

TERMODINÁMICA

Termodinámica es la rama de la Física que estudia las transformaciones de la energía donde estén involucrados el **calor**, el **trabajo mecánico** y otras formas de **energía**, permitiendo establecer relaciones entre las transformaciones y las propiedades de la materia que constituyen los sistemas en estudio.

UNA VISIÓN GENERAL DEL TEMA

Antes que nada queremos que algo quede en claro: *El calor y la temperatura son fenómenos diferentes*. Obviamente están relacionados, pero no son la misma cosa. ¿Qué son? ¿Cómo están relacionados? La historia de la ciencia es interesante al respecto, porque analizar cómo fueron cambiando las teorías aceptadas nos ayuda a comprender más las teorías que se dan por ciertas en el presente.

¿Qué es el calor?

Como muy tempranamente se descubrió que el calor siempre pasa de un cuerpo más caliente a uno más frío, al principio se pensó que el calor era una especie de fluido que podía cambiar de cuerpos así como el agua podía trasvasarse de un recipiente a otro; entonces, a ese fluido hipotético se lo llamó "*calórico*", y se suponía que, por ejemplo, cuando un trozo de madera ardía, su "*calórico*" pasaba a la llama, y el "*calórico*" de la llama pasaba a la olla sobre que estaba sobre la llama, y el "*calórico*" de la olla pasaba al agua que había dentro de esa olla y finalmente cuando el agua se evaporaba, se pensaba que el vapor se llevaba el "*calórico*".

La teoría del "*calórico*" fue defendida por científicos de la talla del francés **Antoine-Laurent de Lavoisier**.

Pero esta teoría implicaba que si el "*calórico*" era una sustancia, algo que podía fluir, en algún momento podía acabarse y su cantidad sería igual a cero; de acuerdo a la ley de conservación de la materia, enunciada por el propio **Lavoisier**.

Ese punto débil de la teoría del "*calórico*" fue atacado por dos famosas observaciones que ocurrieron en el siglo XVIII: Por un lado el físico norteamericano **Benjamin Thompson (conde de Rumford)** descubrió, fabricando cañones en Baviera, que mientras taladraba los cañones, estos aumentaban su temperatura y podían, a su vez, calentar nuevas cantidades de agua indefinidamente; nunca se acababa. **Benjamin Thompson, conde de Rumford**, observó que no sólo el cañón aumentaba su temperatura, también lo hacían las virutas metálicas y el propio taladro, de modo que parecía generarse calor continuamente en lugar de conservarse, como predecía la teoría del "*calórico*".

Así apareció la primera evidencia de que el calor tenía que ver con las vibraciones.

Por otro lado, el químico británico **Humphry Davy**, quien también descubriera los efectos anestésicos del óxido nitroso, realizó el siguiente experimento: Tomó dos trozos de hielo y mediante un dispositivo que no les cedía calor comenzó a frotarlos uno con el otro, y la fricción derritió los hielos.

Así se confirmó la hipótesis de que el calor debía ser una vibración y no una sustancia o un fluido.

La teoría del “calórico” tenía sus días contados aunque, sorprendentemente, subsistió hasta mediados del siglo XIX.

Pero no sólo se estaba confirmando que el calor estaba asociado con las vibraciones, también se descubrieron otras características del calor: En el año 1760 el científico escocés **Joseph Black** fue el primero en establecer la distinción entre temperatura y calor, publicando que varias sustancias daban temperaturas diferentes cuando se les aplicaba la misma cantidad de calor; por ejemplo demostró que elevar en un grado Celsius la temperatura de un gramo de hierro requería tres veces más calor que el calentar en la misma proporción un gramo de plomo. Ahora sabemos que eso se debe a que cada sustancia tiene una propiedad llamada *calor específico*.

Joseph Black también demostró que era posible transferir introducir calor a una sustancia sin que se eleve su temperatura; por ejemplo cuando se le transfiere calor al hielo, se derrite sin aumento de temperatura; otro ejemplo es cuando se le transfiere calor al agua hirviendo: su temperatura se mantiene constante. Nosotros conocemos esta característica con el nombre *de calor latente de cambio de estado*, respectivamente.

En el contexto de la Revolución Industrial, buscando obtener diseñar máquinas de vapor cada vez más eficientes, el ingeniero francés **Nicolas Léonard Sadi Carnot** se interesó por responder dos cuestiones centrales: ¿Cómo aprovechar el calor transformado en vapor para hacerle realizar el máximo trabajo mecánico posible sobre un pistón? ¿Cuál es el máximo de trabajo mecánico que puede obtenerse de una cantidad determinada de calor?

Otro investigador, el físico inglés **James Prescott Joule**, se planteó las preguntas inversas: ¿Se puede convertir el trabajo mecánico en calor? ¿Cuál es la eficiencia de ese proceso? Joule descubrió que una cantidad determinada de trabajo, cualquiera que fuese su clase, producía siempre una cantidad determinada de calor, y ahora llamamos equivalente mecánico del calor a esa relación constante.

Enlazando los trabajos de **Carnot** y de **Joule** podemos decir que, con limitaciones que veremos más adelante, el calor puede transformarse en trabajo, y el trabajo en calor, por lo tanto el calor es una forma de energía. Es por eso que los cañones que fabricaba el **conde de Rumford** no agotaban su calor: mientras se el taladro aportase trabajo mecánico, una parte del trabajo devastaba al cañón y generaba virutas, y otra parte se transformaba en calor.

El concepto que sustenta estas observaciones fue enunciado recién en 1847 cuando el físico alemán **Heinrich von Helmholtz** formuló lo que conocemos como la *ley de la conservación de la energía*. La energía del universo es una cantidad constante, no se crea ni se destruye, y siempre que una cantidad de energía parezca desaparecer de un lugar, una cantidad equivalente aparecerá en otro sitio.

A la ley de la conservación de la energía también se la conoce como la *primera ley de la termodinámica*.

Las mediciones demostraron que aunque sea posible convertir trabajo mecánico completamente en calor, no puede darse el proceso inverso. Se descubrió que es imposible convertir todo el calor en trabajo.

Cuando el calor se transforma en trabajo, una parte del calor se pierde irremediamente. Siempre una parte del calor se pierde al calentar partes más frías de la máquina o del medio ambiente.

Como el calor sólo pasa de un cuerpo más caliente a otro de menor temperatura, si se alcanza el equilibrio térmico, si las temperaturas se igualan, el calor deja de fluir. Y ya no es posible transformarlo en trabajo.

Esa imposibilidad (la de transformar todo el calor en trabajo) tiene consecuencias importantísimas.

El calor es un tipo de energía, digamos, de “*baja calidad*”. Siempre cumple con la ley de conservación de la energía (la primera ley de la termodinámica) pero es menos útil que otras formas de energía. Este concepto será importante para comprender la segunda ley de la termodinámica.

Pero antes digamos que la capacidad de un sistema para desarrollar un trabajo se denomina *energía libre*. Cuando un sistema evoluciona realizando un trabajo, parte de su *energía libre* se utiliza para ese trabajo y parte se disipa como calor, es decir, parte de la energía libre se desperdicia. Un reflejo de esa cantidad de energía desperdiciada, no aprovechable, se mide en la variación de la *entropía* del sistema.

Entropía es un término creado por el físico alemán **Rudolf Julius Emmanuel Clausius**.

Clausius indicó que en cualquier proceso relacionado con el flujo de energía hay siempre alguna pérdida, de tal forma que la entropía del Universo aumenta sin cesar. Este continuo aumento entrópico constituye la segunda ley de la termodinámica.

Un poco más arriba anotamos que los experimentos del **conde de Rumford** y de **Humphry Davy** permitían entender al calor como una realidad relacionada con las vibraciones, pero recién se tuvo una noción clara sobre la naturaleza del calor cuando se desarrollo la teoría atómica de la materia a partir de constatar que las moléculas de un gas están en continuo movimiento, chocando entre sí y contra las paredes del recipiente que lo contiene. A mediados del siglo XIX, el físico austríaco **Ludwig Boltzmann** y físico británico **James Clerk Maxwell** desarrollaron lo que se conoce como la *teoría cinética de los gases*, en la cual se demuestra la equivalencia entre el calor y el movimiento de las moléculas, es decir, el calor refleja el movimiento de las moléculas que conforman la materia.

Ahora podemos ver más fácilmente la diferencia entre calor y temperatura: el calor es la energía total contenida en los movimientos moleculares de una determinada materia, mientras que la temperatura representa la velocidad promedio del movimiento molecular en esa materia.

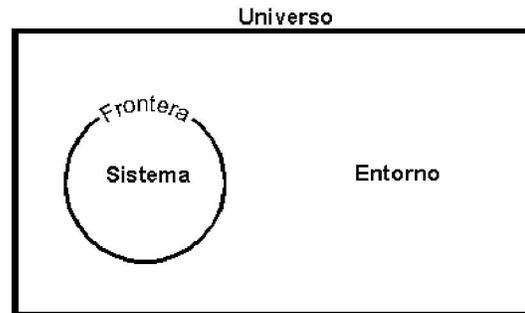
Cuando se estudian las propiedades de las moléculas se evidencia que hay energía relacionada con los enlaces entre los átomos que la componen, y se ha demostrado que cuando las moléculas reaccionan se rompen enlaces y se forman nuevos enlaces, de modo que los nuevos enlaces tienen menos energía que los originales, y el sobrante de energía se disipa como luz y/o calor. La aplicación de las leyes de la termodinámica a las reacciones químicas fue desarrollada por el físico norteamericano **Josiah Willard Gibbs**.

En lo expuesto hasta ahora, en esta visión histórica de la termodinámica, se han mencionado términos como sistema, universo, entorno, trabajo, calor, transformaciones, etc. Corresponde, a continuación, ser más específicos.

CONCEPTOS Y DEFINICIONES FUNDAMENTALES

DEFINICIÓN DE SISTEMA, ENTORNO Y UNIVERSO

Se define **sistema** como cualquier objeto, cualquier cantidad de materia, cualquier región del espacio, seleccionado para estudiarlo y aislarlo (mentalmente) de todo lo demás, lo cual se convierte entonces en el entorno del sistema. En otras palabras, **sistema termodinámico** es un cuerpo, conjunto de cuerpos, parte de un cuerpo o una sustancia que experimenta transformaciones físicas en el proceso de interacción con su entorno que involucran el calor u otras expresiones de la energía.



EL SISTEMA Y SU ENTORNO FORMAN EL UNIVERSO

La envoltura imaginaria que encierra un sistema y lo separa de su **entorno** se llama **frontera** del sistema y puede pensarse que tiene propiedades especiales que sirven para permitir la interacción de un modo específico entre el sistema y su ambiente; o puede aislar al sistema del entorno.

Llamamos **sistema** a la porción del espacio limitado por una superficie real o ficticia, donde se sitúa la materia estudiada. El resto del universo es el **entorno**. La distinción entre sistema y entorno es arbitraria: el sistema es lo que el observador ha escogido para estudiar.

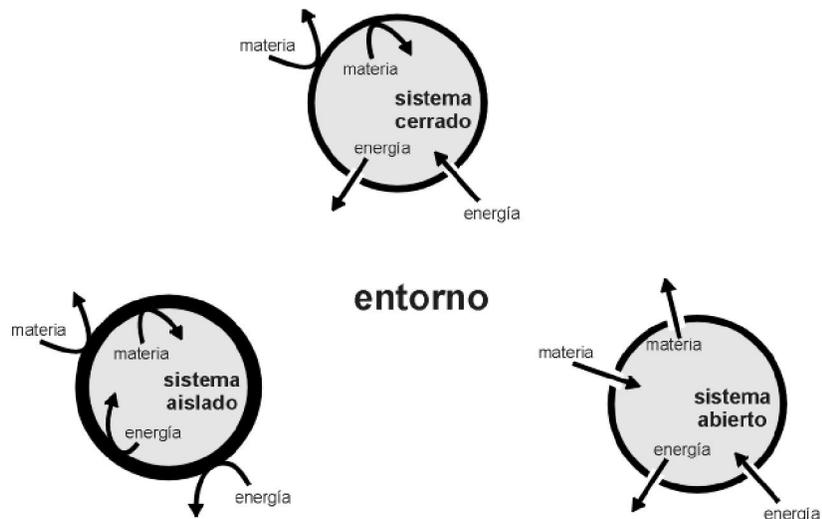
Si la frontera permite la interacción entre el **sistema** y su **entorno**, tal interacción se realiza a través de los canales existentes en la frontera. Los canales pueden ser inespecíficos para interacciones fundamentales tales como el calor o la interacción mecánica o eléctrica, o muy específicos para interacciones de transporte.

SISTEMAS AISLADOS, CERRADOS Y ABIERTOS

Sistema aislado es el sistema que no puede intercambiar materia ni energía con su entorno.

Sistema cerrado es el sistema que sólo puede intercambiar energía con su entorno, pero no materia.

Sistema abierto es el sistema que puede intercambiar materia y energía con su entorno.



TIPOS DE LÍMITES DE LOS SISTEMAS

De acuerdo a las características de las fronteras o límites de los sistemas, se los puede clasificar en:

Adiabáticos, cuando no pueden ser atravesados por el calor.

Diatérmicos, cuando sí permiten la transferencia del calor.

Rígidos, cuando no permiten el cambio de volumen y por lo tanto no habrá trabajo mecánico.

Permeables o semipermeables, cuando a través de las paredes del sistema puede pasar cualquier clase o sólo determinadas sustancias, respectivamente. Los desarrollaremos cuando estudiemos difusión y ósmosis.

PROPIEDADES MICROSCÓPICAS Y MACROSCÓPICAS DE UN SISTEMA

Todo sistema posee una estructura microscópica (moléculas, que a su vez están formadas por átomos, que a su vez están formados por partículas elementales); de modo que uno podría considerar las **características microscópicas**, propias de cada una de las partículas constitutivas del sistema, y las **características macroscópicas** correspondientes al comportamiento estadístico de estas partículas.

SISTEMA TERMODINÁMICO

Un **sistema termodinámico** es un **sistema macroscópico**, es decir, un sistema cuyo detalle de sus características microscópicas (comprendida la posición y la velocidad de las partículas en cada instante) es inaccesible y donde sólo son accesibles sus características estadísticas.

ESTADO DE UN SISTEMA Y SUS TRANSFORMACIONES

La palabra estado representa la totalidad de las propiedades macroscópicas asociadas con un sistema... Cualquier sistema que muestre un conjunto de variables identificables tiene un estado termodinámico, ya sea que esté o no en equilibrio.

CONCEPTO DE TRANSFORMACIÓN: ESTADO INICIAL Y ESTADO FINAL, TRANSFORMACIÓN INFINITESIMAL

Ocurre una transformación en el sistema si, como mínimo, cambia de valor una variable de estado del sistema a lo largo del tiempo. Si el estado inicial es distinto del estado final, la transformación es **abierta**. Si los estados inicial y final son iguales, la transformación es **cerrada**. Si el estado final es muy próximo al estado inicial, la transformación es **infinitesimal**.

Cuando se estudia un proceso termodinámico interesa medir las magnitudes físicas que sufren cambios, por ejemplo el **volumen**, la **presión** y la **temperatura**. Cuando un sistema sufre una transformación, la medida de

estas tres magnitudes físicas (volumen, presión y temperatura) nos marcan un estado termodinámico **inicial** y **final**. Por esto mismo, cuando la variación de ciertas magnitudes cambia el estado de un sistema en interacción con su entorno e involucran intercambio de calor y de trabajo, podemos decir que ha ocurrido un proceso o transformación termodinámica.

Cualquier transformación puede realizarse por muy diversas maneras. El interés de la termodinámica se centra en los estados inicial y final de las transformaciones, *independientemente del camino seguido*. Eso es posible gracias a las **funciones de estado**. Y a las magnitudes físicas que presentan un valor inicial y final, sin atender al “camino” seguido durante el cambio, las llamaremos **variables de estado**. Entonces, *volumen, presión y temperatura son variables de estado*.

TRANSFORMACIONES REVERSIBLES E IRREVERSIBLES

Una transformación es **reversible** si se realiza mediante una sucesión de estados de equilibrio del sistema con su entorno y es posible devolver al sistema y su entorno al estado inicial por el mismo camino. Reversibilidad y equilibrio son, por tanto, equivalentes. Si una transformación no cumple estas condiciones se llama **irreversible**. En la realidad, las transformaciones reversibles no existen sino que son idealizaciones como cuando al estudiar Dinámica se desprecia el rozamiento.

EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

Las propiedades termodinámicas de un sistema vienen dadas por los atributos físicos macroscópicos observables del sistema, mediante la observación directa o mediante algún instrumento de medida.

Un sistema está en **equilibrio termodinámico** cuando no se observa ningún cambio en sus propiedades termodinámicas a lo largo del tiempo.

Un estado de **no equilibrio** es un estado con intercambios netos de masa o energía y sus parámetros característicos dependen en general de la posición y del tiempo.

REVERSIBILIDAD

Un proceso es **reversible** si su dirección puede invertirse en cualquier punto mediante un cambio infinitesimal en las condiciones externas. Para los procesos reversibles es posible basar los cálculos en las propiedades del sistema (con independencia de los del entorno). En los procesos reversibles, el sistema nunca se desplaza más que diferencialmente de su equilibrio interno o de su equilibrio con su entorno.

TIPOS DE PROCESOS TERMODINÁMICOS SEGÚN SUS VARIABLES DE ESTADO

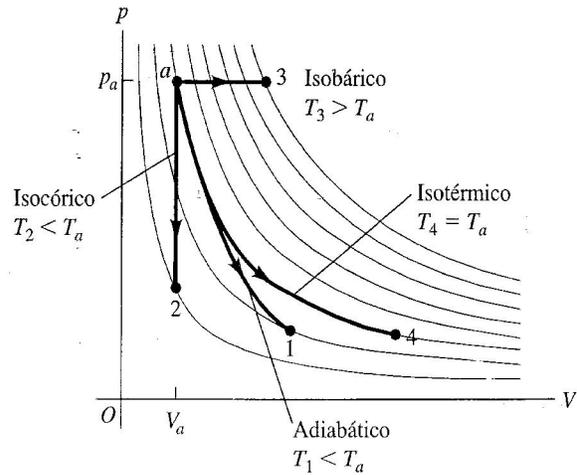
Los procesos termodinámicos suelen estudiarse manteniendo un parámetro constante y luego analizando qué ocurre con el resto de sus variables termodinámicas; en base a este criterio los procesos termodinámicos pueden clasificarse en:

Procesos **isobáricos**: cuando la presión no varía a lo largo de la transformación, es decir, cuando la presión es constante

Procesos **isocóricos**: cuando el límite del sistema es rígido y no permite que el volumen varíe a lo largo de la transformación, es decir, cuando el volumen es constante

Procesos **isotérmicos**: cuando la temperatura no varía a lo largo de la transformación, es decir, cuando la temperatura es constante

Procesos **adiabáticos**: cuando el límite del sistema es una pared adiabática y no permite el intercambio de calor con el entorno.

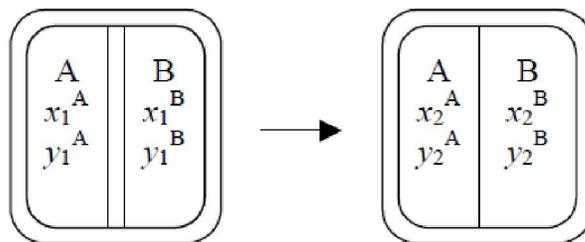


TEMPERATURA Y LA LEY CERO DE LA TERMODINÁMICA

La temperatura es una propiedad esencial en Termodinámica. Su determinación cuantitativa (medida) se realiza con instrumentos llamados termómetros. La Ley Cero de la Termodinámica postula que es posible medir la temperatura, es decir, que la temperatura es una propiedad.

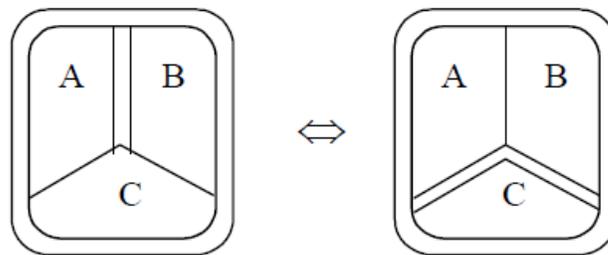
EQUILIBRIO TÉRMICO

La temperatura T es aquella propiedad que determina la capacidad de un sistema para intercambiar calor. Su unidad en el Sistema Internacional (SI) es el **kelvin** (K). Suponemos dos subsistemas A y B cerrados de paredes **adiabáticas**, definidos respectivamente por sus variables de equilibrio $x_1^A, y_1^A, x_1^B, y_1^B$, ambos independientes entre sí. Si se sustituye la pared **adiabática** que los separa por otra **diatérmica** se observa experimentalmente que se rompe el equilibrio existente y cada sistema varía su estado hasta alcanzar estados de un nuevo equilibrio, que llamaremos de **equilibrio térmico**.



LEY CERO DE LA TERMODINÁMICA

Consideramos ahora tres subsistemas A, B y C, separados dos de ellos, A y B, por una pared adiabática, y C separado de A y B por paredes diatérmicas. Se observa experimentalmente que si, en virtud del equilibrio térmico, A-C y B-C están en equilibrio térmico, también lo están A-B, a pesar de no estar separados por una pared diatérmica, lo cual podría comprobarse permutando el tipo de pared entre A-B-C. Esto equivale a decir que la propiedad "equilibrio térmico" es transitiva, es decir:



Si dos sistemas A y B están en equilibrio térmico cada uno de ellos con un tercero C, los sistemas A y B están en equilibrio térmico entre sí. Esto constituye el llamado Principio o Ley Cero de la Termodinámica, por el cual la existencia del equilibrio térmico entre dos sistemas puede verificarse a través de un sistema intermedio llamado termómetro, sin necesidad de que los dos sistemas estén necesariamente en contacto a través de una pared diatérmica

EL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

La primera ley de la termodinámica afirma que la energía total de cualquier sistema aislado se conserva.

Se trata de la generalización de la segunda ley de Newton (conservación del movimiento), mediante el reconocimiento de que el calor Q es una forma de energía y de la energía interna U como una propiedad intrínseca de la materia.

El primer reconocimiento del principio de conservación, por **Leibniz** en 1693, se refería sólo a la suma de la **energía cinética** ($\frac{1}{2}mv^2$) y la **energía potencial** (mgh) de una masa mecánica simple situada en el campo gravitacional terrestre. En la medida en que se consideraron nuevos tipos de sistemas, la forma establecida del principio de conservación fallaba repetidamente, pero en cada caso, fue posible revivirlo mediante la incorporación de un nuevo término matemático: una "nueva clase de energía".

La primera ley de la termodinámica identifica el calor como una forma de energía.

ENERGÍA

La **energía potencial** y la **energía cinética** son dos elementos a considerar, tanto en la mecánica como en la termodinámica. Estas formas de energía se originan por la posición y el movimiento de un sistema en conjunto, y se conocen como la **energía externa del sistema**. Un tema especial a analizar en la termodinámica es la energía interior de la materia, energía asociada con el estado interno de un sistema que se llama **energía interna**. Cuando se especifica un número suficiente de coordenadas termodinámicas, como por ejemplo, temperatura y presión, se determina el estado interno de un sistema y se fija su energía interna.

En general, la energía total, E_T , de un sistema puede descomponerse en energía cinética (E_k), energía potencial (E_p), y energía interna, U , es decir,

$$E_T = E_k + E_p + U$$

donde

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2$$

la energía potencial depende de los campos externos a los que está sometido el sistema y viene dada por una función de la posición, y la energía interna U que considera la energía de las partículas que constituyen el sistema y sus interacciones a corta distancia. En realidad, esta descomposición permite distinguir entre las formas de **energía mecánica** (E_k y E_p) y una forma de **energía termodinámica** (U) que tiene sentido para un sistema estadístico constituido por un gran número de partículas.

El cambio de energía total del sistema puede descomponerse en

$$\Delta E = \Delta E_k + \Delta E_p + \Delta U$$

donde ΔE_k y ΔE_p representan el cambio de su energía externa, cinética y potencial respectivamente, y ΔU representa el cambio de su energía interna, dada por la energía cinética y potencial de las moléculas, átomos y partículas subatómicas que constituyen el sistema.

ENERGÍA INTERNA

La energía interna de un sistema, U , tiene la forma de energía cinética y potencial de las moléculas, átomos y partículas subatómicas que constituyen el sistema, es decir,

$$U = E_{k \text{ interna}} + E_{p \text{ interna}}$$

donde la energía cinética interna es la suma de la energía cinética de todas las partículas del sistema,

$$E_{k \text{ interna}} = \sum_j \frac{1}{2}m_j v_j^2$$

y la energía potencial interna es la suma de la energía potencial debida a la interacción de todas las partículas entre sí,

$$E_{p \text{ interna}} = \sum_i E_{p_i}$$

MEDIDA DE LA ENERGÍA

Sólo las diferencias de energía, en vez de los valores absolutos de energía, tienen significación física, tanto a nivel atómico como en sistemas macroscópicos. Convencionalmente se adopta algún estado particular de un sistema como estado de referencia, la energía del cual se asigna arbitrariamente a cero. La energía de un sistema en cualquier otro estado, relativa a la energía del sistema en el estado de referencia, se llama la **energía termodinámica del sistema** en ese estado y se denota por el símbolo U.

PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Para un sistema cerrado la primera ley de la termodinámica se expresa matemáticamente por medio de:

$$\Delta ET = Q - W$$

donde ΔET es el cambio total de energía del sistema, Q es el calor agregado al sistema y W el trabajo realizado por el sistema.

La primera ley de la termodinámica sólo proporciona la expresión cuantitativa del principio de conservación de la energía. En palabras, expresa que ***el cambio total de energía de un sistema cerrado es igual al calor transferido al sistema, menos el trabajo efectuado por el sistema.***

Si se expande ΔET en la expresión de la primera ley, se obtiene la ecuación

$$\Delta Ek + \Delta Ep + \Delta U = Q - W$$

En el caso frecuente donde las energías potencial y cinética (energía externa) del sistema no cambian, esta ecuación se convierte en:

$$\Delta U = Q - W$$

y todo el intercambio de energía con el entorno sirve para cambiar sólo la energía interna.

FORMAS DE INTERCAMBIO DE ENERGÍA SISTEMA-ENTORNO

Para sistemas cerrados, el intercambio de energía sistema-entorno sólo puede ocurrir en dos formas: **calor** y **trabajo**.

TRABAJO

El trabajo en termodinámica siempre representa un intercambio de energía entre un sistema y su entorno. Cuando un sistema sufre una transformación, este puede provocar cambios en su entorno. Si tales cambios implican el desplazamiento (variación) de las fuerzas que ejerce el entorno sobre el sistema, o más precisamente sobre la frontera entre el sistema y el entorno, entonces ha habido producción de trabajo.

Dependiendo del origen físico de las fuerzas aplicadas al sistema se distinguen diferentes formas de trabajo realizado.

El trabajo tiene dimensiones de energía y representa un intercambio de energía entre el sistema y su entorno. Por convención se considera que el trabajo realizado por el sistema es positivo y el trabajo efectuado sobre el sistema es negativo.

TRABAJO MECÁNICO

El trabajo mecánico ocurre cuando una fuerza que actúa sobre el sistema lo mueve a través de una distancia. Tal como en mecánica este trabajo se define por la ecuación:

$$\Delta W = F\Delta d$$

La convención de signos usual establece que el valor de W es negativo cuando el trabajo se hace sobre el sistema y positivo cuando es hecho por éste.

En termodinámica, a menudo se encuentra trabajo efectuado por una fuerza distribuida sobre un área, por ejemplo, por una presión P que actúa a través de un volumen V , como en el caso de una presión de fluido ejercida sobre un pistón. En esta situación, el trabajo diferencial se expresa más convenientemente como

$$\Delta W = P\Delta V$$

Donde P es la presión externa ejercida sobre el sistema.

El trabajo mecánico se realiza a través del desplazamiento de una masa.

UNIDADES DE TRABAJO

La unidad de trabajo, y por consiguiente la unidad de energía, proviene del producto de fuerza y distancia o de presión y volumen. La unidad SI de trabajo y energía es por lo tanto, el newton-metro, la cual se llama **joule (J)**. Esta es la única unidad de energía internacionalmente reconocida.

CALOR

El calor, al igual que el trabajo, se considera en termodinámica como energía en tránsito a través de la frontera que separa a un sistema de su entorno. Sin embargo, a diferencia del trabajo, la transferencia de calor se origina por una diferencia de temperatura entre el sistema y su entorno y el simple contacto es el único requisito para que el calor sea transferido por conducción. No se considera el calor que se almacena en un sistema. Cuando se le agrega energía en forma de calor a un sistema se almacena como energía cinética y potencial de las partículas microscópicas que lo integran. Las unidades de calor son las de trabajo y energía.

La convención de signos utilizada para una cantidad de calor Q es opuesta a la que se utiliza para el trabajo. El calor añadido a un sistema se da con un número positivo, en tanto que el calor extraído de un sistema se da con un número negativo.

TRANSFORMACIÓN ISOBÁRICA

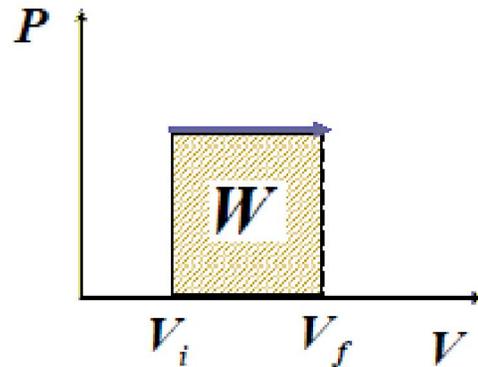
Si $P = \text{cte}$

$$V \propto T$$

$$W = P\Delta V$$

$$\Delta U = Q - W$$

$$\Delta U = Q - P\Delta V$$



TRANSFORMACIÓN ISOCÓRICA

Si $V = \text{cte}$.

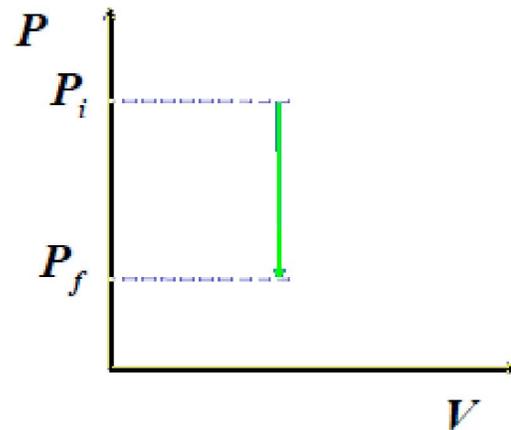
$$P \propto T$$

$$\Delta V = 0; W = 0$$

$$\Delta U = Q_{V=\text{cte}}$$

$$Q_{V=\text{cte}} = m C_e \Delta T$$

$$\Delta U = m C_e \Delta T$$



TRANSFORMACIÓN ISOTÉRMICA

Si $T = \text{cte}$.

$$V \propto 1/P$$

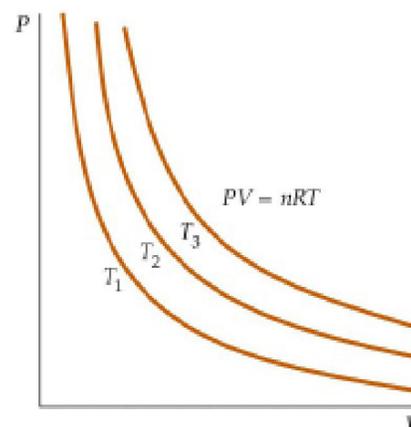
$$\text{Si } T = \text{Cte},$$

$$\Delta U = 0$$

$$Q = W$$

Como V y P varían durante el proceso, el W resulta de la resolución de una *integral*:

$$W = nRT \ln V_f/V_i$$



TRANSFORMACIÓN ADIABÁTICA

Si $Q = 0$

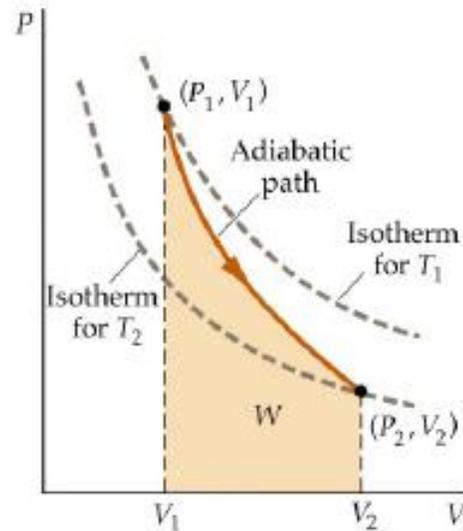
$$\Delta U = -W$$

$$PV^\gamma = \text{Cte.}$$

Donde γ es el índice politrópico del gas.

$$\gamma = C_p / C_v$$

$\gamma = 5/3$ para gas monoatómico y $7/5$ para gas diatómico



EL SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

La energía total no permite caracterizar por completo un sistema macroscópico, puesto que las partículas del sistema pueden estar en diferentes distribuciones de niveles de energía, siendo igual la cantidad de energía total. Es necesaria una magnitud que pueda representar, a nivel macroscópico, el grado de orden existente entre las partículas del sistema.

Ya dijimos que no es posible convertir completamente calor en trabajo, pero sí trabajo en calor. Así pues, mientras, según la primera ley, calor y trabajo son formas equivalentes de intercambio de energía, la segunda ley varía radicalmente su equivalencia, ya que el trabajo puede pasar íntegramente a calor pero el calor no puede transformarse íntegramente en trabajo.

Desde el punto de vista de la primera ley de la termodinámica, los dos procesos (trabajo y calor) son equivalentes. El calor puede transformarse en trabajo, o el trabajo en calor. Esta equivalencia se pierde si consideramos la segunda ley. El trabajo es una forma más "coherente" o de "mayor calidad" de energía que el calor. Siempre podemos transformarlo en calor, pero la inversa no siempre es posible.

ENTROPÍA

La formulación matemática de la segunda ley, debida al físico alemán **Rudolf Julius Emmanuel Clausius**, introduce una nueva función de estado, la **entropía (S)**, definida como:

$$S_B = S_A + \int_A^B \frac{dq_{rev}}{T}$$

donde S_A es el valor (arbitrario) que asignamos a la entropía del estado de referencia A, T es la temperatura absoluta y dq_{rev} es el calor intercambiado en un proceso irreversible ideal, es decir, reversible.

Existe una propiedad llamada entropía (S), la cual es una propiedad intrínseca de un sistema, funcionalmente relacionada con las coordenadas mensurables que caracterizan el sistema. Para un proceso reversible, los cambios en esta propiedad están dados por:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Es una relación muy importante y útil que puede escribirse de muchas maneras equivalentes, como por ejemplo (utilizando la primera ley de la termodinámica):

$$TdS = \delta Q = dU - \delta W$$

Si el único parámetro externo de relieve es el volumen V del sistema, entonces el trabajo realizado sobre el mismo es $\delta W = -pdW$ si su presión media es p. En este caso se reduce a

$$TdS = dU + pdW$$

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

El cambio de entropía de cualquier sistema y su ambiente considerados como un todo, es positivo y se aproxima a cero para cualquier proceso que se aproxime a la reversibilidad... Todos los procesos naturales dan por resultado un incremento de la entropía total. La expresión matemática de la segunda ley es simplemente:

$$\Delta S_{total} \geq 0$$

La segunda ley afirma que en un sistema aislado el paso desde un estado A a un estado B sólo es posible si $S_B \geq S_A$ y que es imposible en sentido contrario. En el caso que $S_B = S_A$ es posible pasar tanto de A a B como de B a A, y el proceso se denomina reversible.

INTERPRETACIÓN FÍSICA DE LA ENTROPÍA Y DEL SEGUNDO PRINCIPIO

Para la termodinámica la entropía es uno de los parámetros extensivos del conjunto, junto con la energía, el volumen, el número de moles y el momento magnético. Puesto que cada una de estas últimas cantidades tiene una clara interpretación física, resultaría extraño realmente si la entropía únicamente estuviese exenta de una interpretación física.

Ludwig Eduard Boltzmann introdujo la definición de entropía de un sistema como la medida de su nivel de desorden. La evaluación del grado de desorden de las partículas de un sistema puede hacerse referido a distintas variables, como por ejemplo, respecto a los niveles de energía, respecto a la posición del espacio, respecto al impulso, etc.

Así, la significación física de la entropía, S , del estado de un sistema es la medida de la degeneración de este estado, es decir, del número de configuraciones diferentes a escala microscópica correspondientes a este estado a escala macroscópica, y por tanto, del desorden del estado del sistema.

La entropía (S) es una medida cuantitativa del desorden.

Todo sistema, en un estado dado, no cesa de cambiar, a escala microscópica, de una a otra configuración correspondiente a su estado, y este conjunto de configuraciones es el que permite definir el estado del sistema. Por lo tanto, es necesario un intervalo de tiempo Δt , no infinitamente pequeño para poder determinar el estado del sistema, es decir, las complejiones a las que puede acceder. En consecuencia no es posible hablar del valor instantáneo de la entropía, puesto que, por su propia naturaleza, requiere de un intervalo de tiempo para determinarla.

Cuando:

ΔS es igual a 0 ($\Delta S = 0$), el proceso es reversible y el sistema se encuentra en estado de equilibrio.

ΔS es mayor que 0 ($\Delta S > 0$), el proceso es espontáneo.

ΔS es menor que 0 ($\Delta S < 0$), el proceso es improbable.

ENTALPÍA

Anteriormente, formalizamos la expresión matemática del primer Principio, a través de la ecuación:

$$\Delta U = Q - W$$

A partir de ella, despejando Q, obtenemos la expresión:

$$Q = \Delta U + W$$

Esta expresión que nos permite calcular el calor que se transfiere en un proceso termodinámico, define a una nueva magnitud termodinámica que se denomina **entalpía** y cuyo símbolo es **H**, tal que:

$$H_2 - H_1 = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$

La **entalpía** (H) es una magnitud termodinámica, que como tal, es una **función de estado**, por lo cual su valor sólo depende del estado del sistema y su variación (ΔH) dependerá del estado inicial y el final del sistema.

Para calcular el **cambio entálpico** en un proceso termodinámico usaremos la ecuación:

$$\Delta H = \Delta U + W$$

Y dado que: $W = P\Delta V$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Esta última expresión, nos permite calcular el cambio de entalpía en un proceso termodinámico a presión (P) constante.

TRABAJO ÚTIL

Se define trabajo útil (W_{util}) a todo trabajo diferente del de expansión o compresión, por ejemplo el trabajo del paso de solutos de un lado a otro de una membrana, y se calcula como la diferencia entre el trabajo total (W_{total}) menos el de expansión ($W_{\text{expansión}}$) a presión constante.

$$W_{\text{util}} = W_{\text{total}} - W_{\text{expansión}} = W - P\Delta V$$

Sigamos la deducción que viene:

$$\text{Ya definimos el cambio entálpico } \Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

Ahora reemplacemos a ΔU por la expresión que conocemos: $\Delta U = Q - W$

Entonces

$$\Delta H = Q - (W_{\text{util}} + P \Delta V)$$

Por lo tanto

$$\Delta H = Q - W_{\text{util}}$$

Esta nueva expresión del cambio entálpico, tiene aplicación en los casos en que el sistema realiza un trabajo útil donde se exceptúa al trabajo de expansión $P \Delta V$

Así mismo, cuando un sistema realiza un trabajo de expansión, $P \cdot \Delta V$ a presión constante y no realiza un trabajo útil ($W_{\text{util}} = 0$), el cambio entálpico resultará igual a:

$$\Delta H = Q$$

Es decir, cuando un sistema realiza una transformación a presión constante, no realiza trabajo útil y en ese caso, el cambio de entalpía es igual al calor que se transfiere durante la transformación.

Una aplicación interesante del concepto de entalpía es en la Termoquímica, donde, para una reacción química, el cambio de entalpía es igual al calor transferido, si en el proceso, el único trabajo es de expansión a presión y temperatura constantes. Aunque estas condiciones parecen muy estrictas, sin embargo, son las condiciones en que ocurren la mayor parte de las reacciones químicas en recipientes abiertos, a presión atmosférica y a cierta temperatura.

Así el cambio entálpico asociado a una reacción química, da cuenta de la energía calórica que se absorbe o se desprende de la reacción.

El **calor de reacción** es la cantidad de calor que se absorbe o se desprende cuando ocurre una reacción química, o para decirlo más técnicamente, el calor que se absorbe o se desprende al reaccionar varias sustancias en las cantidades estequiométricas que figuran en la reacción y a la temperatura constante especificada.

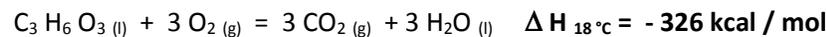
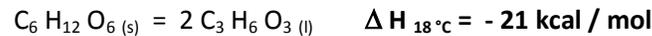
La entalpía es una función de estado y como tal, sólo depende de los estados inicial y final del sistema. Se consignó que $\Delta H = Q$ y se aplica a las reacciones químicas del metabolismo ya que los sistemas biológicos se encuentran en reposo, no se están comprimiendo ni expandiendo. Por ello, el cambio de entalpía puede utilizarse en la valoración energética de alimentos.

Se aplica en estos casos la **Ley de Hess** la cual expresa: En una transformación química a presión constante y a una temperatura determinada y sin trabajo útil, la cantidad de calor absorbida o desprendida de las sustancias reactivas y productos, depende de sus estados inicial y final y no depende de los pasos intermedios de la transformación.

Por ejemplo: la oxidación completa de un mol de glucosa, tiene un cambio entálpico a 18 °C de -673 kcal/mol , según la ecuación siguiente:



Si medimos los cambios entálpicos de la combustión de un mol de glucosa en dos pasos, nos dará la misma cifra. Esto es, midiendo el ΔH de la transformación de glucosa en ácido láctico y la de ácido láctico en dióxido de carbono más agua, la suma nos dará la misma cifra anterior:



La variación de entalpía total es:

$$\Delta H_{\text{total}} = 2 \cdot (- 326 \text{ kcal / mol}) + (- 21 \text{ kcal / mol}) = - 673 \text{ kcal / mol}$$

Comprobamos así, que la ΔH sólo depende del estado inicial y final del sistema de reacción y no del camino de la reacción.

///

ENERGÍA LIBRE

En los sistemas biológicos, es de interés la energía interna que le es "útil" al sistema. Esta magnitud se denomina **energía libre de Gibbs (G)**, llamada así en honor al químico norteamericano **Josiah Willard Gibbs**; y su medición tiene sentido como función de estado, es decir, que interesa el cambio o variación de G (ΔG) y no su valor absoluto.

La ecuación de Gibbs, nos permite integrar a la energía libre, las magnitudes termodinámicas más importantes que hemos visto hasta aquí.

La ecuación de Gibbs expresa:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Se puede enunciar:

La variación de energía útil de un sistema en una transformación es igual a la variación en su contenido calórico o entálpico menos el producto de la temperatura absoluta por el cambio de entropía.

Si un proceso termodinámico ocurre a temperatura y presión constantes, podemos expresar la ecuación de Gibbs, del modo que sigue:

$$\Delta G = \Delta U + P \Delta V - T \Delta S$$

Esta última expresión es muy versátil para su aplicación en procesos que ocurren en seres vivos y en experimentos de laboratorio.

Analicemos un proceso reversible a presión y temperatura constantes y cómo aplicaríamos esta ecuación.

Sigamos la deducción:

$$\text{De la expresión } \Delta S = Q / T \Rightarrow Q = T \cdot \Delta S$$

$$\text{De la expresión } \Delta U = Q - W \Rightarrow Q = \Delta U + W$$

$$\text{Deducimos: } T \cdot \Delta S = \Delta U + W$$

$$\text{Siendo un proceso reversible, } \Delta S = 0 \Rightarrow \Delta U + W = 0 \Rightarrow \Delta U = -W$$

En la expresión $\Delta G = \Delta U + P \Delta V - T \Delta S$ podemos reemplazar:

$$\Delta G = -W + P \Delta V - T \Delta S$$

Si recordamos que un W útil resulta de la diferencia entre el W total y el W de expansión:

$$W_{\text{útil}} = W_{\text{total}} - W_{\text{expansión}} = W_{\text{total}} - P \Delta V$$

$$\text{Por lo tanto: } \Delta G = -W + P \cdot \Delta V - T \cdot \Delta S$$

$$\begin{array}{ccc} \underbrace{\hspace{2cm}} & \underbrace{\hspace{2cm}} & \\ = -W_u & = 0 & \end{array}$$

La expresión final es:

$$\Delta G = -W_{\text{útil}}$$

A partir de esta expresión podemos concluir: Cuando en un sistema ocurre una transformación termodinámica reversible a presión y temperatura constantes, la variación de energía libre (ΔG) es igual al trabajo útil reversible cambiado de signo ($-W_{\text{útil}}$).

$$\Delta G = -W_u$$

Si el sistema sólo realiza un trabajo de expansión, como la $W_{\text{útil}} = 0$, en ese caso, el cambio de energía libre es nulo (ΔG)

$$\Delta G = 0$$

Este análisis nos es muy útil en cuanto a su aplicación a los sistemas biológicos, ya que las transformaciones que ocurren en ellos, por lo general, ocurren a temperatura y presión constantes y esto hace posible “predecir” en qué dirección tendrá lugar la transformación.

Esto se debe a una comprobación experimental de **Josiah W. Gibbs** que lo llevó a afirmar: **En condiciones de presión y temperatura constantes, todos los sistemas que sufren transformaciones, ocurren de manera tal que la energía libre tiende a reducirse a un mínimo.**

Así por ejemplo, una reacción metabólica que ocurre a presión y temperatura constantes en un sistema biológico, interesa el cambio de energía libre (ΔG) entre los reactivos y los productos. En esta aplicación, el cambio de energía libre se expresará:

$$\Delta G = G_{\text{productos}} - G_{\text{reactivos}}$$

Podemos generalizar aún más esta **ley de Gibbs** y expresar:

Cuando la transformación de un sistema cursa a temperatura y presión constantes, si ocurre :

Con $\Delta G < 0$ (negativa), es un proceso espontáneo en la dirección de la disminución de G.

Con $\Delta G > 0$ (positiva), es un proceso que no puede ocurrir espontáneamente.

Con $\Delta G = 0$ (nula), el sistema está en equilibrio.

Es importante re-significar el concepto del término “libre”, puesto que energía libre significa energía “útil o disponible para realizar un trabajo”. Luego, si un proceso ocurre con gasto de energía libre ($\Delta G < 0$ o negativo) esto garantiza que el proceso es espontáneo a la temperatura dada.

Experimentalmente, se han podido medir valores de energía libre bajo ciertas condiciones, llamadas estándares (G_0) ; si se trata de un gas a temperatura ambiente, se mide su G_0 a 1 atmósfera de presión. Si es una sustancia líquida debe encontrarse al estado puro. Si es una disolución, su concentración debe ser 1 molar y si se trata de un elemento químico, debe estar en su forma alotrópica más abundante a 25 °C y a 1 atmósfera de presión.

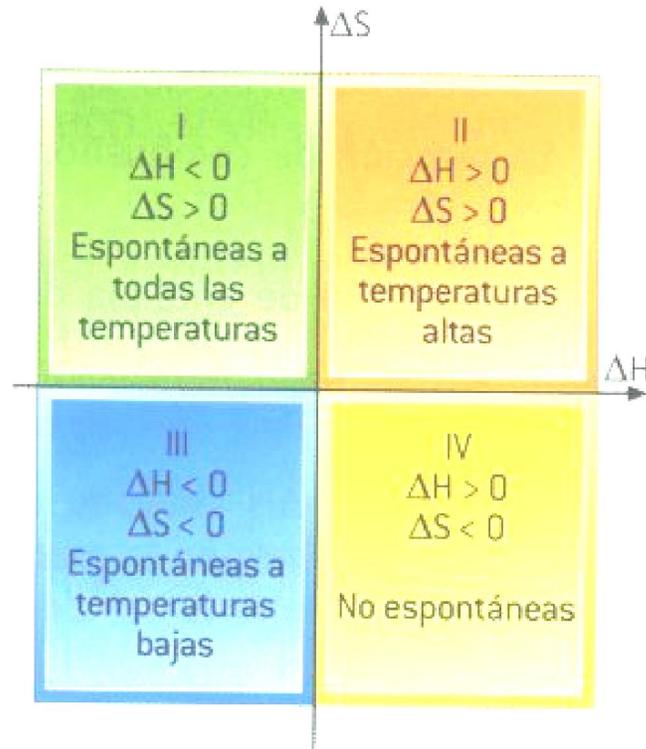
Cuando la energía libre es útil permite predecir cuándo un proceso es espontáneo ($\Delta G < 0$) Pero a la vez, para predecir el signo de ΔG , hay que conocer los valores y signos de ΔH y de ΔS .

$$\Delta G = \Delta H - (T \cdot \Delta S)$$

Situaciones posibles:

si ΔH es (+)	y ΔS es (+)	ΔG será (-) a altas T°
si ΔH es (+)	y ΔS es (-)	ΔG será (+)
si ΔH es (-)	y ΔS es (+)	ΔG será (-)
si ΔH es (-)	y ΔS es (-)	ΔG será (-) a bajas T°

- $\Delta G < 0$ proceso espontáneo en el sentido directo
- $\Delta G = 0$ estado de equilibrio (p.e. cambios de fase)
- $\Delta G > 0$ proceso espontáneo en el sentido inverso



Veamos las cuatro posibilidades:

Cuando ΔH y ΔS son positivos (proceso endotérmico y con aumento del desorden), ΔG será **negativo** solamente cuando el término $T \cdot \Delta S > 0$. Esta condición se cumple a altas temperaturas.

Cuando ΔH es positivo y ΔS es negativo, o sea que el proceso es endotérmico y con tendencia a aumentar el orden, entonces, ΔG será siempre **positivo a cualquier temperatura**.

Si ΔH es negativo (proceso exotérmico) y ΔS es positivo (aumenta el desorden molecular) , entonces ΔG será negativo independientemente de la temperatura.

Si ΔH es negativo (proceso exotérmico) y ΔS es negativo (disminuye el desorden molecular) , entonces ΔG será negativo sólo cuando el término $T \cdot \Delta S$ sea de menor magnitud que ΔH . Esta condición se cumple a baja temperaturas.

Otra aplicación importante de la ecuación de Gibbs es en los **cambios de fase**. Así cuando el sistema está a la temperatura de la transición de fase (por ejemplo en el Punto de fusión o en el Punto de ebullición) el sistema está en **equilibrio**, por lo que la ecuación de Gibbs se expresa:

$$\Delta G = 0$$

$$0 = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

LEY DE VAN'T HOFF

La Ley de van't Hoff establece que el soluto componente de una solución se comporta como si fuera un gas.

De acuerdo con la teoría cinética de los gases, las moléculas del soluto están distribuidas en el volumen de la solución que las contiene y se desplazan como moléculas de un gas. Su energía cinética aumenta con la temperatura y la presión osmótica depende de esa energía y del volumen, como ocurre también con los gases. El enunciado de la ley establece que: *“la presión osmótica de una solución, su temperatura y el número de moles de soluto están ligados por la misma relación que existe entre análogas magnitudes en el caso de un gas”*.

La relación se estableció como sigue:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Reemplazando los términos anteriores y ahora aplicándolo a las soluciones, tenemos que:

$$\pi V (\text{de la solución}) = n \cdot R \cdot T$$

Introduciendo algunas modificaciones en la ecuación anterior y haciéndola útil en la práctica se tiene que:

$$\pi = n/V \cdot R \cdot T$$

Y ya que: (n/V) es igual a concentración (C) (expresado en moles soluto /litro solución) queda entonces la siguiente ecuación:

$$\pi = C \cdot R \cdot T$$

ENERGÍA LIBRE Y PROCESOS BIOLÓGICOS

Los procesos biológicos ocurren sobre la base de reacciones químicas, a partir de las cuales y por transformaciones de la energía en sus diferentes tipos, redundan en un efecto que puede ser químico, mecánico y eléctrico.

La variación de la energía libre (ΔG) de las reacciones biológicas conocidas es afectada por la temperatura, la presión y la concentración inicial de reactivo y productos.

El cálculo de la ΔG se puede hacer en estos casos aplicando la siguiente expresión:

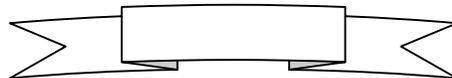
$$\Delta G = G_0 + R \cdot T \cdot \ln (\text{productos/reactivos})$$

siendo R la constante de los gases, cuyo valor es 1, 987 cal / (K . mol) u 8, 31 J / (K . mol)

Esta ecuación encuentra aplicaciones interesantes en el campo de las reacciones metabólicas.

Los procesos que ocurren con ΔG negativo, se denominan **exergónicos**. Es decir, que cursan con una “pérdida” de energía libre entre el estado inicial y final y el proceso será espontáneo en la dirección planteada.

Contrariamente, si un proceso ocurre con ΔG positivo, significa que al final, la energía libre aumentó. A este proceso se le denomina **endergónico**.



Bibliografía

- ABBOTT, M.M., VANNESS, H.C., (1991): *Termodinámica*. 2a. ed. México: McGraw-Hill.
- CALLEN, H.B., (1985): *Thermodynamics*. New York: Wiley & Sons.
- REIF, F., (1983): *Berkeley physics course - volumen 5*. Barcelona: Reverté.
- THELLIER, M., RIPOLL, C., (1992): *Bases Thermodynamiques de la Biologie Cellulaire*. Paris: Masson.
- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté,1993.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, PrenticeHall, 1995.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill
- SEARS, M. y col. *Física Universitaria*. Tomos 1 y 2. 1.999. Pearson.
- PARISI, M. *Temas de Biofísica*. 2001. Mc Garw Hill.
- FRUMENTO, A. *Biofísica*. 3ª edición. 1995. Mosby-Doyna Libros.
- DVORKIN, M.A.; CARDINALI, D.P. *Best & Taylor Bases Fisiológicas de la Práctica Médica*. 13ª edición en español. 2003. Ed. Médica Panamericana.
- LODYSH, H y col *Biología Celular y Molecular*. 4ª edición. 2002. Ed. Médica Panamericana.
- HEWITT, R. *Física Conceptual*. 2000. Pearson.
- GETTYS, E. *Física Clásica y Moderna*. 1.991. Mc Graw Hill.
- SERWAY. *Física*. Tomos 1 y 2. 1998. Mc Graw Hill.
- BARROW, G. M. *Química Física*. Tomo 1. 3ª edición. 1975. Ed. Reverté