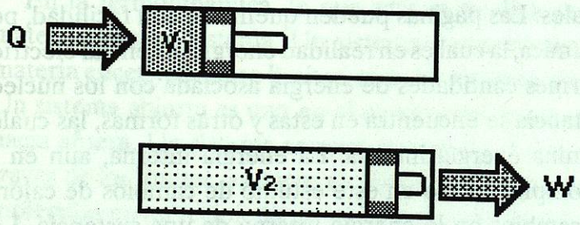
tanto incrementar su energía interna y 2) hacer que el gas se expanda levantando el pistón y permitiendo que el gas realice trabajo sobre el pistón.

Fig. 5.



Al añadir calor al gas del recipiente, el gas puede ganar energía interna y realizar trabajo al expandir su volumen contra la fuerza externa que ejerce el pistón.

Si examinamos cualquier otro sistema, veremos que la adición de calor al sistema produce una situación similar. Concluimos entonces que, para un sistema,

$$\begin{pmatrix}\textit{Calor añadido}\\ \textit{al sistema}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\textit{aumento de la energía}\\ \textit{interna de l sistema}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\textit{trabajo externo}\\ \textit{realizado por sistema}\end{pmatrix}$$

Este enunciado se conoce como primera ley de la Termodinámica. En forma de ecuación,

$$Q = \Delta U + W \qquad (10)$$

Observemos que la primera ley de la Termodinámica es un enunciado de la ley de la conservación de la energía que incluye la energía interna.

Hay que tener cuidado con los signos al usar la primera ley de la Termodinámica. La cantidad Q siempre es el calor que fluye al sistema; Q será negativa si fluye calor del sistema. La cantidad ΔU es el incremento en la energía interna del sistema y W es el trabajo efectuado por el sistema. Si el gas de la figura 1 levanta el pistón, el gas efectúa un trabajo externo y W es positivo. Si el pistón es empujado hacia abajo por una fuerza externa, W será negativo porque el gas realiza un trabajo negativo. Para comprender esta última afirmación, recordemos que trabajo = fuerza x desplazamiento x cos θ, donde θ es el ángulo entre el vector de fuerza y el vector de desplazamiento. En la figura 5, la fuerza hacia la derecha que el gas ejerce sobre el pistón es igual a **F** (si suponemos que el pistón se empuja con velocidad constante). Cuando el pistón se desplaza una distancia Δx, el trabajo realizado por el gas es

$$W = F\,\Delta x \cos 180° = -F\,\Delta x$$

por lo tanto, al comprimir un gas, el trabajo que realiza es negativo.

Ya vimos que el calor y el trabajo dependen de la forma en que cambia el estado del gas. Para usar la primera ley de la termodinámica es necesario investigar la manera de calcular Q y W para diversos procesos.

La primera ley se puede aplicar a varios procesos para un sistema cerrado de un gas ideal en el que una de las variables termodinámicas se conserva constante. Estos procesos tienen nombres que empiezan con *iso* (del griego *isos*, que significa "igual").

Proceso isobárico. Un proceso a presión constante se llama proceso isobárico. En la figura 6, se ilustra un proceso isobárico para un gas ideal. En un diagrama P-V, un proceso isobárico sigue una trayectoria a lo largo de una línea horizontal que se llama isobara. Cuando se agrega calor al gas en el cilindro, la relación V/T debe permanecer constante (PV = NkT, de modo que V/T = Nk/P = una constante cuando P es constante). El gas calentado se expande y hay un incremento en su volumen. La temperatura también debe aumentar, lo cual significa que la energía interna del gas se incrementa. (Recordemos que la teoría cinética dice que la energía interna de un gas es directamente proporcional a su temperatura absoluta).

El trabajo es hecho por el gas al expanderse, mover el pistón, y

$$W = F\,\Delta x$$

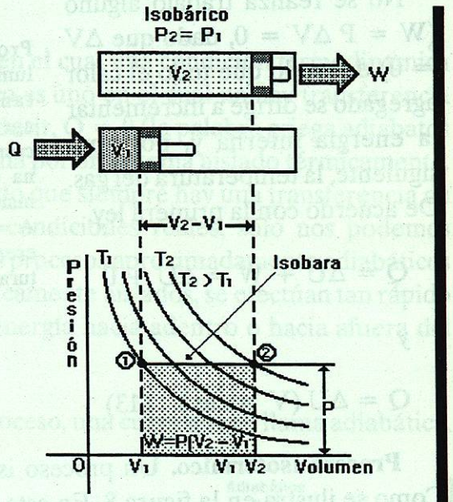
En términos de la presión ($P = \frac{F}{A}$), la fuerza se puede escribir F = PA, en donde A es el área del pistón. Entonces,

$$W = PA\Delta x$$

Pero $A\Delta x$ es simplemente el cambio en el volumen del gas, $A\Delta x = \Delta V = V_2 - V_1$. Así,

$$W = P\,\Delta V = P(V_2 - V_1) \qquad (P = \text{cte.})\ (11)$$

Fig. 6.



Proceso isobárico (Presión constante). El valor agregado al gas pasa a la energía interna que se incrementa y va a realizar un trabajo (el gas en expansión mueve al pistón): $Q = W + \Delta U$. El trabajo es igual al área bajo la trayectoria del proceso (Aquí del estado 1 al estado 2) sobre el diagrama P-V.

En la figura 6, podemos ver que $P\Delta V$ es el área bajo la isobara en el diagrama de P - V. Para un proceso no isobárico (uno en el cual la presión no cambia), el trabajo también es igual al área bajo la línea que muestra la trayectoria del proceso. De esta forma, el trabajo depende de la trayectoria del proceso, así como de los estados inicial y final (habrá diferentes áreas bajo diferentes trayectorias).

Por otro lado, dado que la energía interna de una cantidad de un gas ideal depende sólo de su temperatura (absoluta), un cambio en su energía interna es independiente de la trayectoria del proceso, y depende sólo de los estados inicial y final, o de la temperatura de estos estados ($\Delta U = U_2 - U_1 \propto T_2 - T_1$).

Como V_2 es mayor que V_1 para un gas en expansión, el trabajo es realizado por el sistema (+W). En términos de la primera ley, entonces

$$Q = \Delta U + W = \Delta U + P\Delta V \qquad (12)$$

Esto significa que, el calor agregado al sistema se dirige tanto a incrementar la energía interna (+ΔU, dado que ΔU = Q - W, que es mayor que cero) como al trabajo hecho por el sistema. Si el proceso se invirtiera y el gas fuera comprimido por una fuerza externa que realiza un trabajo sobre el sistema, todas las cantidades serían negativas. El calor saldría fuera del sistema (- Q) y la energía interna, o la temperatura del gas decrecería (- ΔU).

Proceso isocórico. Un proceso isocórico es un proceso con volumen constante, de ahí que también se le denomine isovolumétrico. Como se ilustra en la figura 7, la trayectoria del proceso en un diagrama P-V sigue una línea vertical llamada comúnmente isocora.

No se realiza trabajo alguno (W = P ΔV = 0, dado que ΔV = 0) de modo que todo el calor agregado se dirige a incrementar la energía interna y, por consiguiente, la temperatura del gas. De acuerdo con la primera ley,

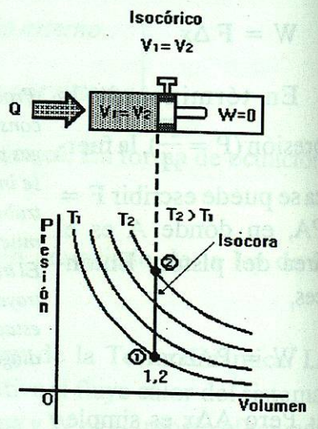
$$Q = \Delta U + W = \Delta U + 0$$

y

$$Q = \Delta U \ (V = cte.) \qquad (13)$$

Fig. 7.

Proceso Isócoro. (Isovolumétrico, volumen constante. Todo el calor agregado al gas va a incrementar la energía interna cuando el volumen se mantiene constante: A = ΔU. Esto causa un incremento en la temperatura.



Proceso isotérmico. Un proceso isotérmico es un proceso con temperatura constante. Como se ilustra en la figura 8. En este caso, la trayectoria del proceso sigue una isoterma, o una línea de temperatura constante. Dado que P = (NkT)/V = (constante)/ V para un proceso isotérmico, una isoterma es un hipérbola en un diagrama P-V (la forma general de la ecuación de la hipérbola es $y = a/x$).

Al ir del estado 1 al estado 2 en la figura 8, se agrega calor al sistema y tanto la presión como el volumen cambian a fin de conservar constante la temperatura (la presión decrece y el volumen se incrementa). El trabajo realizado por el sistema en expansión (+W) es de nuevo igual al área bajo la trayectoria del proceso.

Para un proceso isotérmico, la energía interna del gas ideal permanece constante (ΔU = 0), dado que la temperatura es constante. De acuerdo con la primera ley,

$$Q = \Delta U + W = 0 + W$$

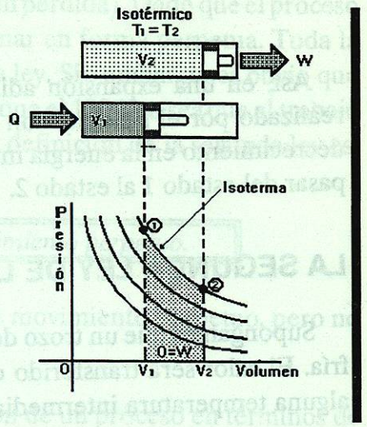
y

$$Q = W \ (T = cte.) \qquad (14)$$

Así, para un gas ideal, un proceso isotérmico es uno en el cual la energía calorífica se convierte en trabajo mecánico (o viceversa para la trayectoria inversa).

Fig. 8.

Proceso Isotérmico (Temperatura constante). Todo el calor que se agrega al gas pasa hacia adentro como trabajo (el gas en expansión mueve el pistón): Q = W. El trabajo es igual al área bajo la trayectoria del proceso en el diagrama P-V.

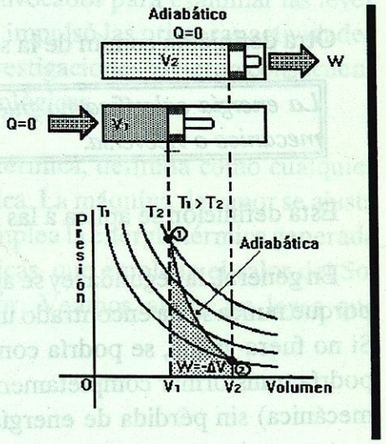


Proceso adiabático. Hay un tipo más de proceso en el cual una condición termodinámica permanece constante, figura 9. Un proceso adiabático es uno en el cual no hay transferencia de calor hacia adentro ni hacia afuera del sistema; es decir, Q = 0 (la palabra griega adiabatos significa "impasable"). La condición Q = 0 es satisfecha por un sistema aislado térmicamente. Desde luego, ésta es una situación ideal o teórica, dado que siempre hay una transferencia de calor en los procesos de sistemas reales. Bajo las condiciones reales, sólo nos podemos aproximar a los procesos adiabáticos. Por ejemplo, los procesos aproximadamente adiabáticos pueden tener lugar en los sistemas que no estén térmicamente aislados, se efectúan tan rápido que no dejan tiempo para que se transfiera mucha energía hacia adentro o hacia afuera del sistema.

A medida que el sistema sigue la trayectoria del proceso, una curva que se llama adiabática, las tres coordenadas termodinámicas cambian. Por ejemplo, supongamos una cantidad de gas ideal que se comprime en un cilindro de pistón aislado térmicamente. Si el pistón se libera súbitamente, el gas se podría expandir (es decir, podrían cambiar P y V). Se realizaría un trabajo a expensas de la energía interna del gas, de modo que su temperatura cambiaría. De acuerdo con la primera ley,

Fig. 9.

Proceso adiabático (no hay trasferencia de calor). En un proceso adiabático no se agrega ni se extrae calor del sistema: Q = 0. El trabajo se hace a expensas de la energía interna: W = - ΔU. La presión, el volumen y la temperatura cambian en el proceso.



$$Q = 0 = \Delta U + W$$

y

$$W = -\Delta U \quad \text{(expansión adiabática)} \quad (15)$$

Así, en una expansión adiabática, el trabajo (área bajo la trayectoria del proceso) es realizado por el sistema, con un decrecimiento correspondiente en su energía interna. El decrecimiento en la energía interna es evidenciada por una disminución en la temperatura al pasar del estado 1 al estado 2.

LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Supongamos que un trozo de metal calentado se coloca en un recipiente aislado y con agua fría. El calor será transferido del metal al agua y los dos llegarán a un equilibrio térmico a alguna temperatura intermedia. Para un sistema térmicamente aislado, la energía total permanece constante, de acuerdo con la primera ley de la termodinámica. ¿Podría haber un proceso inverso en el cual el calor fuera transferido del agua fría al metal caliente? Sabemos que esto no podría pasar en forma natural. Pero si así fuera, la energía total del sistema permanecería constante y la transferencia de energía no violaría la primera ley.

Es claro que, debe haber otro principio no expresado en la primera ley de la termodinámica, que especifica la dirección en la cual puede efectuarse un proceso. Este principio está dentro de la segunda ley de la termodinámica, que dice que ciertos procesos no tienen lugar, o que hasta ahora nunca se han observado, aun cuando sean consistentes con la primera ley.

Existen muchas definiciones equivalentes de la segunda ley, que pueden expresarse de formas diferentes de acuerdo con su aplicación. Una de éstas, que es aplicable a la situación anterior, es

El calor no fluye espontáneamente de un cuerpo frío a un cuerpo más caliente.

Otra definición común de la segunda ley es ésta:

La energía calorífica no puede ser transformada completamente en trabajo mecánico o viceversa.

Esta definición se aplica a las máquinas de calor que se explicarán más adelante.

En general, la segunda ley se aplica a todas las formas de energía. Se considera que es cierta porque nunca se ha encontrado una excepción a ella (al menos en la forma de esta definición). Si no fuera válida, se podría construir una máquina de movimiento perpetuo. Tal máquina podría transformar completamente el calor de un depósito en trabajo y movimiento (energía mecánica) sin pérdida de energía. La energía mecánica se podría transformar de nuevo en

calor y utilizarse para volver a calentar el depósito (de nuevo sin pérdida). Dado que el proceso se podría repetir indefinidamente, la máquina podría funcionar en forma perpetua. Toda la energía sería eficaz, por lo que no estaría violando la primera ley. Sin embargo, es obvio que las máquinas verdaderas siempre tienen una eficiencia menor que el 100%, o sea que el trabajo producido siempre es menor que la energía consumida. Otra definición de la segunda ley es, por lo tanto:

Es imposible construir una máquina de operación de movimiento perpetuo.

Se han hecho muchos intentos para construir máquinas de movimiento perpetuo, pero no se ha tenido ningún éxito.

Es conveniente tener alguna forma de expresar la dirección de un proceso en términos de las propiedades termodinámicas de un sistema. Una propiedad tal es la temperatura. Al analizar un proceso conductivo de transferencia de calor, necesitamos conocer las temperaturas del sistema y el ambiente que lo rodea. El conocimiento de la diferencia de temperaturas nos permite establecer la dirección en la cual la transferencia de calor se efectuará espontáneamente hacia adentro o hacia afuera(indicada por +Q o -Q, respectivamente).

MÁQUINAS DE CALOR.

El desarrollo de la termodinámica comenzó en la época de la Revolución Industrial. Fue entonces cuando la invención de la máquina de vapor inició un cambio monumental en nuestra civilización. Las primeras máquinas de vapor eran dispositivos primitivos que operaban con poca eficiencia, así que los científicos de la época fueron convocados para examinar las leyes físicas que regían a estas máquinas. Este llamado fue lo que impulsó las primeras actividades en el campo de la termodinámica y los resultados de estas investigaciones tuvieron consecuencias perdurables que aún influyen en las ciencias físicas y biológicas.

Una máquina de vapor es un ejemplo de una máquina térmica, definida como cualquier dispositivo que convierte energía térmica en energía mecánica. La máquina de vapor se ajusta a esta descripción, lo mismo que el motor de gasolina, que emplea la energía térmica generada por la combustión de la gasolina. Otras máquinas más exóticas, que emplean el calor del Sol o de reactores nucleares, también son máquinas de calor. Veamos ahora las leyes que obedecen estas máquinas.