



COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE LA MATERIA:

Termodinámica

Víctor Julio García | Carmen Omaira Márquez | Celso Guillermo Recalde



GCPI/Unach



COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE LA MATERIA:

Termodinámica



GCPI/Unach



COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE LA MATERIA:

Termodinámica

Filiación Autores:

Víctor Julio García
Universidad Nacional de Chimborazo
vgarcia@unach.edu.ec

Carmen Omaira Márquez
Universidad Nacional de Chimborazo
cmarquez@unach.edu.ec

Celso Recalde Moreno
Escuela Superior Politécnica de Chimborazo
crecalde672000@yahoo.com



GCPI/Unach

RESUMEN

La termodinámica comprende el estudio de la temperatura, energía, trabajo, entropía y conceptos macroscópicos relacionados con estos entre sí. En esta obra, se discuten maneras de pensar acerca de los sistemas macroscópicos e introduciremos los conceptos básicos de la termodinámica. Debido a que, el modo de pensar es diferente al usual, respecto a los sistemas microscópicos, a muchos estudiantes de Termodinámica, se les dificulta aplicar los principios abstractos de la Termodinámica en problemas concretos. De hecho, la transcendencia del tema se debe a su simplicidad, que se manifiesta, cuando percibimos que pocas teorías avanzan sistemáticamente, hasta convertirse en un método riguroso para describir el comportamiento de la materia en una manera que está desprovista de teorías que son independientes del tiempo.

El propósito es coadyuvar el desarrollo de un proceso de enseñanza, a través de la conceptualización de un amplio rango de ideas y conceptos de la termodinámica. Se espera que los estudiantes de las carreras de ingeniería y los lectores en general logren un entendimiento más preciso y profundo, de los conceptos e ideas fundamentales de la termodinámica.

Para lograr el objetivo anterior, la obra está dividida en 9 capítulos. En el capítulo I se contextualiza como una de las teorías de la física más robustas. Se desarrollan las ideas fundamentales para un manejo operacional y funcional de la termodinámica. Luego en los capítulos II, III, IV y V se desarrollan la Ley Cero, primera, segunda y tercera Ley de la Termodinámica, como principios fundamentales de la naturaleza. En los capítulos VI, VII, VIII, se desarrollan aplicaciones de la termodinámica. Finalmente en el capítulo IX, se introduce la idea de exergía.

En los capítulos se discuten ideas y experimentos fundamentales que conducen a una mejor comprensión de los conceptos e ideas. Se desarrollan y presentan en un escenario de aprendizaje que permite

contrastar, clarificar y valorar el nivel de conceptualización. El propósito fundamental, es que los lectores logren un entendimiento más preciso y profundo de la temperatura, energía, trabajo, entropía y conceptos macroscópicos relacionados con estos.

Tabla de contenidos

Índice de figuras.....	11
Índice de tablas	13
Introducción	14

CAPÍTULO I

CONCEPTOS FUNDAMENTALES DE LA TERMODINÁMICA

1. Conceptos fundamentales	18
2. Sistema termodinámico	18
3. Variables termodinámicas.....	20
4. Propiedades físicas intensivas y extensivas	20
5. Temperatura	21

CAPÍTULO II

LEY CERO DE LA TERMODINÁMICA

1. Ley Cero de la Termodinámica.....	24
2. Estado termodinámico	28
3. Equilibrio termodinámico	28
4. La presión como función de estado.....	32
5. Procesos termodinámicos.....	38
6. Diferenciales exactos e inexactos	41
7. Trabajo	42
8. Energía térmica.....	48
9. Energía interna	49

CAPÍTULO III

PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

1. Primera Ley de la Termodinámica	52
2. La energía como función de estado.....	58
3. La entalpía.....	59
4. Relación general entre C_p y C_v	62

5	Procesos adiabáticos	64
6	El ciclo de Carnot y la entropía.....	69

CAPÍTULO IV

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

1.	Segunda Ley de la Termodinámica	76
2.	La temperatura Termodinámica	80
3.	La segunda Ley y motores térmicos.....	83
4.	Cambios de entropía	89
5.	Cambios de entropía debidos al contacto térmico.....	92
6.	Proceso adiabático casi-estático	95
7.	Trabajo máximo	95
8.	¿Son todas las formas de energía equivalentes?	96
9.	Equivalencia entre la temperatura Termodinámica y temperatura basada en una escala que usa el gas ideal	97
10.	La presión Termodinámica	99
11.	Entropía de un gas ideal.....	100

CAPÍTULO V

TERCERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

1.	Tercera Ley de la Termodinámica	104
2.	Potenciales termodinámicos.....	106
3.	Entropía como un potencial termodinámico.....	107
4.	Entalpía como potencial termodinámico	109
5.	Energía libre.....	110
6.	Potencial de Gibbs.....	113
7.	Potencial de Landau.....	115

CAPÍTULO VI

TERMODINÁMICA DE UN SISTEMA FLUIDO

1.	Termodinámica de un sistema fluido.....	118
2.	Relaciones de Maxwell para un sistema fluido.....	118

3.	Funciones respuesta para sistema fluido	119
----	---	-----

CAPÍTULO VII

TERMODINÁMICA DE UN SISTEMA MAGNÉTICO

1.	Termodinámica de un sistema magnético.....	122
2.	Relaciones de Maxwell para un sistema magnético	123
3.	Funciones respuesta para un sistema magnético.....	124

CAPÍTULO VIII

OTRAS APLICACIONES DE LA TERMODINÁMICA

1.	Capacidades térmicas de los materiales	128
2.	Paradoja de Gibbs.....	129
3.	Radiación.....	130
4.	Paramagnetismo	131

CAPÍTULO IX

ENERGÍA

1.	Trabajo que se puede aprovechar – disponibilidad – exergía.....	134
----	--	-----

Vocabulario.....	147
------------------	-----

Notación.....	148
---------------	-----

Apéndice: La matemática de la Termodinámica	148
---	-----

Problemas	152
-----------------	-----

Referencias.....	164
------------------	-----

Índice de figuras

Figura 1. Representación esquemática de un sistema termodinámico.....	18
Figura 2. Representación gráfica de la Ley de Boyle.....	34
Figura 3. Representación gráfica de Ley de Gay -Lussac.....	35
Figura 4. Representación esquemática de la ecuación de estado de un gas ideal en términos de la presión.	36
Figura 5. Ejemplo de trabajo realizado sobre un fluido, dentro de un cilindro que posee un pistón.	40
Figura 6. Trabajo realizado sobre un bloque en un plano inclinado sin fricción.	46
Figura 7. Representación de un proceso cíclico simple.....	47
Figura 8. Un diagrama PV para un proceso adiabático y un proceso isotérmico.	66
Figura 9. El ciclo de Carnot y sus cuatro pasos.	72
Figura 10. Un proceso cíclico reversible en un diagrama XY	

donde X e Y forman un par conjugado de variables termodinámicas.73

Figura 11. Máquina de movimiento perpetuo de segunda clase.77

Figura 12. Diagrama esquemático de la transferencia de energía en un motor de calor ideal.86

Figura 13. Ciclo de un motor de combustión hipotético.....88

Figura 14. La expansión libre de un gas ideal aislado.90

Figura 15. Esquema del calentador solar de agua.....138

Figura 16. Corte transversal del tubo al vacío del calentador solar.....42

Figura 17. El cambio en energía interna puede hacerse arbitrariamente pequeño haciendo que el estado inicial (1) y el final (2) se encuentren lo más cerca posible. Pero el trabajo total realizado, el cual es el área de la superficie cuyo perímetro es la curva que se encuentra casi-cerrada, no es muy pequeño. Adaptado de Bohren y Albrecht (1998).....151

Figura 18. Ilustración de varios procesos termodinámicos discutidos en el problema 43.157

Figura 19. Transferencia de energía en un refrigerador
idealizado.....160

Figura 20. Ciclo estándar de Otto.....161

Índice de tablas

Tabla 1. Ejemplos de pares de propiedades conjugadas en
diferentes sistemas termodinámicos.21

Tabla 2. Puntos de referencia en la escala de temperatura basada
en un gas ideal.26

Tabla 3. Valor de la constante de los gases cuando se expresa en
diferentes unidades.....37

Tabla 4. Potenciales termodinámicos para un sistema
simple PVT donde el número de partículas
constante.....116

Introducción

Durante el siglo XIX se llamó Termodinámica a la parte de la física que estudia el comportamiento térmico de la materia a escala macroscópico y abarca temas como: temperatura, energía, trabajo mecánico¹, entropía, entre otros. Los conceptos e ideas de la termodinámica en la actualidad son de gran relevancia en el hacer ciencia, ingeniería y en el desarrollo de tecnologías.

La termodinámica se ocupa principalmente de la conversión de la energía térmica en trabajo y viceversa. En este texto se desarrolla la equivalencia de la energía y el trabajo mecánico, así como el principio de conservación de la energía. La termodinámica se ocupa de las propiedades térmicas de la materia como un todo, determinando la relación entre las variables termodinámicas² que caracterizan el estado del sistema. Para obtener las diferentes relaciones entre las variables termodinámicas del sistema, se ignora la estructura interna de la materia y se trabaja a nivel macroscópico. Así, los átomos y las moléculas en la materia y su comportamiento con la temperatura no se consideran.

Los conceptos básicos de la termodinámica se desarrollan en el contexto de un sistema macroscópico. Se generalizan observaciones experimentales en cuatro leyes, conocidas como: ley cero, primera ley, segunda ley y tercera ley de la termodinámica. Cada una de estas leyes se ha postulado tomando como idea central la temperatura, energía, entropía y el postulado de Nernst. Estas leyes son impresionantemente simples, pero ¿qué es temperatura?, ¿qué es energía?, ¿cómo la noción de energía usada en otras disciplinas se aplica en termodinámica? y, finalmente ¿el lector puede definir qué es energía? Las ideas abstractas de energía y entropía no son fácilmente conceptualizadas ni entendidas. Sin embargo, en la

1 Transformación en el estado de movimiento de un cuerpo.

2 Las variables termodinámicas son constructos físicos descubiertos experimentalmente que tienen propiedades encapsuladas en ecuaciones que permiten el análisis del estado de los sistemas.

medida que se maneje y aplique estos conceptos en una diversidad de contextos, gradualmente se comprenderán.

Es común que inicialmente se encuentren dificultades para aplicar los principios abstractos de la termodinámica a problemas concretos. Sin embargo, es importante recordar la apreciación de Einstein:

La termodinámica es una teoría que impresiona por la gran simplicidad de sus premisas, las diferentes clases de cosas con la que está relacionada, y la gran extensión de sus áreas de aplicabilidad. De aquí, la profunda impresión que la termodinámica clásica ha hecho en mí. Es la única teoría física de contenido universal, la cual estoy convencido que nunca será descartada dentro del contexto de aplicabilidad de sus conceptos básicos.

CAPÍTULO I

CONCEPTOS FUNDAMENTALES DE LA TERMODINÁMICA

1. Conceptos fundamentales

En este capítulo se analizan algunos conceptos básicos para la comprensión de la termodinámica. Estos conceptos incluyen un sistema termodinámico y su entorno, la necesidad de utilizar variables termodinámicas específicas para describir un sistema termodinámico y, lo más importante, el equilibrio termodinámico y sus consecuencias en diferentes situaciones físicas.

2. Sistema termodinámico

El primer paso, cuando se desea usar el cuerpo teórico de la termodinámica, se debe seleccionar la parte de interés del universo que se desea estudiar. Esta parte del universo se llama sistema termodinámico (figura 1). En este contexto cualquier objeto macroscópico podría considerarse como un sistema termodinámico.

El sistema macroscópico, es un sistema compuesto de átomos o moléculas de orden del número de Avogadro ($N_A=6,022 \times 10^{23}$). Ejemplos de sistema termodinámico son: cable bajo tensión, película líquida, gas en un cilindro, un número de fotones o de fonones, material sólido, material magnético, dieléctricos, la atmósfera, una persona, una célula, entre otros.

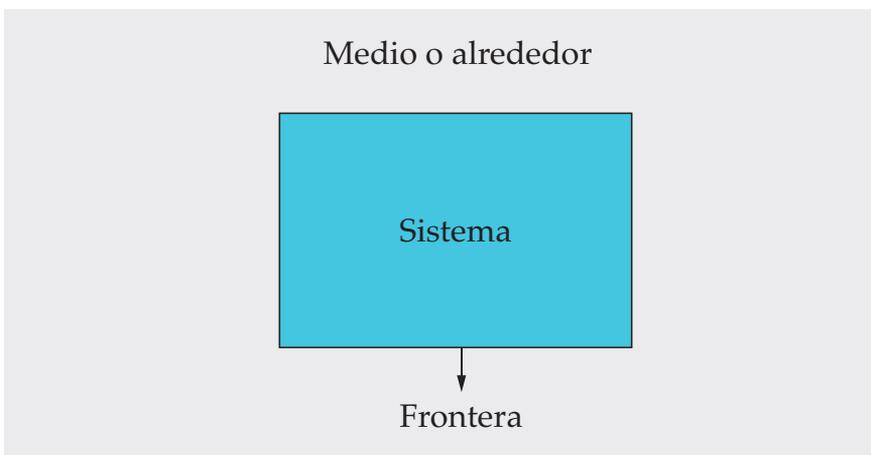


Figura 1. Representación esquemática de un sistema termodinámico.

El sistema termodinámico, está delimitado por una superficie cerrada llamada frontera. La frontera, puede ser real o imaginaria y puede o no tener forma y volumen definido. El sistema puede ser tan obvio como un bloque de hierro, agua en un contenedor o el gas en un globo. Se puede considerar como sistema, lo que existe dentro de un volumen definido por una frontera imaginaria dentro de un líquido fluyendo.

La parte del universo que rodea al sistema o las áreas adyacentes al sistema, se les llama ambiente, entorno o alrededores (figura 1). Usualmente, se considera al ambiente o alrededores, como la parte del universo afectada por un cambio en el sistema. Por ejemplo, si un cubo de hielo se coloca dentro de un vaso con agua, podemos considerar al cubo como el sistema y al agua dentro del vaso como el ambiente. En este caso, podemos ignorar las interacciones del cubo de hielo con el aire en la habitación donde se encuentra el vaso y la interacción del vaso con la mesa sobre la cual se coloca el vaso con agua. Sin embargo, puede resultar más relevante tomar el cubo de hielo y el agua como el sistema, y el aire en la habitación como el ambiente. La selección depende de las preguntas que estamos interesados en responder. Resulta importante tener presente que el área adyacente al sistema a la cual denominamos ambiente o alrededores no necesariamente debe rodear el sistema.

La naturaleza de la frontera del sistema, permite clasificar el sistema termodinámico en diferentes clases:

(1) Sistema aislado, si la frontera es tal que la energía y la materia (átomos o moléculas) no pueden intercambiarse entre el sistema y sus alrededores. La energía total E y el número total de partículas N se conservan.

(2) Sistema cerrado, si la frontera solo permite intercambiar energía entre el sistema y los alrededores. Si el sistema está en contacto térmico con una fuente de energía térmica en los alrededores, se

intercambiará energía térmica, sin embargo, el número total de partículas permanecerá constante.

(3) Sistema abierto, si la frontera es porosa, entonces, además de la energía, la materia (átomos o moléculas) pueden intercambiarse entre el sistema y los alrededores. Si el sistema está en contacto con una fuente de energía térmica, así como con un depósito de partículas, se intercambiarán energía térmica y partículas. En este sistema, ni la energía ni el número de partículas se conservan.

3. Variables termodinámicas

El estado de un sistema está descrito por los valores de un conjunto finito de variables termodinámicas. Las variables termodinámicas son propiedades físicas macroscópicas medibles de un sistema. Para un gas en un cilindro, las cantidades físicas macroscópicas medibles son: la presión P , la temperatura T y el volumen V del gas. Existen otras variables termodinámicas, tales como: el potencial químico o energía libre de Gibbs, entalpía, energía libre de Helmholtz, entre otras.

4. Propiedades físicas intensivas y extensivas

Cuando un sistema se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico, las propiedades físicas intensivas tienen un valor que es independiente de la cantidad de materia o masa del sistema. Así, si un sistema es dividido en dos partes cada parte tendrá el mismo valor de la propiedad física intensiva. Mientras que, el valor de una propiedad física extensiva variará directamente con la cantidad de materia o masa. En nuestro ejemplo, cada mitad del sistema tendrá la mitad del valor de la propiedad extensiva. La temperatura, presión y densidad son ejemplos de propiedades intensivas. La masa, el volumen total y la energía interna son ejemplos de propiedades extensivas.

Cada propiedad intensiva tiene una correspondiente propiedad independiente que es extensiva. Así, estas dos propiedades forman un par conjugado de propiedades termodinámicas. Por ser independientes entre sí, uno de los parámetros podría cambiarse sin afectar al otro. Por ejemplo, manteniendo la presión constante, se puede cambiar el volumen del gas y viceversa. En la tabla 1, se proporciona una lista parcial de propiedades termodinámicas conjugadas. Para cada sistema, siempre existe un par de propiedades físicas conjugadas: la temperatura T , es una propiedad intensiva y la entropía S , es su propiedad física extensiva conjugada.

Tabla 1. Ejemplos de pares de propiedades conjugadas en diferentes sistemas termodinámicos.

Sistema	Propiedad Intensiva	Propiedad Extensiva
Cable	Tensión (T)	Longitud (L)
Película líquida	Tensión superficial (γ)	Área superficial (A)
Fluido	Presión (P)	Volumen (V)
Partículas cargadas	Potencial eléctrico (φ)	Carga eléctrica (q)
Material magnético	Campo magnético externo (\vec{B})	Magnetización total (\vec{M})
Dieléctricos	Campo eléctrico externo (\vec{E})	Polarización eléctrica (\vec{P})

Con frecuencia, es conveniente convertir una propiedad extensiva a una correspondiente propiedad intensiva a través del cociente entre dos propiedades extensivas. Por ejemplo, la densidad (intensiva) es el cociente de masa / volumen (ambas extensivas).

5. Temperatura

La idea de temperatura está relacionada con la sensación fisiológica de caliente o frío; debido a que es una medida no confiable de la temperatura, desarrollaremos el concepto de temperatura considerando que ocurre cuando dos cuerpos se colocan en contacto térmico. La propiedad más importante de la temperatura es su tendencia a igualarse. Por ejemplo, si colocamos un objeto caliente y uno frío en *contacto térmico*, la temperatura del objeto caliente

disminuye y la temperatura del cuerpo frío aumenta hasta que los dos objetos se encuentran a la misma temperatura, lográndose así el *equilibrio térmico*.

Problema 1

- (a) Suponga que se tienen los ojos tapados y coloca una de sus manos en un recipiente con agua caliente y la otra de sus manos en un sartén con agua fría. Luego, sus manos son colocadas en un sartén con agua a temperatura ambiente. ¿Qué temperatura percibe cada mano?
- (b) ¿Mencione otros ejemplos que ilustren la subjetividad de nuestra percepción de temperatura?

Para definir temperatura, considere dos sistemas separados por una pared *aislante*³. Se dice que una pared es aislante si las variables termodinámicas de un sistema pueden cambiar sin influenciar las variables termodinámicas del otro sistema. Por ejemplo, si nosotros colocamos un sistema en el fuego, la temperatura, presión y el volumen del segundo sistema no cambian, permanecen iguales, sin alterarse. Si la pared entre los dos sistemas fuese buena conductora, térmica, el segundo sistema se vería afectado. Por su puesto, paredes aislantes y conductoras son idealizaciones. Una buena aproximación a las paredes aislantes es la pared de una botella térmica “termo”; una lámina fina de cobre es una buena aproximación a una pared conductora.

3 Una pared aislante es a veces llamada *pared adiabática*.

CAPÍTULO II

LEY CERO DE LA TERMODINÁMICA

1. Ley Cero de la Termodinámica

Consideramos dos sistemas rodeados por paredes aislantes, excepto por una pared común a los dos sistemas que es conductora. Por ejemplo, un sistema es una taza de café en un termo aislado al vacío y el otro sistema es mercurio en un tubo de vidrio (termómetro); al ser la pared común conductora, por experiencia sabemos que la altura de la columna de mercurio alcanzará un valor que es independiente del tiempo, y así el café y el mercurio se encontrarán en equilibrio. Ahora supongamos que introducimos la columna de mercurio en una taza de té en otro termo aislado al vacío; si la altura de la columna de mercurio es la misma que fue cuando lo colocamos en el café, decimos que el café y el té se encuentran a la misma temperatura. La conclusión se puede generalizar en el siguiente postulado:

Si dos cuerpos se encuentran en equilibrio térmico con un tercer cuerpo, ellos se encuentran en equilibrio térmico (Ley Cero de la Termodinámica). Cada cuerpo se encuentra en equilibrio térmico con los otros dos.

La Ley Cero de la Termodinámica, implica la existencia de una propiedad universal de los sistemas en equilibrio térmico y nos permite obtener la temperatura de un sistema, sin la necesidad de comparar directamente con un estándar. Note que esta conclusión no es una necesidad lógica, pero si es un hecho empíricamente establecido. Si la persona A es amiga de B y B es amiga de C, no necesariamente A es amiga de C.

Problema 2

Describa algunas otras mediciones que satisfagan una ley similar a la Ley Cero de la Termodinámica.

Cualquier cuerpo cuyas propiedades macroscópicas cambien en una manera bien definida puede ser usado para medir la temperatura. Un

termómetro es un sistema que posee una propiedad macroscópica que cambia con la temperatura. Algunos ejemplos de propiedades macroscópicas convenientes incluyen la altura de una columna de mercurio, la longitud de una barra de hierro, y la magnitud de la resistencia eléctrica del oro. En todos los casos, solo necesitamos medir una cantidad para conocer la temperatura.

Problema 3

¿Por qué los termómetros son dispositivos relativamente pequeños en comparación con los sistemas de interés?

Para usar cuantitativamente los termómetros, necesitamos que los valores medidos por cada uno de ellos sean concordantes entre sí. Para ello, seleccionamos un termómetro estándar que trabaja en un rango amplio de temperaturas y definimos varias temperaturas de referencia, las cuales corresponden con procesos físicos que siempre ocurren a la misma temperatura. El termómetro de gas se basa en el hecho de que “a volumen constante la temperatura T de un gas diluido es proporcional a su presión P ”. La escala de temperatura basada en el termómetro de gas recibe el nombre de escala de temperatura del gas ideal. La unidad de temperatura es llamada el Kelvin. Necesitamos solo dos valores de temperatura (dos puntos) para definir una función lineal, ecuación (1) y así:

$$T(P) = aP + b \quad (1)$$

En esta ecuación, a y b son constantes. Se debe seleccionar la magnitud de la unidad de temperatura en un modo conveniente. La escala de temperatura de un gas tiene un cero natural: la temperatura a la cual la presión de un gas ideal desaparece y por esta razón se toma $b=0$. El segundo punto se establece al considerar el punto triple del agua: la temperatura y presión a la cual pueden coexistir los tres estados de agregación del agua: hielo, agua y vapor de agua. La temperatura del punto triple es 273,16 K. Así, la temperatura en un termómetro de gas, con un volumen fijo, está dada por la ecuación (2).

$$T = 273,16 \frac{P}{P_{\text{punto triple}}} \text{ [K]} \quad \text{Escala de temperatura cuando se usa un gas ideal como termómetro} \quad (2)$$

En esta ecuación, P es la presión del gas ideal en el termómetro, y $P_{\text{punto triple}}$ es la presión a la cual coexisten las tres fases del agua. La relación en ecuación (2) se mantiene para una cantidad fija de materia en el límite cuando $P \rightarrow 0$. De la ecuación (2) vemos que el Kelvin es definido como la fracción $1/273,16$ del valor de temperatura del punto triple del agua (tabla 2).

Tabla 2. Puntos fijos en la escala de temperatura basada en un gas ideal.

Punto triple del agua	273,16 K	Definición
Punto de ebullición del agua (<i>Vaporización</i>)	373,12 K	Experimental
Punto de fusión de agua (<i>Congelación</i>)	273,15 K	Experimental

Note que, la escala de un termómetro de gas se basa en medidas experimentales, y no existe ninguna razón *a priori* para preferir esta escala. Sin embargo, en la sección 9 del capítulo 4 “Equivalencia entre la temperatura Termodinámica y temperatura basada en una escala que usa el gas ideal” demostraremos que la temperatura de un gas ideal, definida en la ecuación (2), se encuentra en correspondencia con la escala de temperatura Termodinámica.

A baja presión todos los termómetros de gas miden la misma temperatura sin importar qué gas está siendo usado. La relación en la ecuación (2) se mantiene solo si el gas está suficientemente diluido, para que las interacciones entre las moléculas puedan ser ignoradas. Helio (He), es el gas que se usa con más frecuencia debido a que su temperatura de licuefacción es la más baja de todos los gases.

La razón histórica para la selección de 273,16 para el punto triple del agua es que este valor conduce, con la precisión de las mejores medidas disponibles, a que la diferencia entre el punto de fusión (congelamiento a la presión estándar⁴) y el punto de ebullición (la

⁴ La presión atmosférica estándar es la presión de la atmósfera de la Tierra en condiciones normales al nivel del mar y se define como $1,013 \times 10^5 \text{ N/m}^2$. En el sistema internacional

temperatura de vaporización del agua a la presión estándar) sean 100 K. Sin embargo, medidas más precisas en la actualidad muestran que la diferencia es 99,97 (tabla 2).

La escala de temperatura en Centígrados está definida como:

$$T_{\text{centígrados}} = \frac{(T - T_{\text{hielo}})}{(T_{\text{vapor}} - T_{\text{hielo}})} \times 100 \quad (3)$$

En esta ecuación T_{hielo} y T_{vapor} son los valores de temperatura correspondientes al punto de fusión (hielo) y ebullición (vapor) del agua medidos en condiciones de una presión estándar (1 atm), respectivamente. Por definición hay 100 unidades centígradas entre el punto de fusión y ebullición del agua. Debido a que la unidad centígrada definida en la ecuación (3) es ligeramente más pequeña que el Kelvin, es conveniente definir la escala Celsius como:

$$T_{\text{celcius}} = T - 273,15 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (4)$$

En esta ecuación, T es la temperatura del gas ideal expresada en Kelvin. Observe que Celsius no es un nuevo nombre para Centígrados y que el Celsius y la escala de temperatura Kelvin, cuando se usa un gas ideal como termómetro, difieren solo por el desplazamiento del cero. Por conveniencia se incluye el signo de grados con la C para especificar la temperatura en Celsius ($^\circ\text{C}$), pero no se usa el signo de grados con la K para especificar temperatura en grados Kelvin.

Problema 4

(a) La escala Fahrenheit está definida tal que el punto de fusión del agua se encuentra a 32 $^\circ\text{F}$ y el punto de ebullición a 212 $^\circ\text{F}$. Derive la relación entre las escalas de temperatura de Fahrenheit y Celsius.

de unidades las unidades de presión son N/m^2 ; a estas unidades se les da el nombre de *Pascal* (Pa).

- (b) ¿Cuál es la temperatura normal del cuerpo humano ($98,6\text{ }^{\circ}\text{F}$) en la escala de grados Celsius y Kelvin?
- (c) Un meteorólogo en California reporta una temperatura de $70\text{ }^{\circ}\text{F}$. ¿Cómo se compara esta temperatura a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$?

Problema 5

¿Cuál es el rango de temperatura con la cual usted se encuentra familiarizado en su experiencia diaria y en sus estudios previos?

2. Estado termodinámico

En mecánica, las coordenadas correspondientes a la posición y momento, se utilizan para especificar el estado de una partícula. Del mismo modo, el estado de un sistema termodinámico puede especificarse mediante los valores dados de un conjunto de variables termodinámicas. Por ejemplo, el estado de un sistema de fluido se especifica mediante la presión P , el volumen V y la temperatura T como (P, V, T) . Para la polarización P de un dieléctrico a temperatura T bajo un campo eléctrico externo E , el estado del sistema se define por (E, P, T) . Para la magnetización M de un sistema magnético a una temperatura T bajo un campo magnético externo debido a la inducción magnética B , el estado puede estar dado por (M, B, T) . Para cada sistema termodinámico, siempre existen tres variables termodinámicas que especifican el estado del sistema. Es importante recordar que las variables termodinámicas son todas cantidades macroscópicas medibles. Por otro lado, las cantidades microscópicas, como la posición o el momento de las partículas, constituyentes no se utilizan para especificar el estado de un sistema termodinámico (macroscópico).

3. Equilibrio termodinámico

Con frecuencia los sistemas macroscópicos exhiben un efecto de memoria de su más reciente historia. Una taza de té que ha sido agitada, continua su movimiento por un instante después que se

ha detenido el agente agitador externo. La condición de equilibrio en mecánica se define como: en ausencia de fuerzas externas, si una partícula se desplaza ligeramente de su posición de equilibrio estable, volverá a su posición original después de un tiempo. Considere un sistema termodinámico como el gas en un cilindro vertical. Suponga que el gas está en un estado definido por los valores de variables termodinámicas dadas (P, V, T) . La fuerza hacia abajo w debida al peso del pistón está equilibrada por la fuerza hacia arriba ejercida por la presión P del gas, y el sistema está en equilibrio. Si el pistón está ligeramente presionado y es liberado, oscilará alrededor de la posición de equilibrio durante algún tiempo y lentamente se detendrá en la posición de equilibrio original, no seguiremos observando ningún movimiento macroscópico, muy similar a la definición de equilibrio dada en mecánica y conocida como equilibrio mecánico de un sistema termodinámico.

Similarmente, si se introduce una taza de café caliente en una habitación, se alcanza el equilibrio térmico cuando la taza de café se enfría y adquiere la temperatura ambiente, el aire de la habitación y la taza de café en equilibrio tienen a la temperatura como propiedad intensiva común, sin importar los valores iniciales de las temperaturas. Es decir, si se aplica una pequeña perturbación externa al sistema y se libera, el sistema volvería al estado termodinámico en el que estaba originalmente, en otras palabras, los valores de todos los parámetros extensivos e intensivos se recuperarían. Los estados finales de estos sistemas se llaman estados de equilibrio, los cuales se encuentran caracterizados por su independencia del tiempo, independencia de su historia y simplicidad. Además del equilibrio mecánico y del equilibrio térmico el sistema debe tener equilibrio químico para lograr el equilibrio termodinámico (siempre que este ocurriendo una reacción química). Supongamos, ahora, que el sistema es una mezcla de varios componentes químicos diferentes. Cuando la composición del sistema no tiene ningún "cambio neto", no hay un cambio neto en los componentes se dice que el sistema está en equilibrio químico.

En general, el equilibrio químico tarda mucho en alcanzarse. Sin embargo, existen reacciones rápidas (k cinética muy grande) que se consideran irreversibles, donde el equilibrio se alcanza muy rápidamente. A veces, el sistema parece estar en equilibrio químico y no hay un cambio neto en los componentes, pero la reacción química puede continuar con una velocidad de reacción extremadamente lenta y las concentraciones de los componentes están en constante cambio. Por lo tanto, en el sistema del gas en un cilindro vertical el equilibrio mecánico se refiere a la constancia y uniformidad de la presión, el equilibrio térmico se refiere a la constancia y uniformidad de la temperatura y, el equilibrio químico se refiere a la constancia y uniformidad de la composición química; se dice que un sistema que satisface todas las condiciones de equilibrio posibles está en *equilibrio termodinámico*. Si existen en el sistema gradientes de parámetros macroscópicos tales como presión, temperatura, densidad, etc., dicho estado del sistema se denomina estado de *no equilibrio*. En contraste, estados de no equilibrio se caracterizan por los cambios en el tiempo. La escala de tiempo donde ocurren los cambios puede ser de segundos o años, y no se puede determinar usando solamente argumentos termodinámicos. Con cierta seguridad podemos decir que un sistema no se encuentra en su estado de equilibrio si sus propiedades cambian con el tiempo, pero la independencia del tiempo durante nuestra observación no es suficiente. Es posible que no logremos observar el sistema durante el tiempo mínimo necesario para detectar un cambio.

Los estados de equilibrio son simples, en el sentido de que se necesitan pocas cantidades para especificar el estado del sistema. Por ejemplo, si deja caer un cubo de hielo en una taza de café, un momento después, la temperatura variará en cada parte del café, hasta que el café alcanza el equilibrio. Antes que se alcance el equilibrio, debemos especificar la temperatura en cada punto en el café, para especificar completamente su estado. Una vez que se ha alcanzado el equilibrio, la temperatura será uniforme en cada parte de la taza de café y solo se necesita un número para especificar la temperatura.

La independencia de la historia, implica que muchos sistemas pueden alcanzar el mismo estado de equilibrio final, a través de un número infinito de posibles modos. El estado final ha perdido toda su memoria de cómo fue producido. Por ejemplo, si colocamos varias tazas de café en la misma habitación, ellas alcanzarán la misma temperatura final, independiente de sus temperaturas iniciales. Sin embargo, existen muchos ejemplos donde la historia del sistema es importante.

Por ejemplo, un metal que se enfrió rápidamente contiene defectos que dependen de los detalles de la historia de cómo fue enfriado el metal. Sistemas como el metal enfriándose rápidamente no se encuentran en equilibrio. Asumiremos, que un sistema se encuentra en equilibrio si sus propiedades macroscópicas no cambian con el tiempo y son independientes de la posición dentro del sistema. Es difícil conocer con plena seguridad, cuando un sistema se encuentra en equilibrio, porque el tiempo que tome el sistema en alcanzar el equilibrio puede ser muy largo y nuestras mediciones pueden no indicar cuando las propiedades macroscópicas están cambiando. En la práctica, el criterio para el equilibrio es circular. Operacionalmente, un sistema está en equilibrio si sus propiedades pueden ser descritas por las leyes de la termodinámica.

La naturaleza circular de las leyes de la Termodinámica no es fundamentalmente diferente a como se presenta en otros campos de la física. Por ejemplo, la ley de conservación de la energía, nunca se ha podido demostrar que es incorrecta, básicamente, porque hasta ahora siempre inventamos nuevas formas de energía, para hacer que se cumpla la conservación de la energía. Si constantemente inventamos nuevas formas de energía, para cada sistema nuevo que nos encontramos, entonces podríamos descartar la ley de conservación de la energía, porque no está siendo útil (naturaleza circular). Como un ejemplo, consideremos qué ocurre cuando observamos el decaimiento de un neutrón en reposo en un electrón y un protón (decaimiento beta ⁵) y medimos la energía y el momento

5 El ejemplo más simple de decaimiento beta es el de un neutrón libre: $n \rightarrow p + \beta^-$

de los productos del decaimiento, podemos encontrar una aparente violación de la conservación de la energía en una gran cantidad de decaimientos. Sin embargo, Wolfgang Pauli, no rechazó la conservación de la energía, al contrario, sugirió que debía emitir una tercera partícula, el neutrino. La sugerencia de Pauli se realizó en 1930, pero el (anti)neutrino fue detectado en 1956. En este ejemplo se muestra la fuerte creencia en la ley de la conservación de la energía que condujo a una nueva predicción y un nuevo descubrimiento, de manera similar ocurre con la Termodinámica. Con frecuencia encontramos que si usamos las leyes de la Termodinámica para sistemas que experimentalmente parecen estar en equilibrio, entonces todo trabaja bien. En algunos sistemas tales como vidrios y en los cuales sospechamos que no se encuentran en equilibrio térmico, debemos ser muy cuidadosos interpretando nuestras medidas de acuerdo con las leyes de la Termodinámica.

4. La presión como función de estado

Los estados de equilibrio de un sistema termodinámico son más simples de describir que los estados de no equilibrio. La ecuación de estado es una relación funcional entre las variables termodinámicas de un sistema en equilibrio. Si X , Y y Z son los variables termodinámicas, la ecuación de estado toma la forma $F(X,Y,Z)=0$. La ecuación de estado define una superficie en el espacio tridimensional X - Y - Z , cualquier punto que se encuentre en esta superficie representa un estado de equilibrio. Los observables (X,Y,Z) corresponden a cantidades físicas medibles de un sistema. Para un sistema de fluido (X,Y,Z) corresponden a presión, volumen y temperatura (P,V,T) , para una película líquida (X,Y,Z) corresponden a tensión superficial, área superficial y temperatura (γ,A,T) , para un material magnético (X,Y,Z) corresponden al campo magnético, magnetización y temperatura (H,M,T) , y así sucesivamente. Dado que los observables X , Y y Z , y están relacionados por la ecuación de estado, solo dos de ellos son independientes. Si se da la presión P y el volumen V de un sistema de fluido, la temperatura del fluido se determina mediante la ecuación del estado $F(P,V,T)=0$, si el

fluido se encuentra en equilibrio termodinámico. Así, la ecuación de estado permite reducir el número de variables termodinámicas independientes de tres a dos.

Para el caso del estado de un fluido simple (gas o líquido), que está constituido por una sola especie química, el estado del sistema se encuentra determinado por su presión P , la densidad $\rho=N/V$ y la temperatura T ; en esta ecuación N es el número de partículas y V es el volumen del sistema. Las cantidades P , T y ρ se encuentran relacionados por:

$$P = F(T, \rho) \quad (5)$$

Esta ecuación recibe el nombre de la *ecuación de estado en términos de la presión*. Observe, que hemos implícitamente asumido que las propiedades termodinámicas de un fluido son independientes de su forma. En general, la ecuación de estado en términos de la presión es muy complicada y debe ser determinada empíricamente, a partir de una simulación o de un cálculo teórico aproximado. Una de las pocas excepciones es el *gas ideal* para la cual la ecuación de estado es muy simple. En este caso, los modelos macroscópicos para los cuales la energía potencial de interacción entre las moléculas es muy pequeña en comparación a su energía cinética, permiten que el sistema se pueda tratar clásicamente. Por ejemplo, si un sistema de partículas está muy diluido, las colisiones entre las partículas serán poco probables y pueden no considerarse bajo muchas circunstancias. Si asumimos que las partículas se encuentran caracterizadas por un valor de energía y un valor del momento, el modelo es conocido como “el gas ideal clásico”. El gas ideal clásico, nos ha permitido entender el comportamiento de gases diluidos, como aquellos que están en la atmósfera de la Tierra. La versión cuántica del modelo del gas ideal, es útil para entender la radiación del cuerpo negro, electrones en metales, el comportamiento a bajas temperaturas de sólidos cristalinos y un modelo simple de superfluidez.

El término “gas ideal” es un nombre usado incorrectamente, porque este se puede usar para entender las propiedades de los sólidos y

otros sistemas de partículas bajo ciertas circunstancias, y porque en muchas maneras, no considerar la interacción entre partículas es no ideal. La razón histórica para el uso de este término surge al no considerar la interacción entre partículas y esto nos permite realizar algunos cálculos analíticos. Sin embargo, el no considerar la interacción entre partículas hace que surjan otros sucesos, por ejemplo, ¿cómo un gas ideal, alcanza el equilibrio si no hay colisiones entre partículas?

La ecuación de estado en términos de la presión de un gas, viene dada empíricamente manteniendo la temperatura constante por la ecuación (6). Un gas ideal, a alta temperatura y baja presión generalmente sigue la *Ley de Boyle* representada por la ecuación (7) e ilustrada en la figura 2.

$$P \propto \frac{1}{V} \quad (\text{para un gas ideal a temperatura constante}) \quad (6)$$

$$PV = \text{constante} \quad (7)$$

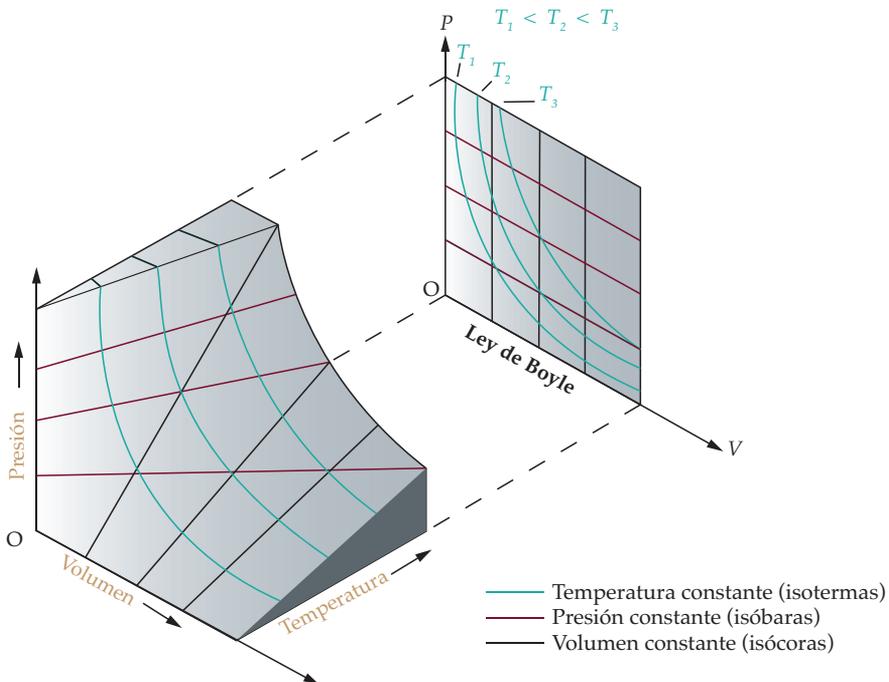


Figura 2. Representación gráfica de la Ley de Boyle.

La *Ley de Boyle* fue publicada en 1660, por supuesto que la relación en la ecuación (7) no es una ley de la física, pero sí es una relación empírica. Una ecuación como la (7), que relaciona diferentes estados de un sistema, todos a la misma temperatura, se llama isoterma.

Hemos usado la relación en la ecuación (7) para definir la escala de temperatura para un termómetro que usa un gas ideal, en este caso hemos definido que la temperatura de una cantidad fija de gas a volumen constante es proporcional a la presión. También podemos encontrar otra relación empírica (figura 3), donde si la presión permanece constante, se cumple que:

$$V \propto T \quad (\text{presión constante}) \quad (8)$$

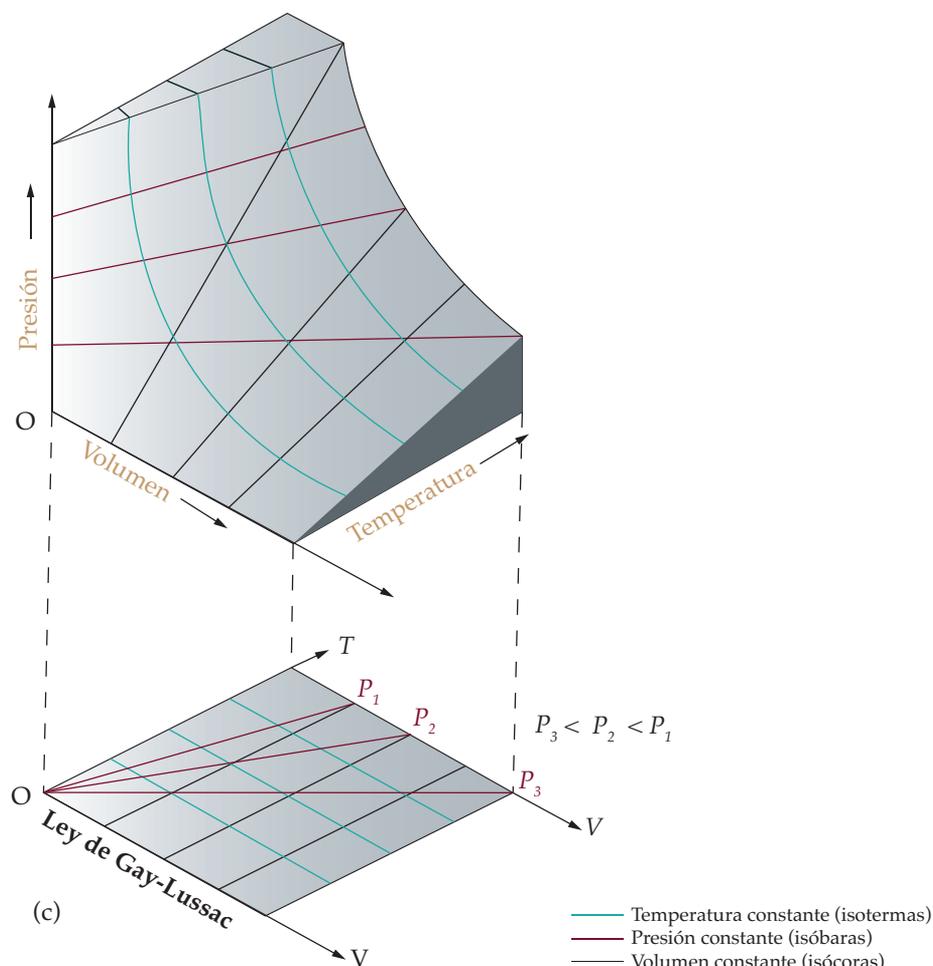


Figura 3. Representación esquemática de la relación entre el volumen y la temperatura de un gas ideal.

Algunos libros de texto se refieren a la ecuación (8) como Ley de Charles, pero es más apropiado llamar a la ecuación (8) como *Ley de Gay-Lussac*. Estas dos relaciones empíricas, ecuaciones (7) y (8) se pueden combinar y expresar como $P \propto T/V$. Además, si mantenemos T y P constantes, e introducimos más gas al sistema, encontraremos que la presión incrementa en proporción a la cantidad de gas (figura 4). Si N es el número de moléculas de gas, podemos escribir que:

$$PT = NkT \quad (\text{ecuación de estado en términos de la presión de un gas ideal}) \quad (9)$$

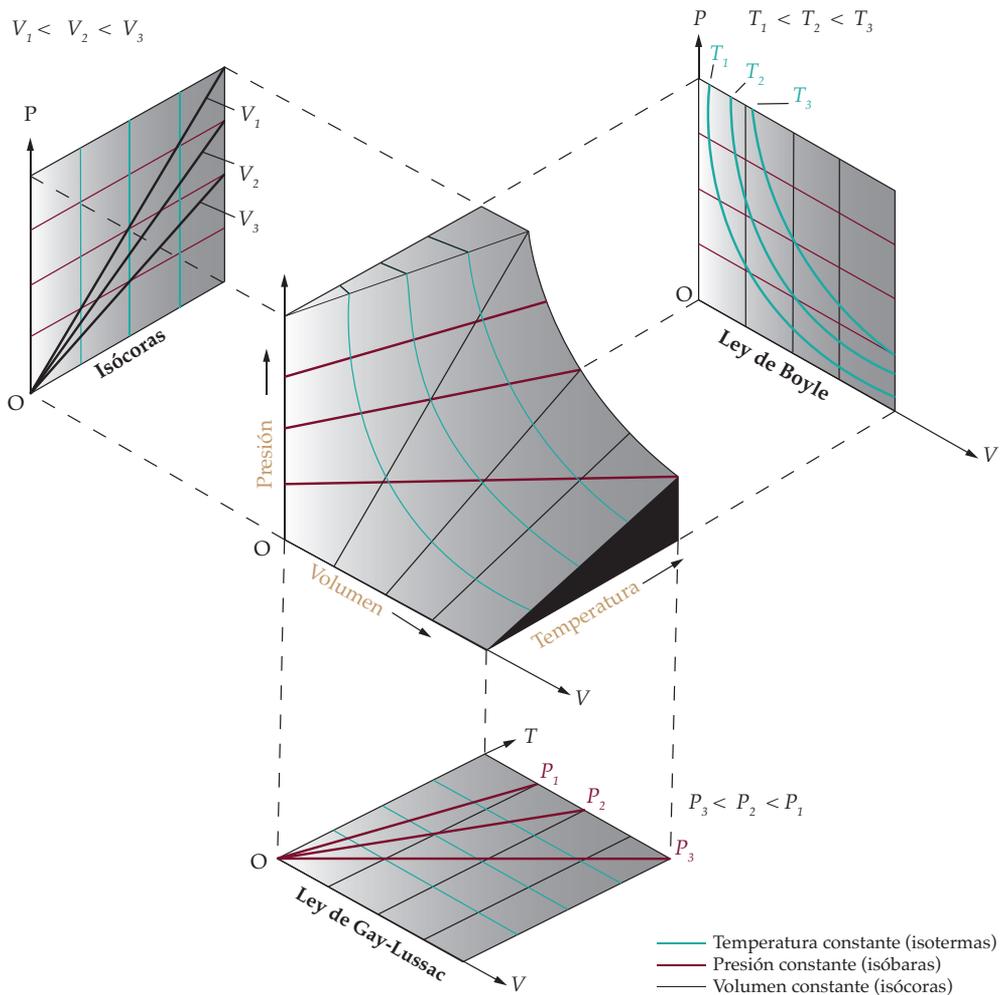


Figura 4. Representación esquemática de la ecuación de estado de un gas ideal en términos de la presión.

La constante de proporcionalidad k en ecuación (9), tiene el mismo valor para todos los gases, en el límite, cuando $P \rightarrow 0$: El valor de k se denomina *constante de Boltzmann*⁶:

$$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad (\text{la constante de Boltzmann}) \quad (10)$$

Debido a que el número de partículas en un gas típico es muy grande, es conveniente medir el número de estas, relativo al número de partículas en un mol⁷ de gas. Si hay v moles, entonces $N = vN_A$ y la ecuación de estado para el gas ideal se puede escribir como:

$$PV = vN_A kT = vRT \quad (11)$$

$$R = N_A k = 8,314 \text{ J/K mol} \quad (12)$$

En estas ecuaciones, R recibe el nombre de constante de los gases. La constante R puede tener otras unidades, una de las más usadas con gases es $0,082 \text{ (L atm)/(K mol)}$. La tabla 3 muestran algunos valores que puede tomar la constante R cuando se expresa con diferentes unidades.

Tabla 3. Valores de la constante de los gases cuando se expresa en diferentes unidades.

$8,314472 \left[\frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right]$	$1,987207 \left[\frac{\text{cal}}{\text{K mol}} \right]$	$62,36367 \left[\frac{\text{L mmHg}}{\text{K mol}} \right]$	$0,08205746 \left[\frac{\text{L atm}}{\text{K mol}} \right]$
$8,314472 \left[\frac{\text{Pa m}^3}{\text{K mol}} \right]$	$8,314472 \left[\frac{\text{MPa cm}^3}{\text{K mol}} \right]$	$62,36367 \left[\frac{\text{L Torr}}{\text{K mol}} \right]$	$8,205746 \times 10^{-5} \left[\frac{\text{m}^3 \text{ atm}}{\text{K mol}} \right]$

Sin embargo, gases reales como el O_2 , el CO_2 , entre otros, generalmente *no* obedecen la *Ley de Boyle* en todas las condiciones, excepto en el límite de baja densidad.

Por otro lado, el concepto termodinámico de ecuación de estado, tiene muchas aplicaciones incluso para sistemas electromagnéticos.

6 La constante k fue primero introducida por Planck.

7 Mol es una unidad estándar para medir grandes cantidades de pequeñas entidades tales como átomos, moléculas u otra partícula específica. El 20 de mayo de 2019, en la Conferencia de Pesos y Medidas, se definió el mol para el Sistema Internacional de Unidades como igual a $6,02214076 \times 10^{23}$ unidades (El número de Avogadro).

Por ejemplo, la ecuación de estado para un material paramagnético ideal, viene dada por

$$\frac{M}{B} = \frac{C}{T} \quad (13)$$

donde C es una constante cuyo valor es específico del material y se conoce como constante de Curie; M representa la magnetización resultante; B es la etiqueta para la inducción magnética. Por el momento, estaremos satisfechos con considerarla la ecuación (13), como una simple ecuación de estado fenomenológica⁸ de un gas con partículas que interactúan. Esta interacción se caracteriza en que la parte atractiva del potencial es de largo rango y mucho más débil que la parte repulsiva.

Un ejemplo de una aproximación fenomenológica a la ecuación de estado, en términos de la presión y que describe el comportamiento de gases reales a moderada densidad, se debe a Johannes Diderik van der Waals y tiene la forma:

$$\left(P + \frac{N^2}{V^2} a \right) (V - Nb) = NkT \quad (\text{ecuación de estado de van der Waals}) \quad (14)$$

En la ecuación (14) a y b son constantes características para cada gas, determinadas empíricamente. El parámetro b toma en cuenta el tamaño finito de las moléculas al disminuir el volumen efectivo de cualquier molécula dada. El parámetro a está asociado con la interacción atractiva entre las moléculas.

5 Procesos termodinámicos

Un proceso termodinámico es un conjunto de fases sucesivas de una transformación del estado termodinámico del sistema desde un estado de equilibrio termodinámico inicial a uno final. El estado de equilibrio de un sistema, pasa de uno a otro, si se cambia una o más de las variables termodinámicas del sistema.

⁸ Fenomenológica es una descripción del fenómeno; tal descripción no se deriva de consideraciones fundamentales.

Usando los conceptos de la Termodinámica, no se puede determinar cuánto tiempo puede tomar una transformación del estado termodinámico de un sistema, pero, si sabemos, que el estado final es independiente de la cantidad de tiempo que toma el sistema para alcanzar el equilibrio. Es muy conveniente considerar procesos termodinámicos en los que, un sistema pasa de su estado inicial al final, a través de una sucesión continua de estados intermedios. Para describir un proceso en términos de variables termodinámicas, el sistema debe encontrarse en equilibrio termodinámico. Sin embargo, para que ocurra un proceso, el sistema no puede encontrarse exactamente en equilibrio termodinámico debido a que al menos una de las variables termodinámicas está cambiando. Pero, si el cambio es lo suficientemente lento, el proceso es casi-estático y se puede considerar que el sistema pasa por una sucesión de estados de equilibrio. Un proceso casi-estático es un concepto idealizado. Pese a que ningún proceso físico es casi-estático, podemos imaginarnos procesos reales que se aproximan en el límite a procesos casi-estáticos.

Algunos procesos termodinámicos pueden ir solamente en una dirección y otros pueden evolucionar en cualquier dirección. Por ejemplo, los huevos batidos no se pueden convertir en huevos enteros de nuevo. Los procesos que pueden ir solo en una dirección se llaman irreversibles. Un proceso es reversible si es posible restablecer el sistema y sus alrededores a sus condiciones originales. Los alrededores incluyen cualquier cuerpo u objeto que pueda ser afectado por el cambio. Esto es, si el cambio es reversible, se puede restablecer en todas las partes del sistema el *status quo*.

Procesos como el agitar la leche en una taza de café o pasar corriente eléctrica a través de un resistor son irreversibles porque una vez que se ha realizado el proceso, no existe manera de revertirlo. Pero, supongamos que realizamos un cambio pequeño y muy lento, sin fricción (sin pérdida de energía por disipación de energía térmica), de una de las restricciones tal como un incremento en el volumen del sistema, el cual, luego de realizado revertimos a su valor original. Debido a que no hay fricción, no se realiza trabajo neto

en este proceso. Al final del proceso, las restricciones y la energía del sistema retornan a sus valores originales y el estado del sistema no ha cambiado. En este caso podemos decir que el proceso es reversible. Por supuesto, un proceso verdaderamente reversible no existe en la realidad; porque en el límite puede requerir un tiempo infinito para que este ocurra. Así, la pregunta debe ser ¿cuándo el proceso se aproxima a la reversibilidad?

Consideremos un gas, en un contenedor cerrado y aislado, que es dividido en dos cámaras por una partición (pared) impermeable (figura 5). El gas se encuentra, inicialmente, confinado a una de las cámaras y luego se le permite que se expanda libremente dentro de la segunda cámara, hasta llenar completamente el contenedor. ¿Cuál es la naturaleza de este proceso? El proceso es no casi-estático. Pero podemos imaginarnos a este proceso como siendo ejecutado casi-estáticamente. Podemos dividir la segunda cámara en muchas cámaras pequeñas separadas por particiones y perforamos cada partición, permitiendo que el gas expandiéndose alcance el equilibrio. Así, en el límite de un número infinito de particiones, tal proceso puede ser casi-estático; sin embargo, este proceso no podrá ser reversible, porque el gas nunca podrá retornar a su volumen original.

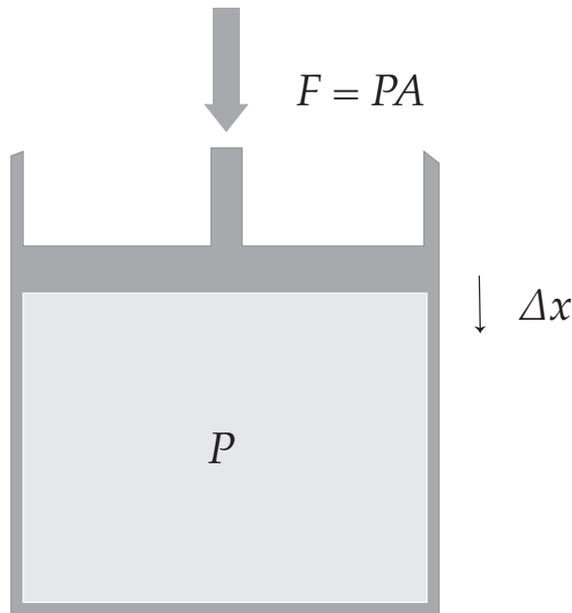


Figura 5. Ejemplo de trabajo realizado sobre un fluido, dentro de un cilindro que posee un pistón.

Problema 6

¿Cuáles de los siguientes procesos son reversibles o irreversibles?

- a) Aire siendo bombeado dentro de un caucho.
- b) Aire fugándose de un caucho.

6 Diferenciales exactos e inexactos

Antes de definir una diferencial exacta, debemos aclarar que existen tres tipos de símbolos para representar cambio en una propiedad: Δ , d y δ ; la primera representa un cambio en una propiedad física, la segunda representa un cambio infinitesimal en una variable de estado y la tercera expresa la transferencia de una cantidad pequeña (infinitesimal) de energía.

Las variables termodinámicas están relacionados a través de la función de estado o la ecuación de estado: $F(X, Y, Z) = 0$ o $Z = f(X, Y)$. Esta relación es característica de las variables de estado y las funciones de estado, y depende solo de los valores de las variables de estado, pero no de la forma, el procedimiento por el cual estos valores se realizan. Si uno cambia las variables de estado (X, Y) en dX y dY , a partir de sus valores iniciales, manteniendo el otro constante, para cambiar el parámetro Z infinitesimalmente, el cambio en Z puede expresarse como:

$$dZ = \left. \frac{\partial f(X, Y)}{\partial X} \right|_Y dX + \left. \frac{\partial f(X, Y)}{\partial Y} \right|_X dY \quad \text{y} \quad dZ = df(\vec{x}) = \nabla f(\vec{x}) \cdot d\vec{x} \quad (15)$$

donde el par de variables de estado se representa como $\vec{x} = (X, Y)$. Si el estado del sistema cambia del estado \vec{x}_0 al \vec{x} a lo largo del camino C , entonces:

$$f(\vec{x}) - f(\vec{x}_0) = \int_C \nabla f(\vec{x}) \cdot d\vec{x} = \int_C \vec{F}(\vec{x}) \cdot d\vec{x} \quad (16)$$

$\nabla f(\vec{x}) = \vec{F}(\vec{x})$ puede considerarse como una “fuerza Termodinámica”; por lo tanto, una variable Termodinámica es una función de estado y su cambio elemental es un diferencial exacto si existe un potencial

$f(\vec{x})$ cuyo gradiente corresponde a una fuerza Termodinámica. Así, $\vec{F}(\vec{x}) = \nabla f(\vec{x})$ y la condición necesaria y suficiente para que un diferencial dado sea exacto viene dado por $\nabla \times \vec{F} = 0$, en otras palabras:

$$\frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial F_x}{\partial z} - \frac{\partial F_z}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial F_z}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial z} = 0 \quad (17)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z}, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y}$$

Esto significa que el intercambio de variables en la secuencia de diferenciación no tiene efecto. Esta es una propiedad de una función totalmente diferenciable. El significado de una diferencial exacta es que si dV es una diferencial exacta, entonces la integral definida de dV depende solamente de los límites de integración, esto es $\int_{V_1}^{V_2} dV = V_2 - V_1$. Mientras que en una diferencial inexacta la integral definida de δW ya no se puede calcular como la diferencia del valor del observable en los dos límites, esto es $\int_{W_1}^{W_2} \delta W = W_2 - W_1$ y depende del camino seguido desde W_1 a W_2 .

7 Trabajo

La definición de trabajo en termodinámica se toma de la mecánica. Durante un proceso termodinámico el ambiente (alrededores) pueden realizar trabajo sobre el sistema de interés o el sistema puede realizar trabajo sobre el ambiente (alrededores).

$$\delta W = -\vec{F} \cdot d\vec{l} \quad (18)$$

donde \vec{F} es la fuerza que actúa sobre el sistema durante un pequeño desplazamiento $d\vec{l}$. El signo negativo es el resultado de una convención en Termodinámica y se decide por el hecho de que: el trabajo realizado por el sistema es negativo y el trabajo realizado en el sistema es positivo. En mecánica, el trabajo cambia la energía potencial o cinética del sistema. Del mismo modo, en Termodinámica el trabajo es equivalente al intercambio de energía. El intercambio de energía es positivo si se agrega energía a un sistema y es negativo si

se sustrae de un sistema. Tenga en cuenta que aquí solo se considera el trabajo macroscópico, y no a nivel atómico.

Podemos obtener una expresión para el trabajo mecánico realizado sobre un sistema en un proceso casi-estático. Por simplicidad, asumiremos que el sistema es un fluido. Debido a que el fluido se encuentra en equilibrio, podemos caracterizar su estado con un valor de presión uniforme P . Por simplicidad, se asume que el fluido está contenido en un cilindro con un pistón cuya área de la sección transversal es A . El pistón no permite el escape de gases o líquidos (figura 5). Podemos sumar peso al pistón de manera que comprima el fluido. Debido a que la presión es definida como fuerza por unidad de área, la magnitud de la fuerza ejercida por el fluido sobre el pistón está dada por el producto PA , la cual es también la fuerza ejercida por el pistón sobre el fluido. Si el pistón es desplazado casi-estáticamente en una cantidad dx , entonces el trabajo realizado por el fluido sobre el pistón está dado por⁹:

$$dW = - (PA) dx = - (Adx) = - PdV \quad (19)$$

El signo negativo en la ecuación (19) se debe al hecho de que un valor positivo de dx/dt disminuye el volumen. Si el volumen del fluido disminuye, el trabajo realizado por el pistón es positivo. La presión actúa en una dirección opuesta al desplazamiento y $Adx = -dV$ durante la compresión. La misma definición también es válida para la expansión. En caso de expansión, la presión actuará en la misma dirección del desplazamiento y $Adx = dV$.

Si el volumen del fluido cambia casi-estáticamente desde su volumen inicial V_1 a su volumen final V_2 , el sistema permanece muy cercano al equilibrio, y de aquí que su presión en cualquier estado sea una función del volumen y temperatura. Entonces, el trabajo total está dado por la integral:

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P(T, V) dV \quad (20)$$

9 La ecuación (19) se puede también escribir como $\frac{dW}{dt} = -P \frac{dV}{dt}$. Al lector que no le guste el uso de diferenciales se le recomienda ver el Apéndice A.

Note que el trabajo realizado sobre el fluido es positivo si $V_2 < V_1$ y negativo si $V_2 > V_1$. En el caso de un gas ideal, el trabajo realizado sobre el gas que está siendo comprimido a temperatura constante viene dado por:

$$W_{1 \rightarrow 2} = -NkT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -NkT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{para un gas ideal a temperatura constante}). \quad (21)$$

Observe que la presión P , debe ser uniforme a través del fluido. Pero la compresión no puede ocurrir si no está presente un gradiente de presión. Para mover el pistón de su posición de equilibrio, debemos sumar (remover o añadir peso para comprimir) peso de él. Entonces, por un momento, el peso total del pistón debe ser más grande que el producto PA . La diferencia es necesaria si queremos que el pistón se mueva hacia abajo y realice trabajo sobre el gas. Si el movimiento es suficientemente lento, la presión se aleja ligeramente de su valor en el equilibrio. ¿Qué significa “suficientemente lento” ?; para dar respuesta a esta pregunta, debemos ir más allá del razonamiento macroscópico de la Termodinámica y considerar las moléculas que constituyen el fluido. Si el pistón se mueve hacia abajo una distancia Δx , entonces la densidad de las moléculas cercanas al pistón se incrementa y se hace mayor que la densidad de las moléculas en el cuerpo del fluido. Consecuentemente, hay un movimiento neto de moléculas tratando de retirarse del pistón hasta que, de nuevo, la densidad es uniforme. El tiempo que necesita el fluido para retornar a su estado de equilibrio es $\tau \approx \Delta x/v_s$, donde v_s es la velocidad promedio de las moléculas.

Para efectos de comparación, el tiempo característico τ_p para el proceso es $\tau_p \approx \Delta x/v_p$, donde v_p es la velocidad del pistón. Si el proceso va a ser casi-estático, es necesario que $\tau \ll \tau_p$ o $v_p \ll v_s$. Esto significa que, la velocidad del pistón debe ser mucho menor que la velocidad de las moléculas, la cual es una condición fácil de cumplir en la práctica. Por lo tanto, el trabajo es el producto de un observable intensivo de estado (presión) y el cambio de una observable de estado extensiva (volumen). Se puede verificar que la

misma definición se puede aplicar a otros sistemas termodinámicos. Por ejemplo, en el caso de dieléctricos y materiales magnéticos, la cantidad de trabajo que debe realizarse en los sistemas para cambiar la polarización eléctrica P o la magnetización M en una cantidad pequeña dP o dM en presencia de un campo eléctrico E o un campo magnético H es:

$$\delta W = \vec{E} \cdot d\vec{P} \quad \delta W = \vec{B} \cdot d\vec{M} \quad (22)$$

donde E y B son los variables intensivas, P y M son variables extensivas. Para cambiar el número de partículas por una cantidad dN , se deben agregar partículas que tengan una energía comparable a la energía media de las partículas del sistema inicial, de lo contrario se perderá el equilibrio. Definamos el trabajo necesario para cambiar el número de partículas en una pequeña cantidad dN , como:

$$\delta W = \mu \cdot dN \quad (23)$$

El observable intensivo μ se llama potencial químico y representa la resistencia del sistema contra la adición de partículas. Sin embargo, esta definición solo es válida para un desplazamiento infinitesimal porque la presión cambia durante el cambio de volumen. Para calcular el trabajo total realizado, es necesario conocer la ecuación de estado $P = f(V, T)$ y la naturaleza del proceso. Para un proceso reversible, el trabajo total realizado se puede obtener integrando δW desde el estado inicial hasta el final

$$W = \int_1^2 \delta W = - \int_1^2 P(V, T) dV \quad (24)$$

En un camino cíclico reversible, el trabajo realizado es nulo. Por otro lado, si el trabajo depende del camino de integración, es un diferencial inexacto. Tenga en cuenta que la definición anterior es solo para procesos casi-estáticos (reversibles). En un proceso irreversible (expansión o compresión repentina de gas), el trabajo necesario para cambiar el estado siempre es mayor que el trabajo necesario para cambiar el estado de forma reversible $\delta W_{\text{irr}} \geq \delta W_{\text{rev}}$. En otras palabras, para el proceso reversible se requiere menos trabajo o el sistema produce la mayor cantidad de trabajo, mientras que, para un proceso irreversible, una parte del trabajo siempre se convierte

en energía térmica (calor) que se sale del sistema.

Problema 7

Para refrescar el concepto de trabajo en el contexto de la mecánica, observe la figura 6 y explique cuándo las siguientes cantidades son positivas, negativas, o cero:

- El trabajo realizado sobre el bloque por el hombre.
- El trabajo realizado sobre el bloque por el campo gravitacional de la Tierra.

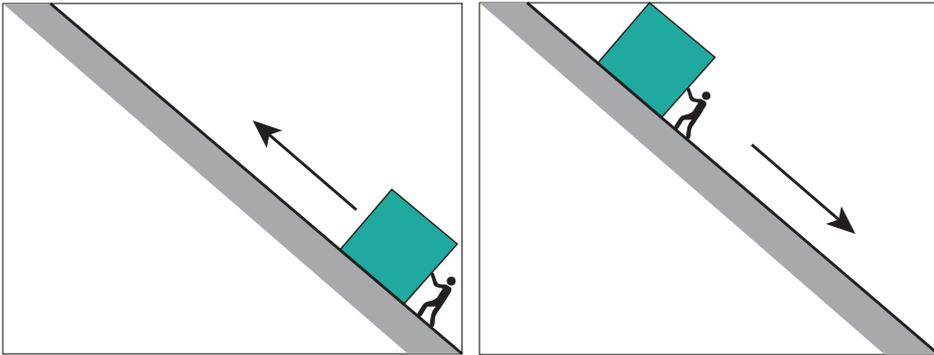


Figura 6. Trabajo realizado sobre un bloque en un plano inclinado sin fricción.

- El trabajo realizado sobre el hombre por el bloque (si usted piensa que no existe tal trabajo, establézcalo explícitamente).

El trabajo depende de la trayectoria. La solución de los siguientes ejemplos ilustra que el trabajo realizado sobre un sistema depende no solo del estado inicial y final, sino que también depende de los estados intermedios, lo que quiere decir que depende de la trayectoria.

Ejemplo 1

Procesos cíclicos

La figura 7, muestra una trayectoria cíclica ABCDA en el diagrama PV de un gas ideal. ¿Cuánto trabajo se realiza sobre el gas durante

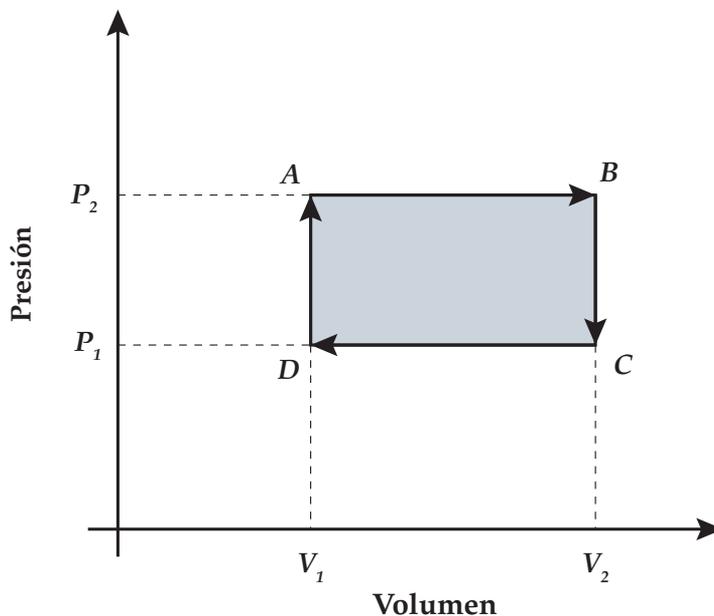


Figura 7. Representación de un proceso cíclico simple.

este proceso cíclico? (Observe la figura 7 antes de intentar responder la pregunta).

Solución. Durante una expansión isobárica (igual presión) $A \rightarrow B$, el trabajo realizado sobre el gas es:

$$W_{AB} = -P_2 (V_2 - V_1) \quad (25)$$

No se realiza trabajo de $B \rightarrow C$ y de $D \rightarrow A$. El trabajo realizado sobre el gas de $C \rightarrow D$ es:

$$W_{CD} = -P_1 (V_2 - V_1) \quad (26)$$

El trabajo neto realizado sobre el gas es:

$$W_{net} = W_{AB} + W_{CD} = -P_2 (V_2 - V_1) - P_1 (V_2 - V_1) = -(P_2 - P_1)(V_2 - V_1) < 0 \quad (27)$$

El resultado indica que el trabajo neto realizado sobre el gas es el

negativo del área encerrada por la trayectoria. Si el proceso cíclico se realiza en orden inverso (reverso), el trabajo neto realizado sobre el gas será positivo.

Como el sistema regresó a su presión y volumen original, ¿Por qué el trabajo neto realizado es diferente de cero? ¿Cuál sería el trabajo realizado si el gas fuese llevado desde el volumen V_2 a V_1 , a lo largo de la trayectoria diagonal que conecta C con A?

8 Energía térmica

Es otra forma de energía, así para aumentar la temperatura de un sistema es necesario transferirle energía térmica o dicho de otra manera calentar el sistema. La temperatura que alcanza el sistema depende de la energía térmica transferida y de la capacidad que tenga el objeto de absorber energía térmica (capacidad térmica). Así,

$$\delta Q = CdT \quad (28)$$

Donde: δQ es una pequeña cantidad de energía térmica que causa, el aumento de temperatura dT de un sistema. La constante de proporcionalidad C se denomina capacidad térmica total del sistema. La magnitud del incremento en temperatura depende de la naturaleza y masa del sistema. Es importante notar que esa misma cantidad de energía es cedida por un sistema si se enfría y su temperatura disminuye en una unidad de temperatura. Aunque el trabajo y el calentamiento (enfriamiento) son solo formas diferentes de transferencia de energía al sistema, la principal diferencia entre el trabajo y el calentamiento es que el trabajo es la transferencia de energía a través de los grados de libertad macroscópicos observables de un sistema, mientras que el calentamiento (enfriamiento) es la transferencia de energía directa entre los grados de libertad microscópicos internos del sistema. Por ejemplo, considere el gas en un cilindro aislado térmicamente con un pistón. Para comprimir el gas, se debe realizar trabajo sobre el gas cambiando la coordenada macroscópica –la posición del pistón. Por otro lado, el calentamiento del gas durante la compresión se debe a las colisiones elásticas de las moléculas de gas con el pistón en movimiento. La energía obtenida

en colisiones elásticas con el pistón en movimiento se comparte entre todas las demás moléculas mediante colisiones moleculares posteriores.

Además, el trabajo se puede transformar fácilmente en energía térmica, pero la energía térmica no se puede convertir completamente en trabajo. Para convertir energía térmica en trabajo, siempre se necesita un motor termodinámico. La energía térmica siempre es transferida de un cuerpo caliente a un cuerpo más frío. La energía térmica es una propiedad física extensiva. Por lo tanto, la capacidad térmica total C también es una propiedad extensiva, ya que la temperatura es una propiedad intensiva. Sin embargo, la capacidad térmica específica, c , definida como $c = \frac{C}{m}$, es una propiedad física intensiva, en esta definición m es la masa de la sustancia. También es posible definir la capacidad térmica específica en términos del número de moles de la sustancia, $C = \nu c_{\text{mol}}$ con $\nu = \frac{N}{N_A}$ donde N es el número total de partículas y N_A es el número de Avogadro. La cantidad c_{mol} es la capacidad térmica específica molar. La capacidad térmica de un sistema depende de las condiciones externas bajo las cuales esta propiedad física es medida. Así, si una medición se realiza a presión constante o a volumen constante. Las capacidades térmicas correspondientes son:

$$c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p \quad c_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v \quad (29)$$

En la ecuación (29), c_p representa la capacidad térmica específica a presión constante y c_v la capacidad térmica específica a volumen constante.

9 Energía interna

Consideremos E , la energía de un sistema macroscópico. De acuerdo con las leyes de la mecánica, la energía E es la suma de: (i) la energía debida al movimiento de masa macroscópica del sistema y, (ii) la energía interna del sistema. La energía del movimiento de masa, consiste en la energía cinética del movimiento del centro de masa

de un sistema, más la energía potencial debido a la presencia de un campo de fuerza externo.

En Termodinámica, estamos interesados en las propiedades internas del sistema y no en su movimiento de masa macroscópica. Por lo general, se consideran sistemas estacionarios y la energía potencial debida a cualquier campo externo deja de ser importante. Por lo tanto, hablar de energía en Termodinámica es hablar de la energía interna. La energía interna de un sistema es la energía asociada con sus grados internos de libertad. La energía interna es la energía cinética de las moléculas en movimiento más la energía potencial debida a las interacciones entre moléculas. En un gas ideal, la energía interna es la suma de la energía cinética traslacional de las moléculas de gas debido a su movimiento aleatorio más la energía cinética rotacional debido a sus rotaciones, entre otras.

En un cristal, la energía interna consiste en la energía cinética y potencial de los átomos que vibran en la red cristalina alrededor de sus posiciones de equilibrio. La energía interna es la energía asociada con el movimiento aleatorio de los átomos o moléculas o las partículas constituyentes del sistema con respecto a su centro de masa. Sin embargo, en Termodinámica *no* nos interesa calcular la energía interna a partir de la interacción microscópica. La energía interna en el cuerpo teórico de la Termodinámica se considera como un potencial termodinámico. Un potencial termodinámico tiene dimensiones de energía y expresa una relación funcional entre las variables termodinámicas del sistema. El potencial termodinámico contiene toda la información sobre el estado de equilibrio del sistema de manera que cualquier de sus derivadas parciales de primer orden resultan en la ecuación de estado.

CAPÍTULO III

PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

1. Primera Ley de la Termodinámica

El principio de conservación de la energía es de fundamental importancia en física. La primera ley de la Termodinámica corresponde con la conservación de la energía interna. El principio de conservación de la energía es válido en todas las escalas, es decir, tanto a una escala macroscópica como microscópica. Si consideramos un sistema macroscópico constituido por un gran número de partículas que interactúan entre ellas, el sistema posee una energía interna total muy bien definida y esta energía se conserva. La justificación simple de la existencia de una función de energía “Termodinámica” difiere del desarrollo histórico porque la Termodinámica fue desarrollada mucho antes que la teoría atómica de la materia fuese aceptada. Históricamente, la conservación macroscópica de la energía fue demostrada a partir de observaciones puramente macroscópicas tal como se ilustra a continuación¹⁰. Por tanto, en Termodinámica se debe considerar la conservación de la energía interna E del sistema en términos de la energía térmica Q y la energía mecánica W transferida (trabajo) al sistema.

Consideremos un sistema circundado por paredes aislantes, paredes que previenen que el sistema sea calentado por el ambiente o sus alrededores. Tal sistema se encuentra aislado térmicamente. Un proceso en el cual el estado del sistema es cambiado solamente por medio del trabajo ΔW realizado sobre el sistema se llama *adiabático*. Nosotros conocemos por un gran cúmulo de evidencias empíricas que la cantidad de trabajo necesaria para cambiar el estado de un sistema aislado térmicamente depende solamente del estado inicial y final, y no de los estados intermedios a través de los cuales el sistema pasa para alcanzar su estado final. La independencia de la trayectoria, bajo estas condiciones, implica que podemos definir una función E tal que, para un cambio desde el estado 1 al estado 2, el trabajo realizado sobre un sistema aislado térmicamente sea igual al cambio en la energía interna E . Así,

¹⁰ Estos experimentos fueron realizados por Joseph Black, 1728-1799; Benjamin Thompson, 1753-1814; especialmente Robert Mayer, 1814-1878 y James Joule, 1818-1889. A Mayer y Joule se les reconoce como los codescubridores de la primera Ley de la Termodinámica.

$$\Delta W = E_2 - E_1 = \Delta E \quad (\text{proceso adiabático}) \quad (30)$$

La cantidad se llama la energía (interna) del sistema.¹¹ La energía interna en la ecuación (30) es medida con respecto al centro de masa.¹²

Problema 8

Discutir la diferencia entre energía total y energía interna. Si seleccionamos un estado de referencia, el más conveniente para nuestros propósitos, y tomamos como su energía el valor cero, entonces ΔE tiene un único valor para cada estado del sistema porque ΔW es independiente de la trayectoria para un proceso adiabático (Recuerde que en general ΔE depende de la trayectoria). Si relajamos un poco la condición de que el cambio sea adiabático y permitimos que el sistema interactúe con sus alrededores, encontraremos que en general $\Delta E \neq \Delta W$ (La diferencia entre ΔE y ΔW es cero para un proceso adiabático). Supongamos que, en lugar de hacer trabajo en un sistema, se intercambia una cantidad de energía térmica ΔQ con el entorno aumentando la energía interna por una cantidad ΔE entonces:

$$\Delta W = \Delta E \quad (31)$$

La conservación de la energía nos restringe a que podemos incrementar la energía interna de un sistema para producir un cambio de estado arbitrario (reversible o irreversible) en el sistema si realizamos trabajo sobre el sistema o si calentamos el sistema. Así, el cambio en la energía interna de un sistema cerrado está dado por (se mantiene un número fijo y constante de partículas):

$$\Delta E = \Delta Q + \Delta W \quad (\text{primera ley de la termodinámica}) \quad (32)$$

La cantidad ΔQ representa el cambio en la energía interna del sistema debido al calentamiento ($\Delta Q > 0$) o enfriamiento ($\Delta Q < 0$) y

11 Otra notación común para la energía interna es U .

12 Microscópicamente, la energía interna de un sistema de partículas es la suma de la energía cinética en un marco de referencia en el cual la velocidad del centro de masa es cero y la energía potencial surge de las fuerzas de las partículas sobre cada una de las otras partículas.

ΔW es el trabajo realizado sobre el sistema. La ecuación (32) expresa la ley de conservación de la energía y se conoce como *primera Ley de la Termodinámica*. La ecuación es equivalente a decir que existen dos modos macroscópicos de cambiar la energía interna de un sistema: realizando trabajo y calentando/enfriando.

Una consecuencia de la primera Ley de la Termodinámica es que el cambio en la energía interna ΔE es independiente de la trayectoria y depende solo del estado inicial y final del sistema. La energía interna es, por lo tanto, un diferencial exacto. Aun cuando la cantidad de trabajo realizado ΔW dependa de la trayectoria. Y debido a que ΔW depende de la trayectoria y ΔE no, la cantidad debida al cambio en la energía del sistema debido a calentamiento o enfriamiento también depende de la trayectoria. Por tanto, el trabajo realizado δW y el intercambio de energía térmica δQ con el entorno en un pequeño cambio de estado dependen de la forma en que se lleva a cabo el proceso.

$$dE = \delta W + \delta Q \quad (33)$$

Problema 9

Una bomba cilíndrica contiene un mol de gas. El pistón se ajusta perfectamente de manera que no hay escape de aire y la fricción entre el pistón y las paredes del cilindro es de un valor muy pequeño para ser tomada en cuenta. La bomba se encuentra térmicamente aislada de sus alrededores (ambiente). El pistón es presionado rápidamente hacia dentro del cilindro. ¿Qué ocurrirá con la temperatura del gas? Explique su razonamiento.

Hasta ahora hemos considerado *dos* clases de cantidades termodinámicas. Una clase corresponde a las cantidades que dependen del proceso termodinámico por medio del cual el sistema cambia de un estado a otro. Cantidades, tales como trabajo y energía térmica debido al calentamiento/enfriamiento, que no dependen del estado del sistema. Y la segunda clase corresponde a las *funciones de estado*, que se caracterizan por tener un valor específico en cada estado macroscópico del sistema. Un ejemplo de tal función es la

energía interna E . Una característica de las funciones de estado es que su cambio infinitesimal es siempre un diferencial total¹³.

Dado que dE es un diferencial total e independiente del camino, para un proceso cíclico en que el sistema vuelve a su estado inicial después de pasar por una serie de cambios de estado, siempre se cumple que $\oint dE = 0$. Ahora, se puede escribir la primera ley en forma diferencial:

Sistema fluido: $dE = \delta Q - PdV$; Cable tensado: $dE = \delta Q - \tau dL$

Película líquida: $dE = \delta Q - \gamma dA$; Materiales magnéticos: $dE = \delta Q - \vec{B} \cdot d\vec{M}$

Las definiciones de capacidad térmica se pueden reescribir en términos de energía. Considere un mol de un fluido, la primera Ley de la Termodinámica para el fluido puede escribirse como:

$$\delta Q = dE + PdV \quad (34)$$

Dado que Q no es una función de estado, la capacidad térmica depende del sistema y se tiene capacidad térmica a volumen y presión constantes. La capacidad térmica molar a volumen constante viene dada por

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{dE}{\partial T} \right)_V \quad (35)$$

La energía es una función de V y T , es decir $E = E(V, T)$. La capacidad térmica molar a presión constante se puede escribir como

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{dE}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{dV}{\partial T} \right)_P \quad (36)$$

La energía E en este caso es una función $E = E(P, T)$. Si el fluido considerado es un gas ideal para el cual la capacidad térmica específica es constante, el volumen ocupado por las moléculas y sus interacciones mutuas es muy pequeño para ser considerado, así, la energía interna E es función de la temperatura $E = E(T)$.

13 Formalmente son las 1-formas en un espacio vectorial de dimensión n , donde n es el número de variables dependientes. Es una función real que resulta de la combinación lineal de diferenciales cuyos coeficientes son los gradientes de la función.

Originalmente, muchos científicos pensaron que existía un fluido en todas las sustancias, llamado calórico, el cual podía fluir de una sustancia a otra. Esta idea fue abandonada por los científicos muchos años atrás, pero se continúa usando en el lenguaje diario. Así, las personas hablan de sumar energía térmica al sistema. Nosotros evitaremos el uso de esa idea, y siempre que sea posible evitaremos utilizar el nombre “calor”, siempre trataremos de emplear la palabra calor en su forma como un verbo sea calentar o enfriar. Alternativamente, nos referiremos al proceso que cambia la energía interna de un sistema sin cambiar ningún parámetro externo (tal como presión externa, campo eléctrico, campo magnético, entre otros), como calentamiento o enfriamiento. El calentamiento ocurre cuando dos sustancias de diferente temperatura se colocan en contacto térmico. En lenguaje diario podemos decir que calor fluye del cuerpo caliente al cuerpo frío. Sin embargo, es más apropiado decir que energía térmica es transferida del cuerpo caliente al cuerpo frío. No hay necesidad de usar el nombre “calor”, y es incorrecto decir que calor fluye de un cuerpo a otro.

Para entender mejor, que no existe tal cosa con el nombre de “calor” en un cuerpo, consideremos la siguiente analogía simple adaptada de Callen¹⁴. Un agricultor posee una laguna, alimentada por una corriente y drenada por otra. La laguna también recibe agua de lluvia y tiene pérdidas por evaporación. La laguna es el sistema de interés, el agua dentro de la laguna es análoga a la energía interna, el proceso de transferir agua por las corrientes de agua es análogo a la realización de trabajo, el proceso de sumar agua por la lluvia es análogo al calentamiento, y el proceso de evaporación es análogo al enfriamiento. Note que la única cantidad de interés es el agua, exactamente como la única cantidad de interés es energía en los casos térmicos. Una evaluación del cambio en la cantidad de agua en la laguna, no puede decirnos cómo llegó el agua a la laguna. Los términos lluvia y evaporación se refieren solamente a métodos de transferencia de agua, igual como el calentamiento y enfriamiento se refieren a métodos de transferencia de energía.

14 Herbert B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, segunda edición, John Wiley & Sons (1985)

Otro excelente ejemplo se debe a Bohren y Albrecht¹⁵. Tome una botella plástica pequeña y agregue suficiente agua como para que la temperatura pueda ser medida apropiadamente. Deje que el agua y la botella se equilibren con sus alrededores. Mida la temperatura del agua, tape la botella, y agite la botella hasta que usted se canse, destape la botella y mida la temperatura del agua. Si usted agitó lo suficiente, entonces puede observar que la temperatura del agua se ha incrementado una pequeña cantidad.

En este ejemplo, la temperatura del agua se incrementa sin necesidad de calentamiento. Al agitar la botella realizamos trabajo sobre el agua, lo cual conduce a un incremento de su energía interna, que se manifiesta en su incremento de temperatura. El mismo incremento en temperatura se puede obtener al colocar el agua en contacto con un cuerpo de mayor temperatura. Pero, definitivamente es imposible determinar, solamente de la medida de la temperatura del agua, cuando el agitar o calentar ha sido responsable por llevar el sistema de su estado inicial a su estado final. Para evitar argumentos tales como que usted calentó la botella con el calor de sus manos, sujeten la botella con un material aislante.

Problema 10

¿Cómo puede el propietario de la laguna distinguir entre los diferentes tipos de agua transferida a la laguna si asumimos que el propietario tiene medidores de flujo, un impermeable y un bastón?

Problema 11

Convierta la siguiente oración al lenguaje utilizado por los físicos, “Tengo frío, por favor encienda la calefacción”

Antes que se estableciera la equivalencia entre calentamiento y enfriamiento, un cambio de energía por calentamiento fue medido en calorías. Una caloría es la cantidad de energía necesaria para

15 Craig F. Bohren y Bruce A. Albrecht, *Atmospheric Thermodynamics*, Oxford University Press (1998).

incrementar la temperatura de un gramo de agua desde 14,5 °C a 15,5 °C. En la actualidad, sabemos que una caloría es equivalente a 4,186 J, pero aún persiste el uso de la caloría para referirnos a energía transferida por calentamiento y J joule para referirnos a energía transferida a través de la realización de trabajo. La caloría que usamos para referirnos al contenido energético de los alimentos es de hecho una kilocaloría.

2. La energía como función de estado

En la ecuación (9) se proporcionó la ecuación de estado para la presión de un gas ideal. Ahora que sabemos que la energía interna también determina el estado de un sistema de partículas, necesitamos conocer cómo depende E de dos de las siguientes tres variables: T , P y V . La forma de la ecuación de estado para la energía de un gas ideal debe ser determinada empíricamente o deducida desde los principios básicos usando mecánica estadística. La ecuación de estado de la energía para un gas monoatómico está dada por:

$$E = \frac{3}{2} NkT \quad (\text{la energía interna de un gas ideal como función de estado}) \quad (37)$$

Note, que la energía de un gas ideal es independiente del volumen.

De una manera similar a lo que hizo con la ecuación (14), una ecuación de estado que expresa la energía como función y que no deja de ser una aproximación, está dada por la expresión de la energía propuesta por van der Waals:

$$E = \frac{3}{2} NkT - N \frac{N}{V} a \quad (\text{ecuación de estado usando la energía, de van der Waals}) \quad (38)$$

Note, que la energía depende del volumen si se incluye la interacción entre las partículas.

Debido a que la energía interna de un gas ideal depende solamente de la temperatura (ver ecuación (37)), no ocurren cambios en su energía interna durante un proceso isotérmico (constante temperatura). Así,

$$\Delta E = 0 = \Delta Q + \Delta W \text{ y}$$

$$\Delta E = -\Delta W = NkT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{Proceso isotérmico para un gas ideal} \quad (39)$$

Podemos ver que si realizamos trabajo sobre un gas ($V_2 < V_1$), entonces el gas debe ceder energía a sus alrededores de manera que su temperatura no cambie.

La ecuación (35) se puede usar con la ecuación (37) para obtener la capacidad térmica a volumen constante de un gas ideal monoatómico:

$$C_V = \frac{3}{2} Nk \quad (\text{un gas ideal conformado por átomos de la misma especie}) \quad (40)$$

Note, que la capacidad térmica de un gas ideal conformado por átomos de la misma especie es independiente de la temperatura.

La capacidad térmica es una propiedad física extensiva y es conveniente introducir la capacidad térmica específica, la cual solo depende de la naturaleza del material, no de la cantidad de material. La conversión de una cantidad intensiva se puede obtener dividiendo la capacidad térmica entre la cantidad de material expresada en términos de número de moles, la masa, o número de partículas. Usaremos la letra pequeña c para referirnos a la capacidad térmica específica. La distinción entre las diferentes clases de capacidades térmicas específicas, será clara a partir del contexto y de las unidades de c .

3. La entalpía

La combinación de las variables termodinámicas $E+PV$, ocurre con suficiente frecuencia como para adquirir su propio nombre. Así, la entalpía se define como:

$$H = E + PV \quad (\text{entalpía}) \quad (41)$$

En concordancia con la primera Ley de la Termodinámica, si el único trabajo realizado es un cambio de volumen a presión constante, el cambio en entalpía es igual a la energía térmica transferida al sistema. Cuando se necesita transferir energía a un material para que cambie de fase desde su estado líquido a un gas, esta cantidad de energía se denomina entalpía (calor latente)¹⁶ de vaporización y es expresada en Joule por mol.

Podemos usar la ecuación (41) para encontrar una expresión para la capacidad térmica a presión constante. Usando las ecuaciones (19) y (32), obtenemos que $dE = dQ - PdV$ o $dQ = dE + PdV$. Usando la identidad $d(PV) = PdV + VdP$, podemos escribir $dQ = dE + d(PV) - VdP$. A presión constante $dQ = dE + d(PV) = d(E + PV)$. Así podemos definir la capacidad térmica a presión constante como:

$$C_p = \frac{\partial H}{\partial T} \quad (42)$$

En la ecuación (42), se han suprimido los índices que indican que la presión P y N se mantienen constantes durante la diferenciación.

Ejemplo 2

Un calentador de agua contiene 150 kg de agua. ¿Cuánta energía se requiere para incrementar la temperatura del agua de 18 °C a 50 °C?

Solución. La capacidad térmica específica del agua es $c = 4184 \text{ J/kgK}$. La diferencia entre la capacidad térmica a volumen constante y a presión constante es muy pequeña como para ser tomada en cuenta a temperatura ambiente.

$$Q = mc(T_2 - T_1) = 150 \text{ kg} \times (4184 \text{ J/kgK}) \times (50^\circ\text{C} - 18^\circ\text{C}) = 2 \times 10^7 \text{ J}$$

Note que hemos asumido que la capacidad térmica del agua es constante en este rango de temperatura. Hay que tener presente que 1 K o 1 °C se refiere a una diferencia de temperatura y que debido a

¹⁶ "calor latente" es la energía térmica absorbida o transferida por una sustancia durante un cambio de fase que ocurre sin que cambie la temperatura.

que un Kelvin es exactamente de la misma magnitud que un grado Celsius, es frecuente y más conveniente expresar la diferencia en grados en Celsius.

Ejemplo 3

Un bloque de vidrio de 1,5 kg es calentado a 180 °C y súbitamente introducido en un reservorio frío que contiene 10 kg de agua a 20 °C. Asuma que nada del agua hierve y que no hay calentamiento de los alrededores (ambiente). ¿Cuál es la temperatura final del agua y del vidrio? La capacidad térmica específica del vidrio es aproximadamente 750 J/kgK.

Solución. La conservación de la energía implica que:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{vidrio}} + \Delta E_{\text{agua}} &= 0 \\ m_{\text{vidrio}} c_{\text{vidrio}} (T - T_{\text{vidrio}}) + m_{\text{agua}} c_{\text{agua}} (T - T_{\text{agua}}) &= 0 \end{aligned}$$

La temperatura final en el estado de equilibrio es la misma para ambos. Así:

$$\begin{aligned} T &= \frac{m_{\text{vidrio}} c_{\text{vidrio}} T_{\text{vidrio}} + m_{\text{agua}} c_{\text{agua}} T_{\text{agua}}}{m_{\text{vidrio}} c_{\text{vidrio}} + m_{\text{agua}} c_{\text{agua}}} \\ &= \frac{(1,5 \text{ kg})(750 \text{ J/kgK})(180 \text{ °C}) + (10 \text{ kg})(4184 \text{ J/kgK})(20 \text{ °C})}{(1,5 \text{ kg})(750 \text{ J/kgK}) + (10 \text{ kg})(4184 \text{ J/kgK})} = 24,2 \text{ °C} \end{aligned}$$

Ejemplo 4

Se quiere incrementar la temperatura de un mol de gas helio de 20 °C a 40 °C manteniendo su volumen constante. ¿Cuánta energía se necesita para lograr este cambio de temperatura?

Solución. Debido a que la cantidad de gas es expresada en moles, necesitamos conocer la capacidad térmica específica del helio

expresada en moles. Usando las ecuaciones (32) y (12) logramos que $c_v = 3R/2 = 1,5 \times 8,314 = 12,5 \text{ J/molK}$. Debido a que c_v se mantiene constante en una buena aproximación, tenemos que:

$$\Delta E = Q = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = \nu c_v \int_{T_1}^{T_2} dT = 1 \text{ mol} \times 12,5 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \times 20 \text{ K} = 250 \text{ J}$$

Ejemplo 5

A muy bajas temperaturas T , la capacidad térmica de un sólido aislante es proporcional a T^3 . Si asumimos $C=AT^3$ para un sólido ¿Cuál es la energía que requerimos para incrementar la temperatura de T_1 a T_2 ? A bajas temperaturas podemos ignorar la diferencia entre C_v y C_p . Más adelante en estas notas usaremos la teoría de Debye, para expresar la constante A en términos de la velocidad del sonido y otros parámetros, y poder encontrar la temperatura para la cual el comportamiento con T^3 es una aproximación razonable.

Solución. Debido a que C depende de la temperatura, debemos expresar la energía sumada al sistema como una integral:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C(T) dT \quad (43)$$

Usando esta ecuación en la solución de nuestro problema, tenemos:

$$Q = A \int_{T_1}^{T_2} T^3 dT = \frac{A}{4} (T_2^4 - T_1^4) \quad (44)$$

4 Relación general entre C_p y C_v .

La primera Ley de la Termodinámica se puede usar para encontrar una relación entre C_p y C_v , la cual se puede derivar sin mayor dificultad, solo se requiere una manipulación tediosa de las derivadas de las cantidades termodinámicas. Usando la ecuación (41) y (42) obtenemos:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (45)$$

Si consideramos que E es una función de T y V , podemos escribir:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \quad (46)$$

Así:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = C_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (47)$$

Si eliminamos $(\partial E / \partial T)_P$ en la ecuación (45), usando (47), logramos el resultado que queremos:

$$C_P = C_V + \frac{\partial E}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial T} + P \frac{\partial V}{\partial T} \quad (\text{Resultado general}) \quad (48)$$

La ecuación (48) es un resultado general que depende solamente de la primera Ley de la Termodinámica. Una relación más útil entre C_p y C_v se puede derivar usando la segunda Ley de la Termodinámica y será derivada en futuras secciones. Para el caso especial de un gas ideal, $\partial E / \partial V = 0$ y $\partial V / \partial T = Nk/P$, así:

$$C_p = C_v + Nk \quad (\text{para un gas ideal}) \quad (49)$$

Note que el valor numérico de C_p es mayor que el de C_v , lo que es una realidad para cualquier objeto. También observe que usamos las dos ecuaciones de estado para un gas ideal, ecuación (9) y (37) para obtener C_p , y no necesitamos realizar ninguna otra medida o cálculo.

¿Por qué la magnitud de C_p es mayor que la magnitud de C_v ? A menos que intencionalmente evitemos que ocurra; un sistema normalmente se expande cuando incrementa su temperatura. El sistema realiza trabajo sobre su ambiente o alrededores cuando se expande. Así, cuando un sistema se calienta a presión constante, se requiere energía para incrementar la temperatura y para realizar trabajo sobre sus alrededores o ambiente. En contraste, si el volumen se mantiene constante, no se realiza trabajo sobre los alrededores y el calentamiento solo debe proveer la energía requerida para aumentar la temperatura del sistema.

El resultado expresado en la ecuación (49) ilustra el poder de la Termodinámica. Solo hemos usado un principio general, la primera ley, y una ecuación de estado para determinar C_p , la cual es una cantidad que no conocíamos directamente. Más adelante vamos a derivar que la relación $C_p > C_v$ es verdad para cualquier sistema termodinámico.

5 Procesos adiabáticos

Hasta el momento hemos considerado procesos a temperatura constante, volumen constante, y presión constante¹⁷. También hemos considerado procesos, los cuales ocurren cuando el sistema no intercambia energía con sus alrededores debido a una diferencia de temperatura. Note que un proceso adiabático no necesariamente debe ser isotérmico. Por ejemplo, una reacción química que ocurre dentro de un contenedor que se encuentra aislado no es isotérmica. Las reacciones químicas pueden ocurrir con desprendimiento de calor (exotérmicas), o pueden consumir calor (endotérmicas).

Problema 12

Dé un ejemplo de un proceso isotérmico que no sea adiabático y de un proceso adiabático no isotérmico.

Ahora, mostraremos que la presión de un gas ideal cambia más rápidamente para un cambio dado de volumen en un proceso adiabático casi-estático que lo que cambia en un proceso isotérmico. Para un proceso adiabático la primera Ley de la Termodinámica se reduce a:

$$dE = dW \quad (\text{proceso adiabático}) \quad (50)$$

Para un gas ideal se tiene que $\partial E / \partial V = 0$, y así la ecuación (46) se reduce a:

¹⁷ Estos procesos reciben el nombre de isotérmico, isocórico e isobárico, respectivamente.

$$dE = C_V dT = -PdV \quad (\text{Solo para gases ideales}) \quad (51)$$

En esta ecuación también hemos usado la ecuación (50). El modo más fácil de proceder es eliminar P en la ecuación (51) usando la ley de los gases ideales $P = NkT$:

$$C_V dT = -NkT \frac{dV}{V} \quad (52)$$

Eliminamos Nk en la ecuación (52) en términos de la diferencia $C_p - C_V$ expresamos (52) como:

$$\frac{C_V}{C_p - C_V} \frac{dT}{T} = \frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V} \quad (53)$$

En esta ecuación el símbolo γ representa la relación entre las capacidades térmicas:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \quad (54)$$

Para un gas ideal de átomos de una sola especie, usando las ecuaciones (40) y (49) que $C_V = 3Nk/2$ y $C_p = 5Nk/2$, así:

$$\gamma = \frac{5}{3} \quad (\text{gas ideal de átomos de una sola especie}) \quad (55)$$

Para un gas ideal C_V y C_p y así γ son independientes de la temperatura, entonces podemos integrar (53) y obtener:

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante} \quad (\text{proceso adiabático casi-estático}) \quad (56)$$

Problema 13

Use la ecuación (56) y la ecuación de estado para la presión de un gas ideal y demuestre que en un proceso adiabático casi-estático la presión y el volumen se encuentran relacionados de la siguiente manera:

$$PV^\gamma = \text{constante} \quad (57)$$

También muestre que la temperatura y la presión están relacionadas como se aprecia en la ecuación (58).

$$PV^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{constante} \quad (58)$$

Las ecuaciones (56), (57) y (58) se mantienen verdaderas para un proceso adiabático casi-estático de un gas ideal. Debido a que $\gamma > 1$, la ecuación (57) implica que para un cambio de volumen dado, el cambio en la presión es mayor en un proceso adiabático que en un proceso isotérmico para el cual $PV = \text{constante}$. Si realizamos trabajo sobre un gas y no permitimos que su energía sea transferida a sus alrededores, su temperatura debe incrementarse más que en un proceso isotérmico. En la figura 8, se muestra un diagrama PV para ambos procesos; isotérmico y adiabático. La curva adiabática tiene una pendiente más pronunciada que la curva isotérmica en cualquier punto. Usando la ecuación (57) podemos ver que la pendiente de la curva adiabática para un gas ideal es:

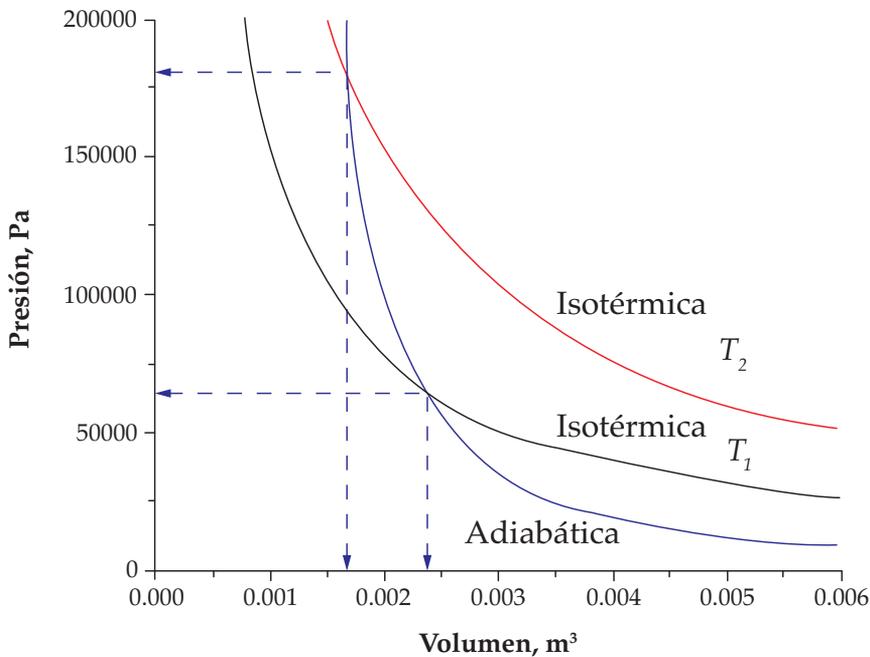


Figura 8. Un diagrama PV para un proceso adiabático y un proceso isotérmico.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{adiabatica} = -\gamma \frac{P}{V} \quad (59)$$

En contraste, la pendiente de una curva isotérmica para un gas ideal es:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{P}{V} \quad (60)$$

¿Cómo pueden ser correctas las siguientes dos relaciones para un gas ideal: $PV^\gamma = \text{constante}$ y $PV = NkT$? La respuesta es que $PV^\gamma = \text{constante}$ se cumple solo para un proceso isotérmico. Un proceso casi-estático de un gas ideal no puede ser adiabático ($Q = 0$) e isotérmico (no ocurren cambios en la temperatura). Durante un proceso adiabático, la temperatura de un gas ideal debe cambiar.

Ejemplo 6

Expansión adiabática e isotérmica. Suponga que tenemos dos sistemas idénticos, cada uno contiene $v = 0,06$ moles de un gas ideal a temperatura $T = 300$ K y $P = 2,0 \times 10^5$ Pa. A los dos sistemas se les permite que se expandan, uno adiabáticamente y el otro isotérmicamente. ¿Cuál es la temperatura y el volumen final de cada sistema? Asuma que $\gamma = 5/3$.

Solución. El volumen inicial V_1 está dado por:

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{vRT_1}{P_1} = \frac{0,06 \text{ moles} \times 8,3 \text{ J}/(\text{mol K}) \times 300 \text{ K}}{2,0 \times 10^5 \text{ Pa}} \\ &= 7,5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Para un sistema isotérmico, PV permanece constante, así que el volumen se duplica en la medida que la presión disminuye en un factor de dos y así $V_2 = 1,5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$. Para un sistema adiabático se cumple que:

$$V_2^\gamma = \left(\frac{P_1}{P_2} \right) V_1^\gamma$$

$$V_2 = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}} V_1 = 2^{\frac{3}{5}} \times 7,5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 = 1,14 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

Se le deja al lector la tarea de mostrar que $T_2 = 250 \text{ K}$.

¿Cuánto trabajo se realiza en un proceso adiabático casi-estático?, debido a que $Q = 0$, $\Delta E = \Delta W$. Para un gas ideal, $\Delta E = C_V \Delta T$ para cualquier proceso. Así, para un proceso adiabático:

$$W = C_V (T_2 - T_1) \quad (\text{para un gas ideal y un proceso adiabático casi-estático}) \quad (61)$$

Se deja para el problema 14 mostrar que la ecuación (61) puede ser expresada en términos de la presión y el volumen.

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} \quad (62)$$

Problema 14

Otro modo de derivar la ecuación (62) consiste en derivar el trabajo realizado en un proceso adiabático casi-estático y usar la relación (57). Desarrolle esta derivación paso por paso.

Ejemplo 7

La compresión en un motor Diesel ocurre rápidamente de manera que el calentamiento de los alrededores (ambiente) es muy pequeño y así el proceso puede ser considerado como un proceso adiabático. Si se requiere para el encendido una temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ¿Cuál es la relación de compresión? Asuma que $\gamma = 1,4$ para el aire y la temperatura es $20 \text{ }^\circ\text{C}$ antes de la compresión.

Solución. Las ecuaciones (57) y (58) relacionan T y V para un proceso adiabático casi-estático. Vamos a escribir T_1 y V_1 , así como T_2 y V_2 para la temperatura y el volumen al comienzo y al final del movimiento del pistón. Entonces, se puede escribir como:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad (63)$$

La relación de compresión V_1/V_2 es;

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \left(\frac{773 \text{ K}}{293 \text{ K}} \right)^{\frac{1}{0.4}} = 11$$

Por supuesto que es solamente una aproximación asumir que la compresión es casi-estática.

6. El ciclo de Carnot y la entropía

Considere un mol de gas ideal, monoatómico, como sustancia de trabajo. En el ciclo de Carnot, la sustancia de trabajo vuelve a su estado original a través de cuatro pasos reversibles sucesivos dos adiabáticos y dos pasos isotérmicos, como se ilustra en un diagrama PV (figura 9). El estado inicial se encuentra indicado por el punto A. El gas se encuentra en contacto con un reservorio térmico a una temperatura T_1 , así que la temperatura en equilibrio del gas también es T_1 . En el punto A, como resultado de la temperatura alta y el volumen pequeño, la presión del gas es alta.

1. $A \rightarrow B$, *expansión isotérmica*. El gas se expande mientras está en contacto con el reservorio caliente. Durante la expansión isotérmica del volumen V_1 al volumen V_2 a temperatura constante T_1 , el gas a alta presión empuja el pistón. Este paso es un movimiento de potencia del motor y el motor realiza trabajo. Entonces, para la isoterma $P_1 V_1 = P_2 V_2 = RT_1$ donde R es la constante universal de los gases. Como $E = E(T)$ para gas ideal.

$$\Delta E_1 = \Delta W_1 + \Delta Q_1 = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta Q_1 = -\Delta W_1 = RT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (64)$$

Donde $V_2 > V_1$, entonces $\Delta Q_1 > 0$, es decir, para mantener el gas a la misma temperatura, el motor debe absorber energía del reservorio caliente.

Se puede comprimir el gas isotérmicamente y retornar el gas a su estado inicial. A pesar de que, este paso puede completar el ciclo, exactamente la misma cantidad de trabajo puede ser necesario para empujar el pistón de regreso a su posición original y así no se habrá realizado un trabajo neto. Para hacer el ciclo útil, debemos seleccionar un ciclo tal que no todo el trabajo del movimiento es usado en la restauración del gas a su presión, temperatura y volumen inicial. La idea es reducir la presión del gas de manera que durante el paso de compresión debe realizarse menos trabajo. Un modo de reducir la presión es bajando la temperatura del gas por medio de una expansión adiabática.

2. $B \rightarrow C$, expansión adiabática. En este paso, se remueve el contacto térmico del gas con el reservorio caliente y permitimos que el volumen continúe incrementándose de manera que el gas se expande adiabáticamente desde V_2 a V_3 . La presión y la temperatura decrecen de P_2 a P_3 y T_1 a T_2 respectivamente. La ecuación de estado es $\frac{V_3}{V_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{3/2}$, donde $\Delta Q = 0$ y $\Delta E_2 = \Delta W_2 = C_V (T_2 - T_1)$

El paso de $B \rightarrow C$ continúa siendo un movimiento de poder del motor, pero ahora nuestro foco es la energía almacenada en el gas, porque el gas ya no puede tomar más energía del reservorio caliente.

3. $C \rightarrow D$, compresión isotérmica. En este paso se comienza a restablecer el gas a sus condiciones iniciales. En C el gas es colocado en contacto con un reservorio frío a una temperatura T_2 , para asegurar que la presión permanezca baja. Ahora, realizamos trabajo sobre el gas al empujar el pistón y comprimir el gas desde V_3 a V_4 . En la medida que el gas es comprimido, la temperatura del gas tiende a incrementarse, pero el contacto térmico con el reservorio frío asegura que la temperatura permanezca a la misma temperatura T_2 . La ecuación de estado se obtiene de:

$$\Delta E_3 = \Delta W_3 + \Delta Q_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta Q_2 = -\Delta W_3 = RT_2 \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right) \quad (65)$$

Donde $V_3 > V_4$, $\Delta Q_2 < 0$ energía extra que es enviada al reservorio frío.

4. $D \rightarrow A$, compresión adiabática. En D el volumen es casi igual al que fue inicialmente, pasa de V_4 a V_1 . La temperatura T_2 del gas es baja en D . Antes que el pistón retorne a su estado inicial, removemos el contacto con el reservorio frío $\Delta Q = 0$, y permitimos que el trabajo realizado durante la compresión adiabática incremente la temperatura del gas a T_1 . La ecuación de estado es $\frac{V_1}{V_4} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{3/2}$ y $\Delta E_4 = \Delta W_4 = C_c (T_1 - T_2) = -\Delta W_2$.

El cambio neto de la energía interna es igual a cero tal como se esperaba, $\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 + \Delta E_4 = 0$. La cantidad de energía térmica intercambiada durante los procesos isotérmicos es:

$$\Delta Q_1 = RT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad \text{y} \quad \Delta Q_2 = -RT_2 \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right) \quad (66)$$

Estos cuatro pasos representan el ciclo completo y nuestro motor idealizado está listo para iniciar otro ciclo. Note que se ha realizado una cantidad neta de trabajo, porque más trabajo fue realizado por el gas durante su movimiento de poder que el trabajo realizado sobre el gas mientras que este fue comprimido. La razón es que el trabajo realizado durante los pasos de compresión fue en contra de una presión baja. El resultado es que estamos en posición de poder realizar trabajo útil, "extraer". Pero algo de la energía del gas fue descargada en el reservorio frío, mientras que el gas estaba siendo comprimido. Así que el precio que tenemos que pagar para realizar trabajo mediante el calentamiento por un reservorio caliente es desperdiciar algo de energía al reservorio frío.

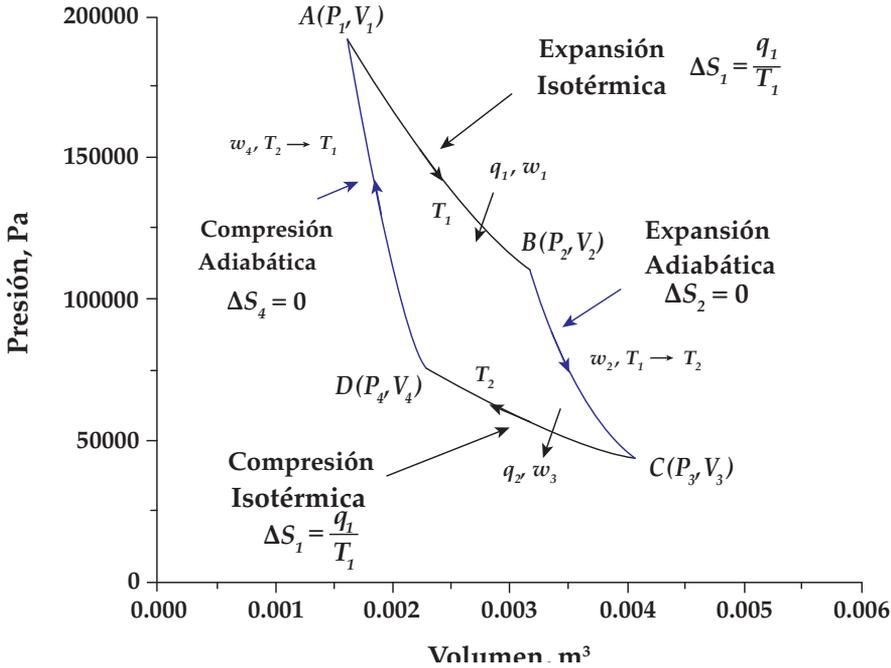


Figura 9. Los cuatro pasos del ciclo de Carnot.

Durante los procesos adiabáticos se combina las ecuaciones de los gases y se cumple que:

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (67)$$

Lo que implica:

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0 \quad (68)$$

Si el ciclo de Carnot se desarrolla a través de una gran cantidad de pasos infinitesimales, de manera que la ecuación anterior se puede escribir

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (69)$$

Esto se cumple para el ciclo de Carnot y para todos los procesos cíclicos reversibles.

Suponga, que el estado de un sistema termodinámico cambia del estado 1 al estado 2 a lo largo de una ruta C_1 y el sistema vuelve al

estado inicial a lo largo de otra ruta reversible C_2 , como se muestra en la figura 10. Por lo tanto, la ruta C_1 y C_2 forma un ciclo cerrado reversible y se tiene

$$\oint_{C_1 C_2 C_1} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \text{o} \quad \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{C_1} + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{C_2} = 0 \quad (70)$$

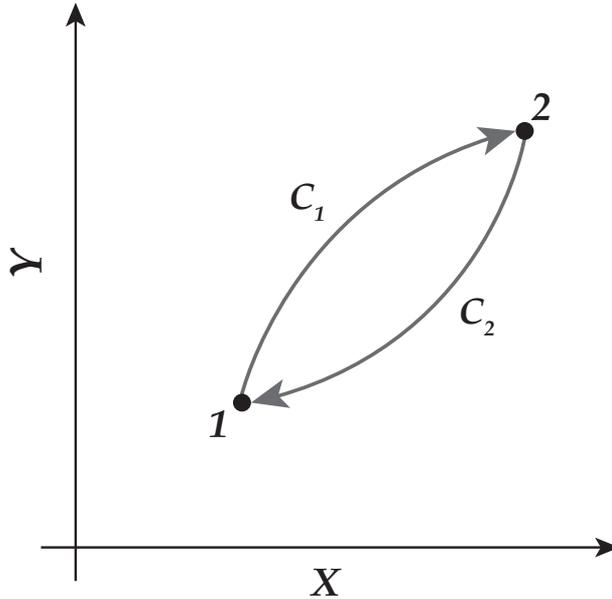


Figura 10. Un proceso cíclico reversible en un diagrama XY donde X e Y forman un par conjugado de variables termodinámicas.

Donde, los caminos de integración son reversibles

$$\int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{C_2} = - \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{C_1} \quad (71)$$

Y por tanto

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{C_1} = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{C_2} \quad (72)$$

Por lo tanto, la integral $\int \delta Q/T$ es independiente del camino de integración, es decir, independiente del proceso de calentamiento o enfriamiento del sistema. La integral depende de los estados inicial y final del sistema y, por lo tanto, representa una función de estado cuyo diferencial total es $\delta Q/T$. Dado que la energía térmica es una propiedad física extensiva, también es extensiva esta nueva función

de estado llamada entropía S , cuyo parámetro conjugado intensivo es la temperatura T . Además, se puede medir solo la diferencia de entropía, no la entropía absoluta. Así,

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad y \quad S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (73)$$

CAPÍTULO IV

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

1. Segunda Ley de la Termodinámica

Las consecuencias de la primera Ley de la Termodinámica se pueden resumir en las siguientes afirmaciones: (a) la energía se conserva en procesos térmicos y (b) el calentamiento es una forma de transferencia de energía. También observamos que la energía interna de un sistema puede ser identificada con la suma de la energía cinética y potencial de las partículas (en un sistema de referencia en el cual la velocidad del centro de masa es cero).

Existen muchos procesos que no ocurren en la naturaleza, pero cuya ocurrencia puede ser consistente con la primera ley. Por ejemplo, la primera ley no prohíbe que la energía sea transferida de un cuerpo frío a un cuerpo caliente, aunque nunca hemos observado que esto ocurra. Existe otra propiedad del sistema que debe ser tomada en cuenta, y esta propiedad se llama la *entropía*¹⁸. La segunda ley nos habla sobre la dirección de evolución de un proceso termodinámico natural en un sistema aislado.

La entropía es otro ejemplo de una función de estado. Uno de los mayores logros del siglo XIX fue el razonamiento de que tal función de estado debe existir sin tener ninguna idea de cómo medir su valor directamente. Seguiremos una lógica de pensamiento que no depende del conocimiento del comportamiento microscópico de las moléculas.

Es común usar calentamiento como un medio de hacer trabajo. Por ejemplo, plantas generadoras de energía eléctrica queman aceite o carbón para convertir agua en vapor, el cual a su vez hace que gire una turbina en un campo magnético creando electricidad la cual puede realizar trabajo útil en nuestras casas. ¿Podemos convertir toda la energía creada por reacciones químicas en trabajo? O de una manera más simple, ¿Podemos enfriar un sistema y usar toda la energía perdida por el sistema para realizar trabajo? Nuestra

18 Esta variable termodinámica debe su nombre a Rudolf Clausius, quien escribió en 1850 que él armó la palabra entropía de la expresión griega “para transformación” y que fuera lo más similar posible a la palabra energía.

experiencia diaria nos dice que no podemos. Si fuese posible, se podría conducir un bote a través del Atlántico enfriando el mar y transfiriendo energía desde el mar para hacer funcionar las propelas. No necesitaríamos combustible y el viaje sería más económico. Alternativamente al calentamiento de un fluido cuando se realiza trabajo eléctrico en un resistor, podemos considerar un proceso en el cual un resistor enfría el fluido y produce energía eléctrica en sus terminales. La razón por la que estos procesos no ocurren es resumida en la segunda Ley de la Termodinámica:

No es posible un proceso cuyo resultado es la completa conversión de energía térmica transferida por calentamiento a trabajo (afirmación de Kelvin)

La segunda Ley implica que una máquina de movimiento perpetuo de segunda clase no existe. Tal máquina puede convertir calor completamente en trabajo (figura 11).

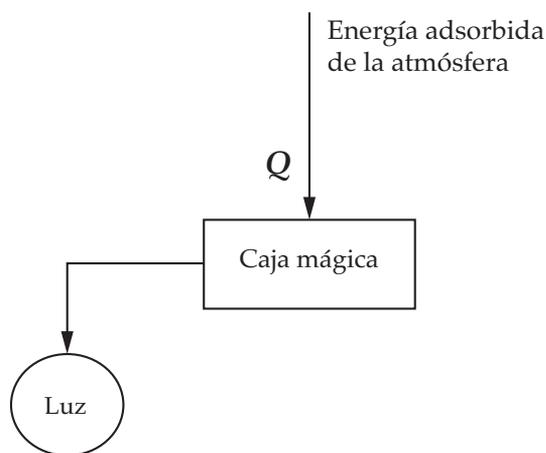


Figura 11. Máquina de movimiento perpetuo de segunda clase.

¿Qué pasa cuando se produce la expansión isotérmica de un gas ideal? ¿La expansión isotérmica de un gas ideal viola la segunda Ley de la Termodinámica? Cuando el gas se expande, el gas realiza trabajo sobre el pistón, lo que causa que el gas pierda energía. Debido a que el proceso es isotérmico, el gas debe absorber energía de manera que la energía interna permanece constante. La energía

interna de un gas ideal depende solamente de la temperatura. Recordemos que:

$$dE = \delta Q + \delta W = 0 \quad (74)$$

Así, $\delta W = -\delta Q$, lo que se interpreta como que el trabajo realizado por el gas es igual a δQ , y de esta manera se ha convertido completamente la energía absorbida en trabajo. Sin embargo, esta conversión no viola la afirmación de Kelvin, debido a que el estado del gas es diferente al final, siendo diferente del estado del gas al comienzo. Por tanto, no podemos usar el gas para construir un motor.

Existen otros procesos donde se conserva la energía pero que no pueden ocurrir. La energía térmica no va espontáneamente del cuerpo frío al caliente. Otra forma de presentar la segunda ley, se basa en este hecho empírico y puede plantearse así:

*No es posible ningún proceso cuyo único resultado sea enfriar a un objeto más frío o calentar a un objeto más caliente.
(afirmación de Clausius)*

Las afirmaciones de Kelvin y Clausius de la segunda ley parecen diferentes, pero se puede mostrar que cada afirmación implica la otra, así que sus consecuencias son idénticas. Una versión más abstracta de la segunda ley y que no se basa directamente en observaciones experimentales, pero que es más conveniente en muchos contextos, se puede expresar así:

Existe una función de estado aditiva conocida como la entropía que nunca puede decrecer en un sistema aislado.

Debido a que la entropía no puede decrecer en un sistema aislado, se concluye que la entropía tiene un valor máximo para un sistema aislado en equilibrio. En los párrafos que siguen, adoptaremos esta versión de la segunda ley y mostraremos que esta versión se pueden derivar las afirmaciones de Kelvin y Clausius.

La afirmación de la segunda ley en términos de la entropía es aplicable solamente a sistemas aislados (un sistema encerrado, rígido y de paredes impermeables). En general, el sistema de interés puede intercambiar energía con sus alrededores. En muchos casos los alrededores se pueden idealizar considerando un objeto de gran dimensión que no interactúa con el resto del universo. Por ejemplo, podemos considerar los alrededores de una taza con agua caliente como la atmósfera en la habitación. En este caso, podemos tratar al sistema compuesto; sistema más alrededores, como un sistema aislado. Para el sistema compuesto, tenemos que para cualquier proceso se cumple que:

$$dS_{\text{sistema compuesto}} \geq 0 \quad (75)$$

En esta ecuación $dS_{\text{sistema compuesto}}$ es la entropía del sistema más la entropía de los alrededores.

La entropía $S = \delta Q_{\text{rev}}/T$ es la cantidad de energía térmica intercambiada reversiblemente con el entorno a la temperatura T . Dado que la cantidad de energía térmica δQ_{irr} intercambiada en un proceso irreversible es siempre menor que la de δQ_{rev} intercambiada en un proceso reversible, entonces:

$$\delta Q_{\text{irr}} < \delta Q_{\text{rev}} = TdS \quad (76)$$

Si un cambio es reversible, no podemos tener que $dS_{\text{sistema compuesto}} > 0$ debido a que si revertimos el cambio podemos tener que $dS_{\text{sistema compuesto}} < 0$, lo que representa una violación de la afirmación de Clausius. De aquí que la única posibilidad es que:

$$\delta Q_{\text{rev}} = 0 \Rightarrow dS_{\text{sistema compuesto}} = 0 \quad (\text{Proceso reversible}) \quad (77)$$

Por lo tanto, en un sistema aislado, la entropía en equilibrio termodinámico es constante y tiene un extremo, dado que $dS = 0$. Se deduce que en cada situación este extremo es un máximo. Todos los procesos irreversibles en un sistema aislado que conducen al equilibrio se rigen por un aumento en la entropía y el equilibrio se restablecerá solo cuando la entropía asuma su máximo valor. Esta es la segunda Ley de la Termodinámica. Cualquier cambio de estado

de un estado de equilibrio a otro estado de equilibrio en un sistema aislado ocurrirá naturalmente si corresponde a un aumento en la entropía.

Para evitar confusiones, usaremos el término reversible como equivalente a decir que el proceso se realiza manteniendo la entropía constante. La condición para que un proceso sea reversible requiere solamente que la entropía total del sistema cerrado sea constante; sin embargo, los valores de la entropía de sus partes pueden incrementarse o disminuir. Tenga en cuenta que la entropía podría ser negativa si hay intercambio de energía térmica con los alrededores, es decir, el sistema no es un sistema aislado. Es positiva solo para un sistema aislado.

La primera Ley de la Termodinámica para los cambios reversibles ahora puede reescribirse en términos de entropía:

$$\text{Sistema fluido:} \quad dE = TdS - PdV$$

$$\text{Cable tensado:} \quad dE = TdS + \tau dL$$

$$\text{Película líquida:} \quad dE = TdS + \gamma dA$$

$$\text{Materiales magnéticos} \quad dE = TdS + \vec{H} \cdot d\vec{M}$$

Si hay intercambio de energía de formas diferentes, la primera ley debería escribirse

$$dE = TdS - PdV + HdM + \mu dN + \dots \quad (78)$$

2. La temperatura Termodinámica

Las afirmaciones de Clausius y Kelvin de la segunda Ley de la Termodinámica muestran la importancia de los motores de energía térmica en el desarrollo de la Termodinámica. Un propósito aparentemente diferente de la Termodinámica es determinar las condiciones de equilibrio. Estos dos propósitos se encuentran ligados por el hecho de que siempre que exista una diferencia de temperatura se puede extraer energía para realizar trabajo. Así,

la posibilidad de realizar trabajo y la ausencia de equilibrio se encuentran relacionadas.

A continuación, se derivan las propiedades de la temperatura Termodinámica a partir de la segunda ley. En la sección 9 capítulo 4 “Equivalencia entre la temperatura Termodinámica y temperatura basada en una escala que usa el gas ideal” se mostrará que esta temperatura es equivalente a la temperatura medida usando la escala de temperatura que emplea un gas ideal.

Considere un sistema compuesto aislado que es dividido en dos subsistemas y por una pared aislante, fija e impenetrable. Para el sistema compuesto tenemos:

$$E = E_A + E_B = \text{constante}, \quad (79)$$

$V = V_A + V_B = \text{constante}$ y $N = N_A + N_B = \text{constante}$. Debido a que la entropía es aditiva, también podemos escribir la entropía del sistema compuesto como:

$$S(E_A, V_A, N_A; E_B, V_B, N_B) = S_A(E_A, V_A, N_A) + S_B(E_B, V_B, N_B) \quad (80)$$

En general, la división de la energía en E_A y E_B para el sistema A y B no está en correspondencia con un equilibrio térmico entre los dos subsistemas. Para que se establezca el equilibrio térmico, reemplazamos la pared *aislante*, impermeable y fija por una pared *conductora*, impermeable y fija; de manera que los dos subsistemas se encuentren en contacto térmico y pueda ocurrir transferencia de energía, ya sea por calentamiento o enfriamiento. Cuando hacemos esto, decimos que hemos hecho más flexible una *restricción interna*. En acuerdo con nuestra afirmación de la segunda Ley de la Termodinámica, los valores de E_A y E_B serán tales que la entropía del sistema se hace máxima. Para encontrar el valor de E_A cuando la entropía S es máxima en la ecuación (80), debemos calcular:

$$dS = \left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A} \right)_{V_A, N_A} dE_A + \left(\frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right)_{V_B, N_B} dE_B \quad (81)$$

Debido a que la energía total del sistema se conserva, tenemos que $dE_B = dE_A$, y

$$dS = \left[\frac{\partial S_A}{\partial E_A} - \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right] dE_A \quad (82)$$

La condición para el equilibrio es que $dS=0$ para valores arbitrarios de dE_A , y así:

$$\left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A} \right)_{V_A, N_A} = \left(\frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right)_{V_B, N_B} \quad (83)$$

Debido a que la temperatura de los dos subsistemas es igual en condiciones de equilibrio térmico, podemos concluir que $\partial S/\partial E$ debe estar asociada con la temperatura. En futuras discusiones encontraremos que es muy conveniente definir la temperatura Termodinámica T como:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} \quad (84)$$

Lo cual implica que la condición para el equilibrio térmico es:

$$\frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B} \quad (85)$$

Por supuesto, que podemos reescribir la ecuación (85) como $T_A = T_B$.

Hasta el momento, hemos encontrado que, si dos subsistemas se encuentran separados por una pared conductora, se transferirá energía térmica hasta que los dos subsistemas alcancen la misma temperatura.

Ahora, suponemos que los dos subsistemas se encuentran inicialmente separados por una pared aislante y que las temperaturas de los dos subsistemas son casi iguales con $T_A > T_B$. El sistema se encuentra en equilibrio y sujeto a una restricción adiabática interna. Si esta restricción se remueve, la energía se transferirá a través de la pared conductora y la entropía del sistema compuesto se incrementará. Usando la ecuación (82) podemos escribir una expresión para el cambio en entropía, como se muestra en la ecuación (86).

$$\Delta S \approx \left[\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right] \Delta E_A > 0 \quad (86)$$

En esta ecuación T_A y T_B son los valores iniciales de las temperaturas. La condición de que $T_A > T_B$, requiere que $\Delta E_A < 0$ para que $\Delta S > 0$ y se cumpla la ecuación (86). De aquí, concluimos que la definición en la ecuación (84) de la temperatura Termodinámica implica que la energía es transferida de un sistema con un valor alto de T a un sistema con un valor bajo de T .

La ecuación (86) se puede expresar en palabras, como sigue: No existe un proceso en el cual un cuerpo frío se enfríe más o un objeto caliente se caliente más y las restricciones sobre los cuerpos y el estado de sus alrededores sean dejados intactos sin cambiar. Esta afirmación se reconoce como similar a la afirmación de Clausius de la segunda Ley de la Termodinámica. La definición en la ecuación (84) de T no es única, y nosotros podemos reemplazar $1/T$ por otras funciones de la temperaturas tales como, $1/T^2$ o $1/\sqrt{T}$. Sin embargo, el enunciado de la sección 9 del capítulo 4 “Equivalencia entre la temperatura Termodinámica y temperatura basada en una escala que usa el gas ideal” implica que la temperatura Termodinámica es idéntica a la temperatura definida cuando usamos un gas ideal.

Note que la inversa de la temperatura $1/T$ se puede interpretar como la respuesta de la entropía a un cambio en la energía del sistema. En la sección 10 del capítulo 4 “La presión Termodinámica” derivaremos las condiciones para el *equilibrio mecánico*, y en futuras secciones derivaremos las condiciones para el *equilibrio químico*. Estas dos condiciones, complementan la condición para el *equilibrio térmico*. Se deben satisfacer las tres condiciones para que se establezca el *equilibrio termodinámico*.

3. La segunda Ley y motores térmicos

Un cuerpo que puede incrementar la temperatura de otro cuerpo sin cambiar su propia temperatura y sin realizar trabajo se le etiqueta con el nombre de *fente de energía térmica*. Similarmente, un cuerpo

que puede enfriar a otro cuerpo sin cambiar su propia temperatura y sin realizar trabajo se etiqueta con el nombre de *sumidero de energía térmica*. Los términos *fuentes* y *sumideros* son arcaicos, pero lo usaremos eventualmente porque aparecen comúnmente en la literatura. Sin embargo, algunas veces evitaremos dicha terminología y usaremos el término *reservorio térmico*. Un ejemplo de una fuente caliente/fría es el océano y la atmósfera. Si deseamos medir la conductividad eléctrica de un bloque pequeño de cobre a una cierta temperatura, podemos colocar el bloque dentro de un cuerpo grande de agua que se encuentre a la temperatura deseada. La temperatura del cobre se hará igual a la temperatura del gran cuerpo de agua, cuya temperatura no será afectada por el bloque pequeño de cobre.

Cuando ocurre solamente calentamiento o enfriamiento, el incremento en la entropía está dado por:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} dE \quad (87)$$

En este caso $dE = dQ$ debido a que no se realiza trabajo. Si expresamos la derivada parcial en la ecuación (87) en términos de T , podemos reescribir (87) así:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (\text{solo calentamiento}) \quad (88)$$

Es necesario hacer énfasis en que la ecuación (88) se cumple solamente cuando ocurren cambios casi-estáticos. Note que la ecuación (88) implica que la entropía no cambia en un proceso adiabático casi-estático.

En los párrafos que siguen usaremos la ecuación (88) para discutir los problemas que estimularon el desarrollo de la Termodinámica; la eficiencia de un motor térmico, que usa energía térmica para convertirla en energía mecánica (realizar trabajo). De acuerdo con la ecuación (88), la transferencia de energía desde una fuente de energía térmica reduce la entropía de la fuente. Si la energía transferida es usada para realizar trabajo, el trabajo realizado debe ser ejecutado sobre algún otro sistema. Debido a que el proceso de realizar

trabajo debe ser casi-estático (por ejemplo, compresión de un gas), el trabajo no necesita involucrar un cambio en la entropía. Pero si toda la energía transferida es convertida en trabajo, la entropía total debe disminuir, y se violaría la segunda Ley de la Termodinámica. Así, podemos arribar a la conclusión resumida en la afirmación de Kelvin de la segunda Ley de la Termodinámica: No es posible un proceso cuyo solo resultado es la conversión completa de energía en trabajo.

El motor más simple posible, trabaja en conjunción con una fuente de energía térmica a temperatura T_{alta} y un sumidero de energía térmica a temperatura T_{baja} . En un ciclo la fuente de energía térmica transfiere energía Q_1 al motor, y el motor realiza trabajo W y transfiere energía térmica Q_2 al sumidero de energía (ver figura 12). Al final de un ciclo, la energía y la entropía no han cambiado, debido a que ellas retornan a sus estados originales. Un motor reversible de este tipo se etiqueta con el nombre de *motor de Carnot*. Por la conservación de la energía, tenemos que $Q_1 = W + Q_2$, o:

$$W = Q_1 - Q_2 \quad (89)$$

En esta ecuación y dentro de este contexto Q_1 y Q_2 son cantidades positivas. Usando la segunda Ley de la Termodinámica tenemos que;

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{Q_1}{T_{\text{alta}}} + \frac{Q_2}{T_{\text{baja}}} \geq 0 \quad (90)$$

Podemos reescribir la ecuación (90) como:

$$\left(\frac{Q_1}{Q_2}\right) \geq \left(\frac{T_{\text{baja}}}{T_{\text{alta}}}\right) \quad (91)$$

La eficiencia térmica η del motor se define como:

$$\eta = \frac{\text{lo que se obtiene}}{\text{lo que se paga para obtenerlo}} = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (92)$$

$$= 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (93)$$

De la ecuación (93), podemos decir que el motor es más eficiente cuando la relación Q_2/Q_1 es lo más pequeña posible. La ecuación (91) muestra que Q_2/Q_1 tiene un valor mínimo cuando el ciclo es reversible de manera que:

$$\Delta S_{\text{total}} = 0 \quad (94)$$

y

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_{\text{baja}}}{T_{\text{alta}}} \quad (95)$$

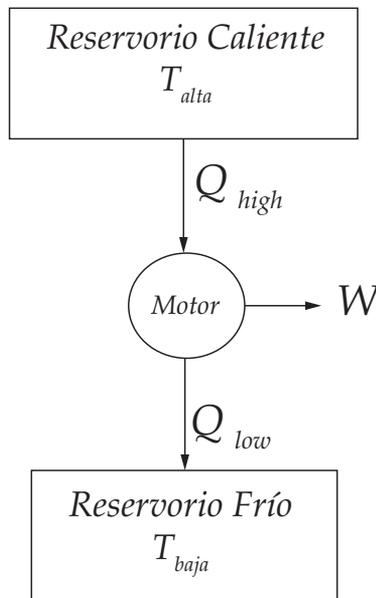


Figura 12. Diagrama esquemático de la transferencia de energía en un motor de calor ideal.

Para estas condiciones encontramos que la máxima eficiencia térmica es:

$$\eta = 1 - \frac{T_{\text{baja}}}{T_{\text{alta}}} \quad (\text{Máxima eficiencia térmica}) \quad (96)$$

Tenga presente que la temperatura en la ecuación (96) es la temperatura Termodinámica.

El resultado expresado en la ecuación (96), ilustra el gran potencial de la Termodinámica. Hemos concluido que todos los motores reversibles operando entre una fuente de energía térmica y un sumidero de energía térmica con el mismo par de temperaturas tienen la misma eficiencia y que los motores no irreversibles trabajando entre el mismo par de temperaturas pueden tener una eficiencia mayor. Esta afirmación se conoce como el *principio de Carnot* e ilustra el poder de la Termodinámica, el cual se basa en principios generales. Hemos podido determinar la máxima eficiencia de un motor reversible sin conocer nada acerca de los detalles del motor.

Por supuesto, los motores de calor en la vida real nunca alcanzan la máxima eficiencia Termodinámica debido a la presencia de fricción y porque el proceso no puede ser realmente casi-estático. Por estas razones, los motores de calor en la vida real, rara vez alcanzan del 30 al 40% de la máxima eficiencia Termodinámica. A pesar de esto, los principios básicos de la Termodinámica son un factor importante en su diseño.

Ejemplo 8

Un motor de Carnot. Este motor extrae 240 J de una fuente de energía térmica y rechaza 100 J al sumidero de energía térmica que se encuentra a 15 °C, durante cada ciclo. ¿Cuánto trabajo realiza el motor en un ciclo? ¿Cuál es su eficiencia? ¿Cuál es la temperatura de la fuente de energía térmica?

Solución. Usando la primera Ley de la Termodinámica tenemos:

$$W = 240 \text{ J} - 100 \text{ J} = 140 \text{ J}$$

La eficiencia está dada por;

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{140}{240} = 0,583 \text{ K} \equiv 58,3 \%$$

Podemos usar el resultado anterior y la relación en la ecuación (96) para encontrar T_{alta} :

$$T_{\text{alta}} = \frac{T_{\text{baja}}}{1 - \eta} = \frac{288 \text{ K}}{1 - 0,583} = 691 \text{ K}$$

Observe que para calcular la eficiencia usamos la temperatura Termodinámica.

Ejemplo 9

El ciclo de un motor de combustión hipotético se ilustra en la figura 13. Si $P_1 = 1 \times 10^6 \text{ Pa}$, $P_2 = 2 \times 10^6 \text{ Pa}$, $V_1 = 5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ y $V_2 = 25 \times 10^{-3} \text{ m}^3$. Si la energía absorbida en el ciclo de calentamiento del motor es $5 \times 10^4 \text{ J}$, ¿Cuál es la eficiencia del motor?

Solución. El trabajo realizado por el motor de combustión es igual al área encerrada en figura 13.

$$W = \frac{1}{2} (P_2 - P_1)(V_2 - V_1)$$

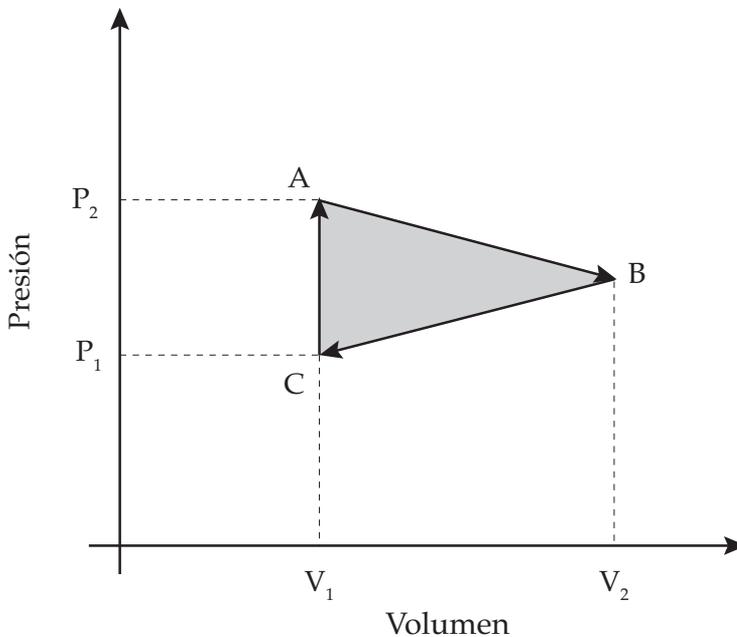


Figura 13. Ciclo de un motor de combustión hipotético.

Esta operación confirma que el trabajo es igual a $W = 1 \times 10^4 \text{ J}$. La eficiencia está dada por;

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{absorbido}}} = \frac{1 \times 10^4}{5 \times 10^4} = 0,20$$

Hemos visto, que la máxima eficiencia de un motor de calor depende de las temperaturas T_{alta} y T_{baja} en una manera simple y no depende de los detalles del ciclo o de la sustancia utilizada. Por otro lado, se conoce que el Ciclo de Carnot es una secuencia muy particular de procesos idealizados que conducen a la máxima eficiencia Termodinámica dada en la ecuación (96).

Problema 15

Calcule los cambios en las diferentes cantidades termodinámicas de interés durante cada paso del ciclo de Carnot y muestre que la eficiencia de un ciclo de Carnot cuya sustancia de trabajo es un gas ideal está dada por $\eta = 1 - T_2/T_1$. Use el diagrama PV mostrado en la figura 9.

4. Cambios de entropía

Tal como lo hemos mencionado, lo que impulsó el desarrollo de la Termodinámica fue la revolución industrial y la búsqueda de motores más eficientes. Sin embargo, razonamientos similares se pueden aplicar a otros sistemas macroscópicos.

Cambios en la entropía en una expansión libre. Consideremos un gas ideal de N partículas en un contenedor cerrado y aislado, que es dividido en dos cámaras por una partición impermeable (figura 14). El gas se encuentra inicialmente confinado a una cámara de volumen V_A a una temperatura T . El siguiente paso consiste en permitirle al gas que se expanda libremente en el vacío para llenar el contenedor completo de volumen V_B . ¿Cuál es el cambio de entropía que ocurre debido a este proceso?

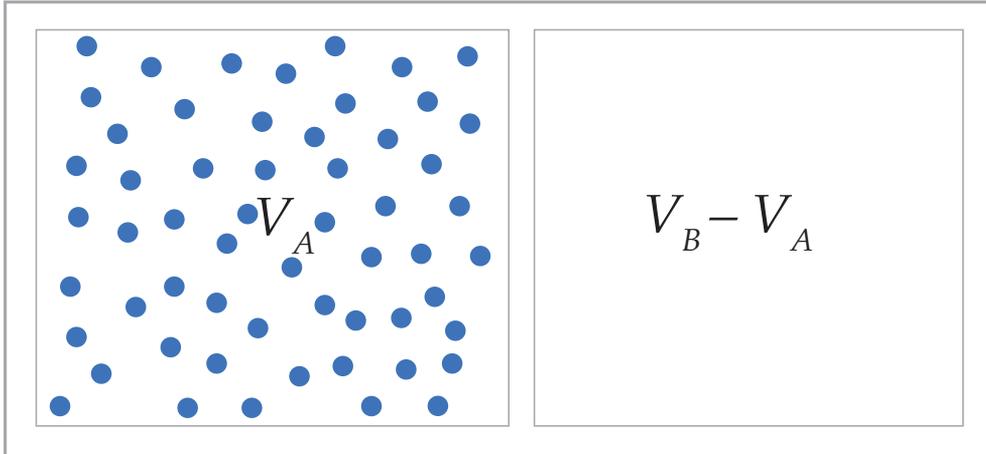


Figura 14. La expansión libre de un gas ideal aislado.

Debido a que la expansión es dentro de una cámara vacía, el gas no realiza trabajo. La expansión es adiabática porque el contenedor se encuentra térmicamente aislado. De aquí, que no hay un cambio en la energía interna del gas. Se puede argumentar que $\Delta S = Q/T = 0$ porque $Q = 0$. Sin embargo, esta conclusión puede ser incorrecta porque la relación $dS = dQ/T$ se mantiene y es verdad solo para procesos casi-estáticos.

La expansión desde V_A a V_B es un proceso irreversible. Dejado por su cuenta, el sistema no retornará espontáneamente a su estado original con todas las partículas en el contenedor de la izquierda. Para calcular el cambio en la entropía, podemos considerar que un proceso casi-estático toma el sistema entre los mismos dos estados. Debido a que el gas es ideal, la energía interna depende solamente de la temperatura, y así la temperatura del gas ideal no cambia. Calcularemos la energía sumada durante un proceso isotérmico, donde el volumen del gas cambia V_A a V_B ,

$$Q = NkT \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (97)$$

Para encontrar la ecuación (97) usamos la ecuación (39). El cambio en entropía está dado por:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \frac{\Delta Q}{T} = NkT \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (98)$$

Note que $V_A > V_B$ y el cambio de entropía es positivo como se esperaba.

Alternativamente, podemos argumentar que el trabajo necesario para restablecer el gas a su estado inicial está dado por:

$$W = -\int_{V_B}^{V_A} P dV = NkT \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (99)$$

En esta ecuación hemos usado el hecho de que el proceso es isotérmico. Por lo tanto, $\Delta W = T\Delta S$, y el incremento en entropía requiere que se realice trabajo sobre el gas para restablecer este a su estado inicial.

La discusión de la expansión libre de un gas ideal ilustra dos aspectos que inicialmente confunden de la Termodinámica. Uno, es que el nombre *termodinámico* es un nombre inadecuado porque la Termodinámica trata solamente estados de equilibrio y no dinámicas. Sin embargo, la Termodinámica discute los procesos que deben ocurrir en algún intervalo de tiempo. También confunde el hecho de que podemos considerar procesos que no ocurren. En este caso ninguna energía fue transferida por calentamiento al gas y el proceso fue adiabático. El valor de Q calculado usando la ecuación (97) es la energía transferida en un proceso isotérmico. Por supuesto, que ninguna energía es transferida por calentamiento en un proceso adiabático, pero el cambio de entropía es el mismo. Por tal razón calculamos el cambio de entropía como si hubiese ocurrido un proceso isotérmico.

Ejemplo 10

Un sólido con una capacidad térmica C es tomado de una temperatura inicial T_1 a una temperatura final T_2 . ¿Cuál es el cambio en entropía? (ignore la diferencia pequeña que existe entre la capacidad térmica a volumen constante y presión constante).

Solución. Se asume que la temperatura del sólido es incrementada colocando el sólido en contacto con una sucesión de reservorios de

energía térmica que se encuentran a temperaturas separadas en una cantidad pequeña ΔT . Entonces el cambio de entropía está dado por:

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C(T) \frac{dT}{T} \quad (100)$$

Si asumimos que la capacidad térmica C es constante, encontramos que:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (101)$$

Note que, si $T_2 > T_1$, la entropía se ha incrementado.

¿Cómo podemos medir la entropía de un sólido? Conocemos cómo medir la temperatura y la energía, pero no tenemos un medidor de entropía. En su lugar, debemos determinar la entropía *indirectamente*. Si el volumen se mantiene constante, podemos determinar la dependencia de la temperatura de la entropía realizando medidas sucesivas de la capacidad térmica y realizando la integral de la ecuación (99). En la práctica, tal integral se realiza numéricamente. Note que tal determinación proporciona solamente una diferencia en entropía. Discutiremos cómo determinar el valor absoluto de la entropía en el capítulo V “La tercera Ley de la Termodinámica”.

5. Cambios de entropía debidos al contacto térmico.

Un sólido con capacidad térmica C_A a una temperatura T_A es colocado en contacto con otro sólido con capacidad térmica C_B a una temperatura menor T_B . ¿Cuál es el cambio de entropía del sistema después que los dos sólidos han alcanzado el equilibrio térmico? Asuma que las capacidades térmicas son independientes de la temperatura y que los dos sólidos se encuentran aislados de sus alrededores.

Del ejemplo 3, sabemos que la temperatura final de equilibrio está dada por:

$$T = \frac{C_A T_A + C_B T_B}{C_A + C_B} \quad (102)$$

Aunque el proceso es irreversible, podemos calcular el cambio en entropía considerando cualquier proceso que toma el cuerpo de una temperatura inicial a otra. Por ejemplo, podemos imaginarnos que un cuerpo es traído de su temperatura inicial T_B a la temperatura T en muchos pasos sucesivos e infinitesimales al colocarlo en contacto sucesivo con una serie de reservorios a una temperatura infinitesimalmente mayor. En cada contacto el cuerpo se encuentra arbitrariamente cerca del equilibrio y tiene una temperatura bien definida. Por esta razón, podemos aplicar el resultado expresado en la ecuación (101), el cual conduce a $\Delta S_A = C_A \ln(T/T_A)$. El cambio total en la entropía del sistema está dado por:

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = C_A \ln \frac{T}{T_A} + C_B \ln \frac{T}{T_B} \quad (103)$$

Donde T está dado por la ecuación (102). Use valores reales de T_A , T_B , C y convéncese de que $\Delta S \geq 0$ ¿Depende el signo de ΔS de cuándo $T_A > T_B$ o $T_A < T_B$?

Ejemplo 11

Cambios de entropía. Un kilogramo de agua a 0°C se coloca en contacto con un reservorio de energía térmica a 50°C . ¿Cuál es el cambio en la entropía del agua, el reservorio y el sistema combinado del agua y el reservorio térmico?

Solución. El cambio en la entropía del agua está dado por:

$$\Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = C \ln \frac{T_2}{T_1} = \left(4184 \frac{\text{J}}{\text{K}} \right) \ln \frac{273 + 50}{273 + 0} = 703,67 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (104)$$

¿Por qué entra en la ecuación (104) el factor 273? La cantidad de energía transferida al agua desde el reservorio de energía térmica es:

$$Q = C (T_2 - T_1) = 4184 \times 50 = 209200 \text{ J} \quad (105)$$

El cambio en la entropía del reservorio de energía térmica es:

$$\Delta S_B = \frac{-\Delta Q}{T_2} = -\frac{209200}{323} = -647,68 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (106)$$

Por lo tanto, el cambio total en la entropía es:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta S_B = 703,67 - 647,68 = 56 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (107)$$

Problema 16

Un kilogramo de agua a 50 °C se coloca en contacto con un reservorio de energía térmica a 0 °C ¿Cuál es el cambio de entropía del agua, del reservorio y del sistema combinado conformado por el agua y el baño térmico? Dado que la entropía total se incrementa en el ejemplo 11, ¿Debería incrementarse o disminuir la entropía total en este caso?

Ejemplo 12

Derretimiento del hielo. Un recipiente contiene una mezcla de 0,1 kg de hielo y 0,1 kg de agua. Suponga que colocamos el recipiente bajo la acción de una “llama baja” y se derriten 0,02 kg de hielo. ¿Cuál es el cambio en entropía en la mezcla hielo-agua? (se necesitan 334 kJ para derretir 1 kg de hielo.)

Solución. Si calentamos el hielo hasta la temperatura de fusión $T=273,15 \text{ K}$, el efecto es derretir el hielo antes que incrementar la temperatura.

La adición de energía a la mezcla hielo-agua es generalmente un proceso no reversible, pero podemos encontrar el cambio en entropía considerando que el proceso responsable por el cambio entre el estado inicial y final es reversible. Hemos fundido 0,02 kg de hielo en un proceso reversible, suministrando $0,02 \text{ kg} \times 334 \text{ kJ/kg} = 6680 \text{ J}$ desde un reservorio que se encuentra a 273,15 K, y estando la mezcla hielo-agua en equilibrio a presión atmosférica. Por lo tanto, el incremento de entropía está dado por $\Delta S = 6680 / 273,15 = 24,46 \text{ J/K}$.

6. Proceso adiabático casi-estático

Ya hemos discutido que los procesos adiabáticos casi-estáticos tienen la propiedad especial de que la entropía no cambia, así, tal afirmación se repite aquí para enfatizar su importancia. Porque el proceso es adiabático, $Q=0$. Porque el proceso es casi-estático, $\Delta S = Q/T=0$, y no hay cambio en la entropía. Por lo tanto, como se mostró en la ecuación (100); PV^γ es igual a una constante para un gas ideal durante un proceso adiabático casi-estático.

7. Trabajo máximo

Cuando dos cuerpos se colocan en contacto térmico, no se realiza trabajo, lo que quiere decir que $\Delta W = 0$ y $\Delta W = Q_A + Q_B = 0$. ¿Qué podemos hacer para extraer el máximo trabajo posible de los dos cuerpos? De nuestra discusión sobre el motor térmico, sabemos que no debemos colocar los cuerpos en contacto térmico, sino, por el contrario, implementar un motor de Carnot reversible entre los dos cuerpos. Sin embargo, a diferencia de los reservorios considerados en el motor de Carnot, la capacidad térmica de los dos cuerpos es finita, y por lo tanto la temperatura de cada cuerpo cambia en la medida que se transfiere energía de un cuerpo a otro.

Porque el proceso se asume que es reversible, tenemos que:

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = 0 \quad (108)$$

De esta ecuación y usando la ecuación (101), tenemos que:

$$C_A \ln \frac{T}{T_A} + C_B \ln \frac{T}{T_B} = 0 \quad (109)$$

Si despejamos T en (109), encontramos que:

$$T = T_A^{\left(\frac{C_A}{C_A + C_B}\right)} T_B^{\left(\frac{C_B}{C_A + C_B}\right)} \quad (110)$$

Podemos observar que la temperatura final para un proceso reversible es el promedio geométrico de T_A y T_B pesado por sus respectivas capacidades térmicas. Podemos observar que la temperatura final para un proceso reversible es el promedio geométrico de T_A y T_B pesado por sus respectivas capacidades térmicas.

Problema 17

¿Cuáles son los valores relativos de la temperatura final en las ecuaciones (102) y (110)? Primero, escriba su apreciación cualitativa y luego coloque $C_A = C_B$ determine los valores relativos cuantitativamente. Muestre que el trabajo ejecutado por el motor de calor en el caso reversible está dado por:

$$W = \Delta E = C_A(T - T_A) + C_B(T - T_B) \quad (111)$$

8. ¿Son todas las formas de energía equivalentes?

Si a usted le ofrecieran 100 J de energía, ¿podría usted seleccionar que se le haga llegar como gas comprimido a temperatura ambiente o como un ladrillo caliente a 400 K ? La respuesta depende de qué desee hacer con la energía. Si usted desea levantar un bloque de hielo, la mejor selección puede ser tomar la energía en gas comprimido o si usted desea mantenerse caliente, el objeto a 400 K puede ser aceptable.

Si no se encuentra seguro de lo que desea hacer con la energía, es claro de la segunda Ley de la Termodinámica, que debemos tomar la forma de energía que pueda ser más directamente convertida en trabajo, porque no hay restricciones sobre el uso de energía almacenada para el calentamiento. Lo que es diferente es la *calidad* de la energía, la cual es una medida de su habilidad para hacer una variedad de tareas. Podemos rápidamente convertir energía de alta calidad a baja calidad, pero la segunda Ley de la Termodinámica nos previene que no podemos ir en la dirección opuesta con 100% de eficiencia.

Hemos encontrado en nuestra discusión sobre la expansión adiabática libre de un gas que la entropía se incrementa. Porque el sistema ha perdido habilidad de realizar trabajo, podemos decir que ha ocurrido un deterioro de la calidad de la energía. Supongamos que hemos dejado que el gas vaya a través de una expansión isotérmica casi-estática en lugar de una expansión adiabática libre. Entonces el trabajo realizado por el gas puede haber sido (ver ecuación 38):

$$W = NkT \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (112)$$

Después de la expansión adiabática libre, el gas no puede realizar más trabajo, aun cuando su energía no cambia. Si comparamos ecuación (112) con ecuación (98), vemos que la energía que pasa a estar no disponible para realizar trabajo en una expansión adiabática libre es:

$$\Delta E_{\text{no disponible}} = T\Delta S \quad (113)$$

La ecuación (113) revela que la entropía es una medida de la calidad de la energía. Dados dos sistemas con la misma energía, el que tenga la más baja entropía tiene energía con la más alta calidad. Un incremento en la entropía implica que algo de energía ha pasado a estar *no disponible* para realizar trabajo.

9. Equivalencia entre la temperatura Termodinámica y temperatura basada en una escala que usa el gas ideal

Hasta ahora hemos asumido que la escala de temperatura que usa un gas ideal, y que introducimos en la sección 5 del capítulo I, es equivalente a la temperatura Termodinámica tal como se expresa en la ecuación (84). Ahora mostraremos que las dos temperaturas son proporcionales y pueden hacerse iguales si seleccionamos las unidades de S apropiadamente.

En esta sección la temperatura en la escala que usa un gas ideal la denotamos como θ , para distinguirla de la temperatura Termodinámica T y está definida por la relación:

$$\theta = \frac{PV}{Nk} \quad (114)$$

La ecuación (114) expresa que θ es proporcional a la presión del gas, el cual tiene una densidad baja y constante, y es igual a 273,16 K en el punto triple del agua. El hecho de que $\theta \propto P$ es materia de definición. Otra propiedad importante de los gases ideales es que la energía interna depende solamente de θ y es independiente del volumen.

Un modo de mostrar que T es proporcional a θ es considerar un ciclo de Carnot (figura 9), en el que un gas ideal es la sustancia utilizada. En cada estado del ciclo tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{\theta} &= \frac{dE - dW}{\theta} + \frac{dE + PdV}{\theta} \\ \frac{dQ}{\theta} &= \frac{dE}{\theta} + Nk \frac{dV}{V} \end{aligned} \quad (115)$$

El primer término sobre el lado derecho de la ecuación (115), depende solamente de θ y el segundo término depende solamente del volumen. Si integramos la ecuación (115) a lo largo de un ciclo, ambos θ y V retornan a sus valores iniciales, y por lo tanto la integral en un circuito cerrado del lado derecho de la ecuación (115) es cero. Así, concluimos que:

$$\oint \frac{dQ}{\theta} = \frac{Q_{\text{frio}}}{\theta_{\text{frio}}} - \frac{Q_{\text{caliente}}}{\theta_{\text{caliente}}} = 0 \quad (116)$$

En la sección 3 del capítulo V mostramos que $Q_{\text{frio}}/Q_{\text{caliente}} = T_{\text{frio}}/T_{\text{caliente}}$ para un motor de Carnot (ver ecuación (95)). Si combinamos este resultado con la ecuación (116), encontramos que:

$$\frac{T_{\text{frio}}}{T_{\text{caliente}}} = \frac{\theta_{\text{frio}}}{\theta_{\text{caliente}}} \quad (117)$$

Así, la temperatura Termodinámica T es proporcional a la temperatura definida usando un gas ideal θ . A partir de este momento asumiremos que hemos seleccionado las unidades apropiadas para S , así que $T = \theta$.

10. La presión Termodinámica

En la sección 2 capítulo V, mostramos que la definición de temperatura Termodinámica es una consecuencia de considerar las condiciones de equilibrio térmico de dos subsistemas. En lo que sigue, mostraremos que la presión puede definirse en un modo análogo y que la presión puede ser interpretada como una respuesta de la entropía a cambios en el volumen.

Como antes, consideremos un sistema compuesto aislado que es dividido en dos subsistemas. Los subsistemas son separados por una pared aislante que se puede mover, así que, la energía y el volumen de los subsistemas se pueden ajustar ellas mismas, pero N_A y N_B permanecen fijos. Por simplicidad, asumimos que E_A y E_B han cambiado y el equilibrio térmico ha sido establecido. Para un volumen fijo V , tenemos una variable independiente la cual asumimos que sea V_A ; V_B está dado por $V_B = V - V_A$. El valor de V_A que maximiza S_{total} está dado por:

$$dS_{\text{total}} = \frac{\partial S_A}{\partial V_A} dV_A + \frac{\partial S_B}{\partial V_B} dV_B = 0 \quad (118)$$

Ya que $dV_A = -dV_B$, podemos usar la ecuación (118) para escribir la condición para el equilibrio mecánico como:

$$\frac{\partial S_A}{\partial V_A} = \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \quad (119)$$

La presión Termodinámica se define como:

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} \quad (\text{Definición de temperatura Termodinámica}) \quad (120)$$

Posteriormente veremos que esta definición conduce a la ecuación de estado de un gas ideal $PV = NkT$.

Por completitud, también definiremos al cociente que resulta de dividir el *potencial químico* (μ) entre la temperatura (T) como la respuesta de la entropía a un cambio en el número de partículas:

$$\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} \quad (121)$$

El potencial químico μ de una sustancia se define como la energía química (E_Q) que posee 1 mol de esa sustancia, así, $\mu = E_Q/N$. Luego veremos que la energía química E_Q es lo mismo que la energía libre de Gibbs (G) y discutiremos la interpretación de μ . Algunas veces, haremos la distinción entre equilibrio térmico, equilibrio mecánico y equilibrio químico para los cuales las temperaturas, presiones y potenciales químicos son iguales, respectivamente.

11. Entropía de un gas ideal

Debido a que conocemos dos ecuaciones de estado de un gas ideal (ecuación (9) y (37)), podemos encontrar la entropía de un gas ideal como una función de varias combinaciones de E , T , P y V (cuando N permanece constante).

$$dS = \frac{1}{2} dE + \frac{P}{T} dV + \frac{\mu}{T} dN \quad (122)$$

Si sustituimos $1/T=3Nk/(2E)$ y $P/T=Nk/V$ obtenemos:

$$dS = \frac{3}{2} Nk \frac{dE}{E} + Nk \frac{dV}{V} \quad (123)$$

Integrando ecuación (123) obtenemos el cambio en la entropía desde el estado E_1, V_1 al estado E_2, V_2 :

$$\Delta S = \frac{3}{2} Nk \ln \frac{E_2}{E_1} + Nk \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (124)$$

Así, vemos que S es una función aditiva tal como lo asumimos al inicio. Frecuentemente es más conveniente expresar en términos de T , V , o T , P . Para obtener $S(T, V)$ sustituimos $E = 3 NkT/2$ en ecuación (124) y obtenemos:

$$\Delta S = \frac{3}{2} Nk \ln \frac{T_2}{T_1} + Nk \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (125)$$

Se deja como ejercicio encontrar $\Delta S(T, P)$ para un gas ideal.

Problema 18

Usar ecuación (125) para derivar las relaciones (56), (57) para un proceso adiabático casi-estático.

CAPÍTULO V

TERCERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

1. Tercera Ley de la Termodinámica

La tercera Ley de la Termodinámica se ocupa de la entropía de un sistema cuando la temperatura absoluta tiende a cero. Como se ha visto, solo se puede medir la diferencia de entropía entre dos estados.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} \quad (126)$$

El valor absoluto de la entropía para un estado termodinámico dado permanece indeterminado debido a la constante aditiva arbitraria que depende de la elección del estado inicial. Solo podemos calcular diferencias en la entropía usando relaciones termodinámicas. La tercera Ley nos permite determinar la constante aditiva que aparece en la definición de entropía. Así, la tercera Ley de la Termodinámica establece que: la entropía de un sistema cuando su temperatura se aproxime al cero absoluto siempre se puede tomar igual a cero:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (\text{tercera Ley de la Termodinámica}) \quad (127)$$

La entropía a temperatura cero es independiente de cualquier otra propiedad, como el volumen o la presión del sistema. Generalmente se cree que el estado fundamental en $T=0$ es un solo estado no degenerado¹⁹. Por lo tanto, es conveniente elegir este estado como el estado inicial estándar no degenerado en $T=0$ en la definición de entropía y se establece la entropía del estado estándar igual a cero. Una afirmación equivalente a la expresada en la ecuación (127) fue propuesta por Nernst en 1906, quien se basó en observaciones empíricas²⁰. En el contexto de la Termodinámica, la tercera Ley se puede entender solo como una consecuencia de observaciones empíricas.

19 Se llama estado no degenerado al único posible estado del sistema para cada valor de energía.

20 Walther Nernst (1864-1943) fue galardonado en 1920 con el Premio Nobel en Química por su descubrimiento de la tercera Ley y otros trabajos relacionados.

La entropía del sistema en cualquier estado "A" se define, incluida la constante aditiva, por la integral

$$S(A) = \int_{T=0}^A \frac{\delta Q}{T} \quad (128)$$

donde la integral se toma a lo largo de una transformación de estado reversible de $T=0$ (límite inferior) al estado "A". Como $dQ = C(T)dT$, la entropía de un sistema a temperatura T , para cambios a volumen constante también se puede dar como

$$S(T_2, V) = S(T_1, V) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T} dT \quad (129)$$

cuando el sistema se calienta a volumen constante o presión constante. Como consecuencia de la tercera Ley, $S(0) = 0$, la condición expresada en la ecuación (127) implica que en el límite $T_1 \rightarrow 0$, la integral en (129) debe converger a un valor límite finito, y así $C_V \rightarrow 0$ en la medida que $T \rightarrow 0$. Similarmente, podemos argumentar que $C_p \rightarrow 0$ en la medida que $T \rightarrow 0$.

$$S = \int_0^T \frac{C_V(T)}{T} dT \quad \text{o} \quad S = \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (130)$$

las capacidades térmicas C_V o C_p , en $T=0$, deben ser iguales a cero; de lo contrario, las anteriores integrales divergirán en el límite inferior. Por lo tanto, se concluye que C_V o $C_p \rightarrow 0$ en la medida que $T \rightarrow 0$.

Notemos que el comportamiento de C_V y C_p es independiente de la naturaleza del sistema. Los resultados concuerdan con resultados de experimentos con la capacidad térmica específica de sólidos a bajas temperaturas desarrollados entre 1910 y 1912.

Hemos visto que la capacidad térmica es constante para un gas ideal clásico. Entonces, la ecuación de estado en términos de la energía, $E=3NkT/2$, así como la ecuación de estado en términos de la presión, $PV=NkT$, dejan de ser aplicables a baja temperatura.

Ejemplo 13

A muy bajas temperaturas T , la capacidad térmica C de un sólido aislante debe ser proporcional a T^3 . Si tomamos $C=AT^3$ para un sólido particular, ¿Cuál es la entropía del sólido a temperatura T ?

Solución. Como en oportunidades anteriores, la entropía está dada por (ver ecuación (100):

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_V(T)}{T} dT \quad (131)$$

Porque $S(T=0)=0$, podemos integrar el lado derecho de la ecuación (131) desde $T=0$ hasta el valor deseado de T , para encontrar el valor absoluto de S . El resultado en este caso es $S=AT^3/3$.

Problema 19

¿Es la ecuación (125) aplicable a muy bajas temperaturas? Explique

2. Potenciales termodinámicos

Un sistema aislado durante un cambio espontáneo, según la segunda Ley de la Termodinámica, alcanza un estado de equilibrio cuando tiene la máxima entropía: $dS=0$ y $S=S_{\max}$.

Por otro lado, se conoce desde la mecánica, electrodinámica y mecánica cuántica que un sistema no aislado que ha alcanzado su equilibrio ha minimizado su energía. Un sistema termodinámico que interactúa, durante un cambio espontáneo, siempre intercambia energía térmica o realiza trabajo en los alrededores para minimizar su energía interna. Sin embargo, la entropía del sistema más el entorno que podría considerarse en conjunto como un sistema aislado, siempre aumenta. Por lo tanto, un sistema no aislado a entropía constante siempre lleva a un estado de energía mínima.

3. Entropía como un potencial termodinámico

La entropía y la energía interna son funciones de estado. Si estas se conocen como función de las variables de estado de un sistema aislado, todas las demás cantidades termodinámicas son conocidas. Por la primera Ley de la Termodinámica, para cualquier cambio de estado, el cambio en E está dado por el resultado expresado en la ecuación (32):

$$\Delta E = \Delta Q + \Delta W \quad (132)$$

Para separar las contribuciones a la E del calentamiento y del trabajo, se deben conocer las restricciones sobre el sistema. Si el cambio es casi-estático, entonces el trabajo infinitesimal realizado es:

$$dW = -PdV \quad (\text{proceso casi-estático}) \quad (133)$$

Y

$$dQ = TdS \quad (\text{proceso casi-estático}) \quad (134)$$

Entonces, para un cambio infinitesimal en la energía obtenemos:

$$dE = TdS - PdV \quad (135)$$

Hay dos modos de pensar acerca de (135). Como nuestra derivación sugiere, la anterior ecuación nos dice la relación entre cambios en energía, entropía y volumen en un proceso casi-estático. Sin embargo, debido a que S , V y E son funciones de estado, podemos ver la ecuación (135) como la forma diferencial (para un N constante) de la ecuación fundamental $E=E(S,V,N)$ la cual describe la relación entre E , S , N y V para todos los estados de equilibrio. Similarmente podemos partiendo de la relación expresada en la ecuación (135) considerar S como una función de E , N y V escribiendo dS como:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S}{\partial N} dN + \frac{\partial S}{\partial V} dV \quad (136)$$

Si usamos las definiciones de las derivadas parciales de $S(E,V,N)$ proporcionadas en las ecuaciones (84), (135) y (136), podemos escribir:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV + \frac{\mu}{T} dN \quad (137)$$

la cual es equivalente a la relación expresada en la ecuación (135) para un número constante de partículas, N .

Si conocemos la entropía S como una función de E , V y N , podemos inmediatamente determinar la correspondiente respuesta T , P y μ como función de otras variables de estado. Por esta razón nos referiremos a E , V y N como las variables naturales en las cuales S debe ser expresada. En este contexto, S puede ser interpretada como un *potencial termodinámico* debido a que sus derivadas parciales conducen a las ecuaciones de estado del sistema. En la sección 5 del capítulo V discutiremos los potenciales termodinámicos que poseen un conjunto diferente de variables naturales.

Alternativamente, considere E como una función de S , V y N ; y reescribimos la ecuación (137) como:

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (\text{relación termodinámica fundamental}) \quad (138)$$

La ecuación (138), es una de las pocas ecuaciones de la Termodinámica que usted debe conocer sin pensar mucho. La ecuación (138) es una afirmación matemática que combina la primera y segunda Ley de la Termodinámica. Muchas relaciones termodinámicas útiles se pueden derivar usando (138). Por ejemplo, si consideramos E como una función de S , V y N , podemos escribir:

$$dE = \frac{\partial E}{\partial S} dS + \frac{\partial E}{\partial V} dV + \frac{\partial E}{\partial N} dN \quad (139)$$

Si comparamos la ecuación (138) y (139), vemos que;

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} \quad P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} \quad \mu = - \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (140)$$

Note que $E(S,N,V)$ también se puede interpretar como un potencial termodinámico. Podemos comenzar con la relación en ecuación (138) y fácilmente obtener la ecuación (137) y las definiciones termodinámicas de T , P y μ .

La entropía y la energía interna pueden ser calculadas como funciones de las variables de estado que forman la ecuación de estado. Donde el estado de equilibrio del sistema está dado por un máximo de la entropía como una función de (E, V) , da información acerca del estado más estable de equilibrio del sistema como la energía potencial lo hace en mecánica. Como la diferencia de energía potencial define la dirección de un proceso natural en mecánica, la diferencia de la entropía determina la dirección de un cambio espontáneo en un sistema aislado.

4. Entalpía como potencial termodinámico

Otro potencial termodinámico común es la *entalpía* $H(S, P, N)$, definida en la ecuación (41). Este potencial es similar a $E(S, V, N)$ excepto por el hecho de que P se mantiene constante y no V . Si tomamos la diferencial de H y usamos la relación Termodinámica $dE = TdS - PdV + \mu dN$, obtenemos;

$$dH = dE + PdV + VdP \Rightarrow dH = TdP + VdP + \mu dN \quad (141)$$

y las variables de estado:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, N} \quad (142)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, N} \quad (143)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S, P} \quad (144)$$

Consideremos un sistema aislado a presión constante. Los procesos a presión constante son de interés en Química debido a que la mayoría de las reacciones químicas se dan a presión atmosférica constante. En un sistema isobárico aislado, $\delta Q = 0$ y P es constante, entonces

$$dE + PdV = 0 \Rightarrow d(E + PV) = 0 \Rightarrow dH = 0 \quad (145)$$

En un proceso espontáneo de un sistema isobárico adiabático, el equilibrio corresponde al mínimo de la entalpía; $dH=0$ y $H(S, P) = H_{\min}$.

5. Energía libre

Hemos visto que la entropía de un sistema aislado nunca puede decrecer. Sin embargo, un sistema aislado no es muy interesante desde el punto de vista experimental. Ahora, analizaremos un caso más típico donde el sistema de interés no aislado se encuentra conectado a un sistema mucho más grande llamado reservorio de energía térmica a temperatura constante T . El sistema está interactuando con el reservorio solo a través del intercambio de energía térmica.

Si un sistema se conecta a un reservorio de energía térmica, entonces la entropía del sistema puede incrementar o disminuir. Lo único que podemos decir, con toda seguridad, es que la entropía del sistema más el reservorio debe incrementarse. Debido a que la entropía es aditiva, tenemos²¹:

$$S_{\text{sistema compuesto}} = S + S_{\text{res}} \quad (146)$$

y

$$\Delta S_{\text{sistema compuesto}} = \Delta S + \Delta S_{\text{res}} \geq 0 \quad (147)$$

Consideremos una transformación isotérmica de este sistema desde un estado A a un estado B . Por la segunda Ley de la Termodinámica, se tiene

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A) \quad (148)$$

Donde T es constante y

$$\frac{\Delta Q}{T} \leq \Delta S \quad (149)$$

Donde ΔQ es la cantidad de energía térmica absorbida por el sistema y $-\Delta Q$ es la cantidad de energía transferida al reservorio durante la transformación, $S(B) - S(A)$. En estas ecuaciones las propiedades del sistema en estudio se caracterizan por la ausencia del subíndice. Nuestro objetivo es determinar si existe una propiedad del sistema en estudio (no del sistema compuesto) que tiene un valor máximo o

21 La discusión que sigue es una adaptación de Mandl, pág. 89-92

mínimo. Escribimos el cambio ΔS_{res} en términos de las propiedades del sistema. Debido a que la energía se puede transferir entre el sistema y el reservorio, tenemos que:

$$\Delta S_{\text{res}} = \frac{-\Delta Q}{T_{\text{res}}} \quad (150)$$

Si usamos la ecuación (150) y la relación fundamental de la Termodinámica expresada en ecuación (138), podemos escribir la ecuación (147) de la forma:

$$\Delta S_{\text{sistema compuesto}} = \Delta S - \frac{\Delta Q}{T_{\text{res}}} \quad (151)$$

La consideración de la conservación de la energía interna del sistema (primera Ley de la Termodinámica) conduce a:

$$\Delta E = \Delta Q + \Delta W \quad (152)$$

Donde ΔE es el cambio de energía interna del sistema y ΔW es el trabajo realizado sobre este. Si el trabajo realizado sobre el sistema se debe al reservorio, entonces $\Delta W = -P_{\text{res}} \Delta V$, donde ΔV es el cambio en el volumen del sistema y podemos escribir:

$$\Delta S_{\text{sistema compuesto}} = \Delta S - \frac{\Delta E - \Delta W}{T_{\text{res}}} = \Delta S - \frac{\Delta E - P_{\text{res}} \Delta V}{T_{\text{res}}} \geq 0 \quad (153)$$

Un poco de álgebra conduce a:

$$\Delta E + P_{\text{res}} \Delta V - T_{\text{res}} \Delta S \leq 0 \quad (154)$$

Este resultado sugiere que podemos definir “disponibilidad” la energía disponible para realizar trabajo como:

$$D = E + P_{\text{res}} V - T_{\text{res}} S \quad (155)$$

Podemos reescribir ecuación (154):

$$\Delta D = \Delta E + P_{\text{res}} \Delta V - T_{\text{res}} \Delta S \leq 0 \quad (156)$$

La “disponibilidad” incluye propiedades del sistema y del reservorio. Observemos una situación experimental típica, e introduzcamos una cantidad que dependa solamente de las propiedades del sistema. Al igual que en oportunidades anteriores, asumimos que el volumen y el número de partículas son constantes. También asumimos que

la temperatura del sistema es igual a la temperatura del reservorio $T_{\text{res}} = T$. Igualmente $\Delta V = 0$. En estas circunstancias tenemos:

$$\Delta D = \Delta E - T\Delta S \equiv \Delta F \leq 0 \quad (157)$$

En esta ecuación definimos la energía libre (potencial) de Helmholtz es decir F como:

$$F = E - TS \quad (158)$$

La desigualdad en la ecuación (157) implica que si el sistema comienza en un estado de no equilibrio o si alguna de las restricciones dentro del sistema es removida. Entonces la energía libre de Helmholtz del sistema decrecerá. En el equilibrio, el lado izquierdo de la ecuación (157) desaparecerá, y F tendrá un valor mínimo. Como resultado, F tiene un rol análogo, para sistemas a temperatura T constante y volumen V constante, al rol de la entropía para un sistema aislado. Por lo tanto, el equilibrio de un sistema isotérmico que no realiza trabajo (aislado mecánicamente) siempre tiende a un potencial mínimo de Helmholtz. El proceso irreversible ocurre espontáneamente, hasta que se alcanza el mínimo; $dF = 0$ y $F = F_{\text{min}}$.

La entropía de un sistema aislado es una función de E , V y N . ¿Cuáles son las variables naturales para F ? La respuesta puede ser encontrada tomando la diferencial de (158) y usando (138). El resultado es:

$$dF = dE - SdT - TdS \quad (159)$$

$$= (TdE - PdV + \mu dN) - SdT - TdS \quad (160)$$

$$= -SdE - PdV + \mu dN \quad (161)$$

Sustituimos $dE = TdS - PdV + \mu dN$. De la ecuación (160) vemos que $F = F(T, V, N)$ y que, S , P y μ se pueden obtener tomando las

derivadas parciales de F . Por ejemplo:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (162)$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (163)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (164)$$

Así, podemos concluir que la energía libre de Helmholtz tiene un valor mínimo para valores dados de T , V y N . La energía libre de Helmholtz, es un ejemplo de una energía libre o potencial termodinámico. Podemos liberarnos de la restricción de volumen constante conociendo la presión. En este caso el equilibrio mecánico requiere que la presión del sistema sea igual a la presión del reservorio de energía térmica. Dicha situación es común en experimentos con fluidos donde la presión es constante e igual a la presión atmosférica. Podemos escribir $P_{\text{reservorio}}=P$ y reescribir (154);

$$\Delta D = \Delta E + P\Delta V - T\Delta S \equiv \Delta G \leq 0 \quad (165)$$

6. Potencial de Gibbs

La energía de Gibbs es un potencial termodinámico que se puede usar para calcular la energía disponible en el sistema para realizar trabajo reversible a una temperatura y presión constantes. Así, el potencial de Gibbs se define como:

$$G = E - TS + PV = F + PV \quad (166)$$

Las variables naturales de G se pueden encontrar del mismo modo como lo hicimos para F ; así, tenemos que $G = G(T,P,N)$ y

$$\begin{aligned} dG &= dE - SdT - TdP + PdV + VdS \\ &= (TdS - PdV + \mu dN) - SdT - TdS + PdV + VdP \\ &= -SdT - VdP + \mu dN \end{aligned} \quad (167)$$

Donde $E=TS - PV + \mu N$ para un sistema conectado a un reservorio de energía térmica, así como a un baróstato. El sistema intercambia

energía térmica y trabajo debido a la expansión del volumen a presión constante. Las variables termodinámicas se obtienen en términos de $G(P,T,N)$;

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} \quad (168)$$

Consideremos un sistema a presión y temperatura constante. Para procesos isotérmicos, $\Delta W \leq -\Delta F$.

Si la presión permanece constante $\Delta W = P\Delta V$, donde $P\Delta V + \Delta F \leq 0 \Rightarrow \Delta G \leq 0$. Por lo tanto, un sistema mantenido a temperatura y presión constantes, la energía libre de Gibbs nunca se incrementa y el estado de equilibrio corresponde al potencial mínimo de Gibbs. Para un proceso irreversible espontáneo en un sistema isobárico isotérmico se cumple $dG = 0$ y $G = G_{\min}$.

Podemos concluir que G tiene un valor mínimo a una temperatura, presión y número de partículas fijo. También podemos relacionar G a un potencial químico usando el siguiente argumento. Note que G y N son observables extensivos, pero T y P no lo son. Así, G debe ser proporcional a N :

$$G = Ng(T, P) \quad (169)$$

Donde $g(T,P)$ es la energía libre de Gibbs por partícula. Esta función debe ser el potencial químico porque $\partial G/\partial N = g(T,P)$, lo cual resulta de usar (169) y $\partial G/\partial N = \mu$ al usar (167). Así, el potencial químico es la energía libre de Gibbs por partícula:

$$\mu = \frac{G}{N} \quad (170)$$

Debido a que $g(T,P)$ depende sólo de T y P , tenemos;

$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P dT \quad (171)$$

$$= v dP - s dT \quad (172)$$

Donde $v = V/N$ y $s = S/N$. Las propiedades de G y la relación en ecuación (172) serán importantes cuando se discutan procesos que involucran un cambio de fase.

7. Potencial de Landau

Hemos visto las definiciones de varios potenciales termodinámicos y cada definición depende de la variable sobre la cual establecemos restricciones. Un potencial termodinámico que es muy útil es el potencial de Landau, su símbolo es Ω . Otro nombre común es “gran potencial”. El potencial de Landau es el potencial termodinámico para el cual las variables V , T y μ son especificados y se encuentra dado por:

$$\Omega(V, T, \mu) = E - TS - \mu N = F - \mu N = -PV \quad (173)$$

Donde $E = TS - PV + \mu N$. El sistema se encuentra conectado con el reservorio de energía térmica, así como con un reservorio de partículas. El sistema intercambia energía con el reservorio de energía térmica e intercambia partículas con el reservorio de partículas. Diferenciando el potencial de Landau y usando el hecho que $dF = SdT - PdV + \mu dN$ (ver ecuación 161), obtenemos:

$$d\Omega = dE - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu = dF - \mu dN - Nd\mu \quad (174)$$

$$= -SdT - PdV - Nd\mu \quad (175)$$

Donde $dE = TdS - PdV + \mu dN$. Las variables termodinámicas se obtienen en términos de $\Omega(V, T, \mu)$, obtenemos que:

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} \quad (176)$$

$$P = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} \quad (177)$$

$$N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,\mu} \quad (178)$$

Consideremos un sistema isotérmico donde el potencial químico permanece constante. Así, para un sistema isotérmico $\Delta W \leq -\Delta F$ y $\Delta W \leq -\mu\Delta N$ donde μ es constante y la desigualdad nos lleva a $\Delta F - \mu\Delta N \leq 0 \Rightarrow \Delta\Omega \leq 0$

Así, en un sistema que permanece a temperatura y potencial químico constante, el potencial de Landau nunca se incrementa y el estado de equilibrio corresponde al mínimo del potencial de Landau. Procesos irreversibles espontáneos en un sistema isotérmico con potencial químico constante corresponde a $d\Omega = 0$ y $\Omega = \Omega_{\min}$.

En la Tabla 4 se lista un resumen de los potenciales termodinámicos, sus variables naturales y sus variables de estado.

Tabla 4. Potenciales termodinámicos para un sistema simple PVT donde el número de partículas es constante

Potencial	Forma diferencial	Variables naturales	Variables termodinámicas
Energía interna, E	$\Omega = TdS - PdV$	$E = E(S, V)$	$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V$; $P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$
Entalpía, $H = E + PV$	$dH = Tds + VdP$	$H = H(S, P)$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$; $V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$
Helmholtz, $F = E - TS$	$dF = -SdT - PdV$	$F = F(T, V)$	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$; $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$
Gibbs, $G = H - TS$	$dG = -SdT + VdP$	$G = G(T, P)$	$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$; $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$
Landau o gran potencial, $\Omega = -PV$	$d\Omega = -SdT - PdV$	$\Omega = \Omega(V, T)$	$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_V$; $P = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_T$

CAPÍTULO VI

TERMODINÁMICA DE UN SISTEMA FLUIDO

1. Termodinámica de un sistema fluido

2. Relaciones de Maxwell para un sistema fluido

La energía interna E es una propiedad Termodinámica primaria. Entalpía, energía de helmholtz y energía de Gibbs, son propiedades termodinámicas adicionales que se definen en función de las propiedades termodinámicas primarias: P , V , T , S y E . A partir de la forma diferencial: dE , dH , dF y dG , y la definición de diferencial exacto, se logran las ecuaciones de Maxwell.

Se pueden obtener relaciones entre las variables de estado termodinámico, ya que los potenciales termodinámicos E , H , F , G y Ω son funciones de estado y tienen diferenciales exactos.

1. Desde la Energía Interna E :

$$dE = TdS - PdV = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dV. \quad (179)$$

Donde

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right) = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right) \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (180)$$

2. Desde la Entalpía H :

$$dH = TdS + PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (181)$$

3. Desde el potencial de Helmholtz F :

$$dF = -SdT - PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (182)$$

4. Desde el potencial de Gibbs G :

$$dG = -SdT + VdP \Rightarrow - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (183)$$

Un aspecto importante para sistemas fluidos es la determinación de las propiedades termodinámicas a partir de datos experimentales.

Por ejemplo, usando la ecuación de dH y la ecuación de Maxwell que viene de G (ecuación 183), se obtienen ecuaciones diferenciales que permiten obtener el cambio de entalpía y de entropía a partir de T, P . Así, por ejemplo, se obtiene, la siguiente relación:

$$dT = C_p dT + \left[V + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

Este tipo de relaciones son muy útiles para calcular propiedades termodinámicas de fluidos²².

3. Funciones respuesta para sistema fluido

La función respuesta, proporciona información acerca de cómo responde una variable de estado cuando cambian otras variables de estado en condiciones controladas. La función respuesta, es más accesible experimentalmente y es la derivada de orden dos de la cantidad fundamental.

Capacidad térmica:

Las capacidades térmicas C_V y C_P , son medidas de la cantidad de energía térmica adsorbida por unidad de incremento de temperatura cuando la variable de estado V o P se mantienen constantes. Así,

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \quad (184)$$

$$C_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P \quad (185)$$

Compresibilidad:

La compresibilidad, proporciona información relativa de cuanto decrece el volumen por unidad de incremento de presión, cuando la variable de estado T o S se mantienen constantes.

²² Smith, J. M., Van Ness, H. C., Abbott, M. M., & García, C. R. (1997). Introducción a la termodinámica en ingeniería química.

La compresibilidad isotérmica κ_T y adiabática κ_S se determinan mediante las siguientes relaciones:

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T \quad (186)$$

$$\kappa_S = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_S \quad (187)$$

Coefficiente de expansión térmica a presión constante:

Aporta información acerca de cómo responde el volumen de un sistema cuando cambia la temperatura y se mantienen la presión constante. Así,

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right) \quad (188)$$

Coefficiente de expansión térmica a volumen constante:

Aporta información acerca de cómo responde la presión de un sistema cuando cambia la temperatura y se mantiene el volumen constante. Así,

$$\alpha_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{P} \left(- \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right) \quad (189)$$

Relaciones entre funciones respuesta:

Las funciones respuesta no son todas independientes entre sí. Se puede demostrar que:

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} \quad (190)$$

Dos de las relaciones más útiles son:

$$C_P = C_V + \frac{TV\alpha_P^2}{\kappa_T} \quad \text{y} \quad \kappa_T = \kappa_S + \frac{TV\alpha_P^2}{C_P} \quad C_P(\kappa_T - \kappa_S) = TV\alpha_B^3 \quad (191)$$

Así, de cinco funciones respuesta solo tres son independientes.

CAPÍTULO VII

TERMODINÁMICA DE UN SISTEMA MAGNÉTICO

1. Termodinámica de un sistema magnético.

Para estudiar las propiedades magnéticas de la materia, se tiene que definir con precisión el sistema y los procesos para calcular el trabajo realizado por el campo magnético. Supongamos que los efectos de la presión y el volumen en un sistema magnético son muy pequeños para ser considerados. Los parámetros termodinámicos de un sistema magnético serán: inducción magnética externa B , la magnetización total M y la temperatura T en lugar de P , V y T de un sistema fluido. Aplicando la primera Ley de la Termodinámica, tenemos que el cambio diferencial en la energía interna E para un cambio de estado reversible puede ser escrito en dos formas diferentes pero equivalentes: $dE = TdS - \vec{M} \cdot d\vec{B}$ o $dE = TdS + \vec{B} \cdot d\vec{M}$. La diferencia entre estas ecuaciones, es que la última incluye los campos de energía mutuos junto con los espines y la energía potencial de ligadura de los iones; mientras la primera ecuación no los considera, solo incluye la energía potencial de los momentos magnéticos (espines) en el campo y la energía potencial de ligación de los iones.

Usaremos la segunda forma de la primera Ley y se definirán otras funciones de estado y potenciales termodinámicos tales como la entalpía $H(N, S, B)$, la energía libre de Helmholtz $F(N, M, T)$ y la energía libre de Gibbs $G(N, B, T)$.

$$H(N, S, B) = E - MB \text{ y } dH = TdS - MdB$$

$$F(N, M, T) = E - TS \text{ y } dF = -SdT - BdM$$

$$G(N, B, T) = E - TS - \vec{M} \cdot \vec{B} \text{ y } dG = -SdT - \vec{M} \cdot d\vec{B}$$

Observe que se evita la dependencia explícita de M . Si se quiere tener en cuenta el número de partículas, debe haber otro término μdN en todas las formas diferenciales de las funciones de estado. Se puede observar que las relaciones termodinámicas de un sistema magnético se pueden obtener desde el sistema fluido si V se reemplaza por $-M$ y P se reemplaza por B .

Note que si la otra forma de la primera Ley de la Termodinámica $dE = - TdS - \bar{M}.d\bar{B}$, es usada en la primera ecuación, se verifica que el diferencial de la energía libre de Helmholtz es dada por $dF = - SdT - \bar{M}.d\bar{B}$ igual a la energía libre de Gibbs. La energía libre de Helmholtz $F(B, T)$ como función de B y T en vez de $F(M, T)$ como función de M y T .

Se puede obtener todos los parámetros termodinámicos desde las funciones de estado, tomando las derivadas apropiadas

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_M \quad \circ \quad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_B, \quad (192)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_M \quad \circ \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_B, \quad (193)$$

$$B = \left(\frac{\partial E}{\partial M} \right)_S \quad \circ \quad B = \left(\frac{\partial F}{\partial M} \right)_T, \quad (194)$$

$$M = - \left(\frac{\partial H}{\partial B} \right)_S \quad \circ \quad M = - \left(\frac{\partial G}{\partial B} \right)_T. \quad (195)$$

2. Relaciones de Maxwell para un sistema magnético

Se pueden obtener varias relaciones entre las variables de estado termodinámico, ya que los potenciales termodinámicos E, H, F, G y Ω son funciones de estado y tienen diferenciales exactos.

1. Desde la Energía Interna E :

$$dE = TdS + \bar{B}.d\bar{M} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial M} \right)_S = \left(\frac{\partial B}{\partial S} \right)_M \quad (196)$$

2. Desde la Entalpia H :

$$dH = TdS - MdV \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial B} \right)_S = - \left(\frac{\partial M}{\partial S} \right)_B \quad (197)$$

3. Desde el potencial de Helmholtz F :

$$dF = -SdT + \vec{B} \cdot d\vec{M} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T = - \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_M \quad (198)$$

4. Desde el potencial de Gibbs G :

$$dG = -SdT - \vec{M} \cdot d\vec{B} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B \quad (199)$$

3. Funciones respuesta para un sistema magnético.

Capacidad térmica:

Las capacidades térmicas a magnetización constante e inducción constante C_M y C_B , son las medidas de la cantidad de energía térmica adsorbida por unidad de incremento de temperatura cuando la variable M o B se mantienen constantes. Así,

$$C_M = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M = -T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_M \quad (200)$$

$$C_B = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_B \quad (201)$$

Susceptibilidad Magnética:

La susceptibilidad magnética aporta información acerca de cómo responde la magnetización a un incremento en el campo magnético externo cuando se mantienen la temperatura o la entropía constante. En el caso de los sistemas magnéticos, en lugar de la compresibilidad isotérmica y adiabática, se tiene la susceptibilidad magnética isotérmica y adiabática.

$$\chi_T = T \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial B^2} \right)_T \quad (202)$$

$$\chi_S = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_S = - \left(\frac{\partial^2 H}{\partial B^2} \right)_S \quad (203)$$

Donde M es la magnetización total y B es el campo magnético externo. Note que el factor de normalización $1/V$ no aparece.

Coficiente α_B :

Aporta información acerca del cambio en la magnetización cuando cambia la temperatura y se mantiene constante el campo magnético externo.

$$\alpha_B = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial B} \right) \quad (204)$$

Relaciones entre funciones respuesta:

Las funciones respuesta no son todas independientes entre sí. Se puede demostrar que:

$$\frac{C_B}{C_M} = \frac{\chi_T}{\chi_S} \quad (205)$$

Dos de las relaciones más usadas son:

$$\begin{aligned} \chi_T &= (C_B - C_M) = T\alpha_B^2 \\ C_B &= (\chi_T - \chi_S) = T\alpha_B^2 \end{aligned} \quad (206)$$

CAPÍTULO VIII

OTRAS APLICACIONES DE LA TERMODICÁMICA

1. Capacidades térmicas de los materiales

La diferencia entre las capacidades térmicas viene dada por:

$$C_P - C_V = \frac{T\alpha_B^2}{\kappa_T} \quad (207)$$

Donde: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ es el coeficiente de expansión térmica a presión constante y $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ es la compresibilidad isotérmica. Con estas relaciones, se puede obtener la diferencia entre las capacidades térmicas de un gas ideal. Para el caso de un mol de gas ideal, la ecuación de estado es $PV = RT$ donde R es la constante universal de los gases.

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{R}{P} = \frac{1}{P} \quad (208)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(-\frac{V}{P} \right) = \frac{1}{P} \quad (209)$$

Por lo tanto, la diferencia de las capacidades térmicas de un gas ideal está dada por:

$$C_P - C_V = TV \left(\frac{1}{T} \right)^2 \frac{1}{\left[\frac{1}{P} \right]} = \frac{PV}{T} = R \quad (210)$$

Como $T \rightarrow 0$, por la tercera Ley de la Termodinámica, la entropía $S \rightarrow S_0 = 0$ llega a ser independiente de todos los parámetros como presión, volumen y temperatura. Por lo tanto, en el límite $T \rightarrow 0$ las capacidades térmicas también tienden a cero:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \rightarrow 0 \quad \text{y} \quad C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \rightarrow 0 \quad (211)$$

Como $T \rightarrow 0$, el sistema tiende a su estado fundamental no degenerado. La energía media del sistema se vuelve esencialmente igual al estado fundamental de energía, y ninguna reducción adicional de la temperatura puede resultar en una reducción adicional de la energía media.

No solo la capacidad térmica individual tiende a cero, sino que también su diferencia va a cero como $T \rightarrow 0$. Porque, el coeficiente de expansión de volumen α_P también tiende a cero:

$$\alpha_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \rightarrow 0 \quad (212)$$

Sin embargo, la compresibilidad κ_T , una propiedad puramente mecánica, permanece bien definida y finita cuando $T \rightarrow 0$. Por lo tanto, Si $T \rightarrow 0$ entonces $C_P - C_V \rightarrow 0$. Esto no está en contradicción con el resultado de gas ideal $C_P - C_V \rightarrow R$ cuando $T \rightarrow 0$, el sistema se aproxima a su estado fundamental y los efectos de la mecánica cuántica se vuelven muy importantes. Por lo tanto, la ecuación clásica del gas ideal $PV = RT$ ya no es válida cuando $T \rightarrow 0$.

2. Paradoja de Gibbs

Un sistema aislado formado con dos partes de igual volumen V cada una contiene N número de moléculas del mismo gas ideal con átomos de la misma especie a la misma temperatura T , presión P . Inicialmente, las dos partes se separaron por una membrana y luego se retiró la membrana. El sistema alcanza el equilibrio. El cambio en la entropía viene dado por:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q \quad (213)$$

Desde la primera Ley de la Termodinámica, para un gas ideal $dE(T) = \delta Q + \delta W = 0$ y por tanto $\delta Q = -\delta W = PdV$. El volumen cambia desde V a $2V$ para cada parte:

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_{V_1}^{V_2} PdV = Nk \int_V^{2V} \frac{dV}{V} + Nk \int_V^{2V} \frac{dV}{V} = 2Nk \ln 2 > 0 \quad (214)$$

La entropía del sistema puede aumentar indefinidamente al poner más y más membranas y eliminarlas. Sin embargo, el proceso es reversible. Al volver a colocar las membranas, se recuperaría el estado inicial. Según el teorema de Clausius, el cambio en la entropía debe ser $\delta S=0$ en un proceso reversible. Esta discrepancia se conoce como la paradoja de Gibbs. La paradoja se resolvería solo aplicando la mecánica estadística cuántica.

3. Radiación

La radiación es la emisión o transmisión de energía en la forma de un flujo de partículas atómicas y subatómicas o de ondas como las que caracterizan los rayos de calor, los rayos de luz y los rayos X. Según la teoría electromagnética, la presión P de un campo de radiación isotrópico es igual a $1/3$ de la densidad de energía:

$$P = u(T)/3 = U(T)/3V \quad (215)$$

Donde V es el volumen de la cavidad, U es la energía total (esta es la nomenclatura que se usa habitualmente en la literatura en estos casos). Con los principios termodinámicos, se puede obtener la Ley de Stefan: $u = aT^4$, donde a es una constante. Por la segunda Ley de la Termodinámica $dU = TdS - PdV$, entonces:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (216)$$

Donde: $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ por las ecuaciones de Maxwell. Con $U=u(T)V$,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = u(T) \text{ y } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{3} \frac{du}{dT}. \text{ Así } u(T) = \frac{T}{3} \frac{du}{dT} - \frac{1}{P}u \Rightarrow T \frac{du}{dT} = 4u \Rightarrow u = aT^4$$

(Ley de Stefan) (217)

Donde a es la constante de integración.

4. Paramagnetismo

El paramagnetismo es un tipo de comportamiento magnético que se manifiesta cuando un material es atraído débilmente por un imán. Los materiales paramagnéticos tienen una susceptibilidad magnética pequeña y positiva. En un material paramagnético, cada átomo individual posee un momento magnético permanente, pero debido a la agitación térmica no hay un momento promedio por átomo y $M = 0$. En la presencia de un campo los momentos individuales se alinean con el campo magnético aplicado y M es finita y en dirección de B .

Para un sistema paramagnético, si la temperatura T se mantiene constante y el campo magnético B se cambia a $B + \Delta B$, el cambio en la entropía se encuentra como:

$$\Delta S = \frac{CB\Delta B}{T^2} \quad (218)$$

Donde C es una constante que depende del material. La razón de cambio de la entropía S con el campo magnético externo B a una temperatura fija está dado por:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = -\frac{CB}{T^2} \quad (219)$$

Donde el potencial de Gibbs para un sistema magnético está dado por:

$$dG = -SdT - \vec{M} \cdot d\vec{B} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B$$

Se tiene:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B = -\frac{CB}{T^2} \Rightarrow M = C\frac{B}{T} \quad (220)$$

La ecuación (220) se conoce como Ley de Curie para materiales paramagnéticos.

La Termodinámica permite obtener relaciones útiles para el estudio de sistemas macroscópicos en equilibrio, sin embargo, no permite

lograr una comprensión microscópica del comportamiento de los sistemas; ya que ignora por completo el movimiento de los átomos y moléculas y se fundamenta en una descripción fenomenológica del comportamiento macroscópico del sistema. Sin embargo, esta descripción conduce a una estructura matemática muy rica en posibilidades.

CAPÍTULO IX

ENERGÍA

1. Trabajo que se puede aprovechar – disponibilidad – exergía

Las energías libres que hemos introducido son útiles para entender la máxima cantidad de trabajo útil $W_{\text{útil}}$ que puede realizar un sistema cuando este es conectado a un reservorio. El sistema no se encuentra necesariamente en equilibrio térmico o mecánico con sus alrededores. Además del sistema de interés y sus alrededores, incluimos un tercer elemento, llamado 'el cuerpo', sobre el cual el sistema realiza trabajo. El tercer cuerpo está térmicamente aislado. El trabajo total W_{por} realizado *por* el sistema es el trabajo hecho en contra de sus alrededores, $P_{\text{res}} \Delta V$ más el trabajo realizado sobre el cuerpo, $W_{\text{útil}}$:

$$W_{\text{por}} = P_{\text{res}} \Delta V + W_{\text{útil}} \quad (221)$$

Debido a que W_{por} es el trabajo realizado por el sistema cuando su volumen cambia ΔV , el primer término en la ecuación (221) no contiene un signo negativo. Este término es el trabajo que es necesariamente ejecutado por el sistema para cambiar su volumen y así, también, el volumen de sus alrededores. El segundo término es el trabajo útil realizado por el sistema. En la ecuación (154) reemplazamos el trabajo realizado sobre el reservorio, $P_{\text{res}} \Delta V$, por el trabajo total realizado por el sistema $P_{\text{res}} \Delta V + W_{\text{útil}}$ para obtener;

$$\Delta E + P_{\text{res}} \Delta V + W_{\text{útil}} - T_{\text{res}} \Delta S \leq 0 \quad (222)$$

El trabajo útil realizado es:

$$W_{\text{útil}} \leq -(\Delta E + P_{\text{res}} \Delta V - T_{\text{res}} \Delta S) = -\Delta D \quad (223)$$

Note que la máxima cantidad de trabajo útil que puede ser realizado por el sistema es igual a $-\Delta D$. Esta relación explica el significado de la terminología *disponibilidad*, porque solamente $-\Delta D$ está disponible para realizar trabajo útil. El resto del trabajo es desperdiciado en los alrededores.

El concepto de energía disponible fue desarrollado por J. Willard Gibbs en 1873. Sin embargo, en 1956, Zoran Rant acuñó el término "exergía" para referirse a energía disponible. Así, exergía es la cantidad de trabajo que se puede obtener cuando un sistema es

Llevado a un estado de equilibrio termodinámico con sus alrededores, mediante procesos reversibles e involucrando solo interacción con sus alrededores. Todo fenómeno irreversible provoca pérdidas de exergía, lo que conduce a la reducción de los efectos “útiles” del proceso. La pérdida de exergía también conduce a un mayor consumo de energía de cualquiera que sea la fuente de donde la energía es extraída.

Ejemplo 14

Considerando que el pistón que separa los dos subsistemas se puede desplazar y sus volúmenes correspondientes cumplen $V_1 + V_2 + V_T = 0$. De la misma forma se debe considerar para los dos subsistemas la restricción fundamental de la entropía $S_1 + S_2 + S_T = 0$ con S_T constante. Para encontrar el equilibrio se aplica el método de los multiplicadores de Lagrange.

$$\Phi = E_1 + E_2 - \lambda(S_1 + S_2 - S_T) - \kappa(V_1 + V_2 - V_T) \quad (224)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial S_1} = 0 \Rightarrow \frac{\partial E_1}{\partial S_1} - \lambda = 0$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial S_2} = 0 \Rightarrow \frac{\partial E_2}{\partial S_2} - \lambda = 0$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial V_1} = 0 \Rightarrow \frac{\partial E_1}{\partial V_1} - \kappa = 0$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial V_2} = 0 \Rightarrow \frac{\partial E_2}{\partial V_2} - \kappa = 0$$

Por ecuaciones (84) y (140)

$$\frac{\partial E_1}{\partial S_1} = T_1 = \frac{\partial E_2}{\partial S_2} = T_2 \quad \text{y} \quad \frac{\partial E_1}{\partial V_1} = -P_1 = \frac{\partial E_2}{\partial V_2} = -P_2$$

Obteniéndose que: $\lambda = T_1 = T_2$ y $\kappa = -P_1 = -P_2$

Es decir, las presiones y temperaturas en el equilibrio térmico son idénticas en los dos subsistemas conectados por un pistón conductor.

Ejemplo 15

Los dos subsistemas conectados por el pistón móvil comparten un volumen total común $V_1 + V_2 + V_T = 0$. No hay transferencia de energía térmica entre los dos subsistemas, así que $S_1 = \text{const}$ y $S_2 = \text{const}$ de manera independiente. Es una forma particular de la restricción fundamental de la entropía $S_1 + S_2 + S_T = 0$ con S_T constante, que hace inaplicable el método de los multiplicadores de Lagrange.

Donde: $\Phi = E_1 + E_2 - \kappa (V_1 + V_2 + V_T)$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial V_1} = 0 &\Rightarrow \frac{\partial E_1}{\partial V_1} - \kappa = 0 \\ \frac{\partial \Phi}{\partial V_2} = 0 &\Rightarrow \frac{\partial E_2}{\partial V_2} - \kappa = 0 \end{aligned} \quad (225)$$

Por ecuación (140)

$$\frac{\partial E_1}{\partial V_1} = -p_1 = \frac{\partial E_2}{\partial V_2} = -p_2$$

Entonces: $\kappa = -p_1 = -p_2$

Indicando que las presiones de los subsistemas conectados deben ser idénticas en el equilibrio térmico pero sus temperaturas pueden ser diferentes, debido al pistón aislante. En este proceso se asume que no hay intercambio de partículas entre los subsistemas por lo que no se introdujo otro multiplicador de Lagrange. Sin embargo, para alcanzar el equilibrio la constitución química de los subsistemas produce reacciones químicas en ellos, de manera independiente.

Por otro lado, el efecto de una pared semipermeable, que permite el intercambio de ciertas moléculas, pero no permite el intercambio de otras. Puede ser tratado de manera similar utilizando los multiplicadores de Lagrange para los componentes químicos que pueden ser compartidos por los subsistemas.

Ejemplo 16

El Sol es la principal fuente de energía, da inicio a la cadena energética global, dicha estrella ha tardado millones de años en crear los materiales o sustancias conocidas como combustibles fósiles que en los últimos 200 años el alto consumo antropogénico está produciendo su agotamiento. El desarrollo tecnológico actual ha permitido usar directamente la energía solar diversificando su consumo a nivel global. La estructura física del Sol, descrita de manera simplificada considera la existencia de gradientes de temperatura y densidad que emite radiación como un cuerpo negro a una temperatura fija.

Para el comportamiento de la radiación solar extraterrestre se debe considerar dos aspectos: primero es la variación de la radiación emitida por el Sol que, para propósitos de ingeniería puede ser considerada como constante en vista de las incertidumbres y la transmisividad atmosférica; y, el segundo aspecto es la variación de la distancia Sol-Tierra, descrita por las ecuaciones (226) o (227),

$$G_{on} = G_{sc} \left(1 + 0,033 \cos \left(\frac{360 n}{365} \right) \right) \quad (226)$$

$$G_{on} = G_{sc} (1,000110 + 0,034221 \cos B + 0,001280 \sen B + 0,000719 \cos 2B + 0,000077 \sen 2B) \quad (227)$$

$$B = (n + 1) \frac{360}{365} \quad (228)$$

Donde G_{on} es la radiación solar extraterrestre incidente sobre un plano normal en un enésimo día del año y G_{sc} es la constante solar con un valor de $1366,8 \text{ W/m}^2$ y B que incorpora la variación del día del año, la ecuación (227) es más precisa que la ecuación (226) para trabajos de aplicación e ingeniería. La energía solar puede ser utilizada en forma de energía térmica, tales como en calentadores solares de agua (figura 15) y como electricidad que es el caso de los paneles fotovoltaicos.

El comportamiento de los colectores en los calentadores solares de agua, está asociado con el incremento de la temperatura del colector respecto a la temperatura ambiente dividido por la irradiancia solar incidente, estos calentadores colectan radiación solar directa y difusa. Los colectores de tubos al vacío consisten en una fila de tubos paralelos de vidrio transparente, cada uno de los cuales contiene a un tubo absorbedor cubierto con pintura selectiva. Cuando los tubos al vacío son fabricados, el aire es evacuado desde el espacio entre los dos tubos hasta alcanzar el vacío, de ahí toman su nombre.

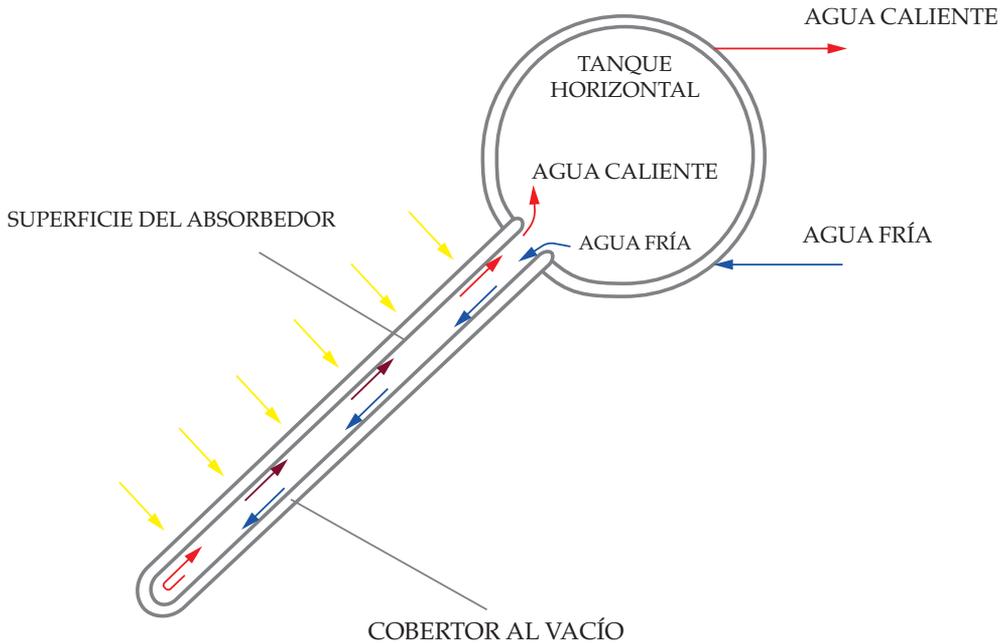


Figura 15. Esquema del calentador solar.

La conducción depende de la capacidad térmica de los materiales, por ejemplo, La transferencia de energía térmica por unidad de tiempo (ecuación de Fourier) se expresa en la ecuación (229):

$$\frac{dQ}{dt} = \dot{Q} = -CA(T_1 - T_2) \quad (229)$$

Donde C es la capacidad térmica del material, A es el área de la sección transversal en la dirección de la transferencia de energía térmica y dT representa la diferencia de temperatura. El segundo proceso de transferencia de energía térmica es por convección,

ocurre por el movimiento del fluido (gas o líquido); este tipo de transferencia de energía térmica tiene dos mecanismos: el de difusión y el de transferencia de energía por un movimiento macroscópico del fluido, cuando fluye fluido frío junto a un cuerpo caliente entonces la conducción de energía térmica en el fluido produce una expansión volumétrica, lo que resulta en un gradiente de presión inducido; el fluido expandido se desplaza y por lo tanto transfiere energía térmica; el fluido caliente es reemplazado por uno frío el cual puede extraer más energía térmica desde la superficie. La transferencia de energía térmica por unidad de tiempo desde la superficie por convección está dada por:

$$\dot{Q} = hA_s (T_{\text{superficie}} - T_{\text{fluido}}) \quad (230)$$

Donde h es el coeficiente de transferencia de energía térmica convectiva, que describe cómo se transfiere la energía térmica al fluido por convección; A_s es la superficie de intercambio de energía térmica y $T_{\text{superficie}}$ es la temperatura de la superficie y T_{fluido} la temperatura del fluido. La transferencia de energía térmica por convección, puede ser dada por la convección natural en que el movimiento del fluido es creado por el calentamiento del mismo fluido, debido a que la densidad del fluido decrece cuando es calentado y llega a ser más ligero que el fluido frío; y la convección forzada ocurre cuando el flujo es causado por medios externos, como por ejemplo a través de bombas. El tercer proceso es por radiación donde la transmisión de energía es activada sin la presencia de un cuerpo, la radiación viaja a la velocidad de la luz y es emitida por la materia con una temperatura sobre los 0 K. Este modo de transferencia de energía térmica toma lugar cuando la radiación transmitida golpea o incide sobre otro cuerpo y este la absorbe, por ejemplo: la radiación solar es absorbida por los cuerpos y estos son más calientes que los que están en la sombra. La radiación electromagnética por unidad de tiempo $\frac{du}{dt} = \dot{u}$ emitida por los cuerpos es transmitida como un resultado de la diferencia de temperaturas y es conocida como radiación térmica, y está dada desde la ecuación (217) por:

$$\dot{u} = \sigma \varepsilon T_s^4 \quad (231)$$

Donde ε es la emisividad, σ es la constante de Stefan Boltzman y T_s es la temperatura de la superficie; la emisividad depende del material y la textura de la superficie, el intercambio de energía térmica por radiación entre una superficie y una gran área alrededor es modelado por la Ley de Stefan Boltzman para la radiación térmica.

$$\dot{Q} = \sigma A (T_s^4 - T_m^4) \quad (232)$$

Donde A es el área de la superficie, T_s es la temperatura de la superficie y T_m la temperatura ambiente.

Osborne Reynolds, probó experimentalmente que un parámetro adimensional llamado en su nombre Número de Reynolds, provee una explicación cuantitativa de un flujo. La naturaleza de un flujo depende de la v velocidad media del flujo, del d diámetro del tubo, de la ρ densidad y la μ_f viscosidad del fluido. La ecuación que describe el Número de Reynolds relaciona las fuerzas dinámicas o inerciales con las fuerzas de viscosidad del fluido, así:

$$R_e = \frac{v\rho d}{\mu_f} \quad (233)$$

Dada las características del sistema de tubos al vacío, se considera fluidos laminares, puesto que la diferencia de la temperatura del agua que ingresa y sale del tubo al vacío son estables y pequeñas a lo largo del día.

Cuando un fluido fluye a través de un tubo, sus moléculas se frenan al interactuar con las paredes del tubo, demorando al fluido cercano; esto crea un delgado estrato, cerca de la pared del tubo denominado capa límite en la cual las velocidades cambian desde 0 hasta un valor de flujo libre en el interior del tubo a una pequeña distancia de la pared, dado que el fluido está sujeto a fuerzas de corte. El número de Reynolds para la capa límite debe ser mayor que 103 o más, bajo estas condiciones el flujo fuera de la capa límite se asume como fluido no viscoso, además los factores que afectan y producen pérdidas de carga en los tubos son: la aspereza del tubo, el diámetro del tubo, la resistencia de las válvulas y sus conexiones, la

viscosidad del fluido, los cambios de altura en el interior del sistema y la distancia que el fluido se desplaza.

Darcy introduce la idea de aspereza relativa, a través de la relación entre la aspereza interna del tubo y su diámetro interno que incluye en el factor de fricción para fluidos turbulentos; en un tubo relativamente liso la turbulencia a lo largo de las paredes tiene menos afectación. La ecuación de Darcy es una ecuación teórica que predice las pérdidas de energía por fricción en una tubería en función de la velocidad del fluido y de la resistencia debido a la fricción. El factor de fricción de Darcy –Weisbach es un número adimensional usado en cálculos de flujos internos que expresa una relación lineal entre la velocidad media del flujo y el gradiente de presión. La mejor relación empírica que describe la resistencia de un flujo en tubos es la ecuación (234).

$$h_f = \frac{fLv^2}{2gd} \quad (234)$$

Las h_f representan las pérdidas de carga por el flujo del fluido y es directamente proporcional a la L longitud del tubo, la v velocidad del fluido al cuadrado y a un término que considera la fricción del fluido llamado f factor de fricción, además es inversamente proporcional al d diámetro del tubo, donde las pérdidas de carga corresponden a las pérdidas de energía producidas a lo largo de la tubería, los codos y accesorios; g es la aceleración de la gravedad y ρ es la densidad del fluido, que en términos de caídas de presión corresponde:

$$\Delta p = f \frac{L}{d} \frac{\rho v^2}{2} \quad (235)$$

Para flujos laminares el factor de fricción o coeficiente de flujo es igual a $64/R_e$, que permite obtener el flujo másico en función del ángulo de inclinación del tubo al vacío.

Para flujos laminares el factor de fricción o coeficiente de flujo es igual a $64/R_e$, que permite obtener el flujo másico en función del ángulo de inclinación del tubo al vacío.

Producto de transmisividad-absortividad ($\tau\alpha$)

Parte de la radiación que pasa a través del vidrio cobertor externo del tubo al vacío, figura 16, es reflejada mientras que el resto de la radiación es absorbida por la pintura selectiva que cubre el vidrio interior de los tubos al vacío. La radiación reflejada desde la pintura selectiva será parcialmente reflejada por el vidrio cobertor y regresa a la pintura absorbente y así sucesivamente. τ es la transmitancia del vidrio cobertor a un ángulo deseado, α es la absorbancia angular de la pintura selectiva que cubre el tubo de vidrio interior; además se requiere para los cálculos la reflectancia del vidrio cobertor para la radiación difusa incidente desde la pintura selectiva del tubo interno.



Figura 16. Corte transversal del tubo al vacío del calentador solar.

Balace energético de un colector de tubos al vacío

Para predecir el comportamiento térmico de un colector, se requiere información de la energía solar absorbida por la pintura selectiva absorbente a partir de la energía solar incidente compuesta

de: radiación directa y radiación difusa como se expresa en las ecuaciones (236). El colector en estado estable, puede ser descrito a través de un balance de energía que indica la distribución de la energía solar incidente en la ganancia de energía útil, las pérdidas térmicas y las pérdidas ópticas, dadas en la ecuación (236); por otro lado, las pérdidas de energía del colector son debido a la convección y a la radiación presente entre los cilindros de vidrio paralelos.

$$\dot{Q}_{\text{útil}} = \tau\alpha IA - U_{\text{pérd}}(T_m - T_a)A \quad (236)$$

Donde I es la irradiación sobre el colector y el segundo término de la ecuación describe las pérdidas de energía del colector, donde T_a es la temperatura ambiente, T_m es la temperatura de la superficie absorbadora del colector y $U_{\text{pérd}}$ es el coeficiente de pérdida de energía térmica. Con los valores del flujo de energía térmica útil y la energía incidente sobre los tubos al vacío se puede obtener el rendimiento instantáneo a través de la ecuación (237).

$$\eta = \frac{\tau\alpha G - U_{\text{pérd}}(T_m - T_a)}{G} \quad (237)$$

A continuación, se hará una descripción teórica del proceso convectivo de transferencia de energía térmica en un colector solar de tubos al vacío en función del número de Rayleigh. Se considera un sistema termosolar con n tubos al vacío para calentamiento del agua por convección natural sin cambio de fase. En el análisis se considera el ángulo de inclinación β respecto a la horizontal, las propiedades termofísicas de los fluidos, la radiación incidente y el tanque acumulador.

Desde las ecuaciones de conservación de la energía y del flujo se determinó el flujo de masa ($\dot{m} = dm/dt$) como la circulación natural promedio, a partir la energía colectada en el tubo, la temperatura inicial T_i y la temperatura final T_o del intervalo de tiempo monitoreado, desde la ecuación (29) se obtiene la ecuación (238).

$$\dot{m} = \frac{\dot{Q}_{\text{útil}}}{nc_p(T_o - T_i)} \quad (238)$$

Se estudió el comportamiento en régimen estacionario de los tubos al vacío, realizando un balance de energía, para conocer el rendimiento fue necesario calcular $\dot{Q}_{\text{útil}}$ la energía térmica colectada útil considerando que corresponde a la \dot{Q}_{abs} energía térmica absorbida menos las $\dot{Q}_{\text{pérd}}$ pérdidas:

$$\dot{Q}_{\text{útil}} = \dot{Q}_{\text{abs}} - \dot{Q}_{\text{pérd}}$$

La energía térmica absorbida se determinó según:

$$\dot{Q}_{\text{abs}} = \tau \alpha I A$$

Donde $\tau \alpha$ es el producto transmisividad-absortividad (eficiencia óptica) del colector, I es la irradiación sobre el colector en este caso un plano inclinado y A es el área de incidencia. Se desprecia las pérdidas en el tanque.

$$\dot{Q}_{\text{abs}} \tau = \dot{Q}_{\text{útil}} \tau + \int_{t_1}^{t_2} \dot{Q}_{\text{abs}} \Delta t = \dot{Q}_{\text{útil}} \Delta t + \int_{t_1}^{t_2} U_{\text{pérd-tanq}} A_{\text{tanq}} (\bar{T} - T_a) dt \quad (239)$$

Aquí m es la masa del agua en cada tubo, los subíndices 1 y 2 indican el tiempo Δt en que inicia y termina cada intervalo del monitoreo, \bar{T} es la temperatura en el interior del tanque y T_a es la temperatura ambiente.

Para calcular el incremento de la energía interna en el interior del tubo se usa la ecuación de conservación de la energía en régimen estacionario y del momentum del flujo monofásico, se considera que:

$$\Delta E_{\text{Sistema}} = \dot{Q}_{\text{útil}} \Delta t \quad \text{y} \quad \dot{Q}_{\text{útil}} = \dot{m} c_p (T_2 - T_1) \quad (240)$$

Para la formulación de la ecuación del momento, se parte del factor de fricción o coeficiente de resistencia de Darcy-Weisbach, que es un parámetro adimensional que se utiliza en dinámica de fluidos para calcular la pérdida de carga en una tubería debido a la fricción.

$$\Delta P = f \frac{L}{2d} \rho v^2 \quad (241)$$

La velocidad v del fluido no es un valor constante en el interior del tubo cilíndrico, por tanto, el caudal se expresa como:

$$q_{\text{Caudal}} = \int_A v dA \quad (242)$$

Donde:

$$v = \frac{\Delta P}{4\mu_v L} (R^2 - r^2) \quad y \quad dA = 2\pi r dr \quad (243)$$

$$q_{\text{Caudal}} = \frac{\Delta P 2\pi}{8\mu_v L} \left[\int_{r=0}^{r=R} R^2 r dr - \int_{r=0}^{r=R} r^3 dr \right]$$

$$q_{\text{Caudal}} = \frac{\Delta P \pi R^4}{8\mu_v L} \quad \Delta P = \frac{8\mu_v L v}{R^2} \quad (244)$$

Considerando un flujo laminar:

$$f = \frac{64}{R_e} \quad (245)$$

Factor de la viscosidad:

$$\mu_v = \frac{f \rho v d}{64} \quad (246)$$

$$\Delta P = f \frac{L}{d} 2 \rho v^2 \quad (247)$$

Sabiendo que:

$$v = f \frac{\Delta V}{\Delta t A} = \frac{\Delta m}{\rho \Delta t A} \Rightarrow \Delta P = \frac{128\mu_v L}{d^2} \left(\frac{\Delta m}{\rho \Delta t A} \right) \quad (248)$$

Donde c_p se asume como constante; \dot{m} es la razón del flujo de masa; ρ es la densidad del fluido; g es la gravedad; H es la altura de Arquímedes desde el fondo del tubo hasta el espejo de agua en el tanque, para la zona ecuatorial la altura del tanque colector toma mayor importancia; f es el coeficiente de resistencia al flujo. Para pequeños valores de ΔT la diferencia de densidad entre los fluidos

frío y caliente puede ser aproximada por la relación.

$$\Delta\rho \sim \bar{\rho}\xi\Delta T$$

Donde ξ es el coeficiente de expansión térmica normalizada del agua, $\bar{\rho}$ la densidad media del fluido y ΔT es la diferencia de temperaturas entre la fuente y el sumidero de energía térmica. Sustituyendo la diferencia de densidad en la ecuación del momentum se obtiene la ecuación de la razón del flujo de masa por convección natural.

$$\Delta\rho gH = \frac{fL\dot{m}^2}{2\rho A^2 d} \quad \text{y} \quad \dot{m} = (2\bar{\rho}\xi g\Delta A^2 d)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\Delta TH}{fL}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (249)$$

Reemplazando la ecuación del flujo de masa en la ecuación de energía, donde H/L se aproxima al coseno de β , se obtiene:

$$\dot{Q} = c_p \dot{m} (T_2 - T_1) = c_p (2\bar{\rho}\xi g\rho A^2 d)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{(T_2 - T_1)H}{fL}\right)^{\frac{1}{2}} (T_2 - T_1) \quad (250)$$

$$\dot{Q} = c_p \dot{m} (T_2 - T_1) = c_p (2\bar{\rho}\xi g\rho A^2 d)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\text{sen } \beta}{f}\right)^{\frac{1}{2}} (T_2 - T_1)^{\frac{3}{2}} \quad (251)$$

Ecuaciones que gobiernan el comportamiento de un calentador solar de agua sanitaria de tubos al vacío. Relaciona el flujo de energía térmica con el flujo másico en la que intervienen parámetros medibles como las temperaturas, la geometría del sistema y valores que existen en tablas.

Problema 20

- Muestre que, si el cambio en el volumen de un sistema es cero, $\Delta V = 0$, y las temperaturas iniciales y finales son las del reservorio, entonces el máximo trabajo útil es $-\Delta F$.
- Muestre que si la temperatura inicial y final, y la presión, son las del reservorio, entonces el máximo trabajo útil es $-\Delta G$.

Vocabulario

En esta sección se listan los términos propios de la Termodinámica que se han definido en el texto.

- Termodinámica, sistemas, fronteras, alrededores
- Paredes aisladoras, conductoras, adiabáticas
- Contacto térmico, equilibrio térmico, temperatura, equilibrio termodinámico
- Termómetro, escala de temperatura en grados Celsius, escala de temperatura usando un gas ideal, punto triple
- Calentamiento, trabajo, energía interna, entropía, leyes de la Termodinámica
- Gas ideal clásico, ecuaciones de estado para el gas ideal, la ecuación de estado de Van der Waals
- Constante de Boltzmann, constante universal de los gases
- Propiedades físicas extensivas e intensivas
- Procesos casi-estáticos, reversibles, irreversibles, isotérmicos, isobáricos, a volumen constante, adiabáticos, cíclicos.
- Motor de Carnot, refrigerador, bomba de energía térmica
- Eficiencia Termodinámica
- Escala de temperatura Termodinámica
- Función de estado, potencial termodinámico
- Entropía, entalpía, energía libre de Helmholtz, energía libre de Gibbs, disponibilidad

Notación

Se lista la nomenclatura estandar en el estudio de la Termodinámica:

- Energía interna E , volumen V , número de partículas N , temperatura Termodinámica T , presión P .
- Trabajo total W , energía térmica transferida debida solamente a la diferencia de temperatura Q .
- Entropía S , entalpía H , energía libre de Helmholtz F , energía libre de Gibbs G , disponibilidad D , potencial químico μ .
- Kelvin K , Celsius $^{\circ}C$, Fahrenheit $^{\circ}F$.
- Capacidad térmica C .
- Capacidad térmica específica c .
- Eficiencia térmica η .
- Constante de Boltzmann k , constante universal de los gases R .
- Un cambio pequeño en una cantida se identifica con el prefijo δ , Un cambio infinitesimal con el prefijo d , un cambio significativo con el prefijo Δ .

Apéndice : La matemática de la Termodinámica

Debido a que la notación usada en la Termodinámica puede ser confusa, intentaremos simplificar la notación siempre que sea posible. Sin embargo, una simplificación común puede conducir a confusión.

Consideremos la relación:

$$y = f(x) = x^2 \quad (252)$$

$$x = g(x) = z^{1/2} \quad (253)$$

Podemos escribir:

$$y = h(z) = f(g(z)) = z \quad (254)$$

Le hemos dado a la función compuesta un símbolo diferente, porque es diferente de f y g . Pero, pronto se nos agotarán las letras del alfabeto, y frecuentemente escribiremos, alternativamente, $y = f(z) = z$. Note que es una función diferente a $f(x)$.

La notación en Termodinámica es aún más confusa. Consideremos por ejemplo, la entropía S como una función de E , V y N , la cual escribimos como $S(E, V, N)$. Sin embargo, frecuentemente consideramos a E como una función de T , de aquí que podemos obtener otra relación funcional: $S(E(T, V, N), V, N)$. Podemos escribir la última función con un símbolo diferente, pero no lo hacemos. Manteniendo la notación, confundimos el nombre de una función con el de una variable y usamos el mismo nombre (símbolo) para la misma cantidad física. Esto causa problemas cuando tomamos las derivadas parciales. Si escribimos $\delta S/\delta V$, ¿es E o T la cantidad que se mantiene constante? Un modo de evitar la confusión es escribir:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E \text{ o } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (255)$$

Pero, esta notación también puede ser confusa.

Otro aspecto que confunde de las matemáticas de la Termodinámica es el uso de diferenciales. Muchos autores, incluyendo Bohren y Albrecht,²³ han criticado su uso. Estos y otros autores, argumentan que la primera Ley debe escribirse como se muestra a continuación:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dQ}{dt} + \frac{dW}{dt} \quad (256)$$

Antes que:

$$dE = \Delta Q + \Delta W \quad (257)$$

Un argumento para escribir la primera Ley en la forma expresada en la ecuación (256) es que la primera Ley aplica a procesos que ocurren en un intervalo de tiempo. En la ecuación (256), dE/dt representa la

23 ver Bohren y Albrecht, pág. 93-99.

tasa de cambio, dW/dt es la tasa de trabajo realizado y dQ/dt es la tasa de calentamiento. En contraste, dE en ecuación (257) es el cambio infinitesimal en la energía interna, ΔW es el trabajo infinitesimal realizado sobre el sistema y ΔQ la energía térmica infinitesimal sumada al sistema. Sin embargo, el significado de un infinitesimal en este contexto es vago. Por ejemplo, para el proceso mostrado en la figura 17, la diferencia en energía $E_2 - E_1$ es arbitrariamente pequeña y entonces puede ser representada como una diferencial dE , pero el trabajo y el calentamiento no son infinitesimales. Sin embargo, el uso de infinitesimales no debe causar confusión si el lector entiende que dy en el contexto de $dy/dx = f(x)$ tiene un significado diferente que en el contexto, $dy = f(x) dx$. Si el uso de infinitesimales es confuso, sugiero que reemplace infinitesimales por tasa de cambio como se muestra en la ecuación (256).

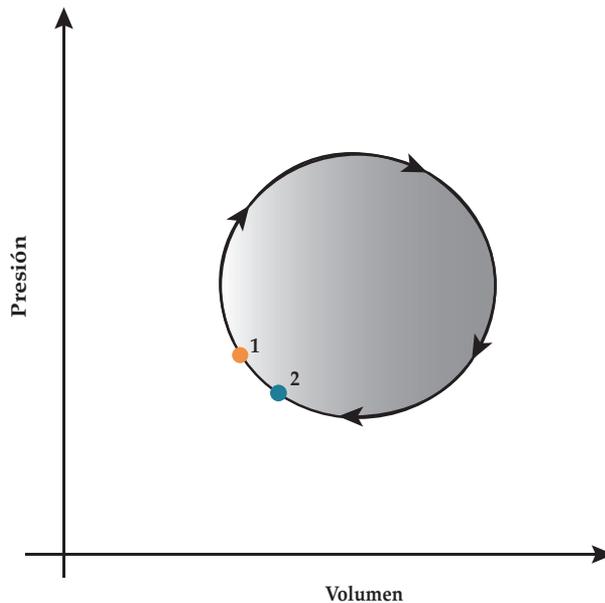


Figura 17. El cambio en energía interna puede hacerse arbitrariamente pequeño haciendo que el estado inicial (1) y el final (2) se encuentren lo más cerca posible. Pero el trabajo total realizado, el cual es el área de la superficie cuyo perímetro es la curva que se encuentra casi-cerrada, no es muy pequeño. Adaptado de Bohren y Albrecht (1998).

Revisión de derivadas parciales. El teorema básico de las derivadas parciales establece que si z es una función de dos variables independientes x y y , entonces el cambio total en $z(x,y)$ debido al cambio en x y y , se puede expresar como:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad (258)$$

Las derivadas cruzadas $\partial^2 z / \partial x \partial y$ y $\partial^2 z / \partial y \partial x$ son iguales, el orden de las dos derivadas no importa. Usaremos esta propiedad para derivar las relaciones de Maxwell.

La regla de la cadena para diferenciales se mantiene en el modo usual si se mantienen constantes las mismas variables en cada derivada. Por ejemplo, podemos escribir:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial w}\right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_y \quad (259)$$

También podemos derivar una relación cuya forma es similar a (259) cuando diferentes variables se mantienen constantes en cada término. En (258) hacemos $dz = 0$ y obtenemos:

$$dz = 0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad (260)$$

Dividimos ambos lados de (260) entre dx :

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \quad (261)$$

y reescribiendo (261), obtenemos:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = - \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \quad (262)$$

Note que (262) involucra una relación entre las tres derivadas parciales las cuales involucran x , y y z .

Problema 21

Considere la función:

$$z(x,y) = x^2 y + 2x^4 y^6$$

Calcule $\partial z / \partial x$, $\partial z / \partial y$, $\partial^2 z / \partial x \partial y$ y $\partial^2 z / \partial y \partial x$; y muestre que: $\partial^2 z / \partial x \partial y = \partial^2 z / \partial y \partial x$.

Problemas:

Problema 22. Compare las nociones de equilibrio termodinámico y equilibrio mecánico.

Problema 23. Explique cómo trabaja un barómetro para medir la presión.

Problema 24. ¿Es un diamante un diamante por siempre? ¿Qué se quiere decir con que el diamante es una forma metaestable del carbono? ¿Cuál es una forma estable del carbono? ¿Es posible aplicar las leyes de la Termodinámica al diamante?

Problema 25. Pese a que a usted, le enseñaron “probablemente” cómo convertir valores de temperatura en Fahrenheit y valores en Celsius, puede ser que no recuerde los detalles. El hecho de que $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ es igual a $9/5\text{ }^{\circ}\text{F}$, no es muy difícil de recordar, pero, ¿qué se hizo el factor 32? Un procedimiento alternativo es sumar 40 al valor de la temperatura en $^{\circ}\text{C}$ o $^{\circ}\text{F}$ y multiplicar por $5/9$ si está convirtiendo $^{\circ}\text{F}$ a $^{\circ}\text{C}$, o por $9/5$ si está convirtiendo $^{\circ}\text{F}$ a $^{\circ}\text{C}$. Luego reste 40 al valor calculado para obtener la conversión deseada. Explique ¿Por qué este procedimiento funciona?

Problema 26. Es muy común en el lenguaje diario referirnos a la temperatura con “caliente” y “frío”. ¿Por qué este uso del lenguaje es engañoso?

Problema 27. ¿Tiene sentido hablar de la cantidad de calor en una habitación?

Problema 28. ¿En qué contexto se puede tratar a la energía transferida por calentamiento como un fluido? Mencione algunos ejemplos donde este concepto de “calor” es usado en la vida diaria. ¿En qué

contexto el concepto de calor como fluido no es aplicable? ¿Es posible aislar “calor” en una botella o verter este de un objeto a otro?

Problema 29. ¿Por qué debemos chequear la presión de un caucho, cuando el caucho esté frío?

Problema 30. Suponga que medimos la temperatura de un cuerpo y luego colocamos el cuerpo en una cinta transportadora. ¿Cambia la temperatura del cuerpo?

Problema 31. ¿Por qué usamos el punto triple del agua para calibrar termómetros? ¿Por qué no usar el punto de fusión o el punto de ebullición (vaporización)?

Problema 32. ¿Tiene sentido decir que un cuerpo es dos veces más caliente que otro? ¿Importa esto cuando se usa la escala de temperatura en Celsius o Kelvin?

Problema 33. En el texto se discutió la analogía de la energía interna con la cantidad de agua en un lago. La siguiente analogía debida a Dugdale²⁴ puede ser de gran utilidad. Suponga que un estudiante tiene una cuenta en el banco con una cierta cantidad de dinero. El estudiante puede sumar o restar a esta cantidad ya sea depositando o retirando efectivo y emitiendo o depositando cheques. ¿Es posible distinguir de la cantidad de dinero total en su cuenta el efectivo u otras transacciones? Discuta la analogía con la energía interna, trabajo, y calentamiento.

Problema 34. Los siguientes párrafos son tomados de un texto usado en sexto año de la escuela primaria. Encuentre los errores conceptuales en el texto.

A.- Usted ha aprendido que toda la materia está hecha de átomos. Muchos de los átomos se combinan para formar moléculas. Estas moléculas están siempre moviéndose, ellas tienen energía

24 Veer Dugdale, pág. 21-22

cinética. Energía térmica (calor) es la energía del movimiento (energía cinética) de las partículas que forman la pieza de materia. La cantidad de energía térmica (calor) que un material tiene depende de cuántas moléculas tiene y cuán rápido se mueven las moléculas. Entre más grande es el número de moléculas y más rápido ellas se muevan, mayor el número de colisiones entre ellas. Estas colisiones producen una gran cantidad de energía térmica (calor). ¿Cómo se mide la energía térmica (el calor)? Los científicos miden la energía térmica usando una unidad llamada *caloría*. Una caloría es la cantidad de energía térmica necesario para incrementar la temperatura de un gramo de agua en un grado Celsius. Un gramo es una unidad usada para medir masa. Los científicos usan *pequeñas calorías y grandes calorías*. La unidad usada para medir la cantidad de energía térmica necesaria para incrementar la temperatura de un gramo de agua en un grado centígrado es la pequeña caloría. La caloría grande es usada para medir unidades de energía térmica en los alimentos. Por ejemplo, un vaso de leche cuando es “quemado-consumido” en su cuerpo produce 125 calorías. Preguntas: ¿Qué es energía térmica? ¿De qué par de cosas depende la cantidad de energía térmica que una sustancia tiene? ¿Qué es caloría? Explique los siguientes términos: pequeña caloría y caloría grande

- B.- ¿Qué es temperatura? La cantidad de energía térmica en un objeto se llama temperatura. Un termómetro es usado para medir temperatura en unidades llamadas grados. Muchos termómetros contienen un líquido.
- C.- Expansión y contracción. Muchos sólidos, líquidos y gases se expanden cuando se calientan y se contraen cuando se enfrían. Cuando la materia se calienta, sus moléculas se mueven rápido. En la medida que ellos se mueven, ellas chocan con sus vecinas muy rápidamente. Los choques hacen que las moléculas se esparzan aumentando la distancia entre ellas. Entre más distancia exista entre ellas, más se expande la materia. El aire, el cual es una mezcla de gases, se expande y es más liviano cuando la temperatura se incrementa. El aire caliente sube porque el aire frío baja y empuja el aire más liviano, el caliente. ¿Qué ocurre cuando los sólidos o gases son enfriados? Las moléculas

se hacen más lentas y chocan en menor cantidad. Las moléculas se acercan entre ellas, causando que el material se contraiga.

Problema 35. ¿Por qué los términos *capacidad de calentamiento* y *capacidad específica de calentamiento* son inapropiados? Sugiera unos términos más apropiados. Critique la siguiente afirmación: “La capacidad de calentamiento de un cuerpo es una medida de cuanto calor puede retener este cuerpo”.

Problema 36. La atmósfera de Marte tiene una presión que es solamente 0,007 veces la de la Tierra y una temperatura promedio de 218 K. ¿Cuál es el volumen ocupado por un mol de la atmósfera marciana?

Problema 37. Discuta el significado de la siguiente afirmación: “Una de las más importantes contribuciones de la Termodinámica del siglo XIX fue el comprender que: calor y trabajo son nombres de métodos, no nombres de cosas”.

Problema 38. La gasolina se quema en un motor de automóvil y libera energía a una velocidad de 160 kW. Se pierde energía a través del radiador a una rapidez de 51 kW y a través del ambiente con una rapidez de 50 kW. 23 kW adicionales se pierden por efecto de la fricción dentro de la maquinaria del carro. ¿Qué fracción de la energía del combustible está disponible para mover el carro?

Problema 39. Dos moles de un gas ideal a 300 K que ocupan un volumen de $0,10 \text{ m}^3$ son comprimidos isotérmicamente por un pistón de un motor a un volumen de $0,010 \text{ m}^3$. Si este proceso ocurre durante 120 s, ¿Cuán potente debe ser el motor?

Problema 40. Dé un ejemplo de un proceso en el cual un sistema no es calentado, pero su temperatura se incrementa. También, dé un ejemplo de un proceso en el cual un sistema es calentado, pero su temperatura no cambia.

Problema 41. (a) Suponga que un gas se expande adiabáticamente en un vacío. ¿Cuál es el trabajo realizado por el gas? (b) Suponga que la energía total del gas está proporcionada por:

$$E = \frac{3}{2}NkT - N\frac{N}{V}a \quad (263)$$

En esta ecuación a es una constante positiva. Inicialmente el gas ocupa un volumen V_A a una temperatura T_A . El gas se expande adiabáticamente en el vacío, de forma que ocupa un volumen V_B . ¿Cuál es la temperatura final del gas?

Problema 42. Calcule el trabajo realizado sobre un mol de un gas ideal en una compresión casi-estática adiabática desde un volumen V_A a un volumen V_B . La presión inicial es P_A .

Problema 43. Considere el siguiente proceso y calcule W , el trabajo total realizado sobre el sistema y Q , la energía total absorbida durante el calentamiento del sistema cuando este es llevado casi-estáticamente desde A a C (figura 18). Asuma que el sistema es un gas ideal. (Este problema es adaptado del Reif, p. 215)

- El volumen se cambia casi-estáticamente desde $A \rightarrow C$ mientras que el gas se mantiene térmicamente aislado.
- El sistema es comprimido de su volumen original de $V_A = 8\text{m}^3$ a su volumen final $V_C = 1\text{m}^3$ a lo largo de la trayectoria $A \rightarrow C$ y $B \rightarrow C$. La presión se mantiene constante a $P_A = 1\text{Pa}$ y el sistema se enfría para mantener la presión constante. El volumen se mantiene constante y el sistema se calienta para incrementar la presión a $P_A = 32\text{Pa}$.
- $A \rightarrow D$ y $D \rightarrow C$. Los dos pasos del proceso anterior se ejecutan en orden opuesto.
- $A \rightarrow C$. El volumen es disminuido y el sistema es calentado de forma que la presión es proporcional al volumen.

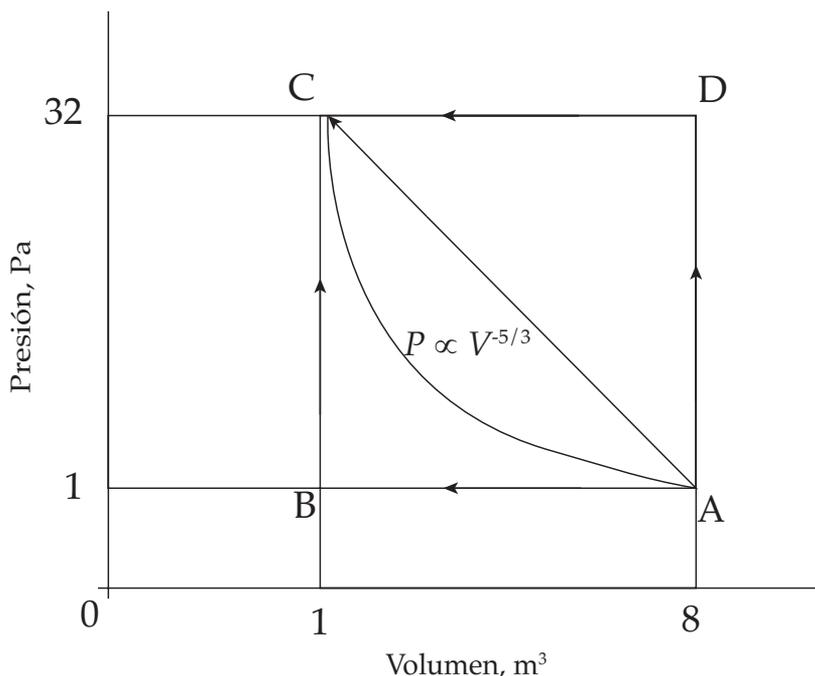


Figura 18. Ilustración de varios procesos termodinámicos discutidos en el problema 43.

Problema 44. Se deja caer un bloque de cobre de 0,5 kg que se encuentra a 80 °C dentro de 1 kg de agua a 10 °C. ¿Cuál es el cambio en la entropía del sistema? La capacidad de calentamiento del cobre es 386 J/kgK.

Problema 45. (a) La temperatura en la superficie del océano tropical es aproximadamente 25 °C, mientras que cien metros debajo de la superficie, la temperatura es aproximadamente 5 °C. ¿Cuál será la eficiencia de un motor de Carnot que opere entre estas temperaturas? (b) ¿Cuál es la eficiencia de un motor de Carnot operando entre la temperatura de congelamiento del agua y la temperatura de vaporización del agua?

Problema 46. Una muestra pequeña de un material es tomada a través de un ciclo de Carnot entre un reservorio caliente de helio hirviendo a 1,76 K y un reservorio a una temperatura más baja, desconocida. Durante el proceso, se absorben desde el helio 7,5 mJ

de energía por efecto del calentamiento y se desperdician 0,55 mJ en la temperatura más fría. ¿Cuál es la temperatura más fría?

Problema 47. (a) Muestre que el cambio en la entropía total en el ejemplo 11 se puede escribir:

$$\Delta S = C_f \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad (264)$$

Donde:

$$f(x) = \ln x + \frac{1}{x} - 1 \quad (265)$$

y $x > 1$ corresponde a calentamiento. Calcule $f(x=1)$ y df/dx y muestre que la entropía del universo se incrementa para un proceso de calentamiento.

(b) Si la entropía total se incrementa en un proceso de calentamiento ¿decrece la entropía total en proceso de enfriamiento? Use consideraciones similares para mostrar que la entropía total se incrementa en ambos casos.

(c) Dibuje $f(x)$ como una función de x y confirme que su valor mínimo se encuentra en $x = 1$ y que $f > 0$ para $x < 1$ y $x > 1$.

Problema 48. Muestre que la entalpía, $H \equiv E + PV$, es la energía libre apropiada para el caso en que la entropía y el número de partículas es fijo, pero el volumen puede cambiar. En este caso, consideramos un sistema conectado a un gran cuerpo, tal que la presión del sistema es igual a la presión del cuerpo grande, con la restricción de que el cuerpo grande y el sistema no intercambian energía. Un ejemplo de este sistema puede ser un gas confinado a un contenedor de vidrio con un pistón que se puede mover.

Problema 49. Encuentre el potencial de Landau para el caso en que la temperatura es mantenida constante por un reservorio, el volumen es fijo, y las partículas se pueden mover entre el sistema y el

reservorio. Usted necesitará extender la definición de disponibilidad para permitir que el número de partículas pueda variar dentro del sistema. Use el mismo argumento acerca de variables extensivas para mostrar que el potencial de Landau es igual a $-PV$.

Problema 50. Calcule el cambio en la entropía debido a varios métodos de calentamiento:

- (a) Un kilogramo de agua a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ es colocado en contacto con un reservorio térmico a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. ¿Cuál es el cambio en la entropía del agua? ¿Cuál es el cambio en la entropía del reservorio? ¿Cuál es el cambio en la entropía del sistema compuesto agua y reservorio térmico? (la capacidad térmica del agua es aproximadamente 4186 J/kg K)
- (b) Se calienta el agua desde $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ al colocarlo en contacto con un reservorio térmico a $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ y luego con un reservorio térmico a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. ¿Cuál es el cambio en la entropía del sistema completo?
- (c) Discuta cómo se puede calentar el agua desde $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ sin que ocurra ningún cambio en la entropía del sistema completo.

Problema 51. Si S se expresa como una función de T, V o T, P , no sigue siendo un potencial termodinámico. Lo que quiere decir que la máxima información Termodinámica está contenida en S como una función de E y V (manteniendo fijo N). ¿Por qué?

Problema 52. *Refrigerador.* Un refrigerador enfría un cuerpo, calentando la habitación que se encuentra más caliente y que rodea al cuerpo. De acuerdo a la segunda Ley de la Termodinámica, el trabajo debe ser realizado por un cuerpo externo. Supongamos que enfriamos el cuerpo frío en una cantidad Q_2 a una temperatura T_{baja} y calentamos la habitación en una cantidad Q_1 a temperatura T_{alta} . El trabajo externo suministrado es W (figura 19). El trabajo

es frecuentemente trabajo eléctrico, el interior del refrigerador es enfriado (Q_2 extraído) y Q_1 es cedido a la habitación. El coeficiente de “performance” (COP) se define como:

$$\text{COP} = \frac{\text{Qué obtiene}}{\text{Cuanto pago}} = \frac{Q_2}{W} \quad (266)$$

Muestre que el máximo valor de COP corresponde a un refrigerador reversible y está dado por:

$$\text{COP} = \frac{T_{\text{baja}}}{T_{\text{alta}} - T_{\text{baja}}} \quad (267)$$

Note que un refrigerador es más eficiente para pequeñas diferencias de temperatura.

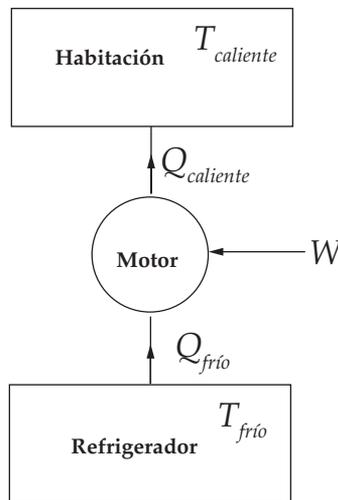


Figura 19. Transferencia de energía en un refrigerador idealizado.

Problema 53. Bomba térmica. Una bomba térmica trabaja con el mismo principio de un refrigerador; el propósito es calentar un espacio enfriando sus alrededores que se encuentran más fríos. Por ejemplo, podemos calentar un edificio enfriando un cuerpo de agua que se encuentre cerca. Si extraemos energía $Q_{\text{frío}}$ de los alrededores que se encuentran a $T_{\text{frío}}$ realizamos trabajo W y suministramos Q_{caliente} a la habitación que se encuentra a temperatura T_{caliente} . El coeficiente de “desempeño” (CD) se define como:

$$\text{CD} = \frac{\text{Qué obtiene}}{\text{Cuánto pago}} = \frac{Q_{\text{frío}}}{W} \quad (268)$$

¿Cuál es el máximo valor de CD para una bomba térmica en términos de T_{baja} y T_{alta} ? ¿Cuál es el valor del CD cuando la temperatura externa es $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la temperatura interior es $23\text{ }^{\circ}\text{C}$? ¿Es más efectivo operar una bomba térmica durante el invierno en una ciudad donde los inviernos son de intenso frío o en una ciudad donde los inviernos son de intensidad relativamente suave?

Problema 54. Use la ecuación (125) para derivar las relaciones (57) y (58) entre V y T para un gas ideal en un proceso adiabático casi-estático.

Problema 55. *El ciclo de Otto.* El ciclo de Otto es un prototipo idealizado de muchos de los actuales motores de combustión interna. El ciclo fue primero descrito por Beau de Rochas en 1862. Nicholas Otto concibió independientemente este ciclo en 1876 y construyó un motor para implementarlo. La idealización hace dos asunciones básicas. Una, es que la sustancia de trabajo que se toma es aire, antes que una mezcla de gases y vapor cuya composición cambia durante el ciclo. Por simplicidad se asume que C_p y C_v son constantes y que $\gamma = C_p / C_v = 1,4$ para el aire. La aproximación más importante es que se asume que los cambios son casi-estáticos. Un ciclo idealizado que representa las seis partes de este ciclo se conoce como ciclo estándar de Otto para el aire y se ilustra en la figura 20.

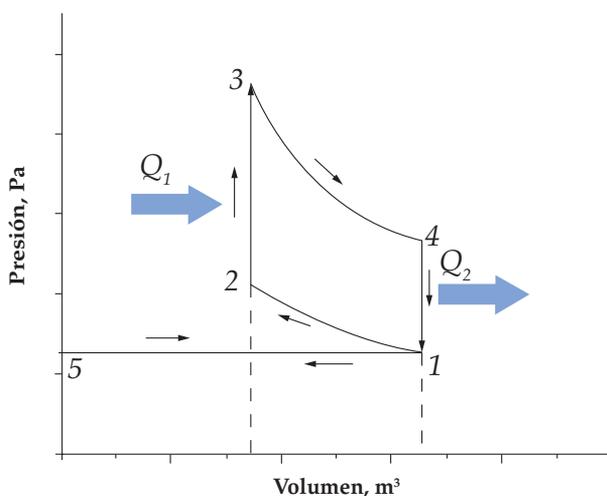


Figura 20. Ciclo estándar de Otto.

5 → 1 *Movimiento de admisión*. La mezcla de gasolina y aire se deja entrar al cilindro a través de válvulas de entrada activadas por el movimiento del pistón. Idealización: Una admisión isobárica casi-estática de aire a presión P_0 a un volumen V_1 .

1 → 2 *Movimiento de compresión*. Las válvulas de admisión se cierran y la mezcla de aire-combustible es comprimida en el cilindro. La compresión es casi adiabática y la temperatura incrementa. Idealización: Una compresión adiabática casi-estática desde V_1 a V_2 ; la temperatura incrementa de T_1 a T_2 .

2 → 3 *Explosión*. La mezcla explota tal que el volumen permanece sin cambiar y se alcanza una alta temperatura y presión. Idealización: Un incremento de temperatura y presión; casi-estático y a volumen constante, debido a la absorción de energía desde una serie de baños térmicos entre T_2 y T_3 .

3 → 4 *Movimiento de poder*. Los productos calientes de la combustión se expanden y realizan trabajo sobre el pistón. La presión y la temperatura decrecen considerablemente. Idealización: Una expansión adiabática casi-estática produce una disminución en la temperatura.

4 → 1 *Las válvulas se abren*. Al final del movimiento de poder las válvulas se abren y los productos de la combustión son expelidos a la atmósfera. Ocurre una violenta disminución en la presión. Idealización: Un decrecimiento casi-estático y a volumen constante a T_1 y presión P_0 debido a un intercambio de energía con una serie de baños térmicos entre T_4 y T_1 .

1 → 5 *Movimiento de expulsión de gases*. El pistón empuja los gases que permanecen en el cilindro a salir a la atmósfera. Las válvulas se cierran y las válvulas de admisión se abren para el próximo movimiento de admisión. Idealización: Una expulsión casi-estática isobárica del aire.

Muestre que la eficiencia del ciclo de Otto es:

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \quad (269)$$

Una relación de compresión de ~ 10 , se puede usar sin que cause golpeteo. Estime la máxima eficiencia teórica. En motores reales, la eficiencia es alrededor de la mitad de este valor.

Referencias

1. C.J. Adkins, *Equilibrium Thermodynamics*, tercera edición, Cambridge University Press (1983).
2. Ralph Baierlein, *Thermal Physics*, Cambridge University Press, New York (1999)
3. Craig F. Bohren y Bruce A. Albrecht, *Atmospheric Thermodynamics*, Oxford University Press (1998).
4. Robert P. Bauman, *Modern Thermodynamics with Statistical Mechanics*, Macmillan Publishing company (1992)
5. Stephen G. Brush, *The kind of Motion We Call Heat: A History of the Kinetic Theory of Gases in the Nineteenth Century*, Elsevier Science (1976). Ver también *The Kind of Motion We Call Heat: Physics and the Atomist*, Elsevier Science (1986); *The Kind of Motion We Call Heat: Statistical Physics and Irreversible Processes*, Elsevier Science (1986)
6. Herbert B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, segunda edición, John Wiley & Sons (1985)
7. J.S. Dugdale, *Entropy and its Physical Meaning*, Taylor & Francis (1996).
8. E. Garber, S.G. Brush y C.W.F. Everitt, eds., *Maxwell on Heat and Statistical Mechanics*, Lehigh University Press (1995)
9. Michael E. Loverude, Christian H. Kautz y Paula R.L. Henon. "Student understanding of the first law of thermodynamics: Relating work to the adiabatic compression of an ideal gas," *Am. J. Phys.* 70, 137-148 (2002)

10. F. Reif, *Statistical Physics*, Volume 5 of the Berkeley Physics Series, McGraw-Hill (1965)
11. F. Mandl, *Statistical Physics*, segunda edición, John Wiley & Sons (1988)
12. Daniel V. Schroeder, *An Introduction to Thermal Physics*, Addison-Wesley (2000)
13. Richards Wolfson y Jay M. Pasachoff, *Physics*, segunda edición, HarperCollins College Publishers (1995)
14. Hugh D. Young y Roger A. Freedman, *University Physics*, edición 10, Addison-Wesley (2000)



Gestión del Conocimiento y Propiedad Intelectual

COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE LA MATERIA: TERMODINÁMICA ; se publicó en el mes de diciembre de 2020 en la Universidad Nacional de Chimborazo.

COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE LA MATERIA: Termodinámica

La termodinámica comprende el estudio de la temperatura, energía, trabajo, entropía y conceptos macroscópicos relacionados con estos entre sí. En esta obra, se discuten maneras de pensar acerca de los sistemas macroscópicos e introduciremos los conceptos básicos de la termodinámica. Debido a que, el modo de pensar es diferente al usual, respecto a los sistemas microscópicos, a muchos estudiantes de Termodinámica, se les dificulta aplicar los principios abstractos de la Termodinámica en problemas concretos. De hecho, la transcendencia del tema se debe a su simplicidad, que se manifiesta, cuando percibimos que pocas teorías avanzan sistemáticamente, hasta convertirse en un método riguroso para describir el comportamiento de la materia en una manera que está desprovista de teorías que son independientes del tiempo.

El propósito es coadyuvar el desarrollo de un proceso de enseñanza, a través de la conceptualización de un amplio rango de ideas y conceptos de la termodinámica. Se espera que los estudiantes de las carreras de ingeniería y los lectores en general logren un entendimiento más preciso y profundo, de los conceptos e ideas fundamentales de la termodinámica.

ISBN: 978-9942-835-33-8



ISBN: 978-9942-835-32-1



Unach
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CHIMBORAZO

VICERRECTORADO DE INVESTIGACIÓN,
VINCULACIÓN Y POSGRADO
DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN
GESTIÓN DEL CONOCIMIENTO
Y PROPIEDAD INTELECTUAL