

Además mostró como las partículas de gas moviéndose al azar al chocar con las paredes del recipiente, producían pequeños esfuerzos microscópicos que al unirse se manifiestan como una presión sobre las paredes del mismo.

Y esta presión aumentaba al comprimirse el gas debido a que las interacciones aumentaban por unidad de área al incrementarse la densidad y al dejar que se expandiera ocurre lo contrario.

Por otro lado al aumentar la temperatura del gas, las moléculas se mueven más rápido, ejerciendo una mayor interacción en los choques sobre las paredes del recipiente, traduciéndose en un incremento de presión y al disminuir la temperatura las moléculas se mueven más lento, ocasionando una disminución en la presión.

Maxwell halló una ecuación que encontraba toda una gama de velocidades que deberían tener las moléculas gaseosas a una temperatura dada. Algunas se movían más rápido y otras lento pero la mayoría tendrían una velocidad intermedia. Es decir, de entre todas las velocidades de las moléculas había una que era máximamente probable a una temperatura específica, se dió cuenta que al variar la temperatura variaba esta velocidad más probable en la misma proporción, lo anterior es aplicable tanto a sólidos como líquidos y gases ya que en los sólidos y en los líquidos la velocidad de las moléculas se comportaban como marca la ecuación de Maxwell.

Concluyendo, "La temperatura se puede interpretar como una medida de la energía cinética media de las moléculas.

La transferencia de calor tiene una explicación según la Teoría Cinética y esta ocurre como el resultado del movimiento de las moléculas. Al poner en contacto un cuerpo caliente con uno frío, las moléculas del cuerpo caliente con movimiento más rápido chocaban con las del objeto frío que se movían más lentamente, como consecuencia de ello, las moléculas rápidas perdían velocidad y las lentas se aceleraban, con lo cual fluía calor del cuerpo caliente al frío.

TERMODINÁMICA

El estudio del calor y su transformación en energía mecánica se denomina termodinámica (término que proviene del griego y significa "movimiento de calor"). La ciencia de la termodinámica fue desarrollada a principios del siglo pasado, antes de que se comprendiera la teoría atómica y molecular de la materia. Mientras que en los puntos anteriores el calor se describió en términos del comportamiento microscópico de átomos y moléculas agitadas, en este punto se hace referencia sólo a nociones macroscópicas - tales como trabajo mecánico, presión y temperatura - y a sus funciones en transformaciones de energía. La termodinámica es una ciencia teórica muy poderosa que pasa por alto los detalles moleculares del sistema en

conjunto. Su fundamento es la conservación de la energía, y el hecho de que el calor fluye de lo caliente a lo frío y no en sentido contrario.

En la termodinámica, lo que más se analiza es el comportamiento de una muestra de materia llamada sistema. Un sistema (termodinámico u otro) es una cantidad definida de materia encerrada entre límites, reales o imaginarios. Un sistema puede ser abierto o cerrado. Un sistema abierto es uno en el que la masa puede ser transferida hacia adentro o expulsada hacia afuera. Un sistema cerrado es uno en el que no puede haber transferencia de masa a través de los límites, es decir, un sistema con masa constante. Un sistema típico puede ser las moléculas en un recipiente lleno de gas o en una solución, o incluso un sistema más complejo, como las moléculas de una liga elástica. Es necesario especificar muy bien este sistema para que el análisis termodinámico tenga sentido; sólo así se podrá describirlo sin ambigüedades.

Para describir un sistema se usan cantidades aplicables ya sea al sistema global o a una porción bien definida del mismo. Las cantidades medibles típicas de un sistema son la presión, la temperatura y el volumen. En la termodinámica se usan también cantidades como la energía interna, el calor, el trabajo y una cantidad que se llama entropía que aquí no alcanzaremos a estudiar. Estas cantidades pueden cambiar al variar la condición del sistema. Es importante saber cuáles son las cantidades responsables de representar la condición exacta del sistema.

Cuando un recipiente con n moles de un gas ideal llega al equilibrio, el gas tiene temperatura, presión y volumen definidos. Si se conocen dos de las tres cantidades, T , P y V , es posible calcular la tercera con base en la ley de los gases ideales y por consiguiente también se conoce. Esta situación, en la cual el gas (el sistema) tiene valores específicos de T , P y V , se denomina estado termodinámico del sistema y su estado será el mismo cada vez que el gas regrese a los mismos valores de T , P y V . Aunque es probable que las moléculas individuales del sistema estén haciendo algo distinto cuando el sistema llega a un estado, el sistema en conjunto tiene las mismas propiedades desde el punto de vista macroscópico.

Puesto de otra manera, ciertas propiedades medibles de un sistema siempre serán las mismas cuando el sistema esté en un estado termodinámico determinado. Las variables que describen estas propiedades se conocen como variables de estado. Por ejemplo, P , V y T son las variables de estado de un sistema que consiste en un gas. Sin importar cómo llegue el gas a un estado de equilibrio, dicho estado se caracteriza por los mismos valores de estas variables de estado.

Otra cantidad importante que se usa para caracterizar un sistema es su energía interna:

La energía interna (U) de un sistema es la suma de todas las energías cinéticas y potenciales que poseen sus átomos o moléculas.

Sabemos que hay una cantidad enorme de energía encerrada en todos los materiales; este folleto por ejemplo. Las páginas de este folleto se componen de moléculas que están en movimiento constante. Tienen energía cinética. Debido a interacciones con moléculas cercanas, también tienen energías potenciales. Las páginas pueden quemarse con facilidad, por lo que se sabe que almacenan energía química, la cual es en realidad energía potencial eléctrica a nivel molecular. Se sabe que hay enormes cantidades de energía asociada con los núcleos atómicos. La energía dentro de una sustancia se encuentra en estas y otras formas, las cuales cuando se consideran juntas, se denomina energía interna. La energía interna, aun en la sustancia más simple, puede ser muy compleja. Pero en este estudio de cambios de calor y flujo de calor, sólo vamos a tratar los cambios en la energía interna de una sustancia. Los cambios en temperatura indicarán cambios en energía interna.

La energía interna es un ejemplo de una propiedad física llamada función de estado, y es una propiedad física que puede definirse por completo en términos de las variables de estado. De este enunciado se desprende que el valor de una función de estado, como la energía interna, no depende de los procesos con los cuales un sistema llegó a un estado en particular.

A diferencia de la energía interna, el calor y el trabajo no son funciones de estado porque las cantidades de calor añadido o trabajo aplicado a un sistema para cambiar su estado en cierta cantidad sí dependen del proceso empleado. Por ejemplo, no tiene sentido preguntar cuánto calor contiene un sistema, pues los sistemas no "contienen" calor ni trabajo. Estos conceptos representan procesos de transferencia de energía de o hacia el sistema. El calor representa una transferencia de energía térmica que puede cambiar la energía interna del sistema. Sin embargo, esta transferencia es sólo una forma de cambiar la energía interna; el trabajo mecánico aplicado al sistema, como la fricción o la compresión, sería otra.

PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Las primeras personas que trabajaron en el campo de la termodinámica desarrollaron la idea de que la energía se conserva. Se convencieron de que el calor es una forma de energía y por ello debe tenerse en cuenta al considerar las ganancias y pérdidas de energía. De esta manera llegaron a una relación fundamental entre el calor, el trabajo y la energía interna. Veamos cuál es esta relación.

Un sistema en un estado determinado tiene cierta cantidad de energía interna. Veamos que le sucede al sistema cuando fluye a él cierta cantidad de calor. Esta energía adicional puede usarse de dos maneras: 1) puede ocasionar un aumento en la energía interna del sistema o 2) puede suministrar al sistema la energía que requiere para realizar un trabajo W sobre su entorno. Por ejemplo, nuestro sistema puede ser el gas en el cilindro de la figura 1. La adición de calor a este sistema puede ocasionar dos cambios 1) elevar la temperatura del gas y por lo

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.

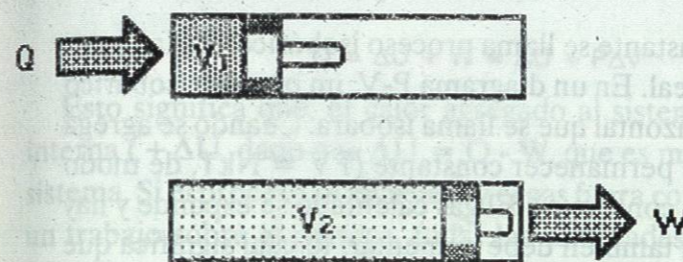


Fig. 5.

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,

$$\left(\begin{array}{c} \text{Calor añadido} \\ \text{al sistema} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{aumento de la energía} \\ \text{interna de l sistema} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{trabajo externo} \\ \text{realizado por sistema} \end{array} \right)$$

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

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

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 \times desplazamiento \times $\cos \theta$, 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

$$W = F \Delta x \cos 180^\circ = -F \Delta x$$

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 expandirse, 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,

$$W = PA\Delta x$$

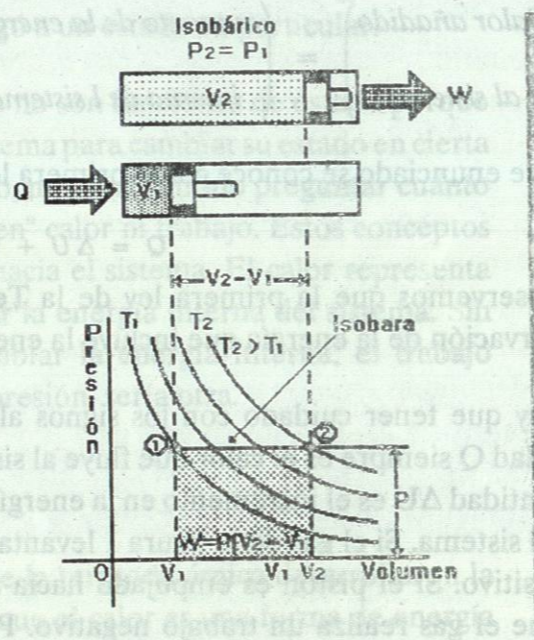
Pero $A\Delta x$ es simplemente el cambio en el volumen del gas, $A\Delta x = \Delta V = V_2 - V_1$. Así,

$$W = P\Delta V = P(V_2 - V_1)$$

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 ($\Delta U = U_2 - U_1 \propto T_2 - T_1$).

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.

$$(P = \text{cte.}) \quad (11)$$

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

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

Esto significa que, el calor agregado al sistema se dirige tanto a incrementar la energía interna ($+\Delta U$, dado que $\Delta U = Q - W$, 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 ($-\Delta U$).

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 ($W = P\Delta V = 0$, dado que $\Delta V = 0$) 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,

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

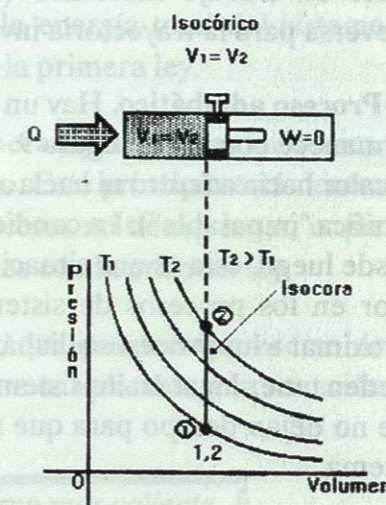
y

$$Q = \Delta U (V = \text{cte.}) \quad (13)$$

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 $P = (NkT)/V = (\text{constante})/V$ para un proceso isotérmico, una isoterma es una 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.

Fig. 7.



Proceso Isocoro. (Isovolumétrico, volumen constante). Todo el calor agregado al gas va a incrementar la energía interna cuando el volumen se mantiene constante: $A = \Delta U$. Esto causa un incremento en la temperatura.

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

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

$$Q = W \quad (T = \text{cte.}) \quad (14)$$

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).

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. 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.

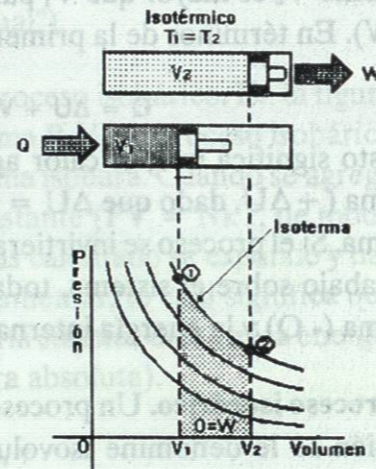
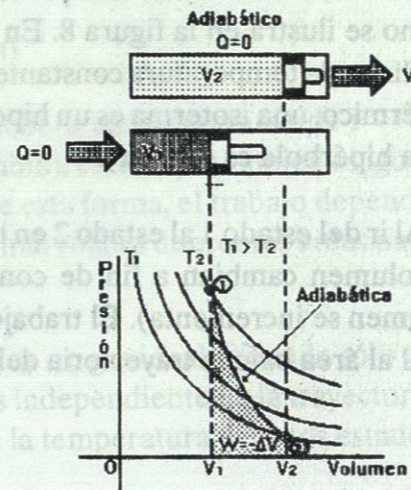


Fig. 9.

Proceso adiabático (no hay transferencia 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: $W = -\Delta U$. La presión, el volumen y la temperatura cambian en el proceso.



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

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

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