

Índice

- **Introducción**
- **Definición de Termodinámica**
- **Principio Cero de Termodinámica**
- **Primera Ley de Termodinámica**
- **Segunda Ley de Termodinámica**
- **Ciclos Termodinámicos**
- **Ciclo de Carnot**
- **Tercera Ley de Termodinámica**
- Fundamentos Microscópicos de la termodinámica
- Entalpía
- Entropía
- Conclusión
- Bibliografía

Introducción

La termodinámica es la parte de la física que trata de los fenómenos relacionados con la energía térmica y de las leyes (que a continuación se detallaran) que rigen su transformación en otro tipo de energía. La variación de energía térmica acumulada en un medio en un proceso de calentamiento o de enfriamiento se obtiene como el producto de la masa del medio, por su calor específico y por el salto térmico. Pero no toda la energía térmica almacenada en un medio es utilizable.

El desarrollo tecnológico ha sido el elemento básico que ha permitido al hombre utilizar nuevas fuentes de energía de manera cada vez más eficiente. Pero este progreso también tiene sus límites.

Todos los procesos de aprovechamiento energético recurren en un momento al intercambio de energía térmica. La energía nuclear genera una energía cinética que se transforma en energía térmica. La energía eólica es consecuencia de las variaciones térmicas en la atmósfera.

Termodinámica

Se define como el campo de la física que describe y relaciona las propiedades físicas de sistemas macroscópicos de materia y energía. Los principios de la termodinámica tienen una importancia fundamental para todas las ramas de la ciencia y la ingeniería.

Un concepto esencial de la termodinámica es el de sistema macroscópico, que se define como un conjunto de materia que se puede aislar espacialmente y que coexiste con un entorno infinito e imperturbable. El estado de un sistema macroscópico en equilibrio puede describirse mediante propiedades medibles como la temperatura, la presión o el volumen, que se conocen como variables termodinámicas. Es posible identificar y relacionar entre sí muchas otras variables (como la densidad, el calor específico, la compresibilidad o el coeficiente de expansión térmica), con lo que se obtiene una descripción más completa de un sistema y de su relación con el entorno.

Cuando un sistema macroscópico pasa de un estado de equilibrio a otro, se dice que tiene lugar un proceso termodinámico. Las leyes o principios de la termodinámica, descubiertos en el siglo XIX a través de meticulosos experimentos, determinan la naturaleza y los límites de todos los procesos termodinámicos.

Principio Cero de la termodinámica

Frecuentemente, el vocabulario de las ciencias empíricas se toma prestado del lenguaje de la vida diaria. Así, aunque el término de temperatura parece evidente para el sentido común, su significado adolece de la imprecisión del lenguaje no matemático. El llamado principio cero de la termodinámica que se explica a continuación proporciona una definición precisa, aunque empírica, de la temperatura.

Si dos cuerpos se encuentran en equilibrio térmico con un tercero, entonces están en equilibrio térmico entre sí

Cuando dos sistemas están en equilibrio mutuo, comparten una determinada propiedad. Esta propiedad puede medirse, y se le puede asignar un valor numérico definido. Una consecuencia de ese hecho es el principio cero de la termodinámica, que afirma que si dos sistemas distintos están en equilibrio termodinámico con un tercero, también tienen que estar en equilibrio entre sí. Esta propiedad compartida en el equilibrio es la temperatura.

Si uno de estos sistemas se pone en contacto con un entorno infinito situado a una determinada temperatura, el sistema acabará alcanzando el equilibrio termodinámico con su entorno, es decir, llegará a tener la misma temperatura que éste. (El llamado entorno infinito es una abstracción matemática denominada depósito térmico; en realidad basta con que el entorno sea grande en relación con el sistema estudiado).

La temperatura se mide con dispositivos llamados termómetros. Un termómetro contiene una sustancia con estados fácilmente identificables y reproducibles, por ejemplo el agua pura y sus puntos de ebullición y congelación normales. Si se traza una escala graduada entre dos de estos estados, la temperatura de cualquier sistema puede determinarse poniéndolo en contacto térmico con el termómetro, siempre que el sistema sea grande en relación con el termómetro.

El siglo pasado se enunció el primer principio de la termodinámica o principio de conservación de la energía. Puede enunciarse así: **«La energía puede transformarse de calor en trabajo o de trabajo en calor, siendo constante su relación de equivalencia»**. Es la conocida relación de 4 185 julios por caloría. Esta primera ley de la termodinámica da una definición precisa del calor, otro concepto de uso corriente.

Esta ley establece que la energía total de un sistema cerrado se conserva constantemente. En todos los procesos la energía simplemente se convierte de una forma a otra, o se transfiere de un sistema a otro.

Matemáticamente se establece la primera ley así:

Donde Q es el calor transferido al sistema; U el cambio en energía interna (que resulta en el aumento o la disminución de la temperatura) y W es el trabajo externo realizado por el sistema.

Cuando un sistema se pone en contacto con otro más frío que él, tiene lugar un proceso de igualación de las temperaturas de ambos. Para explicar este fenómeno, los científicos del siglo XVIII conjeturaron que una sustancia que estaba presente en mayor cantidad en el cuerpo de mayor temperatura fluía hacia el cuerpo de menor temperatura. Según se creía, esta sustancia hipotética llamada *calórico* era un fluido capaz de atravesar los medios materiales. Por el contrario, el primer principio de la termodinámica identifica el calórico, o calor, como una forma de energía. Puede convertirse en trabajo mecánico y almacenarse, pero no es una sustancia material. Experimentalmente se demostró que el calor, que originalmente se medía en unidades llamadas calorías, y el trabajo o energía, medidos en julios, eran completamente equivalentes. Una caloría equivale a 4,186 julios.

El primer principio es una ley de conservación de la energía. Afirma que, como la energía no puede crearse ni destruirse dejando a un lado las posteriores ramificaciones de la equivalencia entre masa y energía la cantidad de energía transferida a un sistema en forma de calor más la cantidad de energía transferida en forma de trabajo sobre el sistema debe ser igual al aumento de la energía interna del sistema. El calor y el trabajo son

mecanismos por los que los sistemas intercambian energía entre sí.

El segundo principio, enunciado en 1851 por lord Kelvin, afirma que **«es imposible realizar una transformación cuyo único resultado sea la conversión en trabajo del calor extraído de una sola fuente a temperatura uniforme»**. El principio puede exponerse de diferentes formas. Pero la limitación que impone es que la transformación sólo es posible si se toma energía de un foco caliente y parte de ella se devuelve a un foco más frío. La diferencia entre la energía tomada y la devuelta es la energía térmica que se ha transformado en trabajo. Es decir, sólo es aprovechable una parte de la energía tomada del foco caliente. La segunda ley de la termodinámica da una definición precisa de una propiedad llamada entropía. **La ENTROPIA puede considerarse como una medida de lo próximo o no que se halla un sistema al equilibrio; también puede considerarse como una medida del desorden (espacial y térmico) del sistema.**

La segunda ley afirma que la entropía, o sea, el desorden, de un sistema aislado nunca puede decrecer. Por tanto, cuando un sistema aislado alcanza una configuración de máxima entropía, ya no puede experimentar cambios: ha alcanzado el equilibrio. La naturaleza parece pues `preferir' el desorden y el caos. Puede demostrarse que el segundo principio implica que, si no se realiza trabajo, es imposible transferir calor desde una región de temperatura más baja a una región de temperatura más alta.

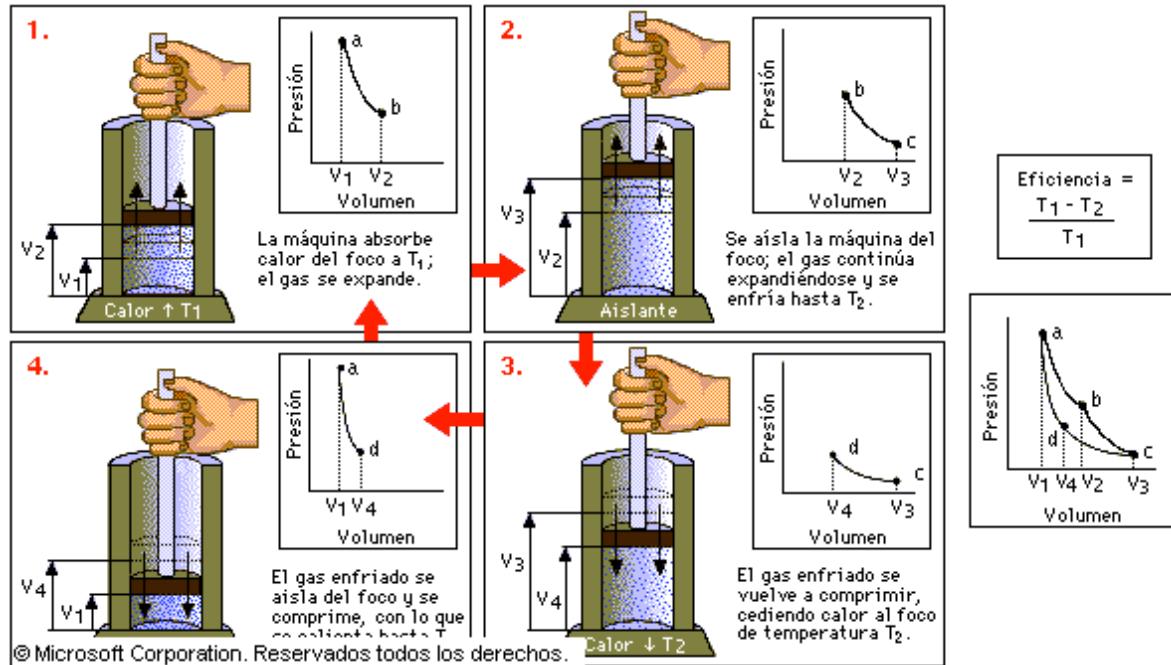
Se introduce así un concepto conocido como rendimiento del ciclo termodinámico, que es la relación entre el trabajo conseguido y la energía térmica puesta en juego en el foco de mayor temperatura. La energía no aprovechada, que no ha podido ser transformada en trabajo, se libera en forma de calor, pero a una temperatura más baja que la original. Este segundo principio es la manifestación de que en un ciclo termodinámico no es posible volver al estado inicial. Los procesos termodinámicos naturales son irreversibles. Para recuperar la energía térmica original a la temperatura original sería necesario aportar energía desde fuera del sistema. No es posible elevar la temperatura del foco frío sin un aporte de energía exterior. Esta observación se enuncia como el teorema de Clausius, según el cual existe una función de estado, que depende sólo de la situación y no del camino como se ha llegado a él, que crece en todo proceso termodinámico irreversible. Esta función se llama entropía y es una medida de la irreversibilidad acumulada en el proceso.

El segundo principio impone una condición adicional a los procesos termodinámicos. No basta con que se conserve la energía y cumplan así el primer principio. Una máquina que realizara trabajo violando el segundo principio se denomina móvil perpetuo de segunda especie, ya que podría obtener energía continuamente de un entorno frío para realizar trabajo en un entorno caliente sin coste alguno. A veces, el segundo principio se formula como una afirmación que descarta la existencia de un móvil perpetuo de segunda especie.

Ciclos termodinámicos

Todas las relaciones termodinámicas importantes empleadas en ingeniería se derivan del primer y segundo principios de la termodinámica. Resulta útil tratar los procesos termodinámicos basándose en ciclos: procesos que devuelven un sistema a su estado original después de una serie de fases, de manera que todas las variables termodinámicas relevantes vuelven a tomar sus valores originales. En un ciclo completo, la energía interna de un sistema no puede cambiar, puesto que sólo depende de dichas variables. Por tanto, el calor total neto transferido al sistema debe ser igual al trabajo total neto realizado por el sistema.

Un motor térmico de eficiencia perfecta realizaría un ciclo ideal en el que todo el calor se convertiría en trabajo mecánico. El científico francés del siglo XIX Sadi Carnot, que concibió un ciclo termodinámico que constituye el ciclo básico de todos los motores térmicos, demostró que no puede existir ese motor perfecto. Cualquier motor térmico pierde parte del calor suministrado. El segundo principio de la termodinámica impone un límite superior a la eficiencia de un motor, límite que siempre es menor del 100%. La eficiencia límite se alcanza en lo que se conoce como ciclo de Carnot.



Ciclo de Carnot

El ciclo ideal de Carnot fue propuesto por el físico francés Sadi Carnot, que vivió a principios del siglo XIX. Una máquina de Carnot es perfecta, es decir, convierte la máxima energía térmica posible en trabajo mecánico. Carnot demostró que la eficiencia máxima de cualquier máquina depende de la diferencia entre las temperaturas máxima y mínima alcanzadas durante un ciclo. Cuanto mayor es esa diferencia, más eficiente es la máquina. Por ejemplo, un motor de automóvil sería más eficiente si el combustible se quemara a mayor temperatura o los gases de escape salieran a menor temperatura.

El tercer principio de la termodinámica se enuncia como «*la variación de entropía asociada a cualquier proceso termodinámico tiende a cero cuando la temperatura tiende al cero absoluto*». Es decir, siempre que la temperatura sea superior al cero absoluto (-273°C) se producirán procesos termodinámicos irreversibles con crecimiento de entropía.

Las consecuencias de estas limitaciones son claras: todos los procesos termodinámicos enfrián el universo. La energía térmica es una energía más degradada cuanto menor es la temperatura del medio que la sustenta. A menor temperatura, su potencial de ser transformada en trabajo es menor. Por otro lado, a menor temperatura, la energía acumulada en una cierta cantidad de masa es menor. Se requiere más masa para acumular una cierta cantidad de energía.

El segundo principio sugiere la existencia de una escala de temperatura absoluta con un cero absoluto de temperatura. El tercer principio de la termodinámica afirma que el cero absoluto no puede alcanzarse por ningún procedimiento que conste de un número finito de pasos. Es posible acercarse indefinidamente al cero absoluto, pero nunca se puede llegar a él.

Fundamentos Microscópicos de la termodinámica

El descubrimiento de que toda la materia está formada por moléculas proporcionó una base microscópica para la termodinámica. Un sistema termodinámico formado por una sustancia pura puede describirse como un conjunto de moléculas iguales, cada una de las cuales tiene un movimiento individual que puede describirse con variables mecánicas como la velocidad o el momento lineal. En ese caso, debería ser posible, al menos en principio, calcular las propiedades colectivas del sistema resolviendo las ecuaciones del movimiento de las

moléculas. En ese sentido, la termodinámica podría considerarse como una simple aplicación de las leyes de la mecánica al sistema microscópico.

Los objetos de dimensiones normales, a escala humana, contienen cantidades inmensas de moléculas (del orden de 10²⁴). Suponiendo que las moléculas fueran esféricas, harían falta tres variables para describir la posición de cada una y otras tres para describir su velocidad. Describir así un sistema macroscópico sería una tarea que no podría realizar ni siquiera la mayor computadora moderna. Además, una solución completa de esas ecuaciones nos diría dónde está cada molécula y qué está haciendo en cada momento. Una cantidad tan enorme de información resultaría demasiado detallada para ser útil y demasiado fugaz para ser importante.

Por ello se diseñaron métodos estadísticos para obtener los valores medios de las variables mecánicas de las moléculas de un sistema y deducir de ellos las características generales del sistema. Estas características generales resultan ser precisamente las variables termodinámicas macroscópicas. El tratamiento estadístico de la mecánica molecular se denomina mecánica estadística, y proporciona a la termodinámica una base mecánica.

Desde la perspectiva estadística, la temperatura representa una medida de la energía cinética media de las moléculas de un sistema. El incremento de la temperatura refleja un aumento en la intensidad del movimiento molecular. Cuando dos sistemas están en contacto, se transfiere energía entre sus moléculas como resultado de las colisiones. Esta transferencia continúa hasta que se alcance la uniformidad en sentido estadístico, que corresponde al equilibrio térmico. La energía cinética de las moléculas también corresponde al calor, y, junto con la energía potencial relacionada con las interacciones entre las moléculas, constituye la energía interna de un sistema.

La conservación de la energía, una ley bien conocida en mecánica, se transforma en el primer principio de la termodinámica, y *el concepto de entropía corresponde a la magnitud del desorden a escala molecular*. Suponiendo que todas las combinaciones de movimientos moleculares son iguales de probables, la termodinámica demuestra que cuanto más desordenado sea el estado de un sistema aislado, existen más combinaciones que pueden dar lugar a ese estado, por lo que ocurrirá con una frecuencia mayor. La probabilidad de que se produzca el estado más desordenado es abrumadoramente mayor que la de cualquier otro estado. Esta probabilidad proporciona una base estadística para definir el estado de equilibrio y la entropía.

Por último, la temperatura puede disminuirse retirando energía de un sistema, es decir, reduciendo la intensidad del movimiento molecular. El cero absoluto corresponde al estado de un sistema en el que todos sus componentes están en reposo. Sin embargo, este concepto pertenece a la física clásica. Según la mecánica cuántica, incluso en el cero absoluto existe un movimiento molecular residual. Un análisis de la base estadística del tercer principio se saldría de los límites de esta discusión.

Entalpía

Cantidad de energía de un sistema termodinámico que éste puede intercambiar con su entorno.

Por ejemplo, en una reacción química a presión constante, el cambio de entalpía del sistema es el calor absorbido o desprendido en la reacción. En un cambio de fase, por ejemplo de líquido a gas, el cambio de entalpía del sistema es el calor latente, en este caso el de vaporización. En un simple cambio de temperatura, el cambio de entalpía por cada grado de variación corresponde a la capacidad calorífica del sistema a presión constante. El término de entalpía fue acuñado por el físico alemán Rudolf J.E. Clausius en 1850. Matemáticamente, la entalpía se define como:

Donde U es la energía interna, p es la presión y V es el volumen. H de un sistema y se mide julios.

En una reacción química realizada a presión constante el cambio de entalpía mediada es el cambio en la energía interna mas el trabajo realizado por el cambio de volumen:

Entropía

Medida del desorden de un sistema físico, y por tanto de su proximidad al equilibrio térmico.

Símbolo S: En cualquier sistema sometido a un cambio reversible, el cambio de entropía se define como el calor absorbido, dividido por la temperatura termodinámica:

Se dice que un Sistema dado tiene una cierta entropía aun cuando raras veces se usan entropías absolutas. Lo verdaderamente importante es el cambio en entropía. La entropía de un sistema mide la habilidad de energía para realizar trabajo, en cualquier cambio real (irreversibles) en un sistema cerrado, la entropía aumenta aun cuando no cambia la energía total del sistema (Primera Ley de Termodinámica), la energía disponible es menor – como consecuencia de la Segunda Ley de Termodinámica.

El concepto de entropía se ha ampliado para abarcar la idea general del desorden – Cuanto más alta la entropía mas desordenado es el sistema. Por ejemplo en una reacción química que incluya polimerización puede tener una disminución de entropía por hay cambio a un sistema más ordenado. La definición Térmica de entropía es un caso especial de esta idea de desorden – aquí la entropía mide como la energía transferida se distribuye entre las partículas de la materia

Conclusión

Las tecnologías desempeñan un papel fundamental en la seguridad del abastecimiento, la eficiencia energética y la protección del medio ambiente. Son un factor de desarrollo y de posicionamiento de las industrias energéticas en el mercado mundial. Tanto en las técnicas de producción como en las de utilización y consumo de energía. Además fomentan el desarrollo de tecnologías conexas en otros campos tales como protección medioambiental, y tecnologías de control y de información.

Bibliografía

- Enciclopedia Microsoft Encarta 99
- Diccionario de Química. Colección Llave
- Página web de Termodinámica

1

$$H = U + pV$$

$$S = Q/T$$

$$\delta Q = \delta U + p\delta V$$

$$Q = U + W$$