

# TERMODINÁMICA

La **termodinámica** es la rama de la física que describe los estados de equilibrio termodinámico a nivel macroscópico. El *Diccionario de la lengua española* de la Real Academia Española, por su parte, define a la termodinámica como la rama de la física encargada del estudio de la interacción entre el calor y otras manifestaciones de la energía.<sup>4</sup> Constituye una teoría fenomenológica, a partir de razonamientos deductivos, que estudia sistemas reales, sin modelizar y sigue un método experimental.<sup>5</sup> Los estados de equilibrio se estudian y definen por medio de *magnitudes extensivas* tales como la energía interna, la entropía, el volumen o la composición molar del sistema,<sup>6</sup> 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 tratarse por medio de la termodinámica.

La termodinámica ofrece un aparato formal aplicable únicamente a **estados de equilibrio**,<sup>8</sup> definidos como aquel estado hacia «el que todo sistema tiende a evolucionar y caracterizado porque en el mismo todas las propiedades del sistema quedan determinadas por factores intrínsecos y no por influencias externas previamente aplicadas». Tales estados terminales de equilibrio son, por definición, independientes del tiempo, y todo el aparato formal de la termodinámica –todas las leyes y variables termodinámicas– se definen de tal modo que podría decirse que un sistema está en equilibrio si sus propiedades pueden describirse consistentemente empleando la teoría termodinámica.<sup>6</sup> Los estados de equilibrio son necesariamente coherentes con los contornos del sistema y las restricciones a las que esté sometido. Por medio de los cambios producidos en estas restricciones (esto es, al retirar limitaciones tales como impedir la expansión del volumen del sistema, impedir el flujo de calor, etc.), el sistema tenderá a evolucionar de un estado de equilibrio a otro;<sup>9</sup> comparando ambos estados de equilibrio, la termodinámica permite estudiar los procesos de intercambio de masa y energía térmica entre sistemas térmicos diferentes.

Como ciencia fenomenológica, la termodinámica no se ocupa de ofrecer una interpretación física de sus magnitudes. La primera de ellas, la energía interna, se acepta como una manifestación macroscópica de las leyes de conservación de la energía a nivel microscópico, que permite caracterizar el estado energético del sistema macroscópico.<sup>10</sup> El punto de partida para la mayor parte de las consideraciones termodinámicas son los que postulan que la energía puede ser intercambiada entre sistemas en forma de calor o trabajo, y que solo puede hacerse de una determinada manera. También se introduce una magnitud llamada entropía,<sup>11</sup> que se define como aquella función extensiva de la energía interna, el volumen y la composición molar que toma valores máximos en equilibrio: el principio de maximización de la entropía define el sentido en el que el sistema evoluciona de un estado de equilibrio a otro.<sup>12</sup> Es la mecánica estadística, íntimamente relacionada con la termodinámica, la que ofrece una interpretación física de ambas magnitudes: la energía interna se identifica con la suma de las energías individuales de los átomos y moléculas del sistema, y la entropía mide el grado de orden y el estado dinámico de los sistemas, y tiene una conexión muy fuerte con la teoría de información.<sup>13</sup> En la termodinámica se estudian y clasifican las interacciones entre diversos sistemas, lo que lleva a definir conceptos como sistema

termodinámico y su contorno. Un sistema termodinámico se caracteriza por sus propiedades, relacionadas entre sí mediante las ecuaciones de estado. Estas se pueden combinar para expresar la energía interna y los potenciales termodinámicos, útiles para determinar las condiciones de equilibrio entre sistemas y los procesos espontáneos.

Con estas herramientas, la termodinámica describe cómo los sistemas reaccionan a los cambios en su entorno. Esto se puede aplicar a una amplia variedad de ramas de la ciencia y de la ingeniería, tales como motores, cambios de fase, reacciones químicas, fenómenos de transporte, e incluso agujeros negros.

La historia de la termodinámica como disciplina científica se considera generalmente que comienza con Otto von Guericke quien, en 1650, construyó y diseñó la primera bomba de vacío y demostró las propiedades del vacío usando sus hemisferios de Magdeburgo. Guericke fue impulsado a hacer el vacío con el fin de refutar la suposición de Aristóteles que "la naturaleza aborrece el vacío". Poco después de Guericke, el físico y el químico Robert Boyle estudió y mejoró los diseños de Guericke y en 1656, en coordinación con el científico Robert Hooke, construyó una bomba de aire. Con esta bomba, Boyle y Hooke observaron una correlación entre la presión, temperatura y volumen. Con el tiempo, se formularon la ley de Boyle, indicando que para un gas a temperatura constante, la presión y el volumen son inversamente proporcionales y otras leyes de los gases.

En 1679, un asociado de Boyle, Denis Papin basándose en estos conceptos, construyó un digestor de vapor, que era un recipiente cerrado con una tapa de cierre hermético en el que el vapor confinado alcanzaba una alta presión, aumentando el punto de ebullición y acortando el tiempo de cocción de los alimentos.

En 1697, el ingeniero Thomas Savery, a partir de los diseños de Papin, construyó el primer motor térmico, seguido por Thomas Newcomen en 1712. Aunque estos primeros motores eran toscos y poco eficientes, atrajeron la atención de los científicos más destacados de la época.

En 1733, Bernoulli usó métodos estadísticos, junto con la mecánica clásica, para extraer resultados de la hidrodinámica, iniciando la mecánica estadística.

En 1781 los conceptos de capacidad calorífica y calor latente, fueron desarrollados por el profesor Joseph Black de la Universidad de Glasgow, donde James Watt trabajó como fabricante de instrumentos. Watt consultó con Black en las pruebas de la máquina de vapor, pero fue Watt quien concibió la idea del condensador externo, aumentando grandemente la eficiencia de la máquina de vapor.

En 1783, Antoine Lavoisier propone la teoría del calórico.

En 1798 Benjamin Thompson, conde de Rumford, demostró la conversión del trabajo mecánico en calor.

Sobre la base de todo este trabajo previo, Sadi Carnot, el "padre de la termodinámica", publicó en 1824 *Reflexiones sobre la energía motriz del fuego*, un discurso sobre la eficiencia térmica, la energía, la energía motriz y el motor. El documento describe las relaciones básicas energéticas entre

la máquina de Carnot, el ciclo de Carnot y energía motriz, marcando el inicio de la termodinámica como ciencia moderna.

El primer libro de texto sobre termodinámica fue escrito en 1859 por William Rankine, quien originalmente se formó como físico y profesor de ingeniería civil y mecánica en la Universidad de Glasgow. La primera y segunda leyes de la termodinámica surgieron simultáneamente en la década de 1850, principalmente por las obras de Germain Henri Hess, William Rankine, Rudolf Clausius, James Prescott Joule y William Thomson (Lord Kelvin).

Los fundamentos de la termodinámica estadística se establecieron por los físicos como James Clerk Maxwell, Ludwig Boltzmann, Max Planck, Rudolf Clausius, Johannes van der Waals y Josiah Willard Gibbs.

Desde 1873 hasta el 76, el físico matemático estadounidense Josiah Willard Gibbs publicó una serie de tres artículos, siendo la más famosa *Sobre el equilibrio de las sustancias heterogéneas*. Gibbs demostró cómo los procesos termodinámicos, incluyendo reacciones químicas, se podrían analizar gráficamente. Mediante el estudio de la energía, la entropía, potencial químico, la temperatura y la presión del sistema termodinámico, se puede determinar si un proceso se produce espontáneamente. La termodinámica química y la fisicoquímica fueron desarrolladas además por Walther Nernst, Pierre Duhem, Gilbert N. Lewis, Jacobus Henricus van 't Hoff, y Théophile de Donder, entre otros, aplicando los métodos matemáticos de Gibbs.

También fueron de importancia para la termodinámica los desarrollos en termometría y manometría.

### **Principio cero de la termodinámica**

Este principio o ley cero, establece que existe una determinada propiedad denominada temperatura empírica  $\theta$ , que es común para todos los estados de equilibrio termodinámico que se encuentren en equilibrio mutuo con uno dado.

En palabras simples: «Si se pone un objeto con cierta temperatura en contacto con otro a una temperatura distinta, ambos intercambian calor hasta que sus temperaturas se igualan».

Tiene una gran importancia experimental «pues permite construir instrumentos que midan la temperatura de un sistema» pero no resulta tan importante en el marco teórico de la termodinámica.

El equilibrio termodinámico de un sistema se define como la condición del mismo en el cual las variables empíricas usadas para definir o dar a conocer un estado del sistema (presión, volumen, campo eléctrico, polarización, magnetización, tensión lineal, tensión superficial, coordenadas en el plano  $x, y$ ) no son dependientes del tiempo. El tiempo es un parámetro cinético, asociado a nivel microscópico; el cual a su vez está dentro de la físico química y no es parámetro debido a que a la termodinámica solo le interesa trabajar con un tiempo inicial y otro final. A dichas variables empíricas (experimentales) de un sistema se las conoce como coordenadas térmicas y dinámicas del sistema.

Este principio fundamental, aún siendo ampliamente aceptado, no fue formulado formalmente hasta después de haberse enunciado las otras tres leyes. De ahí que recibiese el nombre de principio cero.

Resumidamente: Si dos sistemas están por separado en equilibrio con un tercero, entonces también deben estar en equilibrio entre ellos.

Si tres o más sistemas están en contacto térmico y todos juntos en equilibrio, entonces cualquier par está en equilibrio por separado.

## **Primer principio de la termodinámica**

También conocida como principio de conservación de la energía para la termodinámica, establece que si se realiza trabajo sobre un sistema o bien este 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 Nicolas Léonard Sadi Carnot en 1824, en su obra *Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego y sobre las máquinas adecuadas para desarrollar esta potencia*, en la que expuso los dos primeros principios de la termodinámica. Esta obra fue incomprendida por los científicos de su época, y más tarde fue utilizada por Rudolf Clausius y Lord Kelvin para formular, de una manera matemática, las bases de la termodinámica.

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

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

Donde U es la energía interna del sistema (aislado), Q es la cantidad de calor aportado al sistema y W es el trabajo realizado por el sistema.

Esta última expresión es igual de frecuente encontrarla en la forma  $\Delta U = Q + W$ . Ambas expresiones, aparentemente contradictorias, son correctas y su diferencia está en que se aplique el convenio de signos IUPAC o el Tradicional (véase criterio de signos termodinámico).

## **Segundo principio de la termodinámica**

Este principio marca 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, una mancha de tinta dispersada en el agua no puede volver a concentrarse en un pequeño volumen). El sentido de evolución de los procesos reales es único ya que son irreversibles. Este hecho viene caracterizado por el aumento de una magnitud física, S, la entropía del sistema termodinámico, con el llamado principio de aumento de entropía, que es una forma de enunciar el segundo principio de la termodinámica. También establece, en algunos casos, la imposibilidad de convertir completamente toda la energía de un tipo a otro sin pérdidas. De esta forma, el segundo principio impone restricciones para las transferencias de energía que hipotéticamente pudieran llevarse a cabo

teniendo en cuenta solo el primer principio. Esta ley apoya todo su contenido aceptando la existencia de una magnitud física llamada entropía, de tal manera 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 de mayor temperatura hacia los de menor temperatura, hasta lograr un equilibrio térmico.

La aplicación más conocida es la de las máquinas térmicas, que obtienen trabajo mecánico mediante aporte de calor de una fuente o foco caliente, para ceder parte de este calor a la fuente o foco o sumidero frío. La diferencia entre los dos calores tiene su equivalente en el trabajo mecánico obtenido.

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

### **Tercer principio de la termodinámica**

Artículo principal: *Tercer principio de la termodinámica*

Algunas fuentes se refieren incorrectamente al postulado de Nernst como "La tercera de las leyes de la termodinámica". Es importante reconocer que no es una noción exigida por la termodinámica clásica por lo que resulta inapropiado tratarlo de «ley», siendo incluso inconsistente con la mecánica estadística clásica y necesitando el establecimiento previo de la estadística cuántica para ser valorado adecuadamente. La mayor parte de la termodinámica no requiere la utilización de este postulado.<sup>14</sup> El postulado de Nernst, llamado así por ser 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.

Es importante remarcar que los principios de la termodinámica son válidos siempre para los sistemas macroscópicos, pero inaplicables a nivel microscópico. La idea del demonio de Maxwell ayuda a comprender los límites de la segunda ley de la termodinámica jugando con las propiedades microscópicas de las partículas que componen un gas.

### **Sistema**

Se puede definir un **sistema** como un conjunto de materia, que está limitado por unas paredes, reales o imaginarias, impuestas por el observador. Si en el sistema no entra ni sale materia, se dice que se trata de un **sistema cerrado**, o **sistema aislado** si no hay intercambio de materia y energía, dependiendo del caso. En la naturaleza, encontrar un sistema estrictamente aislado es, por lo que sabemos, imposible, pero podemos hacer aproximaciones. Un sistema del que sale y/o entra materia, recibe el nombre de **abierto**.