

TEMPERATURA

1.1. CRITERIO MACROSCOPICO

eredna!!!!

El estudio de cualquier rama especial de la física comienza con el aislamiento de una región restringida del espacio o de una porción finita de materia de su entorno. La parte aislada (de forma imaginaria) y sobre la cual fijamos la atención se denomina *sistema*, y todo aquello exterior al sistema que tiene relación directa con su comportamiento se designa como *entorno*. Elegido un sistema, el paso siguiente es describirlo mediante magnitudes relacionadas con el comportamiento del sistema o sus interacciones con el entorno, o ambas cosas a la vez. Pueden adoptarse, en general, dos criterios: *macroscópico* y *microscópico*.

Tomemos como sistema el contenido de un cilindro de un motor de automóvil. Un análisis químico mostraría antes de la explosión una mezcla de hidrocarburos y aire y, tras la inflamación de la mezcla, los productos de la combustión se describirían en términos de ciertos compuestos químicos. La descripción de la *composición* del sistema consiste en especificar las cantidades relativas de estas sustancias. En un instante cualquiera, el sistema cuya composición se ha descrito ocupa un cierto *volumen*, que depende de la posición del pistón. El volumen puede medirse fácilmente y en el laboratorio se registra automáticamente su valor por medio de un dispositivo acoplado al pistón. Otra magnitud indispensable en la descripción de nuestro sistema es la *presión* de los gases dentro del cilindro. Después de la inflamación de la mezcla la presión es grande; tras el escape de los productos de la combustión la presión es pequeña. En el laboratorio, para medir los cambios de presión y

laboratorio joan

4 CONCEPTOS BASICOS

obtener registro automático mientras el motor funciona, puede usarse un manómetro. Finalmente existe otra magnitud sin la cual no tendríamos una idea adecuada del funcionamiento del motor. Esta magnitud es la *temperatura*, que, como veremos, en muchos casos puede medirse tan fácilmente como las otras magnitudes.

Hemos descrito el sistema contenido en un cilindro de un motor de automóvil especificando cuatro magnitudes: composición, volumen, presión y temperatura. Estas magnitudes se refieren a las macrocaracterísticas, o propiedades en gran escala, del sistema y proporcionan una *descripción macroscópica* del mismo. Por ello se denominan *coordenadas macroscópicas*. Las magnitudes que han de especificarse para proporcionar una descripción macroscópica de otros sistemas son, naturalmente, distintas; pero en general las coordenadas macroscópicas tienen las siguientes características comunes:

1. No implican hipótesis especiales concernientes a la estructura de la materia.
2. Su número es pequeño.
3. Nos las sugieren, más o menos directamente, nuestros sentidos.
4. En general pueden medirse directamente.

Resumiendo, la descripción macroscópica de un sistema implica la especificación de *algunas propiedades fundamentales medibles* del mismo.

1.2. CRITERIO MICROSCOPICO

Desde el punto de vista de la *mecánica estadística*, se considera que un sistema consiste en un gran número N de moléculas, cada una de las cuales puede existir en un conjunto de estados cuyas energías son $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$. Se supone que las moléculas interaccionan mutuamente por medio de choques o de campos de fuerza. Podemos imaginar el sistema de moléculas aislado, o en ciertos casos, englobado en un grupo de sistemas similares o *conjunto* de sistemas. Se aplican conceptos probabilísticos, y se admite que el estado de equilibrio del sistema es el estado de mayor probabilidad. El problema fundamental consiste en hallar el número de moléculas que se encuentran en cada uno de los estados de energía molecular (conocido por *poblaciones* de los estados) cuando se alcanza el equilibrio. Dado que la mecánica estadística se tratará con cierta extensión en el Capítulo 11, no es necesario proseguir ahora con este tema. Es evidente, sin embargo, que la descripción microscópica de un sistema implica las siguientes características:

1. Se hacen hipótesis acerca de la estructura de la materia; por ejemplo, se supone la existencia de moléculas.
2. Deben especificarse muchas magnitudes.
3. Nuestros sentidos no sugieren las magnitudes a especificar.
4. Las magnitudes especificadas no pueden medirse.

1.3. COMPARACION DE LOS CRITERIOS MACROSCOPICO Y MICROSCOPICO

Aunque pudiera parecer que ambos criterios son totalmente distintos e incompatibles, existe, no obstante, una relación entre ellos; y cuando ambos criterios se aplican al mismo sistema, deben conducir a idéntica conclusión.

La relación entre ambos criterios reside en el hecho de que las pocas propiedades medibles directamente cuya especificación constituye la descripción macroscópica son en realidad los valores medios, durante un cierto período de tiempo, de un gran número de características microscópicas. Por ejemplo, la magnitud macroscópica presión es el promedio de la derivada de la cantidad de movimiento debida a todos los choques moleculares efectuados por unidad de superficie. La presión, sin embargo, es una propiedad que percibimos mediante nuestros sentidos. Sentimos los efectos de la presión. La presión fue comprobada, medida y utilizada mucho antes de que los físicos tuvieran razones para creer en la existencia de choques moleculares. El concepto de presión permanecerá y tendrá el mismo significado para todo ser humano, aunque se modifique la teoría molecular. En esto reside una diferencia importante entre los criterios macroscópico y microscópico. Las pocas propiedades macroscópicas medibles son tan seguras como nuestros sentidos. Permanecerán inmutables mientras nuestros sentidos sean los mismos. Por el contrario, el criterio microscópico va más allá de nuestros sentidos: postula la existencia de moléculas, su movimiento, sus estados energéticos, sus interacciones, etc. Continuamente se modifica y no podemos estar seguros de que las hipótesis están justificadas hasta que hemos comparado una consecuencia deducida tomando como base estas hipótesis, con una consecuencia análoga deducida sobre la base del criterio macroscópico.

han idroteks
tenia ganadu
en behor de

1.4. PROPOSITO DE LA TERMODINAMICA

Hemos destacado que una descripción de las macrocaracterísticas de un sistema mediante algunas de sus propiedades medibles, sugeridas más o menos directamente por nuestros sentidos, constituye la descripción macroscópica. Tales descripciones constituyen el punto de partida de las investigaciones en todas las ramas de la física. Por ejemplo, al tratar de la mecánica de un cuerpo rígido adoptamos el criterio macroscópico en cuanto se consideran solamente los aspectos externos del cuerpo rígido. La posición de su centro de gravedad se especifica, en un instante determinado, respecto a unos ejes de coordenadas. La posición, el tiempo y una combinación de ambos, tal como la velocidad, constituyen algunas de las magnitudes macroscópicas utilizadas en mecánica, y se denominan *coordenadas mecánicas*. Las coordenadas mecánicas sirven para determinar las energías cinética y potencial del cuerpo rígido respecto a los ejes de coordenadas; es decir, las energías cinética y potencial del cuerpo en conjunto. Estos dos tipos de energía constituyen la

6 CONCEPTOS BASICOS

energía externa o *mecánica* del cuerpo rígido. El propósito de la mecánica es encontrar relaciones entre las coordenadas de posición y el tiempo que sean consistentes con las leyes del movimiento de Newton.

En termodinámica, sin embargo, la atención se dirige hacia el *interior* de un sistema. Se adopta un criterio macroscópico y se consideran solamente aquellas magnitudes macroscópicas que están relacionadas con el estado interno de un sistema. Mediante la experimentación se determinan las magnitudes que son necesarias y suficientes para la descripción de tal estado interno. Las magnitudes macroscópicas que están relacionadas con el estado interno de un sistema se denominan *coordenadas termodinámicas*. Tales coordenadas se utilizan para determinar la *energía interna* de un sistema. El objeto de la termodinámica es encontrar entre las coordenadas termodinámicas relaciones generales coherentes con sus principios básicos. Un sistema que puede describirse mediante coordenadas termodinámicas se denomina *sistema termodinámico*. Ejemplos de importantes sistemas termodinámicos en ingeniería son: un gas, tal como el aire; un vapor, tal como el vapor de agua; una mezcla, tal como la de vapor de gasolina y aire; un vapor en contacto con un líquido, tal como el amoníaco líquido y su vapor. La termodinámica química se ocupa de tales sistemas y, además sólidos, láminas superficiales y pilas eléctricas. La termodinámica física abarca, además, sistemas tales como alambres estirados, condensadores eléctricos, termopares y sustancias magnéticas.

1.5. EQUILIBRIO TERMICO

Hemos visto que puede darse una descripción macroscópica de una mezcla gaseosa especificando magnitudes tales como la composición, la masa, la presión y el volumen. La experiencia demuestra que, para una composición dada y una masa constante, son posibles muchos valores distintos de la presión y el volumen. Si se mantiene constante la presión, el volumen puede variar dentro de un amplio intervalo de valores, y viceversa. Dicho de otro modo, la presión y el volumen son coordenadas independientes. Análogamente, la experiencia demuestra que para un alambre de masa constante, la tensión y la longitud son coordenadas independientes, así como en el caso de una lámina superficial, la tensión superficial y la superficie pueden variarse independientemente. Algunos sistemas, tales como una pila eléctrica con dos electrodos distintos y un electrólito que, a primera vista, parecen muy complicados, también pueden describirse solamente mediante dos coordenadas independientes. Por el contrario hay sistemas compuestos, formados por un cierto número de partes homogéneas, que precisan la especificación de dos coordenadas independientes por cada parte homogénea. En el Capítulo 2 se detallarán varios sistemas y sus coordenadas termodinámicas. Por ahora, para simplificar nuestro estudio, trataremos solamente con sistemas de masa y composición constantes, cada uno de los cuales precisa, para su descripción, únicamente un par de coordenadas independientes. Esto no

implica pérdida esencial de generalidad y ocasiona una considerable economía de palabras. Cuando nos refiramos a cualquier sistema no especificado utilizaremos los símbolos Y y X para designar un par de coordenadas independientes.

El estado de un sistema en el que Y y X tienen valores definidos, que permanecen constantes mientras no se modifican las condiciones externas, se dice que es un estado de *equilibrio*. La experiencia demuestra que la existencia de un estado de equilibrio en un sistema depende de la proximidad de otros sistemas y de la naturaleza de la pared de separación entre ellos. Las paredes pueden ser *adiabáticas* o *diatérmicas*. Si una pared es *adiabática* (véase Figura 1.1a), un estado Y, X del sistema A puede coexistir en equilibrio con un estado Y', X' del sistema B para cualesquiera valores posibles de las cuatro magnitudes, siempre que la pared resista los esfuerzos provocados por la diferencia entre ambos conjuntos de coordenadas. Gruesas capas de madera, hormigón, asbesto, fieltro, espuma de poliestireno, etc., constituyen excelentes aproximaciones experimentales de paredes adiabáticas. Si los dos sistemas están separados por una pared *diatérmica* (véase Fig. 1.1b), los valores de Y, X e Y', X' cambiarán espontáneamente hasta que se alcance un estado de equilibrio del conjunto. Entonces se dice que ambos sistemas se encuentran en *equilibrio térmico* entre sí. La pared diatérmica más frecuente es una placa metálica delgada. El equilibrio térmico es el estado alcanzado por dos (o más) sistemas, caracterizado por valores particulares de las coordenadas de los sistemas después de haber estado en comunicación entre sí a través de una pared diatérmica.

Imaginemos dos sistemas A y B separados entre sí por una pared adiabática, pero cada uno de ellos en contacto a través de una pared diatérmica con un tercer sistema C , estando todo el conjunto rodeado por una pared adiabática, como se muestra en la Figura 1.2a. La experiencia demuestra que ambos sistemas alcanzarán el equilibrio térmico con el tercero y que no tendrá lugar cambio alguno si, posteriormente, se sustituye la pared adiabática entre A y B por una pared diatérmica (Fig. 1.2b). Si en lugar de

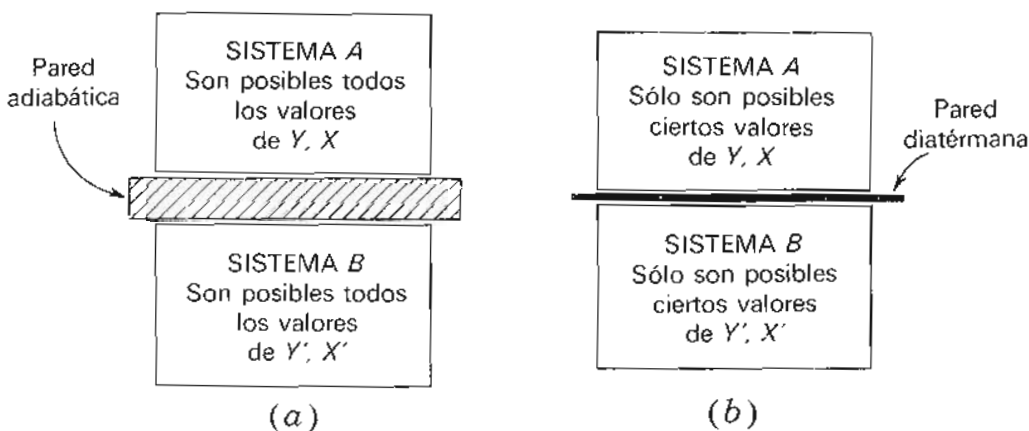


Figura 1.1. Propiedades de las paredes adiabáticas y diatérmicas.

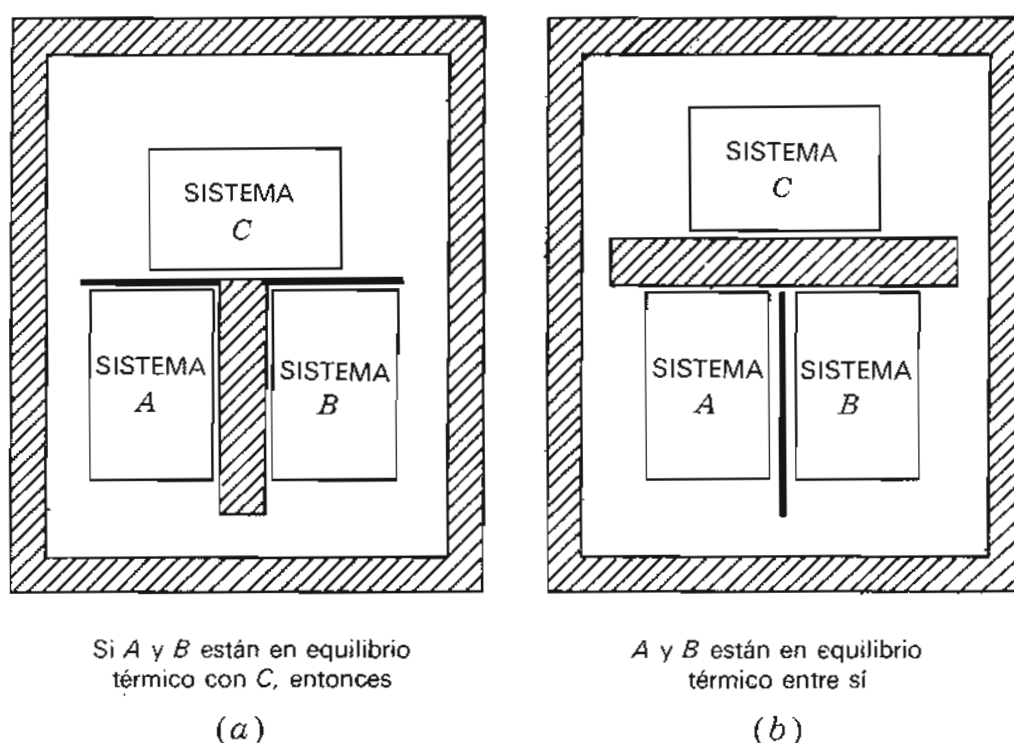


Figura 1.2. Principio cero de la termodinámica. (Las paredes adiabáticas se representan mediante sombreado; las paredes diatérmicas mediante líneas gruesas.)

permitir que los sistemas *A* y *B* alcancen el equilibrio con *C* al mismo tiempo, hacemos que primero se obtenga equilibrio entre *A* y *C* y luego entre *B* y *C* (siendo el estado del sistema *C* el mismo en ambos casos), entonces, cuando *A* y *B* se comuniquen a través de una pared diatérmana, se verá que están en equilibrio térmico. Utilizaremos la expresión «dos sistemas están en equilibrio térmico» para indicar que los dos sistemas están en estados tales que, si ambos se pusieran en contacto a través de una pared diatérmana, el conjunto estaría en equilibrio térmico. Estos hechos experimentales pueden enunciarse de la siguiente forma: *Dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero están en equilibrio térmico entre sí.* De acuerdo con R. H. Fowler, llamaremos a este postulado el *principio cero de la termodinámica*.

1.6. CONCEPTO DE TEMPERATURA

Consideremos un sistema *A* en el estado Y_1, X_1 , en equilibrio térmico con un sistema *B* en el estado Y'_1, X'_1 . Si separamos el sistema *A* y modificamos su estado, será posible encontrar otro estado Y_2, X_2 , el cual se halle en equilibrio térmico con el estado inicial Y'_1, X'_1 del sistema *B*. La experiencia demuestra que existe un conjunto de estados $Y_1, X_1; Y_2, X_2; Y_3, X_3$; etc., cada uno de los cuales se halla en equilibrio térmico con el mismo estado Y'_1, X'_1 del sistema *B* y que, de acuerdo con el principio cero, están en equilibrio térmico entre sí. Supondremos que todos estos estados, cuando se representan en un diagrama YX , se sitúan sobre una curva tal como la I de la Figura 1.3, que llamaremos