

FÍSICA GENERAL III TERMODINAMICA

André Oliva, BSc
Instituto Tecnológico de Costa Rica

www.gandreoliva.org

© CC-BY-NC-SA 2017 André Oliva

Esta obra cuenta con una licencia Creative Commons Attribution-Non Commercial-Share Alike 4.0 International. Los usos comerciales (incluyendo venta, colocación de publicidad para descargar, etc.) están prohibidos.

1 Sistemas termodinámicos

1.1 Física térmica

La **física térmica** estudia sistemas físicos a través de la energía. La física térmica es en realidad el conjunto de dos ramas de la física: la **termodinámica** y la **física estadística**. La termodinámica estudia los mismos sistemas que la física estadística, pero desde un punto de vista *macro*; la física estadística los estudia desde el punto de vista *micro*. A continuación, comparación entre las *variables* que describen un mismo sistema desde el punto de vista micro y desde el punto de vista macro.

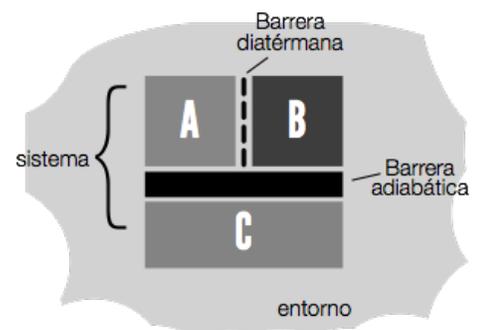
micro	macro
número de moléculas	cantidad de sustancia (moles)
velocidad molecular	presión, temperatura
energía cinética	energía interna
posición	volumen
masa de una molécula	masa total
<i>física estadística</i> ←	→ <i>termodinámica</i>
muchos valores de cada variable (+valores promedio)	solo un valor de cada variable
relaciones teóricas entre las variables	relaciones experimentales entre las variables

Las dos formas de estudiar un sistema deben dar los mismos resultados experimentales, por la que hay relaciones también entre las variables micro y las variables macro.

1.2 Sistemas termodinámicos

Definiciones

Un **sistema** es una porción de materia en la cual centramos nuestra atención: uno define su sistema. El **entorno** es el resto del universo que no pertenece al sistema. Dos (sub)sistemas *A* y *B* pueden estar separados por una *barrera diatérmica* o *conductora* si pueden intercambiar energía entre sí, o bien pueden estar separados por una *barrera adiabática* o *aislante* si no pueden intercomunicarse energía.



Ley cero de la Termodinámica

Dos sistemas A y B están separados por una barrera diatérmica (conductora). La ley cero de la termodinámica dice que si esperamos un tiempo muy largo, ambos sistemas alcanzarán un estado llamado *equilibrio térmico*, y cuando ambos están en equilibrio térmico se dice que tienen la misma *temperatura*. La **temperatura** es una medida del equilibrio térmico. Entonces, si A y B están en equilibrio térmico, $T_A = T_B$.

También, si A y B están separados entre sí por una barrera adiabática, pero ambos están en equilibrio térmico con un sistema C , se dice que los tres sistemas tienen la misma temperatura, y a C se le llama *termómetro*.

Escalas de temperatura

La unidad de medición de la temperatura T en el sistema internacional es el Kelvin,

$$\mathcal{U}[T, SI] = \text{K (Kelvin)}$$

(El símbolo \mathcal{U} significa “unidades de”). La temperatura es un escalar. Para definir temperatura, tomamos dos conjuntos de dos sistemas que estén en equilibrio térmico: por ejemplo, agua en proceso de congelación a 1 atm y un termómetro, y agua en proceso de ebullición a 1 atm y un termómetro. El termómetro debe comportarse linealmente con la temperatura. Luego dividimos estos dos puntos en el termómetro en 100 partes iguales y obtenemos una escala *centígrada* (centígrado = cien grados). Esta escala se llama formalmente *Celsius*, y está relacionada con la escala Kelvin por la ecuación

$$T_K = T_C + 273.15; \quad \mathcal{U}[T_C] = ^\circ\text{C}; \quad \mathcal{U}[T_K] = \text{K}$$

La escala *Fahrenheit* es una escala que toma en cuenta como punto 0 el equilibrio térmico de la mezcla de salmuera refrigerante (agua+sal+sal de amoníaco) y como punto 100 la temperatura media del cuerpo humano.

$$T_C = (T_F - 32) \times \frac{5}{9}; \quad \mathcal{U}[T_C] = ^\circ\text{C}; \quad \mathcal{U}[T_F] = ^\circ\text{F}$$

1.3 Sistemas termodinámicos: gas ideal

Un sistema termodinámico puede ser descrito con un conjunto de **variables termodinámicas**. Las variables termodinámicas no son totalmente independientes, sino que se relacionan con una **ecuación de estado**. La ecuación de estado describe a un sistema en un momento dado, y no tiene información sobre cómo cambia un sistema en el tiempo.

Para un gas ideal, las variables termodinámicas son:

- La presión absoluta P , es decir, definida de modo que $P = 0$ es el vacío absoluto.
- El volumen V .
- La cantidad de sustancia n , $\mathcal{U}[n, SI] = \text{mol}$, y que corresponde para cada especie de gas a una cantidad de masa y a un cierto número de moléculas.
- La temperatura absoluta T .

La temperatura absoluta significa que se define como cero en el estado en el que el gas teóricamente tiene cero presión. A ese punto se le llama *cero absoluto*, y es uno de los puntos donde definimos la escala Kelvin, el otro punto es el punto triple del agua (estado donde conviven sólido, líquido y vapor de agua, y aproximadamente es el mismo que el de congelación del agua a presión atmosférica estándar).

La ecuación de estado es

$$pV = nRT$$

donde R es una constante que se describirá más adelante.

1.4 Expansión térmica lineal

Una varilla de longitud L_0 se somete a un cambio de temperatura ΔT . Las variables termodinámicas de este sistema son: T , la temperatura actual, y L , la longitud actual. La ecuación de estado (experimental) que describe la longitud de la varilla en función de su temperatura es

$$\Delta L = L_0 \alpha \Delta T$$

donde $\Delta L = L - L_0$ y α es el *coeficiente de expansión térmica lineal*. $\mathcal{U}[\alpha, SI] = \text{K}^{-1}$, $\mathcal{U}[\Delta T] = \text{K} = ^\circ\text{C}$. La razón de que ΔT pueda ser expresado tanto en Celsius como en Kelvin es que ambas escalas tienen el mismo “tamaño”; solo difieren en un número sumado: al ser una diferencia de temperaturas se cancela este número sumado. Por eso, cuando hay una diferencia de temperaturas, las unidades se pueden escribir también como $^\circ\text{C}$ (símbolo de grado *después*). Valores típicos de α para los metales están en el orden de $10^{-5} / ^\circ\text{C}$.

Es importante mencionar que, formalmente, esta ecuación se aplica solo para ΔL y ΔT pequeños. En general, α depende de la temperatura, pero para muchas situaciones se puede considerar como constante.

Ejemplo 1.1. Puente sobre el río Virilla.

Se planea construir un puente plano de acero sobre el río Virilla. El puente mide 300.00 m de largo a 20°C . Si la temperatura en la zona varía desde 5°C hasta 40°C , ¿cuál será el espacio que debe dejarse para que el puente pueda estirarse y contraerse? El coeficiente de expansión lineal del acero es $\alpha = 12 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$

Solución: El puente se estira entre 20°C y 40°C :

$$\Delta L = L_0 \alpha \Delta T = 0.072 \text{ m} = 7.2 \text{ cm}$$

y se contrae entre 20°C y 5°C :

$$\Delta L = L_0 \alpha \Delta T = 0.054 \text{ m} = 5.4 \text{ cm}$$

por lo que debe dejarse un espacio de $7.2 \text{ cm} + 5.4 \text{ cm} = 12.6 \text{ cm}$.

Ejemplo 1.2. Puente doblado.

Un puente de longitud inicial $2L_0$ y coeficiente de expansión α tiene una grieta en el centro. Se somete a un cambio de temperatura ΔT , y como resultado, se dobla como se ve en la figura. Calcule la altura a la que se eleva la grieta.

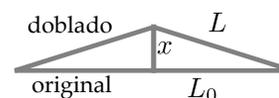


Figura 1.1: Puente doblado

Solución: La longitud nueva de cada segmento del puente es $L = L_0(1 + \alpha\Delta T)$. Ahora, podemos simplemente aplicar el teorema de Pitágoras: $x = \sqrt{L^2 - L_0^2} = \sqrt{L_0^2(1 + \alpha\Delta T)^2 - L_0^2}$.

Ejemplo 1.3. Varilla anillo.

Una varilla de radio R_0 y coeficiente de expansión α se introduce en un anillo de radio interior $1.01R_0$ y coeficiente de expansión 0.6α . Calcule el cambio de temperatura que debe ocurrir para que ambos tengan el mismo radio.

Solución: Dado que ambos tendrán el mismo radio,

$$\begin{aligned} R_0(1 + \alpha\Delta T) &= 1.01R_0(1 + 0.6\alpha\Delta T) \\ \implies 1 + \alpha\Delta T &= 1.01 + 0.606\alpha\Delta T \\ \implies \Delta T &= \frac{0.025381}{\alpha} \end{aligned}$$

Ejemplo 1.4. Coeficiente variable.

Una varilla de un material que tiene $\alpha = a + bT^3$, tiene una longitud inicial L_0 . Calcule el cambio de longitud que tendrá entre una temperatura T_0 y $2T_0$.

Solución: En este caso, α es variable. Entonces, debemos expresar la ecuación de expansión térmica de forma diferencial como

$$dL = L_0\alpha(T)dT$$

Entonces, integrando a ambos lados,

$$\begin{aligned} \Delta L &= \int_{T_0}^{2T_0} L_0(a + bT^3)dT = aL_0T_0 + \frac{bL_0(2T_0)^4}{4} - \frac{bL_0T_0^4}{4} \\ \Delta L &= aL_0T_0 + \frac{15bL_0T_0^4}{4} \end{aligned}$$

1.5 Esfuerzo térmico (opcional)

Si la varilla no se pudiera expandir por culpa de paredes en ambos extremos, esta se deformará según la ecuación de estado

$$\frac{F}{A} = -Y\alpha\Delta T$$

donde Y es el módulo de Young.

1.6 Expansión térmica superficial

Si tenemos una lámina en lugar de una varilla, apliquemos en ambas dimensiones (largo L y ancho H) la expansión lineal:

$$LH = L_0H_0(1 + \alpha\Delta T)^2$$

ahora desarrollamos el cuadrado

$$LH = L_0H_0(1 + 2\alpha\Delta T + (\alpha\Delta T)^2)$$

Si suponemos que ΔT es pequeña, ΔT^2 es mucho más pequeña y podemos despreciarla. Con eso, el área quedaría expandida de la siguiente forma

$$A = A_0(1 + 2\alpha\Delta T)$$

Suponga que se corta un hueco a una lámina. Cuando se caliente la lámina, ¿se hará el hueco más grande o más pequeño? La respuesta es que se hará más grande, porque si solamente cortáramos el hueco pero lo dejáramos en su lugar en la lámina, todo se expandiría junto.

1.7 Expansión térmica volumétrica

Un sólido o líquido al cual se le aplique un cambio de temperatura obedece experimentalmente la ecuación de estado

$$\Delta V = \beta V_0 \Delta T; \quad \beta \approx 3\alpha$$

$$\mathcal{U}[\beta] = \text{K}^{-1}$$

Ejemplo 1.5. Depósito.

Un depósito de 2.00 m^3 de acero ($\alpha = 2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) se llena en un 99.3 % con gasolina, de $\beta = 950 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Si la temperatura se incrementa en $30 \text{ }^\circ\text{C}$, ¿cuánta gasolina se derramará?

Solución: Para la gasolina, $\Delta V_{\text{gas}} = 0.993 V_0 \beta \Delta T = 0.0566 \text{ m}^3$.

Para el depósito, hay que recordar que el hueco del depósito se expande como si estuviera lleno de ese material, por lo que $\Delta V_{\text{dep}} = 3V_0\alpha\Delta T = 0.0036$. Con esto, se derramará $\Delta V = \Delta V_{\text{gas}} - \Delta V_{\text{dep}} = 0.053 \text{ m}^3 = 53 \text{ litros}$

2 Calor y primera ley de la termodinámica

2.1 Calor

Nos olvidamos por un momento de sistemas termodinámicos en particular y nos concentramos en cómo los sistemas termodinámicos intercambian energía por medio de una barrera diatérmica. El **calor** es intercambio de energía. El calor es una forma de energía, por lo que sus unidades son los Joules. Históricamente, sin embargo, hay más unidades que describen el calor Q :

$$U[Q] = J = \frac{1}{4.186} \text{ cal} = \frac{1}{4186} \text{ kcal} (= \text{Cal}) = \frac{1}{1055} \text{ Btu}$$

2.2 Estados, procesos termodinámicos y fases

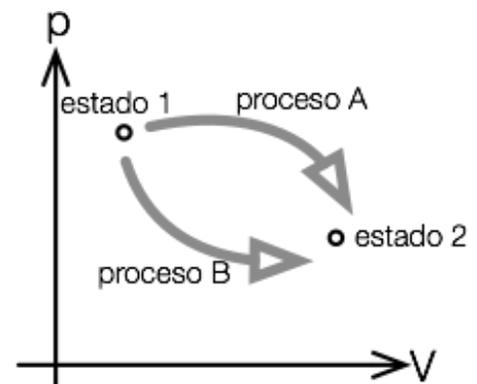
Un **estado termodinámico** es, entonces, un conjunto de valores que satisfacen una ecuación de estado. Por ejemplo, para un gas ideal, un estado 1 satisface la ecuación de estado $p_1V_1 = n_1RT_1$, y un estado 2 satisface, por separado, la ecuación de estado $p_2V_2 = n_2RT_2$. Como dijimos, no tenemos información alguna sobre cómo evoluciona este sistema, o sea, si al principio teníamos el gas en el estado 1, no sabemos cómo fueron cambiando los valores de p , V , n ni T hasta llegar al estado 2.

Tenemos un gas con n fijo, por lo que podemos hacer una gráfica de p contra V . Un punto en esa gráfica representa un estado. Si tenemos dos puntos, el estado 1 y el estado 2, la curva que une a los dos puntos se llama **proceso termodinámico**. (El nombre completo lo conoceremos más adelante: proceso termodinámico cuasiestático reversible) Un proceso nos dice cómo llegar desde un estado 1 hasta un estado 2, o sea, nos da los valores de todos los estados intermedios desde 1 hasta 2.

Un proceso a *volumen constante* es un proceso en donde el sistema no cambia su volumen. Por ejemplo, imaginémonos un gas atrapado en un cubo de acero el cual se calienta con un soplete. El gas no puede cambiar su volumen al ser calentado por el soplete, por lo que es un proceso a volumen constante.

Un proceso a *presión constante* ocurre si el sistema tiene libertad para cambiar su volumen, pero no su presión. Por ejemplo, calentar agua en una cocina es un proceso a presión constante, puesto que la olla está abierta a la atmósfera, y esta está a presión atmosférica siempre.

Las sustancias pueden presentar distintas **fases**: sólido, líquido o gas. Como veremos más adelante, la fase de una sustancia depende de la presión, el volumen y la temperatura a la que se encuentre.



2.3 Cambio de temperatura

El calor es cualquier intercambio de energía entre dos sistemas por medio de la barrera conductora de calor que los delimita. A veces el calor provoca un cambio en la temperatura del sistema. A más calor, se espera un mayor aumento en la temperatura. Entonces, la relación lineal (experimental) del aumento del calor con la temperatura es

$$Q = mc\Delta T$$

c es el *calor específico*, $U[c] = \text{J}/(\text{kg K})$. El calor específico depende de:

- La sustancia involucrada.
- La fase en la que se encuentre la sustancia.
- El proceso termodinámico al cual sea sometida la sustancia. No es lo mismo calentar un gas a presión constante que a volumen constante.

Quando hablemos del calor específico, nos referiremos a él usando todas esas condiciones. Por ejemplo, $c_{p, \text{agua, liq}}$ significa “calor específico a presión constante del agua líquida”.

Ejemplo 2.1. *Sopa.*

Se coloca una olla con 1 kg de agua a 20°C en una hornilla de 1500 W, con el propósito de hacer sopa. ¿Cuánto tiempo tardará el agua en llegar a su punto de ebullición?

Solución: El calor necesario para llevar el agua desde 20°C hasta 100°C es

$$Q = mc_{\text{agua liq}}\Delta T = 1 \cdot 4186 \cdot (100 - 20) = 334880 \text{ J}$$

La potencia es energía por unidad de tiempo, con lo que puede calcularse el tiempo:

$$P = \frac{Q}{t} \implies t = \frac{Q}{P} = \frac{334880}{1500} = 223 \text{ s} = 3.7 \text{ min}$$

Ejemplo 2.2. *Hierro forjado.*

Un trabajador del hierro forjado calienta una pieza de 10.00 cm de forma que se estira 1 mm. Si la pieza tiene una masa de 0.4 kg, calcule: a) la temperatura a la que debe calentarse la pieza (si al principio estaba a 20°C); b) el calor que debe transferírsele. Para el hierro, $\alpha = 11.8 \cdot 10^{-6}$ y $c = 481 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Solución: a) Aplicando la expansión térmica lineal,

$$\Delta T = \frac{\Delta L}{L_0 \alpha} = \frac{0.001}{0.1 \cdot 11.8 \cdot 10^{-6}} = 847^\circ\text{C}$$

con lo que la temperatura final debe ser

$$\Delta T = T - T_0 \implies T = 847 + 20 = 867^\circ\text{C}$$

calor específico	$\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
hielo	2100
agua líq.	4186
vapor	2010
calor latente	J/kg
fusión	333 000
vaporización	2 260 000

Cuadro 2.1: Valores de c y l para el agua, cuando el calor se añade a presión constante (abierto a la atmósfera).

b) El calor que debe transferírsele es

$$Q = mc\Delta T = 1.63 \cdot 10^5 \text{ J}$$

2.4 Calor latente

El calor no siempre implica cambio de temperatura. Para hacer que una sustancia cambie de fase, hay que agregar o extraer calor del sistema, de acuerdo con la ecuación

$$Q = \pm ml$$

l es el calor latente por unidad de masa, $U[l] = \text{J/kg}$. El signo se decide por la dirección del proceso. Si el proceso necesita calor para realizarse (derretir hielo, evaporar agua) el signo de Q es positivo; si el proceso libera calor para realizarse (congelar agua, condensar vapor), se elige el signo negativo para Q . El calor latente por unidad de masa l depende de:

- la sustancia involucrada
- el proceso realizado

Por ejemplo, $l_{v,\text{agua}}$ es "calor de vaporización del agua por unidad de masa".

2.5 Primera ley de la termodinámica y calorimetría

La primera ley de la termodinámica dice simplemente que la energía se conserva. En nuestra convención de signos, hasta ahora, vemos que el calor que sale de un sistema es negativo, y el calor que entra a un sistema es positivo. Si ignoramos los signos, la ecuación de conservación de la energía se ve así: (calor ganado por el sistema) = (calor perdido por el sistema). Si tenemos en cuenta los signos de forma automática, la ecuación de conservación de la energía se ve así:

$$\sum_i Q_i = 0$$

Ejemplo 2.3. Bebida.

A un vaso de $m_a = 0.5 \text{ kg}$ de té frío (lo podemos considerar como agua), que se encuentra a $T_a = 20^\circ\text{C}$, le añadimos un trozo de $m_h = 0.05 \text{ kg}$ de hielo a $T_h = 0^\circ\text{C}$. Calcule la temperatura de equilibrio de la bebida.

Solución: En el diagrama de la fig. 2.1 se muestran los intercambios de energía necesarios para llegar al equilibrio térmico. Primero debemos tantear la temperatura de equilibrio. Para ello, llamemos A al punto donde todo el hielo se derrite y todo el té se enfría a 0 grados. El calor que puede soltar el té es

$$Q_3 = m_a c_a (0 - 20) = -41900 \text{ J}$$

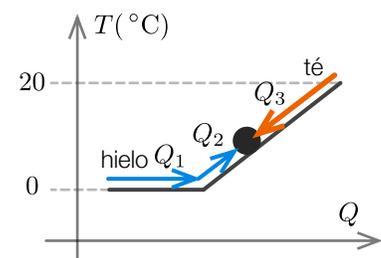


Figura 2.1: Diagrama para calcular equilibrio térmico.

y el calor que puede absorber el hielo es

$$Q_1 = m_h l_f = 16650 \text{ J}$$

es decir, al té le “alcanza” para derretir todo el hielo y más, por lo que el punto de equilibrio está a la derecha de A .

Puesto que todo el hielo se derrite al final, necesariamente la temperatura de equilibrio T_{eq} debe ser mayor que cero. Aplicamos conservación de la energía:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0$$

$$+m_h l_f + m_h c_a (T_{\text{eq}} - T_h) + m_a c_a (T_{\text{eq}} - T_a) = 0$$

(observemos que en Q_2 , la masa es la del hielo derretido, el calor específico es el del agua). Sustituyendo los valores numéricos,

$$16650 + 209.3(T_{\text{eq}} - 0) + 2093(T_{\text{eq}} - 20) = 0$$

resolviendo la ecuación,

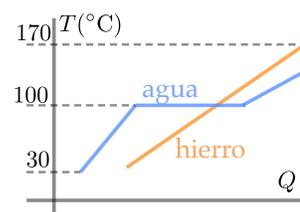
$$T_{\text{eq}} = 10.9^\circ\text{C}$$

Ejemplo 2.4. Porcentajes de mezcla.

A 0.5 kg de agua a 30°C se le coloca una pieza de 6 kg hierro ($c_{\text{Fe},s,p} = 412 \text{ J}/(\text{kg K})$) caliente a 170°C . ¿Cuánta masa de agua logra vaporizar el hierro al llegar al equilibrio?

Solución: Tanteo: Primero comprobemos que el hierro logra calentar toda la masa de agua hasta 100°C . Para que el agua suba su temperatura desde 30°C hasta 100°C , se necesita un calor de $Q_1 = m_a c_{ap} (100 - 30) = 146\,510 \text{ J}$, y el calor disponible del hierro es $Q_2 = m_h c_{hp} (170 - 100) = 173\,040 \text{ J}$, por lo que alcanza para llevar al agua a su punto de ebullición y más.

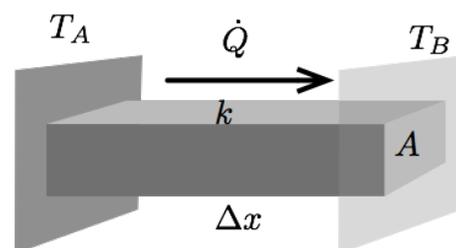
La cantidad de calor disponible del hierro después de llevar al agua a 100°C es $Q_2 - Q_1 = 26\,530 \text{ J}$. La cantidad de agua que se alcanza a vaporizar es $m = (Q_2 - Q_1)/l_v = 0.0117 \text{ kg}$, es decir, cerca de 12 g . Observe que podemos estar seguros de que la temperatura de equilibrio del sistema es 100°C , debido a que la masa que se vaporiza es también menor que 0.5 kg (es por eso que no es necesario el tanteo en el punto donde hay solo vapor a 100°C). El porcentaje de vapor y de agua que hay al final se puede calcular con: porcentaje de vapor = $0.012/0.5 = 0.024 = 2.4\%$ y de agua, $1 - 0.024 = 0.976 = 97.6\%$



2.6 Propagación del calor: conducción

Vamos a definir el flujo de calor como

$$H := \dot{Q} := \frac{dQ}{dt}$$



$\mathcal{U}[\dot{Q}] = W$. Consideremos una barra de largo Δx y área transversal A como la de la figura, donde $T_A > T_B$. Entonces el flujo de calor es

$$H = kA \frac{T_A - T_B}{\Delta x}$$

La constante k es la *conductibilidad térmica*, $\mathcal{U}[k] = W K^{-1} m^{-1}$, y depende del material de la barra. Observe que el flujo de calor es positivo, la temperatura T_A siempre debe ser mayor que la temperatura T_B : el calor fluye de mayor a menor temperatura, y no al revés (de forma espontánea).

Nuevamente, la ecuación que hemos visto es válida para intervalos pequeños. En general, de forma diferencial (*Ley de Fourier*)

$$\frac{dQ}{dt} = -kA \frac{dT}{dx}$$

El signo menos es para que el intervalo sea $T_B - T_A$ pero de forma diferencial.

Ejemplo 2.5. Conducción por dos medios.

Dos bloques, de grosores L_1 y L_2 , respectivamente, y con la misma área transversal A , se encuentran en contacto térmico con fuentes térmicas a temperaturas T_1 y T_2 , respectivamente. a) ¿Cuál es la temperatura en la interfaz? b) ¿Cuál es el flujo de calor?

Solución: El flujo de calor por cada bloque es el mismo, con lo que

$$H = -k_1 A \frac{T - T_1}{L_1} = -k_2 A \frac{T_2 - T}{L_2}$$

al resolver para T ,

$$T = \frac{k_1 L_2 T_1 + k_2 L_1 T_2}{k_1 L_2 + k_2 L_1}$$

y, al sustituir esa temperatura en el flujo de alguno de los dos bloques,

$$H = \frac{A(T_2 - T_1)}{L_1/k_1 + L_2/k_2}$$

Ejemplo 2.6. Cilindro.

Una tubería gruesa cilíndrica, de radio interior r_0 , radio exterior $2r_0$, largo L y conductibilidad térmica k transporta un gas caliente a una temperatura $10T_0$, donde T_0 es la temperatura ambiente exterior. Calcule el flujo de calor que se transmite por la tubería.

Solución: Usamos la ley de Fourier de forma radial, con $A = 2\pi rL$:

$$H = -2\pi k r L \frac{dT}{dr}$$

Ahora, separamos variables. Esta técnica consiste en separar los diferenciales de la derivada, de forma que todo lo que tenga T quede de un lado de la ecuación, y todo lo que tenga r del otro lado:

$$\frac{H}{2\pi k L r} dr = -dT$$

Otros problemas

Esta misma técnica se puede utilizar para simetría esférica

Integramos a ambos lados,

$$\int_{r_0}^{2r_0} \frac{H}{2\pi k L r} dr = - \int_{10T_0}^{T_0} dT$$

$$\frac{H}{2\pi k L} \ln \left[\frac{2r_0}{r_0} \right] = -T_0 + 10T_0$$

$$\implies H = \frac{18\pi k L T_0}{\ln 2}$$

Ejemplo 2.7. Bloque.

Para el bloque que se encuentra en la figura, calcule el flujo de calor entre las caras 1 y 2.

Solución: El calor se propaga en la dirección x , por lo que la Ley de Fourier queda:

$$H = -kA \frac{dT}{dx}$$

Del diagrama, vemos que $A = by$, donde

$$y(x) = \frac{d-h}{a}x + h$$

Ahora, separando variables,

$$\frac{H}{kby(x)} dx = -dT$$

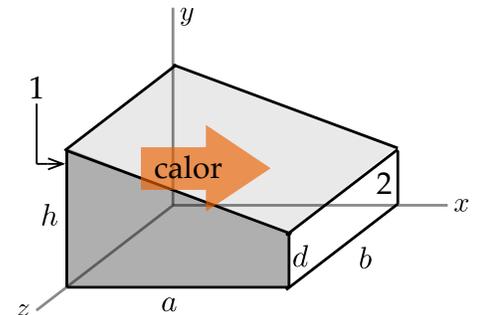
$$\implies \frac{H}{kb} \int_{x=0}^{x=a} \frac{dx}{(d-h)x/a + h} = - \int_{T_1}^{T_2} dT$$

La primera integral se puede calcular con la sustitución $u = (d-h)x/a + h \implies du = (d-h)dx/a$

$$\int \frac{a}{d-h} \frac{du}{u} = \frac{a}{d-h} \ln(u) \rightarrow \frac{a}{d-h} \ln[(d-h)x/a + h]$$

Con lo que

$$\frac{H}{kb} \frac{a}{d-h} \ln(d/h) = T_1 - T_2 \implies H = \frac{T_1 - T_2}{a \ln(d/h)} kb(d-h)$$



2.7 Convección (conceptual)

Es la forma de propagar calor que involucra un fluido en movimiento. Los sistemas meteorológicos funcionan con convección: primero se calienta el aire, al calentarse se vuelve menos denso y por principio de Arquímedes se eleva, luego se enfría y vuelve a caer, creando un sistema de circulación (vientos). Hay dos tipos de convección: natural y forzada. La convección natural se produce por diferencias de densidad y temperatura en un fluido; la convección forzada se produce con ayuda de una bomba o ventilador.

2.8 Radiación

Un cuerpo a una temperatura T emite con una intensidad determinada por la *Ley de Stefan–Boltzmann*:

$$\frac{Q}{t \cdot A} = \sigma e T^4$$

donde $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K}^4)$. A mayor temperatura, mayor es la potencia radiada. El número e se llama *emisividad* y dice qué tan bueno es un cuerpo para emitir radiación. Un cuerpo bueno para emitir es también bueno para absorber radiación, por lo que si $e = 1$, el cuerpo aparecerá negro (absorbe toda la radiación, por eso es negro, porque no refleja luz). Esta es la *radiación de cuerpo negro*. El Sol es aproximadamente un cuerpo negro. Las prendas negras son más calientes por ser negras.

Cuando tratamos con emisión también debemos lidiar con la absorción del entorno. Entonces nuestra ecuación para radiación neta (emisión menos absorción) quedaría

$$H_{\text{net}} = Ae\sigma(T^4 - T_s^4)$$

donde T_s es la temperatura del entorno.

3 Gas ideal

3.1 Ecuación de estado

Hemos adelantado ya que un *gas ideal* es un sistema termodinámico cuyas variables termodinámicas son:

- La presión absoluta P
- El volumen del gas V
- La cantidad de sustancia n
- La temperatura absoluta T

La ecuación de estado del gas ideal es

$$pV = nRT$$

donde R es la constante de los gases ideales, $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol K})$. Es indispensable que la temperatura y la presión sean absolutas, es decir, que estén en una escala tal que cuando P sea cero (vacío), T sea cero (cero absoluto, 0K).

La ecuación de estado del gas ideal es útil para gases cuyas presiones son bajas comparadas con sus volúmenes (las limitaciones del modelo del gas ideal serán más claras más adelante).

3.2 Cantidad de sustancia

La cantidad de sustancia n , $\mathcal{U}[n, SI] = \text{mol}$ es una cantidad física que se usa para designar un cierto número de moléculas (o átomos o partículas) para una sustancia en particular. Así, una cantidad de sustancia n tiene N moléculas:

$$N = nN_A$$

donde N_A es el *número de Avogadro*, $N_A = 6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

La **masa molar** es la masa de un mol de una sustancia en particular. Cuando trabajamos con masas, la cantidad de moléculas de cada sustancia no es la misma, pues cada tipo de molécula tiene una cierta masa. Cuando trabajamos con moles, la masa de cada sustancia cambia, pero nos aseguramos de que el número de moléculas de cada sustancia es la misma. La masa molar se relaciona con la masa de la sustancia con

$$m = nM$$

donde M es la masa molar.

3.3 Otras formas de la misma ecuación de estado

Con estas cantidades físicas podemos manipular la ecuación de estado del gas ideal, por ejemplo, expresándola en términos de la densidad:

$$\rho = \frac{pM}{RT}$$

o bien en términos de otra constante llamada *constante de Boltzmann*, $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$:

$$pV = Nk_B T$$

3.4 Usos de la ecuación de estado

Como sabemos, la ecuación de estado se cumple en cada estado específico en el que el gas se encuentra. Si tenemos el mismo gas que sufre transformaciones, n no cambia entre dos estados 1 y 2, por lo que podemos decir que

$$p_1 V_1 = nRT_1; \quad p_2 V_2 = nRT_2$$

con lo que, igualando nR , tenemos

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{nRT_2}$$

Otra cosa que podemos hacer es calcular cómo la presión atmosférica depende de la altura. La presión atmosférica es el peso de la columna de aire sobre nosotros, por lo que el peso de una columna infinitesimal de área transversal A y altura dy sería $dF_g = -dm g$. Recordando que $p = F_g/A$,

$$dp A = -\rho dy g A$$

$$dp = -dy \frac{pM}{RT} g$$

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dy$$

integramos a ambos lados, sabiendo que la presión en un extremo de la columna infinitesimal (disco) es p_2 y en el otro p_1 , y su posición un extremo es y_2 y del otro es y_1 :

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = - \int_{y_1}^{y_2} \frac{Mg}{RT} dy$$

$$\ln(p_2/p_1) = -\frac{Mg}{RT} (y_2 - y_1)$$

$$\frac{p_2}{p_1} = e^{-Mg(y_2 - y_1)/RT}$$

tomando como $y_1 = 0$ el nivel del mar, donde la presión es $p_0 = 10^5 \text{ Pa}$, tenemos

$$p = p_0 e^{-Mgy/RT}$$

Ejemplo 3.1. *Globo meteorológico.*

Se llena un globo meteorológico esférico con 130 mol de helio a 20°C de temperatura y con una presión atmosférica de 10^5 Pa . a) ¿Cuál será el radio del globo? b) El globo subirá hasta una altura tal que la presión exterior se reduce a la mitad, y la temperatura baja a -50°C . ¿Cuál será ahora el volumen del globo?

Solución: a) Calculamos el volumen del globo:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{80 \cdot 8.31 \cdot (20 + 273)}{10^5} = 3.17\text{ m}^3$$

con lo que calculamos el radio como

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} = 0.91\text{ m}$$

b) Volvemos a utilizar la ecuación de estado con $p = 0.5 \cdot 10^5\text{ Pa}$ y $T = -50 + 273 = 223\text{ K}$:

$$V = \frac{nRT}{p} = 4.82\text{ m}^3$$

$$\Rightarrow r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} = 1.05\text{ m}$$

Ejemplo 3.2. *Botella de agua en el Irazú.*

Una persona visita el cráter del volcán Irazú y compra una botella de medio litro de agua en la tienda de regalos. La persona destapa la botella y se toma casi toda el agua; la tapa bien (de forma que el aire no puede entrar ni salir) y la pone en su mochila. Cuando regresa a Cartago, la botella se ha abollado de forma que su volumen se redujo en 10%, debido a la diferencia en la presión atmosférica de los dos lugares (esta es la misma razón por la que las bolsas de papas fritas se inflan o desinflan al ir a la playa desde un lugar elevado como San José). a) ¿Cuál es el volumen de la botella en Cartago? ($1\text{ L} = 1\text{ dm}^3$). b) Si la temperatura en el Irazú es de 10°C y la de Cartago es de $0.992 \cdot 10^5\text{ Pa}$, ¿cuál es la presión atmosférica en el Irazú?

Solución: a) Utilizando el factor de conversión dado, averiguamos que $0.5\text{ L} = 5 \cdot 10^{-4}\text{ m}^3$. El volumen de la botella se redujo en un 10%, lo que significa que $V_C = 0.9V_I = 4.5 \cdot 10^{-4}\text{ m}^3$.

b) Por separado, en el Irazú y en Cartago se cumple la ecuación de estado del gas ideal:

$$p_I V_I = nRT_I$$

$$p_C V_C = nRT_C$$

Observemos que en ambos casos, el número de moles es igual (pues la botella estaba bien cerrada). Si despejamos nR de ambas ecuaciones y las igualamos, obtenemos

$$\frac{p_I V_I}{T_I} = \frac{p_C V_C}{T_C}$$

despejamos de allí la presión en el Irazú y sustituimos los valores numéricos:

$$p_I = \frac{p_C V_C}{T_C} \frac{T_I}{V_I} = 86\,233 \text{ Pa}$$

3.5 Ecuación de estado de Van der Waals (opcional)

Describe de forma más realista un gas, y en circunstancias especiales se reduce a la ecuación del gas ideal.

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

donde a y b son constantes empíricas medidas experimentalmente para cada gas.

3.6 Teoría cinética del gas ideal

Ahora, veamos el enfoque micro para encontrar las propiedades del gas ideal. Consideremos una caja cúbica de largo L llena de N moléculas, alineada con xyz positivos. Una molécula que se mueve sobre el eje x con velocidad v_x colisiona con una pared de forma elástica, y rebota con una velocidad $-v_x$. El momento de la molécula cambia de $+mv_x$ a $-mv_x$, por lo que $\Delta(\text{momentum})_x = -2mv_x$. Después de rebotar, la misma molécula viaja $2L$ antes de rebotar contra la misma pared, lo cual requiere un tiempo $t = 2L/v_x$. Por lo tanto, la fuerza ejercida sobre la pared es

$$F' = \frac{\Delta(\text{momentum})}{\Delta t} = -\frac{2mv_x}{2L/v_x} = -\frac{mv_x^2}{L}$$

Por tercera ley de Newton, la fuerza ejercida sobre la pared por la molécula es $F = -F'$. La fuerza total ejercida sobre la pared es la suma de las fuerzas ejercidas por cada molécula:

$$F = \frac{m}{L}(v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2)$$

El valor promedio de v_x^2 para N moléculas es

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{N}(v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2)$$

Por lo que

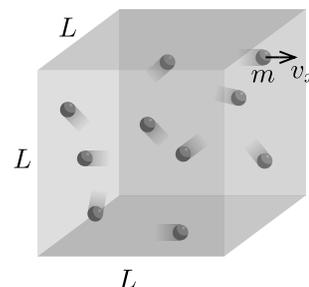
$$F = \frac{Nm}{L}\overline{v_x^2}$$

Ahora bien, como $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, y dado que el movimiento es aleatorio, $v_x \approx v_y \approx v_z$,

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$$

con lo que la fuerza queda

$$F = \frac{N}{3} \left(\frac{m\overline{v^2}}{L} \right)$$



y finalmente encontramos la presión sobre la pared,

$$p = \frac{F}{L^2} = \frac{2N}{3V} \frac{1}{2} \overline{mv^2}$$

Entonces, comparando con $pV = Nk_B T$, tenemos que debe cumplirse que

$$\frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} \overline{mv^2}$$

por lo tanto, $\mathcal{U}[k_B T] = J$, y con esto estamos relacionando una variable *macro*, la temperatura, con una variable *micro*, la velocidad de cada molécula. Entonces, *la temperatura absoluta de un gas ideal es proporcional a su energía cinética molecular*. Por primera vez podemos con toda propiedad interpretar la temperatura como la “agitación térmica de las moléculas”.

En términos de las componentes de la velocidad,

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} \overline{mv^2} \right) = \frac{1}{2} k_B T$$

Esto ilustra un resultado más general llamado *teorema de equipartición de la energía*, que dice que por cada *grado de libertad* (de movimiento) de las moléculas, hay que añadir una energía $\frac{1}{2} k_B T$ a su energía interna. Una molécula monoatómica tiene 3 grados de libertad (traslación en x , y y z); una molécula diatómica tiene 5 grados efectivos de libertad (traslación en los tres ejes, vibración y rotación, pero algunos de ellos se desprecian por resultados de mecánica cuántica)

La energía interna total de n moles de un gas monoatómico ideal es, entonces,

$$E = N \left(\frac{1}{2} \overline{mv^2} \right) = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

o bien, despejando la velocidad $\overline{v^2}$ podemos obtener la *rapidez cuadrática media*:

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Ejemplo 3.3. Moléculas de aire en una habitación.

a) Calcule la cantidad de moléculas de aire que hay en una habitación cúbica de 3 m de lado, a una atmósfera (presión de 10^5 Pa), y con una temperatura de 20°C . b) Suponiendo que la masa molar fuera 16 g/mol, ¿Qué rapidez cuadrática media tendrá cada molécula? c) ¿Cuál es la masa total del gas? d) ¿Cuál es la energía interna del gas?

Solución: a) Aplicamos la ecuación de estado en términos de N , recordando que la temperatura es absoluta y por ende es obligatorio convertirla a kelvin, y que el volumen es el lado de la habitación al cubo:

$$N = \frac{pV}{k_B T} = \frac{10^5 \cdot 3^3}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot (20 + 273)} = 6.68 \cdot 10^{26} \text{ moléculas}$$

b) $v_{rms} = \sqrt{3RT/M} = \sqrt{3(8.31)(273 + 20)/(0.016)} = 676 \text{ m/s}$

c) El número de moles n es

$$n = \frac{PV}{RT} = 1108 \text{ mol}$$

con lo que $m_T = Mn = 0.016 \times 1108 = 17.7 \text{ kg}$

d) $U = \frac{3}{2}nRT = \frac{3}{2}Nk_B T = 4.0 \cdot 10^6 \text{ J}$, es decir, $6.1 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ por molécula.

3.7 Expansión libre y difusión

Si estas moléculas se dejan libres, sin paredes, seguirán en movimiento rectilíneo uniforme sin que nadie las detenga, y dado que llevan velocidades aleatorias, se irán dispersando en el espacio. A eso se llama **expansión libre**, y es la tendencia natural del gas cuando el volumen es muy grande (o no hay contenedor). Si el contenedor es cerrado pero tiene un agujero, algunas moléculas rebotan y otras escapan, ocurriendo el proceso de **difusión** del gas.

3.8 Distribución de velocidades; probabilidades

Usando física estadística, es posible deducir el número de partículas dN en un gas cuyas rapidezces están entre v y $v + dv$:

$$dN = Nf(v)dv$$

con

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/(2k_B T)}$$

La función $f(v)$ se llama *distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann*. $\mathcal{U}[f(v)] = \text{s/m}$.

Las funciones de distribución de probabilidad sirven para calcular cuántas moléculas tienen una determinada propiedad, y sirven solamente si N es muy grande. Por ejemplo, vemos que para diferentes temperaturas, hay diferentes funciones de distribución. Para temperaturas bajas, la función de distribución dice que el número de moléculas con una rapidez baja es muy grande, y que en cambio, si buscamos cuántas moléculas hay con una rapidez alta en ese gas con temperatura baja, el número es casi cero. Curiosamente, sin embargo, la distribución de Maxwell-Boltzmann dice que si el gas tiene mayor temperatura, el número de moléculas con velocidades altas es alto, pero está más distribuido, es decir, que las rapidezces son más diversas en un gas a altas temperaturas.

El promedio es un valor que representa a la distribución, aunque no nos dice nada sobre qué tan distribuidas están las rapidezces. Por definición de probabilidades, el promedio de una propiedad se calcula con la integral de la propiedad multiplicada por la función de distribución:

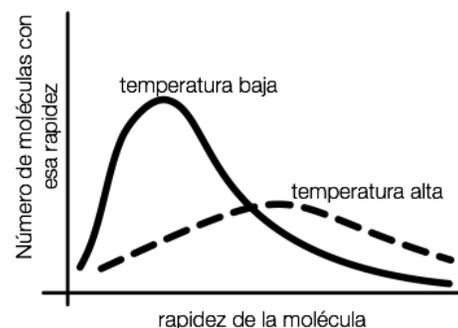
El promedio de la rapidez sería

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

El promedio del cuadrado de la rapidez sería

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \frac{3k_B T}{m} = \frac{3RT}{M}$$

Estas integrales requieren trucos para realizarse; es mejor verlas en tablas de integrales o usar directamente estos resultados.

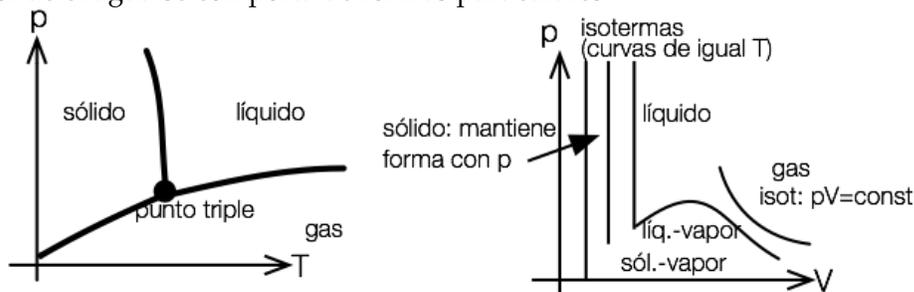


La rapidez más probable no necesariamente coincide con el valor promedio de la rapidez. Podemos encontrarla haciendo $df/dv = 0$, y en la gráfica corresponde al pico de la curva. El resultado es

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

3.9 Fases de la materia

Desde el punto de vista *macro*, las fases de la materia son regiones donde las variables termodinámicas siguen diferentes ecuaciones de estado. Consideremos las variables del gas ideal, p , V y T para el agua. Al graficar p contra V y p contra T obtenemos varias de estas regiones donde el agua se comporta de formas particulares.



Lo importante para nosotros de ahora en adelante es comprender que para una sustancia determinada, *no toda combinación* de p , V y T sigue la ecuación de estado del gas ideal, sino que primero debemos asegurarnos de que para esos valores en realidad tengamos un gas.

3.10 La versión numérica de la ecuación de estado (opcional)

Para los ingenieros, lo mejor es consultar una tabla. Las tablas reemplazan la ecuación de estado de forma numérica, pues tienen los valores de p , V y T ya medidos para cada sustancia en la mayoría de situaciones prácticas. Es decir, por ejemplo,

T ($^{\circ}\text{C}$)	p (Pa)	ρ (kg/m^3)
0.01	0.0061173	999.78
90	0.70117	965.33
115	1.6902	947.13
220	23.178	840.34

sin embargo, por más extensas que sean las tablas, siempre faltan datos. A veces, se puede usar un proceso llamado *interpolación*, que consiste en usar ecuaciones de la recta para obtener datos intermedios.

4 Procesos y ciclos

4.1 Trabajo

Consideremos un gas ideal de cantidad fija de moles n . Podemos hacer un diagrama pV , donde, como sabemos, una curva y una flecha representan un proceso termodinámico. El proceso termodinámico debe ser *cuasiestático* para poder ser representado en el diagrama; eso significa que debe ocurrir tan lento como para poder dibujar una curva en esa gráfica. Además, el proceso debe ser cuasiestático por otro motivo: debe poderse usar la ecuación de estado en cada punto de la gráfica, y para eso se requiere que ocurra tan lento como para que las variables termodinámicas se puedan medir y cumplan en efecto con la ecuación de estado. Un proceso no cuasiestático, por ejemplo, es el de expansión libre, el cual se trata como casi instantáneo y no intercambia energía con el entorno para producirse.

Consideremos un pistón de área transversal A y en él un gas de presión p . El gas se expande y mueve el pistón una distancia dx . Entonces, por la definición de trabajo,

$$dW = Fdx = pAdx = pdV$$

Note que el trabajo es *positivo* cuando el *sistema* lo hace *sobre* el *entorno*. El trabajo total durante un proceso termodinámico $A \rightarrow B$ es

$$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} pdV$$

y entonces $W_{AB} > 0$ si $V_B > V_A$ (expansión).

4.2 Trabajo de varios procesos

En todo proceso termodinámico hay dos ecuaciones que se cumplen siempre de forma simultánea: (1) la ecuación del proceso $p(V)$, y (2) la ecuación de estado $pV = nRT$. La ecuación de estado se cumple en cada punto sin indicar dirección, la del proceso sí indica dirección.

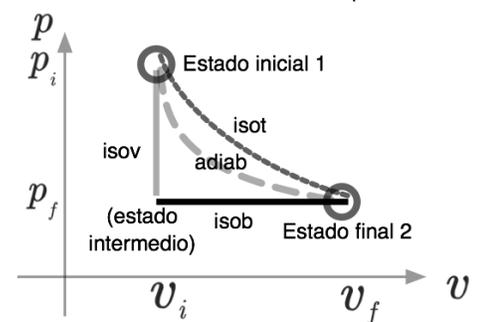
Proceso isovolumétrico o isocórico

Significa que el volumen no cambia durante el proceso. Ecuación del proceso: $p(V) = V : \text{const.}$ Entonces

$$W_{AB}^{\text{isovol}} = \int_A^B pdV = 0 \iff dV = 0$$

puesto que el volumen no cambia.

Procesos termodinámicos especiales



Proceso isobárico

Significa que la presión no cambia durante el proceso. Ecuación del proceso: $p(V) = p : \text{const.}$ Entonces

$$W_{AB}^{\text{isobar}} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = p(V_B - V_A)$$

Proceso isotérmico

Significa que la temperatura no cambia durante el proceso. Ecuación del proceso: $p(V) = \text{const}/V$ o bien $pV = \text{const.}$ Ecuación de estado: $pV = nRT$. Combinándolas, $p(V) = nRT/V$, puesto que nRT es constante porque T es constante.

$$W_{AB}^{\text{isoterm}} = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

Proceso arbitrario

Si tenemos un proceso arbitrario, por ejemplo, una recta, tendríamos la ecuación del proceso: $p(V) = aV + b$, y el trabajo:

$$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} (aV + b) dV = a \frac{V^2}{2} + bV \Big|_{V_A}^{V_B} = a \frac{V_B^2}{2} + bV_B - a \frac{V_A^2}{2} - bV_A$$

Para averiguar la temperatura en A y en B nada más debemos usar la ecuación de estado:

$$T_A = \frac{aV_A^2 + bV_A}{nR}; \quad T_B = \frac{aV_B^2 + bV_B}{nR}$$

4.3 Calor

Ya hemos dicho que el calor depende del proceso termodinámico. Vamos a expresar el calor para elevar temperatura de un gas en términos de la cantidad de moles

$$Q = nC\Delta T$$

recordando que C , la *capacidad calorífica*, depende del proceso y la sustancia. $U[C] = \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ Usualmente conocemos C_v y C_p , la capacidad calorífica del gas a volumen constante y a presión constante, respectivamente.

Seguimos usando nuestra convención de que $Q > 0$ *entra* al sistema y si $Q < 0$, el calor *sale* del sistema.

Calor de un proceso isovolumétrico. $Q = nC_v\Delta T$. *Calor de un proceso isobárico.* $Q = nC_p\Delta T$.

En otros procesos, habría que medir el C_a para el proceso a arbitrario, sin embargo, no hace falta, si usamos la primera ley de la termodinámica, que ahora veremos.

4.4 Primera ley de la Termodinámica

Seguramente usted la ha escuchado desde pequeño: “la energía se conserva”. En particular, la energía interna del sistema (la que “posee”

la materia de la que se compone el sistema), debe ser igual al calor menos el trabajo:

$$dU = dQ - dW$$

o bien

$$\Delta U = Q - W$$

que significa "lo que no sale (entra) como calor o trabajo, es energía que posee el sistema (interna)".

Nosotros ya conocemos la energía interna de un gas ideal. Si es monoatómico ideal, es $U = \frac{3}{2}nRT$, por lo que $\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$.

4.5 Primera ley aplicada a varios procesos

Proceso isovolumétrico

Como ya sabemos, $W = 0$ puesto que $dV = 0$ porque $V = \text{const}$, por lo que

$$\Delta U = Q$$

pero $Q = nC_V\Delta T$, por lo que para un proceso isovolumétrico $\Delta U = nC_V\Delta T$. Volveremos a este resultado más adelante.

Proceso isobárico

Como ya sabemos, $W = p\Delta V$, por lo que

$$\Delta U = Q - W = nC_p\Delta T - p\Delta V$$

Volveremos a este resultado más adelante.

Proceso isotérmico

Como ya sabemos, $W = nRT \ln(V_B/V_A)$. Pero también sabemos que ΔT es cero, por lo que la energía interna no cambia. Entonces $\Delta U = 0$ y queda

$$0 = Q - W \implies Q = W$$

Entonces, este es el calor para este proceso, $Q = nRT \ln(V_B/V_A)$. Más adelante en el curso impondremos restricciones a esta ecuación.

Proceso adiabático

Significa que las paredes del sistema son adiabáticas y no puede intercambiarse energía. Por lo tanto, $Q = 0$.

$$\Delta U = -W$$

Volveremos a este resultado más adelante.

4.6 Energía interna del gas ideal

El resultado para el proceso isovolumétrico no es específico, es más general. La energía interna es una **función de estado**, eso significa que solo cambia con la temperatura, no con las otras variables termodinámicas, y es *independiente del proceso*. Una razón cualitativa para ver esto

es que pudimos obtener la energía interna puramente con física estadística, y nos dio, para el caso de un gas ideal monoatómico,

$$U = \frac{3}{2}nRT \implies \Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$$

Como ΔU es independiente del proceso, podemos compararla con el resultado para el proceso isovolumétrico, y debe dar exactamente lo mismo:

$$\Delta U = nC_V\Delta T$$

con lo que C_V para un gas monoatómico ideal debe ser

$$C_V = \frac{3}{2}R$$

4.7 Capacidades caloríficas

Entonces, para un gas monoatómico ideal ya tenemos C_V . Resulta que como dijimos, el cambio de energía interna es independiente del proceso termodinámico, por lo que *no importa el proceso, ΔU siempre lleva C_V* . Incluso nuestro proceso isobárico de forma infinitesimal:

$$dU = dQ - dW$$

donde $dU = nC_VdT$, $dQ = nC_pdT$ y $dW = pdV$:

$$nC_VdT = nC_pdT - pdV$$

ahora, usando la ecuación de estado, dado que p no cambia y entonces $dp = 0$, tenemos que $dW = pdV = nRdT$.

Con esto,

$$\begin{aligned} nC_VdT &= nC_pdT - nRdT \\ \implies nC_pdT &= nC_VdT + nRdT \\ \iff C_p &= C_V + R \end{aligned}$$

esta última ecuación es la relación entre capacidades caloríficas para el gas ideal.

El **cociente de capacidades caloríficas** se define como

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

4.8 Trabajo de un proceso adiabático

Ecuación del proceso: $pV^\gamma = \text{const}$. Podemos usar esta ecuación para hallar el trabajo, integrando, en términos de dos puntos p_1, V_1 y p_2, V_2 , o bien, podemos usar el hecho de que $\Delta U = W$ para calcular

$$W = nC_V(T_1 - T_2)$$

o bien, sustituyendo $pV = nRT$,

$$W = \frac{C_V}{R}(p_1V_1 - p_2V_2)$$

Ahora, como

$$\frac{R}{C_V} = \frac{C_p - C_V}{C_V} = \frac{C_p}{C_V} - 1 = \gamma - 1$$

entonces

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

Ahora bien, también podemos obtener otra relación interesante con el gas ideal y la ecuación del proceso:

$$pV^\gamma = \text{const} \implies \frac{nRT}{V} V^\gamma = \text{const} \implies TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

lo que implica que, para dos puntos que se encuentran en una curva adiabática,

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

y también

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

En realidad, la ecuación del proceso la obtenemos de la primera ley de la termodinámica en forma diferencial

$$\begin{aligned} nC_V dT = -pdV &\implies nC_V dT = -\frac{nRT}{V} dV \implies \frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0 \\ &\implies \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} \end{aligned}$$

integrando,

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{const}$$

$$\ln T + \ln V^{\gamma-1} = \text{const}$$

$$\ln(TV^{\gamma-1}) = \text{const}$$

lo que implica que $TV^{\gamma-1} = \text{const}$. Lo que nos importa más a nosotros, sin embargo, es el mecanismo que ocurre *después*, ya sabiendo la ecuación de estado y del proceso.

4.9 Ciclo de procesos

En un ciclo, hay que seguir cada proceso que forma el ciclo y aplicar la primera ley de la termodinámica, calculando el calor, el trabajo y la energía interna. Sin embargo, para un ciclo completo, como volvemos al mismo estado donde empezamos,

$$\Delta U_{\text{todo el ciclo}} = 0$$

Ejemplo 4.1. Ciclo.

Para el ciclo de la fig. 4.1, calcule el trabajo, calor y cambio de energía interna para cada proceso, si $T_A = T_B$ y se trata de 0.1 moles de un gas ideal monoatómico.

Solución: Primero, calculamos todas las variables termodinámicas en cada punto del ciclo. Para el proceso AB (isotérmico), la ecuación del proceso implica $P_A V_A = P_B V_B$.

$$V_A = \frac{P_B V_B}{P_A} = 0.0015 \text{ m}^3$$

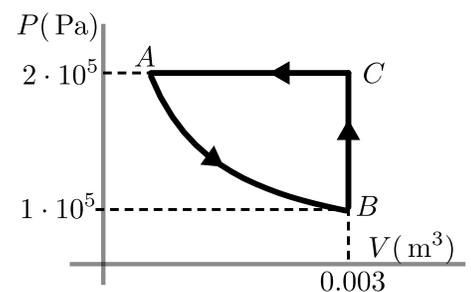


Figura 4.1: Ciclo

En cada punto,

$$T = \frac{PV}{nR} \implies T_A = T_B = 361 \text{ K}; T_C = 722 \text{ K}$$

Para el proceso AB:

$$W_{AB} = nRT_A \ln(V_B/V_A) = 208 \text{ J}$$

$$Q_{AB} = W_{AB}$$

$$\Delta U_{AB} = 0$$

Proceso BC:

$$W_{BC} = 0$$

$$Q_{BC} = \frac{3}{2}nR(T_C - T_B) = 450 \text{ J}$$

$$\Delta U_{BC} = 450 \text{ J}$$

Proceso CA:

$$W_{CA} = P_A(V_A - V_C) = -300 \text{ J}$$

$$Q_{CA} = \frac{5}{2}nR(T_A - T_C) = -750 \text{ J}$$

$$\Delta U_{CA} = -450 \text{ J}$$

Ejemplo 4.2. *Ciclo con proceso arbitrario.*

Un mol de un gas monoatómico ideal encerrado en un pistón se expande hasta quintuplicar su volumen inicial de 0.01 m^3 mediante un proceso de ecuación $P(V) = (5 \cdot 10^5 \text{ Pa/m}^3)V + (9.5 \cdot 10^4 \text{ Pa})$. Luego se enfría isocóricamente hasta quedar en su presión inicial, y por último, se comprime manteniendo esa presión inicial constante, hasta su volumen inicial.

Calcule el trabajo, calor y cambio de energía interna para cada proceso del ciclo.

Solución: Primero, calculamos con la ecuación del proceso arbitrario la presión y el volumen en cada punto del ciclo. Llamamos *a* al estado inicial, *b* al segundo estado según la descripción del enunciado, y *c* al tercer estado según el enunciado. Todas las unidades que usaremos están el sistema internacional.

$$V_a = 0.01; \quad V_c = V_b = 0.05$$

$$P_a = P_c = P(0.01) = 1 \cdot 10^5; \quad P_b = P(0.05) = 1.2 \cdot 10^5$$

Encontramos las temperaturas en cada estado con la ecuación de estado del gas ideal:

$$T_a = \frac{P_a V_a}{nR} = 120$$

$$T_b = \frac{P_b V_b}{nR} = 722$$

$$T_c = \frac{P_c V_c}{nR} = 601$$

Para el proceso arbitrario (ab):

$$W = \int_{V_a}^{V_b} P(V)dV = \int_{0.01}^{0.05} (5 \cdot 10^5 \cdot V + 9.5 \cdot 10^4) dV = 5 \cdot 10^5 \frac{V^2}{2} + 9.5 \cdot 10^4 \cdot V \Big|_{0.01}^{0.05}$$

$$\implies W = 4400$$

También puede llegarse a este resultado sacando el área bajo la curva (área de un rectángulo más el área de un triángulo).

$$\Delta U = nC_v(T_b - T_a) = 7503.93$$

por lo tanto, el calor será (es la única forma de encontrarlo):

$$\Delta U = Q - W \implies Q = \Delta U + W = 11\,903.93$$

Para el proceso isocórico (bc):

$$W = 0$$

$$\Delta U = Q = nC_v(T_c - T_b) = -1508.27$$

Para el proceso isobárico (ca):

$$W = P_a(V_a - V_c) = -4000$$

$$\Delta U = nC_v(T_a - T_c) = -5995.67$$

$$Q = nC_p(T_a - T_c) = -9992.78$$

5 Segunda ley de la termodinámica

5.1 Máquina térmica

Los ciclos forman máquinas térmicas. Hay calor que entra al sistema, trabajo mecánico realizado y calor que sale del sistema. Definimos la **eficiencia** de una máquina térmica como

$$e = \frac{W}{Q_H}$$

es decir, “lo que obtengo entre lo que doy”.

En un proceso cíclico, como sabemos,

$$\Delta U = 0 = Q - W$$

separamos el calor en dos partes: el calor que entra al sistema (Q positivo = Q_H) y el calor que sale del sistema (Q negativo = Q_L):

$$|W| = |Q_H| - |Q_L|$$

con lo que la eficiencia queda

$$e = \frac{|Q_H| - |Q_L|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|}$$

5.2 Refrigerador

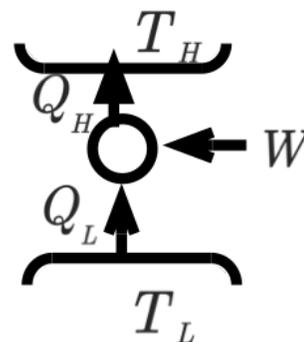
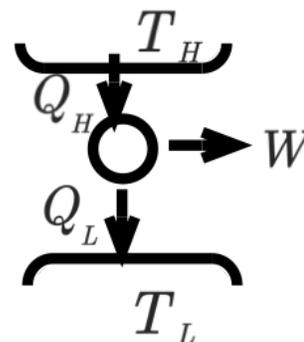
Un refrigerador es sencillamente una máquina térmica que funciona al revés. Doy trabajo (electricidad, por ejemplo) para sacar calor desde la fuente a baja temperatura hasta la fuente térmica a alta temperatura. La eficiencia de un refrigerador o coeficiente de rendimiento COP se calcula como

$$COP = \frac{Q_H}{W}$$

es decir, “lo que obtengo entre lo que doy”.

5.3 Procesos reversibles e irreversibles

Si se quiebra un vaso, no podemos esperar que espontáneamente se vuelva a juntar. Si una bola cae y choca inelásticamente con el suelo, libera calor. No esperamos que ese calor espontáneamente se transfiera a la bola y esta se levante. Estos son *procesos irreversibles*. Todo proceso de la naturaleza es irreversible. Sin embargo, para realizar cálculos, consideramos que los procesos termodinámicos ocurren tan lento y con



las condiciones adecuadas tales que el proceso sea *reversible*. Un ejemplo de un proceso que naturalmente es casi reversible es la congelación y descongelación del agua. Si uno atraviesa un bloque de hielo con un alambre, éste no se parte. Otro sería bajar lentamente la bola con un mecate, de forma que ceda la mínima cantidad de energía al ambiente como sea posible.

5.4 Entropía

Es una cantidad que denota la “energía no disponible” por unidad de temperatura. En cada ciclo hay energía que ya no puede volver a utilizarse.

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$$

La entropía es una función de estado, por lo que en un ciclo reversible completo,

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

El círculo en la integral significa “un ciclo completo”. La entropía de un ciclo completo puede ser mayor que cero, si éste no es reversible.

Un **ciclo de Carnot** tiene la mayor eficiencia posible, y eso ocurre porque su entropía es cero en todo el ciclo. El ciclo de Carnot está compuesto por dos adiabatas y dos isotermas. Entonces

$$\frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L} = 0$$

con lo que, para un ciclo de Carnot, la eficiencia es

$$e = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

y esa es la máxima eficiencia posible para cualquier ciclo.

Para tener una idea de por qué el ciclo de Carnot es el de máxima eficiencia, solo hay que ver la transformación de sus componentes a un diagrama de temperatura-entropía, en donde se ve como un rectángulo (fig. 5.2). En esa figura también se ve que un proceso adiabático es “isentrópico” (a entropía constante), pues $dQ = 0 \implies dS = 0 \implies S = \text{const.}$

Ejemplo 5.1. Ciclo diésel.

Un motor Diesel somete a 0.1 moles de gas monoatómico a los procesos termodinámicos de la figura, y se miden algunas variables que se muestran también en la figura. Los procesos $a \rightarrow b$ y $c \rightarrow d$ son adiabáticos. Considere que $T_0 = 340 \text{ K}$, $V_0 = 0.001 \text{ m}^3$, $P_0 = 100 \text{ kPa}$.

a) Encuentre el trabajo y el cambio de energía interna en los procesos $b \rightarrow c$ y $c \rightarrow d$.

b) Calcule la eficiencia teórica del motor, y compárela utilizando porcentajes con la máxima eficiencia de una máquina de Carnot en las mismas circunstancias.

Solución: Primero vamos a encontrar todas las variables termodinámicas en cada uno de los puntos a , b , c y d , para facilitar los procesos de cálculo después. De ahora en adelante, vamos a usar solo unidades del sistema internacional.

Punto a. $V_a = 2V_0 = 0.002$, $P_a = P_0 = 100\,000$, $T_a = 2P_0V_0/(nR) =$

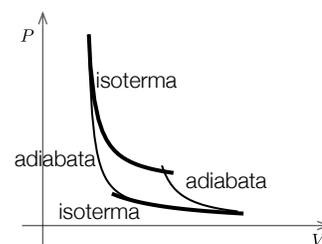


Figura 5.1: Ciclo de Carnot (PV)

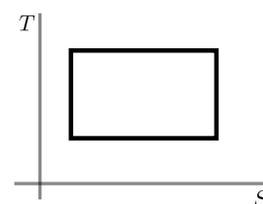
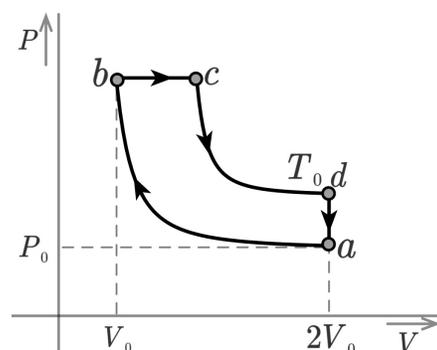


Figura 5.2: Esquema T-S de un ciclo de Carnot



240.67.

$$\text{Punto b. } V_b = V_0 = 0.001, P_b = \frac{P_a V_a^\gamma}{V_b^\gamma} = \frac{2^\gamma P_0 V_0^\gamma}{V_0^\gamma} 2^\gamma P_0 = 317\,480,$$

$$T_b = \frac{2^\gamma P_0 V_0}{nR} = 382.$$

$$\text{Punto d. } V_d = 2V_0, P_d = \frac{nRT_0}{2V_0} = 141\,270, T_d = T_0 = 340.$$

$$\text{Punto c. } P_c = P_b = 317\,480, V_c = \left[\frac{P_d V_d^\gamma}{P_c} \right]^{1/\gamma} = 0.0012, T_c = \frac{P_c V_c}{nR} =$$

470

Proceso $b \rightarrow c$. Trabajo:

$$W_{b \rightarrow c} = P_b(V_c - V_b) = 73.13 \text{ J}$$

Cambio de energía interna ($C_v = 3R/2$):

$$\Delta U_{b \rightarrow c} = nC_v(T_c - T_b) = 109.7 \text{ J}$$

Proceso $c \rightarrow d$. Trabajo:

$$W_{c \rightarrow d} = \frac{1}{1 - \gamma}(P_d V_d - P_c V_c) = 162.10 \text{ J}$$

Cambio de energía interna:

$$\Delta U_{c \rightarrow d} = nC_v(T_d - T_c) = -162.10 \text{ J}$$

Eficiencia Los únicos procesos que contribuyen son $b \rightarrow c$ y $d \rightarrow a$, puesto que $a \rightarrow b$ y $c \rightarrow d$ son adiabáticos y $Q = 0$.

$$Q_{b \rightarrow c} = nC_p(T_c - T_b) = 182.83 \text{ J}$$

$$Q_{d \rightarrow a} = nC_v(T_a - T_d) = -123.81 \text{ J}$$

Identificamos $|Q_H| = 182.83 \text{ J}$, y $|Q_L| = 123.81 \text{ J}$, con lo que

$$e = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|} = 0.32$$

o bien, 32%. Ahora bien, las temperaturas mayor y menor en el ciclo deben estar en los puntos c y a , respectivamente, puesto que las adiabatas van más rápidamente hacia cero que las isothermas. Con esto, $T_H = T_c = 470 \text{ K}$ y $T_L = T_a = 240.67 \text{ K}$, con lo que la eficiencia de la máquina de Carnot es

$$e_C = 1 - \frac{T_L}{T_H} = 0.49$$

o 49%. Esta es la eficiencia máxima de una máquina de Carnot que trabaje entre reservorios a esas temperaturas. Comparando las dos eficiencias,

$$n = \frac{e}{e_C} = 0.65$$

concluimos que el ciclo de Carnot equivalente es un 65% más eficiente que el ciclo Diesel. Ahora, una observación sobre el aspecto

práctico: el ciclo de Diesel contiene procesos cuasiestáticos pero no reversibles (a diferencia de los cuasiestáticos reversibles del ciclo de Carnot), por lo que construir un motor que obedezca al 100 % las curvas del ciclo de Diesel no es posible, por lo que la eficiencia real de este motor será aún menor.

5.5 Segunda ley de la Termodinámica

Hay varias formas de formularla: **Enunciado de Kelvin:** “Es imposible construir una máquina térmica que convierta todo el calor en trabajo.” Eso significa que Q_L no puede ser cero para una máquina térmica. No hay máquina perfecta, no existe una eficiencia del 100 %. **Enunciado de Clausius:** “Es imposible construir un refrigerador que solamente lleve energía desde la fuente a baja temperatura hasta la fuente a alta temperatura sin suministrarle trabajo”. El calor se transmite desde la temperatura alta hasta la temperatura baja de forma natural (ecuación de conducción del calor). Si queremos hacerlo al revés, debemos suministrar trabajo. **Enunciado con entropía:** “La entropía del universo solamente puede aumentar o permanecer constante, nunca disminuir”.

5.6 Cálculo del cambio de entropía

Aunque tengamos procesos irreversibles en la vida diaria, debido a que la entropía es una función de estado, podemos calcular el cambio de entropía con cualquier proceso que una los dos estados. Por lo tanto, podemos calcular el cambio de entropía de un sistema bajo un proceso irreversible con un proceso reversible equivalente que una ambos estados.

Ejemplo 5.2. *Cambio de entropía al hervir agua.*

¿Cuál es el cambio de entropía al calentar 1 kg de agua de 0 a 100 °C?

Solución:

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \int_{273}^{373} \frac{mcdT}{T} = mc \ln(373/273) = 1.3 \text{ kJ/K}$$

Ejemplo 5.3. *Cambio de entropía en expansión libre.*

n moles de un gas se expanden libremente desde V_1 a V_2 . Calcule el cambio de entropía.

Solución: El proceso es irreversible, pero podemos sustituirlo por un proceso reversible isotérmico, dado que en la expansión libre no cambia la temperatura del gas puesto que no cambia la energía cinética de las moléculas (solo se quita una barrera)

$$Q = W = nRT \ln(V_2/V_1)$$

con lo que (T constante)

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int dQ = \frac{nRT}{T} \ln(V_2/V_1)$$

$$\implies \Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

5.7 Mirada microscópica de la entropía (opcional)

Entropía es energía no disponible para hacer trabajo. Nunca tuvimos que recurrir a la definición de “desorden de las moléculas” que se usa habitualmente, porque hemos visto la entropía de forma *macro*, con termodinámica.

Lancemos una moneda 2 veces. Las posibles combinaciones de resultados son (O: cara; +: cruz):

O	O
O	+
+	O
+	+

A cada resultado se le llama *microestado*. Los dos resultados del medio son en realidad el mismo resultado (1 cara y 1 cruz). Cuando agrupamos los estados indistinguibles obtenemos los *macroestados*. El macroestado 1O1+ tiene una probabilidad de aparecer de $1/2$, mientras que el macroestado 2O tiene una probabilidad de $1/4$ de aparecer.

Si lanzamos la moneda 50 veces, el macroestado 50+ (“ordenado”) tiene remotas probabilidades de aparecer, mientras que el estado 30O20+ (“desordenado”) tiene más probabilidades de aparecer. En física estadística, la entropía de un sistema de N partículas para un macroestado dado que consiste de Ω microestados es

$$S = Nk_B \ln \Omega$$

No haremos cálculos con esta ecuación. Todo lo que nos interesa ver es que la entropía aumenta con la cantidad de microestados accesibles a un sistema. Si mezclamos dos gases, por ejemplo, la cantidad de microestados que corresponden al gas mezclado (equivalencia en las monedas: macroestado 1O1+) es muchísimo mayor que la cantidad de microestados que corresponden al gas sin mezclar (equivalencia en las monedas: 2+ ó 2O). La entropía de dos gases sin mezclar es menor a la de los gases mezclados, por lo que si ambos gases se dejan libres para mezclarse, su entropía aumenta (segunda ley de la termodinámica) y el estado final más probable es que permanezcan mezclados, y no que espontáneamente se separen.