



Termodinámica

La termodinámica puede definirse como el tema de la Física que estudia los procesos en los que se transfiere energía como calor y como trabajo.

Sabemos que se efectúa trabajo cuando la energía se transfiere de un cuerpo a otro por medios mecánicos. El calor es una transferencia de energía de un cuerpo a un segundo cuerpo que está a menor temperatura. O sea, el calor es muy semejante al trabajo.

Al hablar de termodinámica, con frecuencia se usa el término "sistema". Por sistema se entiende un objeto o conjunto de objetos que deseamos considerar. El resto, lo demás en el Universo, que no pertenece al sistema, se conoce como su "ambiente". Se consideran varios tipos de sistemas. **En un sistema cerrado no entra ni sale masa, contrariamente a los sistemas abiertos donde sí puede entrar o salir masa.** Un sistema cerrado es aislado si no pasa energía en cualquiera de sus formas por sus fronteras.

Primera Ley de la Termodinámica

Esta ley se expresa como: $\Delta E_{int} = Q - W$

Cambio en la energía interna en el sistema = Calor agregado (Q) - Trabajo efectuado por el sistema (W)

Notar que el signo menos en el lado derecho de la ecuación se debe justamente a que W se define como el trabajo efectuado por el sistema.

Para entender esta ley, es útil imaginar un gas encerrado en un cilindro, una de cuyas tapas es un émbolo móvil y que mediante un mechero podemos agregarle calor. El cambio en la energía interna del gas estará dado por la diferencia entre el calor agregado y el trabajo que el gas hace al levantar el émbolo contra la presión atmosférica.

Segunda Ley de la Termodinámica

La primera ley nos dice que la energía se conserva. Sin embargo, podemos imaginar muchos procesos en que se conserve la energía, pero que realmente no ocurren en la naturaleza. Si se acerca un objeto caliente a uno frío, el calor pasa del caliente al frío y nunca al revés. Si pensamos que puede ser al revés, se seguiría conservando la energía y se cumpliría la primera ley.

En la naturaleza hay procesos que suceden, pero cuyos procesos inversos no. Para explicar esta falta de reversibilidad se formuló la segunda ley de la termodinámica, que tiene dos enunciados equivalentes:

Enunciado de Kelvin - Planck: Es imposible construir una máquina térmica que, operando en un ciclo, no produzca otro efecto que la absorción de energía desde un depósito y la realización de una cantidad igual de trabajo.

Enunciado de Clausius: Es imposible construir una máquina cíclica cuyo único efecto sea la transferencia continua de energía de un objeto a otro de mayor temperatura sin la entrada de energía por trabajo.

Teoría cinética de los gases.

La termodinámica se ocupa solo de variables microscópicas, como la presión, la temperatura y el volumen. Sus leyes básicas, expresadas en términos de dichas cantidades, no se ocupan para nada de que la materia está formada por átomos. Sin embargo, la *mecánica estadística*, que estudia las mismas áreas de la ciencia que la termodinámica, presupone la existencia de los átomos. Sus leyes básicas son las leyes de la mecánica, las que se aplican en los átomos que forman el sistema.

No existe una computadora electrónica que pueda resolver el problema de aplicar las leyes de la mecánica individualmente a todos los átomos que se encuentran en una botella de oxígeno, por ejemplo. Aun si el problema pudiera resolverse, los resultados de estos cálculos serían demasiados voluminosos para ser útiles.

Afortunadamente, no son importantes las historias individuales detalladas de los átomos que hay en un gas, si sólo se trata de determinar el comportamiento microscópico del gas. Así, aplicamos las leyes de la mecánica estadísticamente con lo que nos damos cuenta de que podemos expresar todas las variables termodinámicas como promedios adecuados de las propiedades atómicas. Por ejemplo, la presión ejercida por un gas sobre las paredes de un recipiente es la rapidez media, por unidad de área, a la que los átomos de gas transmiten ímpetu a la pared, mientras chocan con ella. En realidad el número de átomos en un sistema microscópico, casi siempre es tan grande, que estos promedios definen perfectamente las cantidades.

Podemos aplicar las leyes de la mecánica estadísticamente a grupos de átomos en dos niveles diferentes. Al nivel llamado *teoría cinética*, en el que procederemos en una forma más física, usando para promediar técnicas matemáticas bastantes simples.

En otro nivel, podemos aplicar las leyes de la mecánica usando técnicas que son más formales y abstractas que las de la teoría cinética. Este enfoque desarrollado por J. Willard Gibbs (1839-1903) y por Ludwig Boltzmann (1844-1906) entre otros, se llama mecánica estadística, un término que incluye a la teoría cinética como una de sus ramas. Usando estos métodos podemos derivar las leyes de la termodinámica, estableciendo a esta ciencia como una rama de la mecánica. El florecimiento pleno de la mecánica estadística (estadística cuántica), que comprende la aplicación estadística de las leyes de la mecánica cuántica, más que las de la mecánica clásica para sistemas de muchos átomos.

Gas ideal: Una descripción macroscópica.

Supongamos que cierta cantidad de gas esté confinada en un recipiente del volumen V . Es claro que podemos reducir su densidad, retirando algo de gas en el recipiente, o colocando el gas en un recipiente más grande. Encontramos experimentalmente que a densidades lo bastante pequeñas, todos los gases tienden a mostrar ciertas relaciones

simples entre las variables termodinámicas p , V y T . Esto sugiere el concepto de un *gas ideal*, uno que tendrá el mismo comportamiento simple, bajo todas las condiciones de temperatura y presión.

Dado cualquier gas en un estado de equilibrio térmico, podemos medir su presión p , su temperatura T y su volumen V . Para valores suficientes pequeños la densidad, los experimentos demuestran que (1) para una masa dada de gas que se mantiene a temperatura constante, la presión es inversamente proporcional al volumen (ley de Boyle), y (2) para una masa dada de gas que se mantiene a presión constante, el volumen es directamente proporcional a la temperatura (ley de Charles y Gay Lussac). Podemos resumir estos resultados experimentales por medio de la relación: una constante (para una masa fija de gas).

El volumen ocupado por un gas a una presión y temperaturas dadas, es proporcional a la masa del gas. ($V \propto P$ y T) Así, la constante de la ecuación una constante, también debe ser proporcional a la masa del gas, por ello escribimos la constante de la ecuación una constante; como nR , donde n es el número de moles de gas en la muestra y R es una constante que debe determinarse en forma experimental para cada gas.

Los experimentos demuestran que, a densidades suficientes pequeñas, R tiene el mismo valor para todos los gases, a saber,

$$R=8.314 \text{ J/mol K} = 1.986 \text{ cal/mol K}$$

R se llama la constante *universal de los gases*. Con esto escribimos la ecuación una constante, en la forma:

$$pV = nRT,$$

y definimos a un gas ideal, como aquel que obedece esta relación bajo todas las condiciones. No existe algo que sea en verdad un gas ideal, pero sigue siendo concepto muy útil y sencillo, relacionado realmente, con el hecho que todos los gases reales se aproximan a la abstracción de los gases ideales en su comportamiento, siempre que la densidad sea suficientemente pequeña. $pV = nRT$ se llama *ecuación de estado* de un gas ideal.

Si pudiéramos llenar al bulbo de un termómetro de gas (ideal) a volumen constante, un gas ideal, de veríamos, de acuerdo con la ecuación *anterior* que podemos definir la temperatura en términos de sus lecturas de presión; esto es: (gas ideal).

Aquí es la presión del gas en el punto triple del agua, en el que la temperatura es por definición **273.16 K**. En la práctica, debemos llenar nuestro termómetro con un gas real y medir la temperatura extrapolando a la densidad cero, usando la ecuación:

Gas ideal: una descripción microscópica.

Desde el punto de vista microscópico, definimos a un gas ideal haciendo las siguientes suposiciones, con lo que nuestra tarea será la de aplicar las leyes de la mecánica clásica, estadísticamente, a los átomos del gas y demostrar que nuestra definición microscópica es consecuente con la definición macroscópica de la sección precedente:

1.- *Un gas está formado por partículas llamadas moléculas.* Dependiendo del gas, cada molécula está formada por un átomo o un grupo de átomos. Si el gas es un elemento o un compuesto en su estado estable, consideramos que todas sus moléculas son idénticas.

2.- *Las moléculas se encuentran animadas de movimiento aleatorio y obedecen las leyes de Newton del movimiento.* Las moléculas se mueven en todas direcciones y a velocidades diferentes. Al calcular las propiedades del movimiento suponemos que la mecánica newtoniana se puede aplicar en el nivel microscópico. Como para todas nuestras suposiciones, esta mantendrá o desechará, dependiendo de si los hechos experimentales indican o no que nuestras predicciones son correctas.

3.- *El número total de moléculas es grande.* La dirección y la rapidez del movimiento de cualquiera de las moléculas pueden cambiar bruscamente en los choques con las paredes o con otras moléculas. Cualquiera de las moléculas en particular, seguirá una trayectoria de zigzag, debido a dichos choques. Sin embargo, como hay muchas moléculas, suponemos que el gran número de choques resultante mantiene una distribución total de las velocidades moleculares con un movimiento promedio aleatorio,

4.- *El volumen de las moléculas es una fracción despreciablemente pequeña del volumen ocupado por el gas.* Aunque hay muchas moléculas, son extremadamente pequeñas. Sabemos que el volumen ocupado por un gas se puede cambiar en un margen muy amplio, con poca dificultad y que, cuando un gas se condensa, el volumen ocupado por el líquido puede ser miles de veces menor que el del gas. De aquí que nuestra suposición es posible.

5.- *No actúan fuerzas apreciables sobre las moléculas, excepto durante los choques.* En el grado de que esto sea cierto, una molécula se moverá con velocidad uniforme entre los choques. Como hemos supuesto que las moléculas son tan pequeñas, la distancia media entre ellas es grande en comparación con el tamaño de una de las moléculas. De aquí que suponemos que el alcance de las fuerzas moleculares es comparable al tamaño molecular.

6.- *Los choques son elásticos y de duración despreciable.* En los choques entre las moléculas con las paredes del recipiente se conserva el ímpetu y (suponemos) la energía cinética. Debido a que el tiempo de choque es despreciable comparado con el tiempo que transcurre entre los choques de moléculas, la energía cinética que se convierte en Energía potencial durante el choque, queda disponible de nuevo como energía cinética, después de un tiempo tan corto, que podemos ignorar este cambio por completo.

Leyes de los gases:

Todas las masas gaseosas experimentan variaciones de presión, volumen y temperatura que se rigen por las siguientes leyes:

ECUACIONES DE ESTADO

El *estado* de una cierta masa m de sustancia está determinado por su presión p , su volumen V y su temperatura T . En general, estas cantidades no pueden variar todas ellas independientemente.

Ecuación de estado: $V = f(p, T, m)$

El término *estado* utilizado aquí implica un estado de *equilibrio*, lo que significa que la temperatura y la presión son iguales en todos los puntos. Por consiguiente, si se comunica calor a algún punto de un sistema en equilibrio, hay que esperar hasta que el proceso de transferencia del calor dentro del sistema haya producido una nueva temperatura uniforme, para que el sistema se encuentre de nuevo en un estado de equilibrio.

Ley de los gases ideales

La teoría atómica de la materia define los estados, o fases, de acuerdo al orden que implican. Las moléculas tienen una cierta libertad de movimientos en el espacio. Estos grados de libertad microscópicos están asociados con el concepto de orden macroscópico. Las moléculas de un sólido están colocadas en una red, y su libertad está restringida a pequeñas vibraciones en torno a los puntos de esa red. En cambio, un gas no tiene un orden espacial macroscópico. Sus moléculas se mueven aleatoriamente, y sólo están limitadas por las paredes del recipiente que lo contiene.

Se han desarrollado leyes empíricas que relacionan las variables macroscópicas. En los gases ideales, estas variables incluyen la presión (p), el volumen (V) y la temperatura (T). A bajas presiones, las ecuaciones de estado de los gases son sencillas:

- La ley de Boyle-Mariotte afirma que el volumen de un gas a temperatura constante es inversamente proporcional a la presión. $p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$
- La ley de Charles y Gay-Lussac afirma que el volumen de un gas a presión constante es directamente proporcional a la temperatura absoluta.

$$V_1/T_1 = V_2/T_2$$

- Otra ley afirma que a volumen constante la presión es directamente proporcional a la temperatura absoluta.

$$p_1/T_1 = p_2/T_2$$

Resumiendo: $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \text{constante}$

Definiendo las condiciones normales de presión y temperatura (CNPT) como, 1 atmósfera y 273 K, para el volumen que ocupa un mol de cualquier gas (22,4 dm³), esta constante se transforma en:

$$\text{Constante} = 1 \text{ atm} \cdot 22,4 \text{ dm}^3 / 273 \text{ K} \cdot \text{mol} = 0,08205 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 / \text{K} \cdot \text{mol}$$

Y se define R como la constante de los gases ideales:

$$R = 0.08205 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 / \text{K} \cdot \text{mol}$$

La combinación de estas leyes proporciona la ley de los gases ideales, también llamada ecuación de estado del gas ideal:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{Donde } n \text{ es el número de moles.}$$

PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES

Los procesos se pueden clasificar en reversibles e irreversibles. El concepto de proceso reversible nos permite reconocer, evaluar y reducir las irreversibilidades en procesos reales en la ingeniería.

Consideremos un sistema aislado. La Segunda Ley nos dice que cualquier proceso que redujera la entropía del sistema aislado es imposible. Supongamos que un proceso ocurre dentro del sistema aislado y que llamaremos en dirección hacia adelante. Si el cambio en el estado del sistema es tal que la entropía aumenta para el proceso que llamamos hacia adelante, entonces para el proceso hacia atrás (es decir, para el cambio en reversa hacia el estado inicial) la entropía disminuiría. Este proceso en reversa es imposible para el sistema aislado, y por lo tanto decimos que el proceso hacia adelante es irreversible.

Si ocurre un proceso, sin embargo, en el cual la entropía no cambia (proceso isotrópico) por el proceso hacia adelante, entonces también el proceso hacia atrás permanece sin cambios. Tal proceso puede ir en cualquier dirección sin violar La Segunda Ley. Los procesos de este tipo se llaman reversibles.

La idea fundamental de un proceso reversible es que no produce aumento de entropía. La entropía se produce en procesos irreversibles. Todos los procesos verdaderos (con la posible excepción de flujo de corriente en superconductores) presentan cierta medida irreversible, aunque muchos procesos se pueden analizar adecuadamente si se asume que son reversibles. Algunos procesos que son claramente irreversibles son: la mezcla de dos gases, la combustión espontánea, la fricción, y de la transferencia de la energía como calor de un cuerpo con mayor temperatura hacia un cuerpo con menor temperatura.

El reconocimiento de las irreversibilidades en un proceso verdadero es especialmente importante en la ingeniería. La irreversibilidad, o alejarse de la condición ideal de la reversibilidad, refleja un aumento en la cantidad de energía ¿no organizada a expensas de energía mejor organizada. La energía organizada (tal como el de un peso levantado) se pone fácilmente en uso práctico; la energía desorganizada (tal como los movimientos al azar de las moléculas en un gas) requiere "forzar o restringir" antes de que pueda ser utilizada con eficacia. El ingeniero se esfuerza constantemente en reducir las irreversibilidades de los sistemas para obtener un funcionamiento mejor de éstos.

Ciclo de Carnot

Se define ciclo de Carnot como un proceso cíclico reversible que utiliza un gas perfecto, y que consta de dos transformaciones isotérmicas y dos adiabáticas, tal como se muestra en la figura.

La representación gráfica del ciclo de Carnot en un diagrama p-V es el siguiente

Tramo A-B isoterma a la temperatura T1

Tramo B-C adiabática

Tramo C-D isoterma a la temperatura T2

Tramo D-A adiabática

Una máquina que funcione según el principio de Carnot y cuyo rendimiento efectivo sea igual al rendimiento máximo constituye una máquina perfecta, que no es realizable, pero cuyos caracteres deben conocerse para poder aproximarse a ellos lo más posible. Las transformaciones a las que se somete un fluido pueden realizarse de dos formas distintas:

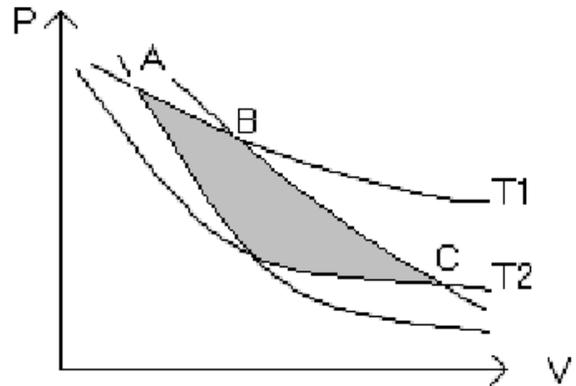


Fig. 4 Ciclo de Carnot o máquina de vapor perfecta

1°. A temperatura constante se obtiene una compresión o una expansión llamada isotérmica, que tiene lugar cuando la variación del volumen se hace en un recinto, mantenido a temperatura constante, que absorbe todo el calentamiento producido en el gas o en el vapor, o que cede calor, si la temperatura tiende a bajar por causa de la expansión. Si se trata de un gas al que puede aplicarse la ley de Boyle Mariotte, la curva de presión en función del volumen será una curva equilátera representada por la ecuación $pv = \text{constante}$

2°. Cuando el recinto donde se produce la expansión o la compresión está completamente aislado del calor, que ninguna de las variaciones de la temperatura del medio que ocupa este recinto puede reducirse por una pérdida de calor a través de las paredes, la transformación se llama adiabática.

Se demuestra que la ecuación que relacione el volumen de vapor con la presión es, para un gas perfecto, $pv^g = \text{constante}$ En la cual $g = C/c$ es el cociente de los calores específicos del gas.

Supongamos una máquina térmica que funcione entre las temperaturas T₁ y T₂.

¿A qué transformaciones deben someterse los cuerpos empleados entre estos límites para obtener rendimiento máximo?

El ciclo cerrado que representa la variación de las presiones y de los volúmenes del gas en los diferentes puntos del recorrido del émbolo de un motor debe reflejarse, en una curva tomada por las dos isotermas que corresponden a las temperaturas T₁ y T₂, las cuales se hayan unidas entre sí por dos adiabáticas.

Consideremos lo que sería una máquina de vapor perfecta (Fig. 4). Vamos a describir el ciclo partiendo del punto A, que corresponde al momento en que comienza la admisión del vapor debajo del émbolo. Esta expansión debe hacerse sin variación de temperatura, siguiendo la isoterma AB, a la temperatura T₁ del vapor admitido. En B cesa la admisión y los gases se expanden siguiendo la curva BC, que es una porción de adiabática entre las temperaturas T₁ y T₂. Cuando el émbolo llega al punto C, hay un retroceso y un escape del vapor siguiendo la isoterma CD, a la temperatura T₂. En el punto D, el escape está cerrado y hay compresión con calentamiento por la porción de adiabática DA.