

6 TERMODINAMICA

BERNARDO ARENAS GAVIRIA
Universidad de Antioquia
Instituto de Física

2011

Índice general

6. Termodinámica	5
6.1. Introducción	1
6.2. Concepto de temperatura y ley cero de la termodinámica	2
6.3. Expansión por temperatura o expansión térmica	5
6.4. Calor	9
6.5. Capacidad calorífica y calor específico	9
6.6. Equivalente mecánico del calor	11
6.7. Capacidad calorífica molar	12
6.8. Cambios de fase macroscópicos	14
6.9. Ecuaciones de estado	16
6.10. Gas ideal	16
6.11. Calor y trabajo	18
6.12. Trabajo en un proceso termodinámico	19
6.13. Flujo de calor en un proceso	21
6.14. Energía interna y primera ley de la termodinámica	21
6.15. Aplicaciones de la primera ley de la termodinámica	23
6.15.1. Proceso adiabático	23
6.15.2. Proceso isocoro	24
6.15.3. Proceso isotérmico	24
6.15.4. Proceso isobárico	24
6.15.5. Expansión libre	26
6.16. Capacidad calorífica de un gas ideal	26
6.17. Proceso adiabático en un gas ideal	29
6.18. Procesos reversibles e irreversibles.	31
6.19. Ciclo de Carnot.	32
6.20. Segunda ley de la termodinámica y entropía.	35

Termodinámica

Competencias

En esta unidad se busca que el estudiante

- Describa el funcionamiento de un termómetro de mercurio y de un termómetro de gas a volumen constante.
- Utilice adecuadamente los conceptos de sustancia termométrica y propiedad termométrica.
- Distinga entre pared adiabática y pared diatérmica.
- Enuncie, analice y aplique la ley de cero de la termodinámica, relacionándola con el concepto de temperatura.
- Relacione el concepto de equilibrio térmico con igualdad de temperaturas.
- Obtenga la relación matemática entre las escalas celsius y kelvin de temperatura.
- Analice el cambio de longitud, área y volumen en un cuerpo, generado por variaciones de temperatura.
- Identifique el coeficiente de dilatación lineal, como una propiedad característica de las sustancias sólidas, relacionada con la dilatación térmica.
- Identifique el coeficiente de dilatación volumétrico, como una propiedad característica de los líquidos, relacionada con la dilatación térmica.
- Analice el comportamiento anómalo del agua, cuando se le varía la temperatura.
- Identifique el calor como una forma de transferir energía debido a una diferencia de temperaturas.
- Defina el calor específico de una sustancia, considerándolo como una propiedad térmica característica de toda sustancia.
- Defina correcta y cuantitativamente la unidad térmica de calor.
- Distinga entre capacidad calorífica y calor específico.
- Identifique las condiciones bajo las cuales un sistema absorbe o emite energía en forma de calor.
- Distinga entre la unidad mecánica de energía y la unidad térmica de energía.
- Defina el equivalente mecánico del calor.
- Defina la capacidad calorífica molar de un sólido, y analice su variación con la temperatura.
- Analice los cambios de fase macroscópicos, debido a variaciones de temperatura.
- Distinga entre calor sensible y calor latente, cuando se estudian los cambios de fase macroscópicos de una sustancia.
- Identifique la forma general de la ecuación de estado de una sustancia.

- Defina el concepto de gas ideal, apoyándose en la ecuación de estado para este sistema.
- Identifique los conceptos de trabajo y calor, como las únicas formas de transferir energía entre un sistema y sus alrededores.
- Identifique las coordenadas de estado o variables termodinámicas de una sustancia.
- Justifique la dependencia con la trayectoria, del trabajo realizado y del calor transferido en un proceso termodinámico.
- Defina cualitativa y cuantitativamente el concepto de energía interna de un sistema.
- Enuncie, analice y aplique la primera ley de la termodinámica, relacionándola con el concepto de energía interna.
- Analice tanto gráficamente, como cualitativa y cuantitativamente, los diferentes procesos termodinámicos que pueden ocurrir en un sistema.
- Distinga entre proceso reversible y proceso irreversible.
- Obtenga, para un gas ideal, la relación entre la capacidad calorífica molar a presión constante y la capacidad calorífica molar a volumen constante.
- Identifique las razones por las cuales los gases monoatómicos y los gases diatómicos, se pueden tratar como gases ideales.
- Obtenga y aplique las relaciones entre presión y volumen, y entre volumen y temperatura, para un proceso adiabático en un gas ideal.
- Defina la eficiencia de una máquina térmica.
- Analice y obtenga la eficiencia de una máquina de Carnot.
- Distinga entre una máquina térmica y un refrigerador.

- Analice los diferentes enunciados de la segunda ley de la termodinámica.
- Defina el concepto de entropía, relacionándolo con la segunda ley de la termodinámica.
- Aplique las leyes de la termodinámicas a situaciones físicas particulares.

CONCEPTOS BASICOS

En esta unidad de termodinámica, se definirán los siguientes conceptos que son básicos en el estudio de propiedades que dependen de la temperatura: Temperatura (T), equilibrio térmico, calor (Q), calor específico (c) unidades de energía mecánica y térmica, calor latente y calor sensible, fases macroscópicas de la materia, capacidad calorífica molar (c_V, c_p), ecuación de estado, energía interna (U), procesos reversibles e irreversibles, máquina térmica, entropía (S).

6.1. Introducción

Como ha ocurrido en las unidades anteriores, cuando se analizan situaciones físicas se enfoca la atención en una porción del universo que se denomina *sistema*, donde todo lo que está fuera de él y que tiene alguna relación directa con su comportamiento, se denomina *medio ambiente* o *alrededores*. De este modo, en esta unidad también se trata de analizar el comportamiento de un sistema al interactuar con sus alrededores.

Un ejemplo de esto se ilustra en la figura 6.1, donde si el gas encerrado en el depósito es el sistema, su medio ambiente lo conforman el pistón móvil y el mechero.

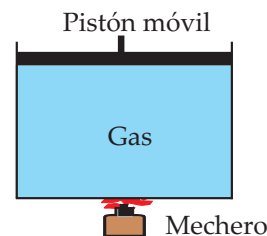


Figura 6.1: Gas en el interior de un depósito.

En esta situación particular, el objetivo es analizar el comportamiento del gas cuando in-

teractúa con el pistón y el mechero. En este caso y cualquier otro, se hace necesaria la elección de cantidades observables adecuadas que permitan describir el comportamiento del sistema. Estas cantidades, medidas experimentalmente y que son propiedades del sistema tomado como un todo, se denominan cantidades *macroscópicas*.

En el ejemplo de la figura 6.1 y en los procesos donde interviene el concepto de calor, las leyes que relacionan las cantidades macroscópicas: presión, volumen, temperatura, energía interna y entropía, conforman la base de la *termodinámica*. Varias de estas cantidades macroscópicas, tales como presión, volumen y temperatura, están directamente relacionadas con los sentidos.

En este tipo de procesos también se puede llevar a cabo un análisis desde un punto de vista *microscópico*. En este caso se deben considerar cantidades que describen el comportamiento dinámico de los átomos y/o moléculas que constituyen el sistema, tales como sus velocidades, energías, masas, cantidades de movimiento angular, comportamiento durante los choques, etc., que constituyen la base de la *mecánica estadística*. A diferencia del caso macroscópico, las propiedades microscópicas no están directamente relacionadas con los sentidos.

Ahora, como es de esperarse, en un sistema cualquiera las cantidades macroscópicas y microscópicas deben estar físicamente relacionadas ya que estas son sólo dos formas diferentes de describir o analizar la misma situación.

Por ello, la *presión* de un gas considerada macroscópicamente, se mide experimentalmente por medio de un manómetro. Considerada microscópicamente, se relaciona con la rapidez media por unidad de área con que las partículas del gas chocan contra las paredes del depósito que lo contiene.

En forma similar, la *temperatura* de un sistema considerada macroscópicamente, se mide con un termómetro. Considerada microscópicamente, se puede relacionar con la energía cinética media de traslación de las partículas. Esto es, entre mayor sea la temperatura del sistema, ma-

yor debe ser la energía cinética media de sus partículas constituyentes

Para el estudio de la mecánica, realizado hasta ahora, se han necesitado las cantidades fundamentales longitud, masa y tiempo. Las otras cantidades mecánicas, tales como fuerza, energía y momento lineal, pueden expresarse en función de estas tres. Como ahora se trata de analizar fenómenos en los que interviene el calor, es decir fenómenos *térmicos* o *caloríficos*, se requiere la utilización de una cantidad física como lo es la *temperatura*. Por ello se inicia con un estudio de la temperatura.

6.2. Concepto de temperatura y ley cero de la termodinámica

Las conocidas sensaciones de calor y frío se expresan con adjetivos tales como fresco, tibio, cálido, caliente, etc. Cuando se toca un objeto, se utiliza el sentido del tacto para atribuirle una propiedad denominada temperatura, que determina si se percibe caliente o frío al tacto. Cuanto más caliente se percibe, más alta es la temperatura. Este es un procedimiento bastante subjetivo para determinar la temperatura de un cuerpo, que no es muy útil para los fines científicos buscados en esta unidad.

El siguiente experimento muestra lo inseguro e ineficaz de este método. Una persona introduce simultáneamente una de sus manos en agua caliente y la otra en agua fría. Luego de estar sumergidas durante un tiempo, las saca de los respectivos recipientes y las introduce simultáneamente en el recipiente con agua tibia de la figura 6.2.



Figura 6.2: Depósitos con agua caliente, tibia y fría.

Cuando el experimento se lleva a cabo, el agua tibia parecerá más fría a la mano que se encontraba en agua caliente y más caliente a la

que se había introducido en agua fría. Por ello, este experimento no permite dar un concepto preciso sobre la temperatura del agua tibia. Adicionalmente, los límites dentro de los cuales el tacto puede utilizarse, son limitados.

Por otro lado, en esta unidad interesa definir la temperatura de manera *cuantitativa*, y esto es posible hacerlo mediante métodos independientes de nuestras percepciones sensoriales de calor o frío, y que impliquen cantidades objetivamente medibles o mensurables. En lo que sigue se analiza como se puede hacer esto.

Antes de tratar el concepto de temperatura de manera cuantitativa y precisa, se consideran dos sistemas simples en los cuales una propiedad mensurable o medible varía cuando este se enfría o calienta.

1. En la figura 6.3 se muestra un líquido, como mercurio o alcohol, que se encuentra en el interior de un bulbo unido a un tubo muy delgado. A medida que este sistema se calienta o enfría, el líquido asciende o desciende por el tubo, es decir, la longitud L aumenta o disminuye. Por ello, esta propiedad es la que se aprovecha en este caso. De este modo, la cantidad mensurable significativa que caracteriza el estado térmico de este sistema, es la longitud L de la columna líquida, medida a partir de un punto de referencia fijado arbitrariamente.

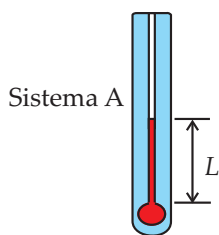


Figura 6.3: Mercurio en el interior de un bulbo.

2. La figura 6.4 muestra una cantidad de gas encerrada en un recipiente, a volumen constante. En este caso, la presión p medida por un manómetro, aumenta o disminuye a medida que el gas se calienta o enfría. Por esta razón, en este sistema la propiedad medible de interés es la presión.

En cada uno de estos sistemas, la cantidad que describe la forma como cambia el esta-

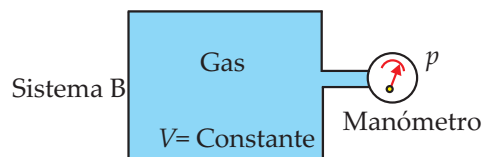


Figura 6.4: Gas a volumen constante en un depósito.

do térmico del sistema, L en el sistema tubo-líquido y p en el sistema depósito-gas, se conoce como *coordenada de estado* o *propiedad termométrica* del sistema; y a la sustancia que posee estas características, mercurio o alcohol y el gas, se le denomina *sustancia termométrica*.

En lo que sigue, se considera el conjunto tubo-líquido como el sistema A y al gas en el recipiente a volumen constante, como el sistema B.

De este modo, la propiedad termométrica o coordenada de estado del sistema A es L y la del sistema B es p . Ahora, al poner los sistemas A y B en contacto térmico directo, como en la figura 6.5, por lo general sus propiedades termométricas cambian durante un intervalo de tiempo determinado. Cuando esta situación se presenta, cualitativamente se dice que inicialmente un sistema está más caliente que el otro y que cada sistema cambia el estado del otro al interactuar entre sí.

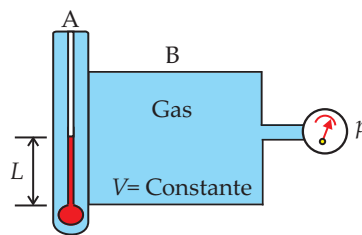


Figura 6.5: Sistemas A y B en contacto térmico directo.

Cosa diferente ocurre cuando los sistemas A y B, como en la figura 6.6, se separan por medio de un material aislante, como madera, fibra de vidrio o asbesto, caso en el cual la interacción es más lenta. Generalizando esta observación, se postula la existencia de una pared aislante *ideal* o *perfecta*, denominada *pared adiabática*. Así, las coordenadas de estado de dos sistemas situados en los lados opuestos de una pared adiabática

no cambian en absoluto, por lo que sólo pueden variar independientemente. Una pared de este tipo, es un modelo ideal que se puede conseguir de forma aproximada en el mundo real.

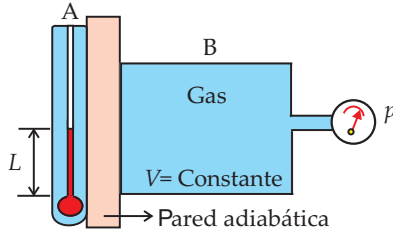


Figura 6.6: *Sistemas A y B separados por una pared adiabática.*

Lo opuesto a una pared adiabática, figura 6.7, es una pared que permite a los sistemas A y B, situados en los lados opuestos de ella, influenciarse mutuamente; esta pared se denomina *pared diatérmica*. En el caso real, se puede utilizar como pared diatérmica una lámina de material conductor del calor, tal como cobre o aluminio.

Cuando los sistemas A y B se ponen por primera vez en contacto térmico directo o se separan por una pared diatérmica, sus coordenadas de estado pueden variar o no, dependiendo de los estados iniciales de ellos. Cuando varían, se puede alcanzar un estado final a partir del cual ya no se produce ningún cambio en las coordenadas de estado de los sistemas A y B. El estado final, común a ambos sistemas y que existe cuando han cesado todos los cambios en las coordenadas, se denomina *equilibrio térmico*.

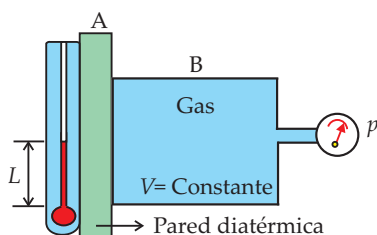


Figura 6.7: *Sistemas A y B separados por una pared diatérmica.*

Ahora se supone que dos sistemas A y B se separan entre sí por medio de una pared adiabática, pero simultáneamente en contacto térmico con un tercer sistema C, mediante una

pared diatérmica; igualmente, el conjunto formado por los tres sistemas está rodeado por una pared adiabática, como se muestra en la figura 6.8. El experimento muestra que luego de un tiempo, los sistemas A y B alcanzarán el equilibrio térmico con C, y que no tendrá lugar ningún cambio posterior en sus estados, si se retira la pared adiabática y se cambia por una pared diatérmica.

Si en lugar de permitir que los sistemas A y B alcancen el equilibrio con C al mismo tiempo, se hace que C alcance primero el equilibrio térmico con A y luego con B, donde el estado del sistema C es el mismo en ambos casos, entonces al poner A y B en comunicación mediante una pared diatérmica, se encontrará que los tres sistemas están en equilibrio térmico entre sí. En lo que sigue se utilizará la expresión, *dos sistemas están en equilibrio térmico*, para indicar que ambos sistemas se encuentran en estados tales que si se conectaran a través de una pared diatérmica, el sistema constituido por ellos estaría en equilibrio térmico.

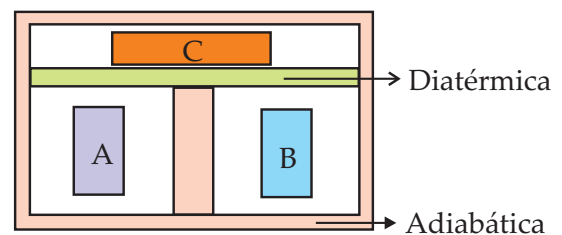


Figura 6.8: *Sistemas A y B en contacto térmico con el sistema C.*

Los hechos experimentales anteriores, se pueden resumir en la forma: *dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero, están en equilibrio térmico entre sí*; principio conocido como *ley cero de la termodinámica*.

Pero ¿qué cantidad física determina si los sistemas A y B están o no en equilibrio térmico? Esta pregunta tiene como respuesta: lo determina una propiedad física denominada *temperatura*. De esta forma, la temperatura de un sistema es aquella propiedad que permite decidir si este está o no en equilibrio térmico con otros sistemas. En síntesis, *cuando dos o más sistemas se encuentran en equilibrio térmico entre sí, se dice que*

tienen la misma temperatura.

Para conocer cuantitativamente el valor de una temperatura, generalmente se emplea la escala fundamental de temperaturas, también conocida como escala Kelvin o absoluta. Esta escala de temperaturas es la que se emplea con fines científicos.

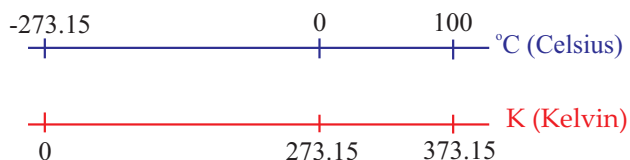


Figura 6.9: Escalas de temperatura.

Otra escala de temperatura conocida como Celsius, emplea un grado de igual magnitud que la escala Kelvin, pero el punto cero está desplazado de tal forma que el cero en la escala Celsius equivale a 273.15 en la escala Kelvin, como se ilustra en la figura 6.9. Por consiguiente, si T_c representa la temperatura Celsius, su relación con la temperatura T en la escala absoluta es

$$T(\text{K}) = T_c(^{\circ}\text{C}) + 273.15.$$

De este modo, la temperatura Kelvin a la cual se condensa el vapor de agua a 1 atm de presión es 373.15 K, lo que en la escala Celsius equivale a $373.15\text{K} - 273.15\text{K} \equiv 100^{\circ}\text{C}$. Normalmente se toman como válidas las aproximaciones $273.15\text{K} \approx 273\text{K}$ y $373.15\text{K} \approx 373\text{K}$.

6.3. Expansión por temperatura o expansión térmica

Cuando la temperatura de una sustancia cambia, se puede presentar bien sea un cambio en su volumen o un cambio de fase. En esta sección, sólo se consideran los cambios de tamaño sin cambio de fase.

Como ejemplo, se considera el modelo simple de un sólido cristalino, donde los átomos están unidos entre sí con un ordenamiento regular, mediante fuerzas de tipo eléctrico. Dentro de un modelo mecánico, las fuerzas entre los átomos son similares a las ejercidas por un conjunto de resortes que unen los átomos, de ma-

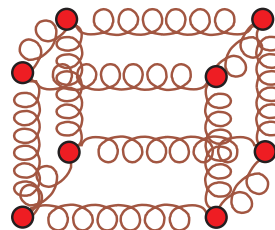


Figura 6.10: Modelo mecánico de un sólido.

nera que se puede imaginar el cuerpo sólido como un colchón de resortes, idéntico al mostrado en la figura 6.10. Estos *resortes* son muy rígidos y hay aproximadamente 10^{23} resortes por cm^3 . Además, a una temperatura cualquiera, diferente de 0 K, los átomos de los sólidos vibran con amplitud de vibración del orden de 10^{-9} cm y frecuencia del orden de 10^{13} Hz.

Ahora, cuando la temperatura aumenta, la distancia media entre los átomos también se incrementa, lo que conduce a una dilatación del cuerpo sólido como un todo conforme se eleva la temperatura. En este caso, el cambio en cualquiera de las dimensiones lineales del sólido, tales como su longitud, anchura o profundidad, se denomina *dilatación lineal*.

Para expresar cuantitativamente este efecto de la temperatura sobre el sólido, se supone que una de sus dimensiones tiene longitud L_0 a una temperatura inicial T_0 , y una vez que la temperatura se incrementa en una cantidad ΔT , su longitud aumenta en una cantidad ΔL . Experimentalmente se puede demostrar que si ΔT no es demasiado grande, ΔL es directamente proporcional a ΔT . Naturalmente, ΔL también es proporcional a L_0 ya que si dos barras del mismo material experimentan la misma variación de temperatura, pero inicialmente una de ellas es el doble de la otra, la variación de su longitud será también el doble de grande. Por consiguiente, $\Delta L \propto \Delta T$ y $\Delta L \propto L_0$, es decir, $\Delta L \propto L_0 \Delta T$. Así, cuando se introduce la constante de proporcionalidad α , que es distinta para diferentes materiales como se muestra en la tabla 6.1, se obtiene la relación

$$\Delta L = \alpha L_0 \Delta T \quad (6.1)$$

donde la constante α , que caracteriza las

propiedades de dilatación térmica de un material determinado, se denomina *coeficiente de dilatación lineal*.

Es preciso tener presente que la proporcionalidad directa expresada en la ecuación (6.1) no es exacta, sino que es aproximadamente correcta para variaciones de temperatura relativamente pequeñas. De manera general, para cualquier temperatura el coeficiente de dilatación térmica se puede definir mediante la expresión

$$\alpha \equiv \frac{1}{L_0} \frac{dL}{dT} \quad (6.2)$$

En este caso se encontraría que, para un material dado, α varía algo con la temperatura inicial y la magnitud del intervalo de temperatura; pero para fines prácticos esta variación, que es pequeña, se puede ignorar. Esto es, con toda confianza se puede tomar como constante para un material dado, independientemente de la temperatura. Por esta razón, en la tabla 6.1 se dan valores fijos de α para diferentes sustancias. Igualmente, de acuerdo con la ecuación (6.2), el coeficiente de dilatación lineal se expresa en $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ó K^{-1} .

Tabla 6.1. Coeficiente de dilatación y de expansión

térmica para algunas sustancias.

Sólidos	$\alpha (\times 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1})$
Hielo	52
Plomo	29
Zinc	26
Aluminio	24
Latón	19
Bronce	19
Cobre	17
Concreto	12
Acero	11
Hierro	11
Vidrio	9
Pyrex	3.2
Cuarzo	0.4
Fluidos	$\beta (\times 10^{-3} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1})$
Helio (0°C)	3.665
Aire a 1 atm	3.5
Gasolina	0.95
Glicerina	0.485
Agua	0.21
Mercurio	0.18
Acetona	0.15
Benceno	0.124
Alcohol etílico	0.112

En materiales *isotrópicos*, esto es, en aquellos que no tienen direcciones preferidas, cada dirección varía de acuerdo con la ecuación (6.1), donde L puede representar el espesor de una barra, la longitud del lado de una lámina cuadrada, o el diámetro de un orificio practicado en el material. Así, por la ecuación (6.1), el porcentaje de cambio en la longitud, para un cambio de temperatura dado, está dado por $\Delta L/L_0 = \alpha \Delta T$ y tiene el mismo valor para todas las líneas en el sólido. Lo anterior lleva a considerar que la dilatación es análoga a una ampliación fotográfica, solo que un sólido es tridimensional. En síntesis, si se considera una placa plana que tiene un orificio perforado en ella, como en la figura 6.11, $\Delta L/L_0 = \alpha \Delta T$, para un ΔT dado es igual para la longitud, el espesor,

la diagonal de una cara, el diámetro del agujero y para toda línea, sea recta o curva; es decir, todas ellas aumentan de longitud en la misma relación.

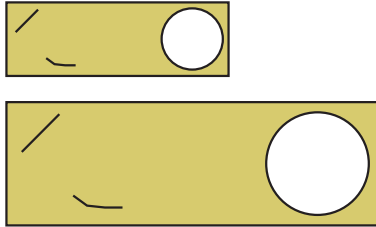


Figura 6.11: Dilatación térmica de una lámina que tiene un orificio.

En el caso de un sólido bidimensional, tal como una lámina rectangular isotrópica y de espesor despreciable, se puede demostrar con alto grado de exactitud, que la fracción de cambio del área A por cambio de temperatura de un grado es 2α , es decir

$$\Delta A = (2\alpha)A_0\Delta T. \quad (6.3)$$

Para un cuerpo tridimensional e isotrópico, igualmente es posible demostrar que la fracción de cambio de volumen V , por cada grado que varía la temperatura, es 3α , es decir

$$\Delta V = (3\alpha)V_0\Delta T$$

Ejemplo 6.1.

Una varilla compuesta, de longitud L , se construyó con dos materiales. Una porción de la varilla tiene longitud L_1 a temperatura ambiente y la otra longitud L_2 . Los coeficientes de dilatación lineal son, respectivamente, α_1 y α_2 . Determine el coeficiente de dilatación lineal de la varilla compuesta.

Solución

En lo que sigue, se supone que la temperatura de la varilla compuesta mostrada en la figura, se incrementa en un ΔT .



De acuerdo con la ecuación (6.1), la variación en la longitud de cada porción

de varilla, está dada por

$$\Delta L_1 = \alpha_1 L_1 \Delta T \quad \text{y} \quad \Delta L_2 = \alpha_2 L_2 \Delta T. \quad (1)$$

De este modo, el incremento total en la longitud de la varilla compuesta, es igual a la suma de los incrementos dados por la ecuación (1), obteniéndose

$$\Delta L = (\alpha_1 L_1 + \alpha_2 L_2) \Delta T. \quad (2)$$

Para la varilla compuesta, es válida la relación

$$\Delta L = \alpha L \Delta T, \quad (3)$$

donde α es el coeficiente de dilatación efectivo para la varilla compuesta.

Por consiguiente, mediante las ecuaciones (2) y (3), se encuentra

$$\alpha = \frac{\alpha_1 L_1 + \alpha_2 L_2}{L},$$

con $L = L_1 + L_2$.

Ejercicio 6.1.

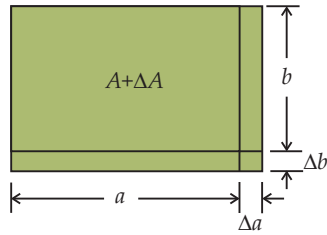
Una arandela con coeficiente de dilatación lineal α_1 y radio interior R_1 , se debe encajar en una varilla cilíndrica con coeficiente de dilatación lineal α_2 y radio R_2 . Determine la variación de temperatura que permita llevar a cabo esta operación si a) El radio de la arandela es menor y se varía la temperatura de ella. b) El radio de la arandela es menor y se varía la temperatura de la varilla. c) El radio de la arandela mayor y se varía la temperatura de ella. d) El radio de la arandela es mayor y se varía la temperatura de la varilla. Compare sus resultados.

Ejemplo 6.2.

Demostrar que el coeficiente de dilatación superficial de un sólido isotrópico, está dado por 2α .

Solución

Para demostrarlo, se considera una placa rectangular de lados a y b , inicialmente a temperatura ambiente. Una vez que se incrementa la temperatura en ΔT , se presenta dilatación lineal en cada uno de sus lados, transformándose en un rectángulo de lados $a + \Delta a$ y $b + \Delta b$, como se muestra en la figura.



De este modo, el área total a la temperatura final, está dada por

$$A + \Delta A = (a + \Delta a)(b + \Delta b). \quad (1)$$

Luego de efectuar los productos a la derecha de la igualdad en la ecuación (1), teniendo en cuenta que $A = ab$ y que el producto $\Delta a \Delta b$ es despreciable, ya que Δa y Δb son pequeños, se obtiene

$$\Delta A = a\Delta b + b\Delta a. \quad (2)$$

Ahora, de acuerdo con la ecuación (6.1),

$$\Delta A = (2\alpha)A\Delta T,$$

que es idéntica a la ecuación (6.3).

Ejercicio 6.2.

Demuestre que el coeficiente de dilatación volumétrico de un sólido isotrópico es 3α .

En el caso de un fluido, como su forma no está definida, solo tiene sentido hablar del cambio de volumen con la temperatura. Necesariamente, los gases responden intensamente a cambios de temperatura o de presión, en tanto que el cambio de volumen de los líquidos con respecto a los cambios de temperatura o de presión, es muy pequeño. Entonces, si β representa el *coeficiente de expansión volumétrico* de un líquido, es válida la definición

$$\beta \equiv \frac{1}{V_0} \frac{dV}{dT}.$$

Experimentalmente se demuestra que β es prácticamente independiente de la temperatura; por esto se dan valores fijos de este coeficiente en la tabla 6.1.

Es normal que los líquidos se expandan al elevarse la temperatura, siendo la expansión volumétrica aproximadamente 10 veces mayor que la dilatación de los sólidos. Sin embargo, el

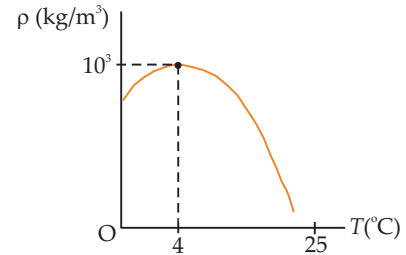
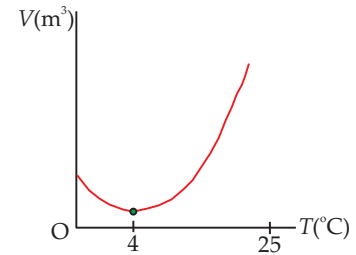


Figura 6.12: Expansión térmica del agua.

agua que es el líquido más común, no se comporta como los otros líquidos.

En la en la figura 6.12, se muestra la curva de expansión del agua, donde se nota que por encima 4°C , la densidad del agua disminuye, o sea que el volumen de una cantidad dada de este líquido aumenta, es decir, el agua se expande al elevarse la temperatura y de forma no lineal. Ahora, cuando la temperatura se reduce de 4 a 0°C , el agua también se expande en lugar de contraerse. Tal expansión, cuando se reduce la temperatura, no se observa en ningún otro líquido común, aunque se presenta en sustancias parecidas al caucho y en ciertos sólidos cristalinos dentro de intervalos de temperatura limitados. Por consiguiente, la densidad del agua es máxima a 4°C , temperatura en la cual su valor es 10^3 kg m^{-3} o 1 g cm^{-3} y a todas las demás temperaturas su densidad es menor. Esta propiedad del agua es la razón por la cual los lagos comienzan a congelarse en la superficie superior, donde es necesario tener en cuenta que el agua también se dilata si esta se congela.

Cuando un lago se enfría, desde 25°C hasta 4°C , el agua más fría de la superficie desciende al fondo a causa de su mayor densidad. Pero cuando la temperatura alcanza los 4°C , este movimiento cesa y el agua próxima a la superficie está más fría y menos densa que la del fondo. Necesariamente, cuando la superficie se

congela, el hielo flota porque es menos denso que el agua y el agua del fondo permanece a 4°C hasta que prácticamente toda el agua está helada. Si el agua se comportara como la mayoría de las sustancias, contrayéndose continuamente al enfriarse y helarse, los lagos se helarían desde el fondo hacia la superficie, ya que la circulación debida a diferencias de densidad transportaría continuamente agua más caliente a la superficie para que tuviera lugar un enfriamiento eficaz, logrando que los lagos se congelaran mucho más fácilmente, pero destruyendo todas las plantas y animales que pueden resistir el agua fría pero no el hielo.

6.4. Calor

Hasta este momento se ha tratado el concepto de temperatura en conexión con el equilibrio térmico, esto es, cuando dos cuerpos que no están inicialmente en equilibrio térmico se ponen en contacto térmico, sea directo o por medio de una pared diatérmica, sus temperaturas varían hasta alcanzar el equilibrio térmico, que se logra cuando los cuerpos adquieren la misma temperatura. En esta sección se tratará la interacción que tiene lugar entre los cuerpos mientras tienden a dicho equilibrio; el tratamiento cuantitativo de esta interacción conduce al concepto de *calor* que constituye el tema presente.

En la figura 6.13 se supone que el sistema A, inicialmente a mayor temperatura que el sistema B, se pone en contacto térmico directo con este.

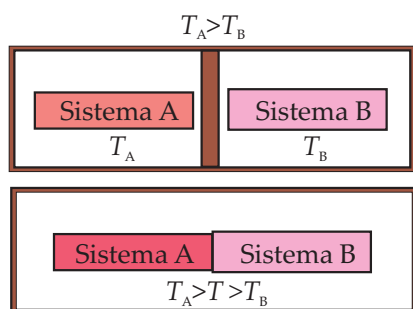


Figura 6.13: *Sistemas A Y B en contacto térmico.*

Al alcanzar el equilibrio térmico, el sistema A habrá experimentado una disminución en

su temperatura y B un aumento. Por lo tanto, parece natural suponer que algo se transfiere de A a B, mientras los sistemas interactúan térmicamente. Cuando se producen estas variaciones de temperatura, es habitual referirse a ello diciendo que existe una transferencia de calor de A a B.

De una forma experimental, fue posible establecer que el flujo de calor es una transferencia de energía generada exclusivamente en virtud de una diferencia de temperatura; a dicha transferencia de energía se le denomina *flujo calorífico* ó *flujo de energía térmica*. De acuerdo con esto, hay dos formas de transferir energía; la primera, definida *flujo calorífico*, corresponde a una transferencia de energía térmica cuando se presentan diferencias de temperatura, y la segunda definida como *trabajo*, la cual no es más que una transferencia de energía mecánica, pero en los casos que no se presentan a diferencias de temperatura.

Unidad de calor

La unidad de calor se define cuantitativamente en función de cierto cambio producido en el agua durante un proceso específico. Así, si se eleva la temperatura de un kilogramo de agua de 14.4 a 15.5°C , calentándolo, se dice que se ha agregado al sistema una kilocaloría (Kcal). Otra unidad definida en función de la anterior es la caloría (cal) que equivale a 10^{-3} Kcal, la cual también se utiliza como unidad de calor.

6.5. Capacidad calorífica y calor específico

Las sustancias difieren unas de las otras en la cantidad, energía en forma de calor, que se necesita para producir un aumento de temperatura en una masa determinada. Como se muestra en la figura 6.14, la relación entre la cantidad de calor Q suministrada a una sustancia y su correspondiente incremento de temperatura ΔT , se define como *capacidad calorífica* C de la sustancia, esto es

$$C \equiv \frac{Q}{\Delta T}. \quad (6.4)$$

La palabra capacidad se debe entender como la cantidad de energía, en forma calor, agregada por unidad de elevación de temperatura.

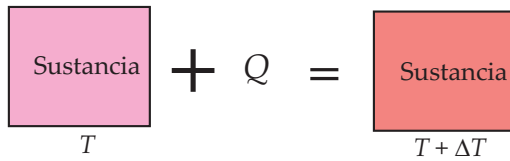


Figura 6.14: Capacidad calorífica de un cuerpo.

Por otro lado, si la sustancia de la figura 6.15 tiene masa m , la capacidad calorífica de un cuerpo por unidad de masa se define como el *calor específico* de la sustancia y es característica del material que esté hecho el cuerpo, o sea, teniendo en cuenta la ecuación (6.4), se tiene

$$c \equiv \frac{C}{m} \quad c = \frac{1}{m} \frac{Q}{\Delta T'} \quad (6.5)$$

donde la energía en forma de calor se suministra a presión constante.

Por ello, se habla de la *capacidad calorífica de un bloque metálico* y del *calor específico del cobre*, si el bloque es de este material.

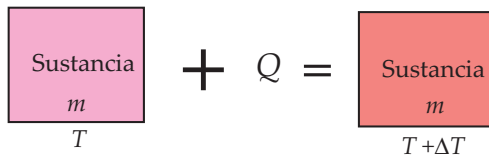


Figura 6.15: Calor específico de un material.

La *capacidad calorífica de un cuerpo* y el *calor específico de un material* no son cantidades constantes, sino que dependen de la temperatura inicial y del intervalo de temperatura. Las ecuaciones (6.4) y (6.5) dan solamente valores aproximados de estas cantidades en el intervalo de temperatura ΔT .

Generalizando la relación dada por la ecuación (6.5), se tiene que el calor específico de un material a cualquier temperatura está dado por

$$c \equiv \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT'} \quad (6.6)$$

donde de nuevo la cantidad de energía en forma de calor se suministra a presión constante.

De acuerdo con la ecuación (6.6), la cantidad infinitesimal de energía en forma de calor δQ , necesaria para aumentar la temperatura de una masa m de sustancia en una cantidad dT es

$$\delta Q = mcdT. \quad (6.7)$$

Entonces, por la ecuación (6.7), la cantidad de energía en forma de calor que se debe suministrar a una sustancia con masa m y de calor específico c , para elevar su temperatura de T_1 a T_2 , es

$$Q = m \int_{T_1}^{T_2} cdT, \quad (6.8)$$

donde $c = c(T)$, esto es, el calor específico es una cantidad que depende de la temperatura.

Ahora, si el calor específico es constante en el intervalo de temperatura comprendido entre T_1 y T_2 , de la ecuación (6.8) se deduce que la cantidad de energía en forma de calor Q que se debe suministrar a un cuerpo de masa m para que su temperatura varíe desde T_1 hasta T_2 es

$$Q = mc(T_2 - T_1). \quad (6.9)$$

Si en la ecuación (6.9) $T_2 < T_1$ se tiene que $Q < 0$, lo que indica que se transfiere energía térmica desde el sistema hacia los alrededores. Ahora, si se transfiere energía térmica desde los alrededores hacia el sistema $Q > 0$, es decir, cuando $T_2 > T_1$. Estas dos situaciones se ilustran en figura 6.16 mediante flechas que atraviesan el sistema.

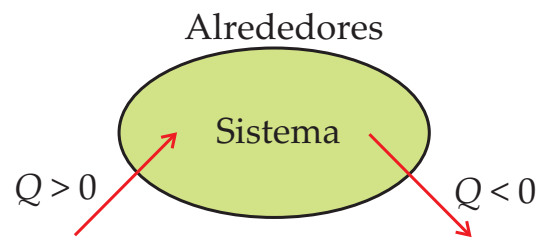


Figura 6.16: Flujo de calor.

Para los fines de esta unidad, a temperaturas ordinarias y en intervalos de temperaturas ordinarios, los calores específicos se pueden considerar como constantes.

Las ecuaciones (6.5) a (6.9), no definen el calor específico en forma unívoca, ya que también se deben especificar las condiciones bajo las cuales se suministra energía en forma de calor a la muestra. En dichas ecuaciones se impone como condición que la muestra se mantenga a la presión atmosférica normal ($p = \text{constante}$) mientras se agrega la energía térmica. Aunque esta es una condición común, hay otras posibilidades, donde cada una de ellas conduce generalmente a un valor diferente del calor específico. De este modo, para obtener un valor determinado del calor específico, se deben especificar condiciones tales como calor específico a presión constante c_p , o calor específico a volumen constante c_v .

Unidades de capacidad calorífica y calor específico

De acuerdo con las ecuaciones (6.4) a (6.9), la capacidad calorífica se expresa en $\text{cal}^\circ\text{C}^{-1}$ ó $\text{J}^\circ\text{C}^{-1}$ y el calor específico por $\text{calg}^{-1}^\circ\text{C}^{-1}$ ó $\text{Jkg}^{-1}^\circ\text{C}^{-1}$. Como ambas cantidades se definen en función de un cambio de temperatura, también son válidas las unidades calK^{-1} ó JK^{-1} y $\text{calg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ó $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, ya que un cambio de temperatura tiene igual valor en ambas escalas de temperatura.

En la tabla 6.2 se dan los calores específicos de algunas sustancias, donde se aprecia que para el agua su valor es grande comparado con la mayoría de las sustancias.

Tabla 6.2. Calor específico de algunas sustancias.

Sustancia	$c(\text{cal/g K})$
Agua	1.000
Agua de mar	0.930
Helio gaseoso	0.750
Argón gaseoso	0.750
Alcohol etílico	0.580
Hielo (-10°C)	0.5
Berilio	0.430
Madera (promedio)	0.400
Aire (-5°C)	0.250
Aluminio	0.220
Vidrio	0.200
Granito	0.190
Nitrógeno gaseoso (N_2)	0.176
Silicio	0.170
Oxígeno Gaseoso (O_2)	0.155
Diamante	0.120
Hierro o acero	0.110
Cobre	0.092
Latón	0.091
Plata	0.056
Mercurio	0.033
Tungsteno	0.032
Plomo	0.031

6.6. Equivalente mecánico del calor

Como el calor es otra forma de transferir energía, necesariamente cualquier unidad de energía también puede ser unidad de calor. Por esto fue posible encontrar la relación entre la unidad de energía mecánica y la unidad de calor, es decir, el número de Joules equivalentes a una caloría. Esta relación se puede hallar llevando a cabo experimentos en los cuales una cierta cantidad de energía mecánica se transforme en calor.

En el experimento más conocido se utiliza el montaje de la figura 6.17, donde la caída del

bloque hace girar un conjunto de aspas que se encuentran en el interior de un recipiente con agua. La energía inicial del bloque, potencial gravitacional, se transforma en energía cinética del bloque y energía cinética de rotación de las aspas al caer este.

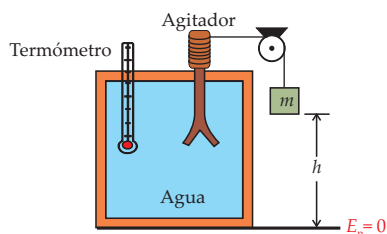


Figura 6.17: Dispositivo para obtener el equivalente mecánico del calor.

La rotación de las aspas le comunican energía a las moléculas de agua y se tiene como resultado un aumento en la temperatura del agua. Así, una parte de la energía mecánica se transforma en energía térmica, donde la pérdida de energía mecánica se calcula conociendo, además del peso, la altura desde la cual cae el bloque, y la ganancia de energía calorífica se obtiene, conociendo la masa de agua y la variación en la temperatura, mediante la ecuación (6.9). El resultado aceptado es

$$1\text{Kcal} \equiv 10^3\text{cal} \equiv 4186\text{J},$$

relación conocida como el equivalente mecánico del calor.

De lo anterior, y de acuerdo con la definición de la unidad de calor, mediante 4186 J de energía mecánica, es posible elevar la temperatura de 1 kg de agua de 14.5 a 15.5°C.

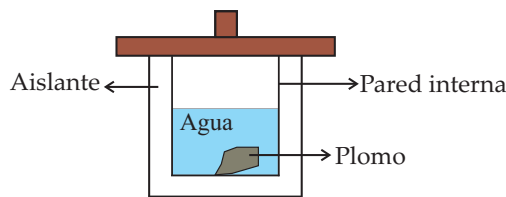
Ejemplo 6.3.

En un termo con paredes internas adiabáticas, se tienen 100 g de agua a 30°C. Determine la temperatura inicial de un trozo de plomo de 500 g, para que la temperatura final del sistema agua-plomo sea de 60°C.

Solución

Como la temperatura final del agua es mayor que la inicial, esta absorbe energía en forma de calor, en la cantidad

$$Q_1 = m_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{H}_2\text{O}}(60^\circ\text{C} - 30^\circ\text{C}). \quad (1)$$



Ahora, el trozo de plomo debe perder energía térmica, en la cantidad

$$Q_2 = m_{\text{Pb}}c_{\text{Pb}}(60^\circ\text{C} - T_{\text{o,Pb}}).$$

Por otro lado, de acuerdo con la conservación de la energía, el calor neto transferido en el proceso es nulo, esto es

$$Q_1 + Q_2 = 0.$$

Mediante las ecuaciones (1), (2) y (3), y luego de reemplazar valores con ayuda de la tabla 6.2, se encuentra que la temperatura inicial del trozo de plomo, está dada por

$$T_{\text{o,Pb}} = 253.55^\circ\text{C},$$

que es una temperatura mayor que la del agua como es de esperar y menor que la temperatura de fusión del plomo (ver tabla 6.3).

Ejercicio 6.3.

Resolver el ejemplo 6.3 si la pared interior del termo es de aluminio con una masa de 140 g, y la temperatura final del sistema es de 40°C.

6.7. Capacidad calorífica molar

Cuando el calor específico de una sustancia se multiplica por su masa molecular M , la capacidad calorífica molar está dada por

$$C \equiv Mc = \frac{1}{m/M} \frac{\delta Q}{dT}, \quad (6.10)$$

donde $m/M = n$ es el número de moles de la sustancia. Así que la ecuación (6.10) adquiere la forma

$$C = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT}.$$

Unidades de capacidad calorífica molar

La capacidad calorífica molar, de acuerdo con

la definición dada por la ecuación (6.10), se expresa en $\text{cal mol}^{-1} \text{°C}^{-1}$ ó $\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ y $\text{J mol}^{-1} \text{°C}^{-1}$ ó $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

En la tabla 6.3 se muestran las capacidades caloríficas molares de algunas sustancias, obtenidas a temperatura ambiente.

Tabla 6.3. Capacidad calorífica molar de algunas sustancias.

Sustancia	c_v (cal/mol K)
Agua	18.0
Helio gaseoso	3.00
Argón gaseoso	3.00
Berilio	3.85
Aluminio	5.82
Nitrógeno gaseoso (N_2)	4.94
Silicio	4.78
Oxígeno Gaseoso (O_2)	4.97
Diamante	1.46
Cobre	5.85
Plata	6.09
Mercurio	6.70
Tungsteno	5.92
Plomo	6.32

Como se ilustra en la figura 6.18, teóricamente se ha encontrado que la capacidad calorífica molar en la mayoría de los sólidos es del orden de $6 \text{ cal mol}^{-1} \text{°C}^{-1}$ o lo que es equivalente $25 \text{ J mol}^{-1} \text{°C}^{-1}$. Este resultado conocido como la ley de Dulong y Petit, aunque sólo es una regla aproximada, contiene el germen de una idea muy importante. Se sabe que el número de moléculas que hay en un mol es el mismo para todas las sustancias, cuyo valor está dado por 6.023×10^{23} molculas/mol, que corresponde al número de Avogadro. De esto se deduce que la cantidad de calor necesario por molécula para elevar la temperatura de estos sólidos en una cantidad dada, es aproximadamente la misma, aunque por ejemplo la masa de una molécula de plomo sea unas 10 veces mayor que la de una molécula de aluminio. En otras palabras, el calor necesario para elevar la temperatura de una muestra del sólido, depende sólo de cuán-

tas moléculas contiene la muestra y no de la masa de una molécula individual, lo cual quiere decir que esta propiedad de la materia está directamente relacionada con su estructura molecular.

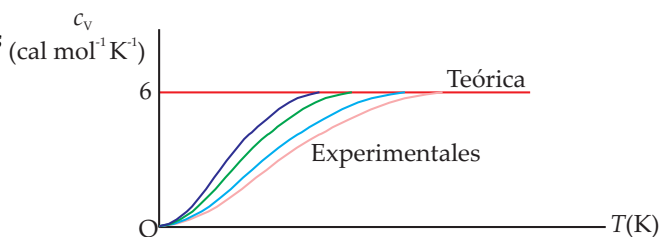


Figura 6.18: Variación de c_v con la temperatura.

La interpretación teórica realmente importante de las medidas de capacidad calorífica molar, sólo se puede hacer cuando de una forma completa se dispone de la dependencia respecto a la temperatura de la capacidad calorífica molar a volumen constante, c_v , es decir, desde temperaturas bajas hasta temperaturas altas. Esta cantidad está directamente conectada con la energía molecular y a su vez puede calcularse por métodos estadísticos.

En realidad, las capacidades caloríficas molares varían con la temperatura, desde aproximadamente cero cuando la temperatura tiende al cero absoluto, hasta el valor de Dulong y Petit cuando la temperatura es alta. Puesto que el número de moléculas, mas bien que la clase de ellas, es lo que parece ser importante en la determinación del calor que se requiere para aumentar la temperatura de un cuerpo en una cantidad dada, lleva a esperar que las capacidades caloríficas molares de diferentes sustancias varíen con la temperatura de una forma semejante. La forma típica de la variación de c_v con la temperatura se muestra en la figura 6.18.

Experimentalmente se encuentra que el plomo alcanza el valor de Dulong y Petit a 200K y el diamante a una temperatura del orden de 2×10^3 K.

En la figura 6.18, la recta horizontal es el valor teórico de Dulong y Petit y concuerda con el experimento a elevadas temperaturas, región en la cual se supone que cada átomo de un sólido vibra independientemente.

6.8. Cambios de fase macroscópicos

En la sección 6.3 se consideró el efecto de las variaciones de temperatura sobre las dimensiones de una sustancia en su fase sólida, líquida o gaseosa. En esta sección se analiza otro efecto de la temperatura sobre una sustancia, que está relacionado con los cambios de fase macroscópicos que se pueden generar.

Cuando se transfiere o extrae calor a una sustancia, la variación de temperatura puede generar un cambio de fase macroscópico, como por ejemplo pasar de la fase sólida a la líquida o viceversa.

Así, la absorción o liberación de energía en forma calor puede ir acompañada de un cambio de fase y generalmente de una variación de volumen. Aunque la temperatura a la que tiene lugar la transición también depende de la presión, no se tiene en cuenta esta situación, ya que se asume que es constante.

En este punto se hace necesario distinguir entre calor sensible y calor latente. Calor sensible es el que siempre implica una variación de la temperatura y calor latente el que no conlleva a una variación de temperatura, es decir, mientras se suministra o extrae calor latente a una sustancia, la temperatura permanece constante.

Cuantitativamente, si se suministra o extrae energía en forma de calor a una sustancia, a presión constante, la ecuación (6.9) es válida si este es sensible, pero si es latente se habla de un *calor de transformación*, el cual se aplica al calor de fusión (sólido a líquido), al calor de congelación (líquido a sólido), al calor de vaporización (líquido a vapor) y al calor de condensación (vapor a líquido). En todos los casos se designa por la letra L , que representa el calor absorbido o liberado en un cambio de fase por unidad de masa. El calor latente absorbido o liberado por una masa m en el cambio de fase, se define por

$$Q \equiv \pm m L,$$

donde si se funde un sólido o entra en ebullición un líquido, se suministra calor a la sustancia y $Q > 0$; en cambio, cuando se condensa un va-

por o se solidifica un líquido, la sustancia libera calor y $Q < 0$.

En la tabla 6.4 se muestra la temperatura de fusión y los calores de transformación en el caso de la fusión para algunas sustancias.

Tabla 6.4. *Temperatura de fusión y calores de transformación de algunas sustancias.*

Sustancia	T_f (K)	L_f (calg ⁻¹)
Hierro	1808	69.04
Silicio	1685	395.13
Cobre	1356	48.97
Oro	1337	15.29
Plata	1235	26.52
Aluminio	933	95.32
Zinc	693	24.37
Plomo	601	5.49
Estaño	508	14.33
Sodio	371	27.47
Agua	273	80
Mercurio	234	2.63
Amoníaco	198	107.98
Alcohol etílico	159	24.84
Nitrógeno	63.18	6.09
Oxígeno	55	3.34
Hidrógeno	14	14.1
Helio	3.5	1.25

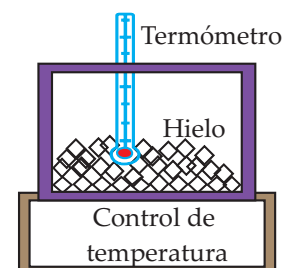


Figura 6.19: *Calor sensible y calor latente.*

La diferencia entre estos tipos de calor se puede explicar mediante el siguiente ejemplo. En la figura 6.19 el recipiente inicialmente contiene hielo triturado a -25°C , al cual se le puede

suministrar calor a ritmo constante mediante una fuente de calor y un control de temperatura. El recipiente se aísla de tal forma que no llegue otro calor al hielo y se introduce un termómetro en el mismo. Cuando el experimento se lleva a cabo, se observa que la temperatura del hielo aumenta uniformemente, como lo indica el segmento ab de la figura 6.20, hasta que la temperatura es 0°C . En este caso el calor suministrado es sensible y se cumple la relación $Q_1 = m_h c_h \Delta T_1 > 0$.

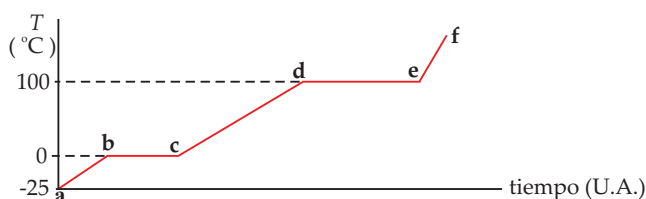


Figura 6.20: Variación de la temperatura con el tiempo.

Tan pronto como se ha alcanzado esta temperatura, se observará algo de agua líquida en el recipiente, esto es, el hielo empieza a fundirse. Así, el proceso de fusión es un cambio de fase, pues el hielo pasa de la fase sólida a la líquida. Sin embargo, durante un tiempo el termómetro no indicará aumento de temperatura aunque continúa el suministro de calor al mismo ritmo, es decir, la temperatura permanecerá a 0°C hasta que se funda todo el hielo, lo cual ocurre en el punto c de la figura 6.20, manteniendo constante la presión a una atmósfera. En este caso, se suministra calor latente de fusión y se cumple la expresión $Q_2 = m_h L_f > 0$.

Una vez que se ha fundido la última porción de hielo, la temperatura comienza a elevarse de nuevo a ritmo constante, desde c hasta d en la figura 6.20, aunque más despacio que en el segmento ab, por ser el calor específico del agua ($1 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) mayor que el del hielo ($0.5 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$). Cuando se alcanza la temperatura de 100°C , punto d en la figura 6.20, comienzan a escapar de la superficie del agua burbujas de vapor (agua gaseosa o vapor de agua); así, el agua empieza a hervir y el calor es latente por lo que se satisface la relación $Q_3 = m_h c_{\text{H}_2\text{O}} \Delta T_3 > 0$.

En forma similar, la temperatura permanecerá constante a 100°C y a presión atmosférica constante, hasta que se evapora toda el agua. De este modo, se ha producido un cambio de fase, de la líquida a la gaseosa y se tiene calor latente de vaporización, por lo que se cumple la igualdad $Q_4 = m_h L_v > 0$. Del punto e en adelante sólo se tiene vapor recalentado o sea que el calor suministrado es sensible.

En síntesis, es necesario suministrar la cantidad neta de calor $Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4$, para que el hielo pase desde la fase sólida a la fase gaseosa. Si se desea llevar el vapor de agua desde 100°C hasta hielo a -25°C , será necesario extraer la misma cantidad de energía en forma de calor, es decir, se debe realizar el proceso inverso.

En la tabla 6.5 se muestra la temperatura de ebullición y los calores de transformación en el caso de la evaporación para algunas sustancias.

Tabla 6.5. Temperatura de ebullición y calores de transformación de algunas sustancias.

Sustancia	T_e (K)	L_f (cal g^{-1})
Hierro	3023	1509.8
Silicio	2628	2528.43
Cobre	1460	1145.72
Oro	29330	376.73
Plata	2466	562.83
Aluminio	2740	2515.53
Zinc	1180	401.1
Plomo	2023	205.21
Estaño	2540	463.45
Sodio	1156	242.95
Agua	373	542.76
Mercurio	630	70.47
Amoníaco	240	326.8
Alcohol etílico	351	204.01
Nitrógeno	77	48.02
Oxígeno	90	50.88
Hidrógeno	20	107.98
Helio	4.22	4.99

Ejemplo 6.4.

En el interior de un termo, con paredes adiabáticas, se mezclan 50 g de agua a 30 °C, con cierta cantidad de hielo a -3 °C. Determine la masa de hielo que permite al sistema alcanzar una temperatura final de 2 °C.

Solución

El hielo debe absorber energía, en forma de calor sensible, que le permita pasar de -3 °C hielo a 0 °C hielo, en una cantidad

$$Q_1 = m_h c_h (0^\circ\text{C} + 3^\circ\text{C}). \quad (1)$$

Adicionalmente debe absorber otra cantidad de energía, en forma de calor latente, para que pueda fundirse, en un valor dado por

$$Q_2 = m_h L_{f,h}. \quad (2)$$

Finalmente, para pasar de 0 °C agua a 2 °C agua, absorbe esta cantidad de energía en forma calor sensible

$$Q_3 = m_h c_{\text{H}_2\text{O}} (2^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}). \quad (3)$$

Por otro lado, el agua emite energía en forma de calor sensible para pasar de 30 °C agua a 2 °C agua, dada por

$$Q_4 = m_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}} (2^\circ\text{C} - 30^\circ\text{C}). \quad (4)$$

Ahora, como la energía se conserva en el proceso, el calor neto transferido es nulo, esto es

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 0. \quad (5)$$

Por medio de las ecuaciones (1), (2), (3), (4) y (5), y luego de reemplazar valores con ayuda de las tablas 6.2 y 6.4, se obtiene el valor

$$m_h = 16.77\text{g}.$$

Ejercicio 6.4.

Resuelva el ejemplo 6.4, suponiendo que la pared interior del termo es de aluminio con una masa de 200 g.

6.9. Ecuaciones de estado

El estado de cierta masa m de sustancia queda determinado por su presión p , su volumen V y su temperatura T , donde en general, estas cantidades no pueden variar de manera independientemente. Hasta este momento sólo se

ha considerado la variación del volumen únicamente con la presión y con la temperatura.

En términos matemáticos existe una relación funcional entre estas cantidades, que simbólicamente se puede representar por

$$V = f(p, T, m), \quad (6.11)$$

o en función del número de moles n

$$V = f(p, T, n). \quad (6.12)$$

Así, las ecuaciones (6.11) y (6.12) muestran que el volumen de la cantidad de sustancia depende de p , T y m , o de p , T y n .

Generalizando, se tiene que cualquier relación de esta forma se conoce como *ecuación de estado*, donde el término estado utilizado aquí implica un estado de equilibrio, lo que significa que la temperatura y la presión tienen igual valor en todos los puntos en el interior de un sistema dado. Por consiguiente, si se suministra calor en algún punto de un sistema en equilibrio, hay que esperar hasta que el proceso de transferencia de calor dentro del sistema haya producido una nueva temperatura uniforme, para que este se encuentre de nuevo en un estado de equilibrio. Igualmente, cuando se produce una expansión o una compresión hay una masa en movimiento que requiere aceleración y presión no uniforme, y solo cuando se restablece el equilibrio mecánico queda descrito el estado del sistema por una presión fija. En general, se dice que un sistema se encuentra en equilibrio termodinámico cuando se presenta tanto equilibrio térmico como equilibrio mecánico.

6.10. Gas ideal

Como ejemplo de un sistema termodinámico se considera un gas a baja presión, en cuyo caso la ecuación de estado es bastante sencilla.

Se estudiará el comportamiento del gas por medio de un cilindro provisto de un pistón móvil y equipado con un manómetro y un termómetro. Se puede variar la presión, el volumen y la temperatura, y bombear en el cilindro

la masa deseada de cualquier gas, para investigar las relaciones existentes entre p , V , T y m . A menudo conviene medir la cantidad de gas en función del número de moles n en lugar de hacerlo en función de la masa m . Si la masa molecular es M , la masa total m está dada por

$$m = n M.$$

A partir de la medición de p , V , T y n en diferentes gases, se llega a varias conclusiones como se considera en lo que sigue.

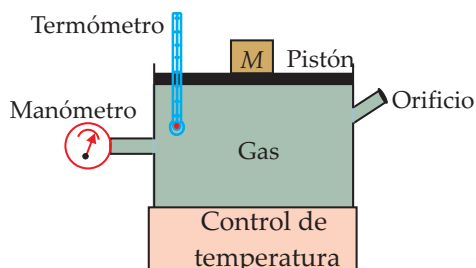


Figura 6.21: Gas ideal en el interior de un recipiente.

Se supone que en el interior del recipiente mostrado en la figura 6.21 se tiene un gas, al cual se le pueden variar a voluntad el número de moles, la presión, el volumen y la temperatura. El número de moles varía al introducir o extraer gas por el orificio, la presión cambia al variar la masa M , el volumen lo hace al permitir que el émbolo ascienda o descienda y la temperatura se varía mediante el control de temperatura. Generando cambios en estas cantidades físicas, se presentan las siguientes situaciones

- Si se duplica el número de moles, manteniendo constantes la presión y la temperatura, el volumen se duplica, es decir

$$V \propto n.$$

- Si se aumenta la presión, manteniendo constantes el número de moles y la temperatura, el volumen disminuye, esto es

$$V \propto \frac{1}{p}.$$

- Si se aumenta la temperatura, manteniendo constante el número de moles y el volumen, la presión aumenta, es decir

$$p \propto T$$

Las relaciones anteriores, se pueden resumir de forma compacta mediante la ecuación de estado

$$p V = n R T, \quad (6.13)$$

donde la constante de proporcionalidad R tiene el mismo valor para todos los gases, a temperaturas suficientemente altas y presiones bajas y es conocida como la constante universal de los gases, donde su valor depende de las unidades en que se expresen las cantidades físicas p , V , T y n . El adjetivo universal significa que R tiene el mismo valor para todos los gases en cada sistema de unidades. Así, en el sistema internacional de unidades tiene el valor

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

y en el sistema gaussiano

$$R = 8.314 \times 10^7 \text{ ergios mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

En la ecuación (6.13) se observa que la unidad de presión multiplicada por la unidad de volumen corresponde a una unidad de energía, lo que lleva a que en todos los sistemas de unidades, R tenga unidades de energía por mol y por unidad de temperatura absoluta.

Teniendo en cuenta el equivalente mecánico del calor, en función de unidades térmicas, la constante adquiere el valor

$$R = 1.99 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

En química generalmente el volumen se expresa en litros (L) y la presión en atmósferas. Con estas unidades y haciendo las respectivas conversiones, la constante universal de los gases adquiere el valor

$$R = 0.082071 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

En este punto, se define un gas ideal como aquel que verifica exactamente la ecuación de estado dada por la ecuación (6.13), para todas las presiones y temperaturas. Como sugiere el término, el gas ideal es un modelo idealizado que representa bastante bien el comportamiento de los gases reales en algunas circunstancias. En general, el comportamiento de un gas se aproxima bien al modelo de gas ideal a bajas presiones.

Para un número de moles dado, en un gas ideal el producto nR es constante, es decir, pV/T también es constante. Entonces, si los subíndices 1 y 2 designan dos estados diferentes del mismo gas, pero con presión, volumen y temperatura diferentes, de acuerdo con la ecuación (6.13), se satisface la relación

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = nR = \text{Constante.} \quad (6.14)$$

Ahora, si adicionalmente las temperaturas T_1 y T_2 son iguales, entonces la ecuación (6.14) se transforma en

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = nRT = \text{Constante}$$

El hecho que a temperatura constante el producto de la presión por el volumen de una masa de gas sea constante, se conoce como *ley de Boyle*. Aunque por definición es exactamente cierta para una gas ideal, solamente es aproximada en el caso de los gases reales y no es una ley fundamental como las leyes de Newton o la de conservación de la energía.

Ejemplo 6.5.

n moles de un gas ideal se encuentran en un estado caracterizado por una presión p_1 y un volumen V_1 . Si al sistema se le triplica la presión cuando el volumen se reduce a la mitad, determine la relación entre las temperaturas de los dos estados.

Solución

Mediante la ecuación de estado de un gas ideal se encuentra que

$$p_1 V_1 = nRT_1, \quad (1)$$

y

$$p_2 V_2 = nRT_2, \quad (2)$$

Igualando las ecuaciones (1) y (2), se obtiene que la relación entre las temperaturas está dada por

$$T_2 = \frac{3}{2}T_1,$$

lo que indica que la temperatura del sistema debe aumentar cuando el sistema pasa del estado inicial al esta final.

Ejercicio 6.5.

Calcule las temperaturas del ejemplo 6.5, si $p_1 = 10^5 \text{Pa}$, $V_1 = 10 \text{L}$ y $n = 2 \text{moles}$. Dar las temperaturas en grados Celsius.

6.11. Calor y trabajo

En la sección 6.4 se vio que el calor es energía que fluye de un cuerpo a otro sin cambio de fase, debido a que hay entre ellos una diferencia de temperatura. Solamente cuando fluye debido a una diferencia de temperaturas, a esta energía se le llama *energía calorífica*.

El trabajo igual que el calor, requiere de una transmisión de energía. En mecánica, se considera el trabajo realizado cuando hay transmisiones de energía, pero donde la temperatura no juega ningún papel. Si la energía calorífica se transmite por diferencias de temperatura, es posible distinguir entre *calor* y *trabajo*, definiendo el trabajo como *energía que se transmite de un sistema a otro, de forma que no interviene directamente una diferencia de temperatura*. Esta definición está de acuerdo con el uso que anteriormente se le ha dado a este término, es decir, en la expresión $dW = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$, la fuerza \mathbf{F} puede provenir de fuentes eléctricas, magnéticas, gravitacionales, etc.

Por consiguiente el término trabajo incluye todos los procesos de transmisión de energía, excluyendo transmisiones de energía que provengan de diferencias temperatura.

Por otro lado, el calor y el trabajo no son cantidades físicas que caracterizan el estado de equilibrio de un sistema sino, más bien que caracterizan el *proceso termodinámico* en virtud del cual el sistema pasa de un estado de equilibrio a otro, al interactuar con su medio ambiente. En otras palabras, el calor y el trabajo son los intermediarios que permiten el cambio de estado de un sistema. Por ello, sólo durante el proceso termodinámico se puede dar un significado físico a calor y trabajo. De esta forma, se puede identificar a Q con el calor transmitido o extraído del sistema y a W con el trabajo efectuado sobre o por el sistema. El estudio de estos procesos y de las transformaciones de energía que intervienen en la ejecución de trabajo y en el flujo de calor, es lo que estudia la ciencia de la termodinámica.

Para aclarar lo anterior se considera el proceso termodinámico general mostrado en la figura 6.22. Como se indica, primero se debe definir con precisión el sistema de interés y su medio

ambiente o alrededores. Para ello, se traza una superficie cerrada con el fin de separar el sistema de los alrededores.

Mientras en la figura 6.22 (a) el sistema se encuentra en un estado de equilibrio inicial con el medio ambiente que lo rodea, en la en la figura 6.22 (b) el sistema interactúa con su medio ambiente, mediante algún *proceso termodinámico* específico. Durante este proceso puede entrar o salir del sistema energía, en forma de calor y por trabajo realizado, o en una sola de estas formas. Las flechas representan el flujo de calor o el trabajo realizado y deben atravesar la superficie que encierra el sistema. Finalmente, en la figura 6.22 (c) el sistema ha llegado a un nuevo estado de equilibrio final con el medio ambiente exterior a él.

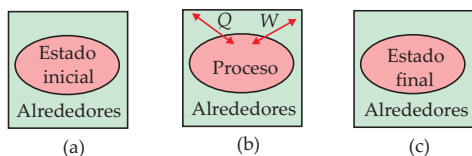


Figura 6.22: *Proceso termodinámico.*

Durante el tiempo que ocurra el proceso, figura 6.22 (b), habrá una transmisión de energía en forma calor entre el sistema y el medio ambiente, sólo cuando existe una diferencia de temperaturas a través de la frontera del sistema; si esta situación no se presenta, la transmisión de energía se lleva a cabo por la realización de trabajo.

6.12. Trabajo en un proceso termodinámico

En la figura 6.23 se tiene un gas en el interior de un depósito provisto de un émbolo móvil. El sistema es el gas, que inicialmente se encuentra en equilibrio con su medio ambiente, depósito de calor y émbolo, y tiene una presión p_i , un volumen V_i y se supone que las paredes del recipiente son las fronteras del sistema. Por otro lado, puede fluir calor desde el sistema o hacia el sistema por la base del depósito y se puede realizar trabajo sobre el sistema, comprimiendo el gas, o el sistema puede efectuar trabajo expandiendo

el gas.

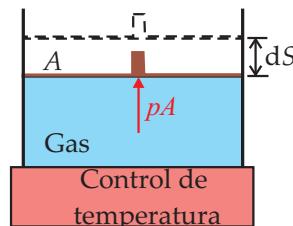


Figura 6.23: *Proceso termodinámico en un sistema.*

Ahora se lleva a cabo un proceso en el cual el sistema interactúa con su medio ambiente y alcanza un estado final de equilibrio caracterizado por una presión p_f y un volumen v_f . Suponiendo que el depósito tiene una sección transversal A y que la presión ejercida por el gas en la cara del pistón es $p = p(V)$, la fuerza ejercida por el sistema es pA y si además el pistón se desplaza una distancia infinitesimal dS , el trabajo realizado por esta fuerza de presión es $\delta W = F \cdot dr = pAdS = pdV$, donde $dV = AdS$ es la variación de volumen del sistema. Por lo tanto, para una variación finita de volumen desde V_i hasta V_f , el trabajo total realizado por el gas es

$$W = \int_{V_i}^{V_f} pdV. \quad (6.15)$$

En general, la presión del sistema puede variar durante el cambio de volumen, y la integral sólo se puede calcular si se conoce la presión como función del volumen.

Como se ilustra en la figura 6.24, es habitual representar gráficamente la ecuación (6.15) en un diagrama de presión en función del volumen, conocido como diagrama pV .

De este modo, se puede interpretar gráficamente la expresión para W como el área comprendida bajo la curva limitada por V_i y V_f .

De acuerdo con la ecuación (6.15) el trabajo es positivo cuando el sistema se expande, esto es, si el sistema se expande de i a f , el área se considera positiva ya que el cambio de volumen es positivo ($dV > 0$). Por otro lado, una compresión desde f hasta i genera un área negativa, o

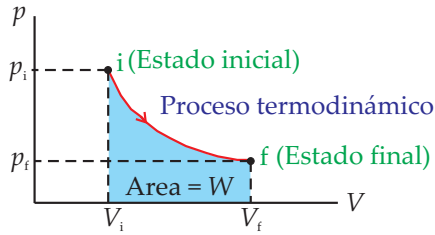


Figura 6.24: Diagrama pV en un proceso termodinámico.

sea que cuando el sistema se comprime su volumen disminuye ($dV < 0$) y este realiza un trabajo negativo sobre los alrededores.

En el caso particular que la presión permanezca constante mientras el volumen varía, la ecuación (6.15) permite mostrar que el trabajo está dado por

$$W = p(V_f - V_i),$$

expresión que es válida, sólo si la presión es constante.

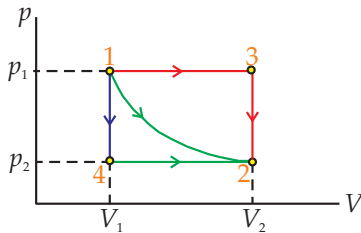


Figura 6.25: Trabajo realizado por diferentes trayectorias.

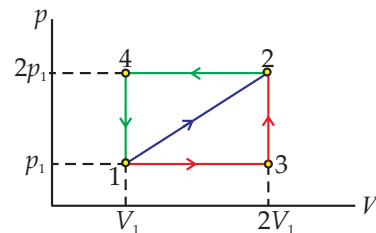
En el diagrama pV de la figura 6.25 se ha representado un estado inicial 1 caracterizado por la presión p_1 y el volumen V_1 , y un estado final 2 caracterizado por la presión p_2 y el volumen V_2 . Hay muchas formas de pasar del estado 1 al estado 2, esto es, mediante diferentes procesos termodinámicos es posible llevar el sistema de un estado a otro.

Uno de tales procesos se consigue al mantener constante la presión desde 1 hasta 3 y después dejar constante el volumen desde 3 hasta 2, en cuyo caso el trabajo realizado es igual al área comprendida bajo la línea 1-3. Otra posibilidad es mantener constante el volumen desde 1 hasta 4 y luego dejar constante la presión entre 4

y 2, situación en la cual el trabajo es igual al área comprendida bajo la línea 4-2. Otra posibilidad es la representada por la línea que une directamente los puntos 1 y 2, pero el trabajo realizado es diferente al de las trayectorias anteriores. Se puede concluir entonces, que el trabajo efectuado por un sistema, o sobre el sistema, depende no solo de los estados inicial y final sino también de los estados intermedios, es decir, de la trayectoria seguida en el proceso. Este resultado está de acuerdo con el hecho que el trabajo no es una cantidad física que caracteriza el estado de un sistema.

Ejemplo 6.6.

En el diagrama pV de la figura, se muestran tres trayectorias que permiten llevar un sistema de un estado inicial a un estado final. Hallar, en función de p_1 y V_1 , el trabajo realizado cuando el sistema pasa a) Del estado 1 al estado 2 por la trayectoria 132. b) Del estado 1 al estado 2 por la trayectoria directa 12. c) Del estado 2 al estado 1 por la trayectoria 241. En cada caso, ¿el sistema gana o pierde energía por trabajo realizado? ¿Por qué?



Solución

a) En la trayectoria 132 el trabajo realizado corresponde al área bajo la recta 13, ya que en el tramo 32 el trabajo es nulo al no presentarse cambio en el volumen. Así

$$W_{132} = W_{13} = p_1 V_1. \tag{1}$$

Como el trabajo es positivo por tratarse de una expansión, el sistema realiza trabajo sobre los alrededores, es decir, el sistema pierde energía por trabajo realizado.

b) A lo largo de la trayectoria directa 12 el trabajo es igual al área bajo la recta 12. Teniendo en cuenta que se trata de un trapecio, se obtiene

$$W_{12} = \frac{3}{2} p_1 V_1. \tag{2}$$

Igual que en el caso anterior se ocurre una expansión, lo cual permite concluir que el

sistema realiza trabajo sobre el medio ambiente, esto es, se presenta una pérdida de energía en el sistema por trabajo realizado.

Adicionalmente, las ecuaciones (1) y (2) muestran que el trabajo depende de la trayectoria seguida en el proceso, $W_{12} > W_{132}$, lo cual confirma una vez más que el trabajo no es una variable termodinámica.

c) A diferencia de los dos casos anteriores, en la trayectoria de regreso 241 se presenta una compresión. De este modo, el trabajo es negativo e igual al área bajo la recta 42, por lo tanto

$$W_{241} = -2p_1V_1.$$

Como el trabajo es negativo, en esta trayectoria los alrededores realizan trabajo sobre el sistema, por lo que este gana energía por trabajo realizado.

Ejercicio 6.6.

Calcular los valores de las cantidades obtenidas en el ejemplo 6.6, si $p_1 = 1 \text{ atm}$ y $V_1 = 20 \text{ L}$. Dar las respuestas en el sistema de unidades SI.

Ejercicio 6.7.

Si el sistema del ejemplo 6.6 corresponde a 2 moles de un gas ideal, determine la temperatura, en función de p_1 y V_1 , para cada uno de los cuatro estados mostrados en el diagrama pV .

6.13. Flujo de calor en un proceso

Si el estado termodinámico 1 se caracteriza por la temperatura T_1 y el estado 2 por la temperatura T_2 , el calor que fluye al sistema o desde el sistema, depende de la forma como este se calienta o enfría. Una forma es hacer que la presión p_1 permanezca constante, hasta alcanzar la temperatura T_2 , para luego cambiar la presión, a temperatura constante, hasta llegar al valor final p_2 . O bien, se puede cambiar primero la presión a p_2 , con T_1 constante, y posteriormente variar la temperatura hasta T_2 , con p_2 constante. O se pueden seguir otros recorridos, pero cada recorrido da un resultado diferente para el valor del calor que fluye en el proceso. *Lo anterior*

significa que el calor absorbido o emitido por el sistema, igual que el trabajo, no depende solamente de los estados inicial y final sino también de la trayectoria seguida en el proceso.

Se ha encontrado entonces que tanto el calor como el trabajo *dependen del recorrido o trayectoria* que se siga en el proceso termodinámico y ninguno de los dos es independiente de la trayectoria, esto es, ninguno de ellos se conserva por sí solo.

6.14. Energía interna y primera ley de la termodinámica

Como se encontró en la sección 6.11, la transferencia de calor y la realización de trabajo constituyen dos formas diferentes de suministrar o extraer energía a un sistema. Cuando tiene lugar una transferencia de energía, se dice que el sistema, en general, ha experimentado una variación de *energía interna*. Así que un proceso termodinámico generalmente genera un cambio en la energía interna del sistema.

Se supone que un sistema pasa del estado 1 al estado 2 siguiendo una trayectoria definida, y que se mide el calor *absorbido* por el sistema y el *trabajo realizado* por el sistema. Expresando Q y W en las mismas unidades, térmicas o mecánicas, entonces se puede calcular la diferencia $Q - W$. Si ahora se hace lo mismo entre los estados 1 y 2, pero siguiendo trayectorias diferentes, experimentalmente se encuentra que la diferencia $Q - W$ es idéntica a la obtenida en el caso anterior.

Como Q es la energía suministrada al sistema por transferencia de calor y W la energía generada por el sistema al efectuar trabajo, la diferencia $Q - W$ representa la variación de energía interna del sistema, esto es, por definición el *cambio de energía interna* del sistema. De ello se deduce que *la variación de energía interna de un sistema es independiente de la trayectoria*, y es igual a la energía interna del sistema en el estado 2 menos la energía interna del sistema en el estado 1. La energía interna se designa generalmente con la letra U , o sea que si U_1 es la energía interna en el estado 1 y U_2 en el estado 2,

entonces

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q - W, \quad (6.16)$$

expresión conocida como la *primera ley de la termodinámica*.

Si a cierto estado normal de referencia se le asigna un valor arbitrario a la energía interna, su valor en cualquier otro estado queda bien determinado, porque $Q - W$ es igual para cualquier proceso que lleve el sistema de un estado a otro. Al aplicar la primera ley de la termodinámica se debe tener presente que

1. Todas las magnitudes se deben expresar en las mismas unidades, térmicas ó mecánicas.
2. Q es positivo cuando se transfiere energía en forma calor de los alrededores al sistema (gana energía térmica) y negativo cuando el sistema emite energía en forma de calor hacia los alrededores (pierde energía térmica).
3. W es positivo cuando el sistema se expande y realiza trabajo sobre el medio ambiente, es decir, cuando pierde energía por trabajo realizado, y es negativo cuando el sistema se comprime ya que el sistema gana energía.

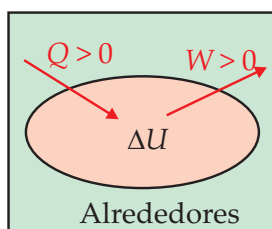


Figura 6.26: Convención de signos.

Escribiendo la ecuación (6.16) en la forma

$$Q = \Delta U + W,$$

de acuerdo con la figura 6.26, se puede decir que cuando un sistema recibe una cantidad de calor Q durante un proceso, parte de esta energía permanece en el sistema como incremento de la energía interna ΔU , mientras que el resto

abandona de nuevo el sistema en forma de trabajo W .

La energía interna así definida, se puede interpretar en función de energía mecánica microscópica, es decir, de energía cinética y potencial de cada una de las moléculas de la sustancia. Sin embargo, desde el punto de vista macroscópico o de la termodinámica, esto no es necesario. La expresión de la primera ley es la definición de energía interna de un sistema o de forma más precisa, de la variación de su energía interna en cualquier proceso. Como sucede con otras formas de energía, sólo se definen diferencias de energía interna, pero no valores absolutos, ya que la energía interna es una cantidad física que define el estado de un sistema.

Por otro lado, en el caso particular de un gas ideal monoatómico, es posible demostrar que la energía interna o energía cinética media de las moléculas, está dada por

$$U = \frac{3}{2}nRT.$$

O sea que si la temperatura de un gas ideal cambia en ΔT , su energía interna cambia en ΔU .

Si el proceso realizado en el sistema, es tal que eventualmente este regresa a su estado inicial, se dice que el proceso es cíclico y por la ecuación (6.16) se tiene que

$$\begin{aligned} U_1 &= U_2 \\ Q &= W \\ \Delta U &= 0. \end{aligned}$$

En este caso particular, aunque durante el proceso se haya realizado un trabajo neto W , no se ha variado la energía interna ya que el sistema ha recibido una cantidad igual de energía en forma de calor Q .

Como en un sistema aislado no se realiza trabajo, paredes rígidas, ni se transfiere calor, paredes adiabáticas, en cualquier proceso que tenga lugar en un sistema de este tipo, la ecuación (6.16) adquiere la forma

$$\begin{aligned} Q &= W = 0 \\ U_1 &= U_2 \\ \Delta U &= 0. \end{aligned}$$

Es decir, *la energía interna en un sistema aislado permanece constante*, enunciado correspondiente al resultado más general conocido como *el principio de conservación de la energía*. La energía interna de un sistema aislado no cambia mediante ningún proceso, mecánico, eléctrico, químico, nuclear o biológico, que tenga lugar dentro del sistema. La energía de un sistema sólo puede variar por un flujo calorífico a través de la superficie que lo limita o por la realización de trabajo. Si tiene lugar cualquiera de estos procesos, el sistema ya no es aislado y el incremento de energía interna del sistema es igual a la energía que recibe en forma de calor, menos la energía que sale del sistema en forma de trabajo.

Hasta ahora se ha utilizado la primera ley de la termodinámica sólo en la forma finita dada por la ecuación (6.16), que se refiere a un proceso en el que los estados 1 y 2 difieren en presión, volumen y temperatura en una cantidad finita. Suponiendo ahora que los estados 1 y 2 difieren infinitesimalmente, entonces al transferir una pequeña cantidad de calor δQ , se realiza una pequeña cantidad de trabajo δW y la pequeña variación de energía interna es dU . En estas condiciones, la primera ley de la termodinámica se convierte en

$$dU = \delta Q - \delta W.$$

En sistemas como el considerado antes, depósito de gas, el trabajo está dado por $\delta W = pdV$ y la primera ley de la termodinámica en forma diferencial adquiere la forma

$$dU = \delta Q - pdV.$$

6.15. Aplicaciones de la primera ley de la termodinámica

En esta sección, se consideran diferentes procesos que pueden ocurrir en un sistema determinado, tal como un gas.

6.15.1. Proceso adiabático

Este es un proceso en el cual el sistema no gana ni pierde energía en forma de calor, es

decir, $Q = 0$. Este impedimento de flujo de calor se puede lograr rodeando el sistema de una capa gruesa de material aislante (corcho, asbesto) o realizando rápidamente el proceso, ya que como el flujo de calor es lento, un proceso cualquiera se puede hacer prácticamente adiabático si se efectúa con suficiente rapidez. Aplicando la primera ley de la termodinámica a un proceso adiabático, se tiene

$$U_2 - U_1 = \Delta U = -W.$$

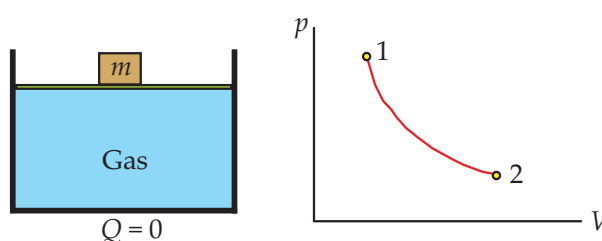


Figura 6.27: Proceso adiabático sobre un gas.

Así, la variación de energía interna en un proceso adiabático, es igual en magnitud al trabajo realizado por o sobre el sistema, donde si $W < 0$, como sucede cuando hay una compresión, entonces $-W > 0$ y $U_2 > U_1$, esto es, la energía interna del sistema aumenta, y en caso contrario si $W > 0$, como ocurre en una expansión, la energía interna del sistema disminuye. Aunque no siempre, en el caso particular de un gas, un aumento en la energía interna va acompañado normalmente de una elevación de temperatura, y una disminución de energía interna por un descenso de temperatura. Si en la figura 6.27 se varía la masa m , el gas se puede expandir o comprimir adiabáticamente, solo si las paredes son aislantes del calor y el émbolo tiene contacto sin fricción y es hermético. O sea que es posible realizar trabajo y así la energía interna puede aumentar o disminuir, lo cual permite que en algunos casos se puedan obtener altas o bajas temperaturas mediante procesos de este tipo y sin transferencia de calor. En la figura 6.27 se muestra el diagrama pV de un proceso adiabático.

6.15.2. Proceso isocoro

Es un proceso que ocurre a volumen constante ($\Delta V = 0$), como se muestra en la figura 6.28. El aumento de presión y temperatura que provoca un flujo de calor hacia el interior de una sustancia contenida en un recipiente rígido o de volumen constante, es un ejemplo de proceso isocoro. Como no varía el volumen, en este caso no se realiza trabajo y la primera ley de la termodinámica indica que

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q,$$

es decir, el calor añadido al sistema se ha utilizado en aumentar su energía interna. En caso contrario, si el sistema emite energía en forma de calor, la presión y la temperatura disminuyen, generando una disminución en la energía interna. En la figura 6.28 se muestra el diagrama pV de un proceso isocoro.

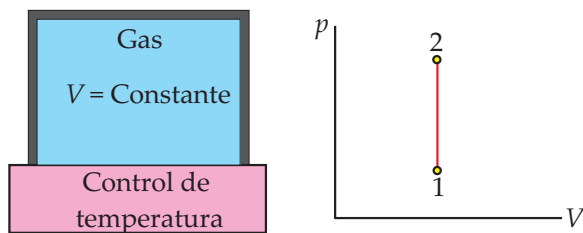


Figura 6.28: Proceso isocoro sobre un gas.

6.15.3. Proceso isotérmico

Es un proceso realizado a temperatura constante, y para que esta no cambie, las variaciones de presión y volumen se deben llevar a cabo muy lentamente a fin de que el estado del sistema se aproxime al equilibrio térmico durante todo el proceso. Generalmente ninguna de las magnitudes Q , W o ΔU es nula en este tipo de procesos.

En algunos casos la energía interna del sistema sólo depende de la temperatura y no de la presión o el volumen, como ocurre en un gas ideal. Cuando un sistema como este pasa por un proceso isotérmico, su energía interna no varía ($\Delta U = 0$) y por lo tanto la primera ley de la termodinámica adquiere la forma $Q = W$, que

es de validez únicamente para el sistema mencionado. En la figura 6.29, se muestra el diagrama pV en un proceso isotérmico.

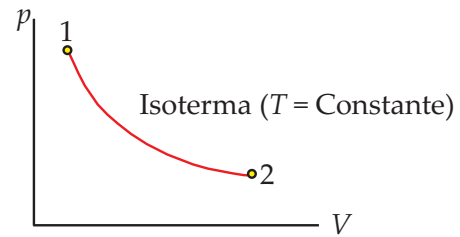


Figura 6.29: Proceso isotérmico sobre un gas.

6.15.4. Proceso isobárico

Ocurre cuando un proceso tiene lugar a presión constante, esto es, cuando el trabajo realizado por un sistema es dado por

$$W = p(V_2 - V_1).$$

En este proceso ninguna de las cantidades físicas que intervienen en la primera ley de la termodinámica es nula.

En la figura 6.30, se muestra el diagrama pV de un proceso isobárico.

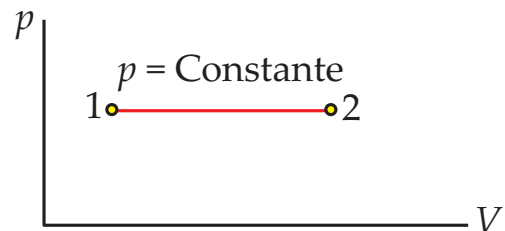


Figura 6.30: Proceso isobárico sobre un gas.

Un ejemplo sencillo de un proceso isobárico, es la evaporación de una masa m de líquido a presión y temperatura constantes. Si V_L es el volumen de líquido y V_V el volumen del vapor, el trabajo realizado por el sistema al aumentar el volumen de V_L a V_V la presión constante p , es

$$W = p(V_V - V_L).$$

Ahora, el calor absorbido por unidad de masa es el calor de vaporización L_V , y el calor neto

está dado por $Q = mL_V$, donde en virtud de la primera ley de la termodinámica se tiene

$$\Delta U = mL_V - p(V_V - V_L).$$

Ejemplo 6.7.

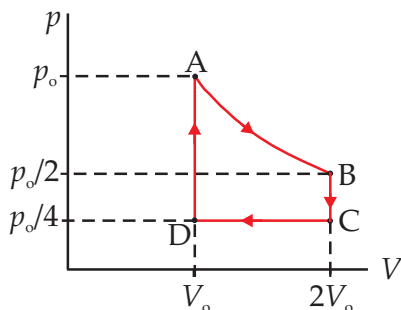
El estado inicial de dos moles de nitrógeno (N_2), considerado como un gas ideal, es tal que la presión es p_o y el volumen V_o . El sistema se somete a un ciclo reversible constituido por los procesos: *Proceso AB*, isotérmico y mediante el cual se duplica el volumen del sistema. *Proceso BC*, isocoro el cual permite reducir la temperatura a la mitad de la inicial. *Proceso CD*, isobárico que lleva el sistema al volumen inicial. *Proceso DA*, isocoro que regresa el sistema al estado inicial. a) Encontrar, en función de p_o y V_o , la temperatura del sistema al final de cada proceso. b) Hacer el diagrama pV del ciclo. c) Determinar, en función de p_o y V_o , el trabajo neto realizado en el ciclo.

Solución

a) De acuerdo con el enunciado, el nitrógeno se considera como un gas ideal y por ello mediante la ecuación de estado y la información dada, se encuentra que la temperatura al final de cada proceso está dada por

$$\begin{aligned} T_A &= T_B = \frac{p_o V_o}{2R}, \\ T_C &= \frac{1}{2} T_A = \frac{p_o V_o}{4R}, \\ T_D &= \frac{p_o V_o}{8R}. \end{aligned}$$

b) En el siguiente diagrama pV , se muestran los cuatro procesos que conforman el ciclo reversible descrito en el enunciado.



c) Para determinar el trabajo neto realizado en el ciclo, primero se obtiene el trabajo efectuado en cada uno de los diferen-

tes procesos partiendo de la ecuación (6-15). De este modo, el trabajo neto realizado se obtiene mediante la expresión

$$W_{\text{neto}} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}. \quad (1)$$

Como el proceso AB es isotérmico, mediante las ecuaciones (6-13) y (6-15) es posible llegar a

$$W_{AB} = p_o V_o \ln 2. \quad (2)$$

La ecuación (2) indica que el trabajo realizado en este proceso es positivo por tratarse de una expansión, lo que significa que el sistema pierde energía por trabajo realizado sobre los alrededores.

En el proceso BC no cambia el volumen del sistema por tratarse de un proceso isocoro. Por ello, y de acuerdo con la ecuación (6-15), no se realiza trabajo en el proceso, esto es

$$W_{BC} = 0, \quad (3)$$

lo cual muestra que en este proceso el sistema no gana ni pierde energía por trabajo realizado.

A diferencia de los casos anteriores, como el proceso CD es isobárico, el trabajo realizado corresponde al área bajo la recta CD en el diagrama pV del ciclo, es decir,

$$W_{CD} = -0.25 p_o V_o. \quad (4)$$

Como el trabajo es negativo por tratarse de una compresión, el sistema gana energía en el proceso CD ya que los alrededores realizan trabajo sobre el sistema.

En el último proceso del ciclo, igual que en el proceso BC, el trabajo realizado es nulo ya que el volumen no cambia por tratarse de un proceso isocoro, así

$$W_{DA} = 0, \quad (5)$$

donde por ser nulo el trabajo realizado, el sistema no gana ni pierde energía en el proceso DA.

Finalmente, reemplazando las ecuaciones (2), (3), (4) y (5) en la ecuación (1), se encuentra que el trabajo neto realizado en el ciclo completo está dado por

$$W_{\text{neto}} = p_o V_o (\ln 2 - 0.25).$$

Este resultado indica que en el ciclo completo el sistema pierde energía por trabajo realizado, ya que este es positivo. Esto

también se puede ver en el diagrama pV , donde el área positiva en la expansión AB es mayor que el área negativa en la compresión CD.

Ejercicio 6.8.

Resolver el ejemplo 6.7 para $p_o = 2\text{atm}$ y $V_o = 8\text{L}$. Dar las respuestas en el sistema de unidades SI.

6.15.5. Expansión libre

Este es un proceso adiabático en el cual no se efectúa trabajo sobre el sistema, ni este hace trabajo sobre los alrededores. Un fenómeno de este tipo se puede lograr conectando un depósito que contiene gas con otro en el cual se ha hecho el vacío, estando todo el sistema encerrado y aislado térmicamente, es decir, las paredes son rígidas y adiabáticas, como se indica en la figura 6.31.

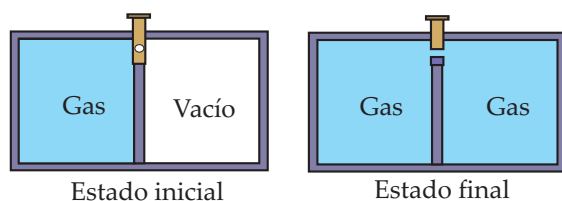


Figura 6.31: Expansión libre de un gas.

Si la llave se abre repentinamente, el gas se precipita o difunde en el vacío y se expande libremente. Debido al aislamiento de calor, este proceso es adiabático, y como las paredes de los depósitos son rígidas, no se realiza trabajo externo sobre el sistema. Por consiguiente, en la primera ley de la termodinámica se tiene $Q = 0$ y $W = 0$, de manera que $U_1 = U_2$, para este proceso, esto es, la energía interna inicial y final es la misma en la expansión libre.

La expansión libre difiere de los procesos que se han analizado hasta ahora, en que no hay forma de llevarla a cabo lentamente, esto es, casi estáticamente, ya que una vez abierta la llave no se tiene ningún dominio sobre el proceso. Mientras ocurre el proceso, la presión, el volumen y la temperatura carecen de valores únicos característicos del sistema en conjunto, es decir, el sistema pasa por estados de no equilibrio,

de manera que no se puede trazar la trayectoria seguida en el proceso, mediante una curva en el diagrama pV . En síntesis, únicamente es posible representar los estados inicial y final como puntos en esa gráfica, ya que son estados bien definidos como se ilustra en la figura 6.32. La expansión libre es un buen ejemplo de un *proceso irreversible*, como se verá en la sección 6.18.

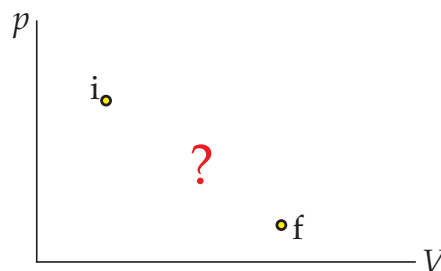


Figura 6.32: Diagrama pV en la expansión libre de un gas.

6.16. Capacidad calorífica de un gas ideal

La temperatura de una sustancia se puede variar bajo condiciones diversas, pues se puede mantener la presión o el volumen constante, o permitir que ambas cantidades físicas varíen de alguna manera definida. La cantidad de calor por mol, necesaria para elevar la temperatura en una unidad, es diferente en cada caso, es decir, una sustancia tiene muchas capacidades caloríficas molares diferentes. Sin embargo, las correspondientes a volumen constante y presión constante son especialmente útiles, y se designan, respectivamente, por c_V y c_p . En lo que sigue, la sustancia correspondiente es un gas ideal.

Cuando en un gas ideal se varía la temperatura a volumen constante, no se realiza trabajo, $\delta W = 0$, y la variación de energía interna es igual al calor suministrado, esto es $dU = \delta Q_V$. Por el contrario, si se varía la temperatura a presión constante, el volumen debe cambiar ya que de otra forma la presión no permanecerá constante, y así el gas realiza trabajo, o sea que se

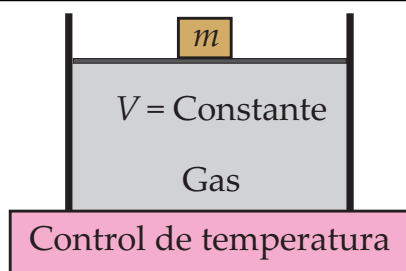


Figura 6.33: Proceso isocoro e isobárico en un gas ideal.

cumple la expresión $\delta Q_p = dU + \delta W$.

Por ello, para una variación dada de la temperatura, el suministro de calor en un proceso a presión constante debe ser mayor, que en un proceso a volumen constante, pues en el primer caso se debe suministrar una energía adicional que de cuenta del trabajo δW realizado en la expansión, en otras palabras, la capacidad calorífica molar a presión constante es mayor que la capacidad calorífica a volumen constante. De hecho, como se deducirá a continuación, para un gas ideal existe una relación sencilla entre las dos capacidades caloríficas molares a volumen constante y presión constante, que permite llegar a la misma conclusión.

Se encierra cierto número de moles de un gas ideal en un depósito provisto de un émbolo y un control de temperatura, como se muestra en la figura 6.33.

El depósito descansa sobre el control de temperatura, que permite variar la temperatura del gas a voluntad, esto es, se puede elevar o reducir a voluntad, de manera que es posible agregar o extraer calor del sistema. El gas tiene una presión p tal que la fuerza hacia arriba sobre el émbolo sin rozamiento, es exactamente la que puede equilibrar el peso del émbolo y su carga m .

El estado inicial del sistema se representa por el punto **a** en el diagrama pV de la figura 6.34. En este diagrama se muestran dos isothermas, correspondiendo todos los puntos de una de ellas a la temperatura T y todos los puntos de la otra a la temperatura superior $T + dT$.

Ahora se eleva la temperatura del sistema en una cantidad dT , aumentando lentamente la

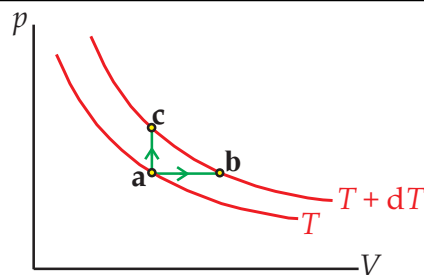


Figura 6.34: Procesos isocoro e isobárico entre dos isothermas.

temperatura con ayuda del control. A medida que se hace esto, se aumenta la masa m de manera que no cambie el volumen V , y este proceso a volumen constante lleva el sistema del estado inicial al estado final, que en la figura 6.34 equivale a llevar el sistema del estado **a** al estado **c** en el diagrama pV .

Cabe recordar, que en forma diferencial, la primera ley de la termodinámica para un proceso tiene la forma

$$\delta Q = dU + \delta W. \quad (6.17)$$

Con $\delta Q_V = n c_V dT$ y $\delta W = p dV = 0$, la ecuación (6.17) se convierte en

$$dU = n c_V dT. \quad (6.18)$$

Ahora se regresa el sistema a su estado inicial y nuevamente se eleva la temperatura en una cantidad dT , pero dejando esta vez la masa sobre el émbolo sin alterar, de manera que la presión p no varíe. En esta forma el proceso va del punto **a** al punto **b** en el diagrama pV de la figura 6.34.

Aplicando la ecuación (6.17) a este proceso, donde $\delta Q_p = n c_p dT$ y $\delta W = p dV$, se tiene

$$dU = n c_p dT - p dV. \quad (6.19)$$

Como los procesos de **a** a **b** y de **a** a **c** representados en la figura 6.34, se refieren al mismo cambio de temperatura dT , también se deben referir al mismo cambio de energía interna dU , ya que en un gas ideal la energía interna depende solamente de la temperatura, pues esta es totalmente cinética. Así, igualando las ecuaciones (6.18) y (6.19) se obtiene

$$n c_V dT = n c_p dT - p dV. \quad (6.20)$$

Además, mediante la ecuación de estado para un gas ideal, es posible transformar la ecuación (6.20) en la forma

$$n c_p dT = n c_V dT + n R dT$$

donde al simplificar, se llega finalmente a la relación

$$c_p - c_V = R. \quad (6.21)$$

Como se predijo inicialmente, la capacidad calorífica molar de un gas ideal a presión constante es mayor que a volumen constante ($c_p > c_V$) y la diferencia entre ellas es la constante universal de los gases. Aunque la ecuación (6.21) se ha deducido para un gas ideal, es válida con bastante aproximación para muchos gases reales a presiones moderadas (baja presión).

Con el fin de comparar los resultados de este modelo teórico, con los resultados experimentales, se acostumbra definir la cantidad γ por medio de la relación

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V} > 1,$$

la cual permite conocer el valor teórico para diferentes gases reales, así

- Para gases monoatómicos donde $c_V = \frac{3}{2}R$ y $\gamma = \frac{5}{3} \approx 1.67$.
- Para gases diatómicos donde $c_V = \frac{5}{2}R$ y $\gamma = \frac{7}{5} = 1.4$.

En la tabla 6.6 se muestran las capacidades caloríficas molares a presión constante y a volumen constante de algunos gases.

Tabla 6.6. Capacidades caloríficas de algunos gases.

Gas	c_p (cal/mol K)	c_V (cal/mol K)
He	4.97	2.98
Ar	4.97	2.98
H ₂	6.87	4.88
O ₂	7.03	5.03
N ₂	6.95	4.96
Cl ₂	8.29	6.15
CO ₂	8.83	6.80
SO ₂	9.65	7.50

Tabla 6.7. Valores de γ para algunos gases.

Gas	Tipo	$c_p - c_V$	$\gamma = c_p/c_V$
He	Monoatómico	1.99	1.67
Ar	Monoatómico	1.99	1.67
H ₂	Diatómico	1.99	1.41
O ₂	Diatómico	2.00	1.40
N ₂	Diatómico	1.99	1.40
Cl ₂	Diatómico	2.14	1.35
CO ₂	Poliatómico	2.03	1.30
SO ₂	Poliatómico	2.15	1.29

Como se observa en la tabla 6.7, el valor de γ para gases poliatómicos no presenta regularidad en los valores experimentales, mientras que los valores experimentales para gases monoatómicos y diatómicos, medidos a temperatura ambiente, si presentan regularidad y están de acuerdo con los valores teóricos.

Ejemplo 6.8.

Encontrar, en función de p_o y V_o , el calor neto transferido para el ciclo descrito en el ejemplo 6.7.

Solución

El calor neto transferido corresponde a la suma de los calores transferidos en cada uno de los procesos del ciclo, o sea

$$Q_{\text{neto}} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA}. \quad (1)$$

Como en el proceso AB la temperatura permanece constante por ser un proceso isotérmico, se tiene que la energía interna del sistema no cambia durante el proceso, ya que se trata de un gas ideal y en este caso la energía interna del sistema es directamente proporcional a la temperatura. Así, la primera ley de la termodinámica adquiere la forma

$$Q_{AB} = W_{AB} = p_o V_o \ln 2. \quad (2)$$

Debido a que el calor transferido en este proceso es positivo, el sistema gana energía absorbiéndola desde los alrededores.

En el proceso BC que es isocoro, y teniendo en cuenta que para un gas ideal diatómico la capacidad calorífica molar a

volumen constante es $c_V = \frac{5}{2}R$, se encuentra que el calor transferido está dado por

$$Q_{BC} = -\frac{5}{4}p_0V_0. \quad (3)$$

Debido a que el calor es negativo, en este proceso el sistema pierde energía emitiéndola hacia los alrededores.

Como para un gas ideal diatómico la capacidad calorífica molar a presión constante está dada por $c_p = \frac{7}{2}R$, el calor transferido en el proceso a presión constante CD, es

$$Q_{CD} = -\frac{7}{8}p_0V_0. \quad (4)$$

De forma idéntica al caso anterior, el sistema emite energía hacia los alrededores ya que el calor transferido es negativo.

Igual que en el proceso BC, en el proceso DA se satisface la relación $c_V = \frac{5}{2}R$, por lo que el calor transferido en este caso está dado por

$$Q_{DA} = \frac{15}{8}p_0V_0. \quad (5)$$

El cual es transferido desde los alrededores hacia el sistema ya que este es positivo.

Finalmente, mediante las ecuaciones (1), (2), (3), (4) y (5) se encuentra que el calor neto transferido en el ciclo es

$$Q_{\text{neto}} = p_0V_0(\ln 2 - 0.25). \quad (6)$$

El resultado dado por la ecuación (6), al ser comparado con el obtenido en el ejemplo 6.7, indica que el calor neto transferido en el ciclo es igual al trabajo neto realizado en él. Físicamente significa que el calor neto absorbido por la máquina térmica en el ciclo, es empleado para realizar trabajo, es decir, se presenta una transformación de energía térmica a energía mecánica.

Ejercicio 6.9.

Resuelva el ejemplo 6.8 para $p_0 = 2 \text{ atm}$ y $V_0 = 8 \text{ L}$. Dar las respuestas en el sistema de unidades SI.

6.17. Proceso adiabático en un gas ideal

Como el nombre lo indica, es un proceso en el que no fluye calor desde o hacia el sistema,

constituido en este caso por un gas ideal. Para que el proceso tenga lugar, el sistema se debe rodear con una pared adiabática, o el medio externo se debe mantener a la misma temperatura que el sistema. Sin embargo, se sabe que cuando un proceso como la compresión o expansión de un gas se realiza muy rápidamente, este es prácticamente adiabático, ya que el flujo de calor que entra o sale del sistema requiere un tiempo finito para poderse propagar.

En un proceso adiabático se satisface la condición matemática $\delta Q = 0$ y la primera ley de la termodinámica, ecuación (6.16), se transforma en

$$dU = -\delta W. \quad (6.22)$$

Por consiguiente, cuando un gas ideal se expande adiabáticamente, el trabajo es positivo y disminuye tanto su energía interna como la temperatura, ya que la energía interna de este sistema únicamente depende de la temperatura. En caso contrario, la compresión adiabática de un gas ideal aumenta la energía interna y también la temperatura.

Para el análisis de procesos adiabáticos, es útil establecer relaciones matemáticas entre el volumen y la temperatura, o el volumen y la presión, ya que en la ecuación de estado de un gas ideal varían simultáneamente la presión, el volumen y la temperatura, en este proceso. Con este fin, en primer lugar se considera una pequeña variación en el estado del gas ideal variando la temperatura en una cantidad infinitesimal dT y el volumen en dV . Es posible demostrar que la expresión

$$dU = n c_V dT, \quad (6.23)$$

da la variación en la energía interna del gas ideal en cualquier proceso, sea adiabático o no, teniendo como única excepción los procesos isotérmicos. Igualmente, el trabajo realizado por el gas durante el proceso viene dado por

$$\delta W = p dV. \quad (6.24)$$

Entonces, para el proceso adiabático, al reemplazar las ecuaciones (6.23) y (6.24) en la ecuación (6.22), se encuentra que

$$n c_V dT = -p dV. \quad (6.25)$$

Para obtener una relación que contenga solamente las variaciones de temperatura y volumen, se elimina la presión en la ecuación (6.25), utilizando la ecuación de estado del gas ideal, lo que permite llegar a

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{c_V} \frac{dV}{V} = 0. \quad (6.26)$$

Como

$$\frac{R}{c_V} = \frac{c_p - c_V}{c_V} = \gamma - 1,$$

es posible escribir la ecuación (6.26) en la forma

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0. \quad (6.27)$$

La ecuación (6.27) proporciona la relación entre dT y dV en un proceso infinitesimal. Ahora, para una variación finita, se integran de manera indefinida los dos términos de la ecuación (6.27), lo que permite obtener

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{Constante}. \quad (6.28)$$

Luego de aplicar propiedades de los logaritmos en la ecuación (6.28), se llega a la primera relación buscada que tiene la forma

$$T V^{\gamma-1} = \text{Constante}. \quad (6.29)$$

Entonces, cuando en un proceso adiabático el gas ideal pasa del estado inicial caracterizado por las variables termodinámicas (V_1, T_1) al estado final caracterizado por las variables termodinámicas (V_2, T_2) , la ecuación (6.29), exige que

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1},$$

donde las temperaturas están dadas en la escala absoluta, o lo que es igual, en la escala Kelvin.

La ecuación (6.29) se puede transformar en una relación entre la presión y el volumen, eliminando T , mediante la ecuación de estado del gas ideal. Como R y n son constantes, es posible obtener

$$p V^\gamma = \text{Constante}. \quad (6.30)$$

Así, entre un estado inicial caracterizado por las variables termodinámicas (p_1, V_1) y un estado final caracterizado por (p_2, V_2) , la ecuación (6.30) indica que se cumple la condición

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma.$$

Como en un proceso adiabático y finito $W = -\Delta U$, es fácil calcular el trabajo realizado por un gas ideal, cuando la temperatura cambia de T_1 a T_2 , empleado la igualdad $\Delta U = n c_V \Delta T$. Cuando se lleva a cabo el procedimiento se obtiene la expresión

$$W = n c_V (T_1 - T_2), \quad (6.31)$$

donde T_1 y T_2 son, respectivamente, las temperaturas inicial y final.

Adicionalmente, si se conocen la presión o el volumen, se utiliza la ecuación de estado de los gases ideales, para obtener

$$W = \frac{1}{\gamma - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2). \quad (6.32)$$

Se observa que si el proceso es una expansión, donde la temperatura desciende, entonces $T_1 > T_2$ y $p_1 V_1 > p_2 V_2$, por lo que el trabajo es positivo, como era de esperarse. En caso contrario, si se trata de una compresión el trabajo será negativo.

Ejemplo 6.9.

Obtenga, para un gas ideal monoatómico, el valor de la capacidad calorífica molar a volumen constante.

Solución

Como se sabe, la energía interna de un gas ideal monoatómico depende de la temperatura en la forma

$$U = \frac{3}{2} n R T.$$

Diferenciando esta expresión y comparando con la ecuación (6.23), se encuentra que la capacidad calorífica molar de un gas ideal monoatómico, a volumen constante, está dada por

$$c_V = \frac{3}{2} R,$$

donde al reemplazar $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, se obtiene el valor

$$c_V = 12.471 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Ejercicio 6.10.

Obtenga la ecuación (6.32) cuando un gas ideal se somete a un proceso adiabático, en el cual el sistema pasa de un estado inicial caracterizado por (V_1, p_1, T_1) a un estado final caracterizado por (V_2, p_2, T_2) .

Ejercicio 6.11.

Para el ciclo considerado en el ejemplo 6.7, halle el cambio de la energía interna del sistema a) En cada proceso del ciclo. b) En el ciclo completo. ¿Está su resultado de acuerdo con lo esperado? ¿Por qué?

6.18. Procesos reversibles e irreversibles.

Se considera un sistema constituido por una masa m de un gas real, en el interior de un recipiente provisto de un émbolo y en un estado caracterizado por un volumen V , una presión p y una temperatura T . En este estado de equilibrio las variables termodinámicas permanecen constantes con el tiempo. Igualmente se supone que las paredes son adiabáticas, a excepción de la base que es diatérmica. Ahora se coloca en un gran depósito de calor que se mantiene a la misma temperatura T , como se observa en la figura 6.35. A continuación se pasa el sistema a otro estado de equilibrio, mediante un proceso isotérmico, y de tal manera que el volumen se reduzca a la mitad. De las muchas formas como puede llevar a cabo este proceso, a continuación se discuten dos casos.

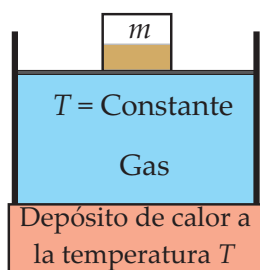


Figura 6.35: Proceso reversible e irreversible.

1. Se introduce el émbolo con gran rapidez y se espera que el equilibrio se restablezca en el depósito. Mientras ocurre el proceso, el gas presenta turbulencia y tanto la presión como la temperatura no están bien definidas. Esto es, no se puede hacer una gráfica del proceso mediante una línea continua en el diagrama pV de la figura 6.36.(a), ya que no es posible saber el valor de la presión ni de la temperatura para

un volumen determinado. El sistema pasa entonces de un estado de equilibrio i a otro estado f , por una serie de estados de no equilibrio. Un proceso de este tipo se llama *irreversible*, pues no es posible que en el proceso inverso se siga una trayectoria que regrese el sistema a la situación inicial.

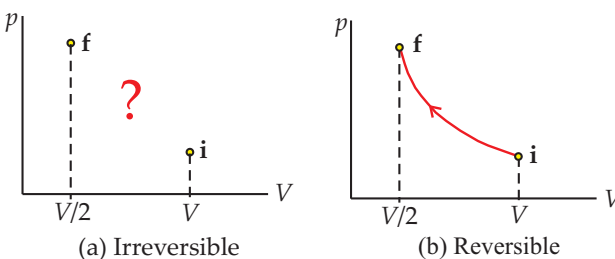


Figura 6.36: Diagrama pV de un proceso reversible y de un proceso irreversible.

2. Partiendo del estado inicial i se introduce el émbolo lentamente, que se supone carece de rozamiento. Esto se puede lograr agregando granos de arena en la parte superior del émbolo, de manera que la presión, el volumen y la temperatura del gas, sean en todo momento cantidades bien definidas. Al depositar primero unos cuantos granos de arena en el recipiente que se encuentra sobre el émbolo, se reducirá el volumen del sistema un poco y la temperatura tenderá a elevarse, permitiendo con esto que el sistema se aleje del equilibrio sólo ligeramente. En este proceso, se comunicará una pequeña cantidad de calor al gas y en un tiempo corto el sistema alcanzará un nuevo estado de equilibrio, quedando la temperatura nuevamente igual a la del depósito. Después se depositan otros cuantos granos de arena sobre el émbolo, reduciendo algo más el volumen y nuevamente se espera a que se restablezca el nuevo estado de equilibrio y así sucesivamente. Mediante muchas repeticiones de este procedimiento, se reduce finalmente el volumen a la mitad, de tal modo que en todo el proceso el sistema nunca se encontrará en un estado que difiera notablemente de un estado de equilibrio. Si se imagina que el proceso se efectúa mediante aumentos consecutivos de presión aún más pequeños, los estados intermedios se alejarán

menos del equilibrio. Aumentando indefinidamente el número de cambios y disminuyendo correspondientemente la magnitud de cada cambio, se llega a un proceso ideal en el cual el sistema pasará por una sucesión continua de estados de equilibrio que es posible representar como una línea continua en un diagrama pV , como la mostrada en la figura 6.36.(b). Necesariamente, durante este proceso se ha transferido cierta cantidad de calor del sistema al depósito. Procesos de este tipo reciben el nombre de *reversibles*, ya que mediante un cambio diferencial del medio ambiente, se puede hacer que el sistema recorra la trayectoria en sentido inverso. Así, en el proceso reversible, el émbolo se mueve lentamente hacia abajo y la presión externa del mismo excede a la presión que produce el gas sobre él sólo en una cantidad diferencial dp . Si en un instante cualquiera se reduce la presión exterior en un valor también muy pequeño, quitando unos cuantos granos de arena, de manera que la presión interna del gas sea menor en un valor dp , el gas se expande en lugar de contraerse y el sistema volverá a pasar por los estados de equilibrio a través de los cuales acababa de pasar en el proceso inverso.

Aunque en la práctica todos los procesos termodinámicos son irreversibles, se puede lograr la reversibilidad hasta el grado que se desee, mediante refinamientos experimentales adecuados. El proceso estrictamente reversible es una abstracción útil, que guarda con los procesos reales, una relación semejante a la que existe con procesos en un gas ideal comparados con de los un gas real.

6.19. Ciclo de Carnot.

Asumiendo que se tiene como sistema el gas real de la figura 6.35, se emplea la posibilidad de efectuar cambios pequeños en el medio ambiente del sistema, para llevar a cabo una gran variedad de procesos. Se puede dejar que el gas se expanda o se comprima, se le puede agregar o quitar energía al sistema en forma de calor, es decir, se pueden hacer estas cosas y otras más de forma reversible o irreversible. Igualmente, se

pueden llevar a cabo una serie de procesos consecutivos de tal forma que el sistema regrese a su estado inicial de equilibrio, esto es, la trayectoria es cerrada y se conoce como un *ciclo*. Por otro lado, si todos los procesos que intervienen son reversibles, en este caso se habla de un *ciclo reversible*.

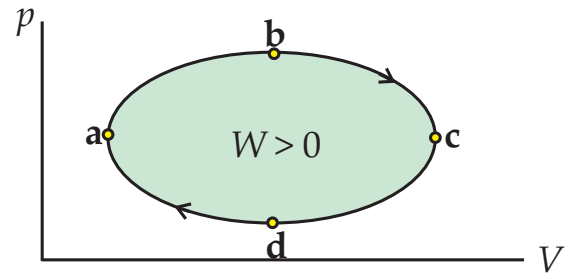


Figura 6.37: Diagrama pV de un ciclo proceso reversible.

La figura 6.37 muestra un ciclo reversible en el diagrama pV , ya que mediante la curva abc se permite que el gas se expanda y el área bajo esta curva representa el trabajo efectuado por el sistema durante tal expansión. Siguiendo la curva cda que regresa el sistema a su estado inicial, se comprime el gas y el área bajo esta curva representa el trabajo que se debe hacer sobre el sistema durante la compresión. Por consiguiente, el trabajo neto efectuado por el sistema queda representado por el área encerrada dentro de la curva y en este caso es positivo. Si se decide recorrer el ciclo en sentido opuesto, es decir, expandiendo el gas según adc y comprimiéndolo según cba , el trabajo neto efectuado sobre el sistema sería igual al del caso anterior pero negativo.

Un ciclo reversible muy importante es el *ciclo de Carnot*, que determina el límite de la capacidad para convertir calor en trabajo. El sistema consiste en una sustancia que trabaja, tal como un gas, y el ciclo lo constituyen dos procesos isotérmicos reversibles y dos procesos adiabáticos reversibles. La sustancia que trabaja, que para concretar corresponde a un gas ideal, está en el interior de un recipiente que tiene una base diatérmica y sus paredes y émbolo adiabáticos. También se proporciona, como parte del medio ambiente, un receptáculo de calor en for-

ma de un cuerpo de gran capacidad calorífica a una temperatura T_1 , otro receptáculo de gran capacidad calorífica a una temperatura T_2 , y dos bases adiabáticas. Como se ilustra en lo que sigue, se lleva a cabo el ciclo de Carnot mediante las cuatro etapas mostradas en la figura 6.38.

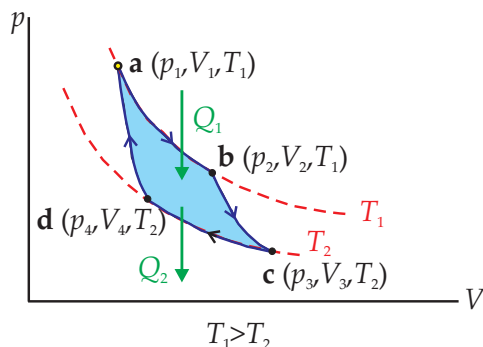


Figura 6.38: Diagrama pV de un ciclo de Carnot.

Etapas I: El gas se encuentra en un estado de equilibrio inicial caracterizado por las variables termodinámicas p_1, V_1, T_1 . Cuando se coloca el recipiente en el depósito de calor a la temperatura T_1 el gas se expande lentamente hasta alcanzar los valores p_2, V_2, T_1 , como se ilustra en la figura 6.39. Durante este proceso, el gas absorbe una cantidad de calor Q_1 a través de la base, mediante una expansión isotérmica, la cual permite que el gas realice trabajo al levantar el émbolo y su carga.

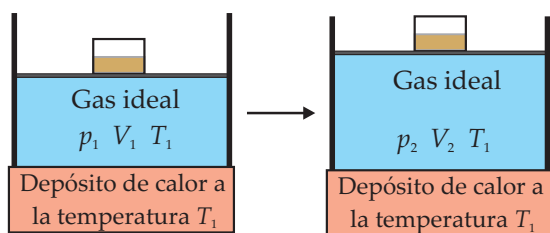


Figura 6.39: Primer proceso isotérmico.

De acuerdo con el diagrama pV de la figura 6.38, este proceso isotérmico lleva el sistema del estado **a** al estado **b** donde $U_a = U_b$, ya que T_1 es constante, o sea que $\Delta U = 0$ y por la primera ley de la termodinámica $Q_1 = W$. Como $W > 0$ por tratarse de una expansión, entonces $Q_1 > 0$ y desde el depósito de calor entra la energía

térmica Q_1 al sistema.

Etapas II: Se pone el recipiente en una base adiabática y se deja que el gas se expanda lentamente hasta que las variables termodinámicas alcancen los valores p_3, V_3, T_2 . La expansión es adiabática ya que no entra ni sale calor del sistema, el gas hace trabajo levantando el émbolo y la temperatura desciende a T_2 , como se muestra en la figura 6.40.

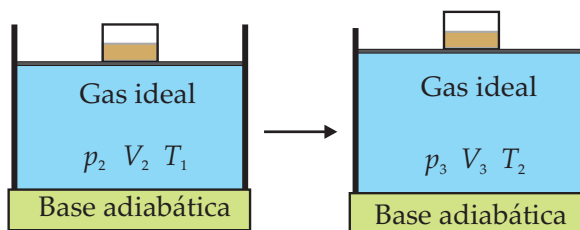


Figura 6.40: Primer proceso adiabático.

El proceso ocurre entre los estados **b** y **c** del diagrama pV de la figura 6.38, en el cual con $Q = 0$, la primera ley de la termodinámica adquiere la forma $\Delta U = -W$. Como $W > 0$ entonces $\Delta U < 0$ y $\Delta T < 0$, por lo que la temperatura disminuye a T_2 .

Etapas III: Se coloca el recipiente en el depósito de calor a temperatura T_2 ($T_2 < T_1$) y se comprime el gas lentamente hasta alcanzar los valores p_4, V_4, T_2 , figura 6.41. Durante este proceso se transfiere al depósito de calor una cantidad de calor Q_2 , a través de la base. La compresión es isotérmica a la temperatura T_2 , y el émbolo y su carga hacen trabajo sobre el gas.

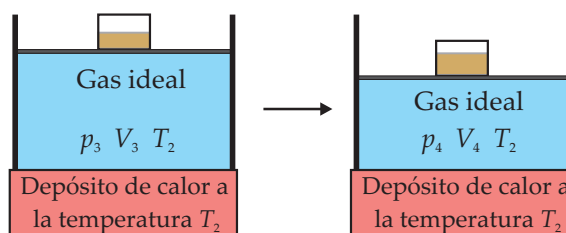


Figura 6.41: Segundo proceso isotérmico.

En el diagrama pV de la figura 6.38, el proceso permite que el sistema pase del estado **c** al estado **d**, y como en este caso $\Delta U = 0$, la primera ley de la termodinámica se convierte en $Q_2 = W$. Como $W < 0$, entonces $Q_2 < 0$ y

se presenta una transferencia de energía térmica desde el sistema hacia los alrededores.

Etapa IV: Finalmente, se pone el cilindro en la base adiabática y se comprime el gas lentamente hasta las condiciones iniciales p_1, V_1, T_1 . Como la compresión es adiabática no puede entrar ni salir calor del sistema, por lo que se debe hacer trabajo sobre el gas, lo cual lleva a un incremento en la temperatura hasta T_1 , como se muestra en la figura 6.42.

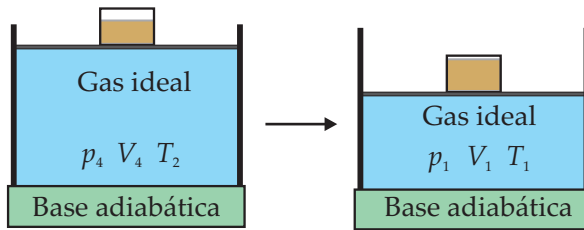


Figura 6.42: Segundo proceso adiabático.

Este proceso lleva el sistema desde el estado **d** hasta el estado **a** del diagrama pV de la figura 6.38. Como $Q = 0$, la primera ley de la termodinámica se expresa en la forma $\Delta U = -W$, donde $W < 0$, es decir, $\Delta U > 0$, y por consiguiente $\Delta T > 0$, así que la temperatura aumenta hasta el valor inicial T_1 .

De este modo, el trabajo neto W realizado por el sistema durante el ciclo completo, está representado por el área encerrada dentro de la curva **abcd** del diagrama pV de la figura 6.38. Por otro lado, la cantidad neta de calor Q , transferida al sistema durante el ciclo, es $Q_1 - Q_2$, donde Q_1 es la cantidad de calor absorbida en la etapa I y Q_2 la cantidad de calor emitida en la etapa III. Igualmente, como los estados inicial y final son los mismos, en el ciclo completo no hay un cambio neto en la energía interna del sistema, y de acuerdo con la primera ley de termodinámica, con $\Delta U = 0$, se tiene que $Q = W$, es decir

$$W = Q_1 - Q_2, \quad (6.33)$$

para el ciclo completo, donde Q_1 y Q_2 se toman como cantidades positivas. La ecuación (6.33) muestra como resultado del ciclo, que el sistema ha convertido en trabajo parte del calor absorbido en la etapa I, y se puede obtener una cantidad cualquiera de trabajo, la que se

requiera, simplemente repitiendo el ciclo. Por consiguiente, el ciclo de Carnot funciona como una máquina térmica.

Aunque se ha utilizado un gas ideal como la sustancia que trabaja, en general, la sustancia puede ser cualquiera, si bien los diagramas pV para otras sustancias serían diferentes. Las máquinas térmicas comunes emplean vapor de agua o una mezcla de combustible y aire o combustible y oxígeno, como sustancia de trabajo. Se puede obtener calor mediante la combustión de un combustible, tal como gasolina o carbón, o mediante el aniquilamiento de masa en el proceso de fisión nuclear, en los reactores nucleares. Aun cuando las máquinas térmicas reales no funcionan con un ciclo reversible, el ciclo de Carnot, que es reversible, da información útil respecto al funcionamiento de una máquina térmica.

La eficiencia e de una máquina térmica cualquiera, se define como el trabajo neto realizado por la máquina durante un ciclo, dividido por el calor absorbido en el ciclo, es decir

$$e \equiv \frac{W}{Q_{\text{absorbido}}}.$$

En el caso particular de una máquina Carnot, la eficiencia está dada por

$$\begin{aligned} e &= \frac{W}{Q_1} \\ &= \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \\ &= 1 - \frac{Q_2}{Q_1}, \end{aligned} \quad (6.34)$$

donde se ha utilizado la ecuación (6.33).

La ecuación (6.34) muestra que la eficiencia de una máquina térmica, que funciona mediante un ciclo de Carnot, es menor que uno ($< 100\%$) siempre que la cantidad de calor Q_2 expulsada en el escape no sea cero. La experiencia enseña que toda máquina térmica arroja algo de calor durante el tiempo de escape y este calor representa el calor absorbido por la máquina, el cual no se convirtió en trabajo durante el ciclo, la máquina térmica se calienta.

Para el ciclo de Carnot, es posible demostrar que la eficiencia se puede expresar en la forma

$$\begin{aligned} e &= 1 - \frac{T_2}{T_1} \\ &= \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \end{aligned}$$

Este resultado muestra que el rendimiento o eficiencia de un motor de Carnot, sólo depende de las temperaturas de los dos focos caloríficos, esto es, cuando la diferencia entre ambas temperaturas es grande, el rendimiento es prácticamente la unidad, pero cuando la diferencia es pequeña, la eficiencia es mucho menor que la unidad.

De igual forma, se puede optar por llevar a cabo el ciclo de Carnot empezando en un punto cualquiera, tal como *a* en el diagrama pV de la figura 6.38, y recorriendo cada proceso en sentido opuesto al de las flechas en esa misma figura. Entonces, esto lleva a extraer una cantidad de calor Q_2 del depósito a la temperatura menor T_2 y suministrar una cantidad de calor Q_1 al receptáculo de temperatura mayor T_1 ; pero para que esta situación se presente, algún agente externo debe hacer trabajo sobre el sistema, en otras palabras, para el ciclo invertido se debe hacer trabajo sobre el sistema, para poder extraer calor del receptáculo de temperatura más baja. Repitiendo el ciclo invertido, se puede extraer cualquier cantidad de calor de este receptáculo. Por consiguiente, el sistema trabaja como un refrigerador ya que transporta calor de un cuerpo a baja temperatura, el compartimento de refrigeración, a otro de mayor temperatura, la habitación, por medio del trabajo que le proporciona la energía eléctrica aplicada, por medio de un compresor.

A diferencia de un refrigerador, cualquier dispositivo que convierta calor en energía mecánica se le denomina motor térmico.

En la figura 6.43 se muestra el diagrama esquemático de un motor térmico, donde este toma calor de un foco caliente a la temperatura T_1 , convierte una parte en trabajo mecánico, y la diferencia es cedida en forma de calor a un foco frío que se encuentra a la temperatura T_2 .

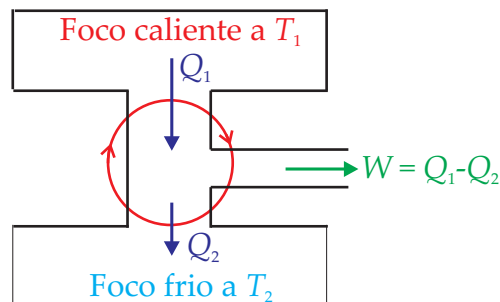


Figura 6.43: Máquina o motor térmico.

Por otro lado, en la figura 6.44 se tiene el diagrama esquemático de un refrigerador o frigorífico, donde el refrigerador toma calor de un foco frío a la temperatura T_2 , el compresor suministra trabajo mecánico y el calor se expulsa a un foco caliente a la temperatura T_1 . En una nevera, los alimentos y el hielo constituyen el foco frío, el trabajo lo realiza el compresor y el foco caliente es el aire de la cocina.

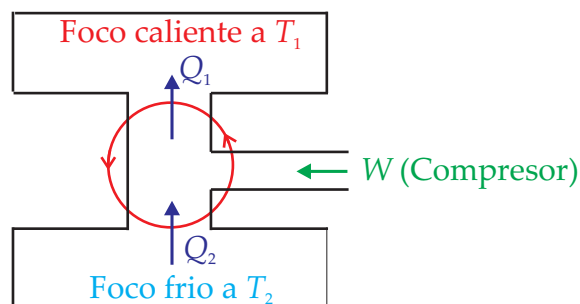


Figura 6.44: Refrigerador.

6.20. Segunda ley de la termodinámica y entropía.

La primera ley de la termodinámica establece que la energía se conserva en un sistema aislado, lo que hace posible imaginar muchos procesos termodinámicos en los que se conservaría la energía pero que nunca ocurren. Por ejemplo, cuando un cuerpo caliente se pone en contacto con un cuerpo frío, no ocurre que el cuerpo caliente se ponga más caliente y el frío se haga más frío. Tampoco se presenta una situación en la que un estanque se congele repentinamente

en un día de verano, proporcionándole calor a los alrededores. Sin embargo, aunque ninguno de estos procesos viola la primera ley de la termodinámica, no ocurren de una forma natural o espontánea, es decir, sin ayuda de agentes externos.

Igualmente, la primera ley de la termodinámica no restringe la posibilidad de convertir trabajo completamente en calor o calor completamente en trabajo, pues solo tiene como condición que la energía se conserve en el proceso. Sin embargo, en la práctica es posible convertir una cantidad dada de trabajo totalmente en calor, pero no se ha encontrado un método que permita convertir una cantidad dada de calor completamente en trabajo.

La segunda ley de la termodinámica se ocupa de situaciones como las anteriores, es decir, qué procesos ocurren en la naturaleza y cuáles no tienen lugar, pero que sean compatibles con la primera ley de la termodinámica. Aunque las ideas contenidas en la segunda ley de la termodinámica puedan parecer sutiles o abstractas, en sus aplicaciones son sumamente prácticas.

Ningún motor térmico tiene una eficiencia del 100 %, es decir, ninguno de ellos absorbe calor y lo convierte totalmente en trabajo, a pesar que la primera ley de la termodinámica no impide que esto ocurra. La imposibilidad de convertir una cantidad dada de calor completamente en energía mecánica, constituye el fundamento del siguiente enunciado de la segunda ley de la termodinámica

Es imposible que un sistema experimente un proceso termodinámico en el que absorba calor de un foco a una temperatura determinada y lo convierta completamente en trabajo mecánico, finalizando el proceso en el mismo estado inicial.

En otras palabras, ningún motor térmico puede tener una eficiencia igual a la unidad.

El hecho que la energía mecánica se pueda disipar completamente en forma de calor, pero que el calor no se pueda convertir totalmente en trabajo, expresa una unilateralidad esencial de la naturaleza. Es por ello que todo proceso natural y espontáneo se puede estudiar a la luz de la segunda ley de la termodinámica, y en todos los casos se encuentra esta peculiar unilateralidad.

El calor espontáneamente fluye del cuerpo más caliente al más frío; los gases espontáneamente se difunden desde una región de alta presión a otra de baja presión; los gases y los líquidos por sí mismos tienden siempre a mezclarse y no a separarse; la sal se disuelve en agua, pero una disolución salina no se descompone por sí misma en sal pura y agua pura; el hierro se oxida; el hombre envejece.

Todos estos son ejemplos de procesos irreversibles que ocurren de forma natural en una sola dirección, y por su unilateralidad, expresan la segunda ley de la termodinámica. En termodinámica también se observa que un proceso irreversible es un proceso de desequilibrio. Un flujo de calor irreversible va acompañado de la pérdida del equilibrio térmico, la expansión libre de un gas implica estados que no están en equilibrio térmico. En todos estos casos, el proceso ocurre en el sentido que tienda a llevar el sistema hacia un nuevo estado de equilibrio.

El análisis de los frigoríficos, constituye el fundamento de otro enunciado de la segunda ley de la termodinámica. El calor fluye espontáneamente de los cuerpos calientes a los fríos y nunca en sentido contrario. Un frigorífico lleva calor de un cuerpo frío a uno caliente, pero su funcionamiento depende del suministro de energía mecánica en forma de trabajo, es decir, depende de un agente externo. Generalizando lo anterior, se tiene

Es imposible que en cualquier proceso se tenga como único resultado la transferencia de calor desde un cuerpo frío a uno caliente.

En otro enunciado equivalente, dado en función de la máquina térmica más eficiente, se afirma

Ningún motor que funcione entre dos temperaturas dadas puede ser más eficiente que un motor de Carnot operando entre las mismas dos temperaturas.

En este punto se puede afirmar que todo proceso natural, sea mecánico, químico, eléctrico o biológico, se debe desarrollar de acuerdo con la primera y segunda ley de la termodinámica.

Para poder expresar cuantitativamente la segunda ley de la termodinámica, es necesario definir una nueva cantidad física que de cuenta de ello. Así como la ley cero de la termodinámica

ca está relacionada con el concepto de temperatura T y la primera ley de la termodinámica se encuentra relacionada con el concepto de energía interna U , la segunda ley de termodinámica está directamente relacionada con una variable termodinámica llamada entropía S .

La entropía está directamente relacionada con la irreversibilidad y direccionalidad de los procesos naturales, tales como flujo calorífico o la conversión de trabajo en calor, y como se verá en lo que sigue, cualquier proceso irreversible siempre debe ir acompañado de un aumento en la entropía.

Para definir la entropía, se retoma la definición de energía interna. Cuando un sistema pasa de un estado a otro, experimentalmente se encuentra que la diferencia entre el calor suministrado al sistema y el trabajo realizado por el sistema, $Q - W$, tiene el mismo valor para todas las trayectorias. Esto hizo posible introducir el concepto de energía interna, donde en todo proceso termodinámico la variación de energía interna está dada por la cantidad $Q - W$.

La variación de entropía se puede definir de manera similar, y para ello se considera un número cualquiera de transformaciones intermedias que lleven un sistema de un estado a otro. De momento solamente se consideran procesos reversibles o en equilibrio, condición que no era necesaria al definir la energía interna. Si se designa la entropía por el símbolo S , se define la variación de entropía en cualquier proceso reversible que conduzca un sistema del estado 1 al estado 2, como

$$\Delta S \equiv \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad (6.35)$$

aplicable únicamente en *procesos reversibles*.

Es decir, el proceso reversible se representa como una secuencia de pasos infinitesimales, en cada uno de los cuales hay una transferencia de calor δQ a la temperatura absoluta T , y luego se suman los cocientes $\delta Q/T$ para el proceso completo.

Utilizando la segunda ley de la termodinámica se puede demostrar que el cambio de entropía ΔS definido por la ecuación (6.35), tiene

el mismo valor para todos los procesos reversibles que conduzcan del estado 1 al estado 2. Por lo tanto, la entropía del sistema tiene un valor definido en cualquier estado del sistema, esto es, depende sólo de ese estado, y en un proceso irreversible o reversible varía en una cantidad que está determinada únicamente por los estados inicial y final, ya que no depende de la trayectoria seguida para ir de un estado a otro.

Ahora, si el proceso es isotérmico, T puede salir de la integral, y la ecuación (6.35) se convierte en

$$\Delta S = \frac{Q}{T},$$

que solo es aplicable en procesos isotérmicos reversibles.

De acuerdo con la definición dada por la ecuación (6.35), la entropía tiene unidades de energía sobre temperatura, es decir, JK^{-1} en unidades mecánicas o cal K^{-1} en unidades térmicas.

Desde un punto de vista microscópico, la entropía se puede interpretar en función del desorden o aleatoriedad de un sistema. Así, suministrar calor a una sustancia implica aumentar su desorden, pues el movimiento molecular se hace más aleatorio. De igual modo, durante una expansión libre la entropía de un gas aumenta, al hacerlo la aleatoriedad en la posición de las moléculas.

Una de las características que distingue a la entropía de otras cantidades como la energía, el momento lineal y el momento angular, es que no hay un principio de conservación de la entropía, sino que en realidad sucede lo contrario, esto es, la entropía de un sistema aislado puede variar, pero nunca parece disminuir. De hecho, la entropía aumenta en todos los procesos naturales cuando se incluyen todos los sistemas que toman parte en el proceso. En un proceso ideal o completamente reversible, que implique solamente estados de equilibrio, no hay variación de entropía; pero todos los procesos naturales o irreversibles tienen lugar con aumento de entropía.

Un proceso natural que comienza en un estado de equilibrio y termina en otro, siempre ocurre en el sentido que haya aumento de la en-

tropía del sistema más el medio ambiente.

Para los procesos reversibles, la entropía del sistema más el medio ambiente permanece inalterada, por ello, en un proceso adiabático reversible

$$S_f = S_i,$$

y si se trata de un proceso adiabático irreversible

$$S_f > S_i,$$

donde S_f y S_i corresponden, respectivamente, a la entropía de los estados final e inicial del sistema.

La mezcla de sustancias a diferentes temperaturas, o el flujo de calor desde una temperatura superior a una inferior, son ejemplos de procesos naturales o irreversibles. Cuando se incluyen todas las variaciones de entropía que se presentan en un proceso, los aumentos de entropía son siempre mayores que las disminuciones, a diferencia de un proceso reversible, donde los aumentos y las disminuciones son iguales. Por consiguiente, el principio general que se considera como otro enunciado de la segunda ley de la termodinámica, establece

Cuando se tienen en cuenta todos los sistemas que toman parte en un proceso, la entropía aumenta o permanece constante.

En otras palabras,

No es posible que ocurra un proceso en el que la entropía disminuya, cuando se incluyen todos los sistemas que forman o toman parte en él.

¿Qué importancia tiene el aumento de entropía que se presenta en todos los procesos naturales? La respuesta o al menos una respuesta, es que representa la medida en que el universo se desordena o se hace más aleatorio en un proceso. Considerando una mezcla de agua caliente y fría, se puede utilizar el agua caliente y la fría como los focos a alta y baja temperatura de un motor térmico, y en el proceso de extraer calor del agua caliente para cederlo al agua fría se podría haber obtenido trabajo mecánico. Pero una vez que el agua fría y el agua caliente se han mezclado y se ha alcanzado una temperatura uniforme, se pierde la posibilidad de convertir calor en trabajo mecánico, y además, se pierde

de forma irrecuperable ya que el agua tibia nunca se separará espontáneamente en una parte caliente y en otra fría. Por supuesto, al mezclar el agua caliente y la fría no hay disminución de energía, y lo que se pierde en el proceso de la mezcla no es energía sino la posibilidad de que una parte del flujo calorífico que sale del agua caliente se convierta en trabajo. Por consiguiente, cuando aumenta la entropía, la energía se vuelve más inaprovechable y se dice que el universo se ha hecho más aleatorio o que se ha *degradado*. Este es el auténtico significado del término *irreversible*.

Por otro lado, la tendencia en todos los procesos naturales, como el flujo calorífico, la mezcla de líquidos, la difusión de gases, etc., es la de alcanzar en todos los puntos una uniformidad de temperatura, presión, composición, etc. Es posible imaginar un futuro lejano en el que, debido a estos procesos, el universo completo haya alcanzado un estado de uniformidad absoluta en todas partes. Si se alcanzara tal estado, pese a no haber variado la energía del universo, todos los procesos físicos, químicos y presumiblemente biológicos, cesarían. Este destino hacia el cual parece que se dirige, se ha descrito como la muerte térmica del universo.

Finalmente, con lo analizado en esta unidad es posible describir el comportamiento de un sistema, mediante los cambios que se pueden presentar en las variables termodinámicas volumen, presión, temperatura, energía interna y entropía, cuando el sistema pasa de un estado a otro mediante la transferencia de calor o la realización de trabajo.

Ejemplo 6.10.

Calcular el cambio de entropía del sistema completo considerado en el ejemplo 6.3.

Solución

De acuerdo con el enunciado del ejemplo 6,3, las cantidades dadas tienen los siguientes valores numéricos $m_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ g}$, $T_{\text{o,H}_2\text{O}} = 303 \text{ K}$, $m_{\text{Pb}} = 500 \text{ g}$, $T_{\text{o,Pb}} = 526.55 \text{ K}$, $T_{\text{eq}} = 333 \text{ K}$.

Para hallar el cambio de entropía, una vez que ha ocurrido el proceso en el sistema agua-plomo, es necesario encontrar por separado, el cambio de entropía de cada una de las partes del sistema, es decir,

del agua y del plomo.

Cambio de entropía del plomo, donde se supone que el proceso es isobárico reversible

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}, \quad (1)$$

donde para el proceso isobárico, es válida la expresión

$$\delta Q = m_{\text{Pb}} c_{\text{Pb}} dT. \quad (2)$$

Reemplazando la ecuación (2) en la ecuación (1), e integrando, se llega finalmente a que la entropía del plomo disminuye en el valor

$$\Delta S_{\text{Pb}} = -7.10 \text{ cal K}^{-1}. \quad (3)$$

Cambio de la entropía del agua, donde de nuevo se supone un proceso isobárico reversible, esto es

$$\delta Q = m_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}} dT. \quad (4)$$

Reemplazando la ecuación (4) en la ecuación (1) y luego de integrar, es posible encontrar que el aumento en la entropía del agua es

$$\Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = +9.44 \text{ cal K}^{-1}. \quad (5)$$

Como la entropía es una cantidad aditiva, el cambio de la entropía en el sistema completo se obtiene sumando los cambios de cada una de sus partes, esto es, con ayuda de las ecuaciones (3) y (5) se encuentra

$$\Delta S = +2.34 \text{ cal K}^{-1}.$$

Este resultado muestra que la entropía del sistema completo aumenta, situación esperada ya que se trata de un proceso irreversible, como lo exige la segunda ley de la termodinámica.

Ejercicio 6.12.

Calcule el cambio de entropía para el sistema completo tratado en el ejercicio 6.3. Analice el resultado.

Ejemplo 6.11.

Hallar el cambio de entropía en el sistema completo analizado en el ejemplo 6.4.

Solución

Teniendo en cuenta el enunciado del ejemplo 6.4, las cantidades dadas tienen los valores numéricos $m_{\text{H}_2\text{O}} = 50 \text{ g}$, $T_{\text{o,H}_2\text{O}} =$

303 K , $m_{\text{h}} = 16.77 \text{ g}$, $T_{\text{o,h}} = 270 \text{ K}$, $T_{\text{eq}} = 275 \text{ K}$.

Cambio en la entropía del agua, suponiendo un proceso isobárico reversible

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}, \quad (1)$$

con

$$\delta Q = m_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}} dT. \quad (2)$$

Mediante las ecuaciones (1) y (2) se encuentra que la disminución en la entropía del agua está dada por

$$\Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = -4.85 \text{ cal K}^{-1}. \quad (3)$$

Como el hielo sufre un cambio de fase, es necesario considerar tres cambio en la entropía de la masa inicial de hielo.

Sea $\Delta S_{1,\text{h}}$ el cambio de entropía al pasar el hielo de -3°C hielo a 0°C hielo. En este caso, se supone un proceso isobárico reversible, esto es

$$\delta Q_{1,\text{h}} = m_{\text{h}} c_{\text{h}} dT. \quad (4)$$

Con ayuda de las ecuaciones (1) y (4), este cambio de entropía adquiere el valor

$$\Delta S_{1,\text{h}} = +0.093 \text{ cal K}^{-1}. \quad (5)$$

El segundo cambio en la entropía de la masa m_{h} , se presenta cuando el hielo se funde. Lo cual ocurre a 0°C , esto es, se supone un proceso isotérmico reversible, donde el calor transferido corresponde al obtenido en el ejemplo 6.4, dado por

$$Q_{2,\text{h}} = m_{\text{h}} L_{\text{f,h}}. \quad (6)$$

En este caso, la ecuación (1) adquiere la forma

$$\Delta S_{2,\text{h}} = \frac{Q_{2,\text{h}}}{T}. \quad (7)$$

De este modo, las ecuaciones (6) y (7), permiten encontrar que el aumento en la entropía de la masa m_{h} debido a la fusión, es

$$\Delta S_{2,\text{h}} = +4.91 \text{ cal K}^{-1}. \quad (8)$$

El tercer cambio en la entropía de la masa m_{h} ocurre cuando esta pasa de 0°C agua a 2°C agua, donde se supone un proceso isobárico reversible y se encuentra que la entropía aumenta en el valor

$$\Delta S_{3,\text{h}} = +0.12 \text{ cal K}^{-1}. \quad (9)$$

Mediante la propiedad aditiva de la entropía y con ayuda de las ecuaciones (3), (5), (8) y (9), el cambio en la entropía para el sistema completo es

$$\Delta S = +27 \text{calK}^{-1},$$

resultado que está de acuerdo con la segunda ley de la termodinámica por tratarse de un proceso irreversible.

Ejercicio 6.13.

CEncontrar el cambio de entropía en el sistema completo tratado en el ejercicio 6.4. Analice su resultado.

Ejercicio 6.13.

Para el ciclo del ejemplo 6.7, encuentre el cambio de entropía a) Para cada proceso del ciclo. b) Para el ciclo completo. ¿Está su resultado de acuerdo con lo esperado? ¿Por qué?

PREGUNTAS

1. El sistema A se encuentra a una temperatura T_A y el sistema B a una temperatura diferente T_B . Suponga que los sistemas se separan mediante una pared diatérmica. a) ¿El estado térmico de estos sistemas cambia indefinidamente mientras interactúan? ¿Por qué? b) Cuando los sistemas alcanzan un estado térmico común, ¿qué variable termodinámica caracteriza dicho estado? c) ¿Qué se puede afirmar respecto al valor final que adquiere esta variable termodinámica? ¿Por qué? d) Si los sistemas consisten en masas iguales de la misma sustancia, ¿cómo se determina dicha variable termodinámica?

2. Un sistema pasa de un estado inicial a un estado final debido a un proceso termodinámico. Para analizar dicho proceso es necesario considerar las cantidades físicas p , V , T , Q , W , U , S y n . ¿Cuáles de estas cantidades físicas pueden sufrir cambios al pasar el sistema de un estado a otro? ¿Por qué?

3. Un sistema se somete a un proceso isotérmico. En este caso, ¿es posible que la presión y el volumen aumenten simultáneamente? ¿Por qué?

4. A un sistema se le incrementa la temperatura mediante un proceso termodinámico deter-

minado. Para generar este cambio en la temperatura, ¿es necesario transferir energía en forma de calor al sistema? Explique su respuesta.