

Unidad IV: Introducción a la Termodinámica

4.1 Definiciones

La termodinámica (del griego $\theta\epsilon\rho\mu\omicron$, termo, que significa «calor» y $\delta\acute{\upsilon}\nu\alpha\mu\iota\varsigma$, *dínamis*, que significa «fuerza») es la rama de la física que describe los estados de equilibrio a nivel macroscópico. Constituye una teoría fenomenológica, a partir de razonamientos deductivos, que estudia sistemas reales, sin modelizar y sigue un método experimental. Los estados de equilibrio son estudiados y definidos por medio de *magnitudes extensivas* tales como la energía interna, la entropía, el volumen o la composición molar del sistema, o por medio de magnitudes no-extensivas derivadas de las anteriores como la temperatura, presión y el potencial químico; otras magnitudes tales como la imanación, la fuerza electromotriz y las asociadas con la mecánica de los medios continuos en general también pueden ser tratadas por medio de la termodinámica.

4.2 Escalas de temperatura

El principio anterior permite establecer la llamada "escala empírica de temperaturas". Para establecerla se debe tener:

Un cuerpo Termométrico: es decir un cuerpo en que alguna propiedad varíe en forma continua y medible con la temperatura.

Un punto de partida: un origen, fácilmente reproducible, desde donde partirá nuestra escala (en buenas cuentas el cero).

Una unidad: es decir la magnitud que queremos asociar a un grado de temperatura.

4.3 Capacidad calorífica

La capacidad calorífica de un cuerpo es el cociente entre la cantidad de energía calorífica transferida a un cuerpo o sistema en un proceso cualquiera y el cambio

de temperatura que experimenta. En una forma menos formal es la energía necesaria para aumentar una unidad de temperatura (SI: 1 K) de una determinada sustancia, (usando el SI).¹ Indica la mayor o menor dificultad que presenta dicho cuerpo para experimentar cambios de temperatura bajo el suministro de calor. Puede interpretarse como una medida de inercia térmica. Es una propiedad extensiva, ya que su magnitud depende, no solo de la sustancia, sino también de la cantidad de materia del cuerpo o sistema; por ello, es característica de un cuerpo o sistema particular. Por ejemplo, la capacidad calorífica del agua de una piscina olímpica será mayor que la de un vaso de agua. En general, la capacidad calorífica depende además de la temperatura y de la presión.

4.4 Leyes de la Termodinámica

Primera ley de la termodinámica

También conocido como principio de conservación de la energía para la termodinámica, establece que si se realiza trabajo sobre un sistema o bien éste intercambia calor con otro, la energía interna del sistema cambiará. Visto de otra forma, esta ley permite definir el calor como la energía necesaria que debe intercambiar el sistema para compensar las diferencias entre trabajo y energía interna. Fue propuesta por Antoine Lavoisier.

La ecuación general de la conservación de la energía es la siguiente:
 $E_{entra} - E_{sale} = \Delta E_{sistema}$

Que aplicada a la termodinámica teniendo en cuenta el criterio de signos termodinámico, queda de la forma: $Q = \Delta U + W$

Segunda ley de la termodinámica

Esta ley regula la dirección en la que deben llevarse a cabo los procesos termodinámicos y, por lo tanto, la imposibilidad de que ocurran en el sentido contrario (por ejemplo, que una mancha de tinta dispersada en el agua pueda volver a concentrarse en un pequeño volumen). También establece, en algunos casos, la imposibilidad de convertir completamente toda la energía de un tipo en otro sin pérdidas. De esta forma, La Segunda ley impone restricciones para las transferencias de energía que hipotéticamente pudieran llevarse a cabo teniendo en cuenta sólo el Primer

Principio. Esta ley apoya todo su contenido aceptando la existencia de una magnitud física llamada entropía tal que, para un sistema aislado (que no intercambia materia ni energía con su entorno), la variación de la entropía siempre debe ser mayor que cero.

Debido a esta ley también se tiene que el flujo espontáneo de calor siempre es unidireccional, desde los cuerpos a temperatura más alta a aquellos de temperatura más baja.

Existen numerosos enunciados equivalentes para definir este principio, destacándose el de Clausius y el de Kelvin.

Enunciado de Clausius

Diagrama del ciclo de Carnot en función de la presión y el volumen.
Diagrama del ciclo de Carnot en función de la presión y el volumen.

En palabras de Sears es: " No es posible ningún proceso cuyo único resultado sea la extracción de calor de un recipiente a una cierta temperatura y la absorción de una cantidad igual de calor por un recipiente a temperatura más elevada".

Enunciado de Kelvin

No existe ningún dispositivo que, operando por ciclos, absorba calor de una única fuente y lo convierta íntegramente en trabajo.

Otra interpretación

Es imposible construir una máquina térmica cíclica que transforme calor en trabajo sin aumentar la energía termodinámica del ambiente. Debido a esto podemos concluir que el rendimiento energético de una máquina térmica cíclica que convierte calor en trabajo siempre será menor a la unidad y ésta estará más próxima a la unidad cuanto mayor sea el rendimiento energético de la misma. Es decir, mientras mayor sea el rendimiento energético de una máquina térmica, menor será el impacto en el ambiente, y viceversa.

Tercera ley de la termodinámica

La Tercera de las leyes de la termodinámica, propuesto por Walther Nernst, afirma que es imposible alcanzar una temperatura igual al cero absoluto mediante un número finito

de procesos físicos. Puede formularse también como que a medida que un sistema dado se aproxima al cero absoluto, su entropía tiende a un valor constante específico. La entropía de los sólidos cristalinos puros puede considerarse cero bajo temperaturas iguales al cero absoluto. No es una noción exigida por la Termodinámica clásica, así que es probablemente inapropiado tratarlo de "ley".

Es importante recordar que los principios o leyes de la Termodinámica son sólo generalizaciones estadísticas, válidas siempre para los sistemas macroscópicos, pero inaplicables a nivel cuántico. El demonio de Maxwell ejemplifica cómo puede concebirse un sistema cuántico que rompa las leyes de la Termodinámica.

Asimismo, cabe destacar que el primer principio, el de conservación de la energía, es la más sólida y universal de las leyes de la naturaleza descubiertas hasta ahora por la ciencia.