

Tema 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

2.1. Introducción

En este tema nos centraremos en la propiedades termodinámicas de los sistemas, para lo que, inicialmente se considerarán las leyes de la termodinámica. Se introducirán variables como la temperatura, la presión, la energía, la entalpía o la entropía. Obviamente, el tratamiento será somero, por lo que para una lectura más avanzada se recomiendan textos generales de termodinámica [Callen, 1985].

Antes de comenzar con las leyes de la termodinámica, es necesario definir algunos conceptos que serán de interés para el resto del tema.

Sistema termodinámico es la parte del universo objeto de estudio. Así, un sistema termodinámico 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. Esas paredes, si permiten el intercambio de calor se llaman *diatérmicas* y si no lo permiten se llaman *adiabáticas*.

Calor (Q). Se denomina así a la energía en tránsito que atraviesa la frontera de un sistema termodinámico.

Trabajo (W). En termodinámica, está normalmente asociado a los cambios de volumen que sufre el sistema.

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, de tal forma que su masa permanece constante.

Sistema abierto: intercambia energía y materia con sus alrededores.

Se dice que un sistema está en *equilibrio* cuando las variables que describen su estado tienen el mismo valor para el sistema y sus alrededores. En el caso de 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.

Un *proceso termodinámico* es la evolución de las propiedades de un sistema desde un estado de equilibrio inicial a otro final. A veces, se añade un nombre comenzado por *iso* junto al termino proceso. Eso significa que hay una magnitud que se conserva (por ejemplo, *isotérmico* cuando la temperatura es constante durante el proceso, *isobárico* cuando la presión es constante, ...).

Un proceso *adiabático* es aquel en el cual el sistema termodinámico no intercambia calor con su entorno.

Un proceso *cuasiestático* es 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. Es una idealización de un proceso real.

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. Algunas veces, con el objeto de simplificar el estudio de algunos sistemas se considera que un proceso puede ser reversible.

2.2 Leyes de la Termodinámica

2.2.1. Primera ley de la termodinámica

El primer principio de la termodinámica establece que 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.

En su formulación general la primera ley de la termodinámica establece que 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):

$$dU = dQ + dW$$

Realmente, la energía interna es cualquier forma de energía que contiene el sistema, ya sea de carácter cinético o potencial.

Se suele usar también el concepto de entalpía, H , la cual 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.

2.2.2. Segunda ley de la termodinámica

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. Si se tiene en cuenta 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.

En una formulación simple la segunda ley establece que 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. Así, por ejemplo, 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. De la misma forma, 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. Hay diversas formulaciones alternativas, tales como la que establece que “el calor jamás fluye espontáneamente de un objeto frío a un objeto caliente”.

Así, puede introducirse el concepto de eficiencia como el cociente entre el trabajo realizado y el calor absorbido.

Para un proceso cuasiestático, el cambio de entropía, dS , entre dos estados de equilibrio está dado por 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. 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.

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

El segundo principio 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. Una formulación alternativa de la entropía se obtiene de la mecánica estadística. La entropía S es una variable de estado que se define como:

$$S = k \ln \Omega$$

donde $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K es la constante de Boltzmann y Ω es el número de microestados consistentes con la configuración macroscópica. El concepto de micro y macroestado puede parecer, a primera impresión confuso por lo que vamos a poner un 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.

2.2.3. Tercera ley de la termodinámica

La tercera ley de la termodinámica establece que 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”.

2.3 Calor latente

El calor latente (también llamado calor de cambio de estado), es la energía absorbida o emitida por las sustancias al cambiar de estado. Se absorbe calor latente en los procesos de fusión (sólido a líquido) y de vaporización (líquido a gas), siguiendo la expresión

$$Q = mL$$

donde 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.

El calor latente es especialmente importante en el caso del agua, la cual es el elemento más común en la superficie de la tierra, formando parte de los seres vivos en un gran porcentaje. El agua tiene un calor latente de vaporización y fusión muy alto ya que es necesario suministrar mucha energía (energía de fusión: 333.9 kJ kg^{-1} ; energía de vaporización: 2253 kJ kg^{-1}) para romper los puentes de hidrógeno que enlazan las moléculas. Al cambiar de gas a líquido (condensación) y de líquido a sólido (solidificación) se devuelve la energía absorbida durante los procesos de fusión y vaporización respectivamente.

2.4 Transferencia de energía térmica

Existen diferentes procesos de transferencia de la energía térmica:

2.4.1. Conducción

La conducción es especialmente importante en sólidos tanto ligada al movimiento de electrones como a vibraciones de la red cristalina conocidas como fonones. En el caso de los compuestos metálicos, el primer mecanismo es el más importante, mientras que la transferencia de calor es dominada por el segundo mecanismo en el caso de los aislantes. La expresión que relaciona el flujo de energía con el gradiente de temperatura se conoce como la ley de Fourier

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

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. El cobre es un buen conductor térmico con una conductividad de $380 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, mientras que el agua tiene una conductividad térmica relativamente baja, $0.58 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, aunque mucho más elevada que la del aire $0.024 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

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. La conducción es, en general, el proceso de transferencia de calor más efectivo en medios sólidos, tal como mencionamos anteriormente.

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 0 K emiten radiación electromagnética, cuya intensidad depende de la temperatura y de la longitud de onda considerada (ley de Planck) de tal forma que el poder emisor espectral (E , Wm^{-3}) puede calcularse a partir de la expresión

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

siendo T 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

$$c_1 = 2\pi h c^2 = 3.742 \times 10^{-16} Wm^2$$

$$c_2 = \frac{hc}{k_B} = 1.4385 \times 10^{-2} mK$$

Este proceso no depende de un medio material por lo que funciona también en el vacío. Por poner un ejemplo, este proceso es mediante el cual la energía emitida por el Sol llega a la Tierra.

La 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, la cual establece que un cuerpo negro emite radiación térmica con una potencia emisiva superficial (en Wm^{-2}) proporcional a su temperatura elevada a la cuarta potencia:

$$E = \sigma T^4$$

donde T es la temperatura absoluta de la superficie y σ es la constante de Stefan-Boltzmann

$$\sigma = 5.67 \times 10^{-8} Wm^{-2} K^{-4}$$

Realmente, ésta es la potencia emisiva ideal de un cuerpo negro, y constituye el límite superior para la potencia emitida por los cuerpos reales. Para un cuerpo real, la potencia emisiva superficial es menor que la de un cuerpo negro a la misma temperatura y está dada por:

$$E = \varepsilon \sigma T^4$$

donde ε es la emisividad ($0 \leq \varepsilon \leq 1$) que depende tanto del material de la superficie y de su acabado como de la longitud de onda y de la temperatura de la superficie.

2.4.3. Convección

La *convección* es uno de los principales mecanismos de transferencia de energía 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. La convección transporta calor verticalmente por medio de las corrientes ascendentes y descendentes del fluido. 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.

La convección puede ser natural, cuando el fluido se mueve debido a sus propiedades intrínsecas (básicamente densidad que veremos en el siguiente apartado). 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.

La convección puede ser también 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

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

que es muy similar a la ley de Fourier vista anteriormente. Donde A es la superficie de contacto y k es una constante de proporcionalidad que se llama coeficiente de transferencia de energía convectiva. Se debe tener en cuenta que esta constante no depende únicamente de la naturaleza del fluido, sino también, y en gran medida, de su movimiento. Así, si el aire está inmóvil k es $4.5 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$, siendo aproximadamente $12 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ 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.

2.4.4. Cambios de estado

Además, en la atmósfera, se puede transportar energía en forma de 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.

En los casos anteriores como la conducción y la convección hemos visto que 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.

En el caso de la evaporación del agua del océano, el motor es el gradiente de humedad entre el aire a una altura de referencia y en las proximidades de la interfase con el agua, tal como veremos en detalle en el tema siguiente.

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.