

M. del Barrio - E. Bravo - S. Díez
F.X. Lana - D.O. López - J. Salud
J.Ll. Tamarit

Termodinámica básica

Ejercicios

Termodinámica básica

Ejercicios

M. del Barrio - E. Bravo - S. Díez
F.X. Lana - D.O. López - J. Salud
J.Ll. Tamarit

Termodinámica básica

Ejercicios

Primera edición: septiembre de 2006

Diseño de la cubierta: Jordi Calvet

© los autores, 2006

© Edicions UPC, 2006
Edicions de la Universitat Politècnica de Catalunya, SL
Jordi Girona Salgado 31, 08034 Barcelona
Tel.: 934 016 883 Fax: 934 015 885
Edicions Virtuals: www.edicionsupc.es
E-mail: edicions-upc@upc.edu

ISBN: 978-84-9880-340-2

Quedan rigurosamente prohibidas, sin la autorización escrita de los titulares del copyright, bajo las sanciones establecidas en las leyes, la reproducción total o parcial de esta obra por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, y la distribución de ejemplares de ella mediante alquiler o préstamo públicos.

Prólogo

El año 2000, el grupo de profesores que imparte la asignatura Termodinámica Fundamental en la Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona (ETSEIB) sacó a la luz, en colaboración con Edicions UPC, un libro de ejercicios de la asignatura, cuyo contenido era fruto de la experiencia en la docencia de la termodinámica desde su instauración como asignatura cuatrimestral en el curso 1994-1995. En aquel momento, se pretendía elaborar una obra dirigida fundamentalmente a los alumnos de la ETSEIB, pues el contenido de la misma se basaba estrictamente en el programa de la asignatura.

Desde entonces, su contenido ha experimentado algunas modificaciones para adaptarla a la realidad docente. Además, en un futuro inmediato, es previsible que se elabore un nuevo plan de estudios, de acuerdo con las nuevas directrices que emanan del Espacio Europeo de Educación Superior, lo que comportará nuevos cambios y más profundos en la docencia básica de la termodinámica.

Como consecuencia de todo ello, y fruto de una mayor experiencia en la docencia de la materia, el grupo de profesores que imparte actualmente esta asignatura ha emprendido la elaboración de una nueva obra sobre los conocimientos básicos de la misma, para adelantarse a su futura estructuración, y ha procurado que su contenido sirva para que los conocimientos fundamentales puedan ser asimilados por alumnos de cualquier titulación en los campos de la ciencia o de la ingeniería.

A tal efecto, respecto a la obra presentada en el año 2000, se ha ampliado el contenido para que incluya aquellos aspectos de la termodinámica básica que inicialmente no se trataron porque no estaban incluidos en el plan de estudios de la ETSEIB (transferencia de calor y teoría cinética). De este modo, la presente edición puede adaptarse prácticamente a la disciplina de termodinámica básica de cualquier escuela técnica o cualquier facultad de ciencias.

El libro se organiza en un total de diez capítulos, cada uno de los cuales se estructura en tres partes. En la primera, se exponen, de forma relativamente breve, los conceptos teóricos más relevantes. En la segunda, se resuelven detalladamente ejercicios básicos, que ayudarán al lector a fijar los conceptos y los conocimientos teóricos introducidos previamente. La tercera y última parte, en la que se proponen nuevos ejercicios de los que se ofrece la correspondiente solución, servirá para consolidar el aprendizaje realizado.

La presente obra pretende ser tanto un complemento a la presentada en el año 2000 como una introducción a los aspectos básicos de la termodinámica del equilibrio para cualquier alumno que posea como conocimientos mínimos de la asignatura los que haya adquirido en su etapa preuniversitaria anterior, que en general son de carácter muy básico en esta área de la ciencia.

Si, con todo ello, se contribuye a favorecer el conocimiento de la termodinámica básica, los autores podremos sentirnos orgullosos de haber aportado toda nuestra experiencia y voluntad a la comprensión de una disciplina que tiene un carácter universal gracias a su amplio campo de aplicación.

Los autores
Barcelona, julio de 2006

Índice

Prólogo	7
1 Introducción a los conceptos básicos	
1.1 Conceptos previos	13
1.1.1 Sistema termodinámico	13
1.1.2 Estado de equilibrio y variables termodinámicas	13
1.1.3 Transformaciones termodinámicas	13
1.2 Principio Cero. Temperatura y escalas termométricas	14
1.3 Ecuación térmica de estado y coeficientes térmicos	14
1.3.1 Ecuación térmica de estado	14
1.3.2 Coeficientes térmicos	15
1.4 Ejercicios resueltos	16
1.5 Ejercicios propuestos	27
2 La ecuación de estado	
2.1 Ecuación térmica de estado	31
2.1.1 Ecuación de estado del gas ideal	31
2.1.2 Ecuaciones de estado de los gases reales	31
2.2 La ley de los estados correspondientes	33
2.3 Cambios de estado	34
2.4 Humedad atmosférica	34
2.5 Ejercicios resueltos	35
2.6 Ejercicios propuestos	50
3 Calor y trabajo. Primer Principio de la Termodinámica	
3.1 Calor	55
3.1.1 Capacidad calorífica	55
3.1.2 Calor latente	56
3.2 Trabajo	56
3.2.1 Trabajo de dilatación	56
3.2.2 Trabajo disipativo	57

3.3	Primer Principio de la Termodinámica	57
3.3.1	Energía interna	57
3.3.2	Enunciado general del Primer Principio	58
3.3.3	Móvil perpetuo de primera especie	58
3.4	Entalpía	59
3.5	Ejercicios resueltos	59
3.6	Ejercicios propuestos	71

4 Propagación del calor

4.1	Formas de propagación	75
4.2	Conducción del calor: ecuación de Fourier	75
4.2.1	Conducción del calor en régimen estacionario	76
4.2.1.a	Simetría plana	76
4.2.1.b	Simetría cilíndrica	77
4.2.1.c	Simetría esférica	78
4.3	Convección. Ley del enfriamiento de Newton	79
4.4	Radiación. Ley de Planck	80
4.4.1	Magnitudes características de la radiación	80
4.4.2	Ley de Kirchhoff de la radiación	81
4.4.3	El cuerpo negro	81
4.4.4	Espectro del cuerpo negro: Ley de Planck	82
4.5	Ejercicios resueltos	83
4.6	Ejercicios propuestos	94

5 Aplicaciones del Primer Principio de la Termodinámica

5.1	Propiedades energéticas	97
5.2	Relación de Mayer Generalizada	97
5.3	Experimento de Joule-Gay Lussac	98
5.4	Experimento de Joule-Kelvin	99
5.5	Calores molares de un gas ideal	100
5.6	Transformación adiabática reversible de un gas ideal	100
5.7	Ejercicios resueltos	101
5.8	Ejercicios propuestos	107

6 Máquinas térmicas y Segundo Principio de la Termodinámica

6.1	Máquinas térmicas	111
6.2	Máquinas frigoríficas y bombas térmicas	112
6.3	Máquinas y Segundo Principio de la Termodinámica	112
6.4	Teorema de Carnot	113
6.5	Ejercicios resueltos	114
6.6	Ejercicios propuestos	121

7	Entropía y Segundo Principio de la Termodinámica	
7.1	Entropía	125
7.2	Entropía y Segundo Principio	126
7.3	Energía no utilizable	127
7.4	Entropía de un gas ideal	127
7.5	Entropía de una mezcla de gases ideales	127
7.6	Ejercicios resueltos	129
7.7	Ejercicios propuestos	139
8	Potenciales termodinámicos	
8.1	Potenciales termodinámicos	143
8.1.1	Definiciones	143
8.1.2	Significado físico de los potenciales termodinámicos	144
8.1.3	Condiciones de equilibrio	144
8.1.4	Condiciones de estabilidad termodinámica	144
8.2	Tratamiento matemático del gas real	144
8.2.1	Relaciones de Maxwell de orden 1	144
8.2.2	Ecuaciones TdS	145
8.2.3	Ecuación de Mayer generalizada	145
8.2.4	Coficiente de Joule-Kelvin	146
8.3	Ejercicios resueltos	146
8.4	Ejercicios propuestos	154
9	Transiciones de fase	
9.1	Equilibrio entre fases	157
9.2	Transiciones de fase de primer orden	158
9.3	Transiciones de fase de orden superior	159
9.4	Ejercicios resueltos	159
9.5	Ejercicios propuestos	174
10	Teoría cinética	
10.1	Hipótesis del modelo de gas ideal	177
10.2	Interpretación cinética de la presión y de la temperatura	177
10.3	Consecuencias de la ecuación térmica de estado del gas ideal	179
10.4	Principio de equipartición y teoría clásica de los calores específicos	179
10.5	Función de distribución de Maxwell	180
10.6	Efusión y colisiones entre moléculas	182
10.7	Ejercicios resueltos	183
10.8	Ejercicios propuestos	194

1. Introducción a los conceptos básicos

1.1. Conceptos previos

1.1.1. Sistema termodinámico

Es cualquier porción del espacio que se aísla para su estudio y que está delimitada por una o varias superficies, denominadas *paredes o límites*, que pueden ser reales o imaginarias. Todo aquello que es exterior al sistema y que puede interactuar con él se denomina *entorno*. El conjunto formado por el sistema y el entorno recibe el nombre de *universo termodinámico*.

1.1.2. Estado de equilibrio y variables termodinámicas

Las diferentes formas en que se puede presentar un sistema termodinámico se denominan *estados*. Para definir un estado de un sistema es necesario asignar los valores de un número reducido de magnitudes físicas macroscópicas como la presión, la temperatura, el volumen, etc. Todas estas magnitudes son *variables o coordenadas termodinámicas*. Cuando estas variables que sirven para definir un estado de un sistema son *estacionarias*, es decir no varían con el tiempo, *el estado es de equilibrio*.

1.1.3. Transformaciones termodinámicas

Cuando las variables que caracterizan el estado de equilibrio de un sistema se modifican, el estado cambia, de forma que tiene lugar lo que se denomina un *proceso o transformación termodinámica*. Existen tres tipos de transformaciones:

- a) *Transformación cuasiestática*. Tiene lugar muy lentamente y el sistema se encuentra, en todo momento, en un estado de equilibrio.
- b) *Transformación reversible*. Es una transformación cuasiestática cuyo sentido se puede invertir en cualquier instante.
- c) *Transformación irreversible*. Tiene lugar bruscamente y el sistema se encuentra fuera del equilibrio en el transcurso de la misma.

1.2. Principio Cero. Temperatura y escalas termométricas

La *temperatura* es una magnitud termodinámica intensiva que caracteriza el *equilibrio térmico* entre dos o más sistemas termodinámicos. El Principio Cero de la Termodinámica establece que, para su medida, se puede utilizar un sistema denominado *termómetro* que, convenientemente graduado, se pone en equilibrio térmico con el sistema cuya temperatura se desea medir. En la construcción de un termómetro, se han de considerar los siguientes requisitos:

- Elección de la *propiedad termométrica* Z adecuada (magnitud física que varía regularmente con la temperatura). Ejemplos: volumen ocupado por un líquido, resistencia de un material conductor o semiconductor, fuerza electromotriz de un termopar.
- La propiedad Z ha de ser tal que pequeñas variaciones de temperatura impliquen variaciones apreciables de Z (*elevada sensibilidad*).
- Establecimiento de una *escala termométrica*, es decir, de una relación funcional: $T = f(Z)$, de carácter universal, que permita asignar las unidades para la medida de la temperatura. Ejemplos: escala Celsius:

$$T = 100 \frac{(Z - Z_h)}{Z_v - Z_h},$$

donde Z_v y Z_h son los valores de la propiedad termométrica en el punto de ebullición del agua y de fusión del hielo a 1 atm, respectivamente; escala Kelvin: $T = \frac{273,16}{Z_{pt}} Z$, donde Z_{pt} es el valor de la propiedad termométrica en el punto triple del agua.

- Diferentes termómetros que utilicen cualquier propiedad Z deberían indicar la misma temperatura para los mismos estados.
- El intervalo de temperatura en el que se puede utilizar el termómetro debería ser lo más amplio posible.
- Las variaciones de temperatura del sistema han de estar bien reflejadas por la propiedad Z (*baja inercia*).
- El termómetro ha de tener una dimensión reducida para no provocar perturbaciones significativas en el sistema cuya temperatura se desea medir.

1.3. Ecuación térmica de estado y coeficientes térmicos

1.3.1. Ecuación térmica de estado

Es cualquier función obtenida, ya sea teórica o experimentalmente, que relaciona, en un estado de equilibrio, las variables termodinámicas no energéticas que sirven para describir el estado de equilibrio del sistema. Evidentemente, se pueden obtener diferentes funciones según el conjunto de variables independientes que se haya escogido. Para sistemas *simples PVT* (es decir, sistemas con dos variables termodinámicas independientes que, habitualmente, son p , V y T) la ecuación térmica de estado será una función del tipo $f(p, V, T) = 0$ (o bien de forma explícita, por ejemplo, $V = V(p, T)$).

1.3.2. Coeficientes térmicos

Los coeficientes térmicos están relacionados con las primeras derivadas de la ecuación térmica de estado y, por tanto, constituyen las *propiedades térmicas* del sistema. Para sistemas simples con variables p , V y T se define:

a) Coeficiente de dilatación térmica isobárica:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.1)$$

Es función de dos variables, habitualmente p y T .

b) Coeficiente de compresibilidad isotérmica:

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1.2)$$

Es función de dos variables, habitualmente p y T .

c) Coeficiente piezotérmico:

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (1.3)$$

Es función de dos variables, habitualmente V y T .

Entre los tres existe la relación:

$$\alpha = p\chi_T\beta \quad (1.4)$$

La información que proporcionan los coeficientes térmicos se puede resumir en los siguientes puntos:

a) El conocimiento experimental de dos coeficientes permite determinar la ecuación térmica de estado del sistema. Por ejemplo, si se conoce $\alpha(T, p)$ y $\chi_T(T, P)$, teniendo en cuenta $dV = V\alpha dT - V\chi_T dp$, se puede integrar para obtener $V = V(p, T)$.

b) El estudio de la variación de volumen de un sistema como consecuencia exclusivamente de un cambio de temperatura (*dilatación*):

$$dV = V\alpha dT \Rightarrow \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = \int_{T_0}^T \alpha dT \xrightarrow{\alpha \approx \text{cte}} V = V_0 \exp(\alpha \Delta T) \quad (1.5)$$

c) El estudio de la variación de volumen de un sistema como consecuencia exclusivamente de un cambio de presión (*compresibilidad*):

$$dV = -V\chi_T dp \Rightarrow \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = - \int_{T_0}^T \chi_T dp \xrightarrow{\chi_T \approx \text{cte}} V = V_0 \exp(-\chi_T \Delta p) \quad (1.6)$$

2. La ecuación de estado

2.1. Ecuación térmica de estado

La ecuación térmica de estado de un sistema simple pVT describe el estado de equilibrio del sistema, relacionando las variables termodinámicas no energéticas (p , V y T). La ecuación térmica de estado es una función del tipo $f(p, V, T) = 0$.

2.1.1. Ecuación de estado del gas ideal

Se considera que un gas es ideal cuando su presión es muy baja, de manera que la distancia entre las moléculas constituyentes es grande y las interacciones moleculares, imperceptibles.

La ecuación térmica de estado de un gas ideal fue determinada experimentalmente por Amagat, quien estudió, para una cantidad fija de un gas, la evolución de pv/T en función de la presión (figura 2.1). Como se ve, a presión nula, las diferentes isotermas tienden, al mismo valor ($R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Este valor es independiente del gas utilizado y, por tanto, para un gas ideal se verifica:

$$\frac{pv}{T} = R \Rightarrow pV = nRT \quad (2.1)$$

donde n y R son el número de moles y la constante universal de los gases, respectivamente.

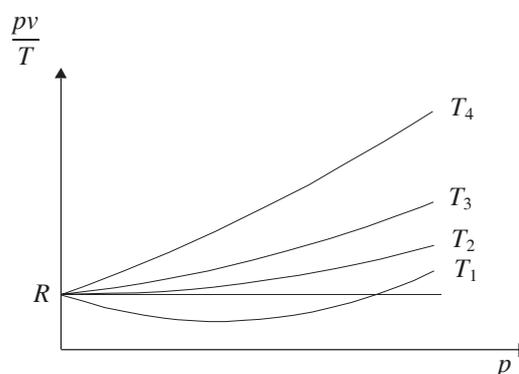


Fig. 2.1 Diagrama de Amagat

2.1.2. Ecuaciones de estado de los gases reales

La ecuación 2.1 sólo es válida a muy bajas presiones, ya que el comportamiento del gas se complica notablemente a presiones más elevadas. La figura 2.2 representa el aspecto de la superficie p - V - T para un gas real, donde puede apreciarse la existencia de las diferentes regiones pertenecientes a los estados de agregación de las moléculas gas, líquido y sólido, así como las regiones de coexistencia de varios estados. Son de especial importancia la denominada *línea triple* (lugar de coexistencia de los tres estados de agregación) y el *punto crítico*, por debajo de cuya temperatura no existe más el estado gas.

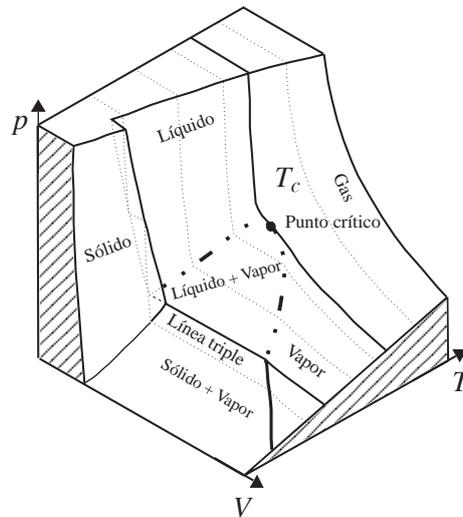


Fig. 2.2 Diagrama p-V-T de un gas real

No existe una única ecuación térmica de estado que explique el comportamiento termodinámico del gas real, por lo que se han propuesto diferentes alternativas basadas en consideraciones cinético-moleculares. Las más importantes históricamente son las siguientes:

1) Ecuación de Clausius:

$$p(v - b) = RT \quad (2.2)$$

donde b , denominado *covolumen* (corrección del volumen de un gas ideal) es una constante característica del gas.

2) Ecuación de van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (2.3)$$

donde a y b son constantes características del gas. El término a/v^2 se denomina *sobrepresión* y constituye un término de corrección de la presión con respecto a la del gas ideal.

3) Ecuación de Berthelot:

$$\left(p + \frac{a}{Tv^2}\right)(v - b) = RT \quad (2.4)$$

donde a y b son constantes características del gas. En el término de *sobrepresión* aparece explícitamente la temperatura.

4) Ecuación de Dieterici:

$$p(v - b) = RT \exp\left(-\frac{a}{RTv}\right) \quad (2.5)$$

donde a y b son constantes características del gas.

5) Ecuación de Beathie-Bridgman:

$$pv^2 = RT \left[v + B_0 \left(1 - \frac{b}{v} \right) \right] \left(1 - \frac{c}{vT^3} \right) - A_0 \left(1 - \frac{a}{v} \right) \quad (2.6)$$

donde a , b , c , A_0 y B_0 son constantes características del gas.

6) Ecuación del virial de Kammerling-Onnes:

$$pv = RT \left[1 + B(T) \frac{1}{v} + C(T) \left(\frac{1}{v} \right)^2 + D(T) \left(\frac{1}{v} \right)^3 + \dots \right] \quad (2.7a)$$

o en función de las presiones:

$$pv = RT \left[1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + D'(T)p^3 + \dots \right] \quad (2.7b)$$

donde B o B' , C o C' , ... son los denominados *coeficientes del virial*, que pueden ser funciones de la temperatura. Las ecuaciones 2.7a y 2.7b son desarrollos en serie y pueden proporcionar ajustes de los datos experimentales tan buenos como se desee, en función del número de términos del desarrollo escogido. El segundo coeficiente del virial, B o B' , es el más importante desde un punto de vista físico y la temperatura a la cual se anula se denomina *temperatura de Boyle* (T_B). Si se consideran sólo presiones moderadas, los términos del desarrollo de orden superior al segundo pueden ignorarse y la isoterma de Boyle es una hipérbola equilátera en una representación p - V , es decir, se verifica la ecuación (2.1) ($pv = RT_B$).

2.2. La ley de los estados correspondientes

Todas las ecuaciones térmicas de estado, propuestas en el apartado anterior para describir el gas real, son de la forma:

$$f(p, v, T, a, b, c, \dots) = 0 \quad (2.8)$$

donde a , b , c , ... son constantes características de cada gas. Estos parámetros se pueden expresar en función de las coordenadas termodinámicas de cada gas en el punto crítico (p_c , v_c , T_c). Si en la ecuación genérica 2.8 se introducen las coordenadas críticas y se definen unas magnitudes adimensionales, denominadas *magnitudes reducidas* ($p_r = p/p_c$, $v_r = v/v_c$, $T_r = T/T_c$) se obtiene una ecuación térmica de estado que sólo dependerá de estas magnitudes reducidas:

$$\varphi(p_r, v_r, T_r) = 0 \quad (2.9)$$

De esta ecuación, ha desaparecido la peculiaridad de cada gas, reflejada a través de los parámetros característicos, lo que la convierte en una ecuación universal para todos aquellos gases que vengan gobernados por un mismo tipo de ecuación térmica de estado. A partir de la ecuación 2.9 se puede enunciar la ley de los estados correspondientes:

La mismas cantidades de dos gases gobernados por el mismo tipo de ecuación térmica de estado se encuentran en estados correspondientes si tienen los mismos valores de las coordenadas reducidas.

3. Calor y trabajo. Primer Principio de la Termodinámica

3.1. Calor

El concepto de calor ha sido difícil de definir de una manera formal en la historia de la Física hasta la segunda mitad del siglo XIX. Actualmente, el calor (Q) se define como una forma de transferencia de energía entre dos estados de equilibrio de un sistema termodinámico, como consecuencia de una *interacción térmica* entre el sistema y el entorno u otros sistemas. Para que esta interacción térmica pueda tener lugar, el sistema no puede estar rodeado de paredes adiabáticas. Es importante observar los puntos siguientes:

- El calor depende del proceso termodinámico realizado por el sistema y, por tanto, no es una función de estado, es decir, su valor no viene definido mediante una función de las variables termodinámicas.
- El convenio de signos aquí utilizado es el siguiente: el calor es positivo ($Q > 0$) si es absorbido y negativo ($Q < 0$) si es cedido por el sistema.
- El calor es una forma de energía, por lo que sus unidades son: J, en SI y erg en CGS. También se utiliza la caloría (1 cal = 4,186 J), definida en su momento para el calor cuando no se conocía que era una forma de energía.

3.1.1. Capacidad calorífica

El intercambio de calor puede producir el cambio de la temperatura de un sistema o el cambio del estado en el que se encuentra este sistema.

Se define el concepto de *capacidad calorífica*, C , como:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (3.1)$$

donde δQ representa única y exclusivamente una cantidad infinitesimal de calor y no un diferencial, ya que el calor no es una función de estado, pues depende del proceso realizado por el sistema.

Se definen el *calor específico* y *calor molar*, c , como la capacidad calorífica por unidad de masa y por unidad de mol, respectivamente. Es importante observar que no tiene sentido hablar de capacidad calorífica si no se define un proceso termodinámico. Así pues, dado un *proceso arbitrario cuasiestático*

x , en la ecuación 3.1 se deberá especificar el proceso: $C_x = \delta Q_x/dT$. Por tanto, al especificar el proceso, la capacidad calorífica se convierte en una magnitud física, es decir, en una función de estado, aunque el calor no lo sea.

Son de especial importancia para los sistemas hidrostáticos (pVT) las capacidades caloríficas definidas para procesos isóbaros (a presión constante), C_p , e isocoros (a volumen constante), C_V .

3.1.2. Calor latente

Si el intercambio de calor ocasiona un cambio del estado en el que se encuentra el sistema y el proceso es cuasiestático, éste se produce a presión y temperatura constantes, y es lo que se denomina *transición* o *cambio de fase* (v. tema 2). El calor se utiliza, en este caso, para variar la estructura interna del sistema.

La absorción de calor por parte del sistema produce la transición de éste a una fase más desordenada, ya que la energía térmica se utiliza para “combatir” las interacciones moleculares. Puede tomarse como ejemplo un cambio entre estados de agregación (sólido, líquido y gas). Por el contrario, si el sistema cede calor, pasa a una fase más ordenada.

En este último caso, se define el *calor latente* (específico, L o molar, l), de manera que el calor total intercambiado es:

$$Q = m \cdot L = n \cdot l \quad (3.2)$$

donde m es la masa y n el número de moles del sistema.

3.2. Trabajo

3.2.1. Trabajo de dilatación

Si el calor es la forma de intercambio de energía térmica entre un sistema y su entorno, el trabajo de dilatación se define como la forma de intercambio de energía mecánica entre un sistema y el entorno.

Se puede expresar matemáticamente el trabajo mecánico de dilatación experimentado por un sistema arbitrario en función de sus variables p , V y T . Supóngase que este sistema está sometido en cualquier instante a una presión externa (p_{exterior}), (figura 3.1) uniforme sobre las paredes pero que puede cambiar al modificarse el volumen del sistema. En una expansión infinitesimal de volumen (dV), el trabajo infinitesimal de dilatación se define como:

$$\delta W = - \int d\vec{F} \cdot d\vec{n} = \int_S p_{\text{exterior}} d\vec{S} \cdot d\vec{n} = p_{\text{exterior}} dV \quad (3.3)$$

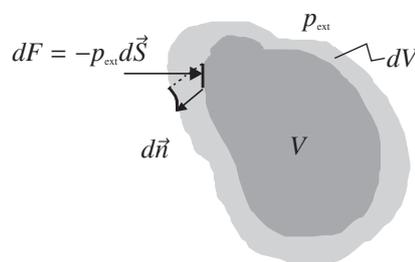


Fig. 3.1 Representación esquemática de la dilatación de un sistema

El trabajo, al igual que el calor, depende del proceso termodinámico, por lo que no es una función de estado. El convenio de signos que se utiliza es el siguiente: el trabajo realizado por el sistema sobre el

4. Propagación del calor

4.1. Formas de propagación

La propagación del calor es un fenómeno de propagación de energía que puede realizarse de tres formas diferentes:

- a) *Conducción*. Tiene lugar mediante el contacto directo entre las partículas de un cuerpo o entre cuerpos a distintas temperaturas. Se realiza sin movimiento de materia.
- b) *Convección*. Se realiza mediante el movimiento de volúmenes de materia de un fluido (líquido o gas) entre regiones que se encuentran a diferentes temperaturas.
- c) *Radiación*. Está asociada a la propagación de ondas electromagnéticas, de forma que este fenómeno de propagación de energía puede aparecer incluso entre cuerpos separados por el vacío.

4.2. Conducción del calor: ecuación de Fourier

Considérese un campo de temperaturas, $T(\vec{r}, t)$, función de las coordenadas espaciales $\vec{r}(x, y, z)$ y del tiempo, t .

Se define la *densidad de flujo de calor*, $\vec{q}(\vec{r}, t)$, como la cantidad de calor, δQ , que atraviesa la unidad de superficie en la unidad de tiempo, $\vec{q}(\vec{r}, t) = \frac{\delta Q}{dS dt} \vec{n}$. El vector \vec{n} y, por tanto, el vector densidad de flujo de calor, está dirigido hacia las superficies isotermas de temperaturas más bajas, de forma que $d\delta Q/dt = \vec{q}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S}$.

La *Ley de Fourier* para la propagación del calor establece, para medios continuos e isótropos, que:

$$\vec{q}(\vec{r}, t) = -\lambda \vec{\nabla} T(\vec{r}, t) \quad (4.1)$$

donde λ es la *conductividad térmica del medio* en que tiene lugar el proceso. Sus unidades en el sistema internacional (S.I.) son $\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \text{m}^{-1}$. El inverso de la conductividad se denomina *resistividad térmica* ($1/\lambda$).

Supóngase un medio conductor de volumen τ y limitado por una superficie S . La cantidad de calor que atraviesa la superficie S por unidad de tiempo será:

$$\delta Q/dt = \int \vec{q}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S} \quad (4.2)$$

y, aplicando el teorema de la divergencia, resulta:

$$\delta Q/dt = \int \vec{q}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S} = \int \vec{\nabla} \cdot \vec{q}(\vec{r}, t) d\tau \quad (4.3)$$

Este flujo de calor provoca una disminución de la temperatura del volumen τ , de forma que:

$$\delta Q/dt = - \int c\rho \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} \cdot d\tau \quad (4.4)$$

donde c y ρ son el calor específico y la densidad del medio, respectivamente.

Mediante el principio de conservación de la energía y considerando un medio isótropo y homogéneo, igualando las ecuaciones 4.3 y 4.4 proporciona lo que se conoce como la *ecuación de Fourier para la conducción del calor*:

$$\nabla^2 T(\vec{r}, t) = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (4.5)$$

donde $\alpha = \frac{\lambda}{c \cdot \rho}$ es la *difusividad térmica del medio*. Sus unidades en el SI son $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

4.2.1. Conducción del calor en régimen estacionario

Se considera que la propagación tiene lugar en *régimen estacionario* cuando la temperatura de cada punto es independiente del tiempo, es decir:

$$\frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} = 0, \quad \forall \vec{r} \quad (4.6)$$

de forma que la ecuación de Fourier 4.5 se escribe como:

$$\nabla^2 T(\vec{r}) = 0 \quad (4.7)$$

mientras que cuando $\frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} \neq 0$, se dice que la conducción es en *régimen transitorio*. En estos casos, la determinación del campo de temperaturas, $T(\vec{r}, t)$, mediante la resolución de la ecuación de Fourier (4.5), depende fuertemente de las condiciones de contorno impuestas por la simetría del problema particular, así como de las condiciones iniciales del campo, $T(\vec{r}, t = 0)$, $\forall \vec{r}$.

4.2.1.a) Simetría plana

Considérese el caso de una pared plana infinita, situada entre los planos $x = 0$ y $x = L$, con una conductividad λ y sometida a temperaturas externas constantes de $T_1(x = 0)$ y $T_2(x = L)$, $T_1 > T_2$, tal como se observa en la figura 4.1, y en régimen estacionario. En estas condiciones, la aplicación de la ecuación 4.7, se expresa como $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0$ y, en virtud de la simetría, el campo de temperaturas, $T(\vec{r})$, sólo puede ser función de x , $\frac{\partial T}{\partial y} = 0$; $\frac{\partial T}{\partial z} = 0$, por lo que:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \Rightarrow \frac{dT(x)}{dx^2} = 0 \Rightarrow \frac{dT(x)}{dx} = \text{cte} = C \quad (4.8)$$

Teniendo en cuenta las condiciones de contorno, $T(x = 0) = T_1$; $T(x = L) = T_2$, se obtiene que el gradiente de temperatura es:

$$\frac{dT(x)}{dx} = \frac{T_2 - T_1}{L} \quad (4.9)$$

El gradiente es negativo, lo que indica que la temperatura decrece en el sentido positivo del eje X .

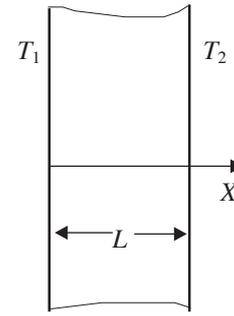


Fig. 4.1 Pared de simetría plana

La obtención del perfil de temperaturas, temperatura en función de la posición, se obtiene directamente por integración del gradiente y por aplicación de una de las dos condiciones de contorno, de forma que:

$$T(x) = \frac{T_2 - T_1}{L}x + T_1 \quad (4.10)$$

La Ley de Fourier, 4.1, quedará de la forma:

$$\vec{q}(x) = -\lambda \vec{\nabla} T(\vec{r}) \Rightarrow q(x) = -\lambda \frac{T_2 - T_1}{L} \Rightarrow \frac{\delta Q}{dt dS} = -\lambda \frac{T_2 - T_1}{L} \quad (4.11)$$

Es decir, el vector densidad de flujo de calor tiene el sentido positivo del eje de abscisas y es proporcional a la diferencia de temperaturas de las caras externas de la pared:

$$\vec{q}(x) = -\lambda \frac{T_2 - T_1}{L} \vec{i} \quad (4.12)$$

Para una superficie finita S , suponiendo que no existen pérdidas de calor en las direcciones Y y Z , el flujo de calor será:

$$\frac{\delta Q}{dt} = -\lambda S \frac{T_2 - T_1}{L} = -\frac{T_2 - T_1}{L/\lambda S} = \frac{T_1 - T_2}{R_T} \quad (4.13)$$

donde $R_T = L/\lambda S$ es la *resistencia térmica* de la pared en el caso de la simetría plana. Sus unidades en el S.I. son $\text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ o $\text{K} \cdot \text{s} \cdot \text{J}^{-1}$.

4.2.1.b) Simetría cilíndrica

Supónganse dos cilindros concéntricos, de radios R_1 y R_2 ($R_2 > R_1$) a temperaturas T_1 y T_2 , respectivamente, y de altura L (figura 4.2).

Si se aplica la ecuación (4.2) a una superficie S consistente en una superficie cilíndrica de radio r y altura L y se tiene en cuenta (4.1), la cantidad de calor que la atraviesa por unidad de tiempo se puede expresar como:

$$\delta Q/dt = \int \vec{q}(r) \cdot d\vec{S} = -\lambda \int \vec{\nabla} T \cdot d\vec{S} = -\lambda \int \frac{dT}{dr} dS \quad (4.14)$$

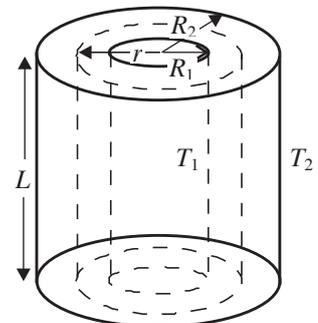


Fig. 4.2 Conducción a través de superficies cilíndricas

5. Aplicaciones del Primer Principio de la Termodinámica

5.1. Propiedades energéticas

Las propiedades energéticas de un sistema están determinadas por la dependencia de su energía interna y su entalpía en función de dos variables de estado: p , V o T . Una forma de expresar dicha dependencia es mediante las primeras derivadas de la ecuación energética de estado. El conocimiento de una derivada de las ecuaciones energéticas de estado, junto con la ecuación térmica de estado, proporciona toda la información necesaria para determinar el comportamiento del sistema. A continuación, se resumen las ecuaciones energéticas y las propiedades energéticas que se derivan de ellas:

$$U(T, V) \rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \end{cases} \quad (5.1)$$

$$H(T, p) \rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p \\ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \end{cases} \quad (5.2)$$

Los calores molares se determinan experimentalmente¹. Las restantes propiedades energéticas se pueden determinar bien experimentalmente, bien mediante cálculo a partir de la ecuación térmica de estado.

5.2. Relación de Mayer Generalizada

La relación de Mayer generalizada liga las tres primeras propiedades energéticas dadas anteriormente:

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] V\alpha \quad (5.3)$$

Se podría establecer una relación análoga que implicara la cuarta propiedad energética, pero con la relación anterior es suficiente, en general.

¹Los calores molares también se pueden determinar teóricamente mediante algún modelo microscópico del sistema.

5.3. Experimento de Joule-Gay Lussac

A mediados del siglo *XIX* Gay Lussac diseñó un experimento con el objetivo de determinar experimentalmente la dependencia de la energía interna de un gas con su volumen, es decir, la propiedad energética $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$. Posteriormente, en 1845, Joule perfeccionó el método experimental. En la figura 5.1 se muestra un esquema del dispositivo utilizado por Joule.

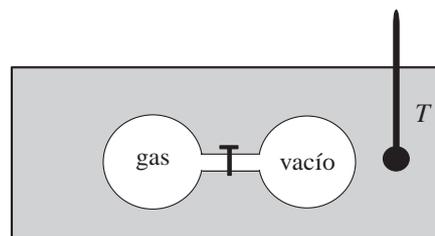


Fig. 5.1 Esquema del dispositivo experimental de Joule-Gay Lussac

El experimento consistió en una expansión irreversible de una masa de aire, comprimida inicialmente a 20 atm, contra el vacío. El dispositivo de expansión estaba sumergido en un baño de agua del que se podía medir la temperatura mediante un termómetro T . El trabajo intercambiado por el sistema en tal proceso es nulo. Repitiendo el proceso para diferentes condiciones iniciales, se concluyó que para un *gas ideal* el proceso también era adiabático, pues no existía transferencia de calor entre el gas y el baño. En estas condiciones, entre un estado inicial (anterior a la expansión) y un estado final (posterior a la expansión) se tiene:

<i>Estado inicial</i>	<i>Estado final</i>
T	T
$P_{inicial}$	$P_{final} < P_{inicial}$
$V_{inicial}$	$V_{final} > V_{inicial}$
U^*	U^*

* dado que $Q = 0$ y $W = 0$.

Considerando como variables independientes, en este experimento, la temperatura y el volumen, resulta:

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (5.4)$$

La ecuación 5.4, aplicada al experimento de Joule-Gay Lussac realizado con un gas ideal, implica:

$$dU = 0; \quad dT = 0; \quad dV \neq 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (5.5)$$

Como conclusión relevante se deduce que, para un gas ideal, la energía interna únicamente depende de la temperatura (Ley de Joule). Además, para un gas ideal, al ser $H = U + pV = U + nRT$, la entalpía también depende exclusivamente de la temperatura. En definitiva, para ambas funciones energéticas se cumple:

$$dU = C_V dT \quad (5.6a)$$

$$dH = C_p dT \quad (5.6b)$$

5.4. Experimento de Joule-Kelvin

El experimento de Joule-Gay Lussac proporcionó valores de $\Delta T \neq 0$ para los gases reales, pero la precisión alcanzada era pequeña, lo que dificultaba ir más allá de conclusiones cualitativas. Con posterioridad, Joule y Lord Kelvin idearon un experimento de gran trascendencia en la termodinámica clásica, cuyos primeros resultados se publicaron en 1862. Con este experimento se consiguió confirmar que los gases ideales verifican la Ley de Joule y, lo que es más importante, determinar la propiedad energética $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ para los gases reales. Pero, además, el experimento permitió establecer un método práctico para enfriar (y licuar) gases reales de forma eficiente.

En la figura 5.2 se muestra un esquema del dispositivo de Joule-Kelvin. El experimento consiste en un proceso de expansión adiabática irreversible de un gas a través de una membrana porosa. Si el proceso se realiza lentamente, de modo que el gas no adquiera una energía cinética apreciable, se puede demostrar que no existe cambio de entalpía entre el estado inicial y el estado final. Asimismo, siempre que se mantengan las mismas condiciones iniciales, se pueden alcanzar diferentes estados finales, todos ellos con la misma entalpía, sin más que variar la presión final.

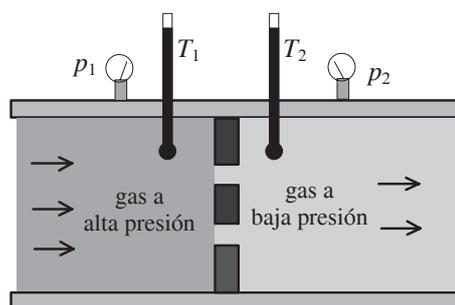


Fig. 5.2 Esquema del dispositivo experimental de Joule-Kelvin

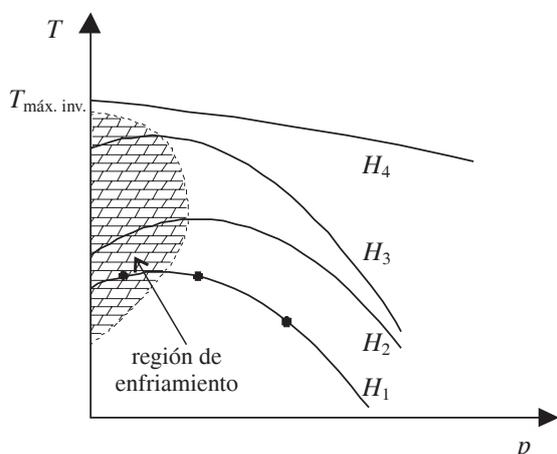


Fig. 5.3 Diagrama T - p tipo para un gas real

En la figura 5.3, se representa una línea isentálpica (H_1) que une los diferentes estados que poseen la misma entalpía. En dicha figura también se observa que, si se cambian las condiciones iniciales, se cambia la entalpía y, como consecuencia, cambia el conjunto de estados accesibles en un proceso Joule-Kelvin (también conocido como proceso de *estrangulamiento*).

La pendiente en cada punto de una curva isentálpica en el diagrama $T - p$ recibe el nombre de coeficiente Joule-Kelvin, μ_{JK} :

$$\mu_{JK}(T, p) = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \quad (5.7)$$

La temperatura a la que la isentálpica presenta un máximo, es decir, a la que $\mu_{JK} = 0$, se denomina *punto de inversión* o *temperatura de inversión*. La curva que corresponde al lugar geométrico de los puntos de inversión se denomina *curva de inversión* (línea discontinua en la figura 5.3). Para un diagrama típico de un gas real como el que se ilustra en la figura, existe una temperatura máxima de inversión, $T_{\text{máx. inv.}}$, por encima de la cual el gas no se puede enfriar mediante un proceso de estrangulamiento.

6. Máquinas térmicas y Segundo Principio de la Termodinámica

6.1. Máquinas térmicas

Por *máquina térmica* se entiende un dispositivo de funcionamiento cíclico que tiene como objetivo producir un trabajo mecánico gracias al calor absorbido y cedido por una sustancia termodinámica activa (S.A.). Para conseguir este objetivo, son necesarios, como mínimo, dos focos de calor, de donde la sustancia activa extraerá o cederá calor. Como norma general, las temperaturas de dichos focos irán cambiando mientras la máquina térmica esté funcionando. Se ha de tener en cuenta, no obstante, que una máquina térmica puede trabajar entre focos que mantengan sus respectivas temperaturas constantes.

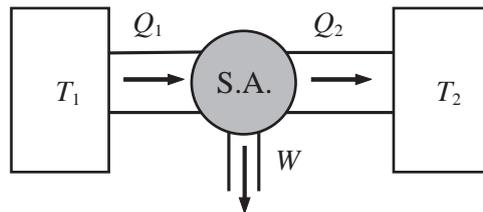


Fig. 6.1 Esquema de una máquina térmica simple con dos focos

La figura 6.1 muestra el esquema de funcionamiento de una máquina térmica simple cuyos focos mantienen constantes sus temperaturas, que, en un determinado intervalo de tiempo, su S.A. absorbe Q_1 unidades de calor de un foco a temperatura T_1 , cede Q_2 unidades al otro foco a temperatura T_2 y produce W unidades de trabajo mecánico.

Se considera Q_1 positivo (calor absorbido por la S.A.), W también positivo (trabajo realizado por la S.A.) y Q_2 negativo (calor cedido por la S.A.). Para cada ciclo de la S.A., recorrido en sentido horario en un diagrama p - V , como su variación de energía interna es nula, el Primer Principio de la Termodinámica establece:

$$Q_1 + Q_2 = W \quad (6.1)$$

Por otra parte, se puede introducir el *rendimiento*, η , de la máquina térmica como el cociente:

$$\eta = W/Q_1 \quad (6.2)$$

o también como:

$$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \quad (6.3)$$

6.2. Máquinas frigoríficas y bombas térmicas

Se puede imaginar un dispositivo similar al de la figura 6.1, pero con la S.A. recorriendo el ciclo en sentido antihorario en un diagrama p - V . No es, en este caso, la S.A. la que realiza un trabajo mecánico neto, sino que un agente externo ha de suministrar un trabajo W (negativo) para hacer funcionar el dispositivo. De acuerdo con la figura 6.2, la sustancia activa absorbe Q_2 unidades (positivas) de calor del foco a temperatura T_2 y cede Q_1 unidades (negativas) de calor al foco a temperatura T_1 . El esquema de la figura 6.2 sirve para ilustrar tanto el funcionamiento de una máquina frigorífica como el de una bomba térmica.

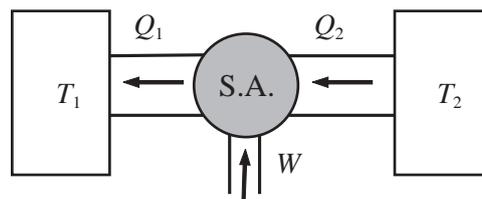


Fig. 6.2 Esquema de una máquina frigorífica o bomba térmica simple con dos focos

En el primer caso, el objetivo consiste en absorber la mayor cantidad posible de calor, a expensas del trabajo W de un agente exterior. En el segundo, el objetivo que se debe alcanzar es el de ceder la máxima cantidad posible de calor, de nuevo a expensas del trabajo externo W . Por razonamientos similares al apartado 6.1, se tiene:

$$Q_2 - |Q_1| = W \quad (6.4)$$

con $|Q_1| > Q_2$.

En ambos casos, el funcionamiento del dispositivo puede cuantificarse mediante la *eficiencia* ε . Para la máquina frigorífica, esta magnitud se define como:

$$\varepsilon_{\text{MF}} = \frac{Q_2}{|W|} = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2} \quad (6.5)$$

y para la bomba térmica:

$$\varepsilon_{\text{BT}} = \frac{Q_1}{W} = \frac{|Q_1|}{|Q_1| - Q_2} \quad (6.6)$$

Nótese que en ambos casos la eficiencia se define como positiva.

6.3. Máquinas y Segundo Principio de la Termodinámica

A partir del Segundo Principio de la Termodinámica, se pueden establecer las dos propiedades siguientes:

- a) Una máquina térmica con un rendimiento igual a la unidad es imposible. Esta propiedad se conoce como *enunciado de Kelvin-Planck* y el hipotético dispositivo que conseguiría dicho rendimiento se designa como *móvil perpetuo de segunda especie*.

b) Una bomba térmica o máquina frigorífica con una eficiencia infinita es imposible. Esta propiedad se conoce también como *enunciado de Clausius*.

Las figuras 6.3a y 6.3b esquematizan dos dispositivos que entrarían en contradicción con los enunciados de Kelvin-Planck y Clausius.

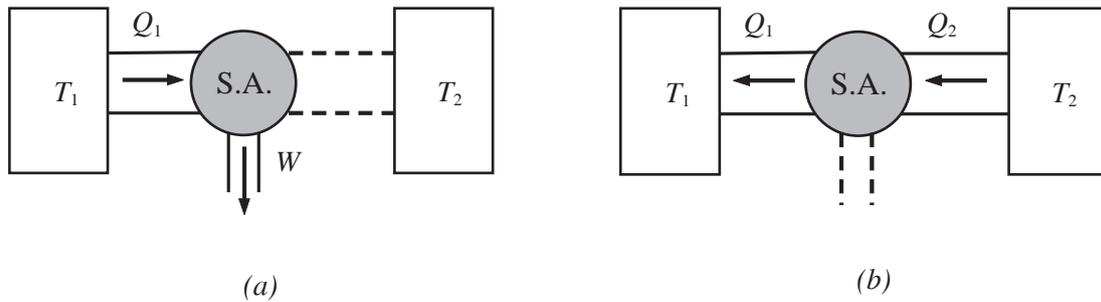


Fig. 6.3 (a) Móvil perpetuo de segunda Especie, en contradicción con el enunciado de Kelvin-Planck.
(b) Dispositivo con eficiencia infinita, en contradicción con el enunciado de Clausius

6.4. Teorema de Carnot

Supóngase que una S.A. consistente en un gas ideal, recorre un ciclo de Carnot, como el que se ilustra en la figura 6.4, consistente en dos evoluciones isotermas, tramos $a-b$ y $c-d$, y dos adiabáticas, tramos $b-c$ y $d-a$.

En este caso, la S.A. absorbe calor (Q_1) de una fuente a temperatura constante T_1 y cede calor (Q_2) a otra fuente a temperatura constante T_2 . Se puede demostrar, sin demasiadas complicaciones y utilizando conceptos de capítulos anteriores, que el rendimiento, la eficiencia frigorífica y la eficiencia térmica se pueden expresar, respectivamente, como:

$$\eta_c = 1 - T_2/T_1 \quad (6.7)$$

$$\varepsilon_{MF} = T_2/(T_1 - T_2) \quad (6.8)$$

$$\varepsilon_{BT} = T_1/(T_1 - T_2) \quad (6.9)$$

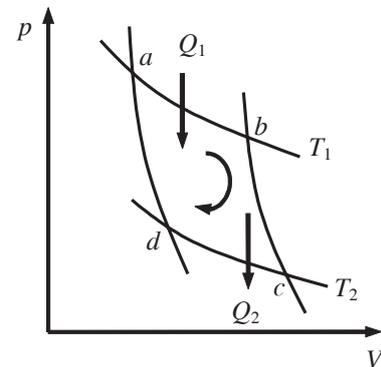


Fig. 6.4 Ciclo de Carnot para un gas ideal

A pesar de que estos rendimientos y eficiencias se han obtenido para una S.A. concreta, el *Teorema de Carnot* establece que: El rendimiento o eficiencia de un dispositivo que funcione mediante un ciclo de Carnot entre dos temperaturas T_1 y T_2 ($T_1 > T_2$) es máximo e independiente del S.A. del dispositivo.

A partir de este enunciado, se puede demostrar que:

1) Cualquier máquina reversible, R , que funcione entre dos temperaturas T_1 y T_2 verifica que:

$$\eta_R = \eta_C \quad (6.10)$$

7. Entropía y Segundo Principio de la Termodinámica

7.1. Entropía

La función de estado de carácter extensivo conocida como entropía S fue introducida por Clausius en 1854 y se define, en forma diferencial, como $dS = \delta Q_{\text{revers.}}/T$, donde $\delta Q_{\text{revers.}}$ es una cantidad infinitesimal de calor intercambiada reversiblemente a la temperatura T . La unidad de entropía viene dada en cualquier unidad de energía dividida por Kelvin (por ejemplo $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ o $\text{cal} \cdot \text{K}^{-1}$). Debe destacarse que en la forma diferencial de la entropía aparece $\delta Q_{\text{revers.}}$, que no es función de estado. No obstante, el Teorema de Clausius, que es en definitiva una generalización del teorema de Carnot (capítulo 6), demuestra que dS es función de estado.

El Teorema de Clausius se puede enunciar de la siguiente manera: *la integral a lo largo de un ciclo reversible R del cociente entre el calor δQ intercambiado por un sistema con fuentes térmicas y la temperatura T de dichas fuentes será nula*. Matemáticamente, plantearemos la igualdad de Clausius para un ciclo reversible como:

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{revers.}}}{T} = 0 \quad (7.1a)$$

y la *desigualdad de Clausius* para un ciclo I que contenga tramos irreversibles o esté formado únicamente por procesos irreversibles, como:

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{irrevers.}}}{T} \leq 0 \quad (7.1b)$$

Desde el punto de vista de la Física Estadística, la entropía puede considerarse también como una medida del grado de desorden de un sistema termodinámico. Un ejemplo ilustrativo podría ser la expansión de un gas contra una presión externa constante. Mientras se realiza la expansión, las moléculas del gas van ocupando cada vez un volumen mayor y su localización resulta cada vez más imprecisa. Desde ese punto de vista, al expandirse, el gas aumenta su desorden.

Para un sistema termodinámico pVT , S es función de los grados de libertad del sistema, por lo que existen 3 posibles parejas de variables termodinámicas (T, p) , (T, V) o (p, V) con las que se puede expresar la función de estado entropía.

Varias cuestiones deben tenerse en cuenta:

- 1) $\delta Q/T$ no representa la variación infinitesimal de ninguna función de estado, si el intercambio de calor se realiza irreversiblemente.

- 2) La variación de entropía entre dos estados 1 y 2 de equilibrio termodinámicos puede evaluarse utilizando la integral de Clausius:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{revers.}}}{T} \quad (7.2)$$

- 3) Si el paso del estado 1 al estado 2 se realiza irreversiblemente, es preciso imaginar transformaciones reversibles que empiecen en el estado 1 y acaben en el estado 2, para las cuales se pueda calcular la integral de Clausius. Siendo la entropía función de estado, el punto crucial es llegar al estado 2 mediante procesos reversibles integrables. La Figura 7.1 esquematiza esta situación, en que la línea discontinua representa el proceso real irreversible y la continua un posible camino alternativo reversible.

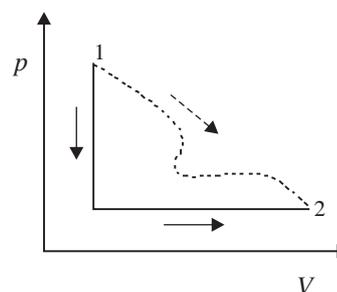


Fig. 7.1 Evolución de un sistema pVT entre dos estados por vía reversible (línea continua) e irreversible (línea discontinua)

7.2. Entropía y Segundo Principio

Considérese un ciclo termodinámico que evoluciona irreversiblemente entre los estados 1 y 2 y regresa, por vía reversible, al estado 1. Al tener el ciclo un componente irreversible, debe cumplirse la desigualdad de Clausius 7.1b, y al descomponer la integral a lo largo del ciclo en la contribución irreversible 1-2 y la reversible 2-1 y al tener en cuenta 7.2, se puede escribir:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q_{\text{revers.}}}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} - \Delta S_{12} \leq 0 \quad (7.3)$$

que conduce a la relación:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \leq \Delta S_{12} \quad (7.4)$$

que, en forma infinitesimal, se puede detallar como:

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS = \frac{\delta Q_{\text{revers.}}}{T} \quad (7.5)$$

De esta última relación, pueden extraerse las conclusiones siguientes:

- 1) El calor intercambiado por vía reversible es máximo.
- 2) La igualdad en 7.5 es únicamente aplicable a procesos reversibles.
- 3) Si el sistema se encuentra térmicamente aislado ($\delta Q = 0$), se cumple que $dS \geq 0$, y se enuncia el Segundo Principio de la Termodinámica como: *en sistemas térmicamente aislados, el cambio de entropía es nulo en los procesos reversibles y positivo en los irreversibles.*

8. Potenciales termodinámicos

8.1. Potenciales termodinámicos

8.1.1. Definiciones

Los potenciales termodinámicos para un sistema simple PVT son cuatro funciones de estado con dimensiones de energía. En el tema 3 se introdujeron dos, la energía interna U y la entalpía H . A continuación, se definen la función de Helmholtz F y la función de Gibbs G . En la tabla 8.1 se resumen los cuatro potenciales termodinámicos, sus formas diferenciales y las propiedades energéticas asociadas, que se presentan en función de las correspondientes variables naturales.

Tabla 8.1 Potenciales termodinámicos para un sistema simple PVT

Definición	Forma diferencial	Variables naturales	Propiedades energéticas*
U Energía interna	$dU = TdS - pdV$ (8.1)	$U = U(S, V)$	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$; $-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$
$H = U + pV$ Entalpía	$dH = TdS + Vdp$ (8.2)	$H = H(S, p)$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$; $V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$
$F = U - TS$ Función de Helmholtz	$dF = -SdT - pdV$ (8.3)	$F = F(T, V)$	$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$; $-p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$
$G = H - TS$ Función de Gibbs	$dG = -SdT + Vdp$ (8.4)	$G = G(T, p)$	$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$; $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$

* Las relaciones entre las propiedades energéticas y las variables T , p , V y S se conocen como relaciones de Maxwell de orden 0.

Observaciones importantes:

- Al expresar los potenciales termodinámicos en función de sus variables naturales, las propiedades energéticas son variables termodinámicas ordinarias (T , p , V , S).
- El conocimiento de las funciones potenciales en variables naturales proporciona un conocimiento total del sistema termodinámico, es decir, se dispone de la ecuación térmica de estado y de la ecuación energética de estado. Por ejemplo, de la ecuación 8.3, $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$, se obtiene la relación entre p , V y T , es decir la ecuación térmica de estado, y de $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ se obtiene $U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$, es decir la ecuación energética de estado.

8.1.2. Significado físico de los potenciales termodinámicos

El significado de la energía interna y de la entalpía ya se vió en el tema 3. Por lo que se refiere a los otros dos potenciales termodinámicos, su significado es el siguiente:

- a) $\Delta F = -W_{\text{reversible}}$, para un sistema en contacto con una fuente térmica.
- b) $\Delta G = -W_{\text{reversible}}^*$ (trabajo reversible que no sea $\int p dV$), para un sistema en contacto con una fuente térmica y a presión constante. Se debe puntualizar que, para un sistema simple PVT , se cumple siempre $W_{\text{reversible}}^* = 0$.

8.1.3. Condiciones de equilibrio

Cada potencial termodinámico está relacionado con una condición de equilibrio. Dichas condiciones de equilibrio se derivan del Segundo Principio. Por ejemplo, a partir de la condición $\delta Q_{\text{reversible}} > \delta Q_{\text{irreversible}}$ y de la igualdad $T \cdot dS = dQ_{\text{reversible}}$. A continuación, se mencionan las condiciones de equilibrio más relevantes.

- i) *Sistema térmicamente aislado*. Según el Segundo Principio, se verifica que $\delta S \geq 0$, donde δS ha de interpretarse como un desplazamiento virtual del sistema respecto a su estado de equilibrio. Ha de recordarse que el signo (=) corresponde a un proceso reversible, mientras que (>) corresponde a un proceso irreversible. El equilibrio siempre se establece mediante un proceso espontáneo (irreversible) \Rightarrow en estas condiciones, en el equilibrio, S es máxima.
- ii) Análogamente, en un *sistema en contacto con una fuente térmica y aislado mecánicamente*, se tiene $\delta F \leq 0 \Rightarrow$ el equilibrio, en estas condiciones, corresponde a un *mínimo de F*.
- iii) Análogamente, en un *sistema en contacto con una fuente térmica y mantenido a presión constante* $\delta G \leq 0 \Rightarrow$ el equilibrio, en estas condiciones, corresponde a un *mínimo de G*.

8.1.4. Condiciones de estabilidad termodinámica

Para un sistema cerrado PVT en el que la energía interna es la única forma de energía que puede variar (es decir, se puede prescindir de la energía cinética, potencial, etc. desde un punto de vista macroscópico) hay dos condiciones de estabilidad termodinámica:

$$c_v > 0 \quad (\text{estabilidad térmica}) \quad (8.5)$$

$$(\partial v / \partial p)_T < 0 \quad (\text{estabilidad mecánica}) \quad (8.6)$$

8.2. Tratamiento matemático del gas real

8.2.1. Relaciones de Maxwell de orden 1

Son cuatro relaciones entre derivadas parciales que permiten cambiar derivadas en las que interviene la entropía por otras en que intervienen variables tales como p, V, T . Existe una relación por cada potencial termodinámico:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p; \quad (8.7)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

8.2.2. Ecuaciones TdS

Las ecuaciones TdS se pueden deducir a partir de las relaciones de Maxwell y de la definición de calor molar. Las expresiones de dichas ecuaciones son las siguientes:

$$TdS = nc_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \quad (8.8)$$

$$TdS = nc_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \quad (8.9)$$

$$TdS = nc_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV + nc_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp \quad (8.10)$$

Son importantes para:

- el cálculo de la variación de entropía de un gas real
- la determinación de las ecuaciones de las transformaciones adiabáticas reversibles, y
- la determinación de dos importantes ecuaciones que proporcionan dos de las propiedades energéticas introducidas en el tema 5:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (8.10)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \quad (8.11)$$

8.2.3. Ecuación de Mayer generalizada

En el tema 5 se ha deducido la ecuación de Mayer generalizada (ecuación 5.3):

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] V\alpha \quad (8.12)$$

Considerando la ecuación 8.10, se puede obtener una relación entre las capacidades caloríficas y los coeficientes térmicos:

$$C_p = C_V + \frac{TV\alpha^2}{\chi_T} \quad (8.13)$$

9. Transiciones de fase

9.1. Equilibrio entre fases

Considérese un número n de moles de un sistema simple de variables p , V y T que se encuentra en equilibrio térmico y mecánico con una fuente que mantiene su presión y su temperatura constantes (T_0 , p_0). Supóngase que en este sistema existen dos fases A y B en equilibrio a T_0 y p_0 , tal como se muestra en la figura 8.1, $n_A + n_B = n$. Cada una de las fases del sistema viene representada por su función de Gibbs molar, $g_A(p, T)$ para la fase A y $g_B(p, T)$ para la fase B . La condición para que estas dos fases coexistan en equilibrio es:

$$g_A(p_0, T_0) = g_B(p_0, T_0) \quad (9.1)$$

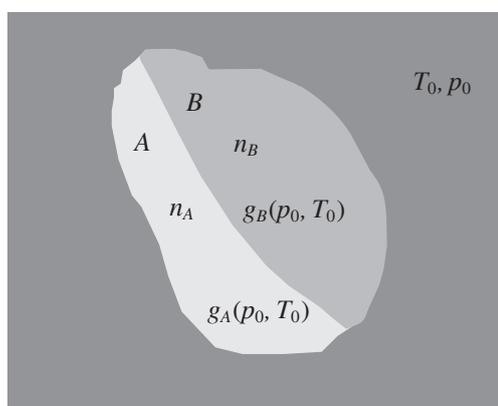


Fig. 9.1 Esquema de un sistema con dos fases en equilibrio a T_0 y p_0

La función de Gibbs molar correspondiente a cada fase se puede representar gráficamente en un sistema de ejes rectangulares (g - T - p), obteniéndose una superficie como la que se puede apreciar a la figura 9.2. La condición de equilibrio [9.1] implica el cruce de las superficies representativas de las fases A y B , que da lugar a una curva, denominada *curva de equilibrio*. La proyección de esta curva sobre el plano p - T permite construir el diagrama de fases p - T (tema 2). ¿Cuántas fases pueden coexistir en equilibrio? Un máximo de tres, ya que la intersección de tres superficies da lugar a un punto, denominado *punto triple*, de coexistencia de tres fases.

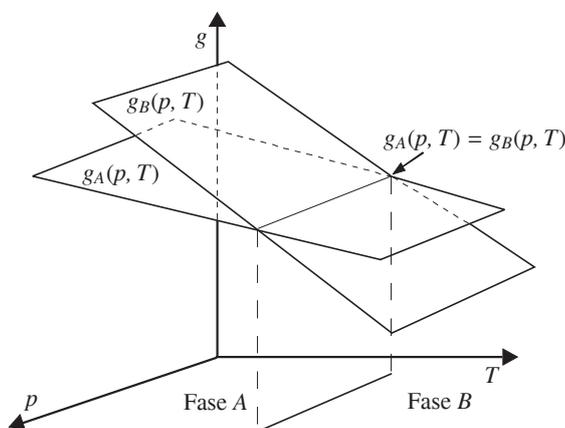


Fig. 9.2 Existencia y coexistencia de las fases A y B en función de la presión y la temperatura

9.2. Transiciones de fase de primer orden

Cuando existe un sistema como el representado en la figura 9.1, al modificar la presión o la temperatura, o ambas variables, es posible observar el cambio de una fase a la otra. La presión y temperatura a la que tiene lugar este cambio corresponden a los valores para los que existe equilibrio, es decir, p_0 y T_0 . En este punto, se verifica la condición representada por la ecuación 9.1, pero también:

$$\left[\frac{\partial g_A(P, T)}{\partial P} \right]_{T_0, p_0} \neq \left[\frac{\partial g_B(P, T)}{\partial P} \right]_{T_0, p_0} \Rightarrow v_A(p_0, T_0) \neq v_B(p_0, T_0) \quad (9.2a)$$

$$\left[\frac{\partial g_A(P, T)}{\partial T} \right]_{T_0, p_0} \neq \left[\frac{\partial g_B(P, T)}{\partial T} \right]_{T_0, p_0} \Rightarrow s_A(p_0, T_0) \neq s_B(p_0, T_0) \quad (9.2b)$$

es decir, existe una discontinuidad en las primeras derivadas de la función de Gibbs en el punto de transición y, por tanto, en el volumen molar y en la entropía molar entre las fases A y B . Ehrenfest denominó a estas transiciones *cambios de fase de primer orden*. Son ejemplos de este tipo de transiciones los cambios de estado de agregación, los cambios de fase entre fases sólidas de diferente estructura cristalina, etc.

Para cualquiera de estos tipos de cambios de fase, es posible relacionar la pendiente en un punto de la curva de equilibrio de fases, (p_0, T_0) , con el cambio de entropía y volumen que tiene lugar en dicho punto al producirse la transición, mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta h}{T\Delta v} \quad (9.3)$$

En el punto de transición $\Delta g = 0$ y por consiguiente $\Delta h = T\Delta s$, coincidiendo la variación de entalpía con el calor latente de cambio de fase.

Como consecuencias de la ecuación de Clausius-Clapeyron, se pueden destacar las siguientes:

- a) En los procesos de vaporización y sublimación, ambos endotérmicos, el volumen que ocupa la sustancia en fase vapor es superior al de las fases condensadas, sólida o líquida y, en consecuencia, las pendientes de estas curvas son siempre positivas. Es decir, las temperaturas de vaporización y sublimación aumentan con la presión. En lo que respecta a la curva de vaporización, la ecuación de Clausius-Clapeyron no es aplicable en el punto crítico, ya que en este punto al ser tanto el calor latente como la variación de volumen nulos la aplicación de la ecuación conduce a una indeterminación.
- b) En el proceso de fusión la diferencia de volúmenes entre las dos fases, sólida y líquida, es pequeña y, en consecuencia, la pendiente de esta curva es aproximadamente vertical. En general, la fase sólida es más densa que la fase líquida y la pendiente es ligeramente positiva, aunque hay excepciones, como es el caso del agua que presenta una fase líquida más densa que la fase sólida para la que la temperatura de fusión disminuye al aumentar la presión.

10. Teoría cinética

10.1. Hipótesis del modelo de gas ideal

Las hipótesis básicas del modelo cinético-molecular del gas ideal se pueden resumir en:

- a) La *molécula* es la entidad más pequeña que contiene las mismas propiedades físicas y químicas que la materia macroscópica.
- b) El volumen macroscópico de un gas contiene un gran número de moléculas. Aunque un elemento de volumen sea infinitesimal, se sigue considerando macroscópico, puesto que contiene un gran número de moléculas.
- c) La separación entre moléculas es grande en comparación con sus dimensiones.
- d) Las moléculas siempre están en movimiento. Sólo interaccionan cuando colisionan y, en ausencia de un campo de fuerzas externo, los movimientos entre colisiones son rectilíneos.
- e) Las colisiones entre las moléculas o con las paredes del recipiente que contiene el gas se suponen perfectamente elásticas. Esto supone que las paredes del recipiente son perfectamente lisas y que no cambia la velocidad tangencial de las moléculas en la colisión.
- f) En ausencia de un campo de fuerzas externo, las moléculas se encuentran uniformemente distribuidas por todo el recipiente.
- g) Todas las direcciones de las velocidades son igualmente probables. Esto supone, en la práctica, que el número de moléculas $dN_{\theta\varphi}$ (se utiliza diferencial porque corresponde a un volumen infinitesimal, pero se refiere a un número grande de moléculas) con direcciones del vector velocidad comprendidas entre $[\theta, \theta + d\theta]$ y $[\varphi, \varphi + d\varphi]$ es:

$$dN_{\theta\varphi} = \frac{N}{4\pi} \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \quad (10.1)$$

10.2. Interpretación cinética de la presión y de la temperatura

La presión macroscópica es la suma de contribuciones microscópicas del intercambio de momento lineal de las moléculas del gas contra las paredes del recipiente que las contiene. Para calcularla, se considera una molécula cualquiera con celeridad v y dirección del vector velocidad (θ, φ) , tal como se especifica en la figura 10.1.

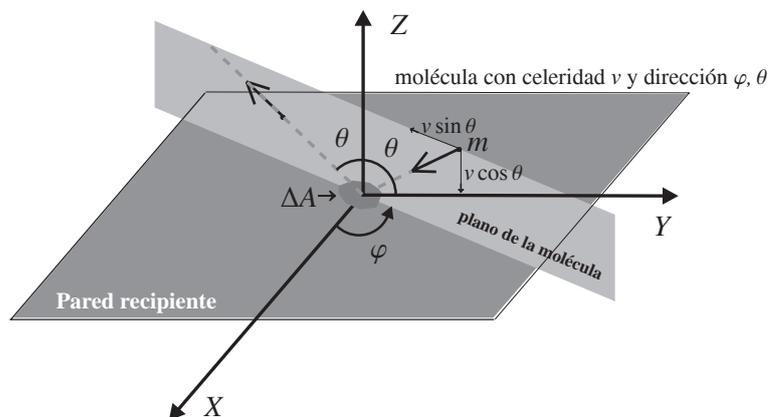


Fig. 10.1 Choque elástico de una molécula de gas de masa m sobre una pared

Si $\Delta p_{\theta\varphi v}$ es el intercambio de momento lineal de dicha molécula y m su masa, se puede escribir:

$$\Delta p_{\theta\varphi v} = 2mv \cos \theta \quad (10.2)$$

El número de moléculas en la dirección θ, φ , con celeridad v , que colisionan contra la superficie ΔA en un tiempo Δt se denomina $dN_{\theta\varphi v}^{\text{col}}$ y se puede calcular sabiendo cuál es la densidad de moléculas θ, φ, v , a partir de la ecuación 10.1 y el número de moléculas contenidas en un cilindro inclinado (θ, φ) de base ΔA y longitud $v\Delta t$ (figura 10.1), resultando:

$$dN_{\theta\varphi v}^{\text{col}} = dn_{\theta\varphi v} \cdot \underbrace{\Delta A \cdot v \cdot \Delta t \cdot \cos \theta}_{V_{\text{cilindro}}} = \frac{dn_v}{4\pi} \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi \cdot \Delta A \cdot v \cdot \Delta t \cdot \cos \theta \quad (10.3)$$

donde $dn_{\theta\varphi v}$ es el número de moléculas cuya dirección de movimiento está comprendida entre θ y $\theta + d\theta$ y φ y $\varphi + d\varphi$ y que se mueven con celeridades entre v y $v + dv$ y dn_v es el número de moléculas cuya celeridad está comprendida entre v y $v + dv$.

Así pues, la presión p , que es la suma, para todas las direcciones y celeridades, de los intercambios de momento lineal de todas las moléculas que colisionan por unidad de tiempo y de superficie, se puede calcular multiplicando las ecuaciones 10.2 y 10.3, integrando para todas las velocidades y todos los ángulos θ y φ posibles y dividiendo por ΔA y Δt ; es decir:

$$p = \int_{\theta} \int_{\varphi} \int_v \frac{dN_{\theta\varphi v}^{\text{col}} \cdot \Delta p_{\theta\varphi v}}{\Delta A \cdot \Delta t} = \frac{m}{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cdot \cos^2 \theta \cdot d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} v^2 \cdot dn_v = \frac{m}{3} \int_0^{\infty} v^2 \cdot dn_v \quad (10.4)$$

Teniendo en cuenta que la integral que aparece en el último término de la ecuación 10.4 es realmente el valor medio del cuadrado de las velocidades multiplicado por la densidad de moléculas en el recipiente, queda:

$$p = \frac{m}{3} \overline{N} v^2 \quad (10.5)$$

resultado que expresa que, para un volumen V fijo de gas, la presión es proporcional al tipo de gas, al número de moléculas y al valor medio de los cuadrados de sus velocidades.

10.3. Consecuencias de la ecuación térmica de estado del gas ideal

Comparando la ecuación 10.5 con la ecuación térmica de estado de los gases ideales, se tiene:

$$p = \frac{m N}{3 V} \overline{v^2} = \frac{N}{V} k_B T \quad (10.6)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann. Simplificando la ecuación 10.6, se pueden extraer dos consecuencias:

a) El valor medio del cuadrado de las velocidades es:

$$\overline{v^2} = \frac{3k_B T}{m} = \frac{3RT}{M} \quad (10.7)$$

donde M es la masa molecular del gas y R la constante de los gases. De esta expresión se deduce que la temperatura absoluta es proporcional al valor medio de los cuadrados de las velocidades moleculares.

b) La energía cinética media de translación de una molécula es:

$$\overline{E} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3k_B T}{2} \quad (10.8)$$

lo que quiere decir que dicha energía es proporcional exclusivamente a la temperatura absoluta e independiente de la naturaleza del gas, de la presión y del volumen que ocupa.

10.4. Principio de equipartición y teoría clásica de los calores específicos

Se define el *grado de libertad* de una molécula como cada variable independiente necesaria para especificar su energía. Así pues, una molécula, según sea su complejidad, puede tener grados de libertad de *translación*, *rotación* y *vibración*. Para una molécula de un gas ideal monoatómico, únicamente se contabilizan tres grados de libertad asociados a la translación tridimensional en el recipiente. Para una molécula de gas ideal diatómico, además de la translación de su centro de masas (tres grados de libertad), se deben considerar dos rotaciones independientes en torno a los ejes Z e Y (dos grados de libertad de rotación), según se muestra en la figura 10.2(a). A temperaturas suficientemente elevadas, puede estar activada la vibración de los átomos de la molécula. Si se simula esta situación uniendo ambos átomos por un resorte, se generan dos nuevos grados de libertad vibracionales: uno, correspondiente al movimiento relativo de los átomos, y el otro, debido a la interacción elástica entre ellos (figura 10.2(b)).

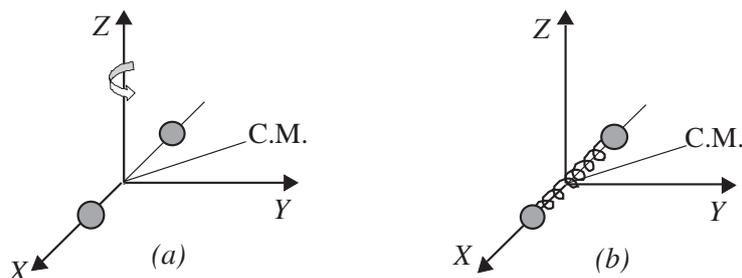


Fig. 10.2 Grados de libertad para una molécula diatómica: (a) rotacionales; (b) vibracionales