

# TERMODINAMICA

Claudio O. Dib\*

Depto de Física, Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso, Chile

(Dated: 19 de noviembre de 2013)

Este es un apunte para la asignatura FIS-130, de introducción a los conceptos de Temperatura y Calor, a los procesos de dilatación térmica y conducción térmica y las leyes de la Termodinámica. La versión es preliminar y está permanentemente sujeta a revisión. Si tiene comentarios o encuentra errores, se agradecerá que le avise al profesor.

## I. INTRODUCCIÓN

La Termodinámica es el área de la Física que en forma más esencial trata el tema de *Transferencia de Energía* entre sistemas físicos, en todas sus formas posibles. En un caso simple de movimiento, una colisión entre partículas elementales es un fenómeno de transferencia de energía –y momentum. Sin embargo, en este caso especial uno tiene control de todas las variables cinemáticas del problema. La Termodinámica estudia las transferencias de energía en sistemas incluso cuando uno no puede tener el control de todas las variables cinemáticas. Por ejemplo, si dos gases se mezclan, no hay forma práctica de saber dónde está cada una de las moléculas de cada uno de los gases en cada instante. Aún así, hay comportamientos globales del sistema que se pueden determinar y predecir. Por ejemplo, la transferencia de energía entre materiales a distinta temperatura ocurre en forma de Calor (concepto muy importante acuñado después de una larga historia de estudios en los siglos 18 y 19). El calor puede ser interpretado como transferencia de energía por choques a nivel atómico, pero en la práctica resulta imposible estudiar el detalle de cada colisión. Afortunadamente, dicho detalle no es necesario para describir el comportamiento macroscópico del sistema. Eso estudia la Termodinámica. Desde el punto de vista práctico para un ingeniero, la Termodinámica es una disciplina fundamental que permite comprender y diseñar rigurosamente todos los procesos de generación y utilización de la energía en la sociedad. De hecho, es precisamente el estudio de las Máquinas térmicas el que originó la formulación de la Termodinámica como área fundamental del conocimiento físico. Note que las Máquinas térmicas son aquellas que permitieron al ser humano disponer de potencias mucho mayores que las que pueden entregar los seres vivos -sea humanos u otros animales- y a costos mucho menores. Con éstas llegó la revolución industrial, la revolución del transporte y, por supuesto, toda una nueva estructuración de las sociedades con sus ventajas y, por cierto, nuevos problemas. Hoy estamos viviendo la revolución de las comunicaciones y de la información (nunca antes los seres humanos disponían de tanta infor-

mación con tanta rapidez). Curiosamente, la Teoría de la Información está en algunos aspectos íntimamente ligada a la Termodinámica, pero eso es algo que escapa al contenido de este curso.[1]

## II. LEY CERO DE LA TERMODINÁMICA

### A. Temperatura y Equilibrio Térmico

Consideremos un sistema formado por dos trozos de material,  $A$  y  $B$ , distintos. Uno está a temperatura  $T_A$  (alta) y otro a temperatura  $T_B$  (baja). Si los dos trozos se ponen en contacto, ¿qué ocurrirá? De acuerdo a nuestra experiencia, sabemos que el trozo más caliente se irá enfriando y el más frío se irá calentando, hasta que ambos trozos adquieran igual temperatura.

El estado final del sistema, en el que ya no se aprecian más cambios en sus propiedades (temperatura, etc.), se llama estado de *equilibrio térmico*.

El concepto de *temperatura* es muy familiar en nuestra vida corriente. Sin embargo, si tratamos de definirla con precisión qué es, físicamente, lo más probable es que no sepamos cómo hacerlo. Por ahora vamos a definir a la *Temperatura* en forma puramente operativa: algo que se iguala entre dos sistemas cuando éstos alcanzan equilibrio térmico y que, de alguna manera, se puede medir. Sin embargo, el que exista esta propiedad en un sistema físico se basa en la Ley Cero de la Termodinámica. Definamos entonces lo que es equilibrio térmico y enunciemos la Ley Cero.

**DEF:** *Equilibrio Térmico* es el estado de un sistema en el cual sus propiedades mecánicas, térmicas, etc. dejan de cambiar.

En teoría, podríamos dudar de que esto realmente ocurra. Tal vez dos sistemas en contacto irán cambiando siempre, no alcanzando nunca un estado sin cambios. Es por evidencia empírica (por observación experimental) que sabemos que tal estado existe. En el ejemplo anterior, el equilibrio térmico se alcanza cuando las temperaturas observadas en los dos trozos de material se igualan y de ahí en adelante no habrá más cambios.

---

\*Electronic address: claudio.dib@usm.cl

**Ley Cero de la Termodinámica:** si un sistema A está en equilibrio térmico con un sistema B, y éste último está en equilibrio térmico con un tercer sistema C, entonces A y C también están en equilibrio térmico.

En Matemática, esta propiedad se denomina “transitividad”. La Ley Cero dice que el Equilibrio Térmico entre dos sistemas es una relación transitiva. Debido a eso, se puede definir a la Temperatura como una *propiedad* de un sistema: algo que el sistema “tiene” (algo propio), y no sólo como “algo que ocurre” entre dos sistemas en equilibrio.

Como *propiedad* del sistema, decimos que el sistema *tiene* cierta temperatura. Esto parece obvio, pero hay relaciones que no son transitivas. Por ejemplo, la amistad no es una relación transitiva: Si Juan es amigo de Pedro y Pedro es amigo de Luis, entonces Juan es amigo de Luis? No necesariamente. La relación “*amigo de*” no permite definir algo propio de cada persona (no se puede decir que Juan *tiene* amistad; él es amigo de algunos y no de otros). La amistad es sólo una relación que ocurre *entre* personas, no es una propiedad asociada invariablemente a cada una por sí misma. Debido a la Ley Cero, en cambio, la temperatura, aquello que se iguala en el equilibrio térmico, sí es una propiedad de cada objeto.

EJERCICIO: Encuentre en la vida corriente otras relaciones que sean transitivas y vea si puede asociar una propiedad a los elementos que se relacionan. Encuentre relaciones que no sean transitivas y trate de asociar también una propiedad a los elementos que se relacionan.

EJERCICIO: Es la atmósfera terrestre un sistema en equilibrio térmico? Explique.

## B. Temperatura y variables de estado

Al igual que la temperatura, todas las propiedades medibles de un sistema que pueden atribuirse al mismo sistema en forma intrínseca y que pueden variar de una situación a otra, se llaman *variables de estado*. En lenguaje coloquial, los valores que tienen las variables de estado, valga la redundancia, identifican el “estado” del sistema (dicen “cómo está” el sistema).

En Termodinámica, otras variables de estado de un sistema son su presión, volumen, masa, densidad, número de moléculas.

También hay otras propiedades del sistema que no se llaman variables de estado: el coeficiente de compresibilidad, el coeficiente de dilatación térmica, el calor específico, la conductividad eléctrica. Estas cantidades no definen el “estado” del sistema, sino que expresan cómo éste responde ante cambios: cuánto varía una cantidad ante el cambio de otra. Por ejemplo, la compresibilidad indica cuánto cambia el volumen del sistema ante un aumento de la presión. A estas cantidades no se les deno-

mina “variables de estado”, sino *funciones de respuesta*.

## C. Escalas de Temperatura

La temperatura se puede cuantificar si podemos encontrar otras variables de estado que sean fáciles de medir en un material y que a su vez dependan claramente de la temperatura. Por ejemplo, se puede usar el volumen de un cierto líquido, puesto que éste se dilata como respuesta a cambios de temperatura. En efecto, los termómetros más comunes usan líquidos como Mercurio o Alcohol entintando (la tinta se agrega para poder ver el alcohol). Un termómetro de este tipo consiste en un tubo transparente (vidrio) cerrado en ambos extremos con un canal interior muy fino; en uno de sus extremos hay un bulbo lleno del líquido. Cuando el líquido se expande, una fina columna de éste asciende por el canal del tubo. El largo de esa columna es una medida de la temperatura. Ciertamente la respuesta de dilatación ante cambio de temperatura no es exactamente lineal para ninguna sustancia, pero en ciertos rangos de temperatura la respuesta es lineal con muy buena aproximación.

Las dos escalas más usadas son las de Fahrenheit (en el mundo anglosajón) y de Celsius (en casi todo el resto del mundo!). Para definir las escalas hay que buscar procesos que uno sepa con seguridad que poseen una temperatura única. Por ejemplo, la temperatura de equilibrio entre agua líquida y hielo a presión atmosférica normal es única, como también la temperatura de ebullición del agua (equilibrio entre agua líquida y vapor) a presión atmosférica normal.

La escala Celsius define como  $0^{\circ}\text{C}$  (grados Celsius) a la temperatura de equilibrio hielo-agua y define como  $100^{\circ}\text{C}$  a la temperatura de ebullición. La escala Fahrenheit define como  $32^{\circ}\text{F}$  (grados Fahrenheit) al primer punto y como  $212^{\circ}\text{F}$  al segundo punto.

EJERCICIO: Llamando  $T_F$  a un valor cualquiera de temperatura en  $^{\circ}\text{F}$ , encuentre el valor  $T_C$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) de esa misma temperatura.

EJERCICIO: Encuentre la temperatura a la cual el valor en Celsius es igual al valor en Fahrenheit.

EJERCICIO: Un aumento de temperatura  $\Delta T$  de  $1^{\circ}\text{C}$ , a cuántos grados Fahrenheit corresponde?

EJERCICIO: la temperatura saludable del cuerpo humano es  $36,5^{\circ}\text{C}$ . Cuánto es eso en Fahrenheit? y una fiebre de  $38^{\circ}\text{C}$ , cuánto es en Fahrenheit?

## D. Dilatación térmica

Una función de respuesta útil de estudiar es la dilatación térmica. A nivel atómico, en materiales sólidos y líqui-

dos, la dilatación térmica se puede entender si primero entendemos que la temperatura, a nivel microscópico, es una medida de la agitación de los átomos –a mayor  $T$ , mayor agitación– y luego entendemos que, en general, a mayor agitación, los átomos en promedio tienden a estar más separados unos de otros. En la mayoría de los casos de sólidos y líquidos, si los cambios de  $T$  no son muy grandes, la respuesta de dilatación es aproximadamente proporcional al cambio de temperatura.

**Dilatación lineal** (en sólidos): Si tenemos un trozo de material, por ejemplo una barra de Cobre, de 1 [m] de longitud a cierta temperatura, entonces cuando la temperatura aumenta en un cierto valor no muy grande  $\Delta T$ , la barra aumentará en una pequeña cantidad, digamos 0,1 [mm]. Si el cambio de  $T$  fuera el doble, el cambio de longitud también será el doble. Por otro lado, si la barra fuera de 2 [m] de largo, entonces la barra aumentará su largo en 0,2 [mm], pues *cada* metro aumentará en 0,1 [mm]. En resumen, el cambio de longitud es proporcional al cambio de temperatura y a la longitud inicial de la barra. Para una barra de largo original  $L$ , si la temperatura varía en  $\Delta T$ , el cambio de longitud de la barra será  $\Delta L$  dado por:

$$\Delta L = \alpha L \Delta T, \quad (1)$$

donde  $\alpha$  se denomina *coeficiente de dilatación térmica de longitud* (o dilatación térmica lineal), y es una propiedad del material pero no de sus dimensiones. En general,  $\alpha$  varía con la temperatura pero muy suavemente, salvo cuando se está cerca de una transformación de fase (ej. sólido a líquido).

La relación anterior se puede expresar de otra forma: lo que en rigor es proporcional al cambio de temperatura no es el cambio de longitud, sino más bien *la fracción de cambio de longitud*, o el *cambio porcentual* de longitud:

$$\frac{\Delta L}{L} = \alpha \Delta T. \quad (2)$$

Este cambio porcentual de longitud es independiente del tamaño de la muestra: si la barra de 1 [m] de largo se dilata en un 0,1 %, un trozo de 4 [mm] de la barra también se dilata en un 0,1 % e incluso la separación entre dos átomos adyacentes de la barra aumenta en un 0,1 %.

**EJERCICIO:** A temperatura de 20°C tenemos un riel de acero, de 100 [m] de largo. Su coeficiente de dilatación lineal es de  $1,3 \times 10^{-5} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$ . Determine el largo del riel a 80 °C.

**EJERCICIO:** A 20 °C, dos barras, una de Cobre y una de Aluminio, tienen el mismo largo de 10 [cm]. Las barras son planas, de espesor 0,5 [mm]. Suponga que las barras se pegan, una sobre la otra. Como los coeficientes de dilatación del Cobre y Aluminio son distintos ( $1,6 \times 10^{-5}$  and  $2,2 \times 10^{-5} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$ , respectivamente), al calentarse el

dispositivo, éste se arquea. Determine aproximadamente el radio de curvatura del dispositivo a 80°C.

**Dilatación volumétrica** (en sólidos y fluidos): en este caso, el efecto es análogo a la dilatación de longitud: al aumentar la temperatura, la distancia promedio entre átomos usualmente crece, y por lo tanto el volumen del material aumenta. La relación es también en cambio porcentual:

$$\frac{\Delta V}{V} = \beta \Delta T. \quad (3)$$

En este caso,  $\beta$  es el *coeficiente de dilatación volumétrica*.

**EJERCICIO:** Para un sólido cuyo coeficiente de dilatación lineal es  $\alpha$ , demuestre que el coeficiente de dilatación volumétrica del mismo material es  $\beta \approx 3\alpha$ .

**EJERCICIO:** busque información sobre el coeficiente de dilatación térmica del agua. El agua tiene un comportamiento anómalo: para temperaturas sobre los 4°C, el agua se expande ante aumentos de temperatura, pero para temperaturas bajo 4°C, es al revés: el agua se expande al enfriarse (hasta unos  $-22^{\circ}\text{C}$ ). Explique por qué no deben ponerse botellas llenas de agua u otras bebidas en el congelador.

**EJERCICIO:** encuentre los valores de densidad del agua líquida y del hielo a 0°C. Es eso consistente con el ejercicio anterior? Explica eso por qué el hielo flota sobre el agua líquida? (la flotación es otro fenómeno que será estudiado en el capítulo de fluidos).

### III. TRANSFERENCIAS DE ENERGÍA: CALOR Y TRABAJO

Se llama *calor* a la energía que se transfiere de una sustancia a otra debido a desbalance térmico.

Originalmente, se pensó que el calor (llamado entonces “calórico”) era una sustancia que poseían los materiales, de modo tal que su temperatura era más alta mientras mayor “calórico” tuviera. Tomó tiempo comprender y aceptar que el calor en verdad no es una sustancia acumulada en los materiales, sino simplemente una forma de flujo de energía. Específicamente, en 1797, Benjamin Thompson, conde de Rumford, observó que, en el proceso de fabricación de cañones, el calor producido al taladrar el hueco de un cañón se iba liberando continua e indefinidamente, logrando incluso, al cabo de algunas horas de trabajo, hacer hervir el agua en la que se ponía el cañón. Este flujo sin fin era más consistente con una transformación del trabajo mecánico en calor que con una liberación de “calórico” contenido en el material. Finalmente, en 1845, James Prescott Joule logró medir en diversos experimentos la conversión entre las unidades de trabajo mecánico y de calor.[2] Sus resultados fueron

muy cercanos al valor actual de 4,18 [ $N \cdot m/caloria$ ].

En general, hay dos formas de transferir energía a un material: trabajo y calor. *Trabajo* es transferencia de energía mediante fuerzas, típicamente en forma mecánica o eléctrica. *Calor* es la transferencia de energía que no puede ser contabilizada como trabajo (!). Intuitivamente, calor es transferencia de energía por desbalance térmico. El flujo de calor ocurre en la dirección que tienda al sistema a llegar al equilibrio térmico.

Para comprender cómo es que el calor (un flujo de energía) hace que el sistema alcance equilibrio térmico, se necesita además entender qué relación tiene la temperatura —esa cantidad que en equilibrio se iguala— con la energía.

### A. Calor específico

**Temperatura:** la temperatura, como cantidad física, es una medida de la cantidad de energía promedio que tiene *cada partícula* (átomo o molécula) de una sustancia. Veremos eso en más detalle posteriormente.[3]

**Energía interna:** toda sustancia en cantidades macroscópicas está compuesta por un enorme número de átomos ligados o interactuando entre sí. Estos átomos no están quietos, sino que están en permanente agitación, transfiriéndose energía de unos a otros en sus colisiones. Llamemos a este movimiento microscópico incesante *agitación térmica*. La energía total de la sustancia en esa agitación térmica se denomina *energía interna*, que denotaremos con la letra mayúscula  $U$ .

**Capacidad calórica:** en todo trozo de material (salvo en sistemas muy especiales que no consideraremos), la temperatura aumenta al aumentar la energía interna. Una forma de aumentar la energía interna de un material es haciendo que absorba calor. Se llama *capacidad calórica* a la cantidad de calor que debe absorber el trozo de material para que la temperatura aumente en 1 unidad. Siendo  $Q$  el calor absorbido y  $\Delta T$  el cambio de temperatura, la capacidad calórica es la cantidad  $C$  tal que:

$$Q = C \cdot \Delta T. \quad (4)$$

**Calor específico:** debido a que la energía interna de un trozo de material crece proporcionalmente al tamaño del trozo, la capacidad calórica también crece con el tamaño del trozo. La cantidad que no depende del tamaño del trozo, sino sólo del tipo de sustancia, no es la capacidad calórica, sino la *capacidad calórica por unidad de sustancia*, llamada *calor específico*. Si la cantidad de sustancia la especificamos por la masa, entonces el calor específico,  $c$ , es la capacidad calórica por unidad de masa de sustancia. Así, la relación anterior se expresa como:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T, \quad (5)$$

donde  $m$  es la masa del trozo y  $c$  el calor específico de la sustancia. Alternativamente, en vez de masa, la cantidad de sustancia se puede especificar por la cantidad de moles. El calor específico en tal caso es la capacidad calórica por cada mol (algo usado comúnmente en el caso de gases).

En general, el calor específico varía con la temperatura, especialmente si el material se acerca a un cambio de fase. Sin embargo, esos son casos extremos; en la mayoría de las situaciones que consideraremos el calor específico es aproximadamente constante si el rango de temperatura considerado no es muy grande.

**EJERCICIO:** El calor específico del agua líquida (que es uno de los más altos de toda sustancia) es aproximadamente 4,18 [ $Joule/g \cdot ^\circ C$ ]. Determine el tiempo que se necesita para calentar 1 litro de agua desde la temperatura ambiente de  $15^\circ C$  al punto de ebullición de  $100^\circ C$ , si se usa un calefactor de 1000 Watt.

**EJERCICIO:** En 1 litro de agua a  $20^\circ C$  se introduce un trozo de Cobre de 300 [g] que está a  $80^\circ C$ . Calcule la temperatura que alcanza el sistema en equilibrio térmico. Calcule el calor transferido desde el Cobre al agua.

**EJERCICIO:** Un trozo de material con capacidad calórica  $C_A$ , inicialmente a una temperatura  $T_A$ , se pone en contacto térmico con otro trozo de material de capacidad calórica  $C_B$  y temperatura inicial  $T_B$ . Encuentre una expresión para la temperatura final de equilibrio y para el calor transferido entre los materiales.

### B. Calor Latente

Cuando una sustancia cambia de fase (sólido-líquido-gas), el proceso requiere de transferencia de calor. Sin embargo, a pesar de la transferencia de calor, el proceso ocurre a una temperatura fija (temperatura que en general depende de la presión a la que está sometida la sustancia). Típicamente, para pasar de sólido a líquido, de líquido a gas, o directamente de sólido a gas, se necesita agregar calor a la sustancia. La razón de esto es que en la fase líquida usualmente las moléculas están menos ligadas que en la fase sólida, y en la fase gaseosa están aún menos ligadas. Así, hay una cantidad de energía por cada molécula que se necesita agregar al material para poder pasar de la fase sólida a la líquida y a la gaseosa. Al revés, cuando la sustancia pasa de gas a líquido o a sólido, esa misma energía es liberada por la sustancia.

**Calor latente:** es la cantidad de calor *por cada unidad* de sustancia que debe agregarse (o liberarse) para que ocurra el cambio de fase. Se mide, por ejemplo, en [ $Joule/g$ ] o en [ $Joule/mol$ ].

**EJERCICIO:** el calor latente de fusión (paso de sólido a líquido) del agua a presión normal es aproximadamente de 334 [J/g] y el de evaporación a presión normal es de 2260 [J/g]. Calcule la energía que se requiere para derretir un cubo de hielo de 1 [g], inicialmente a 0°C, calentar el líquido hasta 100 °C y evaporar íntegramente el líquido.

**EJERCICIO:** En un vaso con 200 [g] de agua a 20°C se vierte un cubo de hielo de 50 [g] a -10°C. Calcule la temperatura final del conjunto. En caso de que queden las dos fases a 0°C, determine la cantidad final de agua líquida y en forma de hielo. Nota: el calor específico del hielo es aproximadamente 2,1 [J/g °C].

**PREGUNTA:** Si usted se moja las manos y deja que el agua se evapore al aire libre, por qué tiene una sensación de “frío”? por qué la sensación de frío se acentúa si usted sopla sobre su piel mojada?

### C. Transporte de Calor

Existe usualmente tres formas de transporte de calor: Convección, Radiación y Conducción.

**Convección** es transporte por movimiento de masa, lo que ocurre normalmente en fluidos (líquidos y gases) o material particulado. Los vientos en la atmósfera son una forma muy común de convección. La convección puede ser “natural” (aire más caliente sube y aire más frío baja, simplemente por acción de la gravedad y la diferencia de densidades del gas) o forzada (con un ventilador). Convección no se va a estudiar en este curso.

**Radiación** es emisión de ondas electromagnéticas. En todo material a una temperatura dada, sus componentes microscópicas –electrones y núcleos– sufren agitación térmica. Debido a que esas componentes tienen carga eléctrica, la agitación (aceleración) produce emisión de radiación. El espectro de esa emisión tiene una forma muy característica, en parte dependiendo del material mismo y en parte como promedio independiente del material. La parte independiente del material se llama espectro de “cuerpo negro” (cuerpo que no refleja ningún color específico). La intensidad de esa radiación aumenta con la temperatura, y además el color promedio de la radiación se desplaza a longitudes más cortas (del infrarrojo, al rojo, amarillo, azul, violeta, ultravioleta, etc.). A temperaturas ambiente o menores que unos 100°C, la radiación es de baja intensidad y principalmente infrarroja, por lo que es invisible al ojo humano. A temperaturas cercanas a los 1000°C la radiación es mucho más intensa y principalmente de color rojo. Este es el caso de un “fierro caliente al rojo”, o una brasa de carbón encendida.

El tema de radiación será estudiado en detalle en la asignatura de Física Moderna, pues está íntimamente ligado a la física cuántica. Por ahora, para los más interesados, baste enunciar dos cantidades que son funciones de

la temperatura: (a) la frecuencia a la que la radiación es máxima es proporcional a la temperatura absoluta:  $\nu_{max} = kT/h$  (ley de Wien), donde  $k$  es la *constante de Boltzmann*,  $h$  es la *constante de Planck* y  $T$  es la *temperatura absoluta* (definida en la sección siguiente); y (b) la potencia de radiación emitida es proporcional al área del cuerpo emisor,  $A$ , y a la cuarta potencia de la temperatura absoluta:  $P = \sigma_{SB}AT^4$ . Aquí,  $\sigma_{SB}$  es una constante universal llamada *constante de Stefan-Boltzmann*.

**Conducción** es el flujo de calor a través de un material – o a través de un área de contacto entre materiales– debido a diferencias locales de temperatura, pero sin transporte de materia. Este es un tema que trataremos en más detalle a continuación.

### D. Conductividad térmica

Considere dos trozos de material, uno a temperatura  $T_A$  y el otro a temperatura  $T_B$  (supongamos  $T_A > T_B$ ), en contacto térmico a través de un material conductor de calor, de área transversal  $A$  y espesor (longitud)  $L$ . El calor fluye desde el cuerpo de mayor a menor temperatura.

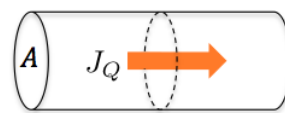


Figura 1: Flujo de calor,  $J_Q$ , a lo largo de una barra de sección transversal  $A$ .

**Flujo de Calor:** definido como el calor que cruza una sección transversal dada *por unidad de tiempo* (ver Fig. 1). El flujo de calor se mide en [Joule/s] = [Watt] u otra unidad de potencia. Aquí denotamos el flujo de calor por  $J_Q$  (letra  $J$  mayúscula). Hay textos que denotan al flujo por la letra  $H$ , pero eso es confuso, pues en Termodinámica, la letra  $H$  denota a la *entalpía*, que un concepto distinto (la entalpía es una variable de estado que equivale al calor transferido en un proceso a presión constante, es decir... otra cosa!).

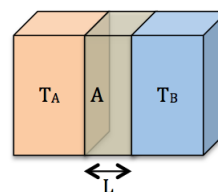


Figura 2: Dos cuerpos a distinta temperatura, en contacto mediante un material conductor térmico

En el ejemplo de la Fig. 2, el flujo de calor es proporcional

a la *diferencia de temperatura*,  $\Delta T = T_A - T_B$ , proporcional al área transversal  $A$ , e inversamente proporcional al espesor  $L$  del material conductor, medido a lo largo de la dirección de flujo de calor, en resumen:

$$J_Q = \kappa A \frac{\Delta T}{L}.$$

La constante  $\kappa$  es una propiedad del material, llamada *conductividad térmica*.

**EJERCICIO:** Considere que el área total de la piel de un ser humano es aproximadamente  $2 \text{ [m}^2\text{]}$ . Si la temperatura del cuerpo es de  $36^\circ\text{C}$  y la temperatura del medio ambiente es de  $15^\circ\text{C}$ , determine la tasa de pérdida de calor (potencia) de la persona, al estar vestida con una ropa de  $2 \text{ [cm]}$  de espesor y conductividad térmica  $0,1 \text{ [W/m}^\circ\text{C]}$ .

**EJERCICIO:** Considere una cañería recta, de sección circular de  $3 \text{ [cm]}$  de diámetro, por donde pasa agua caliente a  $80^\circ\text{C}$ . La cañería está cubierta con un aislante de espuma de poliuretano de  $1 \text{ [cm]}$  de espesor. La temperatura del ambiente es de  $10^\circ\text{C}$ . La conductividad del poliuretano es  $0,02 \text{ [W/m }^\circ\text{C}]$ . Determine la tasa de pérdida de calor por cada metro de cañería. Note que el espesor del aislante es comparable al diámetro de la cañería, de modo que el área transversal no está bien definida (hay que calcular una integral sobre capas cilíndricas infinitesimales de aislante... piense con calma y formule correctamente el problema).

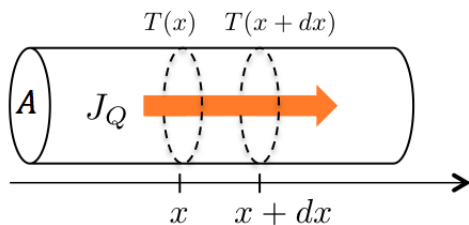


Figura 3: Flujo de calor es proporcional a la sección transversal  $A$  y al gradiente de temperatura,  $dT/dx$ .

Formalicemos. Considere la Fig. 3: una barra de sección transversal  $A$  tiene un perfil de temperatura que varía con la posición,  $T = T(x)$ . El flujo de calor es proporcional a la sección  $A$  y al *gradiente de temperatura*  $= dT/dx$ . Con la convención de que un flujo positivo es en dirección  $+X$ , entonces debemos tener  $T(x + dx) < T(x)$  (es decir,  $dT/dx < 0$ ). La expresión de flujo de calor queda formalmente:

$$J_Q = -\kappa A \frac{dT}{dx}. \quad (6)$$

Si queremos generalizar al caso de un flujo no uniforme por la superficie (es decir, en cada sección infinitesimal

de la superficie el flujo puede ser distinto), entonces debemos definir un flujo local *por unidad de área transversal*, que en el límite de área infinitesimal, se convierte en una “densidad de flujo” (cantidad de calor por unidad de tiempo y por unidad de área). Denotamos esta cantidad por un vector  $\vec{J}_Q (= J_Q/A$  en el límite  $A \rightarrow 0$ ):

$$\vec{J}_Q = -\kappa \nabla T. \quad (7)$$

A esta relación entre la densidad del flujo de calor y el gradiente de temperatura se le llama *Ley de Fourier* [4]. Usando esto, el pequeño flujo de calor que pasa a través de un área infinitesimal  $dA$  orientada perpendicular a un vector unitario  $\hat{n}$  será:

$$dJ_Q = \vec{J}_Q \cdot \hat{n} dA, \quad (8)$$

y el flujo sobre una superficie cualquiera será simplemente la integral de estos pequeños flujos  $dJ_Q$  sobre la superficie:

$$J_Q = \int_A \vec{J}_Q \cdot \hat{n} dA. \quad (9)$$

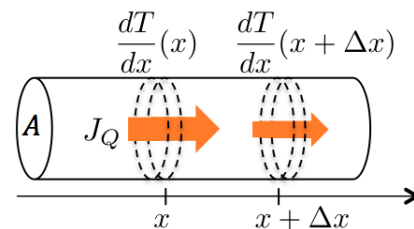


Figura 4: Si el flujo de calor en  $x$  (proporcional al gradiente  $dT/dx$  en  $x$ ) es distinto al flujo de calor en  $x + \Delta x$  (proporcional al gradiente  $dT/dx$  en  $x + \Delta x$ ), entonces habrá acumulación de energía en la zona entre  $x$  y  $x + \Delta x$ .

Ahora, cómo se formula el problema de flujo de calor en la barra en general? En el caso más general, la temperatura en la barra varía de punto a punto y por lo mismo el gradiente también puede variar de un punto a otro. Esto último tiene consecuencias importantes: suponga que en un punto  $x$  el gradiente de temperatura  $dT/dx$  es mayor que el gradiente en un punto más adelante,  $x + \Delta x$  (ver Fig. 4). En tal caso, la zona entre  $x$  y  $x + \Delta x$  acumulará energía: por el área en  $x$  entra un calor mayor que el que sale por el área en  $x + \Delta x$ :

$$J_Q(x) - J_Q(x + \Delta x) = \frac{dU}{dt}. \quad (10)$$

Siendo  $c$  el calor específico por unidad de volumen de la barra, la energía interna en la zona entre  $x$  y  $x + \Delta x$

debe ser proporcional al volumen de la zona y a la temperatura de la misma, que podemos llamar  $T(x)$  (en este orden de aproximación, no es significativo si consideramos  $T(x)$  o  $T(x + \Delta x)$  o cualquier valor intermedio como la temperatura característica de la zona):

$$U = c (\Delta x \cdot A) T \Rightarrow \frac{dU}{dt} = c (\Delta x \cdot A) \frac{dT}{dt}. \quad (11)$$

Usando esta expresión para la tasa de acumulación de energía en la Ec. (10) y la expresión para el flujo de la Ec. (6), llegamos a la famosa Ecuación de Calor en una dimensión espacial:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{c} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (12)$$

En un caso tridimensional, usando la misma formulación pero con las densidades de flujo, podemos derivar la Ecuación de Calor en su forma general:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{c} \nabla^2 T, \quad (13)$$

donde  $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$  se llama operador Laplaciano [5].

Esta ecuación permite derivar, en general, el perfil de temperatura de todo el interior de un material en función del tiempo. No resolveremos problemas usando esta ecuación en este curso, pero es importante saber que existe. Esta ecuación es un caso particular de ecuación de difusión que aparece en otros problemas de Física, de Estadística y de Economía (así es!).

Para ver el uso de la Ecuación de Calor, se recomienda el apunte de Paul Dawkins [6]. Ahí se explica cómo obtener soluciones de la Ecuación de Calor usando el método de Fourier [4]. Con este método se puede entender cómo cambia el perfil de temperatura de una barra a medida que pasa el tiempo, partiendo de un perfil con zonas más calientes y otras más frías.

#### IV. TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES

Los gases son los sistemas termodinámicos más simples para estudiar, especialmente a nivel microscópico. La Teoría Cinética de los Gases supone que éstos están constituidos por trillones de partículas microscópicas moviéndose al azar y colisionando continuamente entre sí. Originalmente esta teoría era sólo un supuesto, no aceptado universalmente. Por ejemplo, aún si un gas estuviera formado por partículas, se podría suponer que éstas no están en permanente movimiento, sino que simplemente

se repelen estáticamente, tratando de mantenerse lo más lejos posible una de otra. Eso sería consistente con la presión que el gas ejerce sobre las paredes de su recipiente, o con la propiedad del gas de expandirse indefinidamente. Hoy sabemos que la teoría cinética es una descripción correcta para los gases a nivel microscópico.

**Gas ideal:** es una aproximación en la que el gas se considera formado por partículas que están moviéndose libremente, salvo por una fracción muy pequeña de partículas que están colisionando. En esta aproximación, prácticamente toda la energía interna del gas está en forma de energía cinética de las partículas. En cualquier instante, la energía potencial asociada a los choques es una fracción despreciable de la energía interna.

##### A. Presión en un gas

Las moléculas del gas están en constante movimiento y, por lo tanto, están permanentemente chocando con las paredes del recipiente. Estos continuos golpes generan una fuerza neta continua sobre la pared, en dirección normal (perpendicular) a ésta. Sin embargo esta fuerza es mayor mientras mayor sea el área del trozo de pared que consideremos. Lo que no depende del área es la *presión*, definida como la magnitud de la fuerza normal *por unidad de área* de la pared.

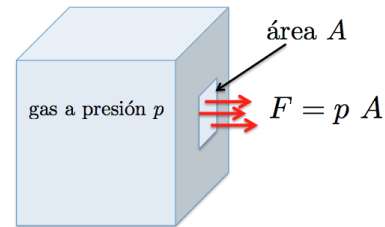


Figura 5: La presión es la fuerza normal por unidad de área que ejerce el continuo golpe de las moléculas del gas sobre la pared del recipiente.

La presión se mide en  $[N/m^2] = [\text{Pascal}]$ . Otras unidades son el bar  $[bar] = 100 [\text{kPa}]$ , la atmósfera  $[atm] = 101,325 [\text{kPa}]$ , la libra-fuerza por pulgada cuadrada  $[psi] = [lbf/in^2]$ . La presión atmosférica a nivel del mar es aproximadamente  $1 [atm]$ , que es cercana al peso de 1 kilogramo por cada  $cm^2$ .

##### B. Temperatura absoluta

**Ley de Charles y Gay-Lussac:** En un gas a presión constante, si vamos calentando el gas, encontraremos que el volumen,  $V$ , aumenta linealmente con la temperatura,  $T_C$  (medida en Celsius):

$$V = a(T_C + T_0), \quad (14)$$

donde  $a$  y  $T_0$  son constantes. Lo curioso es que si bien la constante “ $a$ ” depende de la cantidad de gas o de la presión a la que esté sujeto,  $T_0$  es una constante universal, cuyo valor es  $273,16^\circ\text{C}$ . La temperatura  $T_C = -273,16^\circ\text{C}$  representa el valor extrapolado de temperatura a la cual el gas tendría volumen cero. Por supuesto eso no puede lograrse en un gas real, pues el gas se condensa antes, dejando de ser propiamente un gas. La extrapolación significa que si el gas siempre se comportara como gas ideal sin nunca condensarse, podría llegar a volumen cero. Debido a que hemos mantenido la presión constante, al ir disminuyendo la temperatura el volumen también disminuirá porque las moléculas golpean las paredes cada vez con menos energía. Al disminuir el volumen, los golpes se vuelven más frecuentes, restableciendo la presión. El caso ideal extremo  $T_C = -T_0$  ocurre entonces cuando la energía cinética de las moléculas es tan débil (cero) que el volumen también colapsa inexorablemente a cero.

Al valor de temperatura de  $-273,16^\circ\text{C}$  se le llama el *cero absoluto* de temperatura. No puede haber temperatura más baja que ésta.

La temperatura medida a partir del cero absoluto se le denomina *temperatura absoluta*, y se mide en [Kelvin] = [K]. La unidad Kelvin tiene el mismo valor incremental que el grado Celsius, es decir un cambio de temperatura de  $1^\circ\text{C}$  es un cambio de  $1$  [K]. De esta forma, si llamamos  $T$  al valor de temperatura absoluta y  $T_C$  el valor de temperatura en Celsius, la relación entre estos valores es:

$$T = T_C + 273,16. \quad (15)$$

En lo sucesivo, no usaremos más temperaturas en escala de Celsius, sino sólo temperaturas absolutas, medidas por ejemplo en [Kelvin]. No es “grado Kelvin” sino simplemente “Kelvin”. Se usa esta unidad en honor a William Thomson, Lord Kelvin, para muchos el físico de mayor renombre y prestigio del Siglo 19. En términos de la temperatura absoluta  $T$ , la ley de Charles (Ec. 14) dice que a presión constante, el volumen de un gas es proporcional a su temperatura absoluta:

$$p = \text{const.} \Rightarrow V \propto T.$$

**Ley de Boyle y Mariotte:** para un gas a temperatura constante, el volumen del mismo es inversamente proporcional a la presión. Esta propiedad de los gases es fácil de comprobar experimentalmente, y es además muy intuitiva:

$$T = \text{const.} \Rightarrow p \propto \frac{1}{V} \quad (16)$$

Podemos unir esta relación con la ley de Charles,  $V \propto T$  cuando  $p = \text{const.}$ , en una sola expresión:

$$p = \text{const.} \times \frac{T}{V}. \quad (17)$$

Como  $V$  crece con el tamaño del gas, mientras que  $p$  y  $T$  no dependen del tamaño, esta relación sólo puede ser correcta si la constante *const* es proporcional también al tamaño del sistema, es decir a  $N$ , el número de moléculas del gas:

$$p = \text{const.} \times \frac{N T}{V}. \quad (18)$$

### C. Ecuación de Estado del Gas ideal

Se llama Ecuación de Estado de una sustancia a la relación que existe entre la presión con su densidad y temperatura. Aunque la presión, volumen, temperatura, número de partículas, densidad, etc. son todas variables de estado del sistema, no todas son variables independientes. La Ecuación de Estado es una relación entre la presión, la temperatura y las demás variables. Esta relación depende de la sustancia y de la fase (sólido, líquido, gas) en la que se encuentre.

Para el caso de un gas ideal, la ecuación de estado es

$$pV = NkT, \quad (19)$$

donde  $p$  es la presión,  $V$  el volumen,  $N$  el número de moléculas,  $T$  la temperatura y  $k$  la *constante de Boltzmann*. Esta última es una constante universal, que relaciona la unidad de energía con la de temperatura absoluta:

$$k \approx 1,38 \times 10^{-23} \text{ [Joule/K]}. \quad (20)$$

Notablemente, en el caso de un gas ideal, la ecuación de estado no depende del tipo de sustancia (hidrógeno, helio, oxígeno, etc. o incluso una mezcla de varios de éstos). Esto se aprecia de la Ec. 19 en que  $N$  es el número total de moléculas, independientemente de si son todas iguales o no.

**Moles:** En la práctica, la cantidad de moléculas de una muestra de gas es enorme, por lo que se usa contar las moléculas en grupos llamados *moles*. Un mol corresponde a un número  $N_A = 6,02214 \times 10^{23}$  de moléculas. Este es el llamado *Número de Avogadro*[7]. El valor está escogido de modo tal que 1 mol de Hidrógeno tiene una masa de 2 [g] (el hidrógeno es un gas diatómico), 1 mol de Helio-4 tiene una masa de 4 [g], y así sucesivamente, un mol de átomos de cierto elemento tiene una masa en gramos numéricamente igual a la masa atómica del elemento.



Así, la Ecuación de Estado se suele expresar en términos de número de moles,  $n$ , no de moléculas  $N$ . Es claro que  $N = n \times N_A$ , de modo que la Ec. 19 queda:

$$pV = nRT,$$

donde  $R = k \times N_A = 8,31 [J/mol \cdot K]$  es llamada *Constante de los Gases*.

**EJERCICIO:** determine la cantidad de litros que ocupa un mol de gas (cualquier gas!) a temperatura y presión standard. Para ello debe primeramente averiguar los valores que se han definido como temperatura y presión standard.

**EJERCICIO:** Averigüe la proporción de gases en la atmósfera (nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono y otros gases), y la masa molar de cada uno. De acuerdo a eso, calcule la masa de 1  $[m^3]$  de aire.

### Presión en el gas a nivel microscópico:

La presión es la fuerza por unidad de área que ejerce el gas sobre la pared del recipiente. Esta fuerza es debido a los continuos golpes de las moléculas sobre la pared. Estas colisiones son elásticas (es decir, se conserva la energía cinética).

Ahora, no todas las moléculas tienen la misma velocidad. Más bien, hay una *distribución* de velocidades, que se puede caracterizar por una función continua  $n(\vec{v})$ , de modo que:

$$n(\vec{v})d^3v \quad (21)$$

(donde  $d^3v \equiv dv_x dv_y dv_z$ ), representa el número de moléculas por unidad de volumen que tienen velocidades en el rango infinitesimal  $v_x \rightarrow v_x + dv_x$ ,  $v_y \rightarrow v_y + dv_y$  y  $v_z \rightarrow v_z + dv_z$ .

Esta distribución, sumada (integrada) sobre todas las velocidades posibles, nos da el número total de partículas por unidad de volumen:

$$\int n(\vec{v})d^3v = \frac{N}{V}. \quad (22)$$

Volvamos al tema de los choques con la pared. Consideremos sólo los choques de las partículas que tienen una sola velocidad  $\vec{v}$  (dentro de un rango infinitesimal  $d^3v$ ), y que chocan en una cierta área  $A$  de la pared (ver Fig. 5). Si la pared es estática, en ese choque la partícula sólo invierte el sentido de su componente normal de velocidad:  $v_z \rightarrow -v_z$ . El momentum transferido a la pared en ese choque es claramente

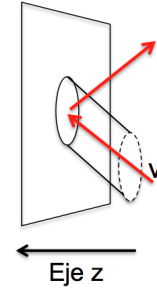


Figura 6: Colisión de una molécula del gas con la pared del recipiente. Sólo  $v_z$  cambia de signo, manteniendo  $v_x$  y  $v_y$  invariantes. El cilindro representa el volumen donde están las moléculas del gas que avanzan con la misma velocidad a chocar con la misma área del recipiente durante un intervalo de tiempo dado.

$$\vec{p}_f - \vec{p}_i = 2mv_z\hat{z}. \quad (23)$$

El número de choques de estas partículas sobre el área  $A$  de la pared durante un tiempo  $\Delta t$ , es igual al número de estas partículas que están contenidas en el volumen indicado en la Fig. 5. El volumen de la zona es la base  $A$  por la altura  $v_z\Delta t$ , y la densidad de estas partículas es  $n(\vec{v})d^3v$ , de modo que el número de choques en cuestión es:

$$n(\vec{v})d^3v \times Av_z\Delta t. \quad (24)$$

Por lo tanto, el momentum total transferido por estos choques sobre el área  $A$  durante  $\Delta t$  es:

$$2mv_z \times n(\vec{v})d^3v \times Av_z\Delta t. \quad (25)$$

Dividiendo este momentum transferido por el tiempo  $\Delta t$  tenemos la fuerza promedio sobre el área, y dividiendo por el área  $A$  tendremos la presión debido a estas partículas:

$$2mv_z^2 n(\vec{v})d^3v. \quad (26)$$

Note que la velocidad aparece dos veces: una vez por el momentum de cada choque y la otra vez por el volumen de partículas a considerar durante  $\Delta t$ .

Finalmente, para encontrar la presión total, hay que sumar esta expresión sobre todas las posibles velocidades de las partículas que se acerquen hacia la pared. Esto es integrar sobre todo  $\vec{v}$  tal que  $v_z > 0$ :

$$p = \int_{v_z > 0} 2mv_z^2 n(\vec{v}) d^3v. \quad (27)$$

Como la distribución  $n(\vec{v})$  es simétrica, la integral sobre  $v_z < 0$  tiene el mismo valor, de modo que podemos hacer la suma sobre todas las  $v_z$ :

$$p = \int_{\text{todo } v} mv_z^2 n(\vec{v}) d^3v. \quad (28)$$

Si recordamos nuestros conocimientos de cálculo de promedios sobre una distribución, sabremos que:

$$\langle v_z^2 \rangle = \frac{\int v_z^2 n(\vec{v}) d^3v}{\int n(\vec{v}) d^3v}. \quad (29)$$

El denominador es simplemente  $N/V$  según la Ec. (22), y el numerador es lo que aparece en la Ec. (28), de modo que la presión queda expresada como:

$$p = \frac{N}{V} m \langle v_z^2 \rangle. \quad (30)$$

Ahora,  $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$ , y como el gas es isotrópico,  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ , de modo que  $\langle v^2 \rangle = 3\langle v_z^2 \rangle$ .

Además, esto está relacionado al promedio de la energía cinética de traslación:

$$\langle E_K \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} m \langle v_z^2 \rangle, \quad (31)$$

de modo que, finalmente, la ecuación de estado queda:

$$p = \frac{N}{V} \frac{2}{3} \langle E_K \rangle. \quad (32)$$

Comparando este resultado de la Teoría cinética con lo que sabíamos de la Ecuación de Estado en Termodinámica:

$$pV = NkT \quad (33)$$

descubrimos el significado de la Temperatura en el mundo microscópico: es proporcional a la energía cinética promedio por partícula:

$$\langle E_K \rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (34)$$

**EJERCICIO:** En la atmósfera a temperatura ambiente 20 °C, determine la velocidad r.m.s.  $v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ , de las moléculas de Oxígeno, Nitrógeno, agua y  $CO_2$ .

**EJERCICIO:** Si uno abre una botella de perfume, el aroma se difunde por la sala. Cuál perfume debería difundirse más rápido, el de moléculas más pesadas, más livianas, o no debería haber ninguna diferencia?

**EJERCICIO:** En la atmósfera a presión y temperatura standard (100 [kPa] y 0°C), determine el número de choques moleculares por segundo que recibe 1 [cm<sup>2</sup>] de la piel de su cara.

**EJERCICIO:** a presión y temperatura standard, determine la concentración (densidad de partículas) de un gas. Exprese el resultado en Volumen molar (litros por cada mol). Depende esto de qué tipo de gas sea?

#### D. Presiones parciales

Note que en la relación (19), no hay referencia al tipo de partícula: en un gas compuesto por distintas partículas,  $N$  es simplemente el total de partículas y  $p$  es la presión que producen todas ellas.

Consideremos un gas como la atmósfera, que es una mezcla de varios gases (nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, agua, etc). Llamemos a estas partículas como tipo 1, tipo 2, etc. Consideremos un volumen  $V$  de este gas, a temperatura  $T$ . El número de cada una de estas partículas es entonces  $N_1$ ,  $N_2$ , etc, de modo que

$$N = N_1 + N_2 + \dots$$

La presión de este gas también se separa en una suma de *presiones parciales*,  $p = p_1 + p_2 + \dots$ , donde:

$$p_1 = \frac{N_1 kT}{V}, \quad p_2 = \frac{N_2 kT}{V}, \quad \dots$$

Estas presiones parciales se refieren a los golpes contra la pared del recipiente, debido a cada uno de los tipos de partículas por separado.

**EJERCICIO:** La atmósfera tiene una composición en concentración ( $N/V$ ) de nitrógeno, 78,09 %; oxígeno, 20,95 %; argón, 0,93 %; dióxido de carbono, 0,03 %; y trazas menores de neón, helio, metano, kriptón, hidrógeno, xenón y ozono. Las capas más bajas contienen además vapor de agua en cantidad variable que determina la humedad ambiental. Determine las presiones parciales de

cada una de estas componentes a temperatura y presión standard.

## V. CAMBIOS DE FASE

Cada sustancia se nos presenta en distintas *fases*, como sólido, líquido o gas, dependiendo de la presión y temperatura a la que se encuentre. En rigor, “sólido” no es una sola fase: hay materiales que presentan distintas fases sólidas, dependiendo de las distintas ordenaciones cristalinicas posibles de sus átomos, a distintos rangos de presión y temperatura. En general, para cada valor de presión y temperatura, una sustancia en equilibrio térmico existe en una sola fase, salvo para algunos valores especiales en que dos o más fases coexisten. Esos valores especiales son curvas en el plano  $p - T$  donde dos fases coexisten, o puntos en ese plano donde tres fases coexisten (puntos triple). Las Fig. 7 y 8 muestran los diagramas  $p - T$  para el agua y el dióxido de carbono.

En las fases gaseosas, las presiones en el diagrama se refieren a las *presiones parciales* de la sustancia. Las demás componentes que pueda contener el gas no interesan.

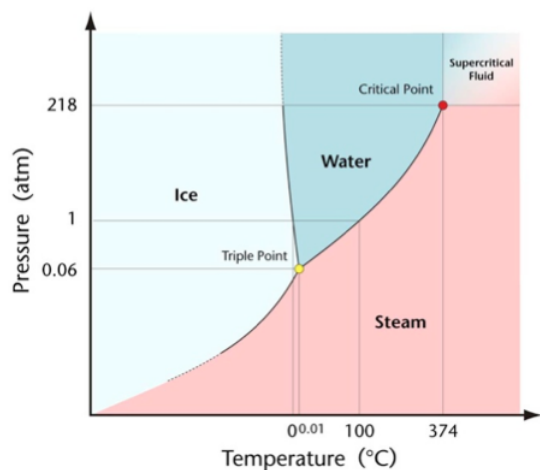


Figura 7: Diagrama  $p - T$  de fases del agua, mostrando el *punto triple* y el *punto crítico*. En rigor, existen varias fases sólidas, separadas por sus curvas de coexistencia, que en este diagrama se obviaron como una sola fase llamada *hielo* (ice).

Veamos el diagrama del agua, Fig. 7. La curva inferior izquierda separa las fases hielo (sólido) y vapor (gas). Ésta se llama *curva de sublimación*, que termina en el *punto triple*,  $p = 0,06$  [atm] y  $T = 0,01^\circ\text{C}$ : sublimación en agua sólo existe para temperaturas y presiones menores a esos valores. Por ejemplo, en la Antártida a  $-30^\circ\text{C}$  en un día en que la presión parcial de vapor de agua en la atmósfera sea menor que el indicado en la curva, el hielo se irá evaporando sin pasar por la fase líquida.

La curva casi vertical que separa la fase hielo (sólido) de

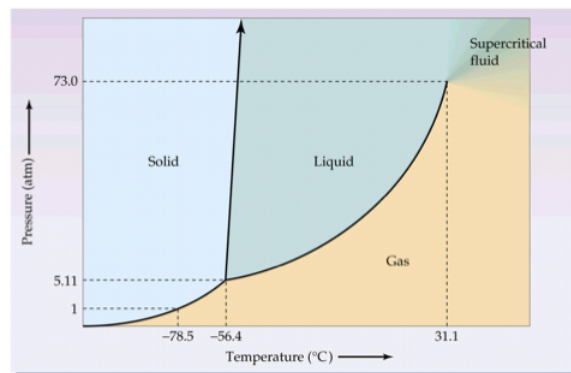


Figura 8: Diagrama  $p - T$  de fases del dióxido de carbono, mostrando el *punto triple* y el *punto crítico*. Su fase sólida se denomina usualmente *hielo seco*, pues a temperatura ambiente presenta sublimación (paso de sólido a gas sin pasar por fase líquida).

agua (líquido), y que continúa hacia arriba indefinidamente, es la *curva de fusión*. La curva no es exactamente vertical sino que tiene una pendiente negativa (sólo en el rango dibujado, pues a presiones mayores cambia su pendiente a positiva).

**EJERCICIO:** averigüe hasta qué presión y temperatura la pendiente de la curva de fusión del agua es negativa. Note que esa temperatura es la mínima a la que puede existir agua en forma líquida. Explique.

Esta pendiente negativa es un comportamiento anómalo (sólo del agua y otras pocas sustancias): supongamos que estamos a  $-10^\circ\text{C}$  a presión de 1 [atm]. En tal caso tenemos hielo (sólido). Si a esa misma temperatura presionamos el hielo (por ejemplo, como hace la cuchilla del patín de hielo), eso significa subir por una línea vertical en el diagrama. Como la curva de fusión tiene pendiente negativa, la línea vertical va a cruzar hacia la fase líquida: el hielo se derrite cuando lo presionan, y por eso se puede patinar en el hielo (el agua derretida hace de lubricante, reduciendo la fricción).

**EJERCICIO:** explique cómo se relaciona este efecto anómalo de que el hielo se derrite al comprimirlo con el efecto anómalo de que la densidad del agua líquida es mayor que el hielo (ver sección de dilatación térmica). Para explicar el fenómeno le puede ayudar el hecho de que toda sustancia se contrae (no se dilata) al comprimirla (esto se debe a que existe estabilidad mecánica). Lea sobre el tema.

La curva que nos falta es la que parte desde el punto triple y termina en el *punto crítico*. Esta curva separa las fases líquida y vapor (gas), y se llama *curva de vaporización*, o *curva de presión de vapor*. Cada valor de presión,  $p(T)$ , en esa curva se llama *presión de vapor*. Recuerde esta expresión.

**Presión de vapor:** es la presión que indica la curva de vaporización (equilibrio de agua líquido-gas), a cada valor de temperatura.

Note en la figura que a  $100^{\circ}\text{C}$ , las dos fases coexisten a la presión de  $1\text{ [atm]}$ . Por eso es que si calentamos agua a esa temperatura, el agua hierve: aparece líquido y gas en cualquier parte de la sustancia, separándose en burbujas. A medida que suministro calor, el líquido se convierte en gas. Qué pasa a temperaturas menores?

A temperaturas menores a  $100^{\circ}\text{C}$  (pero sin pasar por debajo del punto triple), a una presión de  $1\text{ [atm]}$  el agua es puramente líquida. Pero cuidado! esta presión se logra sólo si tengo al líquido en un envase cerrado, sin nada de aire.

Si pongo agua líquida a  $20^{\circ}\text{C}$  en un envase totalmente cerrado pero con un espacio vacío (sin siquiera aire, pero puro vacío), la presión en rigor será cero. Ocurrirá entonces que una parte del agua se evaporará, hasta llenar el vacío con una atmósfera pura de vapor a la presión de vapor correspondiente a  $20^{\circ}\text{C}$ . Esta presión es aproximadamente  $0,02\text{ [atm]}$ , bastante menor que  $1\text{ [atm]}$ . Entender esto es muy importante para lo que sigue.

Suponga que la temperatura ambiente es  $20^{\circ}\text{C}$ . Si uno tiene agua líquida en un vaso abierto a la atmósfera, esa agua líquida está en equilibrio? En qué punto del plano  $p - T$  del agua estamos? La respuesta es...depende de la *humedad relativa* de la atmósfera. Desde el punto de vista del equilibrio del agua, no importa cuál sea la presión total de la atmósfera: lo que importa es la *presión parcial* de agua (gas) en la atmósfera. Las moléculas de Nitrógeno, Oxígeno, etc, son irrelevantes. Si la presión parcial de agua en la atmósfera es menor que  $0,02\text{ [atm]}$  (la presión de vapor a  $20^{\circ}\text{C}$ ), entonces nuestro líquido está sometido a una presión menor que lo indicado por la curva de vaporización! Para estar en equilibrio entonces, el agua debería ser puro gas! Lo que ocurre, por lo tanto, es que el agua empieza a evaporarse. Se demora, eso sí, porque se necesita que el agua vaya absorbiendo calor del ambiente para evaporarse, pero finalmente se evaporará completamente.

Note que dijimos que el agua debe ir absorbiendo calor del ambiente para poder evaporarse. Eso es, como ya sabemos, el calor latente. Pero hay algo más en qué fijarse: si una pequeña parte del agua se evapora y no hay aparentemente una fuente externa de calor, de dónde llega esa energía? Respuesta: de la energía interna del agua. Por eso es que, al evaporarse, el agua tiende a enfriarse. En una evaporación forzada (si uno sopla sobre su piel mojada) el enfriamiento es más fácil de percibir.

**Humedad relativa:** la humedad es el agua (gas) en la atmósfera. A una temperatura dada, una humedad relativa de  $100\%$  significa que la atmósfera contiene tal cantidad de agua (gas) que la presión parcial de ésta es justo el valor de presión de vapor a esa temperatura. En tal caso, el agua líquida está en perfecto equilibrio térmi-

co con la atmósfera. Con una humedad relativa de  $100\%$  el agua líquida no se evapora, y la ropa mojada no se seca.

Una humedad relativa de  $80\%$  significa que la presión parcial del agua en la atmósfera es el  $80\%$  de su presión de vapor a esa temperatura:

$$\text{humedad relativa} = \frac{\text{presión parcial de agua}}{\text{presión de vapor } p(T)}.$$

Con  $80\%$  de humedad relativa la ropa mojada tiende a secarse. Sin embargo, se secaría mejor con humedad de  $60\%$ . Eso se puede lograr simplemente aumentando la temperatura. La presión de vapor aumenta con la temperatura (la curva  $p(T)$  tiene pendiente positiva), de modo que para una misma cantidad de agua en la atmósfera (misma presión parcial de agua), a mayor  $T$ , mayor presión de vapor  $p(T)$  y por lo tanto menor humedad relativa.

Por qué con viento se seca mejor la ropa? porque en la evaporación, el agua evaporada tiende a quedarse cerca de la ropa, produciendo localmente una atmósfera con más humedad, incluso cercana al  $100\%$ , y aunque ciertamente el vapor se va difundiendo por el resto de la atmósfera, lo hace lentamente. El viento, en cambio, retira ese exceso de humedad de inmediato.

**EJERCICIO:** Determine la cantidad de gramos de agua en la atmósfera por cada  $[m^3]$  si la humedad relativa es de  $70\%$  a  $20^{\circ}\text{C}$ .

**PREGUNTA:** Por qué se empañan los vidrios de la casa en días fríos de invierno? Por qué se humedece por fuera una lata fría de bebida o cerveza?

Lo último por comentar es el *punto crítico*. La separación clara entre líquido y gas desaparece a temperaturas y presiones sobre el punto crítico. En cualquier punto de la curva de vaporización, una de las propiedades que más claramente distingue al agua líquida del vapor es su densidad. El agua líquida es más densa que el vapor. Al cruzar la curva desde la fase líquida a la fase gaseosa o viceversa, la sustancia experimenta una clara discontinuidad en su densidad. Por eso, en presencia de la gravedad, en un envase con agua el agua líquida se va al fondo y el vapor se queda por encima del líquido. También se requiere de energía (calor latente) para pasar de la fase más densa a la menos densa. A medida que uno eleva la temperatura y la presión, la diferencia de densidad líquido-gas va disminuyendo, como también disminuye el calor latente. En el punto crítico, la diferencia de densidad y calor latente desaparecen, y para valores de presión y temperatura mayores, la diferencia de fases líquido-gas simplemente no existe.

**EJERCICIO:** Si suponemos (como gruesa aproximación) que la ecuación de estado del gas ideal aún rige para la fase gaseosa del agua cerca de su punto crítico, cuál sería

la densidad del agua en forma de gas?

## VI. PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

La primera ley de la termodinámica es simplemente una expresión de la conservación de la energía, referida a procesos térmicos. En particular, la expresión reconoce los flujos de energía en forma de calor y de trabajo.

En un sistema cuya energía interna es denotada por  $U$ , el calor  $Q$  que ingresa al sistema y el trabajo  $W$  que hace el sistema sobre el exterior se relacionan según:

$$Q = \Delta U + W. \quad (35)$$

En palabras, el calor que ingresa al sistema es igual al aumento de energía interna más el trabajo hecho por el sistema.

En el caso de un gas, el trabajo hecho es usualmente en forma de desplazamiento de una pared empujada por la presión del gas. Ese desplazamiento se traduce en un aumento de volumen en el gas. La expresión para este trabajo es:

$$W_{gas} = \int p \, dV. \quad (36)$$

### A. Diferenciales exactas y cantidades infinitesimales

Si consideramos la primera ley en forma infinitesimal:

$$\delta Q = dU + \delta W, \quad (37)$$

es importante entender que  $dU$  es una *diferencia* infinitesimal entre una cantidad  $U$  final y la cantidad  $U$  inicial. Llamamos a esta diferencia infinitesimal una *diferencial exacta*.

Por otro lado,  $\delta Q$  y  $\delta W$  son cantidades infinitesimales, pero no son *diferencias* de algo final menos algo inicial.

La energía  $U$  es una *variable de estado*: en cada estado en que se encuentre el sistema, éste tendrá un cierto valor de  $U$ . Así,  $dU$  es la diferencia (infinitesimal) entre dos valores de esta variable (después y antes de algún proceso).

Por otro lado, el trabajo y el calor no son variables de estado, sino flujos: no son asociables al estado del sistema sino sólo a un proceso.

Esta distinción importante hace que la integral sobre  $dU$  en un proceso siempre tiene el mismo valor:

$$\int_i^f dU = U_f - U_i.$$

En cambio, las integrales  $\int \delta Q$  (el calor) y  $\int \delta W$  (el trabajo) no pueden calcularse en términos de variables del sistema, a menos que uno conozca la *trayectoria* del proceso (esto es la secuencia de estados por la que pasa el sistema en el proceso).

Por ejemplo, en un gas ideal, el trabajo hecho por el gas es:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p \, dV.$$

No podremos calcular esta integral antes de saber cómo es la función presión vs. volumen,  $p = p(V)$  en el proceso. Sabemos que  $p = NkT/V$ , pero esto no nos ayuda, a menos que sepamos cómo varía la temperatura  $T = T(V)$  en el proceso.

Estudiemos entonces algunos procesos simples en gases ideales.

### B. Proceso isotérmico

Isotérmico significa temperatura constante. El proceso puede ser una expansión (el gas hace trabajo) o compresión (el gas recibe trabajo). Si consideramos gases ideales, la energía interna del gas depende sólo del número de moléculas y de la temperatura. En un gas monoatómico, la única forma de energía cinética es traslacional, que en promedio por molécula está dada en la Ec. (34). Así, la energía total en un gas monoatómico de  $N$  átomos es  $U = (3/2)kTN$ . En un gas de moléculas poliatómicas, las moléculas tienen además energías de rotación, por lo que la energía es mayor que en el caso monoatómico. Escribimos entonces en general:

$$U = N c_V T, \quad (38)$$

donde  $c_V$  es el calor específico (por molécula) a volumen constante (veremos eso luego).

Así, en el proceso isotérmico:

$$\Delta U = 0 \Rightarrow Q = W. \quad (39)$$

En palabras, no hay cambio de energía interna en el proceso isotérmico, de modo que todo el calor que entra al

gas se elimina en forma de trabajo. Este trabajo, a su vez, lo podemos calcular fácilmente:

$$W = \int p \, dV = NkT \int \frac{dV}{V} = NkT \ln(V_f/V_i). \quad (40)$$

### C. Proceso isocórico

Esto es un proceso a volumen constante. No habiendo cambio de volumen, el trabajo hecho por el gas es cero. En tal caso, la primera ley nos dice:

$$W = 0 \Rightarrow Q = \Delta U.$$

El calor que entra se va todo a aumentar la energía interna. Por eso es claro que la constante  $c_V$  en la Ec. (38) es el calor específico a volumen constante (por molécula):

$$c_V \equiv \left. \frac{1}{N} \frac{dQ}{dT} \right|_V = \frac{1}{N} \frac{dU}{dT}.$$

### D. Proceso isobárico

Esto es un proceso a presión constante. Puede ser expansión o compresión. En este caso, la primera ley sólo establece  $Q = \Delta U + W$ , pero ninguna de estas tres cantidades es nula. Empecemos por el trabajo, que es muy simple de calcular:

$$W = \int p \, dV = p \, \Delta V, \quad \Delta V \equiv V_f - V_i.$$

Ahora,  $\Delta U$  lo podemos calcular determinando el cambio de temperatura: usando la ecuación de estado  $pV = NkT$  y considerando  $p$  constante, es claro que  $\Delta T = p\Delta V/Nk$ , de modo que:

$$\Delta U = Nc_V \Delta T = \frac{c_V}{k} p \, \Delta V.$$

El calor (positivo significa calor absorbido) entonces es:

$$Q = \Delta U + W = \left(1 + \frac{c_V}{k}\right) p \Delta V,$$

o en términos del cambio de temperatura:

$$Q = N(c_V + k)\Delta T.$$

Encontramos así el Calor específico a presión constante:

$$c_p = c_V + k.$$

### E. Proceso adiabático

Esto es un proceso en el que el sistema no intercambia calor con el exterior. Esto puede deberse a que el sistema está aislado térmicamente, o a que el proceso es lo suficientemente rápido como para que no haya calor transferido en cantidad apreciable. Así,

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

Esto significa que, como no hay transferencia de calor, el trabajo hecho por el sistema es a costa de una pérdida de energía interna. En tal caso, dado que  $U \propto T$ , si el gas hace trabajo positivo, tendrá que enfriarse.

Esto, por supuesto, complica un poco el cálculo directo del trabajo: ya que  $p = NkT/V$ , cómo es la dependencia  $p = p(V)$  si  $T$  también cambia?

Esta dependencia está dada justamente por la restricción  $pV = NkT$  junto con  $W = -\Delta U$ . Infinitesimalmente, esto último es:

$$p \, dV = -Nc_V dT.$$

Usando  $p = NkT/V$  y un poco de álgebra básica, esto queda:

$$\frac{k}{c_V} \frac{dV}{V} = -\frac{dT}{T},$$

lo que se puede integrar fácilmente, obteniendo:

$$T_i V_i^{k/c_V} = T_f V_f^{k/c_V}. \quad (41)$$

Las temperaturas iniciales y finales están relacionadas de esta forma con los respectivos volúmenes. Usando nuevamente la ecuación de estado, podemos encontrar la relación  $p$  vs.  $V$ :

$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma, \quad (42)$$

donde  $\gamma \equiv c_p/c_V$  es la razón entre calores específicos (cantidad encontrada a menudo, de modo que todo el mundo –incluido usted a partir de ahora– la conocen por su nombre propio:  $\gamma$ ).

Así, el trabajo hecho por el gas, se puede expresar fácilmente en términos del cambio de temperatura:

$$W = -\Delta U = -Nc_V \Delta T, \quad \Delta T \equiv T_f - T_i.$$

Note que si el trabajo es positivo (expansión), debemos tener que  $T_f < T_i$  (el gas se enfría). Eso es lo que habíamos inferido anteriormente, usando la primera ley.

El trabajo y el cambio de energía interna también se puede expresar en términos de los volúmenes y las presiones en vez de  $T_i$  y  $T_f$ , pero las expresiones son un poco más laboriosas.

**EJERCICIO:** demuestre que el trabajo de expansión adiabática también se puede escribir como:

$$W = \frac{c_V}{k} (p_i V_i - p_f V_f) = \frac{c_V}{k} p_i V_i \left( 1 - \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^{\gamma-1} \right).$$

## F. Máquinas térmicas

Una máquina térmica es un aparato mecánicamente complejo que genera trabajo mecánico mediante alimentación de calor, o bien al revés, extrae calor de un recinto mediante una acción mecánica externa (trabajo externo). El primer tipo de máquina es un motor (genera movimiento) y el segundo tipo es un refrigerador (enfía un recinto).

Las máquinas térmicas no generan su trabajo o calor en forma continua, sino en forma periódica o cíclica. Cada parte del ciclo corresponde a procesos distintos, pero al final de un ciclo, la máquina vuelve a su estado térmico inicial.

### Máquina de Carnot

Esta es una máquina de fácil estudio académico, pero poco práctica en el mundo real, debido a que incluye procesos isotérmicos, usualmente demasiado lentos para la paciencia de muchos.

El ciclo es en 4 etapas:

1. Expansión isotérmica:  $V_1 \rightarrow V_2$  a temperatura  $T_A$ . Ingresa calor  $Q_A$ .
2. Expansión adiabática:  $V_2 \rightarrow V_3$ , donde la temperatura desciende desde  $T_A$  hasta  $T_B$ .
3. Compresión isotérmica:  $V_3 \rightarrow V_4$ , a temperatura  $T_B$ . Se expelle calor  $Q_B$ .
4. Compresión adiabática:  $V_4 \rightarrow V_1$ , donde la temperatura sube de vuelta desde  $T_B$  a  $T_A$ .

La máquina de Carnot es un caso idealizado en el que el calor absorbido sólo ocurre a un valor único de temperatura alta,  $T_A$  y el calor expelido sólo a la temperatura baja  $T_B$  (ver Fig. 9). En una máquina real, entre muchos otros detalles, el calor absorbido ocurre en todo un rango de temperaturas, igual cosa con el calor expelido.

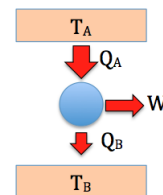


Figura 9: Esquema de una máquina cíclica tipo Carnot (un motor en este caso porque produce trabajo). La máquina absorbe calor  $Q_A$  sólo a la temperatura fija  $T_A$  y expelle calor  $Q_B$  sólo a la temperatura fija  $T_B$ .

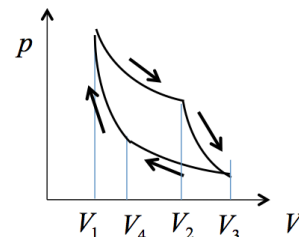


Figura 10: Diagrama  $p-V$  del ciclo de Carnot. Las dos curvas más verticales son adiabáticas. Las otras dos son isotermas. En la expansión isotérmica  $V_1 \rightarrow V_2$ , la máquina absorbe calor desde el exterior a temperatura  $T_A$ . En la compresión isotérmica  $V_4 \rightarrow V_1$ , la máquina expelle calor al exterior a temperatura  $T_B$ .

En una máquina, es importante determinar en cada ciclo, el trabajo hecho,  $W$ , el calor absorbido  $Q_A$  y el calor expelido hacia el exterior  $Q_B$ .

Debido a que en un ciclo completo la máquina vuelve a su estado original, el cambio neto de energía interna es cero. Por lo tanto, el balance de energía significa:

$$W = Q_A - Q_B. \quad (43)$$

La eficiencia es siempre lo que uno obtiene dividido por lo que le cuesta. En el caso de un motor, la eficiencia es:

$$\eta = \frac{W}{Q_A} = 1 - \frac{Q_B}{Q_A}.$$

Ahora calculemos para el ciclo de Carnot:

El trabajo y el calor en la expansión isotérmica son iguales:  $W_{12} = Q_A = NkT_A \ln(V_2/V_1)$ .

Por otro lado, el trabajo (negativo) y el calor expelido ( $Q_B$  expelido es definido positivo) en la compresión isotérmica son iguales:  $W_{34} = -NkT_B \ln(V_3/V_4) = -Q_B$ .

Los trabajos en las partes adiabáticas son iguales y opuestos:  $W_{23} = -W_{41} = Nc_V(T_A - T_B)$ .

Así, el trabajo neto en un ciclo es:  $W = NkT_A \ln(V_2/V_1) - NkT_B \ln(V_3/V_4)$ , y la eficiencia es:

$$\eta = 1 - \frac{Q_B}{Q_A} = 1 - \frac{T_B \ln(V_3/V_4)}{T_A \ln(V_2/V_1)}.$$

Nos falta ligar los volúmenes mediante las líneas adiabáticas (los volúmenes no pueden ser todos independientes porque el ciclo debe cerrarse).

Usando la relación  $T-V$  de procesos adiabáticos (Ec. 41), es fácil ver que  $V_2/V_1 = V_3/V_4$ . Por lo tanto, la eficiencia resulta ser:

$$\eta = 1 - \frac{T_B}{T_A}.$$

Un problema importante en las máquinas es tratar de lograr la máxima eficiencia. Vemos que esta máquina no logra el 100 %, que sería el caso si todo el calor ingresado se convirtiera en trabajo (energía útil). Por el contrario, vemos que hay un calor  $Q_B$  que necesariamente debe ser expelido para poder cerrar el ciclo. Este es uno de los problemas que estudió en más detalle Sadi Carnot (el autor de la máquina) y antes también su padre, Lazare Carnot.[8]

En general, si se razona con cuidado, en todas las partes movibles de una máquina siempre hay roces, por pequeños que sean, que hacen perder calor hacia el ambiente, y nunca al revés. Con eso en mente, uno puede pensar que debe ser imposible tener una máquina 100 % eficiente. Por la misma razón uno puede concluir que debe ser imposible tener un aparato móvil que funcione eternamente sin tener que agregarle energía (un aparato de movimiento perpetuo).

Otro punto relacionado es que, a pesar de que las leyes fundamentales de la Mecánica no parecen tener un sentido definido de “avance del tiempo”, la pérdida de calor nos indica que sí hay una dirección del tiempo: el futuro es siempre hacia donde se pierde el calor, no al revés. Note que las leyes de la Mecánica, si uno no incluye fricción (fenómeno que no existe a nivel atómico), son invariantes bajo la transformación  $t \rightarrow -t$ : como el tiempo aparece en una segunda derivada, en la ley de Newton, el signo se cancela. Esto implica que si  $r = r(t)$  es el movimiento de una partícula, entonces  $r = r(-t)$  (el movimiento revertido en el tiempo) también es un movimiento perfectamente posible. Aún así, algo en la Termodinámica nos dice hacia dónde es el futuro en todo proceso.

Estos temas son los que finalmente se formalizaron en la Segunda Ley de la Termodinámica.

## VII. SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

La Primera Ley nos dice que los únicos procesos físicos reales son aquéllos que conservan energía. La Segunda

Ley de la Termodinámica nos dice además que ni siquiera esos procesos son todos posibles: sólo son posibles aquéllos que evolucionen en la dirección correcta. Veamos.

### A. Procesos irreversibles

Primeramente, consideremos la expansión de un gas en un recipiente aislado térmicamente (expansión adiabática), que posee un pistón móvil para controlar la expansión. Como es una expansión adiabática,  $Q = 0$  y entonces el trabajo positivo hecho por el gas,  $W = \int p dV$ , implica una reducción de la energía interna:  $\Delta U = -W$ . Esto a su vez nos dice que la temperatura debe disminuir. Los cálculos fueron hechos en la sección anterior.

A nivel microscópico, esta pérdida de energía interna se debe a que, si el pistón se desplaza cuando las partículas lo empujan, éstas rebotan con menor velocidad que la velocidad incidente.

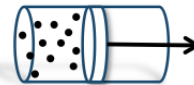


Figura 11: Gas en recipiente aislado térmicamente, con pistón móvil para controlar una expansión adiabática).

Como vimos en la sección de Teoría Cinética de los Gases, si el pistón no se desplaza durante el choque, las partículas no pierden energía (choque elástico). ¿Por qué entonces pierden energía cuando el pistón se desplaza (retrocede)? La explicación es puramente cinemática: si uno se posiciona en un sistema de referencia detenido sobre el pistón, el choque debe verse elástico. Pero si ahora vemos al pistón moviéndose hacia la derecha, eso equivale a estar en un sistema de referencia distinto, que se mueve hacia la izquierda respecto al anterior. En este nuevo sistema (ver Fig. 12), el pistón se ve moverse hacia la derecha, las partículas incidentes, que se mueven hacia la derecha, se ven con velocidad mayor y las que rebotan, que se mueven hacia la izquierda, tienen velocidad menor. En resumen, las partículas pierden energía en el choque con el pistón cuando éste se mueve en expansión.

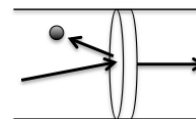


Figura 12: Partícula pierde energía en el rebote cuando el pistón retrocede (expansión del gas)).



Hasta aquí, no hay nada irreversible en el proceso: si uno comprime el pistón, el gas aumentará su energía, igual como perdió cuando el pistón se expandía.

**Caso irreversible:** Hagamos ahora una expansión en el mismo sistema, pero bruscamente, de modo que las partículas del gas no alcancen todas a rebotar como antes (el pistón “se les arranca”). Debido a lo rápido de la expansión, queda un “vacío” en la zona cercana al pistón porque las partículas no alcanzan a llenar el espacio uniformemente. La presión no es uniforme en todo el recipiente, sino que es momentáneamente menor en la zona cercana al pistón. En consecuencia, el trabajo hecho por el gas sobre el pistón en la expansión rápida *es siempre menor* que en el caso lento:

$$W_{rapido} < W_{lento} = \int p dV. \quad (44)$$

En realidad, ningún caso de expansión es lo suficientemente lento como para ser perfectamente reversible, de modo que  $W_{lento}$  es un valor idealizado: el máximo posible para una expansión adiabática.

Hagamos los cálculos: primero llamemos  $V_1$  y  $V_2$  a los volúmenes inicial y final en la expansión, respectivamente, y  $T_1$  y  $T_2$  las correspondientes temperaturas. Sabemos que en la expansión adiabática,  $T_2 < T_1$ .

Es fácil ver que el proceso idealizado de expansión adiabática lenta es reversible: en esta expansión de  $V_1$  a  $V_2$  el trabajo hecho por el gas es:

$$W_{(expansion)} = \int_{V_1}^{V_2} p dV, \text{ con } p = NkT/V, \text{ etc.}$$

y en la compresión de vuelta, de  $V_2$  a  $V_1$ , la expresión del trabajo es igual, pero con los volúmenes inicial y final intercambiados, de modo que

$$W_{(compresion)} = -W_{(expansion)}.$$

Del mismo modo la energía interna y temperatura vuelvan a sus valores iniciales.

En conclusión, el proceso lento es un *proceso reversible*, cuyo trabajo está dado por:

$$W_{rev} = \int p dV. \quad (45)$$

donde  $p$  en cada instante es el valor dado por las condiciones de equilibrio (es decir, el gas continuamente de un estado de equilibrio a otro).

Por otro lado, en la expansión brusca, como vimos, la presión resulta ser menor en cada punto del proceso, resultando en un trabajo menor. Ahora en una compresión brusca, ocurre que habrá un *exceso* de partículas que se acumulan frente al pistón (el pistón arrastra las partículas), por lo que el trabajo hecho por el gas, que ahora

es negativo, en valor absoluto es *mayor* que en el caso reversible. Note que esto significa que el proceso brusco es claramente *irreversible*: cuando se expande de  $V_1$  a  $V_2$ , el trabajo hecho por el gas es *menor* que  $W_{rev}$  y cuando se contrae de vuelta el trabajo es negativo pero en valor absoluto *mayor* que  $W_{rev}$ . En resumen, el trabajo hecho por el gas, signo incluido, en una expansión o compresión entre dos volúmenes dados, siempre es menor que en el caso reversible:

$$W_{irrev}(V_1 \rightarrow V_2) < \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

Analizando ahora la temperatura, mientras en el proceso reversible la temperatura baja de  $T_1$  a  $T_2$  y después sube de vuelta a  $T_1$ , en la expansión irreversible la temperatura no logra bajar tanto (hay menos trabajo hecho por el gas y por lo tanto menos extracción de energía interna), y en la compresión de vuelta sube más de lo ideal (el gas recibe más trabajo y por lo tanto experimenta mayor aumento de energía interna). Así, aunque volvimos al volumen inicial  $V_1$ , no volvimos al estado inicial, sino a uno con temperatura más alta que  $T_1$ . La única forma de volver al estado inicial es *botar calor* (con  $V = V_1$  fijo) para que la temperatura baje hasta  $T_1$ : en un proceso irreversible siempre debemos perder más calor al ambiente que en el caso reversible.

**Segunda Ley de la Termodinámica:** ésta se refiere a la irreversibilidad de los procesos, y a la imposibilidad de no perder calor en una máquina cíclica. Hay muchas formas de enunciar esta ley, desde expresiones esencialmente prácticas a expresiones formales abstractas. Dos enunciados famosos equivalentes son los siguientes:

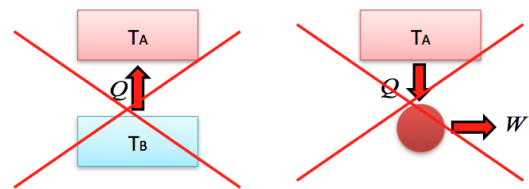


Figura 13: Máquinas que son imposibles debido a la Segunda Ley de la Termodinámica de acuerdo a Clausius (izquierda) y a Lord Kelvin (derecha).

Rudolf Clausius: es imposible que calor pase de partes frías a partes más calientes de un sistema sin hacer trabajo externo sobre dicho sistema.

Lord Kelvin: es imposible obtener trabajo mecánico enfriando una sustancia por debajo del más frío de los objetos circundantes.

La expresión de Lord Kelvin es similar a decir que el calor extraído de una sustancia no puede ser transformado íntegramente en trabajo.

La Fig. (13) esquematiza las máquinas que son imposibles según Clausius y Kelvin.

**EJERCICIO:** Demuestre que la imposibilidad de una de estas máquinas implica la imposibilidad de la otra y viceversa. Es decir, si uno tuviera una de estas máquinas, podría construir la otra, conectándole una máquina real (como de tipo Carnot).

## B. Entropía

La Segunda Ley es una expresión de la irreversibilidad de los procesos: enuncia la imposibilidad de que ciertos procesos ocurran en una dirección, pero sí pueden ocurrir en la dirección opuesta. Por ejemplo, en la formulación de Clausius, sí es posible pasar calor de un cuerpo más caliente a uno más frío sin agentes externos, pero no del frío al caliente. Igual cosa con la formulación de Lord Kelvin, sí es posible transformar puro trabajo en puro calor (cualquier efecto de roce es exactamente eso), pero no al revés.

En la sección anterior presentamos la irreversibilidad, estudiando el trabajo en expansión y compresión de gases. Originalmente habíamos definido el trabajo hecho por el gas con la relación  $W = \int p dV$ , pero luego de nuestro estudio de irreversibilidad, concluimos que en verdad

$$W \leq \int p dV,$$

donde la igualdad es sólo para el caso reversible. Sin embargo, muchos procesos termodinámicos enfatizan la transferencia de calor, más que el trabajo, por lo tanto sería útil tener una expresión similar en términos del calor.

Podemos partir recurriendo a la Primera Ley:

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

Esto es válido igualmente para procesos reversibles e irreversibles. La única diferencia es agregar un sufijo *irrev* al trabajo, y por ende al calor:

$$Q_{irrev} = \Delta U + W_{irrev}.$$

El punto es que tenemos una relación (desigualdad)  $W_{irrev} < W_{rev}$  y además una expresión explícita para  $W_{rev}$  en términos de una integral sobre variables de estado,  $W_{rev} = \int p dV$ . En cambio para el calor, usando la Primera Ley podemos enunciar la desigualdad  $Q_{irrev} < Q_{rev}$ , pero no tenemos una expresión explícita

para  $Q_{rev}$  en términos de variables de estado. Veamos si podemos encontrar una.

Consideremos el calor en un proceso reversible infinitesimal:

$$\delta Q = dU + p dV.$$

Ya sabemos que la integración de esto requiere de conocer la trayectoria del proceso –la función  $p = p(V)$ . Usando  $p = NkT/V$  y  $dU = Nc_V dT$ , lo anterior queda:

$$\delta Q = Nc_V dT + NkT \frac{dV}{V}.$$

Note algo curioso: si bien  $\delta Q$  no se puede integrar sin conocer la trayectoria, cuando dividimos todo por  $T$ , sí se puede: hemos encontrado la diferencial exacta de una cantidad que debe ser una variable de estado:

$$\begin{aligned} \int \frac{\delta Q}{T} &= \int_i^f Nc_V \frac{dT}{T} + Nk \frac{dV}{V} \\ &= Nc_V \ln(T_f/T_i) + Nk \ln(V_f/V_i). \end{aligned}$$

Llamemos  $\delta Q/T \equiv dS$ . Entonces esta cantidad  $S$ , en el gas ideal, es una variable de estado, relacionada con  $T$  y  $V$  de la forma:

$$S = Nc_V \ln T + Nk \ln V + S_0,$$

donde  $S_0$  es una constante independiente de las variables de estado. A esta cantidad  $S$  se le denomina *entropía*, y esencialmente es la variable de estado que nos permite escribir el calor de un proceso reversible como una integral de las variables de estado del sistema:

$$Q_{rev} = \int T dS,$$

que es análoga a la expresión para el trabajo reversible, Ec. (45). Así, nuestra expresión de irreversibilidad en términos de calor es:

$$Q_{irrev} < \int T dS, \quad \text{o bien: } \int \frac{\delta Q}{T} \leq \Delta S.$$

Note, sin embargo, que la entropía tiene una importancia profunda. Si el proceso es adiabático, o si el sistema está aislado,  $Q = 0$ . Por lo tanto, la irreversibilidad nos dice que en un sistema aislado,  $\Delta S > 0$ : la entropía de un sistema aislado siempre aumenta.

Note que nuestro sistema podría ser todo el Universo (si pensamos que éste es finito –y naturalmente es aislado, porque no hay nada afuera de éste): la entropía en el Universo siempre aumenta. Otra conclusión profunda es que la dirección en la que avanza el tiempo es la dirección en la que aumenta la entropía de sistemas aislados.

**EJERCICIO:** Considere un gas ideal en un recipiente aislado. Suponga que el recipiente se expande al doble de su volumen instantáneamente (expansión libre o infinitamente brusca). Cuál es el calor que ingresa al gas? Cuál es el trabajo que hace el gas? Cuánto es el cambio de temperatura? Cuánto es el cambio de entropía?

- 
- [1] Lea sobre Claude Shannon (1916-2001), matemático e ingeniero electrónico (por cierto!), su Teoría de la Información y su concepto de Entropía.
  - [2] Lea sobre James Prescott Joule, físico y cervecero (así es!) y sus experimentos para encontrar el “equivalente mecánico del calor”.
  - [3] La demostración más rigurosa de la conexión entre Temperatura y Energía aparece en la descripción estadística del mundo microscópico, llamada *Mecánica Estadística*, que es la explicación de la Termodinámica a nivel de las leyes físicas más fundamentales. En este curso no se estudiará Mecánica Estadística, salvo en ejemplos muy especiales.
  - [4] Lea sobre el eminente matemático y físico francés Jean Baptiste Joseph Fourier (1768-1830), conocido por sus trabajos pioneros en las series de funciones armónicas, hoy llamadas *series de Fourier* y sus aplicaciones a problemas de Transporte de Calor, de Oscilaciones y de Ondas. Fourier vivió el período de la Revolución Francesa y posteriormente fue cercano a Napoleón, especialmente en sus incursiones en Egipto. Posiblemente fue además quien descubrió el *efecto invernadero*. Fourier fue compatriota contemporáneo (aunque casi 20 años menor) del físico-matemático Pierre-Simon de Laplace (1749-1827), considerado uno de los más grandes científicos de todos los tiempos, al nivel de Isaac Newton.
  - [5] Lea sobre Pierre-Simon de Laplace (1749-1827), físico-matemático y astrónomo francés, uno de los científicos más grandes de todos los tiempos y el más talentoso de su época. En la Academia Militar fue profesor de Napoleón. Desarrolló poderosos métodos matemáticos para formular y resolver problemas de física, como la *transformada de Laplace* y la *ecuación de Laplace*. Resolvió las trayectorias de movimiento de cuerpos estelares basadas en las leyes de Newton y escribió el tratado más importante de astronomía de su época. También fue el primero en concebir que el Sistema Solar pudo formarse a partir del colapso de polvo estelar, y que la gravedad podría causar la existencia de “agujeros negros”.
  - [6] Paul Dawkins, profesor de matemática, Lamar U., Texas, USA (<http://tutorial.math.lamar.edu/Classes/DE/SolvingHeatEquation.aspx>).
  - [7] El Número de Avogadro se llama así en honor a Amedeo Avogadro (1776-1856), quien enunció lo que hoy se llama la Ley de Avogadro: un volumen dado de cualquier gas, a una presión y temperatura dadas, contiene el mismo número de moléculas, independientemente del tipo de gas. Avogadro, sin embargo, no determinó el número que lleva su nombre; eso lo hizo por primera vez Johann Josef Loschmidt en 1865, y posteriormente Jean Perrin, por cuyo trabajo ganó el premio Nobel de Física en 1926.
  - [8] Lea sobre Sadi Carnot (1796-1832), uno de los genios más notables de su época. Su única obra que sobrevivió es *Reflexiones sobre la Fuerza motriz del Fuego*. Carnot falleció a los 36 años en una epidemia de cólera. El trabajo de Carnot fue la base para la posterior formalización de la Termodinámica.