



Tema 2

Termodinámica

2. TERMODINÁMICA

2.1 Introducción

2.2 Leyes de la Termodinámica

2.2.1 Primera ley de la Termodinámica

2.2.2 Segunda ley de la Termodinámica

2.2.3 Tercera ley de la Termodinámica

2.3 Calor Latente

2.4 Transferencia de energía térmica

2.4.1 Conducción

2.4.2 Radiación

2.4.3 Convección

2.4.4 Cambios de estado

2. TERMODINÁMICA

2.1 Introducción

Conceptos:

- *Sistema termodinámico*: parte del universo objeto de estudio.

Puede ser una célula, un ser vivo, el motor de un coche, la atmósfera terrestre o el sistema Tierra en su conjunto.

Las paredes con el resto del Universo pueden ser reales o imaginarias. Si las paredes permiten el intercambio de calor se llaman *diatérmicas* y si no lo permiten se llaman *adiabáticas*.

2. TERMODINÁMICA

2.1 Introducción

Conceptos:

- *Calor (Q)*: es la energía en tránsito que atraviesa la frontera de un sistema termodinámico.
- *Trabajo (W)*: está normalmente asociado a los cambios de volumen que sufre el sistema.

2. TERMODINÁMICA

2.1 Introducción

Conceptos:

- Los sistemas termodinámicos pueden ser aislados, cerrados o abiertos.

Sistema aislado: no intercambia ni materia ni energía con los alrededores.

Sistema cerrado: intercambia energía (calor y trabajo) pero no materia con sus alrededores, su masa permanece constante.

Sistema abierto: intercambia energía y materia con sus alrededores.

- *Sistema en equilibrio:* cuando las variables que describen su estado tienen el mismo valor para el sistema y sus alrededores. En un *sistema cerrado*, el equilibrio debe ser térmico y mecánico. Térmico significa que la temperatura es la misma y mecánico que la presión es la misma.

2. TERMODINÁMICA

2.1 Introducción

Conceptos:

- *Proceso termodinámico*: es la evolución de las propiedades de un sistema desde un estado de equilibrio inicial a otro final.

Isotérmico: cuando la temperatura es constante durante el proceso

Isobárico: cuando la presión es constante, ...

- *Proceso adiabático*: aquel en el cual el sistema termodinámico no intercambia calor con su entorno.

2. TERMODINÁMICA

2.1 Introducción

Conceptos:

- *Proceso cuasiestático*: aquel que se realiza en un número muy grande de pasos que garantizan que en todo momento el sistema se encuentra muy próximo a su estado de equilibrio aunque esto conlleve mucho tiempo.
- *Irreversibilidad*: es una propiedad de los sistemas termodinámicos aplicada a aquellos procesos que no son reversibles en el tiempo. Realmente, todos los procesos naturales son irreversibles.

2. TERMODINÁMICA

2.2 Leyes de la Termodinámica

2.2.1 Primera ley de la Termodinámica

La energía y la materia no se pueden crear ni destruir solo transformar, se trata de un principio de conservación de la energía. Este primer principio establece el sentido de esa transformación.

Formulación general:

Para un gas ideal que evoluciona de un estado de equilibrio A a un estado de equilibrio B, la energía interna del sistema (dU), es igual a la suma de la energía que se aporta o se extrae del sistema cerrado (dQ) y del trabajo hecho o recibido por el sistema (dW):

$$dU = dQ + dW$$

2. TERMODINÁMICA

2.2 Leyes de la Termodinámica

2.2.1 Primera ley de la Termodinámica

La **Entalpía**, H , se relaciona con la energía interna a través de

$$H = U + pV$$

donde p es la presión y V el volumen.

Cuando se habla de reacciones químicas y en ausencia de trabajo externo, $dW = 0$, se obtiene $dH = dU$, con lo que el cambio de entalpía equivale a la energía cedida o absorbida en la reacción.

2. TERMODINÁMICA

2.2 Leyes de la Termodinámica

2.2.2 Segunda ley de la Termodinámica

Limitaciones de la primera ley.

Según la primera ley, la energía interna puede cambiar en función del calor y del trabajo no estableciéndose diferencia entre ellos.

Sin embargo, la naturaleza impone una dirección en los procesos según la cual todo el trabajo puede convertirse en calor, pero no al contrario.

La segunda ley de la termodinámica, la cual se debe a Carnot, establece la diferencia entre formas de energía, en particular entre calor y trabajo.

2. TERMODINÁMICA

2.2 Leyes de la Termodinámica

2.2.1 Segunda ley de la Termodinámica

No se puede construir una máquina que pueda convertir por completo y de forma continua la energía térmica en otras formas de energía.

La ley establece la dirección en que suceden muchos procesos naturales que son irreversibles.

Ejemplo 1: cuando dos objetos de diferente temperatura se ponen en contacto, el calor fluye del objeto de mayor temperatura hacia el de menor, pero nunca al revés.

2. TERMODINÁMICA

2.2 Leyes de la Termodinámica

2.2.1 Segunda ley de la Termodinámica

Ejemplo 2: una bola de goma rebota sucesivas veces, cada vez a menor altura hasta que se para, de tal forma que su energía potencial inicial se ha convertido en calor. Sin embargo, nunca se ha observado el proceso inverso.

Eficiencia es el cociente entre el trabajo realizado y el calor absorbido.

2. TERMODINÁMICA

2.2 Leyes de la Termodinámica

2.2.2 Segunda ley de la Termodinámica

El cambio de **Entropía**, dS , entre dos estados de equilibrio para una proceso cuasiestático es el calor transferido, dQ , dividido entre la temperatura absoluta T del sistema.

$$dS = dQ/T$$

La entropía se mide en el SI en J/K.

Cuando el sistema absorbe calor, dQ es positivo y la entropía aumenta.

Cuando el sistema libera calor, dQ es negativo y la entropía disminuye.

2. TERMODINÁMICA

2.2 Leyes de la Termodinámica

2.2.1 Segunda ley de la Termodinámica

Si tomamos como ejemplo un cuerpo temperatura, T_C , en contacto con uno de temperatura menor, T_F , en el que Q fluye del lado caliente al frío, entonces para todo el proceso

$$\Delta S = Q/T_F - Q/T_C > 0$$

Es claramente positivo porque $T_F < T_C$. Eso sucede en todos los procesos irreversibles que se dan en la naturaleza, de tal forma que el cambio de entropía para todo el universo es positivo. *Cualquier proceso natural espontáneo evoluciona hacia un aumento de la entropía.*

$$dS_{\text{Universo}} = dS_{\text{sistema}} + dS_{\text{entorno}} > 0$$

2. TERMODINÁMICA

2.2 Leyes de la Termodinámica

2.2.2 Segunda ley de la Termodinámica

Se ocupa también de la evolución natural de los sistemas termodinámicos, es decir, de la dirección en que avanzan. Esta dirección se asocia a la distribución molecular interna de las moléculas.

Formulación alternativa de la entropía de la mecánica estadística. La entropía S es una variable de estado que se define como:

$$S = k_B \ln \Omega$$

donde $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K es la constante de Boltzmann y Ω es el número de microestados consistentes con la configuración macroscópica.

2. TERMODINÁMICA

2.2 Leyes de la Termodinámica

2.2.2 Segunda ley de la Termodinámica

Concepto de micro y macroestado.

Ejemplo sencillo: se lanzan dos dados. Si se define como macroestado que la suma sea 2, entonces sólo hay un microestado compatible $\{(1, 1)\}$. Si el macroestado es que sumen 3, entonces hay 2 microestados compatibles $\{(2, 1), (1, 2)\}$. Si se quiere que sumen 7, entonces los microestados compatibles son $\{(6, 1), (1, 6), (5, 2), (2, 5), (4, 3), (3, 4)\}$.

La naturaleza tiende a estados lo más desordenados posibles, así, la vegetación en un bosque natural crece de forma desordenada, sin mantener una distancia constante entre árboles.

2. TERMODINÁMICA

2.2 Leyes de la Termodinámica

2.2.3 Tercera ley de la Termodinámica

La entropía de un sistema en el cero absoluto ($T = 0$) es nula.

Por consiguiente, esta ley fija un punto de referencia absoluto para la determinación de la entropía.

Existen formulaciones alternativas, como la formulación original de Nernst donde estableció que “*Es imposible por cualquier procedimiento alcanzar la isoterma $T = 0$ en un número finito de pasos*”.

2. TERMODINÁMICA

2.3 Calor latente

Las moléculas de agua absorben energía solar y experimentan un cambio de fase de líquido a gas. A partir de ahí, las moléculas de gas se mueven de forma aleatoria por la atmósfera, llevando con ellas ese calor latente que es devuelto a la atmósfera cuando se condensan en forma de gotas de lluvia. Estos procesos de evaporación tienen lugar principalmente en los océanos tropicales.

El calor latente (también calor de cambio de estado), es la energía absorbida o emitida por las sustancias al cambiar de estado.

2. TERMODINÁMICA

2.3 Calor latente

Se absorbe energía en forma de calor latente en los procesos de:

fusión (sólido a líquido)

vaporización (líquido a gas)

Siguiendo la expresión: $Q = m \times L$

dónde Q es la energía extraída o suministrada para provocar un cambio de fase, m es la masa de la sustancia que cambia de fase y L es el calor latente específico del cambio de estado.

2. TERMODINÁMICA

2.3 Calor latente

El agua tiene calor latente de vaporización y fusión muy alto ya que, para romper los puentes de hidrógeno que enlazan las moléculas, es necesario suministrar mucha energía.

Energía de fusión: 333.9 kJ/kg (79.9 kcal/kg)

Energía de vaporización: 2253 kJ/kg (539 kcal/kg).

Se devuelve la energía absorbida en los procesos de:

solidificación (líquido a sólido)

condensación (gas a líquido)

2. TERMODINÁMICA

2.3 Calor latente

Ejemplos:

- Refrigeración por sudor: el agua de la piel (el sudor) absorbe energía en forma de calor del cuerpo para evaporarse. Esto hace que disminuya la temperatura superficial del cuerpo.
- Elevación de temperatura con la lluvia. El vapor de agua de las nubes se condensa y precipita en forma de lluvia desprendiendo energía en forma de calor latente de condensación.
- Dinámica de realimentación de los huracanes. El vapor de agua del océano asciende a la atmósfera donde se enfría y se condensa emitiendo energía en forma de calor latente de condensación.

2. TERMODINÁMICA

2.3 Calor latente

Curiosidad:

La cantidad de calor latente necesaria para evaporar 4 mm de agua es la misma que se necesita para fundir 30 mm de hielo.

Se necesita más energía para evaporar agua que para fundirla.

2. TERMODINÁMICA

2.4 Transferencia de energía térmica

2.4.1 Conducción

Es especialmente importante en sólidos ya que está ligada a procesos de carácter molecular: movimiento de electrones (compuestos metálicos), vibraciones de la red cristalina conocidas como fonones (aislantes).

La expresión que relaciona el flujo de energía con el gradiente de temperatura se conoce como la ley de Fourier

$$dQ / dt = - k A / L \cdot \Delta T$$

donde dQ / dt , es el flujo de energía térmica, a través de un material, el cual depende del área de la sección transversal, A , de la longitud del material, L , y la diferencia de temperatura $\Delta T = T_1 - T_2$, siendo k la conductividad térmica del material.

2. TERMODINÁMICA

2.4 Transferencia de energía térmica

2.4.1 Conducción

Debe tenerse en cuenta que el signo menos indica la dirección del flujo de energía, que va desde el lado de mayor temperatura hacia el lado de menor temperatura.

El *cobre* es un buen conductor térmico con una conductividad de $380 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$

El *agua* tiene una conductividad térmica relativamente baja, $0.58 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$,

El *aire* tiene una conductividad térmica bajísima $0.024 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

2. TERMODINÁMICA

2.4 Transferencia de energía térmica

2.4.2 Radiación

La radiación térmica es la energía emitida por un cuerpo debido a su temperatura.

Todos los cuerpos con temperatura superior a 0K emiten radiación electromagnética, cuya intensidad depende de la temperatura y de la longitud de onda considerada (ley de Planck).

2. TERMODINÁMICA

2.4 Transferencia de energía térmica

2.4.2 Radiación

Ley de Planck: Un cuerpo emite dependiendo de su temperatura de tal forma que el poder emisivo espectral (E , Wm^{-3}) viene dado por:

$$E(\lambda, T) = \frac{c_1}{\lambda^5 \left(e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1 \right)}$$

T es la temperatura (en K) y λ la longitud de onda (en m). Las constantes c_1 y c_2 se calculan a partir de la constante de Planck, h , la constante de Boltzmann, k_B , y la velocidad de la luz, c , siguiendo las expresiones:

$$c_1 = 2\pi h c^2 = 3.742 \times 10^{-16} Wm^2 \quad c_2 = \frac{hc}{k_B} = 1.4385 \times 10^{-2} mK$$

No depende del medio material. Funciona en el vacío.

Ej. Energía emitida por el Sol a la Tierra.

2. TERMODINÁMICA

2.4 Transferencia de energía térmica

2.4.2 Radiación

Ley de Wien determina la longitud de onda del máximo de emisión

$$\lambda_{max} = \frac{2.8976 \times 10^{-3}}{T}$$

La potencia total emitida por unidad de área viene dada por la ley de Stefan-Boltzmann

$$E = \sigma T^4 \quad \text{Cuerpo negro} \quad \sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K}^4)$$

$E = \varepsilon \sigma T^4$ Cuerpo real. $0 \leq \varepsilon \leq 1$ es la emisividad que depende del material de la superficie, de su acabado, de la temperatura, T , de la superficie y de la longitud de onda, λ .

2. TERMODINÁMICA

2.4 Transferencia de energía térmica

2.4.3 Convección

Es el principal mecanismo en medios fluidos (aire, agua) que transportan el calor entre zonas con diferentes temperaturas.

Los medios fluidos, al calentarse, aumentan de volumen, por lo que disminuyen su densidad y ascienden desplazando el fluido que se encuentra en la parte superior y que está a menor temperatura. La convección transporta calor por medio de las corrientes ascendente y descendente del fluido.

2. TERMODINÁMICA

2.4 Transferencia de energía térmica

2.4.3 Convección

También existe convección en el plano horizontal ligada al movimiento de las masas de agua y a los patrones de viento.

La convección, lo mismo que sucede con la conducción, está ligada a la existencia de un medio material.

- Convección natural, cuando el fluido se mueve debido a sus propiedades intrínsecas (básicamente densidad).

Este es el caso de un gas que se calienta y tiende a subir o cuando el agua arrastrada por la Corriente del Golfo llega a altas latitudes y, tras sufrir procesos de evaporación y enfriamiento, se hunde.

Cuando un fluido cede calor sus moléculas se desaceleran con lo que su temperatura disminuye y su densidad aumenta. Por el contrario, cuando el fluido absorbe calor sus moléculas se aceleran con lo que su temperatura aumenta y su densidad disminuye, lo que lo hace más liviano. Así, cuando se enfría un fluido por debajo de la temperatura de su entorno tiende a bajar, mientras que cuando se calienta por encima de la temperatura de su entorno tiende a subir. Estas corrientes de aire ascendente son vitales para el vuelo de las aves.

2. TERMODINÁMICA

2.4 Transferencia de energía térmica

2.4.3 Convección

- Convección forzada, cuando el agua o el aire son obligados a circular.

Este es el caso del agua en un radiador de calefacción, el agua que se bombea para enfriar un reactor o el aire en contacto con una taza de café caliente al que obligamos a desplazar soplando.

La transferencia de energía por convección desde un cuerpo se rige por la Ley de enfriamiento de Newton

$$dQ / dt = - kA \cdot \Delta T$$

A es la superficie de contacto y k es una constante de proporcionalidad que se llama coeficiente de transferencia de energía convectiva.

2. TERMODINÁMICA

2.4 Transferencia de energía térmica

2.4.3 Convección

k no depende únicamente de la naturaleza del fluido, sino también de su movimiento.

Así, $k = 4.5 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$, si el aire está inmóvil

$k = 12 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ cuando el aire fluye con una velocidad de 2 m s^{-1} .

Este es el motivo por el que soplamos sobre el café o la sopa para enfriarlos. También, y en sentido contrario, es por lo que usamos cortavientos en invierno.

2. TERMODINÁMICA

2.4 Transferencia de energía térmica

2.4.4 Cambios de estado

En la conducción y la convección el motor de la transferencia de energía era el gradiente de temperatura.

En el caso de un ser vivo, el mecanismo de evaporación funciona a través de una diferencia en la presión de vapor. La tasa de evaporación del cuerpo se puede expresar como:

$$dQ / dt = hA (p_S - p_0)$$

donde h es el coeficiente de transferencia de energía evaporativa, A es el área de la superficie de contacto, p_S es la presión de vapor en las proximidades de la superficie de contacto y p_0 es la presión de vapor en el aire.

2. TERMODINÁMICA

CUESTIONES

1. Diferencia entre calor específico y calor latente.
2. ¿Cómo se transporta la energía en la atmósfera en forma de calor latente?
3. ¿Cómo se puede transferir el calor en un sólido?
4. ¿Cómo se puede transferir el calor en un fluido?
5. ¿Cuál es el único tipo de transferencia de calor que se puede dar en el vacío?
6. Si la temperatura media de la superficie terrestre es del orden de 288 K y la del Sol del orden de 5780 K, calcular el pico de emisión de la radiación de ambos cuerpos a través de la expresión de Wien.
7. ¿Se puede transformar todo el trabajo en calor? ¿Se puede transformar todo el calor en trabajo?
8. ¿Qué le pasa a la entropía del Universo en cualquier proceso natural?
Crecen S y T Crece S y disminuye T decrecen S y T Crece T y disminuye S
9. Dados dos parcelas de temperatura T_1 y T_2 que se ponen en contacto. ¿En qué dirección se transfiere la energía?
10. ¿Qué es un sistema aislado?
11. ¿Qué es un sistema cerrado?
12. ¿Qué es un sistema abierto

REFERENCIAS

Callen, Herbert B. (1985). Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics. John Wiley & Sons.