

TERMODINÁMICA

Si queremos estudiar los cambios de energía dentro de sistemas con un gran número de moléculas (como, por ejemplo, un vaso con agua o una determinada masa de algún gas), es imposible determinar las posiciones y velocidades de todas las moléculas para poder calcular las energías cinéticas y potenciales de cada una de ellas. La termodinámica nos permite calcular las variaciones de energía del sistema que estudiamos sin importarnos el comportamiento microscópico de las moléculas, sino conociendo solamente las variables termodinámicas macroscópicas; como la presión, el volumen y la temperatura, propiedades en promedio del sistema.

En las secciones anteriores vimos que los cuerpos tienen la capacidad de absorber o liberar calor, como el calor no es otra cosa que transmisión de energía, cuando un cuerpo transmite calor, éste gana o pierde energía. La energía que pierde un cuerpo si libera calor (o gana cuando absorbe calor) no es ni energía potencial, ni energía cinética del conjunto como vimos en el capítulo de mecánica. Esa energía que gana o pierde un cuerpo sale o se reparte entre “las moléculas”. A estas energías involucradas en la transmisión del calor se la denomina “*energía interna*” del cuerpo o el sistema que estamos estudiando.

En esta sección veremos que la energía interna de un cuerpo puede variar no sólo por transmisión del calor, también podemos realizar un trabajo sobre el cuerpo (o éste realizar un trabajo) modificando su energía interna, y calcularemos en casos sencillos cuánto varía.

PRIMER PRINCIPIO

Energía interna, calor y trabajo

En el capítulo de mecánica hablamos de la energía cinética y potencial de un cuerpo, éstas son fácilmente observables pues dependen de la velocidad y la posición (altura) del cuerpo con respecto a la tierra. Hay dos energías análogas pero en lugar de depender de la velocidad y posición del cuerpo en su conjunto, dependen de la velocidad y posición de “las moléculas” que constituyen el cuerpo, es como si estas energías estuvieran dentro del cuerpo por eso se las denomina “*energía interna*” (que designaremos con la letra U).

Sabemos que cuando un cuerpo absorbe calor, el cuerpo esta ganando energía. Este aumento de energía se reparte entre las moléculas produciendo que se muevan más rápidamente, es decir que las moléculas tengan en promedio mayor energía cinética y por lo tanto mayor temperatura el cuerpo; o bien utiliza esa energía para romper en parte las fuerzas entre las moléculas (y pasar, por ejemplo, del estado sólido al líquido).

Hablemos un poco de cada una de estas energías. Ya comentamos acerca de la energía cinética de las moléculas; en cualquier sistema las moléculas no están quietas, se trasladan rotan e incluso vibran los átomos dentro de cada molécula, y ya sabemos que una medida del promedio de esa energía cinética es la temperatura. Las moléculas además tienen una energía potencial que depende de la distancia de separación entre ellas; cuando una sustancia pasa del estado sólido al líquido (o del líquido al gaseoso), las fuerzas entre las moléculas disminuyen, aumentando la distancia entre moléculas y decimos que aumenta la energía potencial de las mismas, tuvimos que entregarle energía para separarlas (análogamente al caso de un cuerpo que esta cada vez más lejos de la tierra, éste aumenta su energía potencial gravitatoria).

En resumen las moléculas además de su energía cinética, tienen una energía potencial que aumenta a medida que disminuye la fuerza entre moléculas. A la suma de las energías cinética y potencial de las moléculas se la llama energía interna del cuerpo.

Esta energía no podemos medirla directamente, es decir, calcular cuánta energía interna tiene un cuerpo. Lo que si conocemos es que la temperatura es una medida de la energía cinética media de las moléculas, mientras que el caso de energía potencial es más difícil ya que depende de un montón de factores como el estado de la sustancia, el tipo y la geometría de las moléculas, etc.

Pero podemos calcular fácilmente *en cuanto varía la energía interna de un cuerpo (ΔU)*. Si un cuerpo absorbe calor aumenta su energía interna en la misma cantidad (o disminuye cuando libera). Es decir que si un cuerpo absorbe 100cal de calor su variación de energía interna también es de 100cal (o -100cal si libero 100cal de calor).

Además, la energía interna puede variar si el cuerpo realiza o recibe un *trabajo*. Por ejemplo si tenemos una pelota que rueda sobre una superficie rugosa cuando la tocamos observamos que aumento su temperatura, por lo tanto la pelota aumenta su energía interna. ¿De donde sale esta energía si el cuerpo no absorbió calor? Al rodar la pelota sobre el piso rugoso hay una fuerza de rozamiento que realiza un trabajo sobre la pelota, este trabajo hace aumentar la velocidad de las moléculas de la pelota en contacto con el piso y por lo tanto aumentar su temperatura. Otros ejemplos comunes de transformación de trabajo en energía interna son cuando nos frotamos las manos, o cuando con un inflador de bicicleta al realizar trabajo comprimiendo el aire en su interior el inflador se calienta.

¡Cuidado! No todos los trabajos hacen variar la energía interna de un cuerpo, por ejemplo si una persona levanta un objeto con la mano (el cuerpo recibe un trabajo y la persona lo realiza), el trabajo recibido por el cuerpo no hace aumentar su energía interna, sino que aumenta la energía potencial de todo el cuerpo; Pero si estudiamos que sucede con la persona el trabajo que realiza

ésta hace disminuir su energía interna (se producen reacciones químicas dentro del organismo que liberan energía), mientras que no se modifica la energía cinética ni la potencial de la persona.

Ahora estamos en condiciones de enunciar “*La primera ley (o primer principio) de la termodinámica*”, que no es otra cosa que la ley de conservación de la energía para sistemas termodinámicos, es decir sistemas donde están involucradas transferencias de energía en forma de calor y trabajo. En el caso general de un sistema que intercambia calor y trabajo con el medio, entonces la variación de energía del sistema es el calor absorbido (energía ganada en forma de calor) más el trabajo que recibe (energía ganada en forma de trabajo).

Si queremos plantear matemáticamente este principio necesitamos una convención de signos; para el calor absorbido o liberado por el sistema tomamos la misma convención de signos del capítulo anterior, positivo si el sistema absorbe calor y negativo si libera. Para el trabajo mecánico la convención de signos utilizada comúnmente es: positivo si el sistema realiza trabajo sobre el medio, y negativo si el sistema recibe trabajo del medio. Con esta convención si $Q > 0$ (el sistema absorbe calor) contribuye a un aumento en la energía del sistema, y si $L > 0$ (el sistema realiza trabajo) contribuye a una disminución en la energía interna, al realizar trabajo pierde energía.

$$\Delta U = Q - L \quad \left\{ \begin{array}{l} Q \text{ absorbido por el sistema} \Rightarrow Q > 0 \\ Q \text{ liberado por el sistema} \Rightarrow Q < 0 \\ L \text{ realizado por el sistema} \Rightarrow L > 0 \\ L \text{ recibido por el sistema} \Rightarrow L < 0 \end{array} \right.$$

Ejemplo:

Supongamos que un sistema absorbe 200 calorías del medio (lo caliente), y realiza un trabajo de 150 calorías al medio, por ejemplo se expande levantando un peso. ¿Cuánto es la variación de energía interna del sistema?

De acuerdo a la convención de signos utilizada $Q > 0$ y $L > 0$, por lo tanto de la primera ley:

$$\Delta U = Q - L = 200 \text{ cal} - 150 \text{ cal} = 50 \text{ cal}$$

Es decir el sistema recibe energía en forma de calor (200 calorías), y entrega (150 cal.) en forma de trabajo, dando el balance neto una ganancia de 50 cal.

El descubrimiento de la primera ley se atribuye, entre otros, a dos médicos alemanes Hermann Von Helmholtz y Julius Mayer. Un hecho que llevo a

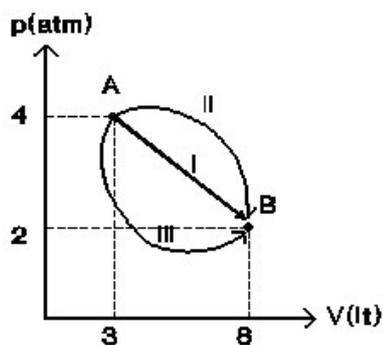
Mayer a confirmar que el calor y el trabajo eran dos manifestaciones de la energía interna fue cuando en 1840 se embarco en un barco hacia Java. Mientras sangraba enfermos en el trópico observo que la sangre era de un rojo mucho más brillante que la de las venas de los enfermos de Alemania. El color rojo de la sangre se debe al oxígeno que no entra en la combustión del cuerpo, en un ambiente cálido como se libera menos calor, se necesita menos combustión interna que en un ambiente frío y por lo tanto la cantidad de oxígeno en la sangre es mayor (la energía interna es mayor); la conclusión a la que llego Mayer es que la combustión interna debía equilibrarse con la pérdida de calor hacia el medio y el trabajo realizado por el cuerpo.

Ahora discutamos cualitativamente otro ejemplo de aplicación del primer principio: Supongamos que tenemos un libro que dejamos caer desde una cierta altura h sobre el piso, si despreciamos el rozamiento con el aire mientras cae actúa solamente la fuerza peso que realiza trabajo sobre el libro, pero esta fuerza no hace variar la energía interna del libro, transforma la energía potencial de todo el libro en energía cinética. Ahora ¿Qué sucede cuando el libro golpea el piso? La energía cinética desaparece convirtiéndose en parte en agitación térmica, las moléculas del libro y del piso se mueven más rápidamente, aquí si hay una fuerza de interacción entre el libro y el piso que realiza trabajo aumentando la energía interna del libro y del piso, probablemente parte de la energía cinética se transforme también en energía sonora (oímos el golpe), pero no nos interesa analizar esta transformación de energía aquí.

Funciones de estado

En termodinámica existen dos tipos de cantidades: las que dependen de la trayectoria y las que no dependen de ella. Existen muchas cantidades independientes de la trayectoria. Sus propiedades sólo dependen de las condiciones en que se encuentra la sustancia en ese instante, sin importar cómo se llego a ellas (que trayectoria se siguió para alcanzar esa condición).

Cuando decimos que ciertas funciones (llamadas de estado) no dependen de la trayectoria, queremos decir que para calcular la variación que sufren entre dos estados no importa la trayectoria seguida sino los valores iniciales y finales. Ejemplifiquemos de manera muy simple: el gráfico corresponde a un gas ideal que evoluciona entre dos estados A y B.



La variación de presión entre esos dos puntos es $p_B - p_A = 2 \text{ atm} - 4 \text{ atm} = -2 \text{ atm}$, ya sea que se haya seguido la trayectoria I, la II o la III. Lo mismo ocurre si queremos calcular la variación de volumen entre los mismos estados, $V_B - V_A = 8 \text{ lt} - 3 \text{ lt} = 5 \text{ lt}$.

Otra característica importante de las funciones de estado es la siguiente: consideremos un sistema que evoluciona del estado A al B por el camino I, como ya dijimos la variación de volumen es 5 lt. Ahora pensemos que de B volvemos al estado A por el camino II; la variación de volumen ahora es de -5 lt ($V_A - V_B = 3 \text{ lt} - 8 \text{ lt} = -5 \text{ lt}$). Por lo tanto en un camino cerrado (se le llama ciclo) en donde comienzo de un estado y regreso al mismo, la variación del volumen (y de toda función de estado) es nula ($5 \text{ lt} + (-5 \text{ lt}) = 0$)

La energía interna es una **función de estado** y, por lo tanto, es una propiedad del estado actual del sistema. Su valor puede determinarse conociendo el estado del sistema; si queremos determinar “*en cuanto varía*” la energía interna cuando el sistema pasa de un estado a otro (ΔU), podemos calcularla directamente como la energía del estado final menos la del estado inicial **sin importarnos que trayectoria siguió para pasar del punto**.

Para un ciclo la energía interna del estado de partida coincide con la del estado de llegada (ya que es el mismo estado y la energía interna es función de estado), por lo tanto **para cualquier ciclo la variación de energía interna es cero**. En estos casos **podemos decir es que si $\Delta U = 0$, entonces $Q = L$**

$$(\Delta U_{\text{ciclo}} = 0 \Rightarrow 0 = Q_{\text{ciclo}} - L_{\text{ciclo}}, \text{ entonces } Q_{\text{ciclo}} = L_{\text{ciclo}}).$$

Ya veremos que **el calor y el trabajo no son funciones de estado, dependen de la trayectoria, por lo que no podemos asociarle a cada punto del diagrama o cada estado del sistema una determinada cantidad de trabajo o calor**. Cuando el sistema pasa de un estado a otro, la cantidad de trabajo y calor intercambiados entre el sistema y el medio que lo rodea dependen de cómo se lleve el sistema de un estado a otro; **siguiendo distintas trayectorias, en general requieren diferentes cantidades de calor y trabajo**. El calor o el trabajo sólo aparecen cuando se ocasionan cambios en el sistema durante el tiempo que dura un proceso. No tiene sentido decir que determinado estado tiene determinada cantidad de calor o de trabajo.

Ejemplo:

Si un sistema evoluciona recibiendo un trabajo de 500J y liberando 700J de calor entre un estado inicial “i” y otro final “f”, ¿Cuánto valdrá el trabajo que realiza el mismo sistema si para otra evolución entre los mismos estados inicial y final libera 150J de calor?

Primero podemos calcular la variación de energía interna cuando pasa del estado inicial y final para la primera evolución (que llamaremos camino I), ya que conocemos el trabajo y el calor intercambiados, recibe 500J de trabajo ($L_I = -500J$) y libera 700J de calor ($Q_I = -700J$)

$$\Delta U_{i-f} = Q_I - L_I = -700J - (-500J) = -200J$$

Como la energía interna es una función de estado, para cualquier evolución entre los mismos estados i y f su variación es la misma (recordemos que esto es válido siempre que los estados de “partida” o “iniciales” sean iguales para todas las transformaciones, así también como los estados de “llegada” o “finales”), en particular para la segunda evolución (camino II) la variación también es de $-200J$, y como además nos dan como dato el calor intercambiado por este camino ($Q_{II} = -150J$), podemos calcular el trabajo que realiza el sistema:

$$\Delta U_{i-f} = Q_{II} - L_{II} \Rightarrow -200J = -150J - L_{II} \Rightarrow L_{II} = 50J$$

El sistema realiza 50 J de trabajo

Energía interna en gases ideales

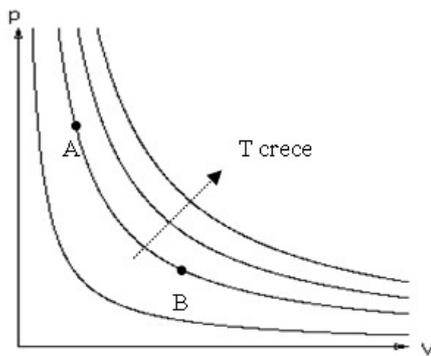
Cuando definimos la energía interna de un sistema dijimos que podíamos pensarla como la energía cinética más la energía potencial de todas las moléculas que lo componen. Pero si nuestro sistema está constituido por un gas que podemos considerar ideal, dentro de las hipótesis de gas ideal figura que el gas debe tener densidades bajas, por lo que las moléculas en un gas ideal deben estar lo suficientemente separadas para que las fuerzas entre moléculas puedan despreciarse. Entonces la energía potencial entre las moléculas es cero (no hay fuerzas entre moléculas) y la energía interna es solamente la energía cinética de las moléculas. Además como la energía cinética depende solo de la temperatura, **la energía interna para el gas ideal depende solamente de la temperatura.**

Es decir que si dos estados de un gas ideal tienen la misma temperatura la energía interna es la misma y por lo tanto la variación de energía interna entre esos dos estados es cero sin importar que camino siguió en la evolución.

Si recordamos la ecuación de estado para gases ideales vemos que la temperatura se mantiene constante si el producto de la presión por el volumen es el mismo (siempre que ni entren ni salgan moles de gas del sistema)

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow T = \frac{p \cdot V}{n \cdot R} \Rightarrow T = \text{cte} \leftrightarrow p \cdot V = \text{cte}$$

A las curvas en un diagrama p-V que cumplen que la presión por el volumen es constante se las llama *isotermas*, por corresponder a estados con igual temperatura[1], para cualquier evolución de un gas ideal tal que el estado inicial y final se encuentren sobre una misma isoterma (o que el producto p·V sea el mismo, como los estados A y B de la figura), la energía interna es la misma por lo que su variación es cero. Cuanto mayor sea la temperatura mayor es el producto de p·V por lo que a mayor temperatura las curvas son mas abiertas



Isotermas

Y si los estados inicial y final no tienen la misma temperatura ¿Cuánto vale la variación de energía interna? Como la energía interna es una función de estado que depende solo de la temperatura, conociendo las temperaturas inicial y final del gas tendríamos que poder calcularla, y este resultado es independiente del camino o evolución que siguió. Luego si un gas ideal evoluciona de un estado inicial a otro final, no importa el camino que utilice para realizar la transformación, *no importa como llego, siempre vale:*

$$\Delta U = n \cdot c_v \cdot \Delta T \quad \text{ó bien} \quad \Delta U = \frac{c_v}{R} \cdot (p_f \cdot V_f - p_0 \cdot V_0)$$

[1] Si p·V= cte entonces p = cte/V, que en matemática se llaman funciones homográficas.