

# Termodinámica

Los estados de equilibrio y la transferencia de energía

Prof. R. Nitsche C.

Física Medica – UDO Bolívar

# Termodinámica



- La rama de la física que estudia los procesos en los cuales se transfiere energía (el trabajo y el calor) entre los sistemas de partículas y el medio que los rodea.
- Estudia y describe los estados de equilibrio a nivel macroscópico de los sistemas de partículas.

# Estados de Equilibrio



- Los estados de equilibrio son definidos por medio de magnitudes extensivas tales como la energía interna, la entropía, el volumen, la masa o el número de moles; así con magnitudes intensivas como la temperatura y presión.
- Existe un estado de equilibrio en un sistema de partículas cuando en el mismo estas propiedades macroscópicas no varían.

# Definición de Trabajo

- El **trabajo** (mecánico) equivale a la energía que realiza una fuerza o un par de fuerzas (momento o torques) para desplazar o rotar al cuerpo.
- El trabajo se denota con la letra ***W*** (del inglés *Work* = Trabajo), es una cantidad escalar y en el sistema internacional se mide en julios o joules ( $1 \text{ J} = 1 \text{ N}\cdot\text{m}$ ).
- Ya que por definición el trabajo es un tránsito de energía, nunca se refiere a él como incremento o cambio, ni se simboliza como  **$\Delta W$** .



# Trabajo en Traslación

- En traslación el trabajo es el producto escalar de la fuerza aplicada en la dirección del movimiento, por la distancia recorrida por el cuerpo en esa dirección.
- Nota: el signo depende si ambos vectores van en el mismo sentido (+) o sentidos opuestos (-)
- Las fuerzas perpendiculares al movimiento no generan trabajo.

$$W_{\text{traslación}} = F \cdot \Delta s$$



# Trabajo en Rotación

- El momento de una fuerza (torque o par de fuerzas) genera un trabajo por rotación si pueden hacer girar el cuerpo en un ángulo en el eje (dirección) de acción de momento actuante.
- Al igual que el trabajo en traslación, el signo depende si el torque y el giros tienen sentidos de rotación iguales (+) u opuestos (-)

$$W_{rotación} = Mo \cdot \Delta\theta$$



# Fuerzas Conservativas

- Son **fuerzas conservativas** aquellas que son únicamente función de la posición y/o forma del cuerpo.
- Son ejemplo: el peso o fuerza de gravedad, la fuerza eléctrica, y las fuerzas elásticas o de restitución del cuerpo. El peso no desaparece o cambia cuando el cuerpo está en el piso o en aire. Las fuerzas elásticas permiten que el objeto recobre su forma original y existen sólo mientras el cuerpo este deformado.



# Energía Potencial

- Es la energía que depende únicamente de la posición y/o forma de un cuerpo.
- Sólo las fuerzas conservativas generan energía potencial.
- **El trabajo de fuerzas conservativas es contrario al gradiente de energía potencial.**

*Energía\_Potencial*  $\Rightarrow$  función de la posición

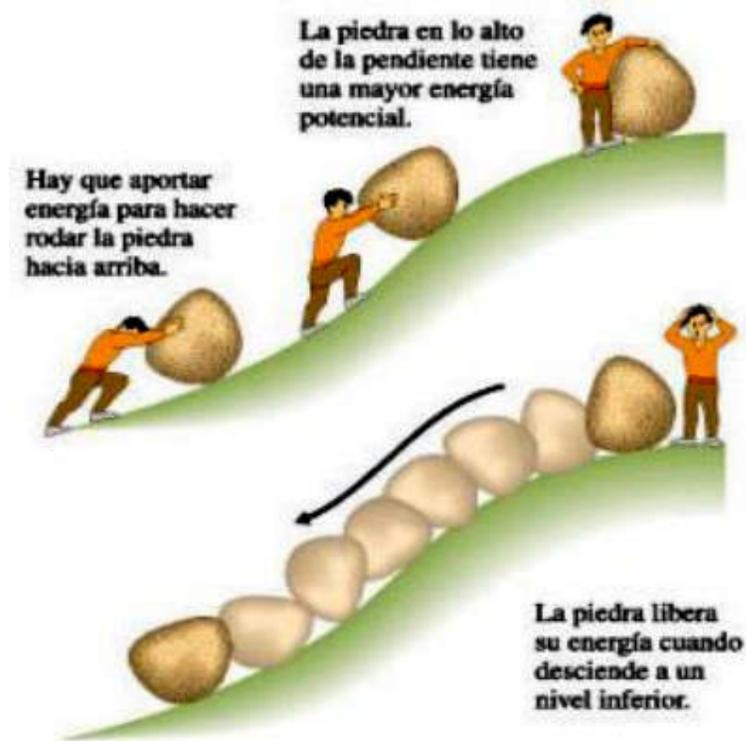
*donde :*

$$W_{\text{Fuerzas conservativas}} = E_{p \text{ inicial}} - E_{p \text{ final}}$$

*siendo :*

$$F_{\text{conservativa}} \cdot \Delta s = -\Delta E_p \rightarrow$$

$$F_{\text{conservativa}} = -\left[ \frac{\Delta E_p}{\Delta s} \right]$$



# Fuerzas No Conservativas

- Son **fuerzas no conservativas** aquellas que dependen de condiciones ajenas a la posición del cuerpo.
- Las fuerzas de fricción son siempre opuestas al movimiento, esto es contrarias a la velocidad.
- La fuerza normal existe cuando hay contacto entre los objetos, desaparece si los objetos están en el aire. Por lo tanto no se conserva.



# Trabajo del Peso

- Cuando un objeto cae por la gravedad resulta:

$$W_{\text{peso}} = F_{\text{peso}} \cdot \Delta \text{Altura}$$

$$W_{\text{peso}} = m \cdot a_g \cdot |y_i - y_f|$$

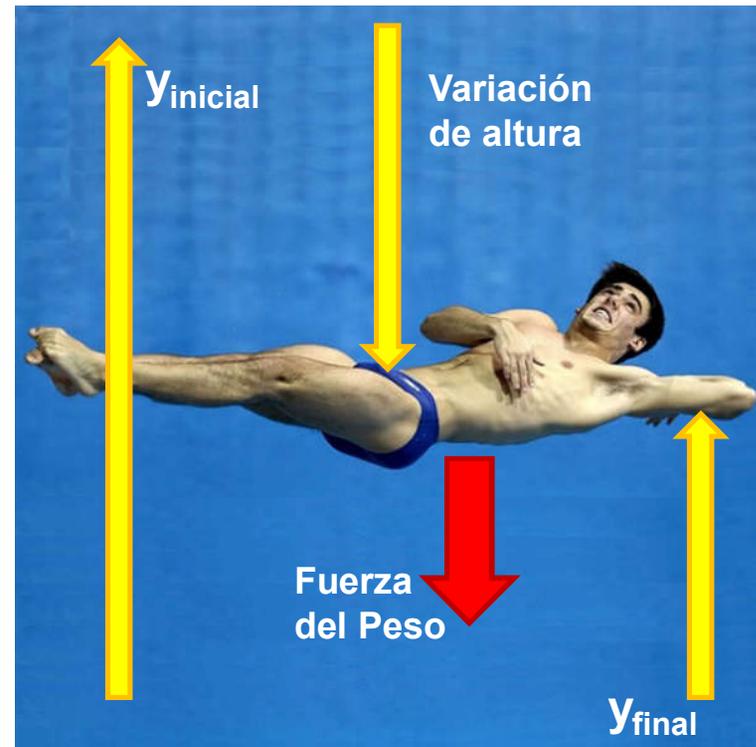
$$W_{\text{peso}} = m \cdot a_g \cdot y_i - m \cdot a_g \cdot y_f$$

sea :

$$E_{p_{\text{peso}}} = m \cdot a_g \cdot y$$

luego :

$$W_{\text{peso}} = E_{p_{\text{peso\_inicial}}} - E_{p_{\text{peso\_final}}}$$



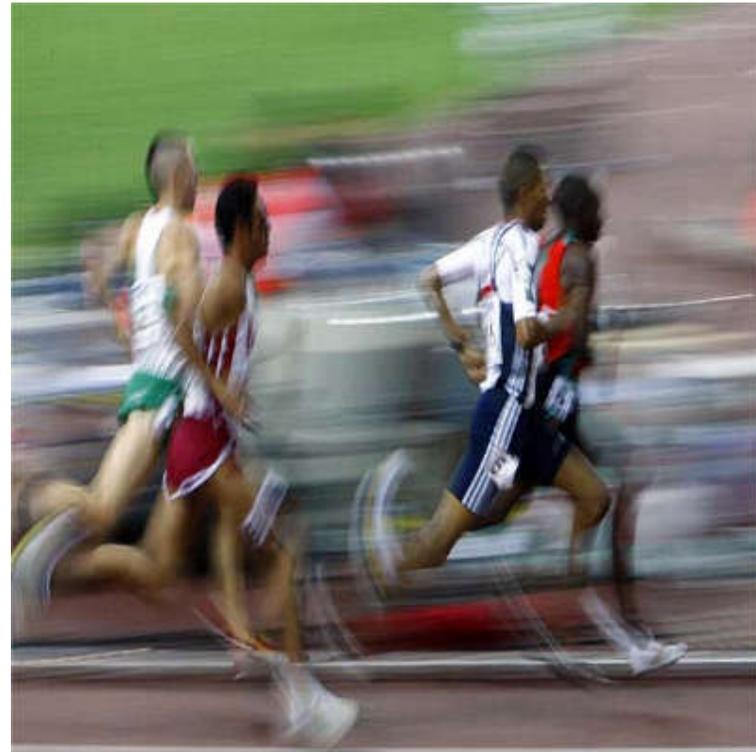
# Energía Cinética

- Es la energía asociada únicamente al movimiento (velocidad de traslación o rotación) del cuerpo.
- A mayor velocidad mayor es la energía cinética.

*Energía\_cinética  $\Rightarrow$  función de la velocidad*

$$E_{C_{\text{traslación}}} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$$

$$E_{C_{\text{rotación}}} = \frac{1}{2} \cdot I \cdot \omega^2$$



# Principio de Trabajo y Energía

- El trabajo total realizado por un cuerpo es igual al cambio de la energía cinética del cuerpo.

$$W = F \cdot \Delta s = [m \cdot a_t] \cdot \Delta s$$

$$W = m \cdot \frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot \Delta s = m \cdot \Delta v \cdot \frac{\Delta s}{\Delta t}$$

$$W = m \cdot [v_f - v_i] \cdot \left[ \frac{v_f + v_i}{2} \right]$$

donde :

$$W = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v_f^2 - \frac{1}{2} \cdot m \cdot v_i^2$$

siendo :

$$W = EC_{final} - EC_{inicial} = \Delta EC$$



# Energía Mecánica

- La suma de las energías potencial y cinética que tiene un cuerpo se conoce como **energía mecánica**.
- ***Si sólo actúan fuerzas conservativas la energía mecánica se conserva***

$$W = \Delta E_c = -\Delta E_p \rightarrow$$

$$E_{c\text{ inicial}} - E_{c\text{ final}} = E_{p\text{ final}} - E_{p\text{ inicial}} \rightarrow$$

$$E_{c\text{ inicial}} + E_{p\text{ inicial}} = E_{c\text{ final}} + E_{p\text{ final}}$$

sea :

$$E_{\text{mecánica}} = E_c + E_p$$

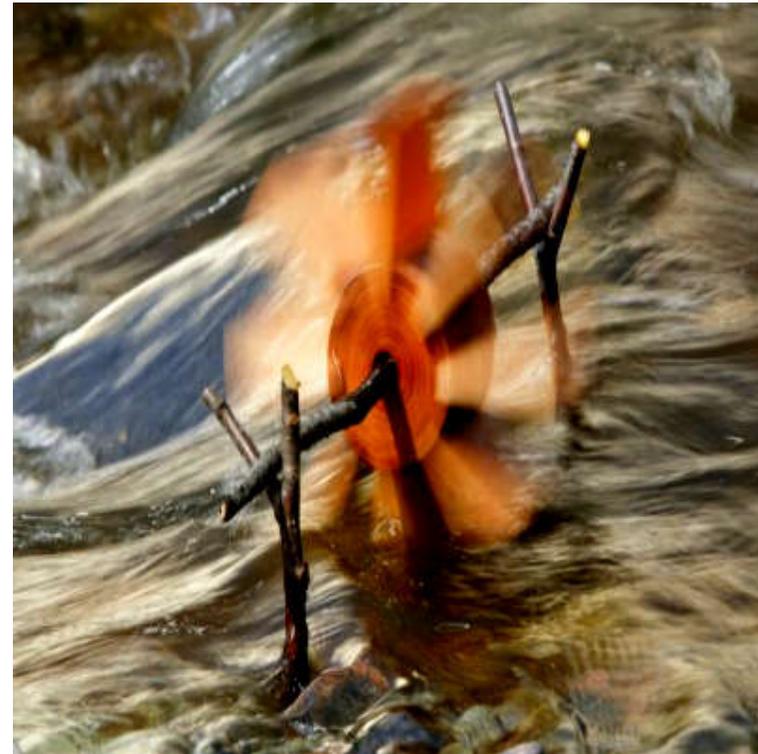
ocurre que :

$$E_{\text{mecánica}_{\text{inicial}}} = E_{\text{mecánica}_{\text{final}}}$$



# Definición de Energía

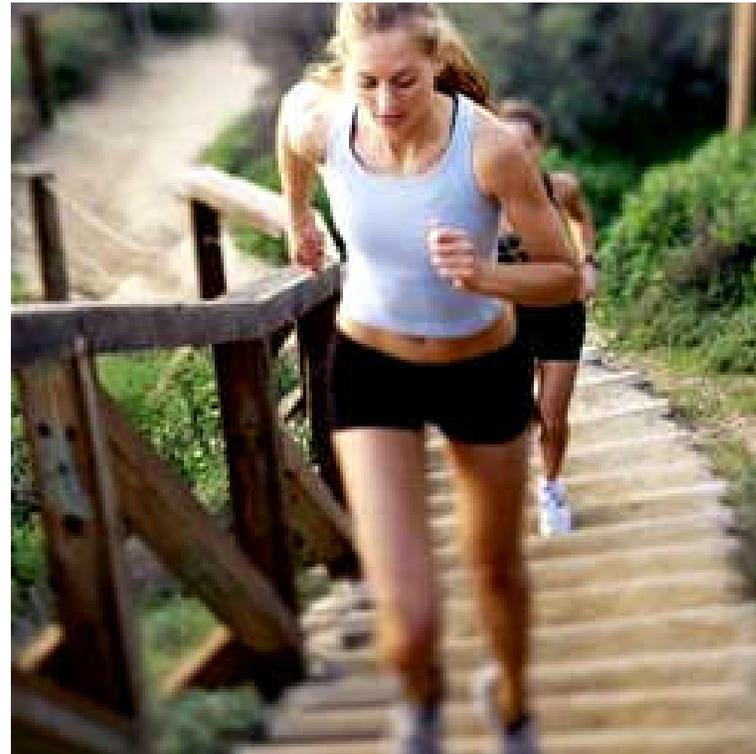
- **Se define como energía la capacidad de un cuerpo para poder efectuar un trabajo.**
- Existen muchos tipos de energía, además de las energías mecánicas (potenciales y cinéticas), estas vinculadas al movimiento de los cuerpos, así tenemos: la energía térmica o interna, la eléctrica, la radiante o luminosa, la vibratoria, la eólica, la química, la nuclear, la solar, la sónica, etc., etc., etc.



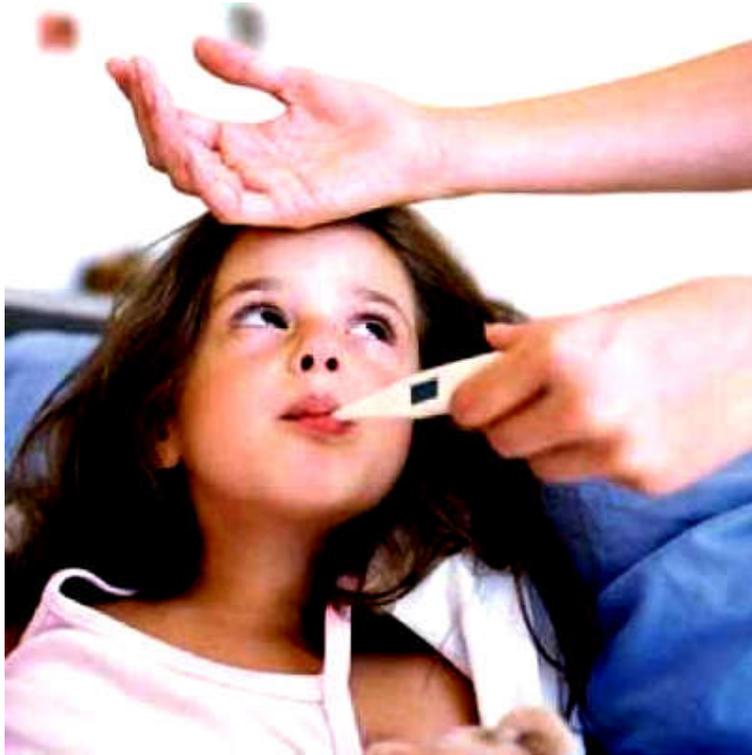
# Potencia

- La potencia es la razón de cambio con la que se efectúa un trabajo.
- Se mide en Watts (Vatios en español) donde  $1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$ .

$$\text{Potencia} \Rightarrow \text{Pot} = \frac{W}{\Delta t}$$



# Temperatura



- La **temperatura** es una magnitud referida a las nociones comunes de caliente, tibio o frío que puede ser medida con un termómetro.
- En física, se define como una magnitud escalar relacionada con la **energía interna o térmica (U)** de un sistema termodinámico.
- A mayor temperatura hay mayor energía interna o térmica.

# Escalas de Temperatura (1)



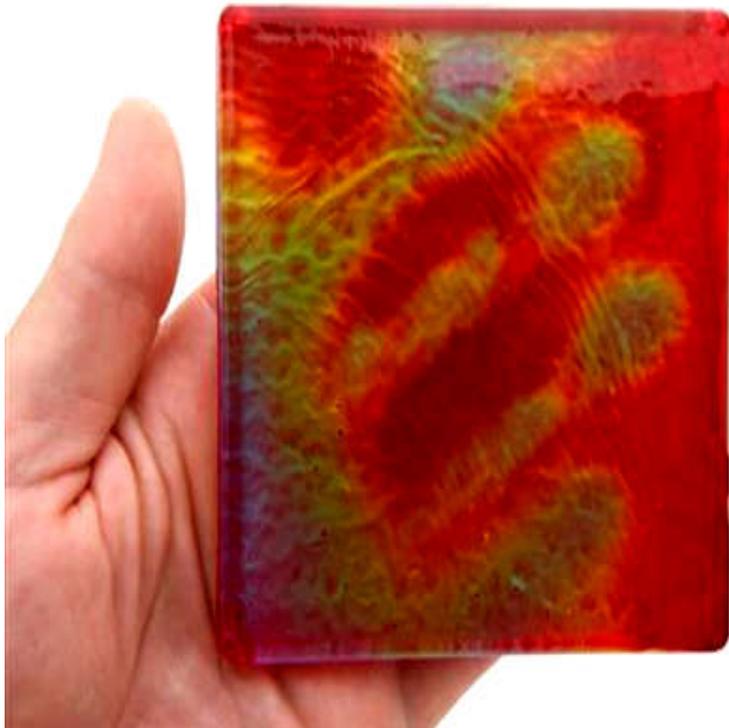
- Aunque existen varias escalas destacan tres, una de las más comunes es el **grado centígrado** o **Celsius** (por su inventor) que divide en 100 partes iguales la diferencia de temperatura entre el punto de congelación del agua ( $0^{\circ}\text{C}$ ) y el punto de ebullición ( $100^{\circ}\text{C}$ ) de la misma, a presión atmosférica.

# Escalas de Temperatura (2)



- La escala más común en los Estados Unidos es el **Fahrenheit** (F).
- Toma divisiones entre el punto de congelación más frío que pudo encontrar su inventor, que fue una disolución de cloruro amónico (a la que le asigna valor cero ( $-32^{\circ}\text{C}$ )) y la temperatura normal corporal humana (a la que le asigna valor 100 ( $37^{\circ}\text{C}$ )).

# Escalas de Temperatura (3)



- La ley de gases ideales plantea que al disminuir la temperatura disminuye el volumen en igual proporción, para un volumen teórico de cero se tendría la temperatura más fría posible.
- Esta idea fue planteada por *William Thomson* (mejor conocido como *Lord Kelvin*), su unidad es el **Kelvin** y su división es igual al grado celsius, salvo que su origen está en el cero absoluto (0 Kelvin), que se corresponde con el  $-273,15^{\circ}\text{C}$ .
- **Nota:** *la ley de los gases ideales mide la temperatura en Kelvins (K)*

# Ley Cero de la Termodinámica

## (El equilibrio térmico)



- Antes de definir temperatura, es necesario entender el concepto de **equilibrio térmico**.
- Si dos cuerpos están en contacto por un tiempo lo suficientemente largo, alcanzarán la misma temperatura y no se observará en ningún cambio en el contenido térmico de éstos (temperatura), y sí se ponen en contacto con un tercer cuerpo, todos terminan después de un tiempo con la misma temperatura, estamos ante el equilibrio térmico.

# Calor

- Para alcanzar un equilibrio térmico es necesario que la **energía térmica o interna (U)** pase de un cuerpo caliente a otro más frío, *ese proceso de transferencia de energía interna se denomina calor (Q)*; y al igual que el Trabajo, el Calor no se expresa nunca como un cambio, incremento o variación ( $\Delta Q$ )
- El calor suministrado a un cuerpo depende de la diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) que el cuerpo experimenta, la masa (**m**) del cuerpo y el calor específico (**c**) propio de cada sustancia.



$$\text{Calor} \Rightarrow Q = m \cdot c \cdot \Delta T_{\text{temperatura}}$$

# Calor en Gases

- En los gases es más cómodo trabajar con el número de moles que con la masa. Existen dos tipos de calor, a volumen constante y a presión constante.

$$Q_v = n \cdot c_v \cdot \Delta T$$

donde :  $c_v$  = capacidad calorica a volumen=const

$$Q_p = n \cdot c_p \cdot \Delta T$$

donde :  $c_p$  = capacidad calorica a presión=const

siempre :  $c_p = c_v + R$

donde :  $R$  = constante universal de los gases



# La Caloría (1)

(unidad histórica del Calor )



- Por razones históricas, cuando se pensaba que el calor era una especie de fluido se uso como unidad básica la **caloría (cal)**; siendo esta la cantidad de energía necesaria para elevar la temperatura de un gramo de agua pura, desde  $14,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $15,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a una presión normal de una atmósfera.

# La Caloría (2)

(Algunos calores específicos 'c' y otras unidades)

Unidad	Equivale	Sustancia	cal/(gr·°C)
1 cal	4,18 joules	R (constante de los gases)	~ 2
1 kcal	4.180 joules	Hielo	~ 1/2
1 kWh (kilo vatio hora)	3.600.000 joules	Agua liquida	1
1 frigoría	- 1 kcal	Vapor de agua	~ 1/2
1 termia	1.000 kcal	Vidrio	~1/5
1 tonelada de petróleo	11.622 kWh	Tierra seca	~2/3
1 tonelada de carbón	8.139 kWh	Aire	~ 1/4

# La Caloría (3)

(y su uso en la alimentación y las dietas)



- La caloría se emplea como un índice para medir la energía de los alimentos ingeridos y poder así elaborar dietas.
- En promedio los carbohidratos aportan 4 cal/gramo; las proteínas igual y las grasas unas 9 cal/gramo.
- Deben evitarse las calorías vacías, presentes en alimentos poco nutritivos; tales como: refrescos, azúcares y bebidas alcohólicas.

# La Caloría (4)

(necesidades calóricas según sexo y edad)



Caso	Kcal/día
Hombre adulto	2000 a 2500
Mujer adulta	1500 a 2000
embarazada 1º trimestre	+0 a 300
embarazada 2º trimestre	+300 a 350
embarazada 3º trimestre	+350 a 450
Hombre (65 años)	1900 a 2100
Mujer (65 años)	1500 a 1700
Niño/a en edad escolar	1600 a 2500
Adolecente (varón)	2500 a 3000

# La Caloría (5)

(algunas reglas en la alimentación)



- Los hidratos de carbono deberían representar el 50% de la energía total. Las grasas no deben suponer más allá de 35%. Las proteínas tanto de origen animal como vegetal deben aportar el 15%.
- Verduras, hortalizas y frutas también aportan vitaminas y minerales.
- Deben evitarse dietas con menos de 1200 kcal/día en las mujeres y 1500 kcal/día en los hombres.

# La Caloría (6)

(calorías de algunos alimentos)

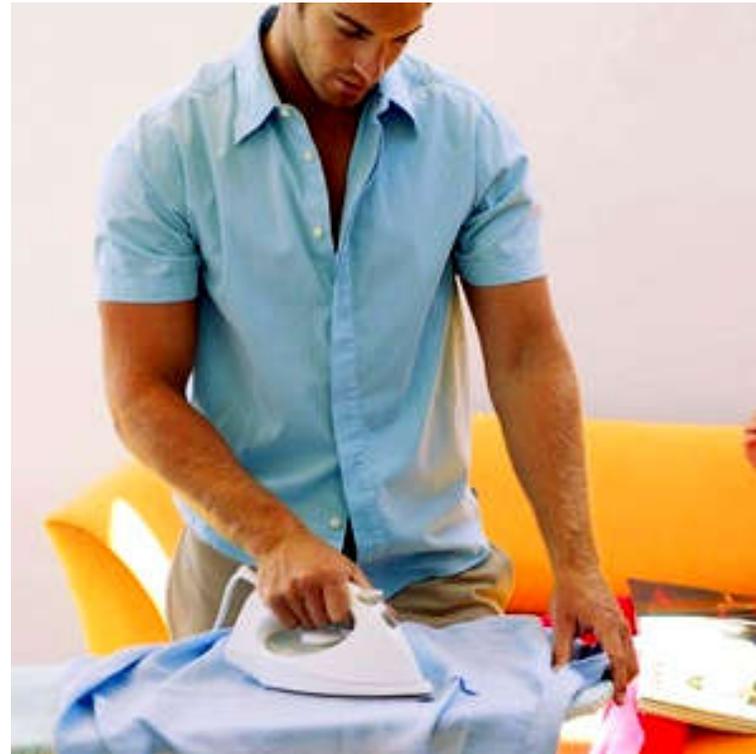


Alimento	cal/100g
Pescados y ternera asada	150-200
Pollo asado	110
Verduras verdes y tomates	20-30
Papas (al vapor, hervidas, sin salsas)	70-100
Papas fritas (no las de bolsa = 540)	290
Lechuga y apio	13 - 18
Cebollas, zanahorias y remolachas	40-45
Frutas (menos bananas = 120)	50-70
Quesos	200-400
Huevo sancochado	100
Arroz blanco	120-150
Arroz chino	300
Pastas (sin salsas)	100-300

# Trasferencia del calor (1)

(por conducción)

- Por definición para que ocurra la transferencia de energía térmica se hace necesario siempre la existencia de un gradiente de temperatura.
- La transferencia de calor más evidente ocurre cuando dos cuerpos (sólidos) con diferentes temperaturas se ponen en contacto entre si.
- En esta situación el calor 'viaja' por el medio estacionario (sólido) moviéndose desde el punto más caliente al más frío.



# Trasferencia del calor (2)

(por convección)

- La convección se produce cuando un fluido (líquido o gas) transporta el calor entre zonas con diferentes temperaturas.
- Lo que se llama convección en sí, es el **transporte de calor por medio del movimiento del fluido**, por ejemplo: al calentar agua en una cacerola, la que está en contacto con la parte de abajo de la cacerola se mueve hacia arriba, mientras que el agua que está en la superficie, desciende, ocupando el lugar que dejó la caliente.



# Trasferencia del calor (3)

## (por radiación)

- **En ausencia de un medio** (sólido o fluido), existe **una transferencia neta de calor por radiación** entre dos superficies a diferentes temperaturas.
- Todos los cuerpos con temperatura finita emiten energía en forma de ondas electromagnéticas.
- El calor que percibimos del Sol es su mayor ejemplo; pero el calor las llamas también se transmiten de esta forma.

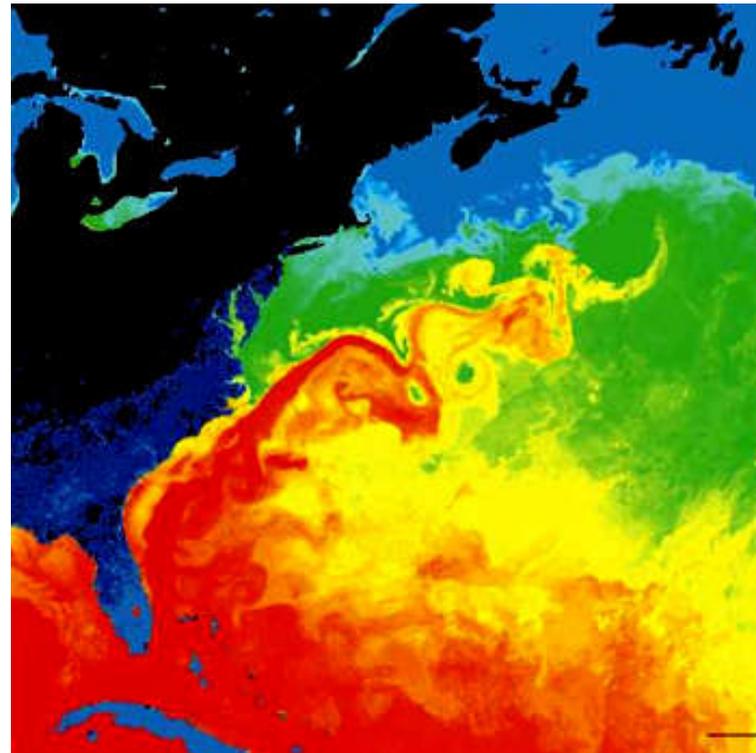


# Flujo Térmico (Ley de Fourier)

- Cuando el calor 'fluye', en un sólido o fluido, desde un sitio con mayor temperatura a uno de menor temperatura la rapidez del flujo es proporcional al gradiente de temperatura y el área atravesada por el flujo.

$$\phi_{\text{Térmico}} = \frac{Q}{\Delta t} = k \cdot A \cdot \frac{\Delta T}{\Delta s}$$

siendo :  $k = \text{const de proporción}$



# El Calor Latente

- Es la cantidad de calor que hay que suministrar o retirar de un cuerpo para que cambie de estado a una determinada presión y temperatura constante (no requiere gradiente de temperatura)
- En el caso del agua se requiere aproximadamente 80 calorías/gr para derretir el hielo a agua a 0°C y una atmosfera de presión, y unas 540 calorías/gr para evaporar el agua líquida a 100°C e igual presión.



$$Q_{latente} = L \cdot m$$

*siendo  $L$  una constante propia para cada sustancia y cambio de estado respectivo*

# Energía Térmica o Interna



- Todo cuerpo esta compuesto por partículas, cada partícula individualmente tiene energía asociada a su movimiento propio (traslación, rotación o vibración); la suma de todas esas energías cinéticas, de todas esas partículas, no visibles a simple vista, es lo que llamamos **energía interna o térmica (U)**.
- La energía interna es una propiedad de estado y puede expresarse como un cambio ( $\Delta U$ )

# Teoría Cinética de los Gases (1)

(en gases ideales)

En todo gas ideal se cumple:

$$p \cdot Vol = n \cdot R \cdot T$$

Como:

$$n = n^{\circ} \text{ moles} = \frac{n^{\circ} \text{ partículas } (N)}{N_{\text{avogadro}} (N_a)}$$

Entonces:

$$p \cdot Vol = N \cdot k_B \cdot T$$

Siendo

$$k_B = \frac{R}{N_a} = \text{Const. de Boltzmann}$$

La presión de un gas es:

$$p = \frac{F}{A}$$

Sea un gas encerrado en un cubo de lado L

$$p = \frac{F}{L^2} \text{ donde } F = m \cdot \frac{\Delta v}{\Delta t}$$

Con cada golpe de una partícula en un cara ocurre

$$\Delta v = 2 \cdot v_x \text{ y } \Delta t = \frac{2L}{v_x}$$

La presión de todas las N partículas en esa cara

$$p = \frac{N \cdot m \cdot [v_x]^2}{[L^3]} \Rightarrow p \cdot Vol = N \cdot m \cdot [v_x]^2$$

# Teoría Cinética de los Gases (2)

(en gases ideales)

Como igual ocurre en las otras caras tenemos

$$3 \cdot p \cdot Vol = N \cdot m \cdot [v_x^2 + v_y^2 + v_z^2] \Rightarrow$$
$$p \cdot Vol = \frac{N}{3} \cdot m \cdot [v_{prom}]^2 = \frac{2}{3} \cdot N \cdot E_{C_{particula}}$$

Comparando con la ley universal para los gases

$$p \cdot Vol = \frac{2}{3} \cdot N \cdot E_{C_{particula}} = N \cdot k_B \cdot T \Rightarrow$$
$$E_C = \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T$$

La temperatura es una medida  
de la  $E_C$  promedio de las partículas

Resulta entonces que para gases ideales:

$$U = \sum E_{C_i} = N \cdot E_{C_{prom}} = N \cdot \left[ \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T \right] \Rightarrow$$
$$U = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T$$

La energía interna en general depende  
de la temperatura y el número de partículas  
(moles o masa) presentes en el cuerpo  
(sea este: gas, líquido o sólido)

**Nota:** en valor 3 representa los grados de libertad de una única partícula (gas monoatómico), pero conforme se incrementan los átomos constituyentes de una molécula gaseosa se incrementan los grados de libertad por las rotaciones y vibraciones asociadas. En gases y líquidos debemos además sumar la energías potenciales asociadas del cuerpo.

# Dilatación térmica

- Se define como dilatación térmica al aumento de longitud, área o volumen que sufre un cuerpo físico debido al aumento de temperatura que se provoca en él por cualquier medio.



$$\Delta L = \alpha_L \cdot L_{inicial} \cdot \Delta T$$

siendo :  $\alpha_L$  = coeficiente de dilatación lineal

$$\Delta A = \alpha_A \cdot A_{inicial} \cdot \Delta T \quad \alpha_A = 2\alpha_L$$

$$\Delta Vol = \alpha_{Vol} \cdot Vol_{inicial} \cdot \Delta T \quad \alpha_{Vol} = 3\alpha_L$$

# Trabajo en Gases

(a presión constante)

Por definición de trabajo:

$$W = F \cdot \Delta s$$

Siendo en gases:

$$p = \frac{F}{A} \Leftrightarrow F = p \cdot A$$

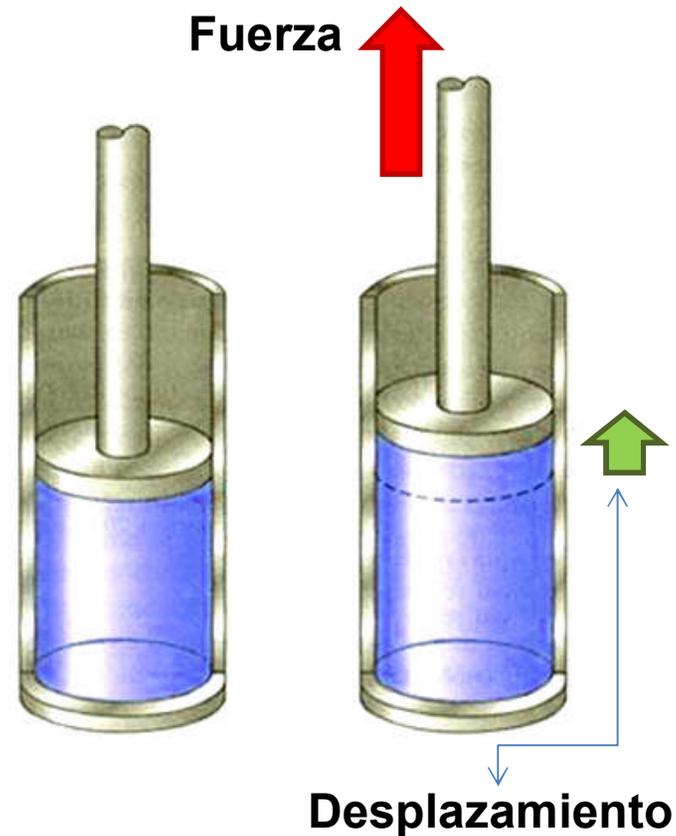
Sustituyendo resulta:

$$W = [p \cdot A] \cdot \Delta s \Rightarrow$$

$$W = p \cdot [A \cdot \Delta s] \Rightarrow$$

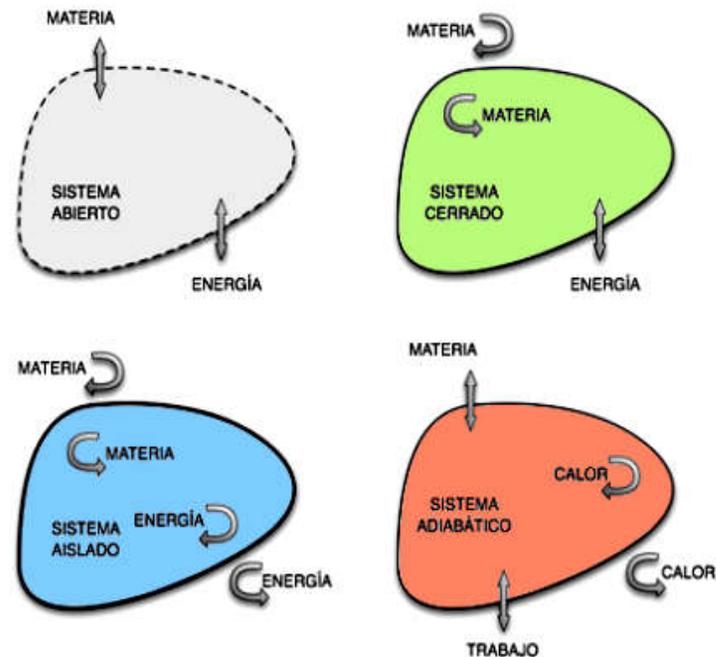
$$W = p \cdot \Delta Vol$$

El trabajo en un gas es la presión por la variación de volumen del gas



# Sistema Termodinámico

- Un sistema termodinámico es una parte del Universo que se aísla para su estudio.
- Los sistemas termodinámicos se clasifican según la interacción del sistema con el medio que lo rodea; así tenemos **sistemas aislados** (sin intercambio de materia y energía), **sistemas cerrados** (cuando se intercambia solo energía), **sistemas abiertos** (intercambian energía y materia) y **sistemas adiabáticos** (sin transferencia de calor, pero si de materia y trabajo)



# Primera Ley de la Termodinámica

## (Conservación de la Energía)



- En todo sistema al introducir calor sube la temperatura y por tanto se incrementa la energía interna; por otra parte cuando un sistema realiza un trabajo, consume la energía interna que dispone, este intercambio de energías entre el medio y el sistema da lugar a la **primera ley de la termodinámica**, que en forma simple señala que la energía total del universo no varía, sólo se transfiere y transforma.

$$\Delta U = Q - W$$

# Trabajo, Calor y Energía Interna

(en distintos procesos en gases ideales)

Proceso	Trabajo	Calor	Cambio de Energía Interna
Isotérmico ( $\Delta T = 0$ )	$W = n \cdot R \cdot T \cdot \ln(\text{Vol}_f / \text{Vol}_i)$	$Q = W$	$\Delta U = 0$
Isobárico ( $\Delta p = 0$ )	$W = p \cdot \Delta \text{Vol}$	$Q = c_p \cdot n \cdot \Delta T$	$\Delta U = c_v \cdot n \cdot \Delta T$
Isométrico ( $\Delta \text{Vol} = 0$ )	<b><math>W = 0</math></b>	$Q = c_v \cdot n \cdot \Delta T$	$\Delta U = c_v \cdot n \cdot \Delta T$
Proceso adiabático	$W = -\Delta U$	<b><math>Q = 0</math></b>	$\Delta U = c_v \cdot n \cdot \Delta T$

# Segunda Ley de la Termodinámica

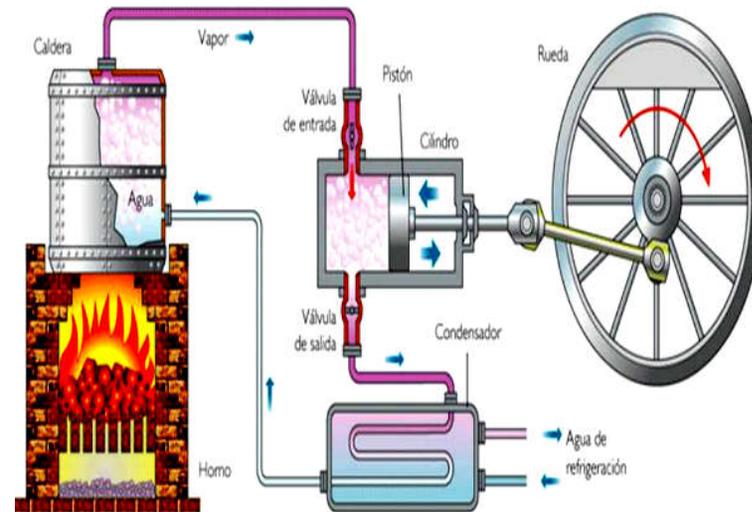
(la policía del flujo térmico)



- Aunque la primera ley, dentro de lo disponible nos da libre albedrío de cómo gastar la energía, la realidad es que el calor no puede fluir como le da la gana, la segunda ley nos señala simplemente que **el calor siempre fluye del cuerpo más caliente al cuerpo más frío, y nunca al contrario de forma natural.**

# Las maquinas térmicas (1)

- Se puede definir a una máquina térmica como un dispositivo, equipo o una instalación destinada a la producción de trabajo en virtud de un aporte calórico.
- Si se suministra calor a un recipiente que tiene un fluido a una temperatura ( $T_{fría}$ ), este se calienta hasta alcanza una mayor temperatura ( $T_{cal}$ ); el fluido calentado mueve un pistón y pasa a un recipiente que lo enfría para nuevamente para repetir el proceso.

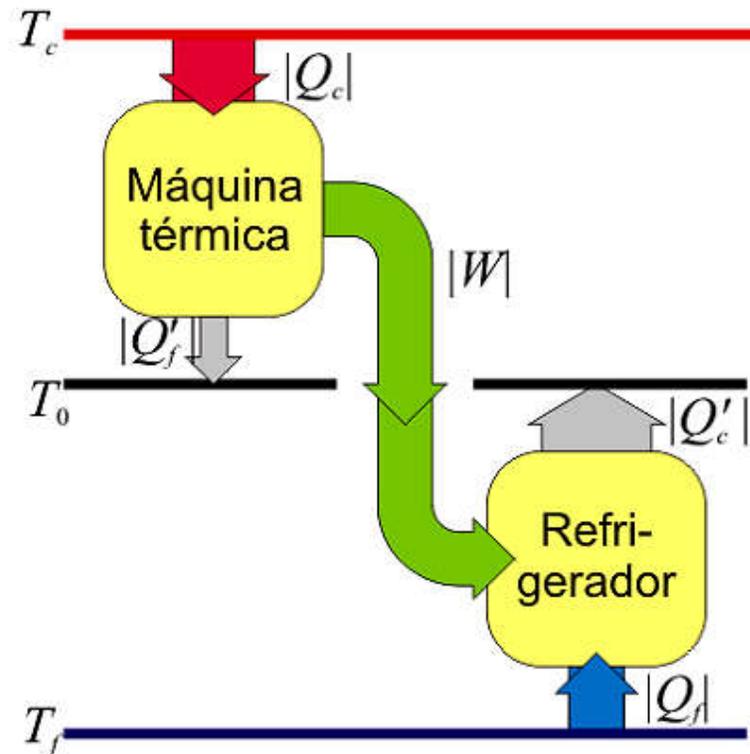


# Las maquinas térmicas (2)

- El calor suministrado ( $Q_{\text{cal}}$ ) es igual al trabajo realizado ( $W$ ), más el calor cedido ( $Q_{\text{frío}}$ ) en el recipiente que enfría al fluido.

$$Q_{\text{caliente}} = W + Q_{\text{frío}}$$

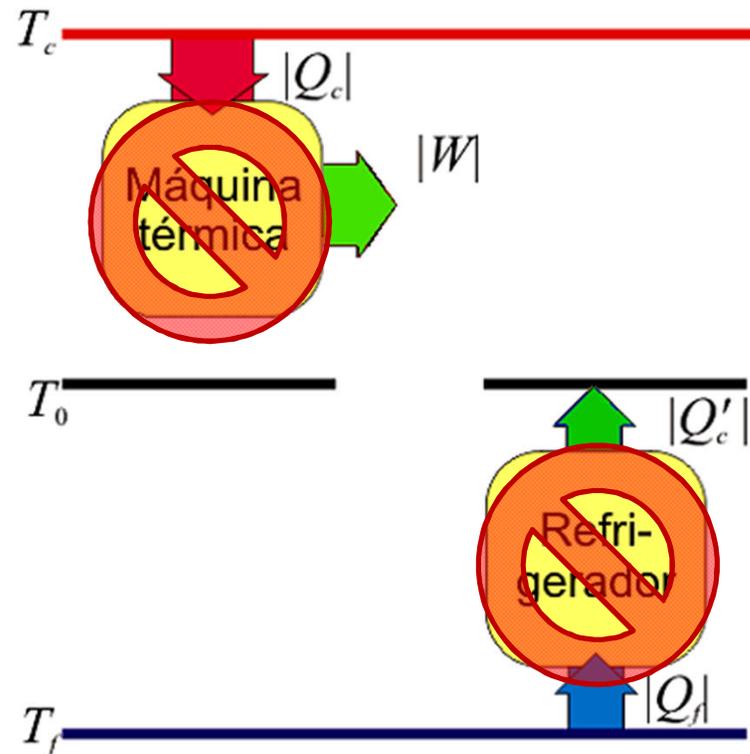
- Los **refrigeradores** o **bombas térmicas** son equipos que extraen calor desde un cuerpo más frío ( $T_{\text{frío}}$ ) hacia uno más caliente ( $T_{\text{cal}}$ ), y para ello requieren la realización de un trabajo ( $W$ ); y funcionan a la inversa de una maquina térmica.



# Las máquinas térmicas (3)

(principios de Kelvin-Planck y de Clausius)

- El **segundo principio de la termodinámica** se puede reescribir para máquinas y bombas térmicas así:
- En máquinas térmicas es imposible transformar todo el calor en trabajo. (**Principio de Kelvin y Planck**)
- En el caso de refrigeradores es imposible que el calor fluya de un cuerpo frío a uno caliente sin la ayuda de un trabajo. (**Principio de Clausius**)



# Las maquinas térmicas (4)

(rendimiento térmico)

- El rendimiento de una maquina térmica es igual a:

$$\text{rendimiento } (\varepsilon) = \frac{W}{Q_{cal}} \Rightarrow$$
$$\varepsilon = \frac{Q_{cal} - Q_{frio}}{Q_{cal}} \Rightarrow$$
$$\varepsilon = 1 - \frac{Q_{frio}}{Q_{cal}}$$

- El **segundo principio de la termodinámica** establece que no existen maquinas térmicas 100% rendidoras.



# Las pérdidas de energía

- En sistemas ideales (aislados) no hay pérdidas de energía, esto es la energía se conserva (*1° principio de la termodinámica*).
- La realidad es que todo cuerpo, por el simple hecho de tener temperatura pierde energía en forma de radiación; por tanto es imposible que no se pierda energía en forma de calor.
- **La imposibilidad de los sistemas materiales de conservar el calor es una de las consecuencias de la segunda ley.**



# Procesos reversibles

- **Son procesos reversibles aquellos donde un sistema puede ir desde un estado de equilibrio a otro diferente y regresar al primero sin pérdidas de energía; se puede decir también que es la capacidad de un objeto para volver a su estado original.**
- Ejemplos de procesos reversibles son los cambios de estado (derretir o congelar, evaporar o condensar); y las deformaciones elásticas.



# Procesos irreversibles

- **Por naturaleza, todo proceso es irreversible;** desde un estado de equilibrio a otro siempre hay alguna pérdida de energía (atribuible al rozamiento intermolecular y a las colisiones de las partículas), lo que traduce que esa energía disipada no podrá ser reutilizable si se revierte el proceso.
- Esta es otra forma de expresar la segunda ley de la termodinámica.



# La Entropía (1)

(La mala del cuento)



- La **entropía (S)** es una magnitud física que permite determinar la parte de la energía que no puede utilizarse para producir trabajo (% de pérdidas de energía).
- La palabra entropía procede del griego y significa evolución o transformación.
- Es una función de estado (puede medirse como un cambio ( $\Delta S$ )) y es de carácter extensivo como la masa, la energía y el volumen.

# La Entropía (2)

(La Segunda Ley de la termodinámica según la entropía)



- La entropía representa en principio una medida del desorden y el caos presente en un sistema, a mayor desorden (temperatura) mayor entropía.
- A diferencia de la energía que es constante en un sistema aislado, no se crea ni se destruye, **la entropía en un sistema aislado, aumenta (se crea) en el transcurso de un proceso que ocurra de forma natural.**

$\Delta S = 0$  en procesos reversibles

$\Delta S > 0$  en procesos irreversibles

# La Entropía (3)

(cambio de entropía en una maquina térmica)



- Aunque medir la entropía no es algo fácil, en maquinas térmicas conociendo las temperaturas de la caldera y el aparato refrigerador, así como los calores suministrados a la caldera y retirados del refrigerador se tiene que la variación de entropía en el ciclo del aparato es:

$$\Delta S = \frac{Q_{caliente}}{T_{caliente}} - \frac{Q_{frio}}{T_{fria}}$$

# Tercera Ley de la Termodinámica

(el máximo rendimiento de una maquina térmica)



- A principios del siglo XIX el francés Nicolas L. S. Carnot (*murió joven por una epidemia de cólera*) estableció que **el máximo rendimiento de una maquina térmica no puede ser mayor que el de una maquina térmica reversible que opere a las mismas temperaturas (en Kelvin), y depende sólo de las temperaturas de los focos caliente y frío.**

$$\Delta S = \frac{Q_{cal}}{T_{cal}} - \frac{Q_{frío}}{T_{frío}} = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{Q_{cal}}{T_{cal}} = \frac{Q_{frío}}{T_{frío}} \Rightarrow \frac{T_{frío}}{T_{cal}} = \frac{Q_{frío}}{Q_{cal}}$$

$$\text{luego: } \varepsilon_{\max} = 1 - \frac{T_{frío}}{T_{cal}}$$

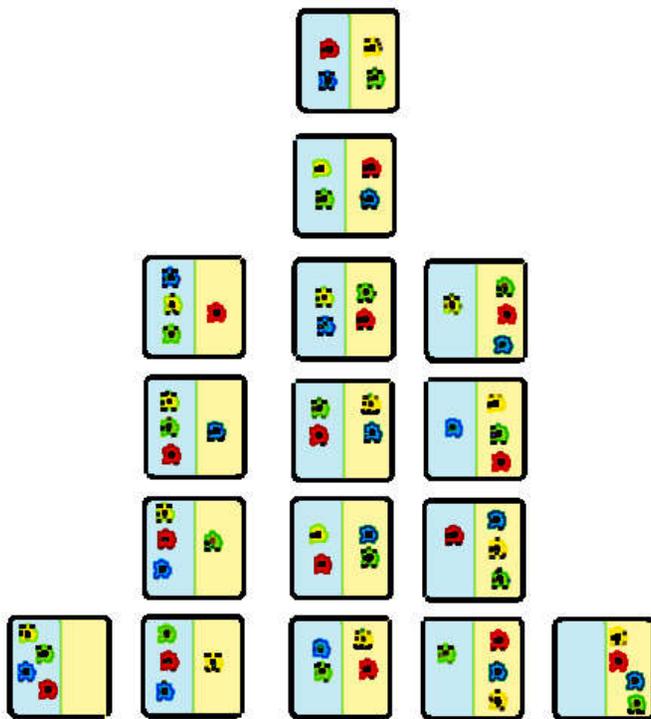
# Tercera Ley de la Termodinámica

(una imposibilidad más)



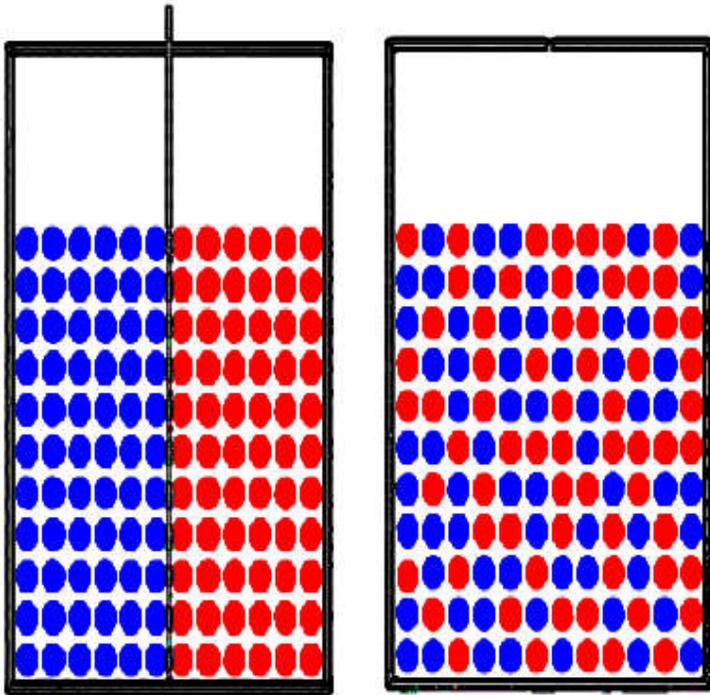
- Dado que el calor siempre fluye del cuerpo caliente al frío, si deseamos enfriar algo entonces debemos extraer su 'calor' pasando parte de su energía interna para calentar al más frío. El problema es como podemos alcanzar el cero absoluto de temperatura si no algo más frío para extraer ese calor.
- Por ello la tercera ley dice de otra manera: **es imposible alcanzar el cero absoluto**. Esto es anular todo movimiento (energía cinética) y con ello ni los electrones girarían alrededor del núcleo siquiera.

# La entropía como probabilidad (1)



- En un volumen tenemos cuatro cuerpos, si el espacio que los contiene lo dividimos por la mitad, lo más probable es que cada mitad contenga dos cuerpos, y lo menos probable es que todos estén en un solo lado.
- Imagine ahora un volumen que contiene miles de millones de partículas, lo más probable es que si picamos el volumen a la mitad, tendremos en cada parte la mitad de las partículas.

# La entropía como probabilidad (2)



- Supongamos ahora que tenemos un volumen separado en dos partes y cada parte contiene partículas distintas, si quitamos la pared que divide las partes, lo más probable es que las partículas se repartan al azar y queden finalmente la mitad de ellas a cada lado; y es muy improbable que en algún momento estén como estaban inicialmente.
- En la imagen es visible que **aumento el desorden de las partículas; por tanto el aumento la entropía del sistema.**

# La entropía como probabilidad (3)

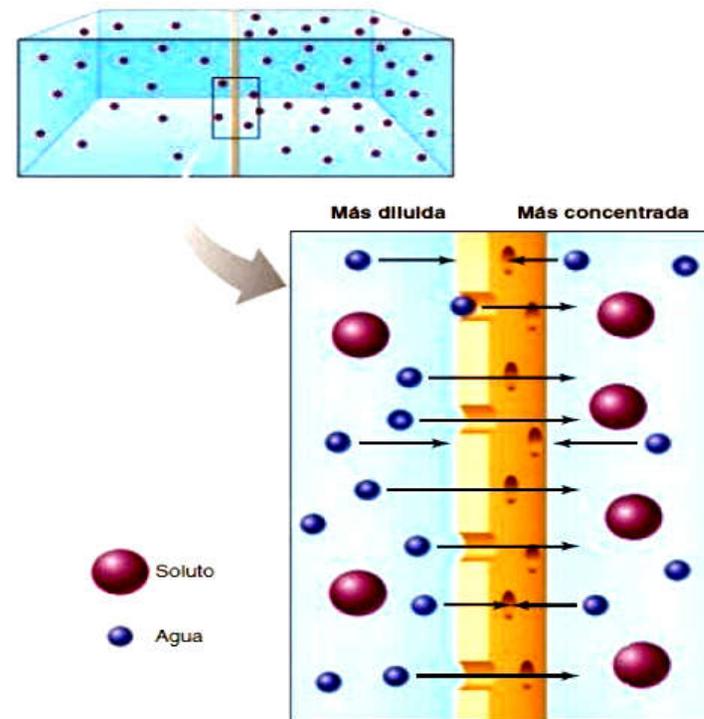


- Imagine una gota de tinta que cae sobre un vaso de agua, lo más probable es, que al igual que en los ejemplos anteriores, la tinta se reparta uniformemente en el volumen que la contiene (a través de una **difusión simple** = sin gasto de energía extra) a que se vuelva a reunir todas sus moléculas en una gota única.
- **La segunda ley de la termodinámica indica que los sistemas se mueven siempre a lo más probable.**

# La osmosis (1)

## (Definición)

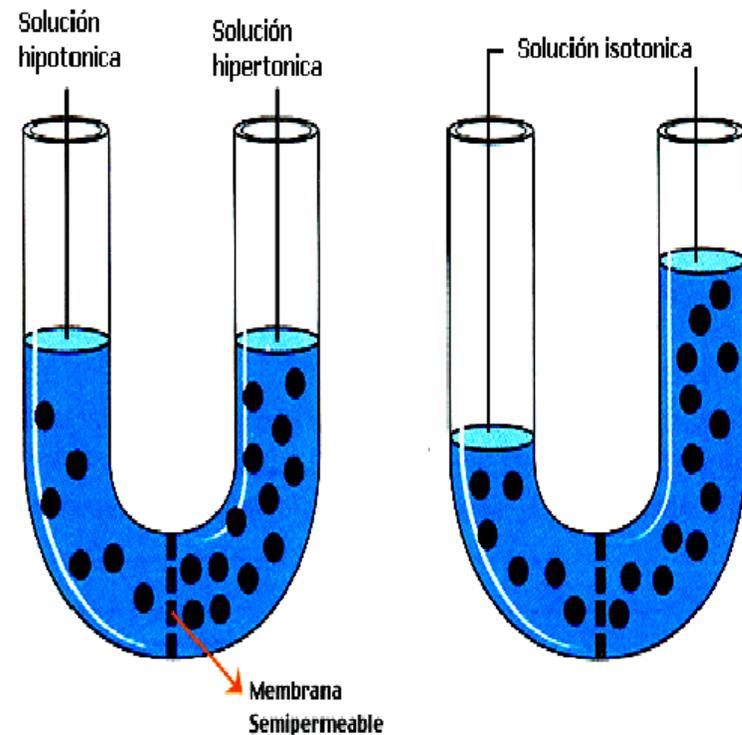
- Cuando dos soluciones se ponen en contacto a través de una membrana semipermeable (membrana que deja pasar las moléculas de disolvente pero no las de los solutos), las moléculas de disolvente realizan una difusión simple, pasando desde la solución con menor concentración de solutos a la de mayor concentración; ello es el fenómeno de la osmosis.



# La osmosis (2)

## (La presión osmótica)

- El movimiento de disolvente desde la zona de menor concentración (**solución hipotónica**) del soluto a la de mayor concentración (**solución hipertónica**) se detiene cuando: (1) ambas concentraciones se igualan (**solución isotónica**); o cuando (2) la presión hidrostática ( $p = \rho \cdot a_g \cdot h$ ) que se acumula en el lado de la mayor concentración (diferencia de altura entre los líquidos) alcanza un límite que detiene el flujo neto de disolvente a través de una membrana semipermeable.



# La osmosis (3)

(Medida de la presión osmótica según la molaridad)

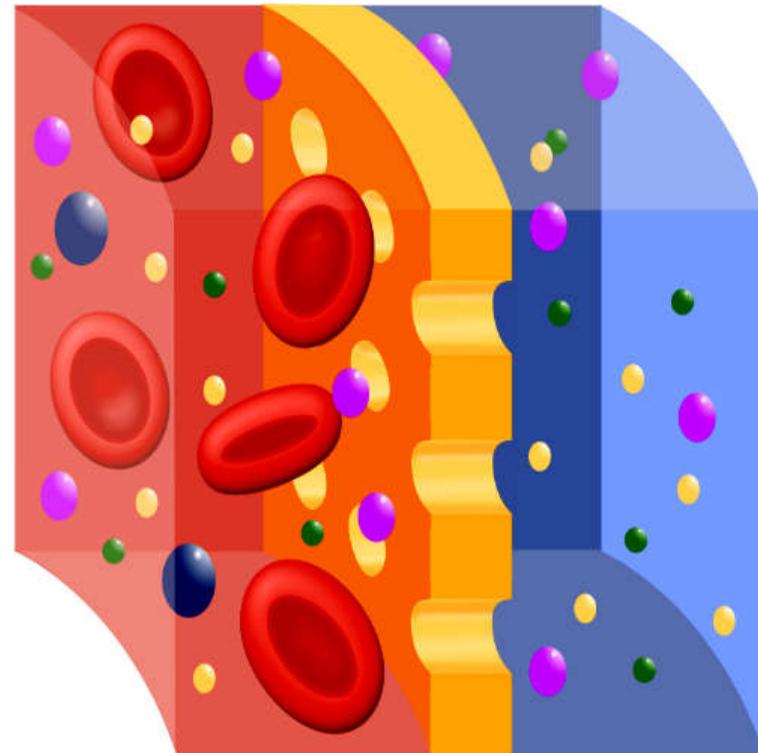
- A mitad del siglo XIX el holandés *Jacobus Henricus van't Hoff* encontró que la **presión osmótica** ( $\Pi$ ) depende de la concentración del soluto (molaridad) y la temperatura (en Kelvin), y tiene una relación similar a la ecuación de los gases ideales.

$$\Pi \cdot Vol = n_{sto} \cdot R \cdot T$$

$$\Pi = \frac{n_{sto}}{Vol} \cdot R \cdot T$$

$$\Pi = c \cdot R \cdot T$$

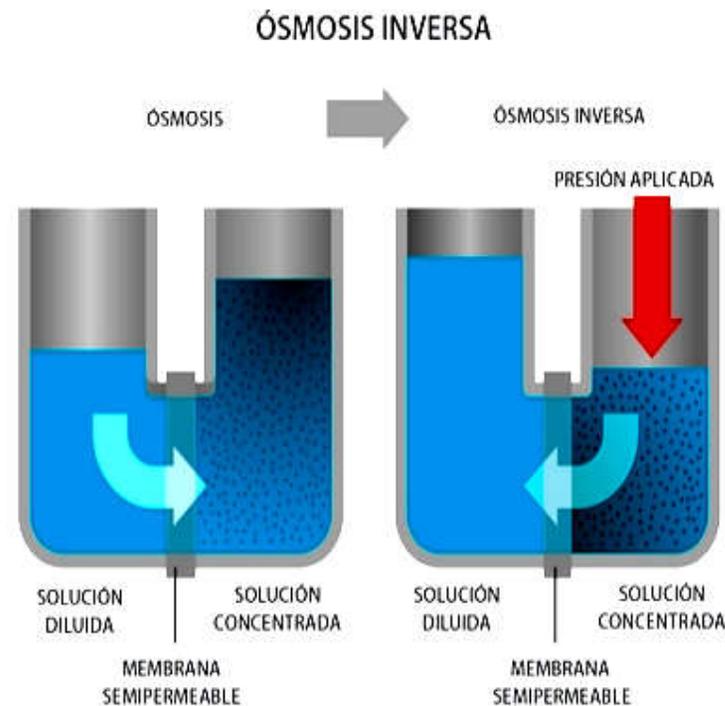
siendo :  $c$  = concentración molar del soluto o molaridad



# La osmosis (4)

## (Osmosis inversa)

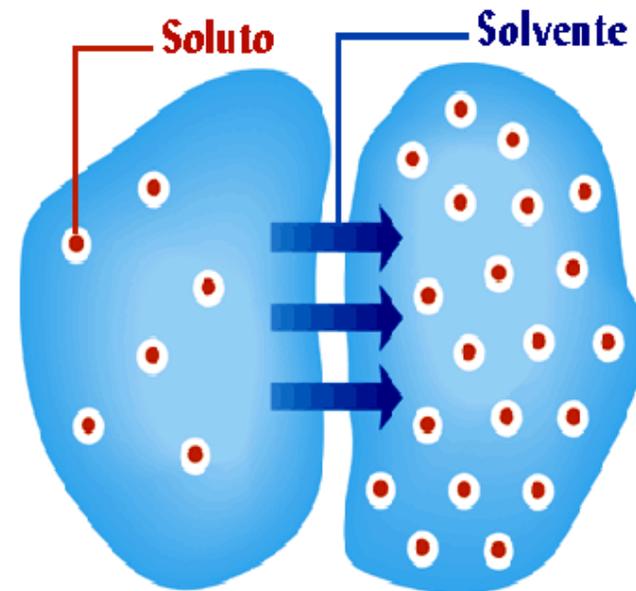
- Si se aplica presión en una solución con mayor concentración, el flujo de disolvente ocurre en sentido contrario al natural, ello se conoce como **osmosis inversa**, y opera igual que una bomba térmica, se requiere trabajo para que el flujo vaya de la solución más concentrada a la menos concentrada.
- Este proceso se usa para potabilizar el agua de mar y eliminar del agua dulce varias impurezas.



# La osmosis (5)

## (La osmosis y la entropía)

- El paso de disolvente hacia la parte con mayor concentración (disolución) representa un aumento de entropía del sistema, ya que las moléculas de soluto aumentan su desorden, por que tienen más espacio para moverse.
- También las moléculas de disolvente tienen mayor desorden en una disolución que en estado puro (ver el segundo ejemplo de la probabilidad y la entropía)



# Ley de Fick

La Primera ley de Fick señala:

$$\phi_{particulas} = \frac{\Delta n_{sto}}{\Delta t} = -D \cdot Area \cdot \frac{\Delta c}{\Delta s}$$

Siendo 'c' la concentración en una parte del fluido

$$c = \frac{\Delta n_{sto}}{\Delta Vol}$$

$$\text{Como: } Vol = Area \cdot \Delta s \Leftrightarrow \frac{1}{\Delta s} = \frac{Area}{Vol}$$

Acomodando resulta finalmente la Segunda Ley de Fick

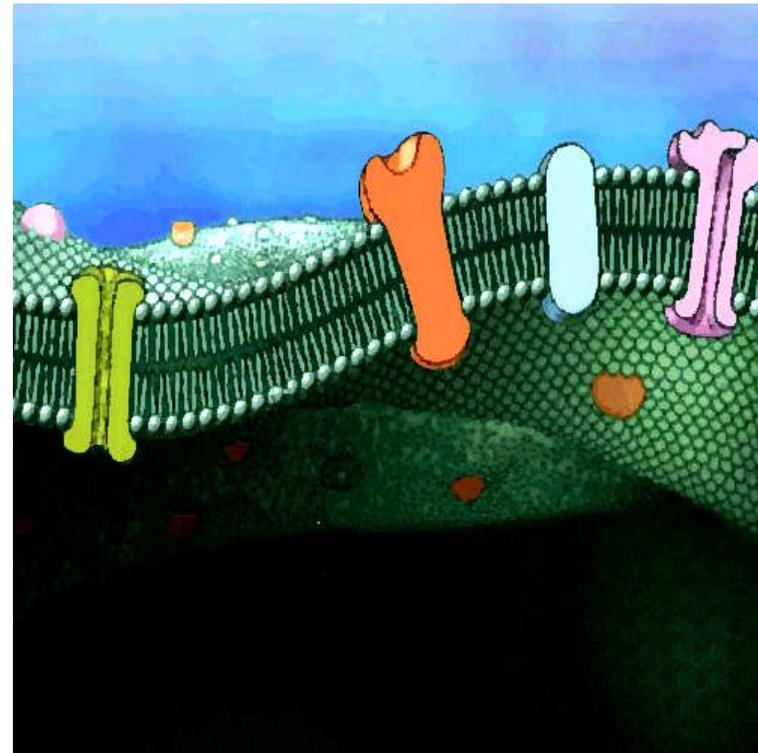
$$\phi_{particulas} = \frac{\Delta n_{sto}}{\Delta t} = -D \cdot \frac{\Delta}{\Delta s} \left[ \frac{\Delta n_{sto}}{\Delta s} \right]$$

- Adolf Fick a mitad del siglo XIX establece que en situaciones donde hay gradientes de concentraciones, el flujo de las partículas (variación de los moles de soluto) depende del gradiente de concentración del soluto y del área atravesada por el flujo de partículas.
- La constante de proporción (**D**) depende del tamaño de las partículas, la viscosidad del solvente y la temperatura.
- El signo negativo sólo indica que soluto y solvente se mueven en direcciones contrarias.

# La membrana celular (1)

(la osmosis en la célula)

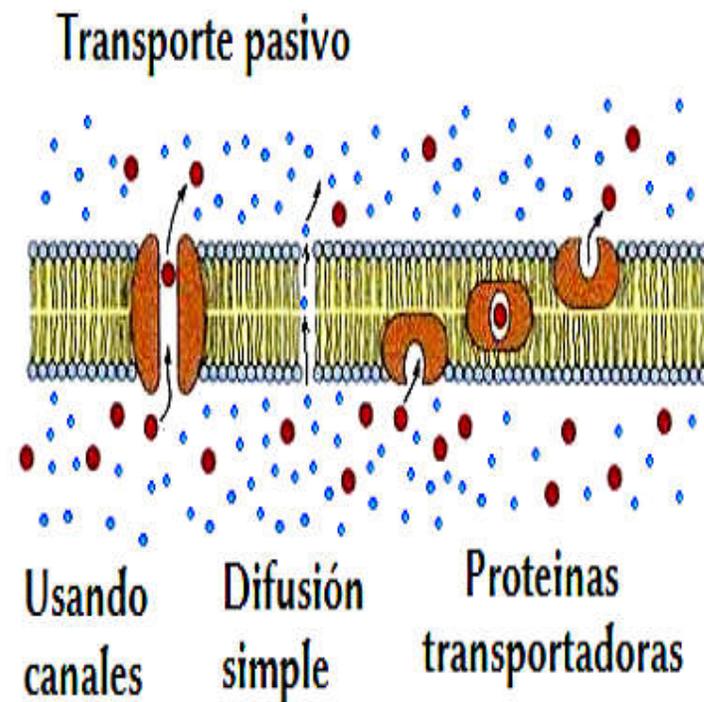
- La presión osmótica es una de las características principales a tener en cuenta en las relaciones de los líquidos que constituyen el medio interno de los seres vivos, ya que la membrana plasmática regula la entrada y salida de solutos al medio extracelular que la rodea, ejerciendo de barrera de control.



# La membrana celular (2)

## (La osmosis y el transporte pasivo)

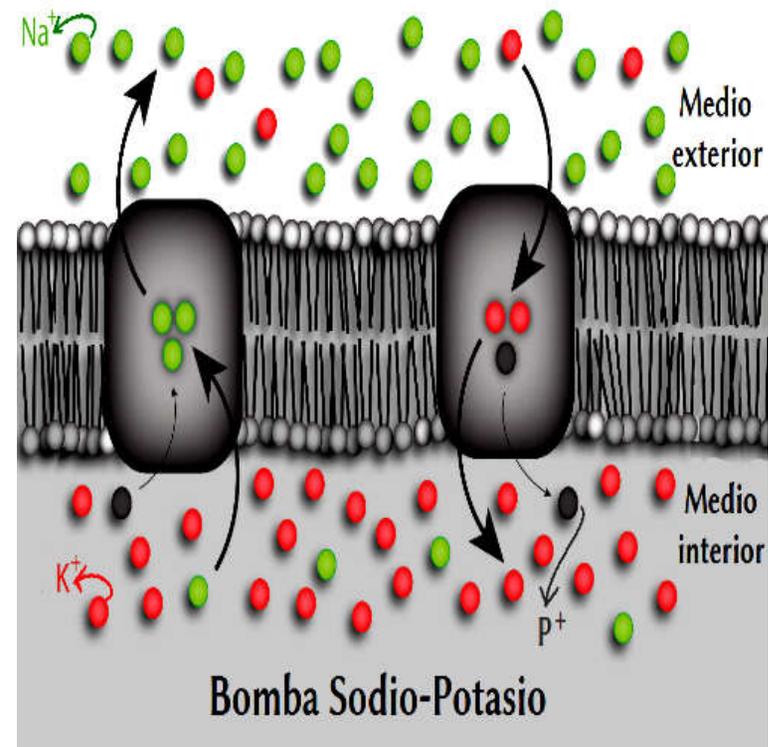
- Las membranas celulares son estructuras permeables al agua, los gases disueltos, y moléculas orgánicas de pequeño tamaño (glucosa y aminoácidos); que atraviesan la membrana por *difusión simple*. Los iones inorgánicos y los disacáridos, como la sacarosa, pasan muy lentamente a través de la membrana celular ayudados de canales o por proteínas facilitadoras (*difusión facilitada*).
- En ambos casos se tiene un **transporte pasivo** (a favor del gradiente de concentración).



# La membrana celular (3)

## (El transporte activo)

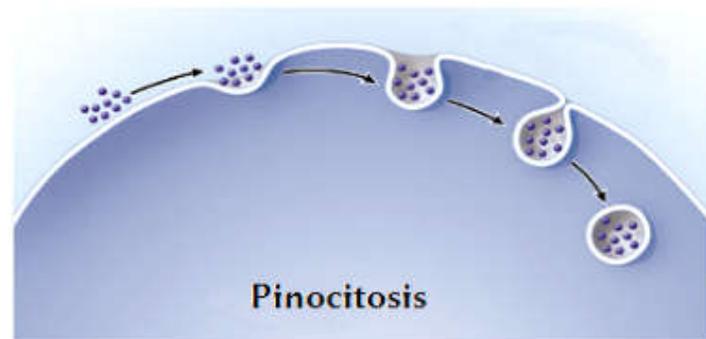
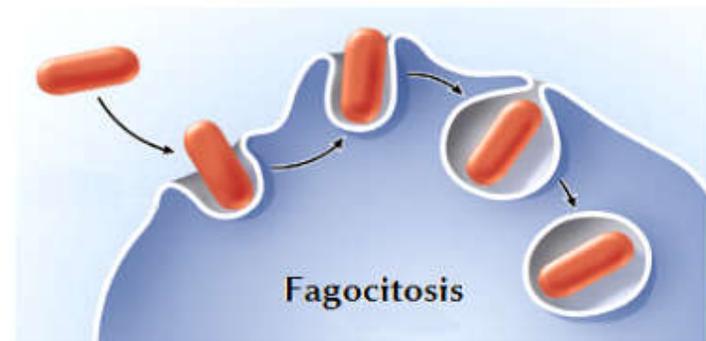
- Las células también tienen la capacidad de transportar sustancias a través de su membrana desde una región de baja concentración a una región de concentración más elevada, en sentido contrario al flujo espontáneo. Este proceso se conoce como **transporte activo** e implica gasto de energía.
- El más conocido es la **bomba sodio-potasio**, una proteína en la membrana que regula el exceso de iones sodio y la falta de iones potasio dentro de la célula.



# La membrana celular (4)

## (El transporte en masa)

- Grandes moléculas (proteínas y polisacáridos) o grandes grupos de las mismas no pueden atravesar la membrana, para ello la membrana envuelve al compuesto formando una vacuola que es asimilada (**endocitosis**), que viaja por la célula (**transcitosis**) o excretada (**exocitosis**).
- La endocitosis puede ser por: **fagocitosis** (envuelve grandes partículas), **pinocitosis** (envuelve agua y solutos) o **endocitosis** facilitada por receptor (para absorber compuestos específicos).



# La membrana celular (5)

(diferencias de concentración entre la célula y el medio)

- Si una célula está dentro de un medio **hipertónico** (mayor concentración de soluto), la célula perderá agua por ósmosis. En caso contrario el medio es **hipotónico** y la célula absorberá agua.
- Cuando no se produce transferencia neta de agua entre el fluido celular y el que rodea la célula, se dice que los dos fluidos son **isotónicos**.
- La sangre y la linfa son aproximadamente isotónicos respecto de las células de un organismo.

