



TERMODINAMICA

Rosa Devés
Programa de Fisiología y Biofísica
2007



TERMODINAMICA



Principios generales

- Intercambios de energía
- Direccionalidad

“Primera Ley de la Termodinámica”

La energía de universo es constante

La energía no se puede crear ni destruir

Un sistema puede variar su energía sólo por intercambio con los alrededores



¿Qué determina la dirección en que ocurren los procesos?

¿Qué determina que la madera se combusione sin intervención externa?

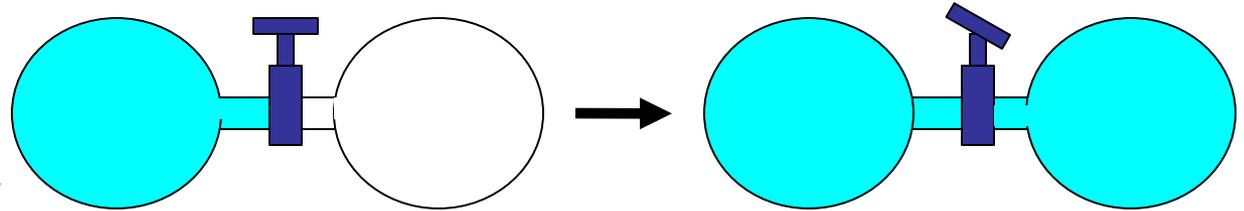
¿Qué hace que los gases de la combustión difundan en vez de concentrarse?



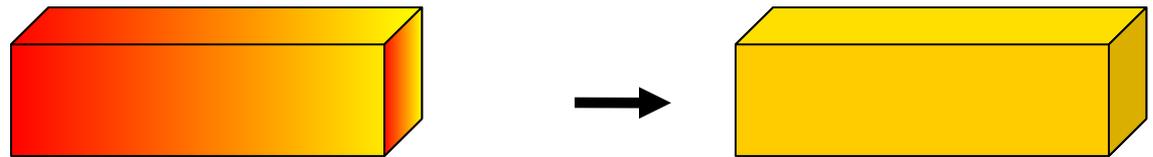
¿Por qué una vez terminado el incendio las cenizas alcanzan inevitablemente la temperatura del ambiente?

PROCESOS ESPONTANEOS

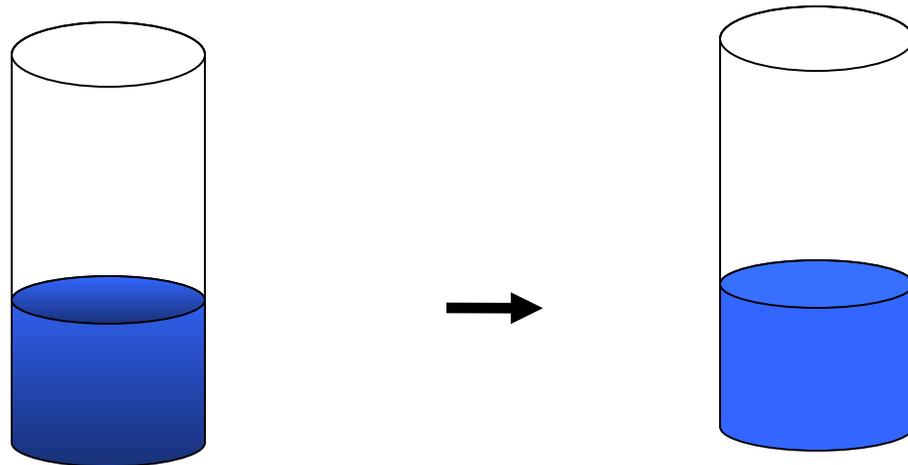
Distribución homogénea de un gas



Equilibrio térmico



Distribución homogénea de un soluto





Ludwig Boltzmann

1844 – 1906

Academia Imperial de la Ciencias 1886

Austria

Los sistemas evolucionan desde estados menos probables a estados más probables.



Ludwig Boltzmann

1844 – 1906

Academia Imperial de la Ciencias 1886

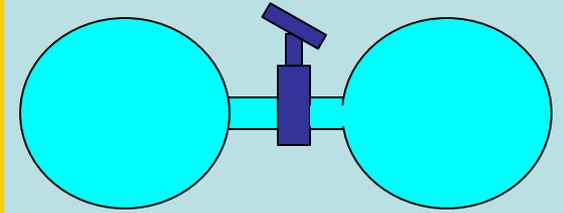
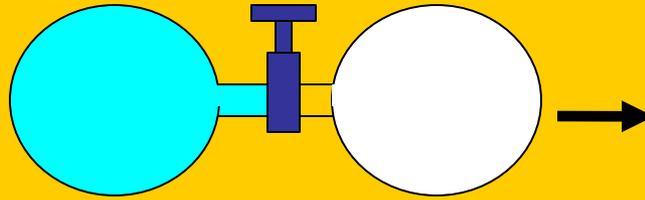
Austria

“Si colocamos un cuerpo caliente en contacto directo con un medio más frío, **se establece una distribución de velocidades que corresponde a las leyes de la probabilidad** y la temperatura se iguala”.

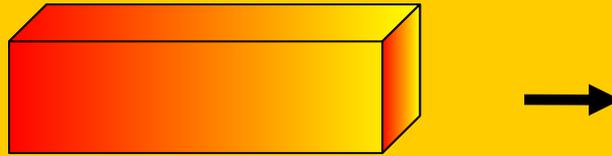
¿En qué modelo de la materia se basó Boltzmann para generar esta explicación?

Estado más probable

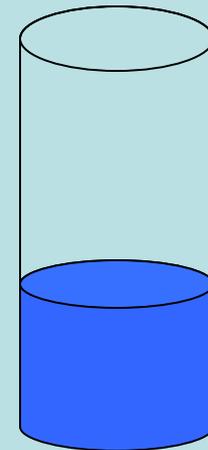
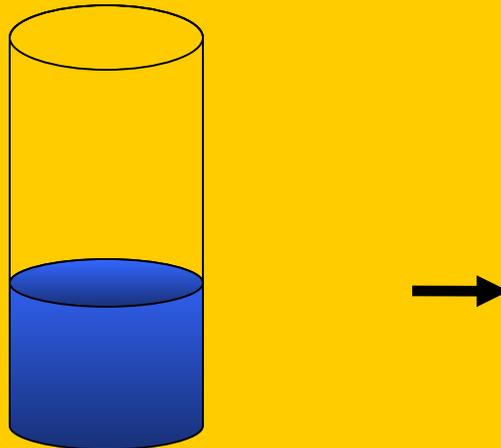
Distribución homogénea de un gas



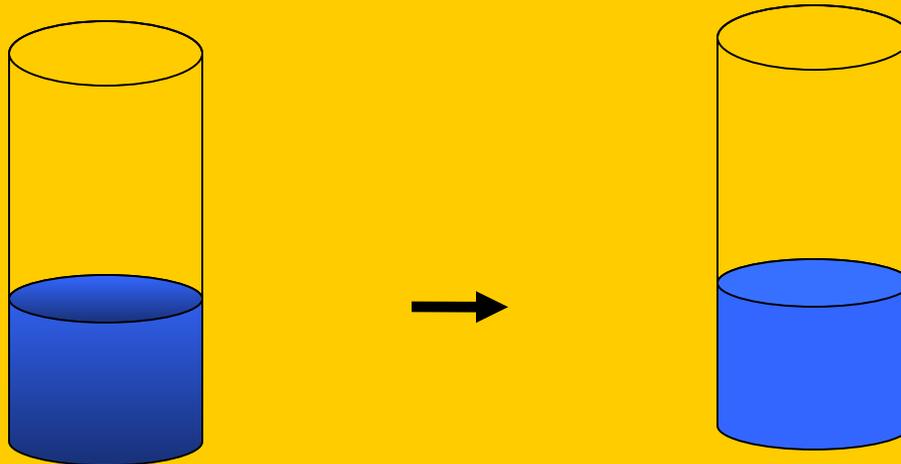
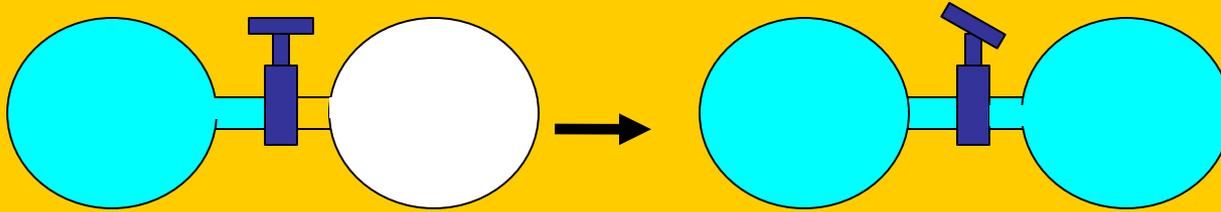
Equilibrio térmico



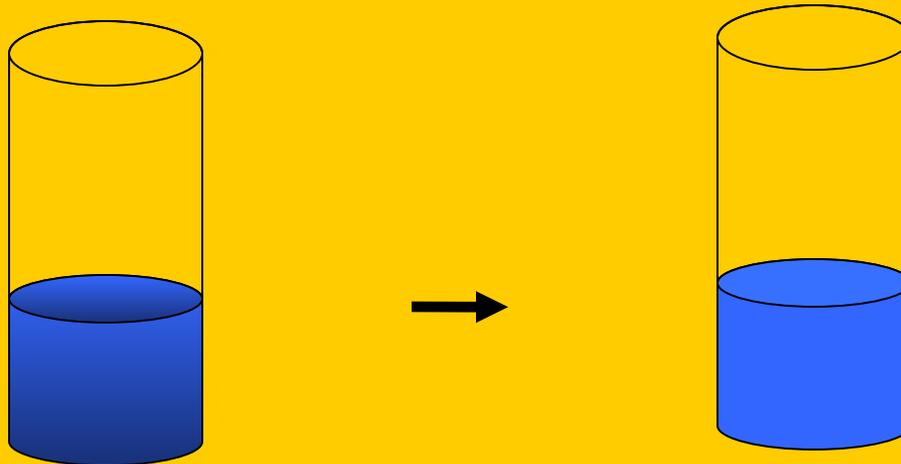
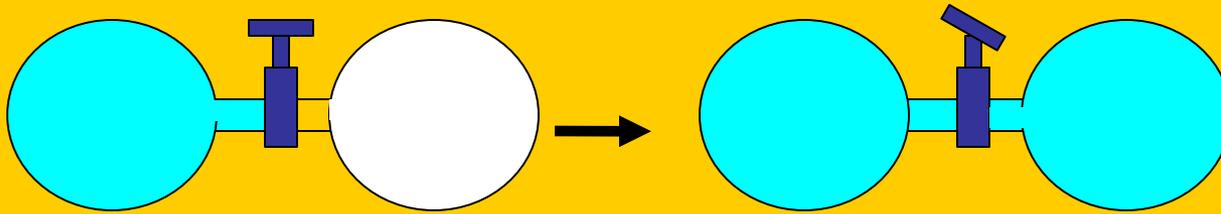
Distribución homogénea de un soluto



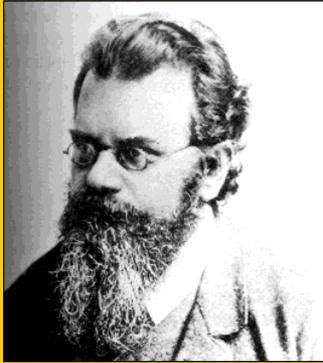
En ninguno de estos procesos cambia la **energía del sistema**



En **todos** estos procesos cambia la **probabilidad de estado** del sistema



¿De qué depende la
probabilidad de estado de
un sistema?



L. Boltzmann

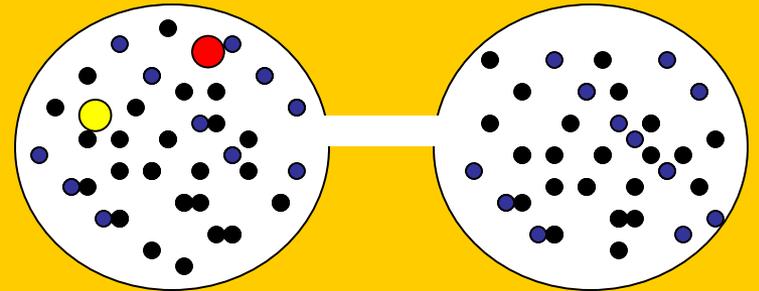
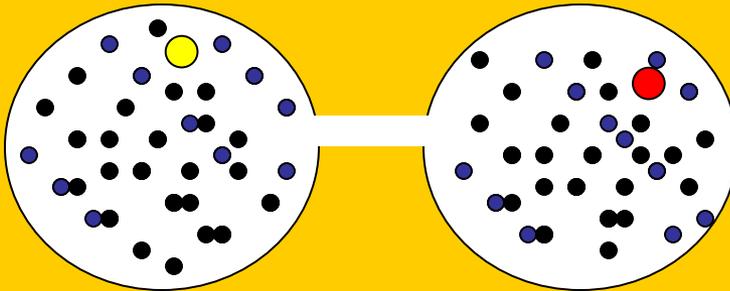
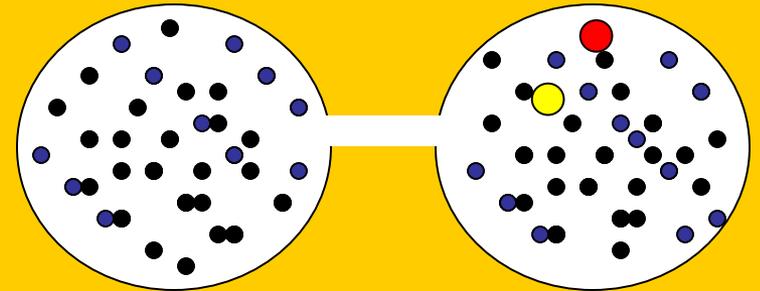
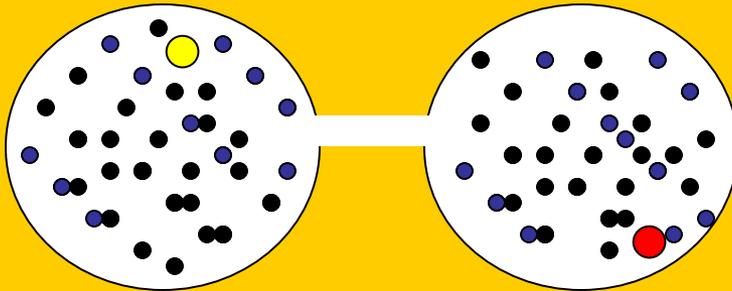
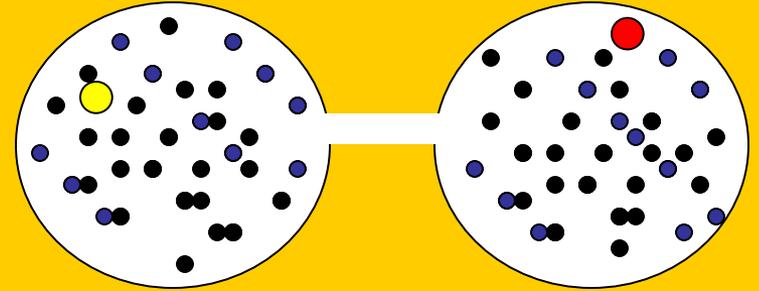
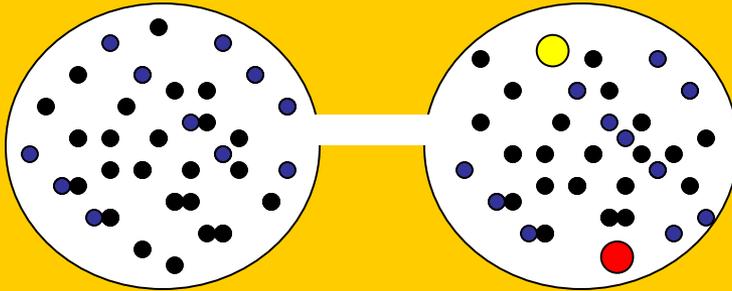
- Probabilidad
- Estados moleculares
- Estado macroscópico

La **probabilidad de estado** de un sistema es mayor, mientras mayor es el número de **estados moleculares compatibles** con ese determinado **estado macroscópico**.

ESTADO MACROSCOPICO

Gas distribuido en todo el recipiente

E
S
T
A
D
O
S



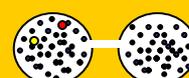
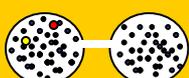
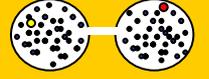
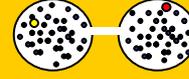
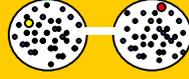
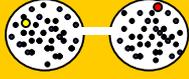
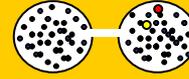
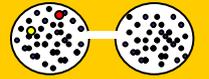
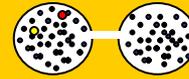
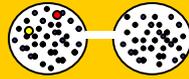
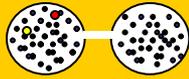
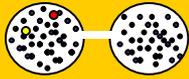
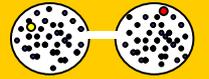
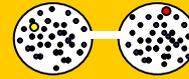
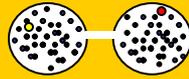
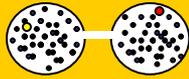
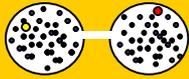
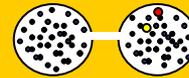
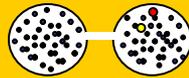
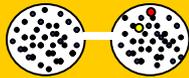
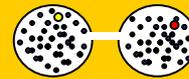
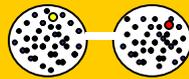
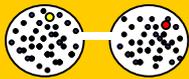
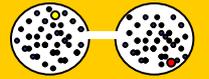
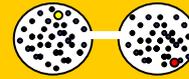
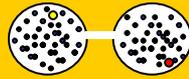
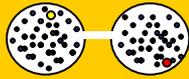
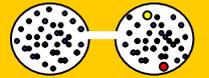
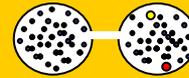
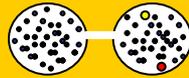
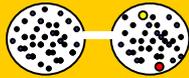
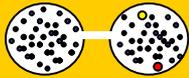
M
O
L
E
C
U
L
A
R
E
S

ESTADO MACROSCOPICO

Gas distribuido en todo el recipiente

E
S
T
A
D
O
S

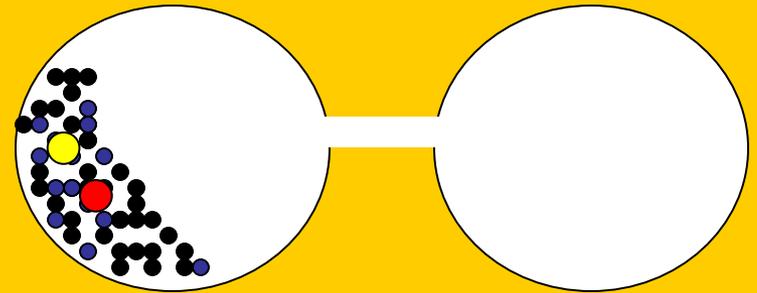
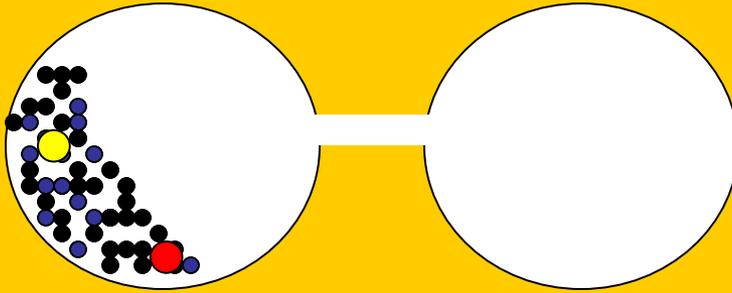
M
O
L
E
C
U
L
A
R
E
S



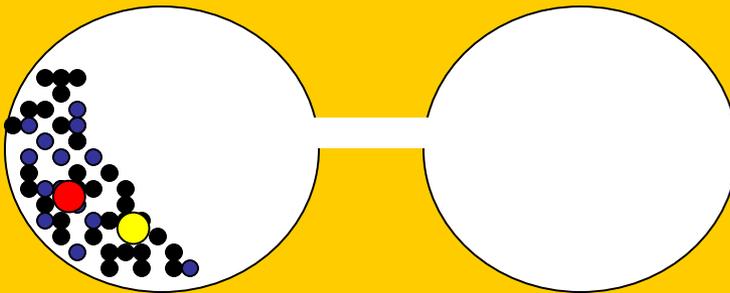
ESTADO MACROSCOPICO

Gas distribuido en un sector del recipiente

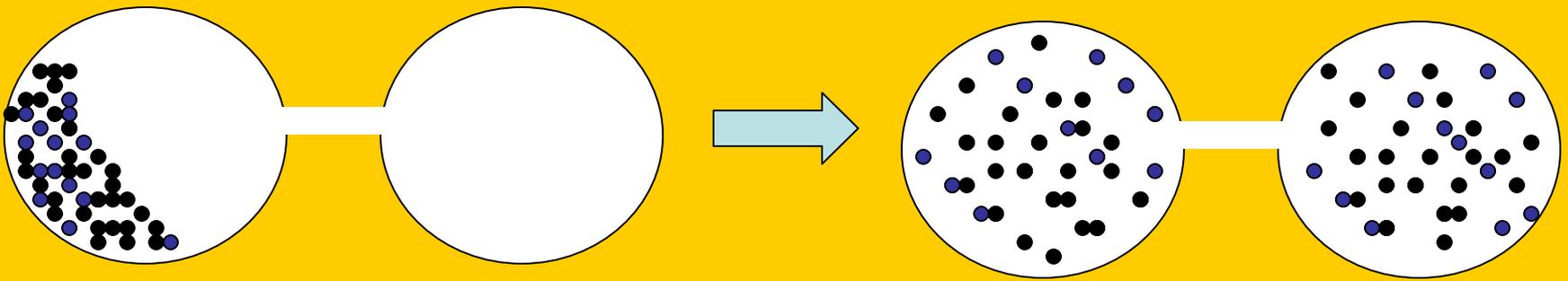
E
S
T
A
D
O
S



M
O
L
E
C
U
L
A
R
E
S



La **probabilidad de estado** de un sistema es mayor, mientras mayor es el número de **estados moleculares compatibles** con ese determinado **estado macroscópico**.

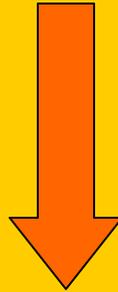


Menos probable

Más probable

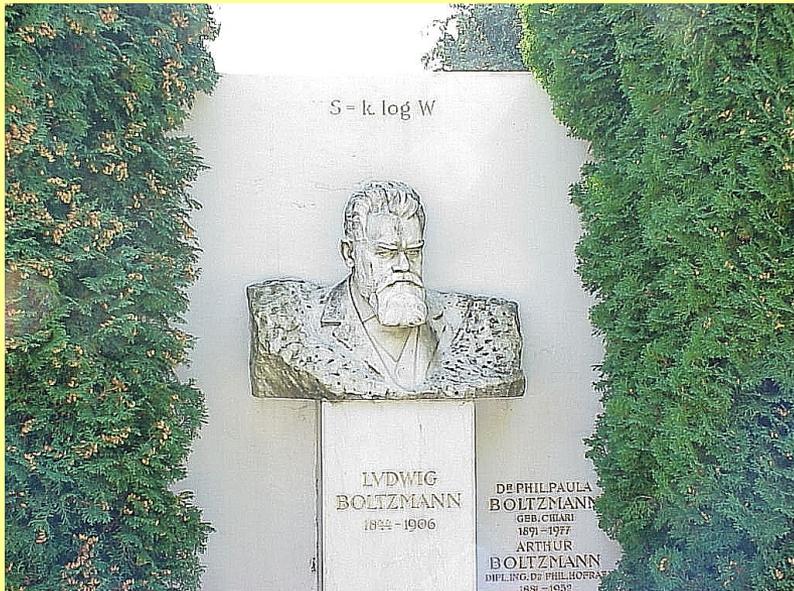
Los sistemas evolucionan desde estados menos probables a estados más probables.

La probabilidad de estado es
una PROPIEDAD DE ESTADO



ENTROPIA

(“desorden”)



$S =$ Entropía

$W =$ Número de estados moleculares

$$S = k \ln W$$

Proceso Espontáneo

Sistema en desequilibrio



Sistema en equilibrio

Menos probable

Menor N° estados
moleculares

Más probable

Mayor N° estados
moleculares

MENOR
ENTROPIA

$$S = k \ln W_1$$

MAYOR
ENTROPIA

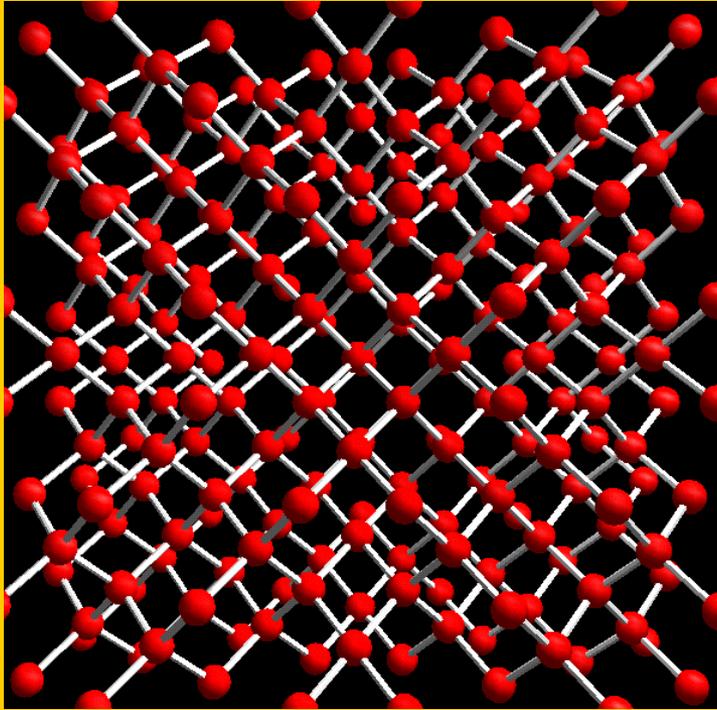
$$S = k \ln W_2$$

$$\Delta S = k \ln W_2 / W_1$$

La entropía mínima se alcanza cuando un sistema existe en **1** solo estado molecular

$$S = k \ln W =$$

$$S = k \ln 1 = 0$$



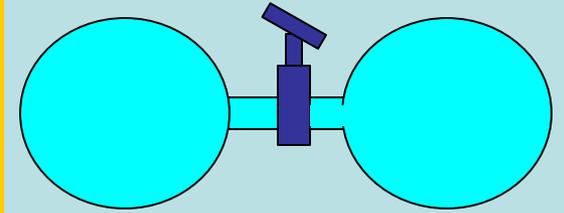
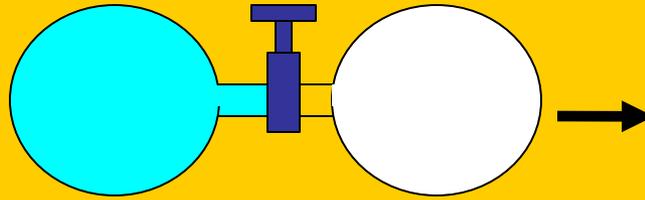
Un cristal perfecto a 0K
presenta **1** solo estado
molecular



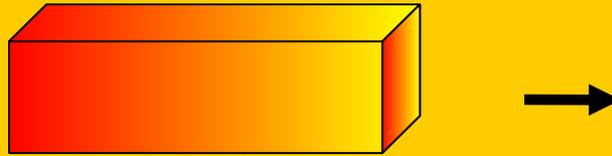
La entropía de un cristal
perfecto a 0 K es cero

Menor entropía → Mayor entropía

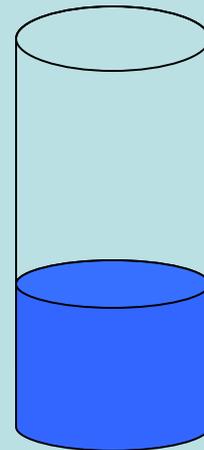
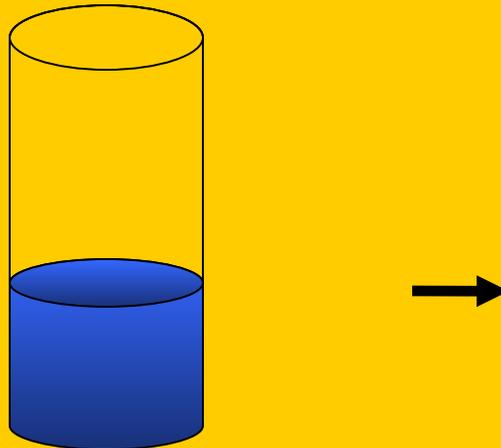
Distribución homogénea de un gas



Equilibrio térmico



Distribución homogénea de un soluto



Segunda Ley de la Termodinámica

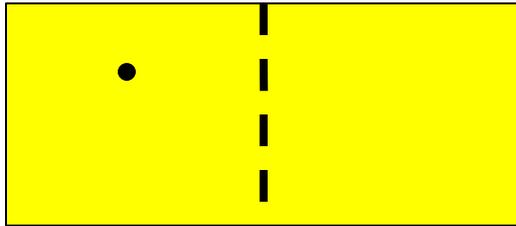
Siempre que ocurre un proceso espontáneo **en un sistema aislado** la entropía aumenta

... el sistema (aislado) se desordena

La Segunda Ley de la
Termodinámica tiene validez
estadística

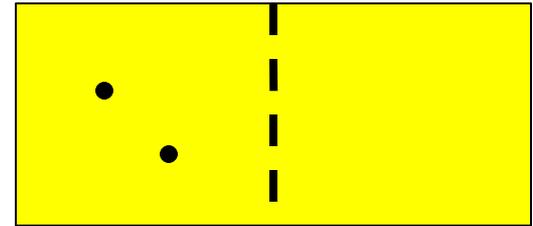
La Segunda Ley de la Termodinámica tiene validez estadística

N = 1



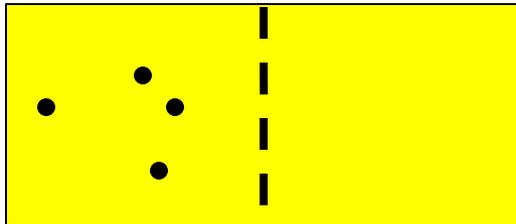
$$P = (1/2)^1 = (1/2)$$

N = 2



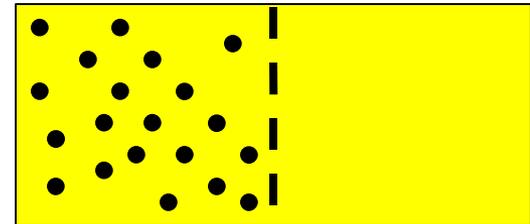
$$P = (1/2)^2 = (1/4)$$

N = 4



$$P = (1/2)^4 = (1/16)$$

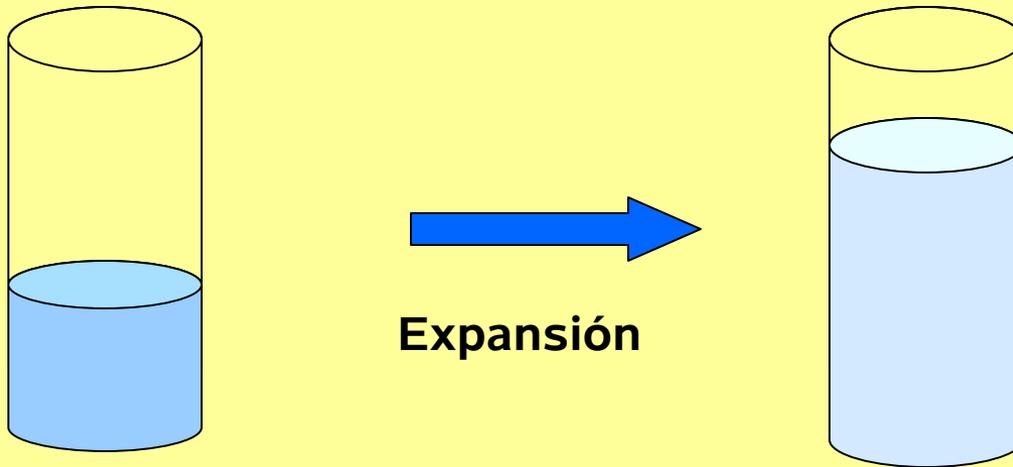
N = 20



$$P = (1/2)^{20} = 1/1.048.576$$

¿Cómo se relaciona la entropía con otras propiedades de estado?

¿ Cómo cambia la entropía en un gas ideal que se expande a temperatura constante?



¿ Cómo cambia la entropía en un gas ideal que se expande a temperatura constante?

En el estado final se tiene el mismo número de moléculas, moviéndose con la misma energía, pero distribuidas en un volumen mayor

Mayor número de estados moleculares

Mayor Entropía

Relación entre el cambio de entropía (ΔS) y cambio de volumen en un gas ideal .

$$S = k \ln W$$

La diferencia de Entropía entre el estado 1 y el estado 2

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln W_2/W_1$$

La relación entre la razón del número de estados moleculares y la razón de volúmenes se puede escribir como:

$$W_2 / W_1 = (V_2 / V_1)^N$$

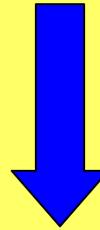
N= número de partículas

Relación entre el cambio de entropía (ΔS) y cambio de volumen en un gas ideal .

$$\Delta S = k \ln (V_2/V_1)^N = N k \ln V_2/V_1$$

Y como la constante R es igual al producto de la constante de Boltzmann y el Número de Avogadro

$$R = N_0 k$$



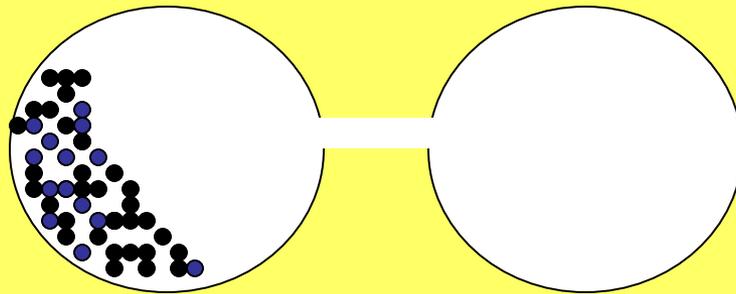
$$\Delta S = nR \ln (V_2/V_1)$$

La entropía aumenta cuando aumenta el volumen (a T constante)

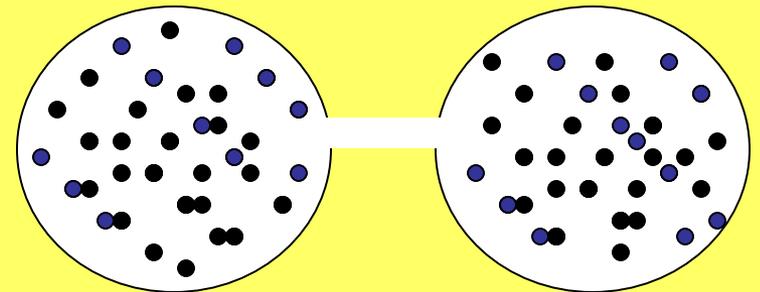
Relación entre el cambio de entropía (ΔS) y cambio de volumen en un gas ideal .

$$\Delta S = nR \ln (V_2/V_1)$$

La entropía aumenta cuando aumenta el volumen (a T constante)



Menor entropía



Mayor entropía

Segunda Ley de la Termodinámica

Siempre que ocurre un proceso espontáneo en un sistema **aislado** la entropía aumenta.

$$\Delta S \text{ sistema aislado} > 0$$

$$\Delta S \text{ universo} > 0$$

$$\Delta S \text{ sistema} + \Delta S \text{ alrededores} > 0$$

Segunda Ley de la Termodinámica

Siempre que ocurre un **proceso espontáneo** aumenta la suma de la entropía del sistema y la entropía de los alrededores.

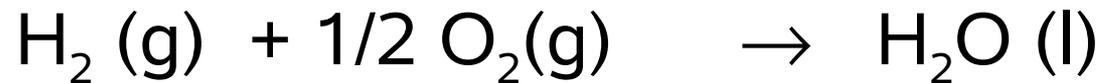
$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} > 0$$

¿Cuál es la relación entre el cambio de entropía (del sistema) y la espontaneidad en sistemas cerrados (no aislados)?

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} > 0$$

PROCESO ESPONTANEO

Formación de agua



La entropía del sistema disminuye

Dos gases forman un líquido

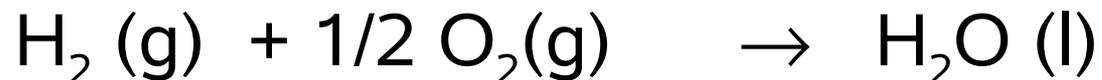
¿Cómo espera que varíe la entropía de los alrededores?

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} > 0$$

La entropía de los alrededores debe aumentar

PROCESO ESPONTANEO

Formación de agua



La entropía del sistema disminuye

Dos gases forman un líquido

¿Qué causa el aumento de la entropía de los alrededores?

En la reacción se libera calor

Relación entre el cambio de entropía del sistema y la espontaneidad en sistemas cerrados.

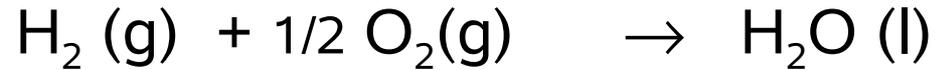
La entropía del sistema puede disminuir siempre que la entropía de los alrededores aumente en mayor magnitud.

SISTEMA CERRADO (intercambia energía)

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} > 0$$

PROCESO ESPONTANEO

Formación de agua



$$\Delta H = - 68.322 \text{ cal/mol}$$

Libera calor

$$\Delta S = -39 \text{ cal/mol/}^\circ\text{K}$$

Se ordena

- Se libera calor a los alrededores ($\Delta H < 0$)
- La entropía del sistema disminuye ($\Delta S < 0$)
- La entropía de los alrededores aumenta
- La entropía del universo aumenta

¿Qué determina que ocurra un proceso espontáneo?

¿Qué determina que la madera se combustione sin intervención externa?



¿Qué hace que los gases de la combustión difundan en vez de concentrarse?

¿Por qué una vez terminado el incendio las cenizas alcanzan inevitablemente la temperatura del ambiente?

PROCESO ESPONTANEO



Proceso Irreversible

Capacidad para realizar trabajo

DESEQUILIBRIO

En un sistema en el cual los cambios de energía son posibles (cerrado) la capacidad de realizar un trabajo (espontaneidad) depende de:

El cambio de entropía del sistema (ΔS)

El cambio de entalpía (ΔH)

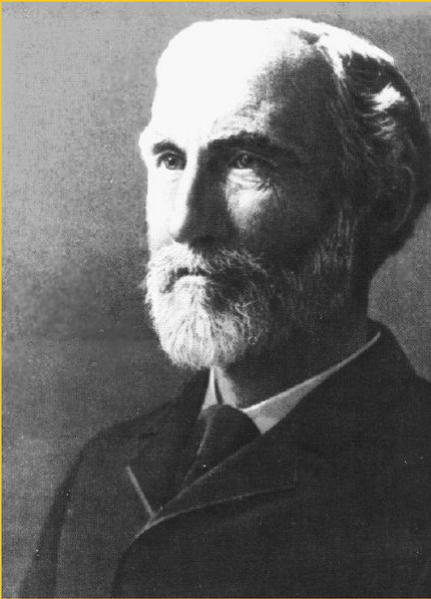
Cambios **favorables** a la espontaneidad:

- Aumento de entropía (“desorden”)
- Disminución de entalpía (“liberación de calor”)

Cambios favorables a la espontaneidad

Aumento de entropía
(desorden del sistema)

Liberación de energía
(desorden de los alrededores)



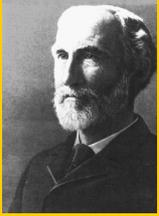
J. W. Gibbs (1839 – 1903)

Un proceso es espontáneo cuando la **energía libre** del sistema disminuye

$$\Delta G < 0$$

Energía libre de Gibbs (G)

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$



J. W. Gibbs (1839 – 1903)

Cuando la energía libre disminuye

$\Delta G < 0$ *El proceso es espontáneo*

Cuando la energía libre no cambia

$\Delta G = 0$ *El sistema está en equilibrio*

Cuando se encuentra que la energía libre aumenta

$\Delta G > 0$ *El proceso ocurre en sentido
inverso*

$\Delta G < 0$ **Espon**táneo

Los procesos espontáneos son **irreversibles**

$\Delta G = 0$ **Equilibrio**

Los sistemas que están en equilibrio pueden experimentar procesos **reversibles**

CAMBIOS DE ESTADO

Los cambios de estado son procesos **REVERSIBLES** que ocurren en el **EQUILIBRIO**

EBULLICION DE UN LIQUIDO

- la entropía aumenta ($\Delta S > 0$)
- absorbe calor ($\Delta H > 0$)

EBULLICION DE UN LIQUIDO

- la entropía aumenta ($\Delta S > 0$)
- absorbe calor ($\Delta H > 0$)

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta G = 0$$

CAMBIOS DE ESTADO

Los cambios de estado **NO son procesos espontáneos**, son procesos que ocurren en el equilibrio

Existe un balance entre el cambio de entropía y de energía

Fusión

Absorbe calor

Se desordena

Solidificación

Libera calor

Se ordena

Pueden existir procesos espontáneos en que el sistema se ordena

$$\Delta S < 0$$

- Cristalización
- Formación de un precipitado

En **TODOS** estos casos se libera calor

Pueden existir procesos espontáneos en que se absorbe o puede absorber calor

$$\Delta H > 0$$

- Disolución de una sal
- Mezclas

En **TODOS** estos casos aumenta la entropía (el desorden)

Los seres vivos son capaces de experimentar procesos “**no espontáneos**” de los cuales depende su existencia.

Esto es posible cuando los procesos no espontáneos **se acoplan** a procesos espontáneos.

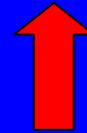
Sol  Ser vivo

$$\Delta G (+) + \Delta G (-) = \Delta G (-)$$

Proceso
No espontáneo

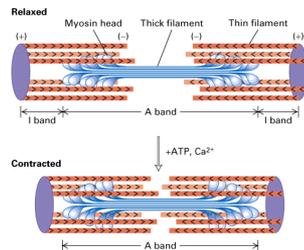
Proceso
Espontáneo

Resultante

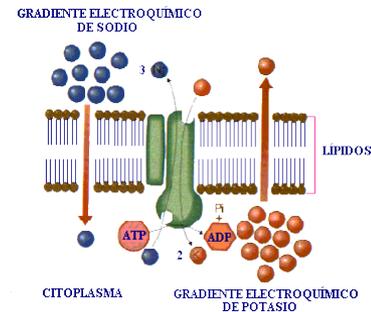


Fuente de energía

ATP + proteínas
musculares



ATP + transportador



¿Qué determina que la madera se combusione sin intervención externa?



Aumento de entropía

Disminución de entalpía (liberación de calor)

Disminución de energía libre

¿Qué hace que los gases de la combustión difundan en vez de concentrarse?



Aumento de entropía

Disminución de energía libre

¿Por qué una vez terminado el incendio las cenizas alcanzan inevitablemente la temperatura del ambiente?



Aumento de entropía

Disminución de energía libre



Ludwig Boltzmann 1844 - 1906

Conferencia inaugural de la
filosofía de la naturaleza (1903)

“Es mi tarea en estas conferencias ofrecerles (...) intrincados teoremas, conceptos ultrarefinados y complicadas pruebas.

Hoy quise presentar algo más sencillo, aunque para mi resulta ser todo lo que tengo, es decir, yo mismo y toda mi forma de pensar y de sentir.

Del mismo modo, durante estas conferencias tendré que pedirles: atención concentrada y trabajo incansable. Perdónenme si antes de embarcarme en estos temas les pido lo que se más importante para mi, es decir, su confianza, afecto y amor, en una palabra lo más precioso que pueden dar, es decir, ustedes mismos.