

Índice general

Prólogo	17
1. Conceptos básicos	19
1.1. Sistemas físicos	19
1.2. Descripciones macroscópica y microscópica de los sistemas físicos	21
1.3. Sistemas termodinámicos. Clasificaciones	22
1.4. Interacciones termodinámicas. Paredes y ligaduras	24
1.5. Estados de equilibrio mutuo, termodinámico y ligado	26
1.6. Variables termodinámicas	27
1.7. Cambios de estado y procesos	29
C1.1. Descripciones macroscópica y microscópica de un gas diluido	32
C1.2. Medios continuos. Densidad y presión	34
2. Principio Cero	45
2.1. Equilibrio térmico	45
2.2. Principio Cero	46
2.3. Concepto de temperatura	47
2.4. Medida de la temperatura. Escalas de temperatura	49
2.5. Diversos tipos de termómetros y de escalas termométricas	50
2.5.1. Termómetros de líquido en vidrio	51
2.5.2. Termómetro de resistencia eléctrica	53
2.5.3. Pares termoeléctricos	56
2.5.4. Termómetro de gas	57
2.6. Necesidad de una escala única de temperaturas. Escala del gas ideal	59
2.7. Derivadas primeras de la ecuación empírica de estado para algunos sistemas simples	62
C2.1. Antecedentes históricos del Principio Cero	70
C2.2. Relación entre las escalas Celsius y centígrada	73
C2.3. Termometría de radiación	74
C2.4. Otros tipos de termómetros	78
C2.5. La escala internacional de temperaturas de 1990 (EIT-90)	80
3. Trabajo	87
3.1. Trabajo. Diversos tipos de trabajo. Su medida	87
3.2. Trabajo de configuración en un sistema hidrostático	89

3.3.	Cálculo del trabajo de configuración para sistemas hidrostáticos en algunos procesos reversibles	91
3.4.	Trabajo de configuración reversible en sistemas simples y en sistemas generales	93
3.5.	Cálculo del trabajo para algunos procesos irreversibles en sistemas hidrostáticos	94
C3.1.	Trabajo de configuración reversible en sistemas simples	97
C3.2.	Trabajo en un sistema hidrostático en un caso donde está presente la aceleración de la frontera	106
C3.3.	Trabajo en un sistema hidrostático cuando existe rozamiento entre el pistón y el cilindro	108
4.	Primer Principio	111
4.1.	Primer Principio. Energía interna	111
4.2.	Calor	115
4.3.	Elección del criterio de las temperaturas crecientes en cualquier escala de temperaturas	118
4.4.	Aplicación del Primer Principio a algunos procesos particulares	119
4.5.	Coefficientes calorimétricos de un sistema hidrostático homogéneo	125
4.6.	Calores molares y calores específicos: datos experimentales	129
4.7.	Foco térmico. Flujo reversible de calor	134
C4.1.	Introducción histórica del Primer Principio	137
C4.2.	Elección de la expresión del trabajo en la formulación del Primer Principio	140
C4.3.	Generalización del Primer Principio para sistemas en movimiento en campos externos	142
C4.4.	Capacidad calorífica de un sistema hidrostático homogéneo en un proceso elemental reversible	143
C4.5.	Aplicación del Primer Principio a los gases ideales y perfectos	145
C4.5.1.	Experimento de Joule	145
C4.5.2.	Gas ideal y gas perfecto	146
C4.5.3.	Coefficientes calorimétricos para un gas ideal	147
C4.5.4.	Procesos adiabáticos para gases ideales y perfectos	148
C4.5.5.	Energía interna y entalpía de una mezcla de gases ideales	149
C4.6.	Mecanismos básicos de transmisión del calor	150
C4.6.1.	Conducción	150
C4.6.2.	Convección	152
C4.6.3.	Radiación	153
5.	Segundo Principio	157
5.1.	Necesidad del Segundo Principio	157
5.2.	Enunciados de Clausius y de Kelvin-Planck	159
5.3.	Sistemas que funcionan cíclicamente entre dos focos térmicos	160
5.4.	Equivalencia de los enunciados de Clausius y de Kelvin-Planck	163
5.5.	Nociones de reversibilidad	165
5.6.	Formulación de Carathéodory del Segundo Principio (I)	167
5.6.1.	Construcción de superficies adiabáticas reversibles	167
5.6.2.	El denominador integrante de $\oint Q_{rev}$	171
5.6.3.	Factorización del denominador integrante	172
5.6.4.	Ciclo de Carnot y escala termodinámica de temperaturas	175

5.6.5.	Forma alternativa de introducir la escala termodinámica de temperaturas	177
C5.1.	Introducción histórica del Segundo Principio: una historia interminable	179
C5.2.	Formulación de Clausius-Kelvin del Segundo Principio (I)	181
C5.2.1.	Ciclo y teorema de Carnot	181
C5.2.2.	Temperatura termodinámica	184
C5.2.3.	Proporcionalidad entre la escala del gas ideal y la escala termodinámica de temperaturas	186
C5.2.4.	Teorema de Clausius	188
C5.3.	Medida de la temperatura termodinámica	190
C5.4.	Una demostración alternativa del teorema de Clausius	192
6.	Entropía	197
6.1.	Formulación de Carathéodory del Segundo Principio (II)	197
6.1.1.	Entropía. Diagrama entrópico	197
6.1.2.	Aditividad de la entropía	201
6.1.3.	Principio de aumento de entropía	201
6.1.4.	Teorema de Clausius	203
6.2.	Cálculo de cambios de entropía	205
6.3.	Ecuación trabajo-entropía para un ciclo motor	214
6.4.	Ecuación fundamental diferencial de la Termodinámica para sistemas cerrados	216
6.5.	Ideas fundamentales que contiene el Segundo Principio	220
C6.1.	Formulación de Clausius-Kelvin del Segundo Principio (II)	222
C6.1.1.	Entropía	222
C6.1.2.	Principio de aumento de entropía	223
C6.2.	Aditividad de la entropía: un análisis alternativo	224
C6.3.	Ecuación trabajo-entropía para un ciclo frigorífico	227
C6.4.	Trabajo máximo. Energía utilizable	228
C6.5.	Ecuaciones prácticas	230
7.	Formalismo termodinámico para los sistemas cerrados	239
7.1.	Representaciones entrópica y energética para sistemas cerrados	240
7.2.	Principios de extremo	243
7.3.	Procesos virtuales. Condiciones de equilibrio y estabilidad de Gibbs de un sistema hidrostático	250
7.4.	Protocolo de aplicación de los principios de extremo	257
7.5.	Condiciones locales de equilibrio mutuo en un sistema compuesto hidrostático cerrado	258
7.6.	Condiciones locales de equilibrio y estabilidad de un sistema hidrostático homogéneo cerrado	261
7.7.	Estabilidad mutua de sistemas hidrostáticos cerrado	268
C7.1.	Equivalencia de los principios de extremo para la entropía y para la energía interna	270
C7.2.	Obtención de las condiciones de estabilidad utilizando el principio de máxima entropía	272
C7.3.	Un ejemplo sencillo para ilustrar la aplicación de los principios de extremo	273
C7.4.	Principio de extremo de la entropía en la expansión libre de un gas perfecto	278
C7.5.	El problema del pistón adiabático	280

C7.6.	Principios de Le Châtelier y de Le Châtelier-Braun	284
8.	Potenciales termodinámicos para sistemas hidrostáticos cerrados	297
8.1.	Transformadas de la representación energética de un sistema hidrostático cerrado .	298
8.2.	Ecuaciones de Gibbs-Helmholtz	300
8.3.	Relaciones de Maxwell	302
8.4.	Condiciones de extremo en las representaciones transformadas de la energética para un sistema hidrostático cerrado	304
8.5.	Condiciones locales de equilibrio y estabilidad en las representaciones transformadas de la energética para un sistema hidrostático cerrado	308
8.6.	El trabajo máximo y los potenciales termodinámicos	311
C8.1.	Potenciales termodinámicos para un gas ideal monoatómico	314
C8.2.	Potenciales termodinámicos para sistemas generales cerrados	315
C8.3.	Funciones de Massieu-Planck	316
9.	Ecuaciones prácticas de la Termodinámica	319
9.1.	Ecuaciones prácticas para la entropía	319
9.2.	Ecuaciones prácticas para la energía interna	324
9.3.	Ecuaciones prácticas para los potenciales termodinámicos	325
9.4.	Diferencia entre ecuaciones fundamentales y ecuaciones prácticas	328
9.5.	Estudio de algunos procesos	332
9.6.	Ecuaciones prácticas para otros sistemas cerrados	340
C9.1.	Ecuaciones energética y entrópica de estado para un gas de van der Waals	343
C9.2.	Método de cálculo de derivadas parciales en un sistema hidrostático cerrado . . .	344
C9.3.	Expansión Joule-Kelvin para un gas de van der Waals	345
C9.4.	Termodinámica de sistemas magnéticos	347
10.	Sistemas hidrostáticos de masa o composición variable (I)	353
10.1.	Sistemas abiertos. Interacción material	353
10.2.	Postulados. Potencial químico	356
10.3.	Medida de los cambios de la energía interna de un sistema abierto	359
10.4.	Relaciones de Euler y de Gibbs-Duhem	360
10.5.	Potenciales termodinámicos de un sistema hidrostático homogéneo abierto	364
10.6.	Ecuaciones fundamentales de un sistema hidrostático homogéneo abierto	367
10.7.	Magnitudes molares parciales y funciones de mezcla	369
10.8.	Relaciones para el potencial químico	373
10.9.	Equilibrio respecto al intercambio de materia: significado físico del potencial químico	375
10.10.	Estabilidad de difusión	377
C10.1.	Foco de materia	383
C10.2.	Ecuación fundamental y potencial químico de un gas ideal	383
C10.3.	Modelos de gas ideal y de mezcla de gases ideales inertes	385
C10.4.	Otros potenciales termodinámicos para un sistema hidrostático homogéneo abierto	387
C10.5.	Formas alternativas generales de las condiciones de equilibrio y estabilidad de Gibbs	388
C10.6.	Recapitulación y propuesta de postulación	397

11. Sistemas hidrostáticos de masa o composición variable (II)	403
11.1. Reacciones químicas. Afinidad química	403
11.2. Sistemas hidrostáticos cerrados, heterogéneos multicomponentes. Condiciones de equilibrio	413
11.2.1. Sistema sin reacciones químicas	413
11.2.2. Sistema con reacciones químicas	415
11.3. Regla de las fases	416
11.4. Teorema de Duhem	423
11.5. Fugacidad y actividad	427
11.5.1. Fugacidad y actividad de una sustancia pura	427
11.5.2. Cambios de la fugacidad con la presión y la temperatura	430
11.5.3. Cálculo de la fugacidad de un gas real	431
11.5.4. Equilibrio de fases de un sistema monocomponente	434
11.5.5. Cálculo de fugacidades en fases líquida y sólida de un componente puro	435
11.5.6. Fugacidad de un componente (fugacidad parcial) en una mezcla	437
11.5.7. Cambios de la fugacidad parcial de un componente con la presión y la temperatura	439
11.5.8. Cálculo de la fugacidad parcial del componente i	439
11.5.9. Equilibrio de fases en términos de fugacidades	441
11.5.10. Mezclas ideales de gases ideales y mezclas ideales de gases reales	441
C11.1. Aplicación del principio de mínimo del potencial de Gibbs a la reacción $A + B \rightleftharpoons 2C$	444
C11.2. Estabilidad del equilibrio químico	445
C11.3. Mezcla reactiva de gases ideales en equilibrio	447
C11.4. Determinación del número de componentes	449
C11.5. Disoluciones	457
C11.5.1. Disoluciones ideales, perfectas y diluidas	457
C11.5.2. Leyes de Raoult y de Henry	459
C11.5.3. Ascenso ebulloscópico	461
C11.5.4. Descenso crioscópico	463
C11.5.5. Presión osmótica de una disolución ideal diluida	464
C11.5.6. Ley de distribución o reparto de Nernst	464
C11.6. Expresiones para el potencial químico en diferentes modelos	465
C11.7. Sistemas en campos externos	466
C11.8. Estados estándar	474
12. Transiciones de fase (I)	479
12.1. Clasificaciones de las transiciones de fase	480
12.2. Determinación de las superficies de potencial químico de un sistema hidrostático monocomponente	483
12.3. Fronteras, en el plano (P, T) , entre las fases en equilibrio de un sistema hidrostático monocomponente: ecuación de Clapeyron–Clausius	488
12.4. Dependencia con la temperatura de la entalpía de transición de fase a lo largo de la curva de equilibrio: ecuación de Planck	490
12.5. Integración de la ecuación de Clapeyron–Clausius	492
12.6. El ordenador y los diagramas de fase	498
12.7. Diagramas de fase alternativos al (P, T) para las sustancias puras	500

C12.1. Vaporización, evaporación y ebullición	505
C12.2. Propiedades termodinámicas en el interior de la curva de coexistencia	507
C12.3. Presión de vapor de una fase condensada y presión aplicada	511
C12.4. Las transiciones de fase y los fenómenos superficiales	518
C12.4.1. Algunas propiedades geométricas de las superficies	518
C12.4.2. Relación entre dA y dV barrido en el cambio de una superficie por desplazamiento	520
C12.4.3. Magnitudes superficiales	521
C12.4.4. Condiciones de equilibrio de un sistema heterogéneo, multicomponente con interfaces curvadas	523
C12.4.5. Regla de las fases en presencia de efectos superficiales	528
C12.4.6. Efectos superficiales y diagramas de fase	528
C12.5. Diagramas binarios y ternarios	536
13. Transiciones de fase (II)	549
13.1. Aspectos fenomenológicos de algunas transiciones continuas	550
13.2. Exponentes críticos	557
13.3. Comportamiento de los coeficientes termodinámicos en el punto crítico. Desigualdades entre exponentes críticos	560
13.4. Teoría de Landau y parámetro de orden	563
13.5. Hipótesis de escala	567
13.6. Teorías microscópicas	572
13.7. Universalidad de los fenómenos críticos	576
C13.1. Transiciones de fase de segundo orden en el esquema de Ehrenfest	578
C13.2. La ecuación de van der Waals y el punto crítico	580
C13.3. Transición ferromagnético/paramagnético: teoría de Langevin-Weiss	584
C13.4. Función de correlación	588
C13.5. Teoría del grupo de renormalización	592
C13.6. Puntos tricríticos	594
14. Tercer Principio	601
14.1. Ideas previas al Tercer Principio	601
14.2. Tercer Principio de la Termodinámica	605
14.3. Formulación o convenio de Planck del Tercer Principio	607
14.4. Consecuencias y comprobaciones del Tercer Principio	609
14.4.1. Funciones termodinámicas U, H, F, G de un sistema hidrostático	609
14.4.2. Capacidades caloríficas	610
14.4.3. Coordenadas de trabajo	611
14.4.4. Transiciones de fase a bajas temperaturas	615
14.4.5. Entropías de las formas alotrópicas a 0 K	617
14.4.6. Entropías calorimétricas y espectroscópicas	619
14.4.7. Vidrios, estados congelados y efectos nucleares e isotópicos	624
C14.1. Nota histórica sobre el Tercer Principio	626
C14.2. Curva de presión de vapor. Las constantes entrópica y química	631
C14.3. Principio de inaccesibilidad del cero absoluto	633
C14.3.1. Relaciones entre los enunciados de inaccesibilidad del cero absoluto y del Tercer Principio	634

C14.4. Licuación de gases	639
C14.4.1. Ciclo de operaciones de Linde-Hampson	642
C14.4.2. Licuación de gases por expansión isoentrópica. Ciclo de Claude	644
C14.4.3. El licuefactor de helio de Collins	646
C14.5. Obtención de temperaturas por debajo de 1 K	648
C14.5.1. Enfriamiento por desimanación adiabática electrónica	648
C14.5.2. Enfriamiento por dilución de ^3He en ^4He	651
C14.5.3. Enfriamiento por efecto Pomeranchuk	653
C14.5.4. Enfriamiento por desimanación adiabática nuclear	654
C14.5.5. Otros métodos de enfriamiento a muy bajas temperaturas	655
A. Útiles matemáticos	667
A.1. Algunas relaciones entre derivadas parciales	667
A.2. Jacobianos. Dependencia funcional	671
A.3. Diferenciales exactas y no exactas. Factor integrante	673
A.4. Funciones homogéneas. Teorema de Euler	675
A.5. Convexidad y puntos de inflexión	676
A.6. Formas cuadráticas definida y semidefinida positiva (negativa)	678
A.7. Máximos y mínimos	680
A.8. Extremos condicionados. Multiplicadores de Lagrange	682
A.9. Transformadas de Legendre	683
B. Sistemas más usados en Termodinámica	689
B.1. Descripciones de los sistemas en equilibrio termodinámico. Ecuaciones empíricas de estado	689
B.2. Sistemas hidrostáticos	692
B.3. Hilos estirados	705
B.4. Láminas superficiales	711
B.5. Sistemas en campos eléctricos y magnéticos	722
B.5.1. Medios dieléctricos	723
B.5.2. Medios magnéticos	741
Problemas	769
Índice de materias	801