 = P_2$ .

La presión manométrica del gas es  $\rho gL$ , siendo  $\rho$  la densidad del líquido del manómetro,  $g$  la aceleración de la gravedad y  $L$  la altura manométrica.  $L$  puede ser

negativo, luego la presión manométrica puede ser negativa. La presión absoluta del gas es la manométrica más la atmosférica, cuando hacemos este razonamiento se supone que la densidad del líquido manométrico  $\rho$  no cambia con la presión (líquido incompresible), y que la presión hidrostática del gas es despreciable (la presión del gas es idéntica a  $P_1$ ).

$$P_{man} = \rho g L$$

$$P = P_0 + P_{man} > 0$$

Hay medidores de presión cuya medida es la presión manométrica (presión relativa), y otros miden la presión absoluta.

### CAMBIO EN LAS PROPIEDADES DE UN SISTEMA

Cuando un sistema cambia de un estado a otro, necesariamente alguna(s) de la(s) propiedad(es) del sistema ha(n) sufrido algún cambio. Se denomina *proceso* al cambio de alguna de las propiedades del sistema.

Para que un proceso tenga lugar, es necesario que algo atraviese la frontera del sistema, ya sea calor, trabajo, materia o una combinación de ellos. Como consecuencia de este pasaje, las propiedades del sistema cambiarán.

Un proceso puede realizarse en forma reversible o irreversible. La diferencia entre ambos es que un *proceso reversible* se lleva a cabo a través de una sucesión de equilibrios, cada uno de los cuales difiere del anterior en un cambio infinitesimal de una variable de estado. Por su parte, un *proceso irreversible* se lleva a cabo produciendo un cambio finito de una de las variables de estado, de manera que el valor de las otras variables no puede ser especificado en todo momento. Obviamente, un proceso reversible puede ser revertido en todo momento, mientras que una irreversible no.

Cuando se lleva a cabo un cambio de las propiedades del sistema desde un estado inicial a uno final, ya sea en forma reversible o irreversible, las propiedades del sistema en el estado inicial y final son las mismas para ambos procesos. Sin embargo, la cantidad de calor y trabajo que atravesó la frontera son diferentes para ambos procesos. Por lo tanto, las propiedades de un sistema no dependen de la forma en que se llegó a ese estado, mientras que la cantidad de energía involucrada en un cambio de estado depende de la forma en que se llevó a cabo dicho proceso.

Tomemos el siguiente ejemplo. Consideremos una persona que desea bajar una escalera. En principio existen dos formas en que lo pueda hacer: i) bajando escalón por escalón, y ii) saltando desde el primer escalón hasta el último. En ambos casos, la diferencia en la energía potencial de la persona será la misma, puesto que la altura que ha descendido es la misma. Sin embargo, cuando baja la escalera paso a paso, la persona puede ir un escalón hacia delante o hacia atrás, sin diferencias significativas



en su esfuerzo. Por otra parte, la posición de la persona se conoce en todo momento. Esta forma de bajar la escalera puede, entonces, aproximarse a un proceso reversible. En el segundo caso, no existe la posibilidad de que la persona puede ir hacia atrás en algún momento de su trayectoria, y su salto hacia el final de la escalera será irreversible.

## CONCLUSIONES

*Hemos visto, entonces, que el Universo puede ser adecuadamente descrito desde el punto de vista termodinámico si lo consideramos dividido en dos partes, el sistema y el ambiente, separadas entre sí por una frontera. El sistema, la parte del Universo que nos interesará estudiar, puede ser descrito a través de sus propiedades, las que se relacionan entre sí a través de ecuaciones de estado. A su vez, el sistema puede experimentar diversos procesos que produzcan cambios en el valor de sus propiedades.*

*Cuando un sistema se encuentra completamente descrito por sus propiedades, se obtiene una función de estado, cuyo valor depende exclusivamente del valor de sus propiedades en los estados inicial y final.*

*El calor y el trabajo no caracterizan a un sistema, sino que constituyen el medio por los cuales se puede modificar los valores en las propiedades de un sistema. En este sentido, pueden fluir a través de la frontera entre el ambiente y el sistema y viceversa. El valor del calor y del trabajo que se ha intercambiado depende de la forma en que se hizo este intercambio, y por lo tanto, no puede ser expresado a través de una diferencial exacta.▪*