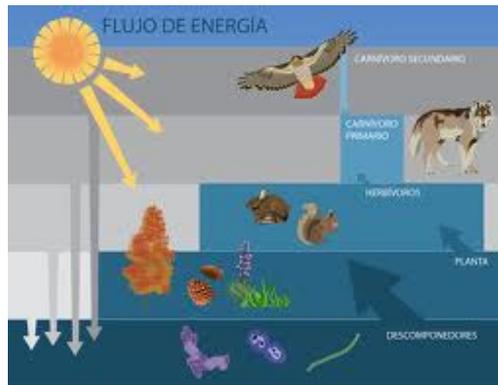


LEYES DE LA TERMODINÁMICA



Campo de la física que describe y relaciona las propiedades físicas de sistemas macroscópicos de materia y energía. En general, la Termodinámica estudia la transferencia de energía que ocurre cuando un sistema sufre un determinado proceso (termodinámico) que produce un cambio llevando de un estado a otro del sistema

Sistema:

Parte del universo que desea estudiarse. Se clasifican de la siguiente manera:

Sistema cerrado: sólo puede intercambiar energía con los alrededores

Sistema abierto: pueden intercambiar materia y energía

Sistema aislado: no pueden intercambiar ni materia ni energía.

Estado de un sistema

El estado de un sistema macroscópico en equilibrio puede describirse mediante variables termodinámicas, propiedades medibles como la temperatura, la presión o el volumen (coordenadas PVT). Es posible identificar y relacionar entre sí muchas otras variables (como la densidad, el calor específico, la compresibilidad o el coeficiente de expansión térmica), con lo que se obtiene una descripción más completa de un sistema y de su relación con el entorno. Cuando un sistema macroscópico pasa de un estado de equilibrio a otro, se dice que tiene lugar un proceso termodinámico. De la observación de muchos sistemas termodinámicos se deduce que no todas sus propiedades son independientes una de otra, y que su estado puede determinarse mediante los valores de sus propiedades independientes. Los valores para el resto de las propiedades termodinámicas se determinan a partir de este subconjunto independiente. En ingeniería, las variables más comunes para describir el tipo de sistemas que se manejan son: presión, flujo másico y temperatura, por lo que es conveniente describir cada una de ellas; estas propiedades dependen básicamente de las dimensiones fundamentales, conocidas también como unidades básicas.

Sistemas de unidades:

Unidad: cantidad determinada conocida, por cuya aplicación constante se puede medir cualquier otra cantidad similar.

Sistema de unidades:

Orden lógico de cantidades definidas por cuya aplicación constante se pueden medir otras cantidades similares. Consta de tres componentes:

-**Unidades básicas:** son aquellas a partir de las cuáles se derivan todas las demás unidades; son siete: masa (M), longitud (L), tiempo (t), temperatura (T), concentración química (mol), intensidad de corriente eléctrica (i), intensidad luminosa.

-**Unidades derivadas:** son aquellas que surgen al relacionar las unidades básicas, como las unidades de velocidad (L/t), de aceleración (L/t^2), de fuerza (ML/t^2), etc.

-Múltiplos de las unidades: uso de notación científica para expresar valores muy pequeños o muy grandes, por ejemplo, el tamaño de un átomo o la distancia de la Tierra a la Luna.

Ejemplo

10¹² Tera (T) 2000 TWatts

10⁹ Giga (G) 1 GB (Gigabyte)

10⁶ Mega (M) 5 Mdina

10³ Kilo (K) 62 KVolts

10⁻² Centi (c) 20 cm (centímetros)

10⁻³ mili (m) 250 mg (miligramos)

10⁻⁶ Micro (μ) 850 μpoise

10⁻⁹ Nano (n) 569 ns (nanosegundos)

10⁻¹² pico (p) 10 pL (picolitros)

Propiedades Termodinámicas

Las variables medidas comúnmente son presión, flujo másico y temperatura y, a partir de ellas se desarrollan cálculos para determinar el valor de otras variables útiles para describir el sistema con el que se esté trabajando, tales como el calor transferido.

1. Medidas de cantidad o de tamaño:

Masa (m)

Medición Número de moles (n)

Volumen (V)

2. Temperatura:

La temperatura de un cuerpo es una función directa de la energía cinética de sus moléculas y se utiliza como una medida indirecta de la cantidad de calor transferido en un proceso. La temperatura es la fuerza impulsora para la transferencia de energía en forma de calor.

(SI)

Kg m S °C N J

Inglés lbm ft S °F lbf BTU

cgs g cm S °C dina erg

3. Presión

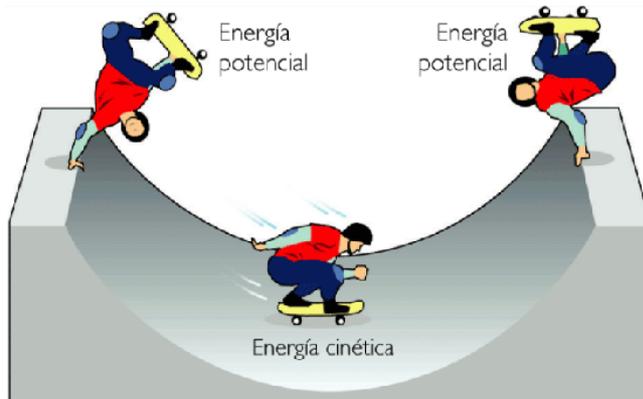
La presión ejercida por un fluido sobre una superficie se define como la fuerza normal ejercida por el fluido por unidad de área de superficie, lo que se representa mediante la ecuación $P = F / A = mg / A = Ah^2g / A = h^2g$

4. Trabajo

Se realiza trabajo siempre que una fuerza actúe a través de una distancia. La cantidad de trabajo se define de la siguiente manera: $dW = F dL$. + si está en la misma dirección de la fuerza, - si está en dirección opuesta a la fuerza. En termodinámica, el trabajo se acompaña de un cambio en el volumen del sistema (compresión o expansión).

5. Energía

Por lo general, se define a la energía como la capacidad de un cuerpo o sistema de realizar un trabajo. Para esto, se considera la energía contenida en el sistema, la cual puede ser de tres tipos:



Energía cinética ($E_k = mv^2/2$)

Energía contenida en un sistema. Energía que posee un cuerpo debido a su movimiento. Se define como el trabajo necesario para acelerar un cuerpo de una masa determinada desde el reposo hasta la velocidad indicada. Una vez conseguida esta energía durante la aceleración, el cuerpo mantiene su energía cinética salvo que cambie su velocidad. Para que el cuerpo regrese a su estado de reposo se requiere un trabajo negativo de la misma magnitud que su energía cinética. Suele abreviarse con letra E_c o E_k (a veces también T o K).

Energía potencial ($E_p = mgh$)

Es la energía que mide la capacidad que tiene un sistema para realizar un trabajo en función exclusivamente de su posición o configuración. Puede pensarse como la energía almacenada en el sistema, o como una medida del trabajo que un sistema puede entregar. Suele abreviarse con la letra U o E_p . La energía potencial puede presentarse como energía potencial gravitatoria, energía potencial electrostática, y energía potencial elástica.

6. Energía interna

Es la energía de las moléculas de la sustancia en cuestión. La adición de calor a una sustancia aumenta su actividad molecular y así se provoca un aumento de energía interna (U). El trabajo hecho sobre la sustancia puede tener el mismo efecto. En una escala submolecular, la energía se asocia con los electrones y los núcleos de los átomos y con su energía de enlace resultante de las fuerzas que mantienen unidos a los átomos como moléculas. Es la energía interna, que termodinámicamente no tiene una definición concisa.

7. Calor

Cuando dos sistemas, a temperaturas diferentes se ponen en contacto, la temperatura final que ambos alcanzan tiene un valor intermedio entre las dos temperaturas iniciales. Ha habido una diferencia de temperatura en estos sistemas. Uno de ellos ha perdido "calor" (su variación de temperatura es menor que cero ya que la temperatura final es menor que la inicial) y el otro ha ganado "calor" (su variación de temperatura es positiva). La cantidad de calor (cedida uno al otro) puede medirse, es una magnitud escalar que suele ser representada mediante la letra Q .

Durante mucho tiempo se pensó que el calor era una especie de "fluido" que pasaba de un cuerpo a otro (se le conocía como calórico). Hoy se sabe que el calor es una onda electromagnética (posee la misma

naturaleza que la luz) y su emisión depende de la vibración de los electrones de los átomos que forman el sistema.

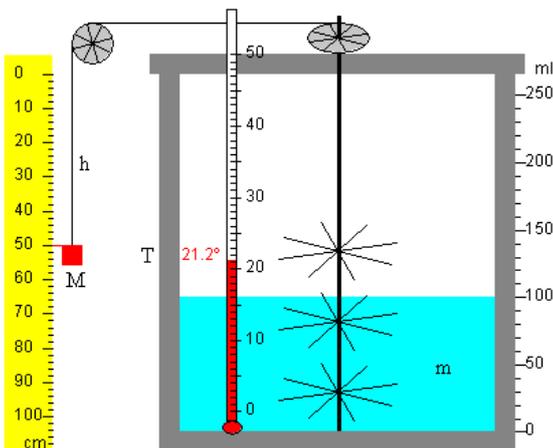
8. Equivalente mecánico del calor

Si el calor es precisamente otra forma de energía, cualquier unidad de energía puede ser una unidad de calor. El tamaño relativo de las "unidades de calor" y las "unidades mecánicas" puede encontrarse a partir de los experimentos en los cuales una cantidad conocida de energía mecánica, medida en joules, se añade al sistema (recipiente de agua, por ejemplo). Del aumento de temperatura medido puede calcularse cuanto calor (en calorías) tendremos que añadir a la muestra de agua para producir el mismo efecto. De esa manera puede calcularse la relación entre Joule y calorías, es decir, el llamado equivalente mecánico del calor.

En Manchester, Inglaterra, durante la década de 1840, James P. Joule (1818 – 1889) realizó una serie de experimentos en recipientes aislados, colocando en ellos cantidades conocidas de agua, aceite y mercurio. El aparato que utilizó originalmente tenía unas pesas que al caer, hacían girar un conjunto de paletas sumergidas en agua. La pérdida de energía mecánica (debido al rozamiento) se calculaba conociendo las pesas y las alturas de las cuales caían. La energía calorífica equivalente era determinada a través de la masa de agua y su aumento de temperatura. Así, Joule demostró que existe una relación cuantitativa entre calor y trabajo, y que el calor es una forma de energía. Los resultados numéricos obtenidos fueron: $1 \text{ kcal} = 1000 \text{ cal} = 4186 \text{ joules}$.

9. Calor y Trabajo

Ni el calor ni el trabajo son propiedades de un cuerpo en el sentido de poder asignarle un valor a la cantidad "contenida" en el sistema. El trabajo es una medida de la energía transferida por medios mecánicos mientras que el calor, en cambio, es una medida de la energía transferida por medio de una diferencia de temperatura. Si se aplica una fuerza sobre una superficie, se ejercerá una presión sobre ese lugar. La fuerza aplicada, al provocar un desplazamiento, genera trabajo mecánico. En el caso de la presión, que actúa sobre las paredes de un cuerpo extensible, el ensanchamiento de este produce variación de volumen, el que está asociado con el trabajo mecánico también.

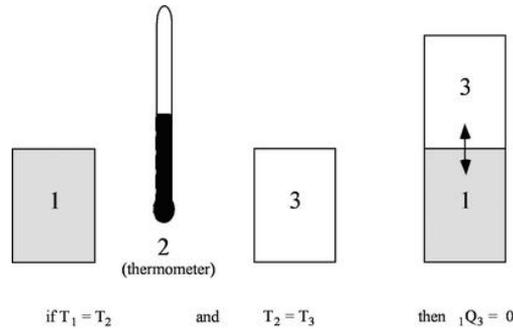


Experimento de Joule



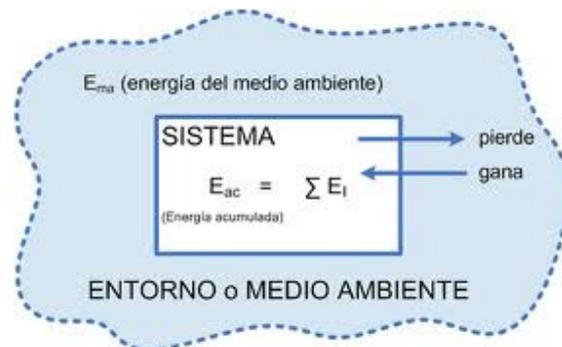
Generación de trabajo mecánico

LEY CERO DE LA TERMODINÁMICA



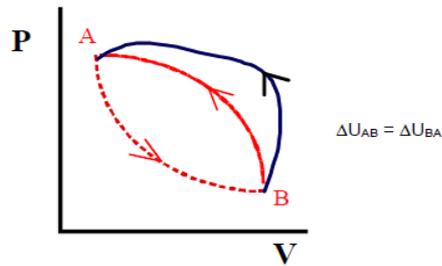
R.H. Fowler, en 1931, enunció la ley cero de la termodinámica: “Cuando dos sistemas o cuerpos diferentes están en equilibrio termodinámico con un tercero, también están en equilibrio entre sí”. Si uno de estos sistemas se pone en contacto con un entorno infinito situado a una determinada temperatura, el sistema acabará alcanzando el equilibrio termodinámico con su entorno, es decir, llegará a tener la misma temperatura que éste.

PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA



Si se tiene un sistema que cambie de un estado inicial de equilibrio i , a un estado final de equilibrio f , en una forma determinada, Q será el calor absorbido por el sistema y W será el trabajo hecho por el sistema; después se calcula el valor de $Q + W$. Ahora, suponiendo que cambia el sistema manteniendo el mismo estado i para llegar hasta el estado final f , pero en esta ocasión siguiendo un camino diferente. Así, se repite el procedimiento una y otra vez usando diferentes caminos en cada caso, sólo para observar que, que en todos los caminos posibles, $Q + W$ mantiene su valor numérico siempre igual. La explicación para lo anterior es la siguiente: la magnitud de Q y W , por separado, depende del camino que se siga; sin embargo, la diferencia $Q + W$ sólo depende de los estados inicial y final, es decir, no importa que camino se tome, esta diferencia no cambiará si no cambian los estados inicial y final del sistema. Se concluye que hay una función de las coordenadas termodinámicas (PVT) cuyo valor final menos su valor inicial es igual al cambio $Q + W$ en el proceso. A esta función se le llama *energía interna* (U).

$$U_f - U_i = \Delta U = Q + W$$



Cambio de energía interna para un cambio de estado

La energía interna es una *función de estado*, pues puede expresarse mediante una ecuación o mediante una gráfica, pero siempre va a tener un valor en cualquier punto pues cambia en una forma predecible. Como sucede con la energía potencial, también para que la energía interna, lo que importa es su cambio. Esta ecuación se conoce como *la primera ley de la termodinámica*, al aplicarla es importante recordar que Q se considera positiva cuando el calor entra al sistema y que W será positivo cuando el trabajo lo hace el sistema. De este modo, la primera ley de la termodinámica, se convierte entonces en otra forma de expresar la ley de la conservación de la energía para los sistemas termodinámicos. La energía total de un sistema de partículas (U), cambia en una cantidad exactamente igual a la cantidad que se le agrega al sistema, menos la cantidad que se le quita. Si el estado del sistema en estudio sólo sufre un cambio infinitesimal, se absorbe nada más una cantidad infinitesimal de calor y se hace solo una cantidad infinitesimal de trabajo, de tal manera que el cambio de energía interna también es también infinitesimal, lo que permite escribir la primera ley en de forma diferencial:

$$dU = dQ - dW.$$

APLICACIÓN

La primera ley de la termodinámica se aplica a todo proceso de la naturaleza que parte de un estado de equilibrio y termina en otro. Un sistema está en estado de equilibrio cuando puede ser descrito por medio de un grupo apropiado de parámetros constantes del sistema como presión, el volumen, temperatura, campo magnético, entre otros. La primera ley sigue cumpliéndose si los estados por los que pasa el sistema de un estado inicial (equilibrio), a su estado final (equilibrio), no son los mismos estados de equilibrio. Por ejemplo, es posible aplicar la ley de la termodinámica a la explosión de un cohete en un tambor de acero cerrado. La primera ley establece que la energía se conserva, sin embargo, cuando un cuerpo caliente y otro frío se ponen en contacto no ocurre que el primero se pone más caliente y el segundo más frío. Si bien no se viola la primera ley, esta no restringe la capacidad de convertir trabajo en calor o calor en trabajo, especifica únicamente que la energía debe conservarse durante el proceso. La realidad es que, aunque es posible convertir una pequeña cantidad de trabajo en calor, no se ha podido hallar un procedimiento que convierta por completo una cantidad dada de calor en trabajo. La segunda ley de la termodinámica se ocupa de este problema y aunque su contenido pueda parecer abstracto, su aplicación ha demostrado ser extremadamente práctico.

Balance de energía para sistemas cerrados

En un sistema cerrado no hay transferencia de materia entre él y los alrededores, por lo tanto, no hay transporte de energía interna, sin embargo, la energía puede entrar y salir del sistema en forma de calor o trabajo. Todos los cambios en la energía entre un sistema cerrado y sus alrededores aparecen como calor y trabajo, y el cambio total en la energía de los alrededores es igual a la energía neta transferida a o desde él como calor o trabajo.

$$\Delta E_{\text{alrededores}} = \pm Q \pm W$$

$$\Delta E_{\text{alrededores}} = Q_{\text{alrededores}} + W_{\text{alrededores}} = -Q - W$$

$$\Delta E_{\text{sistema}} = Q + W = E_k + E_p + U$$

$$\Delta U = Q + W$$

Los sistemas cerrados con frecuencia se someten a procesos que ocasionan que no haya cambios en el sistema más que en su energía interna. Para este tipo de procesos Propiedades tales como U, que dependen de la cantidad de materia presente en el sistema, reciben el nombre de propiedades *extensivas*. Las propiedades que son independientes de la cantidad de materia, tales como T y P, se conocen como propiedades *intensivas*.

Estado termodinámico y Funciones de estado

El estado termodinámico del sistema se refleja mediante sus propiedades o coordenadas termodinámicas: T, P, V, etc. Para una sustancia pura homogénea se fijan dos de estas propiedades y automáticamente se fijan las demás, determinando así el estado del sistema. Una función de estado es una propiedad que siempre tiene un valor, como la energía interna; por lo tanto, se puede expresar en forma matemática como una función de otras propiedades termodinámicas, como T y P, y sus valores se pueden identificar como puntos en una gráfica.

Los cambios en las funciones de estado son independientes de la trayectoria que siga el proceso y son iguales para todos los procesos que den lugar al mismo cambio de estado.

Equilibrio entre fases

En termodinámica, el equilibrio se entiende como la ausencia de cualquier tendencia hacia el cambio en una escala macroscópica. Un sistema está en equilibrio n bajo la condición de que no puede ocurrir ningún cambio de estado. También hay ausencia de una fuerza impulsora de los cambios, por lo que las fuerzas están en balance exacto.

Regla de las fases de Gibbs

Cuando dos fases están en equilibrio, el estado del sistema se establece al especificar sólo una propiedad. Para cualquier sistema en equilibrio, el número de variables independientes que deben fijarse en forma arbitraria a fin de establecer su estado intensivo, se proporciona por la regla de J. Willard Gibbs, enunciada en 1875:

$$F = 2 - \pi + N$$

Donde F es el número de grados de libertad del sistema, π es el número de fases presentes y N es el número de especies químicas.

El estado intensivo de un sistema en equilibrio se establece cuando se fijan su temperatura, su presión y la composición de todas las fases. La regla de las fases da el número de variables de este conjunto que deben especificarse en forma arbitraria para fijar todas las demás variables de la regla de las fases.

Ejemplos de la aplicación de la regla de las fases

A. Calcular el número de grados de libertad que definen un sistema compuesto por sacarosa sólida en equilibrio con una disolución acuosa de sacarosa.

El número de componentes: número de especies químicas diferentes, en este caso será 2, la sacarosa y el agua. Por lo tanto $N = 2$

El número de fases: tendremos dos fases, la disolución de sacarosa que será una fase líquida y la sacarosa sólida. Por lo tanto $\pi = 2$

No existen ni reacciones ni relaciones entre los componentes por lo tanto el número de grados de libertad será: $F = 2 - 2 + 2 = 2$

B. Calcular el número de grados de libertad para una mezcla gaseosa de N_2 , H_2 y NH_3 que no reaccionan entre si.

$N = 3$, las tres especies químicas diferentes.

$\pi = 1$ una única fase gaseosa

No existen relaciones entre los componentes del sistema, luego $F = 3 - 1 + 2 = 4$

C. Calcular el número de grados de libertad para la coexistencia de los tres estados de agregación del agua pura: sólido, líquido y gaseoso.

$$N = 1$$

$$\pi = 3$$

$F = 2 - 3 + 1 = 0$ En este caso se dice que el sistema es *invariante*, pues 3 es el número máximo de fases que tienden a coexistir en equilibrio para un sistema con N especies químicas, lo que se conoce como *punto triple*. Pero, ¿qué es una fase? Es una región homogénea de materia, no necesariamente continua. Pueden coexistir varias fases, pero deben estar en equilibrio para poder aplicar la regla de Gibbs. Las variables de la regla de las fases son propiedades intensivas, independientes de la extensión del sistema y de las fases individuales. Sólo las composiciones de fases individuales son variables de la regla de las fases. Las composiciones totales o globales no son variables de la regla de las fases cuando está presente más de una fase.

Capacidad calorífica y calor específico

Las sustancias difieren entre sí en la cantidad de calor que se necesita para producir, en una unidad de masa dada, un determinado aumento de temperatura. La relación directamente proporcional entre la variación de la cantidad de calor (Q) y la variación de temperatura (T) se denomina *capacidad calorífica*, la cual relaciona al calor añadido por aumento de temperatura. Entre más pequeño es el cambio de temperatura en un cuerpo causado por la transferencia de una cantidad dada de calor, mayor es su capacidad calorífica, la cual se define $C = dQ / dT$ Donde C y Q dependen del proceso que sufra el sistema en cuestión. Ya se han descrito anteriormente los procesos a volumen y a presión constantes para un sistema cerrado que sufre un proceso mecánicamente reversible. En esos dos casos también se determina el valor de la capacidad calorífica.

Capacidad calorífica a volumen constante

Esta definición se relaciona de manera simple con un proceso a volumen constante de un sistema cerrado.

$$C_v = (\delta U / \delta T)_v$$

$$\text{donde } dU = C_v dT$$

$$\text{pero también en este caso } dU = dQ$$

$$\text{por lo tanto } dQ = dU = C_v dT$$

Capacidad calorífica a presión constante

Del mismo modo que en el caso anterior, para un proceso a presión constante en un sistema cerrado.

$$C_p = (\delta H / \delta T)_p$$

$$\text{donde } dH = C_p dT$$

$$\text{pero también en este caso } dH = dQ$$

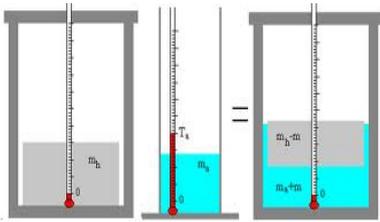
$$\text{por lo tanto } dQ = dH = C_p dT$$

Si se mide la capacidad calorífica por unidad de masa se tiene otra unidad, el *calor específico*, que es una característica del material del cual está compuesto el cuerpo.

$$c = \frac{\text{Capacidad calórica}}{\text{masa}} = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta T} \Rightarrow \Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta T$$

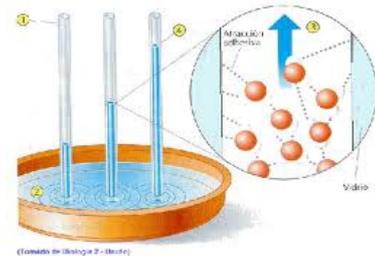
Ni la capacidad calorífica de un cuerpo, ni el calor específico del material son constantes, sino que dependen de la situación del intervalo de temperatura escogido. Sin embargo, dentro de una amplitud térmica determinada sin cambio de estado, tales valores pueden ser considerados como constantes. En el caso del agua, por ejemplo, el calor específico varía menos de 1% de su valor 1,00 cal/ °C dentro del intervalo de temperatura comprendido entre 0 y 100 °C.

Calor latente y calor sensible



Es la energía absorbida por las sustancias al cambiar de estado, de sólido a líquido (calor latente de fusión) o de líquido a gaseoso (calor latente de vaporización). Al cambiar de gaseoso a líquido y de líquido a sólido se devuelve la misma cantidad de energía. Latente en latín quiere decir escondido, y se llama así porque, al no cambiar la temperatura durante el cambio de estado, a pesar de añadir calor, éste se quedaba escondido. La idea proviene de la época en la que se creía que el calor era una

sustancia fluida denominada Flogisto. Por el contrario, el calor que se aplica cuando la sustancia no cambia de estado, aumenta la temperatura y se llama calor sensible. Se denomina calor sensible al que aplicado en una sustancia hace subir su temperatura. El nombre proviene de la oposición a calor latente. Éste es calor escondido, se suministra pero no se nota el efecto de aumento de temperatura sobre la sustancia, como un cambio de fase de líquido a vapor; en el calor latente, se nota.

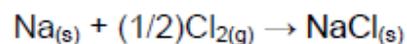


Calor de formación estándar

El calor estándar de formación o "calor estándar de formación" de un compuesto es la variación de entalpía que acompaña la formación de 1 mol de una sustancia en su estado estándar a partir de sus elementos constituyentes en su estado estándar (la forma más estable de un elemento a 1 atmósfera de presión y una determinada temperatura, que suele ser 298 K ó 25 °C). Se denota por ΔH_f° . La variación de calor estándar de formación se mide en unidades de energía por cantidad de sustancia. Todos los elementos en sus estados estándares (oxígeno gas, carbono sólido en forma de grafito, etc.) tienen una entalpía estándar de formación de cero, dado que su formación no supone ningún proceso. La variación del calor estándar de formación se usa para encontrar la variación del calor estándar de reacción. Esto se hace restándole la suma de las entalpías estándar de formación de los reactivos a la suma de las entalpías estándar de formación de los productos, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\Delta H_{\text{reacción}}^\circ = \sum \Delta H_f^\circ \text{ Productos} - \sum \Delta H_f^\circ \text{ Reactivos}$$

El calor estándar de formación es equivalente a la suma de varios procesos por separado incluidos en el ciclo de Born-Haber de las reacciones de síntesis. Por ejemplo, para calcular la entalpía de formación del cloruro de sodio, se tiene la siguiente reacción:



Este proceso se compone de muchos sub-procesos independientes, cada uno con su propia entalpía. Por ello debe considerarse lo siguiente:

1. La entalpía estándar de sublimación del sodio sólido
2. La primera energía de ionización del sodio gaseoso
3. La entalpía de disociación del cloro gaseoso
4. La afinidad electrónica de los átomos de cloro
5. La energía reticular del cloruro de sodio

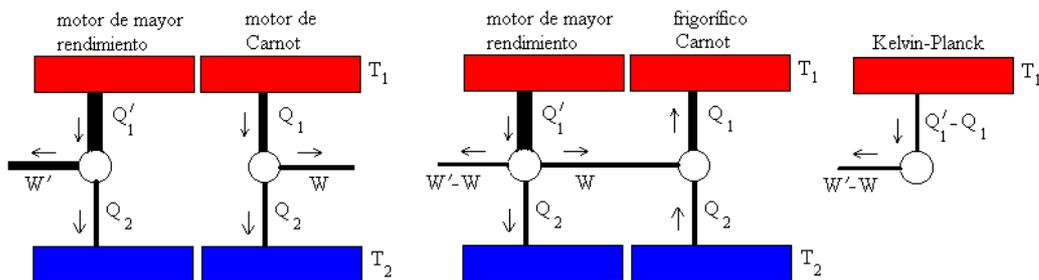
La suma de todos estos valores nos dará el valor del calor estándar de formación del cloruro de sodio. Además, la aplicación de la Ley de Hess demuestra que la suma de las reacciones individuales correspondientes a la variación de entalpía de formación para cada sustancia en la reacción es igual a el cambio en entalpía para la reacción total, independientemente del camino seguido o del número de reacciones involucradas en el cálculo. En el ejemplo anterior la variación del calor estándar de formación del cloruro sódico es igual a la suma de la variación de entalpía estándar de cada uno de los pasos seguidos para el proceso. Esto es especialmente útil para reacciones muy largas con muchos pasos y compuestos intermedios.

Calor de reacción

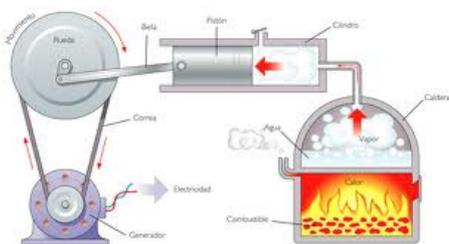
El calor de reacción, Q_r se define como la energía absorbida por un sistema cuando los productos de una reacción se llevan a la misma temperatura de los reactantes. Para una definición completa de los estados termodinámicos de los productos y de los reactantes, también es necesario especificar la presión. Si se toma la misma presión para ambos, el calor de reacción es igual al cambio de entalpía del sistema, En este caso se puede escribir:

$$Q_r = \Delta H_r$$

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA



Máquinas térmicas



Las primeras máquinas térmicas construidas, fueron dispositivos muy eficientes. Solo una pequeña fracción del calor absorbido de la fuente de la alta temperatura se podía convertir en trabajo útil. Aún al progresar los diseños de la ingeniería, una fracción apreciable del calor absorbido se sigue descargando en el escape de una máquina a baja temperatura, sin que pueda convertirse en energía mecánica. Sigue siendo una esperanza diseñar una

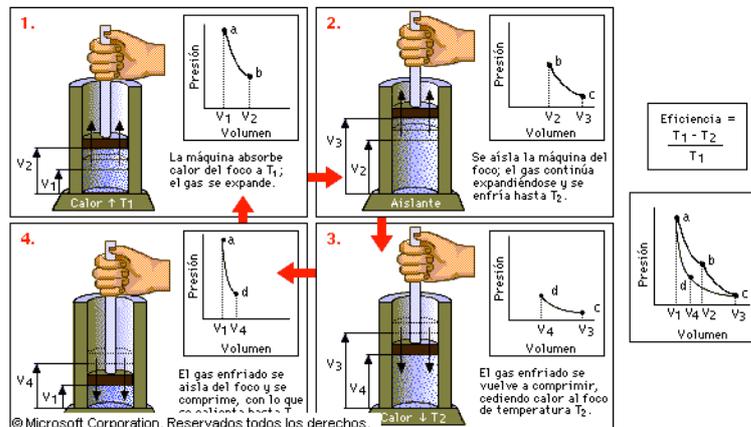
máquina que pueda tomar calor de un depósito abundante, como el océano y convertirlo íntegramente en un trabajo útil. Entonces no sería necesario contar con una fuente de calor, una temperatura más alta que el medio ambiente quemando combustibles. De la misma manera, podría esperarse, que se diseñara un refrigerador que simplemente transporte calor, desde un cuerpo frío a un cuerpo caliente, sin que tenga que gastarse trabajo exterior. Ninguna de estas aspiraciones ambiciosas violan la primera ley de la termodinámica. La máquina térmica sólo podría convertir energía calorífica completamente en energía mecánica, conservándose la energía total del proceso. En el refrigerador simplemente se transmitiría la energía calorífica de un cuerpo frío a un cuerpo caliente, sin que se perdiera la energía en el proceso. Nunca

se ha logrado ninguna de estas aspiraciones y hay razones para que se crea que nunca se alcanzarán. Una máquina térmica consta de tres elementos: una fuente de calor a temperatura elevada (TC), la máquina térmica que funciona con un fluido de trabajo o térmico, y con un sumidero de calor a una temperatura baja (TF)

Clausius enunció la segunda ley como sigue: “No es posible para una máquina cíclica llevar continuamente calor de un cuerpo a otro que esté a temperatura más alta, sin que al mismo tiempo se produzca otro efecto (de compensación)”. Por experiencia, se sabe que cuando dos cuerpos se encuentran en contacto fluye calor del cuerpo caliente al cuerpo frío. En este caso, la segunda ley elimina la posibilidad de que la energía fluya del cuerpo frío al cuerpo caliente y así determina la dirección de la transmisión del calor. La dirección se puede invertir solamente por medio de gasto de un trabajo. Kelvin (con Planck) enunció la segunda ley de otra forma: “Es completamente imposible realizar una transformación cuyo único resultado final sea el de cambiar en trabajo el calor extraído de una fuente que se encuentre a la misma temperatura”.

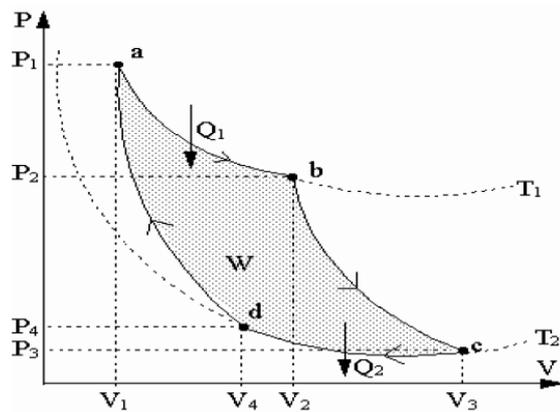
Este enunciado elimina los propósitos de una máquina térmica, ya que implica que no es posible producir trabajo mecánico sacando calor de un solo depósito, sin devolver ninguna cantidad de calor a un depósito que esté a una temperatura más baja. Ambos enunciados son equivalentes, así, la segunda ley dice que muchos procesos son irreversibles. Por ejemplo, el enunciado de Clausius específicamente elimina una inversión simple del proceso de transmisión de calor de un cuerpo caliente, a un cuerpo frío. Algunos procesos, no sólo no pueden regresarse por sí mismos, sino que tampoco ninguna combinación de procesos puede anular el efecto de un proceso irreversible, sin provocar otro cambio correspondiente en otra parte.

CICLOS TERMODINÁMICOS



Todas las relaciones termodinámicas importantes empleadas en ingeniería se derivan del primer y segundo principios de la termodinámica. Resulta útil tratar los procesos termodinámicos basados en ciclos, los ciclos son procesos que devuelven un sistema a su estado original después de una serie de fases, de manera que todas las variables termodinámicas de interés vuelven a tomar sus valores originales. En un ciclo completo, la energía interna de un sistema no puede cambiar, puesto que sólo depende de dichas variables. Por tanto, el calor total neto transferido al sistema debe ser igual al trabajo total neto realizado por el sistema. Un motor térmico de eficiencia perfecta realizaría un ciclo ideal en el que todo el calor se convertiría en trabajo mecánico. El científico francés del siglo XIX Sadi Carnot, quien concibió un ciclo termodinámico que constituye el ciclo básico de todos los motores térmicos, demostró que no puede existir ese motor perfecto. Cualquier motor térmico pierde parte del calor suministrado. La segunda ley de la termodinámica impone un límite superior a la eficiencia de un motor, límite que siempre es menor del 100%. La eficiencia límite, o máxima, se alcanza en lo que se conoce como ciclo de Carnot.

Ciclo de Carnot



Es un ciclo reversible que se representa en un diagrama $P - V$, que si bien tiene sus límites en la capacidad que posee un sistema en convertir calor en trabajo, es utilizado en máquinas que usan vapor o una mezcla de combustible (con aire u oxígeno). a – b: El gas está en un estado de equilibrio inicial representado por P_1, V_1, T_1 dentro del cilindro anteriormente descrito. El gas se dilata lentamente hasta P_2, V_2, T_1 . durante el proceso el gas absorbe energía calórica Q_1 . La dilatación es isotérmica a T_1 y el gas trabaja elevando al pistón y a su carga.

b – c: Se coloca el cilindro sobre una base no conductora y se permite el gas se dilate hasta P_3, V_3, T_2 . La

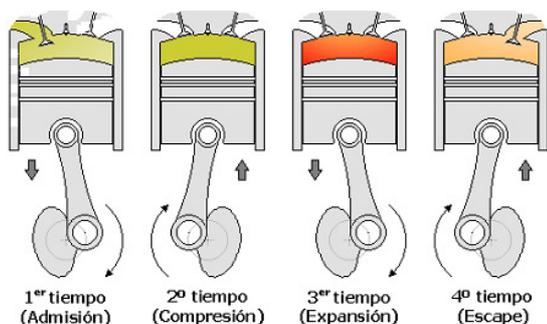
dilatación es adiabática porque no entra ni sale calor del sistema. El gas efectúa un trabajo elevando el émbolo y su temperatura disminuye hasta T_2 .

c – d: Ahora se pone el cilindro sobre un depósito de calor (más frío) T_2 y se comprime lentamente el gas hasta P_4, V_4, T_2 . Durante ese proceso se transfiere una determinada cantidad de energía calórica Q_2 del gas al depósito. La compresión es isotérmica a T_2 y se efectúa trabajo sobre el gas a través del pistón y de su carga.

d – a: Finalmente, el cilindro es colocado en un soporte no conductor y se comprime lentamente el gas hasta su posición inicial P_1, V_1, T_1 . La compresión es adiabática, se efectúa trabajo sobre el gas y su temperatura se eleva hasta T_1 .

El trabajo neto W efectuado por el sistema durante el ciclo está representado por el área encerrada en la trayectoria $abcd$. La cantidad de energía calórica neta recibida por el sistema se obtiene por la diferencia entre Q_2 y Q_1 . Como el estado inicial y final es el mismo, no hay cambio en la energía interna U del sistema. Por lo tanto, según la primera ley de termodinámica: $W = Q_1 - Q_2$.

Ciclo de Otto



El ciclo Otto es el ciclo termodinámico que se aplica en los motores de combustión interna de encendido provocado (motores de gasolina). Se caracteriza porque en una primera aproximación teórica, todo el calor se aporta a volumen constante. El ciclo consta de seis procesos, dos de los cuales no participan en el ciclo termodinámico del fluido operante pero son fundamentales para la renovación de la carga del mismo:

E-A: admisión a presión constante (renovación de la carga)

A-B: compresión isoentrópica

B-C: combustión, aporte de calor a volumen constante. La presión se eleva rápidamente antes de comenzar el tiempo útil

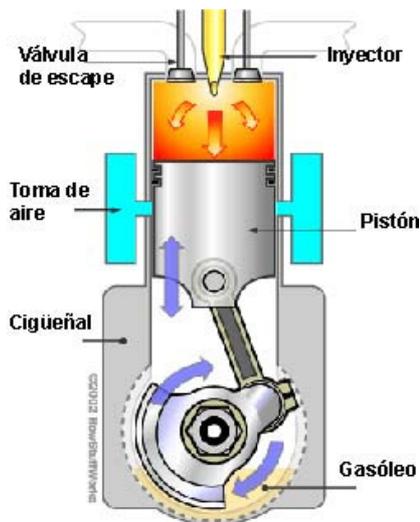
C-D: fuerza, expansión isoentrópica o parte del ciclo que entrega trabajo

D-A: Escape, cesión del calor residual al ambiente a volumen constante

A-E: Escape, vaciado de la cámara a presión constante (renovación de la carga)

Hay dos tipos de motores que se rigen por el ciclo de Otto, los motores de dos tiempos y los motores de cuatro tiempos. Este último, junto con el motor diesel, es el más utilizado en los automóviles ya que tiene un buen rendimiento y contamina mucho menos que el motor de dos tiempos.

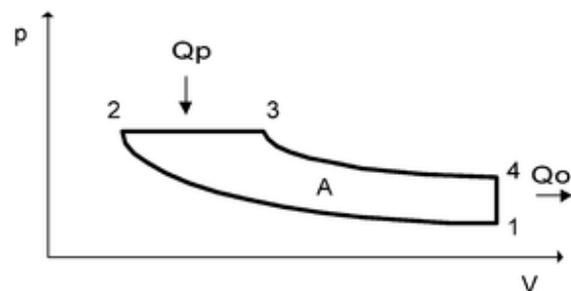
Ciclo Diesel



El ciclo del motor diesel lento (en contraposición al ciclo rápido, más aproximado a la realidad) ideal de cuatro tiempos es una idealización del diagrama del indicador de un motor Diesel, en el que se omiten las fases de renovación de la carga., y se asume que el fluido termodinámico que evoluciona es un gas perfecto, en general aire. Además, se acepta que todos los procesos son ideales y reversibles, y que se realizan sobre el mismo fluido. Aunque todo ello lleva a un modelo muy aproximado del comportamiento real del motor, permite al menos extraer una serie de conclusiones cualitativas con respecto a este tipo de motores. No hay que olvidar que los grandes motores marinos y de tracción ferroviaria son del ciclo de 2 tiempos.

Consta de las siguientes fases: Compresión, proceso 1-2: es un proceso de compresión adiabática reversible (isentrópica), es decir sin intercambio de calor con el exterior. Viene a simbolizar el proceso de compresión de la masa fresca en el motor real, en el que en el pistón, estando en el punto muerto inferior (PMI), empieza su carrera de ascenso, comprimiendo el aire contenido en el cilindro. Ello eleva el estado termodinámico del fluido, aumentando su presión, su temperatura y disminuyendo su volumen específico, en virtud del efecto adiabático. En la idealización, el proceso viene gobernado por la ecuación de la isentrópica $P \cdot v^k = \text{cte}$, con k índice de politropicidad isentrópico $= C_p/C_v$.

Combustión, proceso 2-3: en esta idealización, el aporte de calor Q_p se simplifica por un proceso isóbaro (a presión constante). Sin embargo, la combustión Diesel es mucho más compleja: en el entorno del punto muerto superior (PMS) (en general un poco antes de alcanzarlo debido a problemas relacionados con la inercia térmica de los fluidos, es decir el retraso que hay entre la inyección y la inflamación espontánea), se inicia la inyección del combustible (en motores de automóviles, gasóleo, aunque basta con que el combustible sea lo suficientemente autoinflamable y poco volátil). El inyector pulveriza y peraliza "atomiza" el combustible, que, en contacto con la atmósfera interior del cilindro, comienza a evaporarse. Como quiera que el combustible de un motor Diesel tiene que ser muy autoinflamable (gran poder detonante, índice de Cetano alto), ocurre que, mucho antes de que haya terminado la inyección de todo el combustible, las primeras gotas de combustible inyectado se autoinflaman y dan comienzo a una primera combustión caracterizada por ser muy turbulenta e imperfecta, al no haber tenido la mezcla de aire y combustible tiempo suficiente como para homogeneizarse. Esta etapa es muy rápida, y en el presente ciclo se obvia, pero no así en el llamado ciclo Diesel rápido, en el que se simboliza como una compresión isócara al final de la compresión. Posteriormente, se da, sobre la masa fresca que no ha sido quemada, una segunda combustión, llamada combustión por difusión, mucho más pausada y perfecta, que es la que aquí se simplifica por un proceso isóbaro. En esta combustión por difusión se suele quemar en torno al 80% de la masa fresca, de ahí que la etapa anterior se suele obviar. Sin embargo, también es cierto que la inmensa mayoría del trabajo de presión y de las pérdidas e irreversibilidades del ciclo se dan en la combustión inicial, por lo que omitirla sin más sólo conducirá a un modelo imperfecto del ciclo Diesel. Consecuencia de la combustión es el elevamiento súbito del estado termodinámico del fluido, en realidad debido a la energía química liberada en la combustión, y que en este modelo ha de interpretarse como un calor que el fluido termodinámico recibe, y a consecuencia del cual se expande en un proceso isóbaro reversible.



Explosión/Expansión, proceso 3-4: se simplifica por una expansión isentrópica (adiabática) del fluido termodinámico, hasta el volumen específico que se tenía al inicio de la compresión. En la realidad, la expansión se produce a consecuencia del elevado estado termodinámico de los gases tras la combustión,

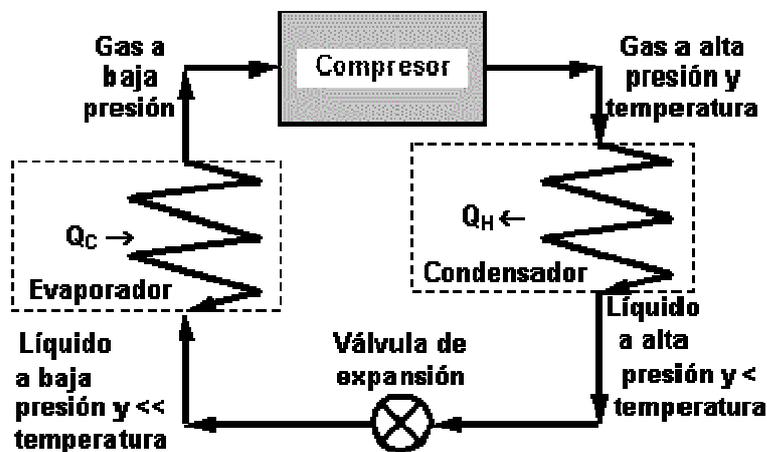
Explosión/Expansión, proceso 3-4: se simplifica por una expansión isentrópica (adiabática) del fluido termodinámico, hasta el volumen específico que se tenía al inicio de la compresión. En la realidad, la expansión se produce a consecuencia del elevado estado termodinámico de los gases tras la combustión,

que empujan al pistón desde el PMS hacia el PMI, produciendo un trabajo. Nótese como, como en todo ciclo de motor de cuatro tiempos o dos tiempos, sólo en esta carrera, en la de expansión, se produce un trabajo.

Última etapa, proceso 4-1: esta etapa es un proceso isocórico (escape) es decir a volumen constante. Desde la presión final de expansión hasta la presión inicial de compresión. En rigor, carece de cualquier significado físico, y simplemente se emplea ad hoc, para poder cerrar el ciclo ideal. Sin embargo, hay autores que no satisfechos con todas las idealizaciones realizadas, insisten en dar un significado físico a esta etapa, y la asocian a la renovación de la carga. , pues, razonan, es esto lo que se produce en las dos carreras que preceden a la compresión y siguen a la expansión: el escape de masa quemada y la admisión de masa fresca. No obstante, el escape es un proceso que requiere mucho más trabajo que el que implica este proceso (ninguno), y además ninguno de los dos procesos se da, ni por asomo, a volumen específico constante.

Es importante notar cómo, en el ciclo Diesel, no se deben confundir nunca los cuatro tiempos del motor con el ciclo termodinámico que lo idealiza, que sólo se refiere a dos de los tiempos: la carrera de compresión y la de expansión; el proceso de renovación de la carga cae fuera de los procesos del ciclo Diesel, y ni tan siquiera es un proceso termodinámico en el sentido estricto.

CICLO DE REFRIGERACION



Los sistemas de compresión emplean cuatro elementos en el ciclo de refrigeración: compresor, condensador, válvula de expansión y evaporador.

En el evaporador, el refrigerante se evapora y absorbe calor del espacio que está enfriando y de su contenido. A continuación, el vapor pasa a un compresor movido por un motor que incrementa su presión, lo que aumenta su temperatura (entrega trabajo al sistema). El gas sobrecalentado a alta presión se transforma posteriormente en líquido en un condensador refrigerado por aire o agua. Después del

condensador, el líquido pasa por una válvula de expansión, donde su presión y temperatura se reducen hasta alcanzar las condiciones que existen en el evaporador.

$$Q_H = Q_C - L_P L = Q_C - Q_H$$

$$\eta = - Q_C / L_P - Q_C / (Q_C - Q_H)$$

Sistemas de absorción

Algunos refrigeradores domésticos funcionan mediante el principio de absorción. En ellos, una llama de gas calienta una disolución concentrada de amoníaco en agua en un recipiente llamado generador y el amoníaco se desprende en forma de vapor y pasa a un condensador. Allí se licúa y fluye hacia el evaporador, igual que en el sistema de compresión. Sin embargo, en lugar de pasar a un compresor al salir del evaporador, el amoníaco gaseoso se reabsorbe en la solución diluida y parcialmente enfriada procedente del generador, para formar de nuevo una disolución concentrada de amoníaco. Este proceso de reabsorción se produce en un recipiente llamado absorbedor, desde donde el líquido concentrado fluye de vuelta al generador para completar el ciclo.

Eficiencia



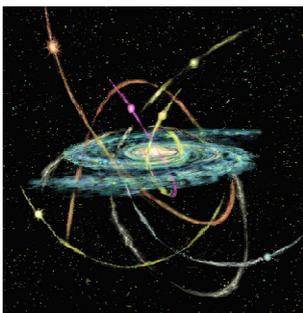
La eficiencia es la relación entre el trabajo total efectuado por una máquina en un ciclo y el calor que, durante ese ciclo, se toma de la fuente de alta temperatura.

$$e = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Como dentro de un ciclo la cantidad de calor depende de la temperatura (la masa se mantiene constante) también es posible escribir:

$$e = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Entropía



Simbolizada como S, es una magnitud física que permite, mediante cálculo, determinar la parte de la energía que no puede utilizarse para producir trabajo. Es una función de estado de carácter extensivo y su valor, en un sistema aislado, crece en el transcurso de un proceso que se dé de forma natural. La entropía describe lo irreversible de los sistemas termodinámicos. La palabra entropía procede del griego (ἐντροπία) y significa evolución o transformación. Fue Rudolf Clausius quien le dio nombre y la desarrolló durante la década de

1850; 1 2 y Ludwig Boltzmann, quien encontró la manera de expresar matemáticamente este concepto, desde el punto de vista de la probabilidad.

Esta idea de desorden termodinámico fue plasmada mediante una función ideada por Rudolf Clausius a partir de un proceso cíclico reversible. En todo proceso reversible la integral curvilínea de $\frac{\delta Q}{T}$ sólo depende de los estados inicial y final, con independencia del camino seguido (δQ es la cantidad de calor absorbida en el proceso en cuestión y T es la temperatura absoluta). Por tanto, ha de existir una función del estado del sistema, $S=f(P,V,T)$, denominada entropía, cuya variación en un proceso reversible entre los estados 1 y 2 es:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Téngase en cuenta que, como el calor no es una función de estado, se usa δQ , en lugar de dQ .

La entropía física, en su forma clásica, está definida por la ecuación siguiente:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

o, más simplemente, cuando no se produce variación de temperatura (proceso isotérmico):

$$S_2 - S_1 = \begin{matrix} \text{c} \\ \text{f} \end{matrix} \frac{Q_{1 \rightarrow 2}}{T}$$

donde S es la entropía, $Q_{1 \rightarrow 2}$ la cantidad de calor intercambiado entre el sistema y el entorno y T la temperatura absoluta en kelvin.

Unidades: $S=[\text{KCal}/\text{K}]$

Los números 1 y 2 se refieren a los estados iniciales y finales de un sistema termodinámico.

La entropía, como todas las funciones de estado, depende sólo de los estados del sistema, y se debe calcular el cambio en la entropía de procesos irreversibles, conociendo sólo los estados de principio y al fin. A continuación, se plantean dos ejemplos:

1. Dilatación libre: Se duplica el volumen de un gas, haciendo que se dilate en un recipiente vacío, puesto que no se efectúa reacción alguna contra el vacío, $W = 0$ y, como el gas se encuentra encerrado entre paredes no conductoras, $Q = 0$. por la primera ley se entiende que:

$$\Delta U = 0 \text{ ó } U_i = U_f$$

donde i y f se refieren a los estados inicial y final (de equilibrio). Si el gas es ideal, U depende únicamente de la temperatura y no de la presión o el volumen, y la ecuación $U_i = U_f$ implica que $T_i = T_f$. En realidad, la dilatación libre es irreversible, se pierde el control del medio ambiente una vez que se abre la llave. Hay sin embargo, una diferencia de entropía $S_i - S_f$, entre los estados de equilibrio inicial y final, pero no es posible calcularla con la ecuación:

$$S_b - S_a = \int_a^b dS = \int_a^b \frac{dQ}{T}$$

Porque esta relación se aplica únicamente a trayectorias reversibles. Entonces, ¿Cómo se calcula $S_f - S_i$ para estos estados?, puede hacerse determinando una trayectoria reversible (cualquier trayectoria reversible)

que conecte los estados i y f , para así calcular el cambio de entropía de la trayectoria. En la dilatación libre, un trayecto reversible conveniente (suponiendo que se trate de un gas ideal) es una dilatación isotérmica de V_i a $V_f (=2V_i)$. Esto corresponde a la dilatación isotérmica que se lleva a cabo entre los puntos a y b del ciclo de Carnot. Esto representa un grupo de operaciones muy diferentes de la dilatación libre y tienen en común la única condición de que conectan el mismo grupo de estados de equilibrio, i y f . De la ecuación:

$$S_b - S_a = \int_a^b dS = \int_a^b \frac{dQ}{T}$$

la entropía del sistema aumenta en este proceso adiabático irreversible. Nótese que la dilatación libre es un proceso que, en la naturaleza se desarrolla por sí mismo una vez iniciado. Realmente no podemos concebir lo opuesto, una compresión libre en la que el gas que en un recipiente aislado se comprima en forma espontánea de tal manera que ocupe solo la mitad del volumen que tiene disponible libremente. Toda nuestra experiencia nos dice que el primer proceso es inevitable y virtualmente, no se puede concebir el segundo.

2. Transmisión irreversible de calor: Como otro ejemplo, considérense dos cuerpos que son semejantes en todo, excepto que uno se encuentra a una temperatura TH y el otro a la temperatura TC , donde $TH > TC$. Si se ponen ambos objetos en contacto dentro de una caja con paredes no conductoras, eventualmente llegan a la temperatura común Tm , con un valor entre TH y TC ; como la dilatación libre, el proceso es irreversible, por que se pierde el control del medio ambiente, una vez que se colocan los dos cuerpos en la caja. Como la dilatación libre, este proceso también es adiabático (irreversible), porque no entra o sale calor en el sistema durante el proceso.

Para calcular el cambio de entropía para el sistema durante este proceso, de nuevo debemos encontrar un proceso reversible que conecte los mismos estados inicial y final y calcular el cambio de entropía, aplicando al proceso la ecuación

$$S_b - S_a = \int_a^b dS = \int_a^b \frac{dQ}{T}$$

Entalpía:

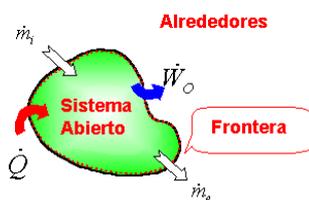


Fig. 1 Un Sistema abierto con transferencia de calor y trabajo.

Entalpía es una magnitud termodinámica, simbolizada con la letra H, cuya variación expresa una medida de la cantidad de energía absorbida o cedida por un sistema termodinámico, es decir, la cantidad de energía que un sistema puede intercambiar con su entorno.

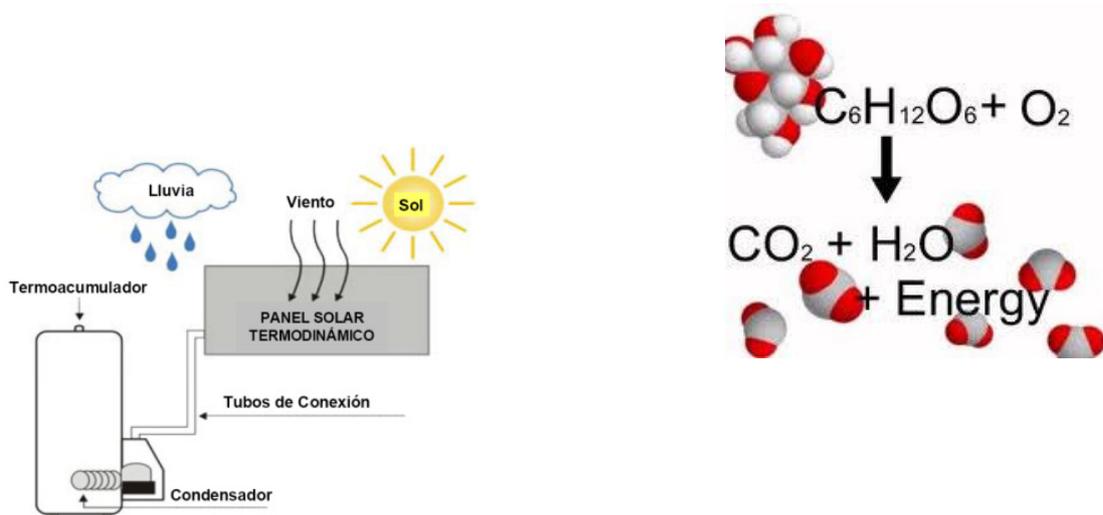
En la historia de la termodinámica se han utilizado distintos términos para denotar lo que hoy conocemos como entalpía de un sistema. Originalmente se pensó que la palabra «entalpía» fue creada por Émile Clapeyron y Rudolf Clausius a través de la publicación de la relación de

Clausius-Clapeyron en The Mollier Steam Tables and Diagrams de 1827, pero el primero que definió y utilizó término entalpía fue el holandés Heike Kamerlingh Onnes, a principios del siglo XX.¹

En palabras más concretas, es una función de estado de la termodinámica donde la variación permite expresar la cantidad de calor puesto en juego durante una transformación isobárica (es decir, a presión constante) en un sistema termodinámico (teniendo en cuenta que todo objeto conocido puede ser entendido como un sistema termodinámico), transformación en el curso de la cual se puede recibir o

aportar energía (por ejemplo la utilizada para un trabajo mecánico). En este sentido la entalpía es numéricamente igual al calor intercambiado con el ambiente exterior al sistema en cuestión. Usualmente la entalpía se mide, dentro del Sistema Internacional de Unidades, en joules. El caso más típico de entalpía es la llamada entalpía termodinámica. De ésta, cabe distinguir la función de Gibbs, que se corresponde con la entalpía libre, mientras que la entalpía molar es aquella que representa un mol de la sustancia constituyente del sistema.

TERCERA LEY DE LA TERMODINÁMICA



La segunda ley está ligada a una variable termodinámica denominada *entropía* (S), y puede expresarse cuantitativamente en términos de esta variable. En el análisis de muchas reacciones químicas es necesario fijar un estado de referencia para la entropía. Este siempre puede escogerse con algún nivel arbitrario de referencia cuando sólo se involucra un componente; para las tablas de vapor convencionales se ha escogido $32^\circ F$ ($0^\circ C$). Sobre la base de las observaciones hechas por Nernst y por otros, Planck estableció la tercera ley de la termodinámica en 1912, así: "la entropía de todos los sólidos cristalinos perfectos es cero a la temperatura de cero absoluto". Un cristal "perfecto" es aquel que está en equilibrio termodinámico. En consecuencia, comúnmente se establece la tercera ley en forma más general, como: "La entropía de cualquier sustancia pura en equilibrio termodinámico tiende a cero a medida que la temperatura tiende a cero". La importancia de la tercera ley es evidente. Suministra una base para el cálculo de las entropías absolutas de las sustancias, las cuales pueden utilizarse en las ecuaciones apropiadas para determinar la dirección de las reacciones químicas. Una interpretación estadística de la tercera ley es más bien sencilla, puesto que la entropía se ha definido como:

$$S = k \ln s$$

Donde:

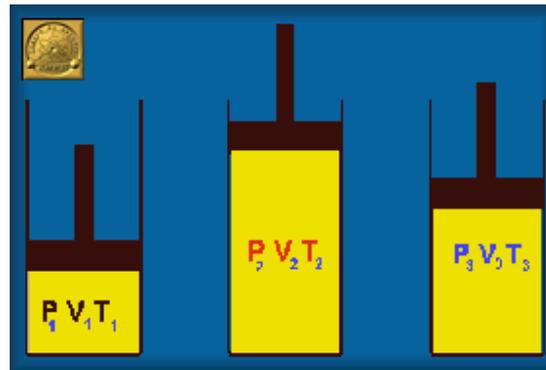
k = constante de Boltzmann

s = probabilidad termodinámica.

En vista de la anterior disertación, la tercera ley equivale a establecer que: $s = 1$ cuando $T = 0$. Esto significa que sólo existe una forma de ocurrencia del estado de energía mínima para una sustancia que obedezca la tercera ley. Hay varios casos referidos en la literatura en donde los cálculos basados en la tercera ley no

están en desacuerdo con los experimentos. Sin embargo, en todos los casos es posible explicar el desacuerdo sobre la base de que la sustancia no es "pura", esto es, pueda haber dos o más isótopos o presentarse moléculas diferentes o, también, una distribución de no equilibrio de las moléculas. En tales casos hay más de un estado cuántico en el cero absoluto y la entropía no tiende a cero.

GASES IDEALES



Mientras que la relación entre temperatura, presión y volumen específico en un gas es a menudo compleja, se observa que en los estados en los que la presión es pequeña en relación con la presión crítica y/o la temperatura es grande en relación con la temperatura crítica, el factor de compresibilidad es próximo a 1, lo que se expresa de la siguiente manera:

$$Z = PV / RT = 1$$

Ecuación de los gases ideales

Un gas ideal es un gas teórico compuesto de un conjunto de partículas puntuales con desplazamiento aleatorio que no interactúan entre sí. El concepto de gas ideal es útil porque el mismo se comporta según la ley de los gases ideales, una ecuación de estado simplificada y que puede ser analizada mediante la mecánica estadística.

En condiciones normales tales como condiciones normales de presión y temperatura, la mayoría de los gases reales se comportan en forma cualitativa como un gas ideal. Muchos gases tales como el aire, nitrógeno, oxígeno, hidrógeno, gases nobles, y algunos gases pesados tales como el dióxido de carbono pueden ser tratados como gases ideales dentro de una tolerancia razonable. Generalmente, el apartamiento de las condiciones de gas ideal tiende a ser menor a mayores temperaturas y a menor densidad (o sea a menor presión), ya que el trabajo realizado por las fuerzas intermoleculares es menos importante comparado con energía cinética de las partículas, el tamaño de las moléculas es menos importante comparado con el espacio vacío entre ellas.

El modelo de gas ideal tiende a fallar a temperaturas menores o a presiones elevadas, cuando las fuerzas intermoleculares y el tamaño intermolecular es importante. También por lo general, el modelo de gas ideal no es apropiado para la mayoría de los gases pesados, tales como vapor de agua o muchos fluidos refrigerantes. A ciertas temperaturas bajas y a alta presión, los gases reales sufren una transición de fase, tales como a un líquido o a un sólido. El modelo de un gas ideal, sin embargo, no describe o permite las transiciones de fase. Estos fenómenos deben ser modelados por ecuaciones de estado más complejas.

El modelo de gas ideal ha sido investigado tanto en el ámbito de la dinámica newtoniana (como por ejemplo en "teoría cinética") y en mecánica cuántica (como en el "gas in a box"). El modelo de gas ideal también ha sido utilizado para modelar el comportamiento de electrones dentro de un metal (en el Modelo de Drude y en el modelo de electrón libre), y es uno de los modelos más importantes utilizados en la mecánica estadística.

Existen tres clases básicas de gas ideal:

- El clásico o gas ideal de Maxwell-Boltzmann,
- El gas ideal cuántico de Bose, compuesto de bosones, y
- El gas ideal cuántico de Fermi, compuesto de fermiones.

El gas ideal clásico puede ser clasificado en dos tipos: el gas ideal termodinámico clásico y el gas ideal cuántico de Boltzmann. Ambos son esencialmente el mismo, excepto que el gas ideal termodinámico está basado en la mecánica estadística clásica y ciertos parámetros termodinámicos tales como la entropía son especificados a menos de una constante aditiva. El gas ideal cuántico de Boltzmann salva esta limitación al tomar el límite del gas cuántico de Bose gas y el gas cuántico de Fermi gas a altas temperaturas para especificar las constantes aditivas. El comportamiento de un gas cuántico de Boltzmann es el mismo que el de un gas ideal clásico excepto en cuanto a la especificación de estas constantes. Los resultados del gas cuántico de Boltzmann son utilizados en varios casos incluidos la ecuación de Sackur-Tetrode de la entropía de un gas ideal y la ecuación de ionización de Saha para un plasma ionizado débil.

APLICACIONES DE GASES IDEALES

Gases medicinales

Son aquellos que por sus características específicas son utilizados para el consumo humano y aplicaciones medicinales en instituciones de salud y en forma particular como son:

- Oxígeno
- Oxido nitroso
- Aire medicinal
- Otros gases: Helio, Dióxido de carbono, nitrógeno

Campos de aplicaciones más usados

- Terapia respiratoria
- Reanimación
- Unidad de cuidados intensivos
- Anestesia
- Creación de atmósferas artificiales
- Tratamiento de quemaduras

APLICACIONES LEYES DE LA TERMODINAMICA

COMPRESORES



Un compresor es una máquina de fluido que está construida para aumentar la presión y desplazar cierto tipo de fluidos llamados compresibles, tal como lo son los gases y los vapores. Esto se realiza a través de un intercambio de energía entre la máquina y el fluido en el cual el trabajo ejercido por el compresor es transferido a la sustancia que pasa por él convirtiéndose en energía de flujo, aumentando su presión y energía cinética impulsándola a fluir. Al igual que las bombas, los compresores también desplazan fluidos.* Se encuentran en cada refrigerador casero. * En infinidad de sistemas

de aire acondicionado. * En sistemas de generación de energía eléctrica, tal como lo es el Ciclo Brayton. * Se encuentran en el interior muchos "motores de avión", como lo son los turborreactores y hacen posible su funcionamiento.* Se pueden comprimir gases para la red de alimentación de sistemas neumáticos, los cuales mueven fábricas completas.

VALVULAS



Aparato destinado a reducir irreversiblemente la presión de un fluido en movimiento sin obtener trabajo "en el eje" o útil. La válvula que reduce la presión del agua en un grifo o llave doméstica, desde la presión de la cañería principal hasta la presión atmosférica, es un buen ejemplo de un dispositivo de estrangulación. Es un accesorio que se utiliza para regular y controlar el fluido de una tubería. Este proceso puede ser desde cero (válvula totalmente cerrada), hasta de flujo (válvula totalmente abierta), y pasa por todas las posiciones intermedias, entre estos dos extremos. Algunas de las aplicaciones que las utilizan:

- Equipos para lavaderos de autos
- Equipamientos para lavanderías
- Control de aire y líquidos en procesos industriales
- Tratamiento de aguas y residuos
- Compresores de aire
- Secadoras de aire industriales
- Procesamiento de papel y pulpa
- Equipos para alto caudal de aire, agua u otros líquidos para enfriamiento y procesamiento
- Industria textil, para equipos de blanqueo, teñido y secado
- Equipos de pruebas que requieren actuación rápida

TURBINA DE AVIONES

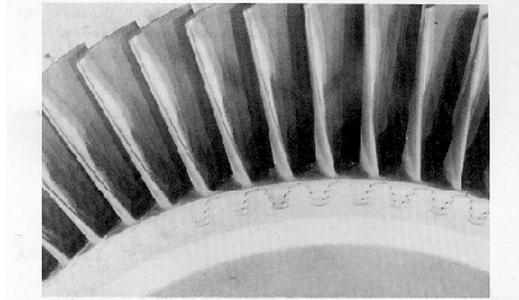
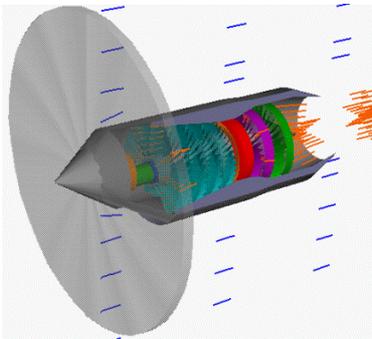


Figure 11-29. "Chalky-substance" build-up on third stage turbine blades. 4,500 horsepower gas turbine-generator drive unit with 17,000 operating hours since last overhaul and 80,000 total hours.



CICLO REAL PARA UNA TURBINA DE GAS

Existe una muy pequeña brecha entre un suceso real y la modelación teórica del problema. La eficiencia térmica de un ciclo teórico, o de Brayton es una función única de la relación de presiones, ahora se estudiara el ciclo real de las turbinas de gas en donde influyen otros factores importantes y que son variables importantes para el desarrollo de las nuevas tecnologías para turbinas, especialmente cuando se utilizan en aviación. Hay cinco factores principales que describen el ciclo para una turbina de gas simple:

1. Relación de presiones P_2/P_1 .
2. La temperatura de entrada a la turbina.
3. Eficiencia del compresor.
4. La temperatura de entrada al compresor.

Otros aspectos importantes son la presión, el calor, perdidas mecánicas, combustión. Estos reducen la eficiencia térmica de la maquina.

Además: las eficiencias dependen del desempeño de la maquina.

• PARA UN COMPRESOR $W_c = C_p T_1 (1 - (P_2/P_1)^{(k-1)/k}) / \eta_c$

PARA UNA TURBINA:

$$W_t = \eta T C_p T_3 (1 - (P_4/P_3)^{(k-1)/k}) / k$$

T_1 = Temperatura de entrada del aire = 290°K - 300°K , T_2 = Temperatura de salida del compresor y entrada a la cámara de Combustión = 600°K

T_3 = Temperatura de salida de la cámara de combustión, entrada a la turbina = 1500°K

T_4 = Temperatura de salida = 700°K

Por lo tanto el trabajo hecho por una turbina depende de la temperatura de los gases a la salida de la cámara de combustión y está limitada por la resistencia térmica de los materiales de construcción. Estas son unas temperaturas promedio para el trabajo actual de las turbinas utilizadas en aviones comerciales.

$T_3 = 1000^\circ\text{K}$ Máxima eficiencia a compresiones de 10 - 1

$T_3 = 1300^\circ\text{K}$ Máxima eficiencia a compresiones de 22 - 1

REQUERIMIENTOS PARA UNA COMBUSTION ESTABLE

1. Tiempo suficiente para quemar el combustible.
2. Mantener alta la temperatura.

La turbulencia es un factor importante que ayuda a la combustión total del combustible. Diseños incorrectos pueden producir cambios sustanciales en temperatura y pueden provocar puntos calientes "hot spots" los cuales causan posibles fallas en los álabes y tobera. Una adecuada turbulencia y una propulsión de chorro controlada son esenciales para mantener una temperatura bien distribuida. La velocidad del fluido puede aumentar considerablemente dentro de la cámara de combustión, la caída de la presión obliga a un cambio de momento. Los combustibles usados pueden ser gaseosos o líquidos.

Gaseosos: gas natural

Líquido: JP - 4 derivado del petróleo.

Kerosene

Metanol muy costoso.

CAMARAS DE COMBUSTION

- CAN-TYPE: Tiene la mayor rata de energía almacenada.
- ANNULAR-TYPE: Permite entrada del aire secundario. Ver figura

Las cámaras de combustión son hechas en acero resistente a altas temperaturas. La erosión en los álabes de las turbinas se produce por restos de cenizas de carbón las cuales ocasionan concentradores de esfuerzos.

EMISIONES NOx

Debido al exceso de oxígeno, la combustión es casi completa, los gases de exosto son pobres en HC y CO.

Las emisiones de óxido de sulfuro, están ligadas directamente con el combustible, sin embargo las emisiones no son relativamente altas. Federal nitrogen oxides standard permiten emisiones en los límites de:

1970 0.4 g/ por milla para automóviles.

1971 0.4 g/por milla (turbinas de gas).

Los óxidos de nitrógeno se forman a altas temperaturas por la combinación directa del N y O₂ de la atmósfera.

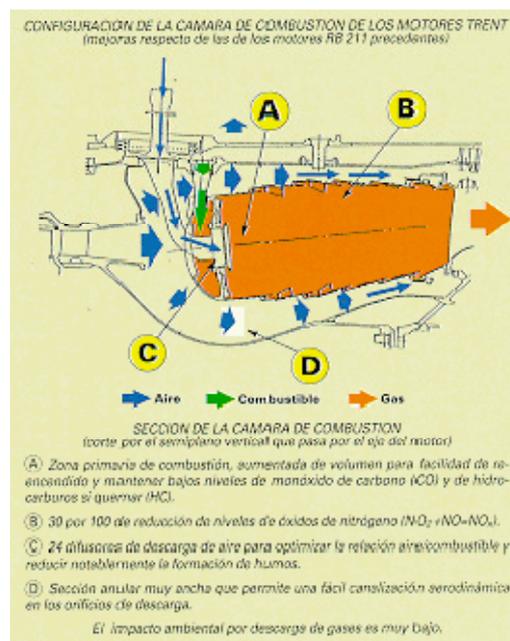
El NO es el más común

$N_2 + O \rightarrow NO + N$ y

$N + O_2 \rightarrow NO + O$

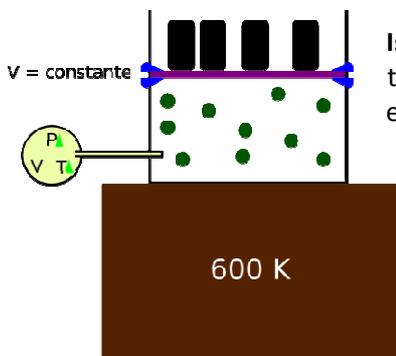
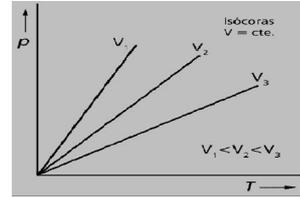
La creación de NO y NO₂ ósea NO_x es proporcional a la temperatura de la llama. Para reducir la temperatura en la zona primaria se puede introducir más aire en la zona de alta temperatura de dos formas:

- Introduciendo un gas inerte.
- Introduciendo vapor de agua

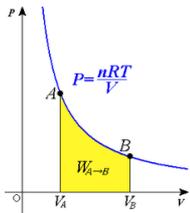


PROCESOS TERMODINAMICOS

Isóbarico: La presión del gas se mantiene constante. Esto implicará que a medida que cambia la temperatura, el volumen cambiará de forma que pueda mantenerse la presión. Un ejemplo lo tenemos cuando se mete un globo en una nevera y observamos que se encoge.

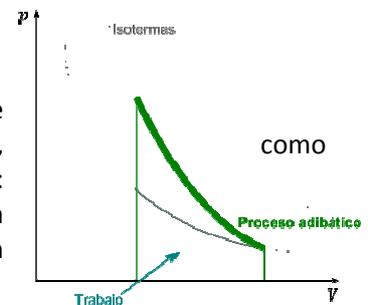


Isócorico: El volumen del gas se mantiene constante. Cualquier cambio de temperatura vendrá acompañado de un cambio de presión. Por ejemplo, el vapor en una olla a presión va aumentando su presión a medida que se calienta.



Isotérmico: La temperatura del gas se mantiene constante. Cuando el volumen aumenta la presión disminuye. Por ejemplo, un globo en una máquina de hacer vacío que aumenta su volumen a medida que se va haciendo el vacío.

Adiabático: Todas las variables de estado cambian, presión, volumen y temperatura. Éste es un proceso en sistemas bien aislados en que no se intercambia calor con los alrededores. También puede ser un proceso rápido, el que ocurre en el aire cuando pasa una onda de sonido. Ejemplos adicionales: la compresión del pistón en una bomba de inflado de ruedas de bicicleta, o la descompresión rápida del émbolo de una jeringa (previamente comprimido con el agujero de salida taponado).



APLICACIONES

Si sobre un sistema se realiza un proceso termodinámico de modo tal que no haya intercambio de calor (energía) con el medio circundante, se lo denomina proceso adiabático. Este tipo de proceso tiene lugar si el sistema estuviera perfectamente aislado térmicamente o bien si se lo realiza suficientemente rápido como para que no haya tiempo suficiente para que se produzca un intercambio de calor con el medio circundante. Si el sistema puede intercambiar energía con su medio y el proceso se realiza lentamente, de modo que el sistema tenga tiempo de entrar en equilibrio térmico con el medio circundante, el proceso es isotérmico. Cuando el proceso es intermedio entre estos dos extremos (adiabático e isotérmico) el proceso se denomina politrópico.

A presiones moderadas, $P \leq 3$ bar, casi todos los gases pueden ser considerados como ideales. Esto significa que, entre otras propiedades, ellos se comportan siguiendo la ecuación de estado:

$$P \cdot V = n R T$$

P: Presión absoluta del gas,

V: Volumen,

T: Temperatura absoluta,

N: Número de moles del gas

R: La constante universal de los gases.

Es importante considerar que para estudiar las propiedades de un gas es crucial evitar la presencia de vapores (agua) en el mismo, ya que los vapores no siguen la misma ley. Cuando a un gas se lo somete a distintos procesos termodinámicos, el mismo sigue trayectorias en un diagrama PV que son características del tipo de proceso al que es sometido.

El cuadro siguiente indica algunos procesos usuales con sus ecuaciones características:

Proceso Ecuación característica

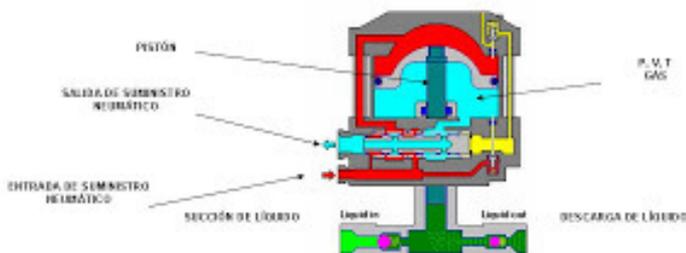
Isotérmico $P \cdot V = \text{constante}$

Isocórico $V = \text{constante}$

Isobárico $P = \text{constante}$

Adiabático $P \cdot V^\gamma = \text{constante}$

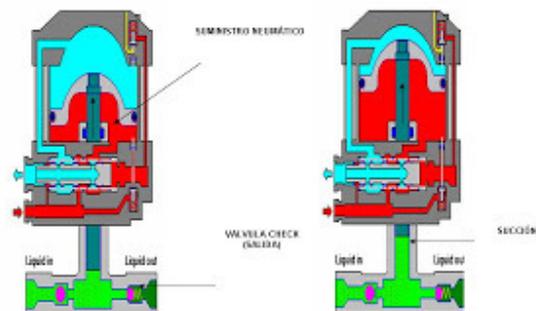
Politrópico $P \cdot V^k = \text{constante}$



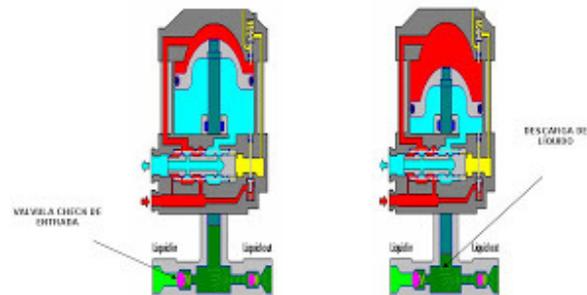
BOMBA MEDIANTE ACCIONAMIENTO NEUMÁTICO (GAS)

Descripción:

a) **Succión:** En esta etapa el pistón se mueve en forma ascendente, mediante la acción del suministro neumático que ingresa a la bomba por la parte inferior del actuador. De esta manera el líquido es succionado hacia la bomba. Cabe señalar que la válvula check de la descarga de dicha bomba impide el retroceso del flujo, permitiendo que el líquido succionado sea solamente el de la línea de entrada (liquid in).



b) **Descarga:** En esta etapa el suministro neumático ingresa por la parte superior del actuador, realizando el movimiento del pistón de manera descendente, permitiendo así la descarga del líquido succionado en la etapa anterior. la válvula check a la entrada impide el retroceso del flujo, por lo que el desplazamiento del fluido a alta presión solamente se realiza hacia la salida de la bomba (liquid out).

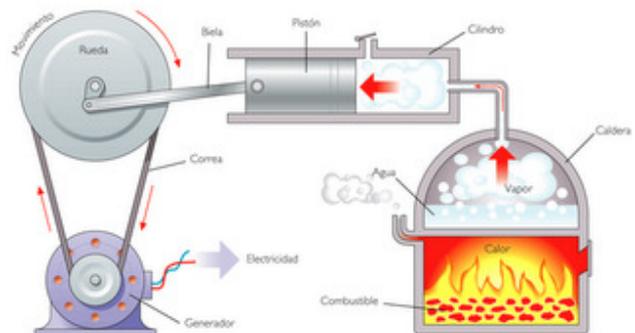
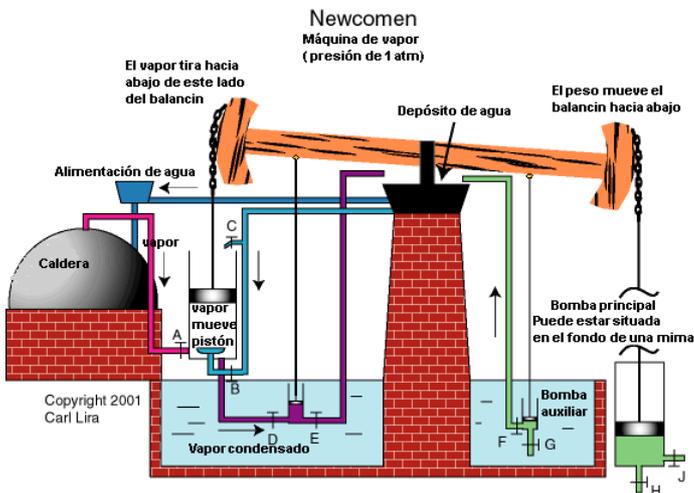
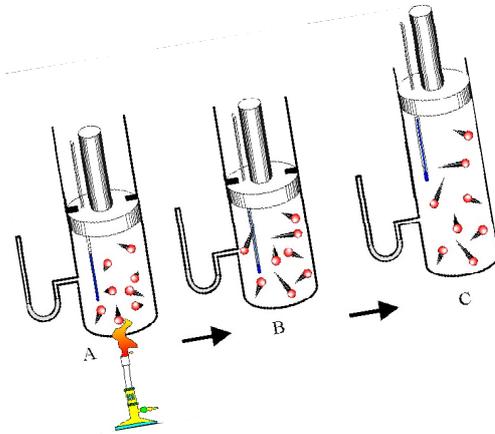
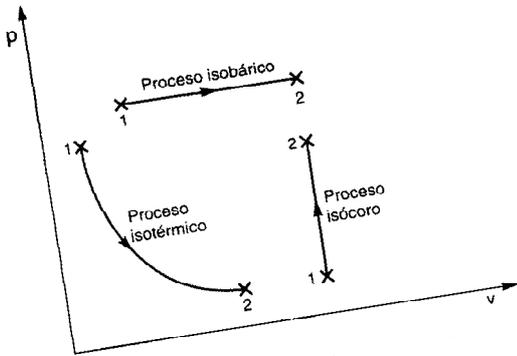


PROCESOS TERMODINÁMICOS SIMPLES

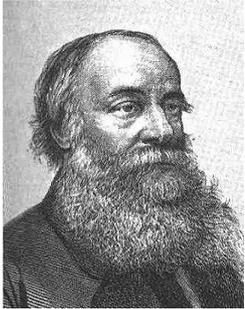
-**Proceso isotérmico:** Comprimir el gas lentamente, controlando que en todos los casos la temperatura permanezca lo más constante posible.

-**Proceso adiabático:** Comprimir el gas rápidamente, pero sin brusquedad, de modo de no dañar el equipo en uso. Registrar los valores de P,V y T.

- **Proceso Isocórico:** Partiendo del gas a temperatura ambiente y en el menor valor de volumen, expandir el pistón rápidamente hasta su valor máximo. A continuación, manteniendo el volumen fijo (pistón inmóvil), esperar hasta que la temperatura del gas vuelva a su valor de equilibrio. Finalmente, comprimir el gas isotérmicamente hasta su volumen original.



BIOGRAFÍAS DE FÍSICOS REPRESENTATIVOS MENCIONADOS DURANTE EL CORTE



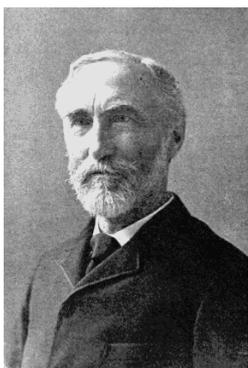
James Prescott Joule (1818-1889)

Físico inglés nacido en Salford, Manchester, fue uno de los más notables físicos de su época, es conocido sobre todo por su investigación en electricidad y termodinámica. Joule estudió la naturaleza del calor, y descubrió su relación con el trabajo mecánico, lo cual le condujo a la teoría de la conservación de la energía (primera ley de la termodinámica). La unidad internacional de energía y trabajo, el julio (joule), fue bautizada en su honor. Trabajó con Lord Kelvin para desarrollar la escala absoluta de la temperatura, hizo observaciones sobre la magnetostricción y encontró una relación entre la corriente eléctrica que atraviesa una resistencia y el calor disipado,

llamada actualmente como ley de Joule. Joule recibió muchos honores de universidades y sociedades científicas de todo el mundo. Sus escritos científicos (2 volúmenes) se publicaron en 1885 y 1887 respectivamente.

Ralph Fowler (1889-1944)

Fowler asistió a la escuela preparatoria de Evans en Horris Hill y Winchester College . Fue introducido a Archibald Colina , despertando habilidades de Fowler a la esfera de la física. En 1919 regresó a Trinidad Fowler y fue nombrado profesor de matemáticas en la universidad en 1920. Aquí trabajó en termodinámica y mecánica estadística, trayendo un nuevo enfoque de la química física. Con Arthur Milne escribió un trabajo seminal en los espectros estelares, temperaturas y presiones. En 1925 fue nombrado miembro de la Royal Society . En 1926, trabajó con Paul Dirac en los mecánicos estadísticos de enanas blancas estrellas. En 1928 se publicó (con Lothar Nordheim) un papel seminal que explica el fenómeno físico conocido ahora como campo de emisión de electrones y ayudó a establecer la validez de la teoría moderna banda de electrones. En 1931, él fue el primero en formular y etiquetar la ley cero de la termodinámica. En 1932 fue elegido miembro de la Cátedra de Física Teórica en el Laboratorio Cavendish.



J Willard Gibbs (1839-1903)

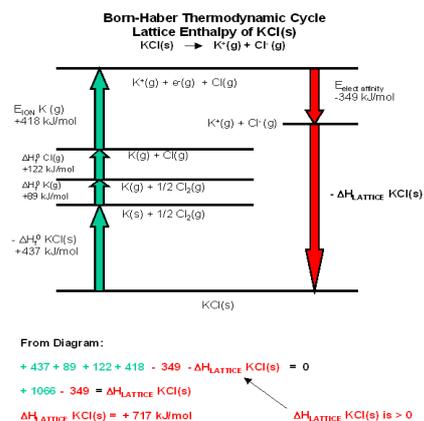
Profesor de literatura sagrada en la Universidad de Yale. En 1873 publicó documentos importantes como *métodos gráficos en la Termodinámica de Fluidos* y *un método de representación geométrica de las propiedades termodinámicas de las sustancias por medio de superficies*. En 1876 publicó la primera parte de la labor de los que es más famoso en *el equilibrio de sustancias heterogéneas*, la publicación de la segunda parte de este trabajo en 1878. El primero de estos documentos se describe en los diagramas de la termodinámica. Bumstead escribe: *De los nuevos esquemas que describió por primera vez en el presente documento, la más simple, en algunos aspectos, es aquel en el que la entropía y la temperatura se toman como coordenadas... la obra o de cualquier ciclo de calor es proporcional a su área en cualquier parte del diagrama... ha encontrado aplicaciones más importantes en el estudio de la máquina de vapor.* En el segundo documento amplía los diagramas en tres dimensiones y este trabajo impresionó tanto que Maxwell construyó un modelo tridimensional de la superficie de Gibbs de la termodinámica y, poco antes de su muerte, envió el modelo a Gibbs.



Max Born (1882-1970)

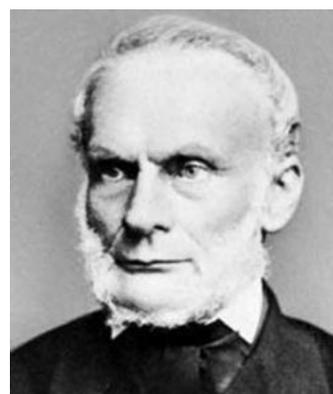
Físico alemán de origen judío, uno de los más eminentes del siglo XX, que recibió el premio Nobel de Física en 1954. Enseñó Física Teórica en la Universidad de Berlín. En 1919 se trasladó a la Universidad de Frankfurt y, en 1929, a la de Göttingen. Gracias a él, esta última institución se convertiría en la escuela de Física Teórica más importante del mundo. Llevó a cabo importantes investigaciones sobre dinámica de las estructuras reticulares cristalinas (*Dynamik der Kristallgitter*,

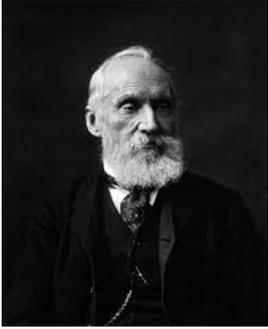
1915) y acerca de la Teoría de la Relatividad (*Die Relativitätstheorie*, 1923), y estableció una esencial clarificación crítica de la Mecánica cuántica (*Atommechanik*, 1925; *Atomdynamik*, 1926 y *Física atómica*, 1935). A continuación regresó a Göttingen, y en 1954 le fue otorgado el premio Nobel de Física, que compartió con Walther Bothe. En 1943 había formulado, en colaboración con V. Peng, una teoría cuántica del campo electromagnético en la que se introducía una nueva elaboración estadística de los cuantos de luz.



Rudolph Julius Emanuel Clausius (1822 - 1888)

Físico alemán. Uno de los fundadores de la termodinámica. Enunció el primer principio de la termodinámica. En 1850, enunció el segundo principio de la termodinámica como la imposibilidad de flujo espontáneo de calor de un cuerpo frío a otro caliente sin la aplicación de un trabajo externo: "el calor no puede pasar de un cuerpo frío a uno más cálido espontáneamente". Este famoso enunciado se halla en la memoria Sobre la fuerza motriz del calor, que fue presentada a la Academia de Ciencias de Berlín en 1850. En 1865, partiendo de las demostraciones de Carnot sobre los ciclos de calor, introdujo el término entropía, definido como la proporción de energía de un sistema que no es capaz de desarrollar trabajo, y demostró que la entropía de un sistema se incrementa en un proceso irreversible; el progreso de la máquina de vapor se debe en parte a sus estudios. Llevó a cabo asimismo investigaciones sobre la teoría cinética de los gases, que debe a Clausius sus fundamentos; la noción de "camino libre medio" de una molécula en los gases fue determinada por él. Sus obras más notables son La función potencial y el potencial (1864) y, particularmente, Teoría mecánica del calor (1876). El primer volumen de esta última obra desarrolla en fórmulas matemáticas los dos principios de la termodinámica. El segundo principio aparece enunciado en la afirmación "no es posible que suceda espontáneamente un paso de calor de un cuerpo más frío a otro más caliente", lo que implica que las transformaciones naturales son irreversibles. Después de los principios de la termodinámica, analiza las propiedades de los gases haciendo la exposición de la teoría cinética, según la cual los gases están constituidos por partículas dotadas de movimiento continuo con velocidades muy grandes, que chocan unas contra otras, rebotando luego como pequeños proyectiles sobre las paredes del recipiente en que se contienen. En la segunda parte del libro construye una teoría mecánica de la electricidad, seguida de sus correspondientes aplicaciones con relación a los principios fundamentales de la termodinámica.

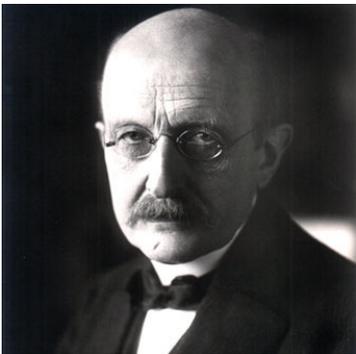




William Lord Kelvin (1824 - 1907)

A partir de 1846 en Glasgow se dedicó a la investigación de los campos de la termodinámica y de la electricidad. Gracias a consideraciones de carácter teórico logró formular la teoría de la “muerte entrópica” a $-273,15^{\circ}\text{C}$, es decir, establecer el cero absoluto e instaurar, y en el año 1848, una escala que tenía como punto cero el correspondiente al cero absoluto. La unidad empleada era el grado Kelvin (K). En colaboración con James Prescott Joule, Kelvin descubrió en 1853 el «efecto de estrangulación» y, en 1856, el efecto Thomson termo-eléctrico, que permite expresar la generación de calor en los conductores por los que circula la corriente eléctrica. También, descubrió el segundo principio de la termodinámica. En el campo de la electrotecnia, Kelvin empleó nuevos procedimientos de medida y nuevos tipos de instrumentos.

Max Planck (1858 – 1947)



Físico alemán. Tras doctorarse por la Universidad de Munich con una tesis acerca del segundo principio de la termodinámica (1879), fue sucesivamente profesor en las universidades de Munich, Kiel (1885) y Berlín (1889), en la última de las cuales sucedió a su antiguo profesor, Kirchhoff. Enunció la ley de Wien (1896) y aplicó el segundo principio de la termodinámica, formulando a su vez la ley de la radiación que lleva su nombre (ley de Planck, 1900). A lo largo del año 1900 logró deducir dicha ley de los principios fundamentales de la termodinámica, para lo cual partió de dos suposiciones: por un lado, la teoría de L. Boltzmann, según la cual el segundo principio de la termodinámica tiene carácter estadístico y por otro, que el cuerpo negro absorbe la energía electromagnética en cantidades indivisibles elementales, a las que dio el nombre de quanta (cuantos). El valor de dichos cuantos debía ser igual a la frecuencia de las ondas multiplicada por una constante universal, la llamada constante de Planck. Este descubrimiento le permitió, además, deducir los valores de constantes como la de Boltzmann y el número de Avogadro. Ocupado en el estudio de la radiación del cuerpo negro, trató de describir todas sus características termodinámicas, e hizo intervenir, además de la energía, la entropía. La hipótesis cuántica de Planck supuso una revolución en la física del siglo XX, e influyó tanto en Einstein (efecto fotoeléctrico) como en N. Bohr (modelo de átomo de Bohr). Sus trabajos fueron reconocidos en 1918 con la concesión del Premio Nobel de Física por la formulación de la hipótesis de los cuantos y de la ley de la radiación. Fue secretario de la Academia Prusiana de Ciencias (1912-1938) y presidente de la Kaiser Wilhelm Gesellschaft de Ciencias de Berlín (1930-1937) que, acabada la Segunda Guerra Mundial, adoptó el nombre de Sociedad Max Planck. Su vida privada estuvo presidida por la desgracia: contrajo nupcias en dos ocasiones, sus cuatro hijos murieron en circunstancias trágicas y su casa quedó arrasada en 1944 durante un bombardeo; recogido por las tropas estadounidenses, fue trasladado a Gotinga, donde residió hasta su muerte.

PROBLEMÁTICA

Cómo lograr que los alimentos perduren por más tiempo en el refrigerador?

Una buena conservación de los alimentos resulta fundamental de cara a preservar su calidad, propiedades nutritivas y organolépticas (sabor, color, textura...) y, lo más importante, evitar posibles intoxicaciones. En este sentido, es evidente que la fecha de caducidad de los productos es indicador indiscutible. Sin embargo, hay algunos alimentos, como los frescos, que no siempre disponen de ella.

Desde el supermercado a la casa, los alimentos pueden sufrir un leve aumento de temperatura, lo que ocasiona que se rompa la cadena de frío y comiencen a perder sus propiedades organolépticas. Si no se perdiera la refrigeración de camino a casa, podríamos asegurar la conservación de estos por un tiempo más prolongado sin la preocupación de algún tipo de alteración en sus propiedades que pueden llegar a ocasionar riesgos para nuestra salud.

Posible solución:

Creación de recipientes plásticos que podamos conservar en el congelador de nuestra nevera, de modo que se conserven a temperatura mínima aún siendo retirados del refrigerador y que estos no sean afectados por las altas temperaturas del ambiente, es decir, retirar las carnes del supermercado y transportarlas a casa sin que estas rompan la cadena de frío, conservándolas de esta manera por más tiempo sin correr ningún riesgo al descongelarse en el camino y llevando nuevamente al congelador.



CIBERGRAFIA

- ✓ http://www.biblioteca.upibi.ipn.mx/Archivos/Material%20Didactico/Antolog%C3%ADa_Termodin%C3%A1mica.pdf
- ✓ http://es.wikipedia.org/wiki/Ciclo_del_di%C3%A9sel
- ✓ <http://fisicacefa11.over-blog.org/article-30040201.html>
- ✓ <http://ergodic.ugr.es/termo/lecciones/leccion06.pdf>
- ✓ http://www.taringa.net/posts/info/907248/Breves-biografias-de-Volta_-Ampere_-Coulomb_-Ohm-y-Joule.html
- ✓ <http://www.learn-math.info/spanish/historyDetail.htm?id=Gibbs>