

## TÍTULO: *Sistemas Termodinámicos. Temperatura*

### OBJETIVOS

- Introducir/recordar algunos conceptos básicos de termodinámica.
- Introducir/recordar el concepto de temperatura.
- Introducir/recordar las escalas de temperatura Celsius, Fahrenheit y Kelvin.
- Enfatizar el concepto de temperatura absoluta, medida en Kelvin.
- Introducir el principio cero de la Termodinámica.

### NOTA PREVIA

Existen conceptos de uso habitual que se utilizan en el estudio científico de la naturaleza y de los procesos naturales. Pero, a diferencia del lenguaje coloquial que puede contener términos vagamente definidos y sujetos a interpretación, dependiendo de percepciones subjetivas, en Física, los conceptos deben definirse sin ambigüedad. Uno de estos conceptos de uso cotidiano es la temperatura, ligada a sensaciones corporales de frío o calor que pueden ser subjetivas y relativas. En materias científicas, la temperatura es un concepto básico que conviene utilizar siempre medida en unidades Kelvin, dando origen a una magnitud termodinámica: **la temperatura absoluta**.

### TERMODINÁMICA

La termodinámica es la rama de la Física que estudia el comportamiento global de los sistemas físicos. Dos de sus objetivos básicos son el estudio de los estados de equilibrio de un sistema y de los procesos termodinámicos.

### SISTEMA TERMODINÁMICO

Un sistema termodinámico es un sistema físico (un sólido, un gas, una mezcla de dos fases, un sistema de espines, ...) constituido por un gran número de partículas o elementos microscópicos (átomos, moléculas, electrones, núcleos atómicos, ...) y que diferenciamos del resto del Universo para su estudio particular. Está caracterizado por un determinado volumen y una superficie que le separa del resto. Tanto el volumen como la superficie pueden cambiar con el tiempo. Las leyes termodinámicas (de comportamiento macroscópico) del sistema se obtienen promediando sobre las magnitudes microscópicas del conjunto de las partículas que constituyen el sistema.

Sistema termodinámico aislado. Aquel que no interacciona con ningún otro sistema (no está sometido a fuerzas externas, ni intercambia materia ni energía con sus alrededores). Por tanto, la energía total de un sistema aislado se mantiene constante con el tiempo. En general, también el número de moléculas, la composición del sistema y la masa se mantienen constantes. Solo en caso de procesos internos como una reacción química, puede variar la composición y el número de moléculas de un sistema aislado.

Sistema termodinámico cerrado. Aquel que no puede realizar intercambios de materia con el exterior, pero si puede intercambiar energía. Por tanto, en general, el número de moléculas, la composición

del sistema y la masa de un sistema cerrado se mantienen constantes con el tiempo. Al igual que para los sistemas aislados, en caso de procesos internos como una reacción química, puede variar la composición y el número de moléculas de un sistema cerrado. En cambio, la energía total del sistema varía con los intercambios de energía (trabajo y calor) que realiza el sistema con el exterior.

Sistema termodinámico abierto. Aquel que puede realizar intercambios tanto de materia como de energía con sus alrededores.

## MAGNITUDES TERMODINÁMICAS DE UN SISTEMA FÍSICO

Son las propiedades generales que caracterizan la situación (el estado) en que se encuentra un sistema, tales como el volumen que ocupa, presión, temperatura, masa, energía, ...

## ESTADO DE EQUILIBRIO Y FUNCIONES DE ESTADO

Cuando las condiciones externas impuestas sobre un sistema son uniformes y se mantienen constantes en el tiempo, el sistema tiende a un *estado de equilibrio* caracterizado por unos valores fijos de las *variables termodinámicas* (presión,  $p$ , temperatura,  $T$ , volumen,  $V$ , y concentración,  $c_i$  de las  $i$  diferentes especies que puedan componer el sistema). Otras propiedades del sistema (como su energía interna  $U$ ) son *funciones de estado* que dependen de las variables termodinámicas, pero no dependen de cuál ha sido la historia anterior del sistema, sino únicamente de las condiciones impuestas externamente.

Si se modifican estas condiciones externas, el sistema tarda un cierto tiempo (del orden del tiempo de relajación,  $\tau_r$ ) hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio caracterizado por unos valores diferentes de sus variables termodinámicas, Si en otro instante se vuelven a imponer las mismas condiciones externas imperantes al inicio, el sistema recupera para sus variables termodinámicas y para las funciones de estado los mismos valores que tenían entonces (a no ser que se haya producido algún proceso interno, como una reacción química, que impida al sistema recuperar el estado inicial).

## VALORES MEDIOS Y FLUCTUACIONES DE LAS VARIABLES TERMODINÁMICAS

Que un sistema termodinámico se encuentre en un estado de equilibrio no significa que permanezca siempre inmóvil, congelado en la misma configuración.

En el equilibrio de un sistema aislado, las variables termodinámicas (por ejemplo, la temperatura en un punto del sistema) tienen un valor medio bien definido e independiente del tiempo, pero presenta continuas fluctuaciones tanto espaciales como temporales. Así, en un determinado punto del sistema el valor de la variable fluctúa cuando se mide en instantes distintos (fluctuaciones temporales en torno al valor medio). De la misma manera, si se mide simultáneamente el valor de la temperatura en distintos puntos del sistema en equilibrio, el valor presenta pequeñas fluctuaciones de un punto a otro (fluctuaciones locales) pero el valor medio de la temperatura (promediada sobre todas esas posiciones) es independiente del tiempo.

## ECUACIÓN DE ESTADO

Cuando un sistema alcanza el equilibrio, no todas las variables termodinámicas son independientes entre sí. La **ecuación de estado** establece la relación que existe en los estados termodinámicos de equilibrio entre las variables termodinámicas de un sistema, pudiendo escribirse como

$$p = p(T, V, c_i) \quad (13.1)$$

En el caso de un sistema puro (un único componente y una sola fase) de las tres variables termodinámicas (presión  $p$ , temperatura  $T$ , volumen  $V$ ) solo dos son independientes, estando relacionadas entre sí por la ecuación de estado que proporciona la presión en el sistema, una vez conocidos la temperatura y el volumen ocupado.

$$p = p(T, V) \quad (13.2)$$

La ecuación de estado es una manifestación a escala macroscópica de la estructura microscópica del sistema. Salvo en casos muy específicos no se dispone de expresiones que proporcionen la ecuación de estado de un sistema, y hay que acudir a valores tabulados de la presión para distintos valores de la temperatura y el volumen, obtenidos experimentalmente.

### ECUACIÓN DE ESTADO TÉRMICA

La energía interna,  $U$ , es la energía de un sistema termodinámico medida en un sistema de referencia en el que el centro de masas del sistema está en reposo. Esta energía interna incluye las contribuciones debidas a la energía cinética de movimiento de los elementos del sistema (moléculas, átomos, iones, electrones, ...) respecto al centro de masas del sistema, las energías potenciales de interacción entre estos distintos elementos que forman el sistema y, en su caso, las energías potenciales asociadas a un campo externo. La energía interna de un sistema en equilibrio es una función de estado (su valor solo depende de los valores de los parámetros termodinámicos, pero no de la forma en que se ha llegado a alcanzar este estado). En general puede escribirse como

$$U = U(T, V, c_i) \quad (13.3)$$

Y para un sistema puro

$$U = U(T, V) \quad (13.4)$$

En lo que sigue, por simplificar, nos referiremos sólo a sistemas puros.

### PROCESO TERMODINÁMICO

Un proceso termodinámico describe un cambio en el estado de equilibrio de un sistema que puede ser debido a cambios internos (como sería el caso de una reacción química en un gas) o debido a interacciones con el exterior. Se denomina proceso termodinámico a la consecución de estados termodinámicos por los que va pasando el sistema desde el estado inicial al estado final. El estado de equilibrio final del sistema (esto es, los valores finales de las variables termodinámicas y, por tanto, de las funciones de estado) depende de la forma en que se produce el proceso (el cambio interno o la interacción con el exterior).

Una primera clasificación de los procesos termodinámicos consiste en diferenciar entre:

- Procesos cuasiestáticos
- Procesos no cuasiestáticos

**Proceso cuasiestático.** Un sistema, cuyos parámetros macroscópicos varían con el tiempo, se dice que realiza un proceso cuasiestático cuando estos parámetros varían tan lentamente que en cada instante el sistema se encuentra en el estado de equilibrio correspondiente a las condiciones impuestas en ese mismo instante. Es decir, en un proceso cuasiestático los cambios que se producen en el sistema (por modificaciones internas o por la interacción con el exterior) son tan lentos que en cada instante en que se observe al sistema, se encuentra en el estado de equilibrio que corresponde a las condiciones imperantes en ese mismo instante. Pero, ¿qué significa lento? Para poder catalogar un proceso como lento hay que comparar el tiempo de relajación del sistema con el tiempo característico de los cambios que tienen lugar durante el proceso. Así, si el tiempo en el que cambian las condiciones externas es muy grande comparado con el tiempo de relajación del sistema, el sistema puede acomodarse en cada instante a las condiciones externas y para el sistema, el proceso es lento y cuasiestático. Esta situación de cambios lentos corresponde a un proceso cuasiestático que puede ser descrito como una consecución de estados de equilibrio del sistema pues, en cada instante, el sistema está en equilibrio y aunque  $p$ ,  $T$ ,  $V$  y  $U$  sean dependientes del tiempo, se verifican en todo momento las relaciones (13.2) y (13.4) características del equilibrio en la forma:

$$p(t) = p(T(t), V(t)) \quad (13.5)$$

$$U(t) = U(T(t), V(t)) \quad (13.6)$$

Con la misma dependencia funcional que cuando las variables son independientes del tiempo.

**Proceso no cuasiestático.** En cambio, si las condiciones externas cambian muy rápidamente, el sistema no puede seguir estos cambios y no se podrá alcanzar un nuevo estado de equilibrio hasta que las condiciones externas se estabilicen. En este caso de proceso no cuasiestático, no puede definirse el valor de las propiedades termodinámicas del sistema en los estados intermedios (generalmente porque no tienen el mismo valor en todas las regiones del sistema) y las ecuaciones (13.2) y (13.4) solo se verifican en el estado inicial y en el estado de equilibrio final pero no se verifican durante el proceso las relaciones (13.5) y (13.6).

Ahora bien, que no se puedan describir los estados intermedios por los que pasa un sistema en un proceso no cuasiestático, no quiere decir que no se pueda determinar el estado de equilibrio final del sistema o que no puedan calcularse los cambios causados por el proceso en las funciones de estado. Muy a menudo, interesa conocer no el proceso en sí mismo sino determinar los cambios que se producen en la energía del sistema o en otras funciones de estado. Como el estado final de equilibrio no depende de la historia que ha llevado al sistema a encontrarse en dicho estado sino de las condiciones impuestas por el exterior, el conocimiento de estas condiciones externas permite determinar los valores de las propiedades termodinámicas en el equilibrio final. Una vez determinadas estas variables, pueden calcularse los cambios en las funciones de estado de dos maneras diferentes: bien porque se conozca la dependencia funcional de esta función de estado respecto a las variables termodinámicas (como sería el caso si se conocieran las expresiones 13.2 y 13.4 para el sistema en cuestión) o bien mediante el estudio de un proceso alternativo (que sea cuasiestático y por tanto una sucesión de estados de equilibrio) que lleve al sistema desde el mismo estado de equilibrio inicial al mismo estado de equilibrio final. El uso de este concepto de proceso alternativo es muy habitual en termodinámica.

Adicionalmente, puede establecerse otra distinción diferente entre procesos termodinámicos:

- Procesos reversibles
- Procesos irreversibles

**Proceso reversible.** Un proceso se dice reversible cuando el proceso inverso en el tiempo es perfectamente posible. Esto es, dado un proceso termodinámico en el que un sistema evoluciona desde un estado inicial  $I$  a un estado final  $F$ , también es posible el proceso desde  $F$  a  $I$ , siguiendo el camino inverso a nivel microscópico.

**Proceso irreversible.** Un proceso es irreversible cuando el proceso inverso en el tiempo tiene una probabilidad prácticamente nula de ocurrir en la realidad. La imposibilidad del proceso inverso indica el camino hacia el equilibrio (la flecha del tiempo) pues ante un cambio a pequeña escala en sentido irreversible, el sistema no puede volver atrás.

## TEMPERATURA

La temperatura es una indicación del sentido del flujo de calor que se produce cuando dos sistemas se ponen en contacto. El flujo de calor se produce desde el sistema a mayor temperatura hacia el de menor temperatura, siendo nulo el flujo de calor cuando las temperaturas de ambos sistemas son iguales.

## ESCALAS DE TEMPERATURA

Las tres escalas más habituales para medir temperaturas son: grados Celsius o centígrados, grados Fahrenheit y Kelvin.

## GRADOS CELSIUS

La escala de temperatura en grados Celsius o centígrados se establece tomando como referencia los cambios de fase del agua a presión atmosférica. El valor de la temperatura en esta escala se denota por  $^{\circ}\text{C}$ . El valor  $0^{\circ}\text{C}$  se fija en el punto de congelación del agua (equilibrio entre el hielo puro y agua

líquida saturada de aire a la presión atmosférica) y el valor 100 °C en el punto de ebullición del agua (equilibrio de agua líquida con vapor de agua puro, a presión atmosférica).

### GRADOS FAHRENHEIT

También se utiliza habitualmente la escala Fahrenheit de temperatura (con las medidas denotadas por °F) que consiste en fijar el 0°F y el 100°F en las temperaturas de congelación y evaporación del cloruro amónico en agua. Es una escala muy utilizada en países con climas muy fríos, pues normalmente evita tener que usar valores negativos de la temperatura del aire en la atmósfera. En esta escala, la temperatura de congelación del agua es 32°F y la ebullición del agua ocurre a 212 °F. Una diferencia de temperaturas de 1,8 °F equivale a una diferencia de temperaturas de 1 °C.

### ESCALA KELVIN

En ciencias, la manera apropiada de medir temperaturas es haciendo uso de la escala Kelvin (denotándose la medida de temperatura por K). Consiste en desplazar la escala Celsius, de manera que la temperatura del punto triple del agua (valores de presión y temperatura para los que coexisten en equilibrio las tres fases de agua pura: vapor, agua líquida y hielo) corresponde a 273,16 K<sup>1</sup>. En esta escala, el valor de la temperatura es **siempre positivo**, denotándose la medida como temperatura absoluta y el mínimo de temperatura (el cero absoluto, 0 K) es un límite inalcanzable, desde el punto de vista físico. Al tratarse de un desplazamiento de la escala Celsius, una diferencia de temperaturas de 1K equivale a una diferencia de temperaturas de 1 °C.

### NOTACIÓN Y UNIDADES PARA LA TEMPERATURA

La temperatura se denota habitualmente por el símbolo  $T$  (medida en Kelvin) y la unidad de temperatura es independiente de las unidades básicas de mecánica (masa, M, longitud, L y tiempo T). La unidad de temperatura se denota por  $\theta$  (pues T se utiliza para las unidades de tiempo). Así, por ejemplo, cuando decimos que una propiedad física tiene unidades de energía por Kelvin, tiene dimensiones  $MLT^{-2}\theta^{-1}$  y su unidad de medida es J/K (Julio/Kelvin).

### PRINCIPIO CERO DE LA TERMODINÁMICA

Cuando dos sistemas se ponen en contacto térmico (esto es, de manera que pueden intercambiar energía en forma de calor entre ellos), alcanzan un estado de equilibrio térmico. En este estado de equilibrio térmico, las temperaturas de ambos sistemas coinciden.

## RELACIÓN ENTRE ESCALAS DE TEMPERATURA

Relación entre grados Celsius y grados Fahrenheit

$$\frac{^{\circ}\text{C}}{100} = \frac{^{\circ}\text{F} - 32}{180}$$

Relación entre Kelvin y grados Celsius

$$\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273,15$$

<sup>1</sup> El punto triple de una sustancia pura es aquel en un diagrama  $p - T$  (presión frente a temperatura) en el que coexisten en equilibrio las tres fases (sólida, líquido y vapor). Para el agua corresponde a  $T=273,16$  K y a una presión de 611,73 Pa (pascal). Por otra parte, el cero de la escala Celsius ( $T=0^{\circ}\text{C}$ ) se define como la temperatura de fusión del agua (equilibrio sólido-líquido) a nivel del mar; esto es, a presión atmosférica (que se adoptó como el peso por unidad de superficie de una columna de mercurio 760 mm de altura, 760 Torr); es decir 101325 Pa. Esta temperatura en la escala Kelvin es 273,15 K. Es decir, la temperatura del punto triple del agua es  $T(\text{triple})=273,16$  K= $0,01$  °C y la conversión de Celsius a Kelvin es  $\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273,15$

## Ejemplo sencillo

### Compresión cuasiestática y no cuasiestática de un gas

Un gas está contenido en un recipiente vertical con una tapa en la parte superior que puede deslizarse sin rozamiento. El sistema se encuentra en equilibrio con la tapa situada a una altura inicial  $h_0$ . Imaginemos dos procesos diferentes:

- 1.- Se añaden granos de arena sobre la tapa de manera muy lenta hasta colocar una masa total de arena  $M$  sobre la tapa. La tapa desciende hasta una altura  $h_1$ .
- 2.- Se coloca bruscamente sobre la tapa un bloque con la misma masa total  $M$ . La tapa desciende hasta una altura  $h_2$ .

El primer proceso es cuasiestático, como los granos de arena se añaden lentamente el cambio del peso que tiene que soportar el gas de un paso a otro es muy pequeño (igual al peso de un grano de arena). El gas se ajusta a estos cambios lentos y, en cada instante intermedio, la presión en el gas es la requerida para equilibrar la presión exterior (igual a la presión de la atmósfera exterior más la debida al peso de la tapa y de los granos de arena sobre ella en ese instante). El proceso es una consecución de estados de equilibrio.

En cambio, el segundo proceso es no cuasiestático. Al colocar la masa  $M$ , la tapa desciende rápidamente y, durante este descenso, la densidad no sería la misma en todo el recipiente del gas. Los estados intermedios no son estados de equilibrio pues, la presión, temperatura y densidad del gas no son uniformes en todo el recipiente. Solo son estados de equilibrio la situación inicial (con la tapa sin la masa  $M$ ) y el estado de equilibrio final en el que la presión final en el gas se equilibra igualmente con presión exterior (igual a la presión de la atmósfera exterior más la debida al peso de la masa  $M$ ).

En ambos casos, la presión final en el gas es la misma (la requerida para equilibrar la presión ejercida por el exterior) pero la temperatura final no tiene por qué ser la misma.

- a) De hecho, si no hay intercambio de energía en forma de calor del gas con el exterior, un análisis del trabajo realizado sobre el gas en cada proceso, lleva a demostrar que la temperatura tras el segundo proceso es mayor que tras el proceso cuasiestático ( $T_2 > T_1$ ). Como la presión en ambos casos es la misma, se verifica que  $V_2 > V_1$  y, por tanto,  $h_2 > h_1$ . No se llega al mismo estado de equilibrio final en los dos casos.
- b) En cambio, si el sistema puede intercambiar energía en forma de calor con el exterior y el exterior es un sistema muy grande cuya temperatura no cambia por este proceso (es un foco térmico), al final la temperatura del gas en equilibrio ha de coincidir de nuevo con la temperatura del exterior con la que también coincidía la temperatura inicial del gas. Se llega al mismo estado final en ambos casos, pero los intercambios de energía en forma de calor y trabajo han sido diferentes en cada proceso.

### Ejemplo propuesto

- ¿Se encuentra el cuerpo humano en equilibrio térmico con su medio ambiente? ¿Es un foco térmico?
- ¿Qué procesos térmicos se producen en el conjunto cuerpo humano-medio ambiente?

### Ejemplo propuesto

Todo cuerpo puede absorber calor de un foco a mayor temperatura, y ese calor repercute en su estructura interna. Por ejemplo, los sólidos sufren una dilatación cuando la temperatura ambiente aumenta. ¿Utilizando este hecho, cómo podría construir un termómetro con ayuda de un péndulo, cuya longitud varía con la temperatura por dilatación?

## **Ejercicio de auto comprobación**

**¿Qué temperatura es más alta?**

35 °C, 87 °F, 300 K

**Respuesta:** 35 °C

## **REFERENCIAS**

- P. A. Tipler y G. Mosca, Física para la Ciencia y la Tecnología (volumen 1C), 5ª Edición, Editorial Reverté, 2005.
- J.L. Castillo Gimeno y P.L. García Ybarra, Introducción a la Termodinámica Estadística mediante problemas, Editorial UNED.

## **AUTOR**

- José L. Castillo