

Termodinámica

Javier Junquera



Bibliografía

Física, Volumen 1, 3° edición

Raymod A. Serway y John W. Jewett, Jr.

Ed. Thomson

ISBN: 84-9732-168-5

Capítulo 16, 17

Física, Volumen 1, 6° edición

Raymod A. Serway y John W. Jewett, Jr.

Capítulo 19, 20

Física para la Ciencia y la Tecnología, Volumen 1, 6° edición

Paul A. Tipler y Gene Mosca

Ed. Reverté

ISBN: 978-84-291-4429-1

Capítulo 17

Termodinámica

La termodinámica estudia todas las transformaciones físicas y químicas de la materia en todos sus estados: sólido, líquido, gaseoso y plasma

Está relacionada con las variaciones en la temperatura y los cambios de estado que se producen como consecuencia de la transferencia de energía entre un sistema y su entorno

Temperatura: nociones intuitivas y cualitativas

Asociamos el concepto de temperatura con cómo de “calientes” o “fríos” están los objetos cuando los tocamos

Nuestro sentido del tacto nos proporciona una indicación cualitativa de la temperatura...

... aunque poco fiable. La piel es sensible al ritmo de transferencia de energía (potencia) mas que a la temperatura del objeto.

Necesitamos un método fiable y reproducible que defina lo relativamente “fríos” o “calientes” que están los objetos y que esté relacionado exclusivamente con la temperatura del objeto

Temperatura: concepto de contacto térmico y equilibrio térmico

Al poner en contacto dos objetos con temperaturas iniciales diferentes acaban alcanzando una temperatura intermedia común

Supongamos dos objetos colocados en un recipiente de material aislante, de manera que formen un sistema aislado

Si los objetos están a temperatura diferente, intercambiarán energía entre sí (por ejemplo en forma de calor o de radiación electromagnética)

Dos objetos que pueden intercambiar energía entre sí debido a la diferencia de temperatura de este modo se dicen que están en contacto térmico

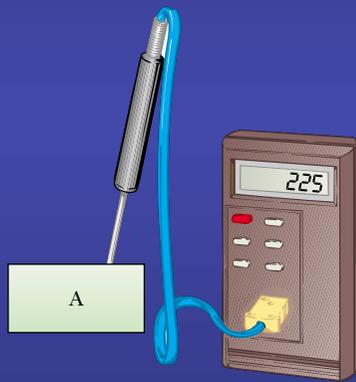
En algún momento, la temperatura de los dos objetos será la misma (uno se calentará y el otro se enfriará)

El equilibrio térmico es la situación en la que los dos objetos en contacto térmico dejan de intercambiar energía

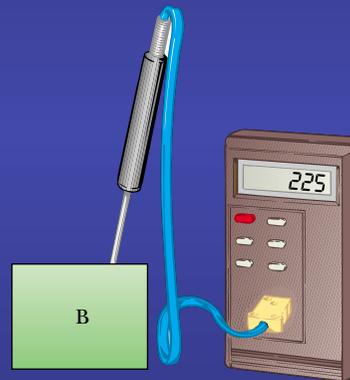
Temperatura: definición

Consideremos dos objetos A y B que no están en contacto térmico, y un tercer objeto C que será nuestro termómetro (un instrumento calibrado para medir la temperatura de un objeto)

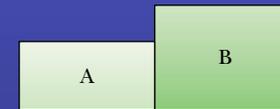
Queremos determinar si A y B estarían en equilibrio térmico si se pusieran en contacto térmico



En primer lugar ponemos el termómetro en contacto térmico con A y anotamos el valor medido



Luego, ponemos el termómetro en contacto térmico con B y anotamos el valor medido



Si las dos lecturas proporcionadas por el termómetro son iguales, entonces A y B se encuentran en equilibrio térmico. Si A y B se ponen en contacto térmico, no habrá transferencia de energía neta entre ellos

Ley cero de la termodinámica

Si dos objetos A y B, considerados por separado, están en equilibrio térmico con un tercer objeto C, entonces A y B estarán en equilibrio térmico entre sí

La importancia de este principio es que nos permite definir el concepto de temperatura

Podemos definir la temperatura como la propiedad que determina si un objeto está en equilibrio térmico con otros objetos

Dos objetos están en equilibrio térmico si están a la misma temperatura

Termómetros

Los termómetros son instrumentos utilizados para medir la temperatura de un objeto o de un sistema con el cuál se encuentran en equilibrio térmico

Todos los termómetros hacen uso de alguna propiedad física (**propiedad termométrica**) que refleja una variación con la temperatura, la cual puede ser calibrada para medir la temperatura

El volumen de un líquido

La longitud de un sólido

La presión de un gas a volumen constante

El volumen de un gas a presión constante

La resistencia eléctrica de un conductor

El color de un objeto caliente

Termómetros que utilizan el volumen de un líquido

Los termómetros de uso común contienen un líquido que se expande en un tubo capilar de vidrio al aumentar su temperatura.

En este caso, la propiedad física que varía es el volumen del líquido.

Si la sección transversal del tubo capilar es constante, la variación del volumen del líquido es lineal con respecto a su longitud a lo largo del tubo. Podemos establecer que la temperatura está relacionada con la longitud de la columna del líquido

El termómetro se puede calibrar poniéndolo en contacto térmico con entornos en los que la temperatura permanezca constante y marcando la parte superior de la columna sobre el termómetro.

Una vez que hemos marcado nuestro termómetro los extremos de la columna de líquido para los entornos de referencia elegidos, necesitamos una escala numerada asociada a las diferentes temperaturas

Escala Celsius

Cero grados Celsius (0°C)

Mezcla hielo-agua en equilibrio térmico
a presión atmosférica
(punto de fusión o congelación del agua)

Cien grados Celsius (100°C)

Mezcla agua-vapor de agua en equilibrio
térmico a presión atmosférica
(punto de vaporización o ebullición del agua)

Termómetros que utilizan el volumen de un líquido

Estos termómetros suelen dar problemas cuando se necesitan medidas muy precisas

Un termómetro de mercurio y un termómetro de alcohol calibrados en los puntos de fusión y evaporación del agua solo coinciden en los puntos de calibración

Esto se debe a las distintas propiedades de expansión térmica del mercurio y del alcohol.

Las diferencias son especialmente significativas cuando las temperaturas medidas están lejos de los puntos de calibración.

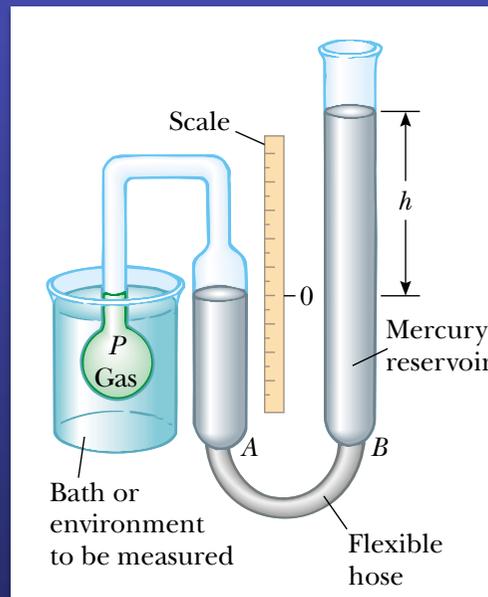
Termómetros de gas a volumen constante

Las medidas proporcionadas por estos termómetros concuerdan muy bien incluso lejos de los puntos de calibración

En un **termómetro de gas a volumen constante** se mantiene constante el volumen del gas y su **presión** se utiliza como **propiedad termométrica**

La lectura es prácticamente independiente de la sustancia utilizada en el termómetro

El bulbo de gas se pone en contacto térmico con una mezcla de hielo-agua en equilibrio térmico a presión atmosférica



Metemos o sacamos mercurio de la reserva de manera que el **volumen de gas confinado sea siempre el mismo**

(que la columna en A permanezca en el punto de la escala marcado por el cero)

La altura h (diferencia entre los niveles de la reserva y de la columna A) indica la presión en el bulbo a 0°C)

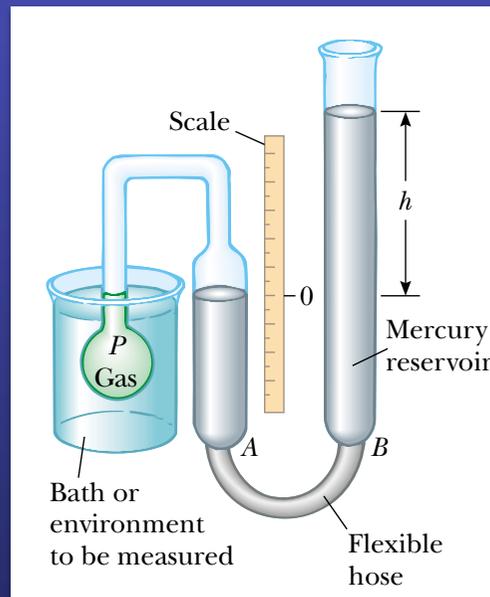
Termómetros de gas a volumen constante

Las medidas proporcionadas por estos termómetros concuerdan muy bien incluso lejos de los puntos de calibración

En un **termómetro de gas a volumen constante** se mantiene constante el volumen del gas y su **presión** se utiliza como **propiedad termométrica**

La lectura es prácticamente independiente de la sustancia utilizada en el termómetro

El bulbo de gas se pone en contacto térmico con una mezcla de agua-vapor de agua en equilibrio térmico a presión atmosférica



Metemos o sacamos mercurio de la reserva de manera que el **volumen de gas confinado sea siempre el mismo**

(que la columna en A permanezca en el punto de la escala marcado por el cero)

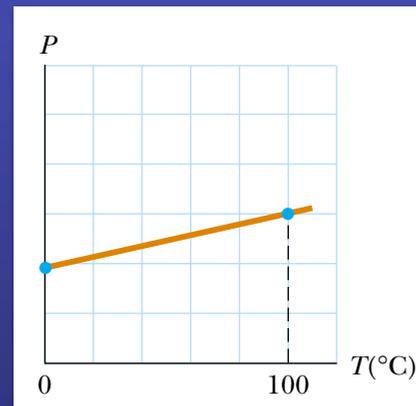
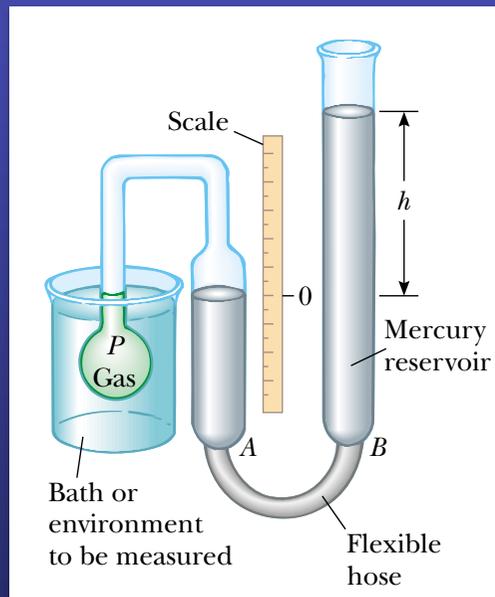
La altura h (diferencia entre los niveles de la reserva y de la columna A) indica la presión en el bulbo a 100°C

Termómetros de gas a volumen constante

Las medidas proporcionadas por estos termómetros concuerdan muy bien incluso lejos de los puntos de calibración

En un **termómetro de gas a volumen constante** se mantiene constante el volumen del gas y su **presión** se utiliza como **propiedad termométrica**

La lectura es prácticamente independiente de la sustancia utilizada en el termómetro



Se representan en una gráfica los valores de presión y temperatura

La línea que conecta los dos puntos sirve de curva de calibración para temperaturas desconocidas (experimentalmente se ha demostrado que una relación lineal entre presión y temperatura es una buena aproximación)

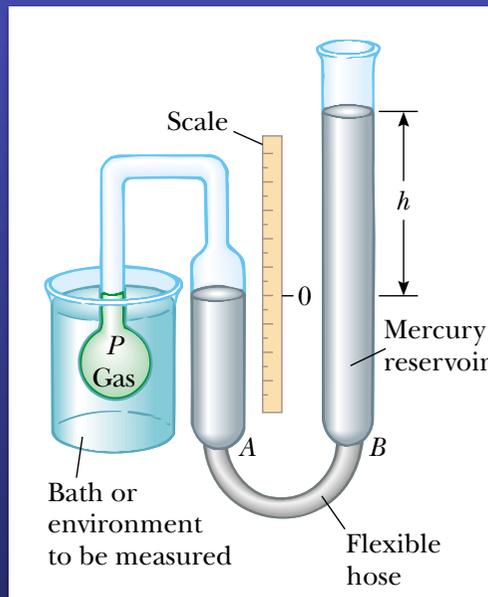
Termómetros de gas a volumen constante

Las medidas proporcionadas por estos termómetros concuerdan muy bien incluso lejos de los puntos de calibración

En un **termómetro de gas a volumen constante** se mantiene constante el volumen del gas y su **presión** se utiliza como **propiedad termométrica**

La lectura es prácticamente independiente de la sustancia utilizada en el termómetro

El bulbo de gas se pone en contacto térmico con una sustancia de temperatura desconocida



Metemos o sacamos mercurio de la reserva de manera que el **volumen de gas confinado sea siempre el mismo**

(que la columna en A permanezca en el punto de la escala marcado por el cero)

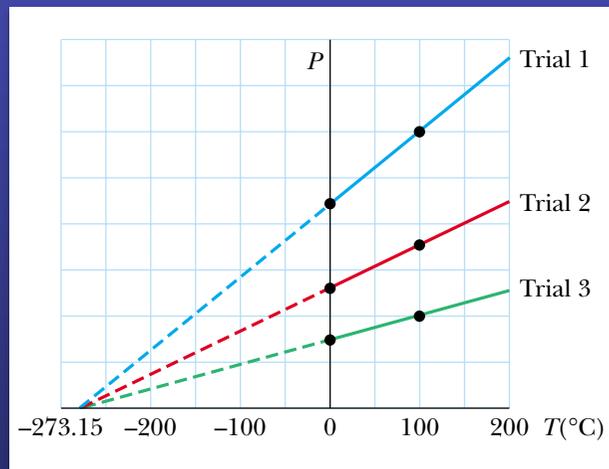
La altura h (diferencia entre los niveles de la reserva y de la columna A) indica la presión del gas, y conocida la presión conocemos la temperatura)

Termómetros de gas a volumen constante

Las medidas proporcionadas por estos termómetros concuerdan muy bien incluso lejos de los puntos de calibración

En un **termómetro de gas a volumen constante** se mantiene constante el volumen del gas y su **presión** se utiliza como **propiedad termométrica**

También se pueden utilizar medidas de temperatura utilizando presiones iniciales diferentes a 0°C

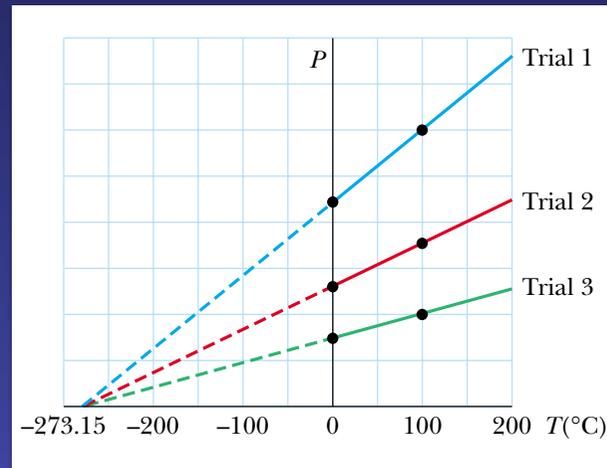


Si la presión inicial es baja obtendremos una curva diferente como curva de calibración para cada presión inicial

Si las curvas se alargan hasta la zona de temperatura negativas...

En todos los casos, independientemente del tipo de gas utilizado o del valor de la presión inicial, la presión es cero cuando la temperatura es de $-273,15^\circ\text{C}$

El cero absoluto de temperaturas



En todos los casos, independientemente del tipo de gas utilizado o del valor de la presión inicial, la presión es cero cuando la temperatura es de $-273,15\text{ °C}$

Dado que la presión más baja posible es $P = 0$ (vacío perfecto) esta temperatura debe representar un límite inferior para los procesos físicos.

Definimos esta temperatura como el cero absoluto de temperaturas

Escala Kelvin de temperaturas

En la escala Kelvin de Temperaturas se define el cero absoluto de temperaturas como punto cero (0 K)

El valor de un grado en la escala Kelvin se ha elegido para que sea igual al valor de un grado en la escala Celsius

$$T_C = T - 273,15$$

Temperatura expresada
en escala Celsius

Temperatura expresada
en escala Kelvin
(también denominada
absoluta)

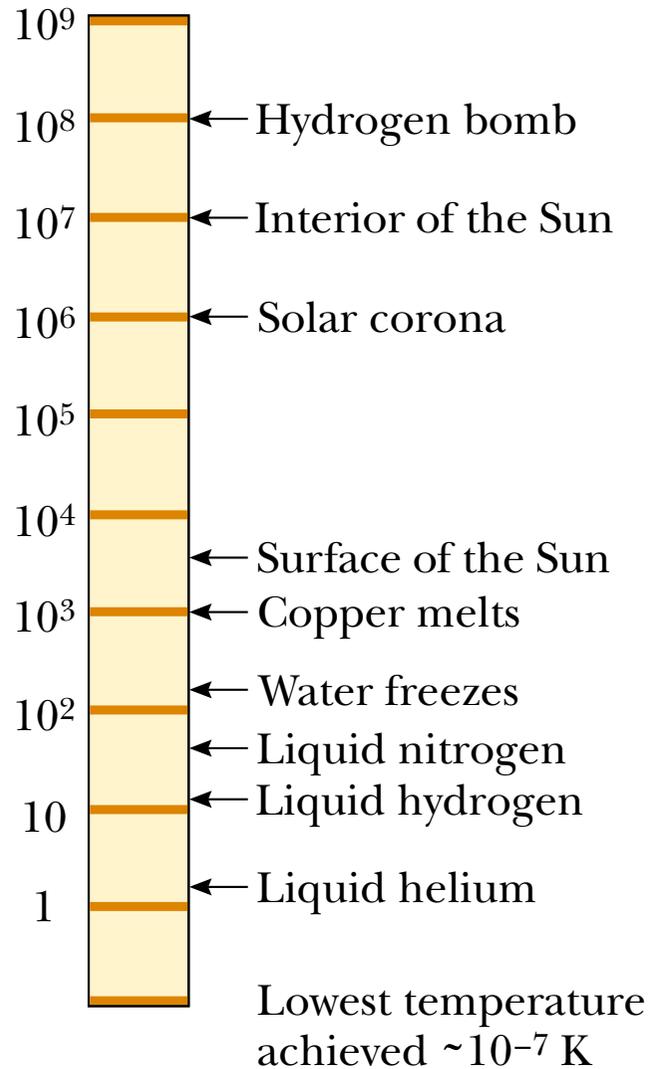
La única diferencia entre estas dos escalas es un desplazamiento del cero de la escala

El cero en la escala Celsius depende de una sustancia particular (agua) en un planeta particular (Tierra)

El cero en la escala absoluta es universal

Escala Kelvin de temperaturas

Temperature (K)



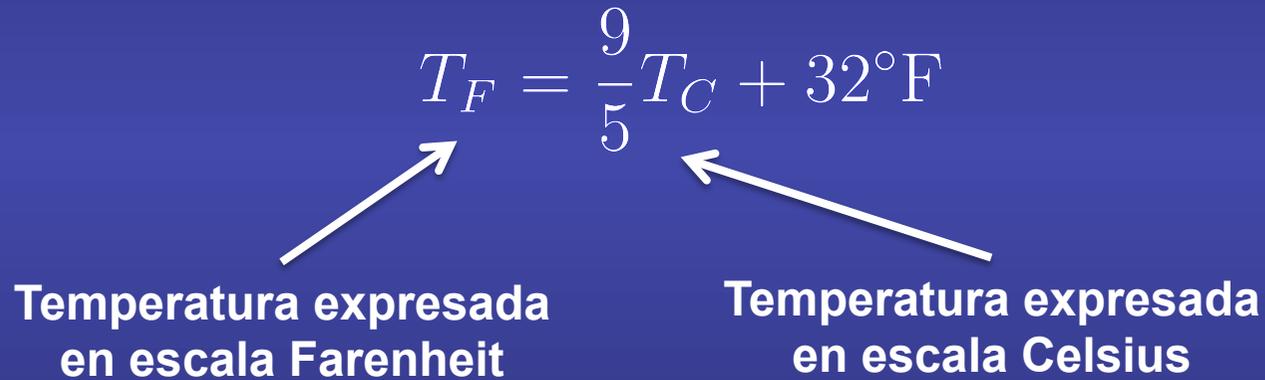
Escala Farenheit de temperaturas

En la escala Farenheit:

- punto de fusión del hielo: 32 °F
- punto de ebullición del agua: 212 °F

$$T_F = \frac{9}{5}T_C + 32^\circ\text{F}$$

Temperatura expresada
en escala Farenheit



Temperatura expresada
en escala Celsius

Diferentes escalas de temperatura

De las tres escalas de temperatura discutidas, solo la escala Kelvin está basada en un valor cero de la temperatura real

Las escalas Celsius y Farenheit están basadas en un cero de temperaturas arbitrario

Si en una ecuación encontramos un valor de la temperatura T o un cociente de temperaturas,
debemos convertir todas las temperaturas a Kelvin

Si la ecuación contiene una diferencia en temperaturas ΔT podemos utilizar tanto la escala Celsius como la escala Kelvin

Dilatación térmica de sólidos y líquidos

En la mayoría de las sustancias, cuando la temperatura aumenta, el volumen aumenta.

A este fenómeno se le conoce como dilatación térmica

Aplicaciones: necesidad de incluir juntas de expansión térmica en edificios, vías de ferrocarril, etc.



Dilatación térmica de sólidos y líquidos: coeficiente de dilatación lineal

Si la dilatación térmica de un objeto es suficientemente pequeña comparada con las dimensiones iniciales del objeto y si la variación de temperaturas es suficientemente pequeña, entonces podemos aplicar la siguiente aproximación:
El cambio que se produce en cualquiera de sus dimensiones es directamente proporcional a la primera potencia en la variación de la temperatura

$$L_f - L_i = \alpha L_i (T_f - T_i)$$

Longitud final

Longitud inicial a lo largo de cualquier dimensión

Coeficiente medio de dilatación lineal para un material dado (Unidades de °C⁻¹)

Temperatura final

Temperatura inicial

$$\Delta L = \alpha L_i \Delta T$$

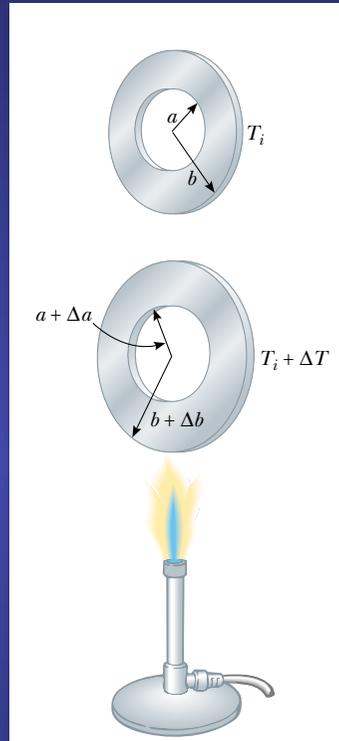
Dilatación térmica de sólidos y líquidos: coeficiente de dilatación lineal

TABLA 16.1 Coeficientes de dilatación para algunos materiales a temperatura ambiente

Material	Coeficiente de dilatación lineal α ($^{\circ}\text{C}$) ⁻¹	Material	Coeficiente de dilatación volumétrica β ($^{\circ}\text{C}$) ⁻¹
Aluminio	24×10^{-6}	Alcohol, etilo	$1,12 \times 10^{-4}$
Latón y bronce	19×10^{-6}	Benceno	$1,24 \times 10^{-4}$
Cobre	17×10^{-6}	Acetona	$1,5 \times 10^{-4}$
Vidrio (ordinario)	9×10^{-6}	Glicerina	$4,85 \times 10^{-4}$
Vidrio (pyrex)	$3,2 \times 10^{-6}$	Mercurio	$1,82 \times 10^{-4}$
Plomo	29×10^{-6}	Trementina	$9,0 \times 10^{-4}$
Acero	11×10^{-6}	Gasolina	$9,6 \times 10^{-4}$
Invar (aleación de Fe-Ni)	$0,9 \times 10^{-6}$	Aire a 0 $^{\circ}\text{C}$	$3,67 \times 10^{-3}$
Hormigón	12×10^{-6}	Helio a 0 $^{\circ}\text{C}$	$3,665 \times 10^{-3}$

Para la mayoría de las sustancias es positivo, aunque no siempre es así (por ejemplo, la calcita CaCO_3 se dilata en una dimensión y se contrae según otra cuando la temperatura aumenta)

Dilatación térmica de sólidos y líquidos: analogía con la ampliación de una fotografía



Cuando una sustancia se calienta, por ejemplo una arandela, todas las dimensiones del mismo aumentan (también el radio interior de la arandela)

Un agujero de una pieza de un determinado material se dilata de la misma forma que lo haría una pieza sólida de ese mismo material y que tuviera la misma forma que el agujero

Dado que las dimensiones lineales de los objetos varían con la temperatura, el volumen y el área superficial también varían

Dilatación térmica de sólidos y líquidos: coeficiente medio de dilatación volumétrica

Sea un cubo cuyo lado tiene una longitud inicial L_i y, por lo tanto, un volumen inicial $V_i = L_i^3$

Cuando la temperatura aumenta, la longitud de cada lado aumenta

$$L_f = L_i + \alpha L_i \Delta T$$

El nuevo volumen $V_f = L_f^3$ es

$$\begin{aligned} L_f^3 &= (L_i + \alpha L_i \Delta T)^3 \\ &= L_i^3 + 3\alpha L_i^3 \Delta T + 3\alpha^2 L_i^3 (\Delta T)^2 + \alpha^3 L_i^3 (\Delta T)^3 \end{aligned}$$

Como $\alpha \Delta T \ll 1$ podemos despreciar los dos últimos sumandos

$$V_f = L_f^3 = L_i^3 + 3\alpha L_i^3 \Delta T = V_i + 3\alpha V_i \Delta T$$

$$\Delta V = V_f - V_i = \beta V_i \Delta T$$

$\beta = 3\alpha$ es el coeficiente medio de dilatación volumétrica

Fórmula válida independientemente de la forma con tal de que α sea la misma en todas direcciones

Dilatación térmica de sólidos y líquidos: coeficiente medio de dilatación superficial

De forma análoga se puede demostrar que el incremento del área de un objeto debido a la temperatura viene dado por

$$\Delta A = \gamma A_i \Delta T$$

$\gamma = 2\alpha$ es el coeficiente medio de dilatación superficial

Descripción macroscópica de un gas ideal

En un gas las fuerzas interatómicas son muy débiles
(incluso pueden considerarse como inexistentes en una buena aproximación)

En un gas, no hay una separación de equilibrio para los átomos, y por lo tanto,
no podemos definir el “volumen” a una temperatura dada

Como consecuencia, no podemos utilizar las expresiones anteriores, puesto
que no podemos definir el volumen en el comienzo del proceso

Si introducimos un gas en un recipiente, este se expande de manera uniforme
hasta ocupar todo el recipiente

Por lo tanto, el gas no tiene ni un volumen ni una presión fijas:

- volumen: el del recipiente que lo contiene
- presión: depende del tamaño del recipiente

**Objetivo: estudiar las propiedades de un gas a presión P y temperatura T ,
confinado en un recipiente de volumen V
(ecuación de estado)**

Descripción macroscópica de un gas ideal: definición de gas ideal

Modelo de gas ideal:

Un gas ideal es un conjunto de átomos o moléculas que se mueven aleatoriamente, sin ejercer fuerzas entre sí y que ocupan una parte despreciable del volumen del recipiente que los contiene

Aproximación muy buena en el caso de considerar gases con baja densidad

Experimentalmente, la ecuación de estado de un gas a una presión baja (en la cual la aproximación de gas ideal funciona bien), es relativamente sencilla

Descripción macroscópica de un gas ideal: definición de mol

Podemos expresar la cantidad de gas que hay en un volumen determinado en función del número de moles

Un mol de una sustancia es la cantidad de sustancia que contiene un número de Avogadro de partículas constituyentes

$$N_A = 6.022 \times 10^{23}$$

El número de moles de una sustancia n está relacionado con su masa m a través de la expresión

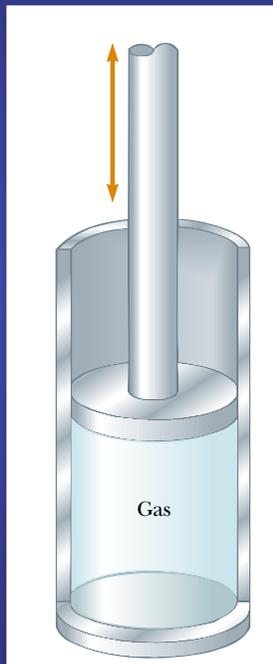
$$n = \frac{m}{M}$$

donde M es la masa molar de la sustancia.

La masa molar de cada elemento químico es la masa atómica, expresada en gramos/mol

Descripción macroscópica de un gas ideal: ecuación de estado de un gas ideal

Supongamos un gas ideal confinado en un recipiente cilíndrico cuyo volumen puede variarse por medio de un émbolo móvil



Información experimental:

Ley de Boyle: cuando el gas se mantiene a temperatura constante, la presión es inversamente proporcional al volumen

Ley de Charles y Gay-Lussac: cuando el gas se mantiene a presión constante, el volumen es directamente proporcional a la temperatura

Estas dos leyes se resumen en la **ecuación de estado de un gas ideal**

$$PV = nRT$$

Descripción macroscópica de un gas ideal: ecuación de estado de un gas ideal

Ecuación de estado de un gas ideal

$$PV = nRT$$

Número de moles

Temperatura absoluta (K)

Constante universal de los gases

$$R = 8.315 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (\text{SI})$$

$$R = 0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K}$$

El volumen que ocupa un mol de cualquier gas (supuesto ideal) a presión atmosférica y a una temperatura de 0 °C (273 K) es de 22.4 L

Descripción macroscópica de un gas ideal: ecuación de estado de un gas ideal

Ecuación de estado de un gas ideal

$$PV = nRT$$

Podemos expresar la ley en función del número total de moléculas N

$$PV = nRT = \frac{N}{N_A} RT$$

$$PV = Nk_B T$$

donde k_B es la constante de Boltzmann

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

Concepto de energía interna

La energía interna es la energía asociada a los componentes microscópicos de un sistema (átomos y moléculas) cuando se observan desde un sistema de referencia que está en reposo con respecto al sistema. Incluye las energías cinéticas y potencial asociada a los movimientos aleatorios de traslación, de rotación, y vibración de los átomos o moléculas que forman el sistema, así como la energía potencial intermolecular

Concepto de calor

El calor es un mecanismo por el que la energía se transfiere entre un sistema y su entorno como consecuencia de una diferencia de temperatura entre ellos. También es la cantidad de energía Q transferida a través de ese mecanismo

No tiene sentido utilizar el término calor a menos que haya habido una transferencia de energía como consecuencia de una diferencia de temperatura

Unidades de calor

El calor es es una medida de transferencia de energía y, por lo tanto, su unidad en el SI debería de ser el Julio

Sin embargo, antes de que los científicos descubrieran la relación entre los procesos mecánicos y termodinámicos, el calor se definía en función de las variaciones de temperatura que se producían en un objeto

El caloría (cal) es el calor necesario para elevar la temperatura de un gramo de agua de 14.5 °C a 15.5 °C

$$1 \text{ cal} \equiv 4.186 \text{ J}$$

Esta definición de caloría (que no hace referencia alguna al agua, sino a una equivalencia entre caloría y Julio, se la conoce como **equivalente mecánico del calor**

Definición de calor específico

La cantidad de energía necesaria para elevar un grado la temperatura de un kilogramo de una sustancia cualquiera depende de la sustancia en cuestión

Supongamos que se transfiere una cantidad de energía Q a una masa m de una determinada sustancia, cambiando como consecuencia su temperatura en ΔT

El calor específico c de la sustancia se define como

$$c \equiv \frac{Q}{m\Delta T}$$

Las unidades del calor específico son en el SI (J/kg•°C)

Podemos expresar la cantidad de energía transferida Q entre un sistema de masa m y su entorno en función de la variación de temperatura resultante ΔT

$$Q = mc\Delta T$$

Definición de calor específico: criterio de signos

Cuando la temperatura aumenta, Q y ΔT se consideran positivos,
lo que corresponde a una energía que entra en el sistema

Cuando la temperatura disminuye, Q y ΔT se consideran negativos,
lo que corresponde a una energía que sale del sistema

Valores de calor específico para diferentes sustancias

TABLA 17.1 Calores específicos de algunas sustancias a 25 °C y presión atmosférica

Sustancia	Calor específico, c	
	J/kg · °C	cal/g · °C
Elementos sólidos		
Aluminio	900	0,215
Berilio	1830	0,436
Cadmio	230	0,055
Cobre	387	0,0924
Germanio	322	0,077
Oro	129	0,0308
Hierro	448	0,107
Plomo	128	0,0305
Silicio	703	0,168
Plata	234	0,056
Otros sólidos		
Latón	380	0,092
Madera	1700	0,41
Vidrio	837	0,200
Hielo (– 5,0°C)	2090	0,50
Mármol	860	0,21
Líquidos		
Alcohol (etílico)	2400	0,58
Mercurio	140	0,033
Agua (15,0°C)	4186	1,00

Experimentalmente, los valores de calor específico medidos dependen de las condiciones del experimento.

En general, las medidas hechas en condiciones de presión constante son diferentes a las medidas realizadas en condiciones de volumen constante.

En sólidos y líquidos, las diferencias suelen ser menores a unos pocos por-ciento

Como medir el calor específico: calorimetría

Técnica para medir el calor específico de un líquido o un sólido:

1. Aumentar la temperatura de la sustancia hasta un determinado valor
2. Introducir la sustancia en un recipiente que contenga agua de masa conocida y a una temperatura conocida
3. Medir la temperatura de la combinación cuando se alcanza el equilibrio

Si se supone que el recipiente está bien aislado (de manera que no pierda energía en forma de calor ni por ningún otro medio), podemos utilizar el modelo de sistema aislado. A este recipiente se denomina **calorímetro**

Principio de conservación de la energía para este sistema aislado: la energía en forma de calor que transfiere la sustancia más caliente (de calor específico desconocido) es igual a la energía que absorbe el agua

$$Q_{\text{frio}} = -Q_{\text{caliente}}$$

Como medir el calor específico: calorimetría

Técnica para medir el calor específico de un líquido o un sólido:

Principio de conservación de la energía para este sistema aislado:
la energía en forma de calor que transfiere la sustancia más caliente (de calor específico desconocido) es igual a la energía que absorbe el agua

$$Q_{\text{frio}} = -Q_{\text{caliente}}$$

Sustancia cuyo calor específico desconocemos

Agua

c_x Calor específico

c_a Calor específico

m_x Masa

m_a Masa

T_x Temperatura inicial

T_a Temperatura inicial

T Temperatura final de equilibrio después de haber combinado sustancia y agua

$$m_a c_a (T - T_a) = -m_x c_x (T - T_x)$$

Como medir el calor específico: calorimetría

Técnica para medir el calor específico de un líquido o un sólido:

$$m_a c_a (T - T_a) = -m_x c_x (T - T_x)$$

$$c_x = \frac{m_a c_a (T - T_a)}{m_x (T_x - T)}$$

Sustituyendo los valores conocidos en la parte derecha de la ecuación, podemos calcular el calor específico de la sustancia

(En este proceso suponemos que la masa de agua es grande, y podemos utilizar un modelo simplificado en el que ignoramos la energía transferida al recipiente)

Calor latente y cambios de fase

Las sustancias sufren normalmente una variación de temperatura cuando se transfiere energía entre la sustancia y el entorno

Sin embargo, hay situaciones en las cuales la transferencia de energía no provoca una variación en la temperatura

Esto puede ocurrir cuando las características físicas de la sustancia cambian entre un posible estado y otro (es decir, cuando sufren un **cambio de fase**)

Cambios de fase comunes:

- Fusión: de sólido a líquido
- Vaporización: de líquido a gas
- Cambios de estructura cristalina dentro de un sólido

Todos estos cambios implican un cambio en la energía interna, pero no una variación de temperatura

La energía que se transmite a la sustancia durante la fusión o la vaporización se traduce en un aumento de la energía potencial intermolecular a medida que se rompen enlaces, más que en un movimiento aleatorio de las partículas

Calor latente y cambios de fase

Sustancias diferentes responden de manera diferente a la adición o sustracción de energía, debido a que su composición molecular interna es diferente

Además, la cantidad de energía transferida durante un cambio de fase depende de la cantidad de sustancia involucrada

Si se requiere una cantidad Q de energía transferida para producir un cambio de fase en una masa m de sustancia, la relación

$$L \equiv \frac{Q}{m}$$

Caracteriza una importante propiedad térmica de la sustancia: **el calor latente**

El valor de L para una sustancia depende de la naturaleza del cambio de fase, así como de las propiedades de la sustancia

Calor latente y cambios de fase

A partir de la definición de calor latente, y de nuevo tomando el calor como nuestro mecanismo de transferencia de energía, podemos decir que la transferencia de energía necesaria para que se produzca un cambio de fase en una masa m de sustancia es

$$Q = \pm mL$$

El signo de la ecuación anterior debe escogerse de acuerdo con la dirección en la que fluya la energía:

- positiva: si se está introduciendo energía en el sistema (por ejemplo, en la fusión de un bloque de hielo para convertirse en agua)
- negativa: si se está extrayendo energía del sistema (por ejemplo, en la congelación de agua líquida para convertirse en hielo)

Calor latente de fusión y calor latente de vaporización

El **calor latente de fusión** L_f es el término que se utiliza cuando el cambio de fase en cuestión se refiere a una fusión o a una solidificación (es decir, **una transición de fase de líquido a sólido**)

Es la energía necesaria para romper todos los enlaces intermoleculares de un kilogramo de una sustancia, de forma que pueda pasar de fase sólida a líquida

El **calor latente de vaporización** L_v es el término que se utiliza cuando el cambio de fase en cuestión se refiere a una vaporización o condensación (es decir, **una transición de fase de líquido a gas**)

Es la energía que hay que suministrar a un kilogramo de una sustancia en fase líquida para romper todos los enlaces del líquido de modo que se convierta en gas

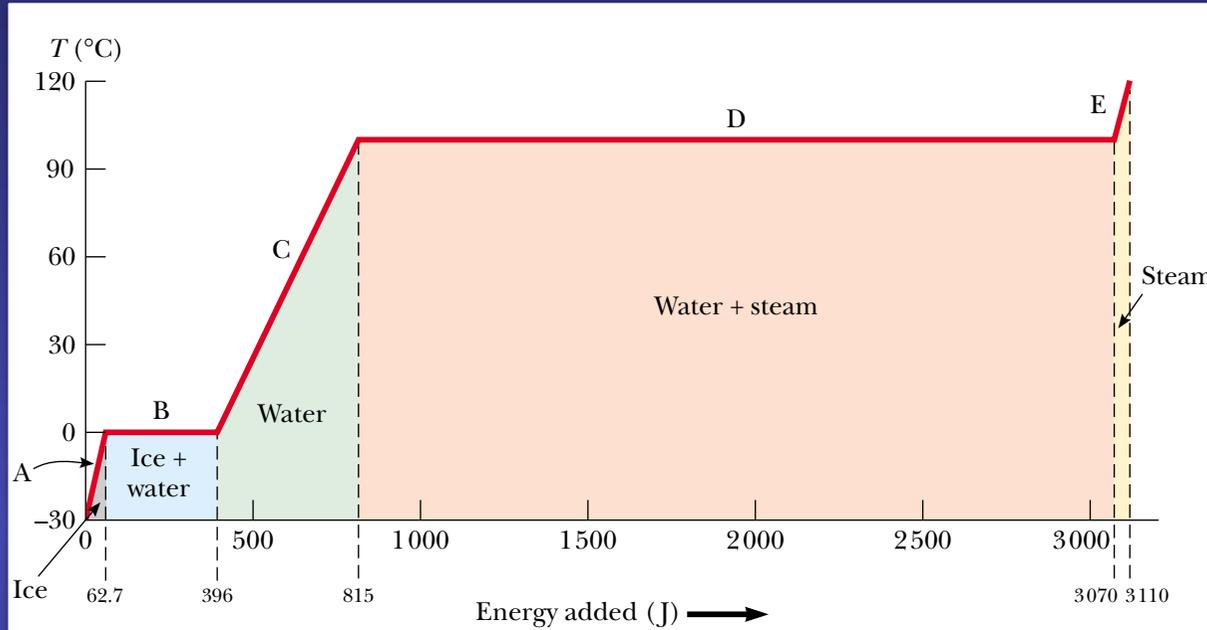
Los calores latentes varían significativamente de una sustancia a otra

Valores del calor latente para varias sustancias

TABLA 17.2 Calores latentes de fusión y vaporización

Sustancia	Punto de fusión (°C)	Calor latente de fusión (J/kg)	Punto de ebullición (°C)	Calor latente de vaporización (J/kg)
Helio	-269,65	$5,23 \times 10^3$	-268,93	$2,09 \times 10^4$
Nitrógeno	-209,97	$2,55 \times 10^4$	-195,81	$2,01 \times 10^5$
Oxígeno	-218,79	$1,38 \times 10^4$	-182,97	$2,13 \times 10^5$
Alcohol etílico	-114	$1,04 \times 10^5$	78	$8,54 \times 10^5$
Agua	0,00	$3,33 \times 10^5$	100,00	$2,26 \times 10^6$
Azufre	119	$3,81 \times 10^4$	444,60	$3,26 \times 10^5$
Plomo	327,3	$2,45 \times 10^4$	1750	$8,70 \times 10^5$
Aluminio	660	$3,97 \times 10^5$	2450	$1,14 \times 10^7$
Plata	960,80	$8,82 \times 10^4$	2193	$2,33 \times 10^6$
Oro	1063,00	$6,44 \times 10^4$	2660	$1,58 \times 10^6$
Cobre	1083	$1,34 \times 10^5$	1187	$5,06 \times 10^6$

Valores del calor latente para varias sustancias



Trabajo en los procesos termodinámicos: variables de estado

En termodinámica, **el estado macroscópico** de un sistema mediante magnitudes tales como la presión, el volumen, la temperatura y la energía interna. Por eso a estas magnitudes se las denomina como **variables de estado**.

Para cualquier condición dada del sistema, podemos identificar los valores de las variables de estado

Pero, para definirla es necesario darse cuenta de que el estado macroscópico de un sistema sólo puede quedar especificado si el sistema se encuentra en equilibrio térmico interno

Por ejemplo, en el caso de un gas contenido en un recipiente, el equilibrio térmico interno exige que todas las partes del gas estén a la misma presión y temperatura

Las variables de estado son características de un sistema en equilibrio térmico

Trabajo en los procesos termodinámicos: variables de transferencia

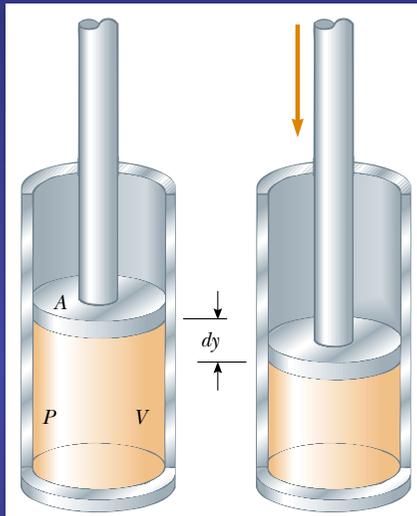
Estas variables sólo tienen un valor distinto de cero si tiene lugar un proceso en el que se transfiera energía a través de los límites del sistema

**No están asociadas a un estado determinado del sistema,
sino a un cambio en el estado del mismo**

Las variables de transferencia son características de un proceso en el que se transfiere energía entre un sistema y su entorno

Trabajo en los procesos termodinámicos: trabajo realizado sobre un sistema deformable (gas)

Supongamos un gas en equilibrio térmico contenido en un recipiente cilíndrico cerrado mediante un émbolo móvil y sin rozamiento de área A



El gas ocupa un volumen V y ejerce una presión uniforme P sobre las paredes del cilindro y del émbolo

Supongamos que el gas se comprime cuasi-estáticamente (lo suficientemente despacio como para conseguir que el sistema esté en equilibrio térmico en todo momento)

Cuando una fuerza exterior empuja el émbolo hacia el interior del cilindro (si tomamos el eje y creciendo hacia arriba, la fuerza tendrá signo negativo), desplazándolo una distancia $d\vec{r} = dy \vec{j}$

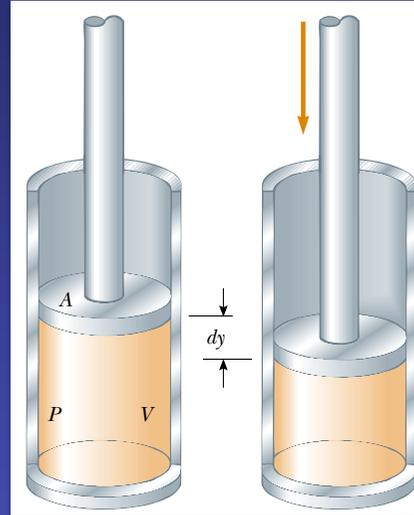
El trabajo realizado **sobre el gas**

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{r} = -F \vec{j} \cdot dy \vec{j} = -F dy = -P A dy$$

Dado que $A dy = dV$ es la variación del volumen del gas

$$dW = -P dV$$

Trabajo en los procesos termodinámicos: trabajo realizado sobre un sistema deformable (gas)



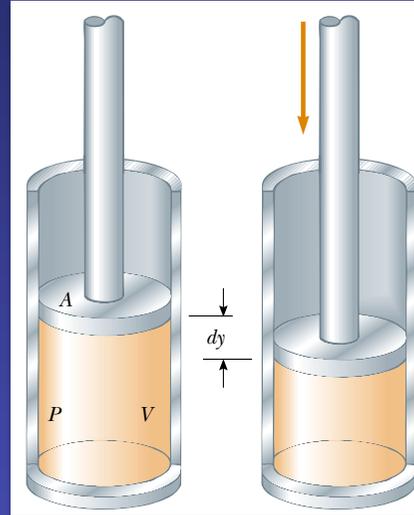
$$dW = -PdV$$

Si se comprime el gas dV es negativo y el trabajo realizado sobre el gas es positivo

Si se expande el gas dV es positivo y el trabajo realizado sobre el gas es negativo

Si el volumen permanece constante, el trabajo realizado sobre el gas es cero

Trabajo en los procesos termodinámicos: trabajo realizado sobre un sistema deformable (gas)



$$dW = -PdV$$

El trabajo total realizado sobre el gas cuando el volumen varía de V_i a V_f es

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} PdV$$

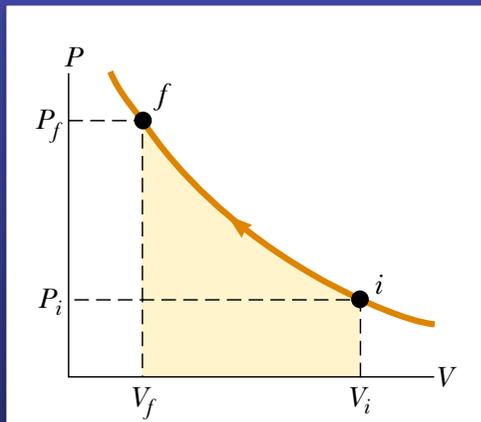
Para evaluar esta integral es necesario saber cómo varía la presión en función del volumen durante el proceso de expansión

Trabajo en los procesos termodinámicos: trabajo realizado sobre un sistema deformable (gas)

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

En general, la presión no es constante durante el proceso que lleva un gas desde el estado inicial hasta un cierto estado final

Si la presión y el volumen son conocidos en cada paso del proceso, podemos dibujar el estado del sistema en cada paso del proceso en un **diagrama PV**



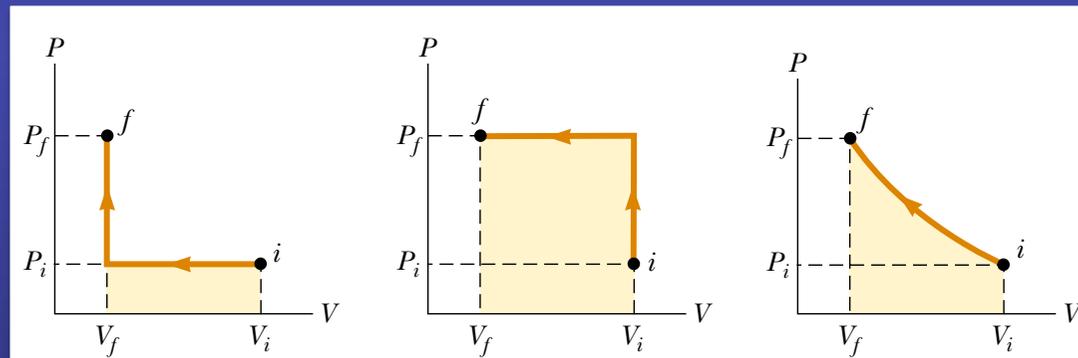
La curva representada es la trayectoria seguida entre los estados inicial y final

El trabajo realizado sobre un gas en un proceso cuasi-estático que lo lleve desde un estado inicial a un estado final es igual al área (con signo negativo) situada bajo la curva del diagrama PV , evaluada entre los puntos inicial y final

Trabajo en los procesos termodinámicos: trabajo realizado sobre un sistema deformable (gas)

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

Para el caso de la compresión de un gas contenido en un cilindro,
el trabajo realizado depende de la trayectoria seguida entre el
estado inicial y el estado final



$$W = -P_i (V_f - V_i)$$

$$W = -P_f (V_f - V_i)$$

**La función $P(V)$
debe ser conocida**

Primera ley de la termodinámica

Es un caso particular de la ley de conservación de la energía, en la cual:
- la única variación en la energía de un sistema se produce en su energía interna E_{int}

- los únicos mecanismos de transferencia de energía son el calor Q y el trabajo W

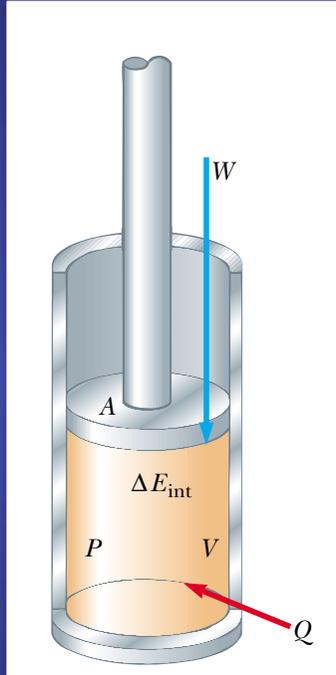
$$\Delta E_{\text{int}} = Q + W$$

La variación de la energía interna de un sistema es igual a la suma de la energía transferida a través de los límites del sistema por medio de calor y la transferida por medio de trabajo

Aunque el calor y el trabajo considerados por separado dependan del camino recorrido para conectar los estados inicial y final, la suma de ambos es independiente, y sólo está determinada por los estados inicial y final

Aplicaciones de la primera ley de la termodinámica: proceso adiabático

En un **proceso adiabático** ninguna energía entra o sale del sistema en forma de calor ($Q = 0$)



Ejemplo 1: caso en el que todas las superficies del émbolo son aislantes perfectos

Ejemplo 2: procesos muy rápidos (la transmisión de energía en forma de calor es un proceso lento)

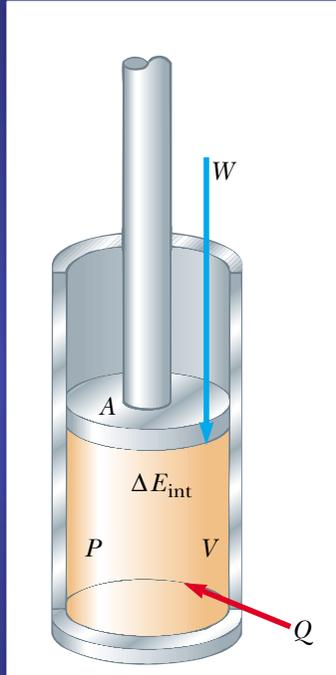
$$\Delta E_{\text{int}} = W$$

Cuando se comprime un gas adiabáticamente, tanto ΔE_{int} como W son positivos (se realiza un trabajo sobre el gas, es decir, se transfiere energía hacia el sistema de modo que su energía interna aumenta).

Cuando se expande un gas adiabáticamente, ΔE_{int} es negativa

Aplicaciones de la primera ley de la termodinámica: proceso adiabático

En un **proceso adiabático** ninguna energía entra o sale del sistema en forma de calor ($Q = 0$)



Ejemplo 1: caso en el que todas las superficies del émbolo son aislantes perfectos

Ejemplo 2: procesos muy rápidos (la transmisión de energía en forma de calor es un proceso lento)

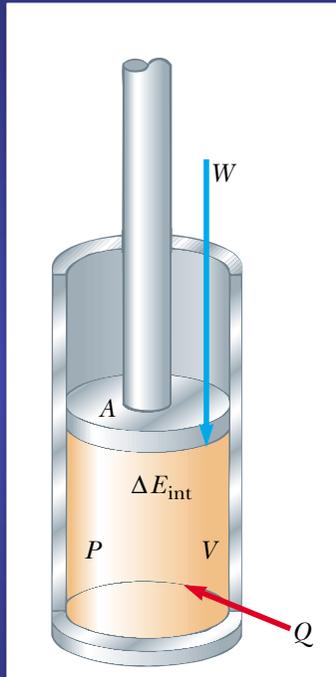
$$\Delta E_{\text{int}} = W$$

Cuando se comprime un gas adiabáticamente, tanto ΔE_{int} como W son positivos (se realiza un trabajo sobre el gas, es decir, se transfiere energía hacia el sistema de modo que su energía interna aumenta).

Cuando se expande un gas adiabáticamente, ΔE_{int} es negativa

Aplicaciones de la primera ley de la termodinámica: proceso isobárico

Un proceso que se realiza a presión constante se denomina **proceso isobárico**



Si el émbolo puede moverse libremente, la presión del gas que haya en el interior del cilindro se debe a la presión atmosférica y al peso del émbolo

El émbolo puede considerarse como una partícula en equilibrio

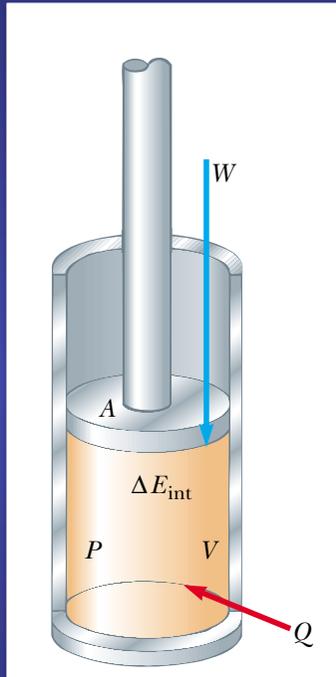
El trabajo realizado sobre el gas es simplemente el producto de la presión constante por la variación en el volumen (cambiado de signo)

$$W = -P(V_f - V_i)$$

En un diagrama PV , un proceso isobárico se representa por una línea horizontal

Aplicaciones de la primera ley de la termodinámica: proceso isócoro

Un proceso en el que el volumen se mantiene constante: **proceso isócoro**



Si fijamos el émbolo para que no se pueda mover

El trabajo realizado es cero (ya que el volumen no varía)

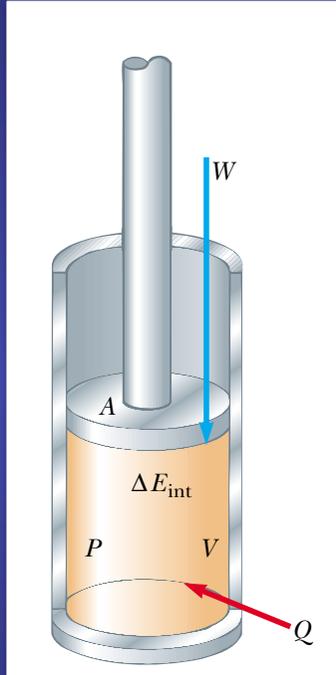
$$\Delta E_{\text{int}} = Q$$

En un proceso isócoro, si se suministra energía en forma de calor toda la energía se utiliza en aumentar su energía interna

En un diagrama PV , un proceso isócoro se representa por una línea vertical

Aplicaciones de la primera ley de la termodinámica: proceso isotérmico

Un proceso que se desarrolla a temperatura constante: **proceso isotérmico**



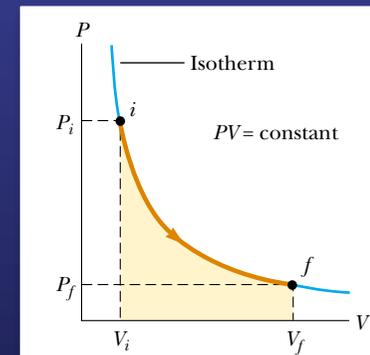
En un gas ideal, la energía interna es función únicamente de la temperatura.
Si la temperatura es constante

$$\Delta E_{\text{int}} = 0$$

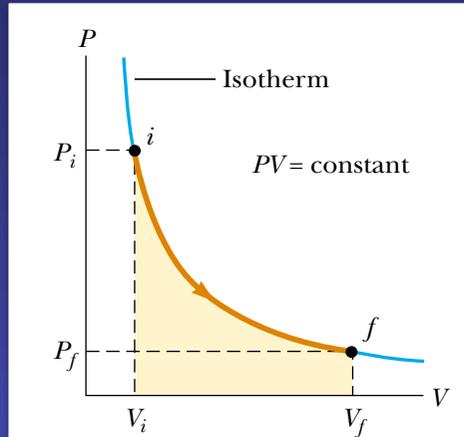
$$Q = -W$$

En un proceso isotérmico, cualquier cantidad de energía que se suministre al gas en forma de trabajo abandona el sistema en forma de calor, por lo que la energía interna permanece constante

En un diagrama PV , un proceso isotérmico se representa por una línea curva



Trabajo realizado sobre un gas ideal en expansión en un proceso isotérmico



Supongamos un gas ideal al que se le permite expandir de forma cuasi-estática a temperatura constante

El trabajo realizado sobre el gas viene dado por la expresión

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

Como el gas es ideal y el proceso es cuasiestático (a temperatura constante)

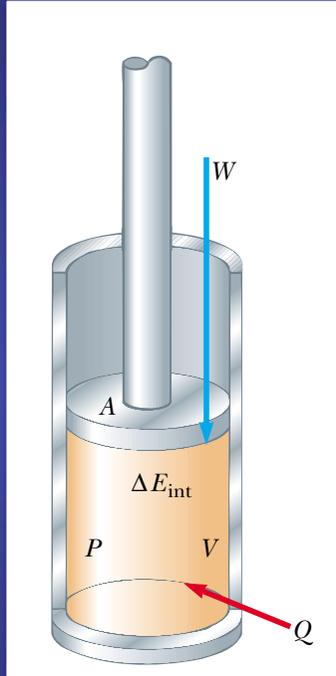
$$PV = nRT$$

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln V \Big|_{V_i}^{V_f}$$

$$W = nRT \ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right)$$

Aplicaciones de la primera ley de la termodinámica: sistema no aislado en un proceso cíclico

Un **proceso cíclico** es aquel que comienza y termina en el mismo estado



La variación de energía interna debe ser cero, ya que la energía interna es una variable de estado y los estados inicial y final son los mismos

$$\Delta E_{\text{int}} = 0$$

$$Q = -W$$

Durante un ciclo, la energía en forma de calor suministrada al sistema debe ser igual al opuesto del trabajo realizado sobre el sistema

El trabajo neto realizado en un ciclo es igual al área delimitada por la trayectoria que representa el proceso en un diagrama PV

Máquinas térmicas y segunda ley de la termodinámica

Primer principio de la termodinámica es una forma
de la ley de conservación de la energía

Sin embargo, no nos dice nada acerca de por qué fenómenos que
no violan ese principio, no ocurren de manera espontánea

Máquinas térmicas y segunda ley de la termodinámica

Una máquina térmica es un dispositivo que convierte energía interna en otras formas útiles de energía (por ejemplo, energía cinética)

En general, una máquina térmica conduce una sustancia de trabajo a través de procesos cíclicos durante los cuales:

- 1. Se extrae energía de un foco de mayor temperatura**
- 2. La máquina realiza un trabajo**
- 3. La máquina cede energía a un foco de menor temperatura**

Máquinas térmicas y segunda ley de la termodinámica

Ejemplo de máquina térmica: una máquina de vapor

En general, una máquina térmica conduce una sustancia de trabajo (**agua**) a través de procesos cíclicos durante los cuales:

1. Se extrae energía de un foco de mayor temperatura
(se necesita un fuego, foco de mayor temperatura, para convertir el agua líquida en vapor de agua en el interior de una caldera)
2. La máquina realiza un trabajo
(el vapor de agua se expande contra un émbolo, realizando un trabajo)
3. La máquina cede energía a un foco de menor temperatura
(se condensa el vapor con agua de refrigeración, el foco de menor temperatura, y se devuelve a la caldera)

Máquinas térmicas y segunda ley de la termodinámica

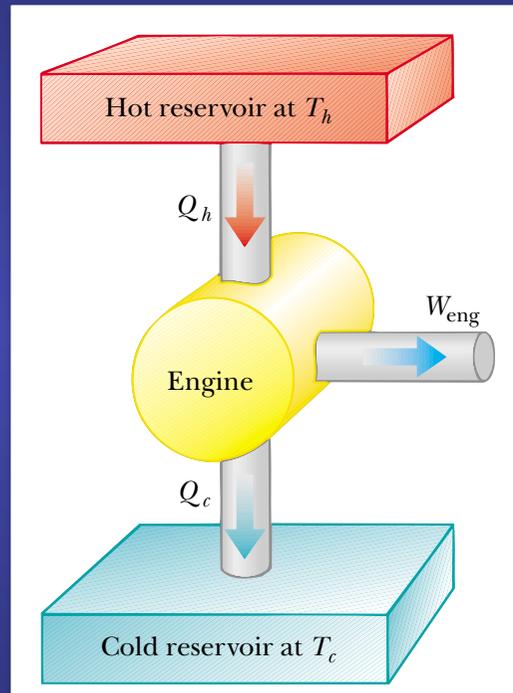
Ejemplo de máquina térmica: una máquina de vapor

En general, una máquina térmica conduce una sustancia de trabajo (**agua**) a través de procesos cíclicos durante los cuales:

1. Se extrae energía de un foco de mayor temperatura
(se necesita un fuego, foco de mayor temperatura, para convertir el agua líquida en vapor de agua en el interior de una caldera)
2. La máquina realiza un trabajo
(el vapor de agua se expande contra un émbolo, realizando un trabajo)
3. La máquina cede energía a un foco de menor temperatura
(se condensa el vapor con agua de refrigeración, el foco de menor temperatura, y se devuelve a la caldera)

Máquinas térmicas y segunda ley de la termodinámica

Representación esquemática de una máquina térmica



La máquina absorbe una cantidad de energía Q_c del foco caliente

La máquina realiza un trabajo W_{maq} o lo que es lo mismo, sobre la máquina se realiza un trabajo negativo $W = -W_{maq}$

La máquina cede una energía Q_f al foco frío

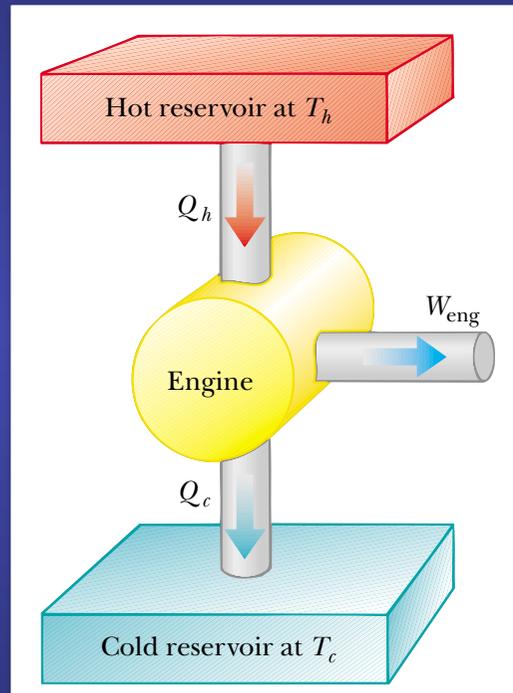
Puesto que la sustancia de trabajo recorre un ciclo, sus energías inicial y final son iguales

$$\Delta U = Q + W \rightarrow Q_c - Q_f + W = 0 \rightarrow Q_{neto} = -W = W_{maq}$$

$$Q_{neto} = |Q_c| - |Q_f|$$

Máquinas térmicas y segunda ley de la termodinámica

Representación esquemática de una máquina térmica



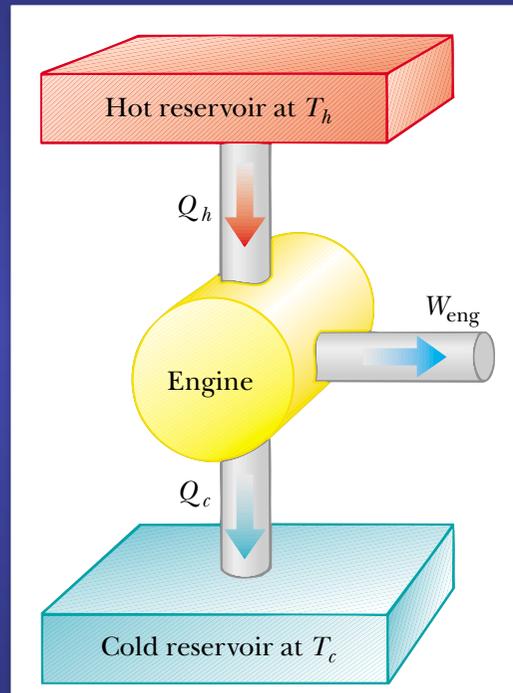
El trabajo realizado por una máquina térmica W_{maq} es igual a la energía neta absorbida por la máquina

$$W = |Q_c| - |Q_f|$$

Si la sustancia de trabajo es un gas, el trabajo neto realizado por la máquina en un proceso cíclico es el área encerrada por la curva que representa el proceso en un diagrama PV

Máquinas térmicas y segunda ley de la termodinámica

Representación esquemática de una máquina térmica

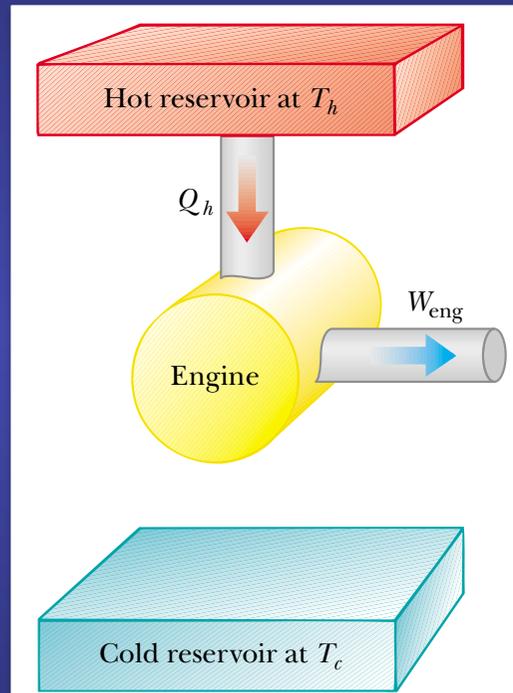


El rendimiento térmico η de una máquina térmica se define como el cociente entre el trabajo neto realizado por la máquina y la energía absorbida del foco caliente durante un ciclo

$$\eta = \frac{W_{\text{maq}}}{|Q_c|} = \frac{|Q_c| - |Q_f|}{|Q_c|} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|}$$

Máquinas térmicas y segunda ley de la termodinámica

Representación esquemática de una máquina térmica



El rendimiento térmico η de una máquina térmica se define como el cociente entre el trabajo neto realizado por la máquina y la energía absorbida del foco caliente durante un ciclo

$$\eta = \frac{W_{\text{maq}}}{|Q_c|} = \frac{|Q_c| - |Q_f|}{|Q_c|} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|}$$

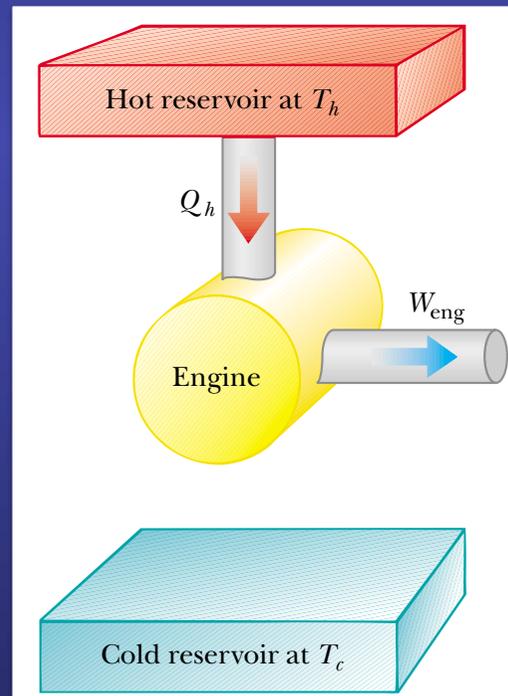
En una máquina perfecta, el rendimiento sería del 100%. Es decir, $\eta = 1$ y $Q_f = 0$

En una máquina térmica de rendimiento perfecto tendría que ceder en forma de trabajo mecánico toda la energía que absorbe

Máquinas térmicas y segunda ley de la termodinámica

Segunda ley de la termodinámica:

Es imposible construir una máquina térmica que, funcionando de manera cíclica, sólo produzca el efecto de absorber energía de un foco y convertirla en igual cantidad de trabajo



La máquina imposible

Procesos reversibles e irreversibles

Proceso reversible: aquel para el cual el sistema puede devolverse a las condiciones iniciales a lo largo del mismo camino y, para el cual cada punto a lo largo de dicho camino está en equilibrio térmico.

Proceso irreversible: aquel que no cumple estas condiciones

Todos los procesos reales son irreversibles

La máquina de Carnot

¿Cuál es la máquina más eficiente posible?

Una máquina térmica operando en un ciclo reversible ideal (denominado ciclo de Carnot) entre dos reservorios de energía es la máquina más eficiente posible

El trabajo neto realizado por una sustancia de trabajo conducida a través del ciclo de Carnot es el máximo trabajo posible para una cantidad dada de energía, suministrada a la sustancia a la temperatura mas alta

El ciclo de Carnot

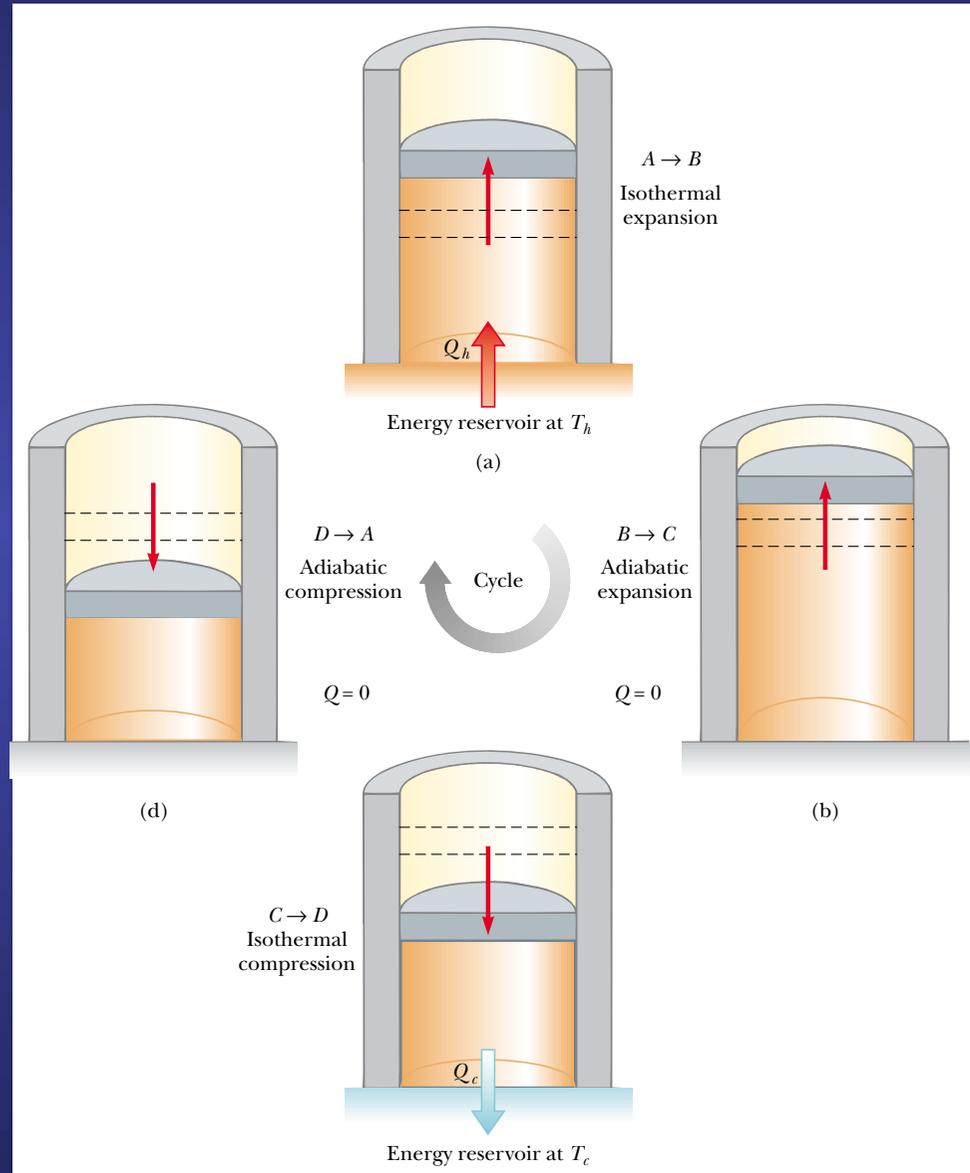
Supondremos que la sustancia de trabajo es un gas ideal contenido en un cilindro con un émbolo móvil en un extremo

Las paredes del cilindro y el émbolo son aislantes térmicos

El ciclo consta de cuatro etapas, todas ellas reversibles:

- dos procesos adiabáticos
- dos procesos isotérmicos

El ciclo de Carnot



Supondremos que la sustancia de trabajo es un gas ideal contenido en un cilindro con un émbolo móvil en un extremo

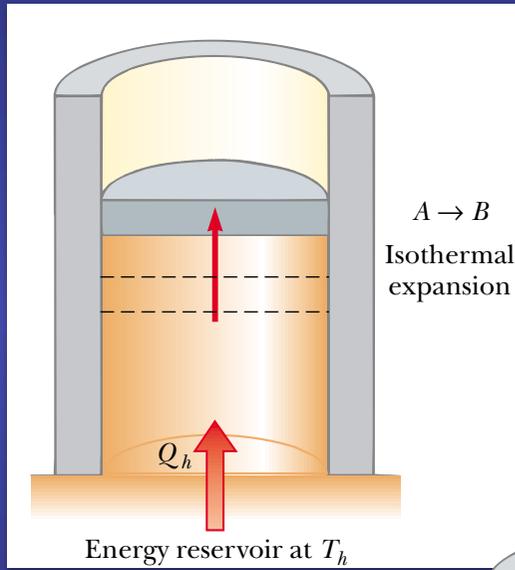
Las paredes del cilindro y el émbolo son aislantes térmicos

El ciclo consta de cuatro etapas, todas ellas reversibles:

- dos procesos adiabáticos
- dos procesos isotérmicos

El ciclo de Carnot: proceso 1:

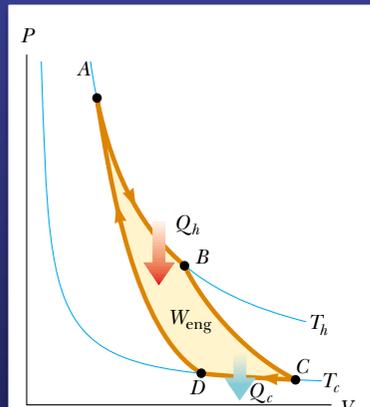
$A \rightarrow B$ Expansión isotérmica a temperatura T_c



El gas se pone en contacto con un foco térmico a temperatura T_c

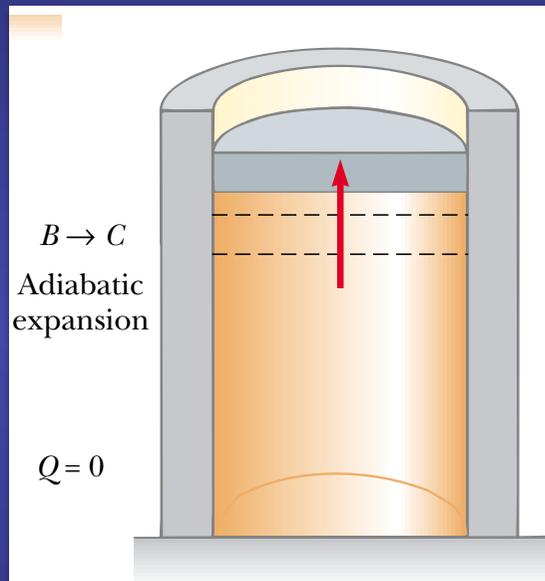
Durante el proceso el gas absorbe una energía Q_c en forma de calor del foco térmico a través de la base del cilindro

El gas realiza un trabajo W_{AB} empleado en elevar el émbolo



El ciclo de Carnot: proceso 2:

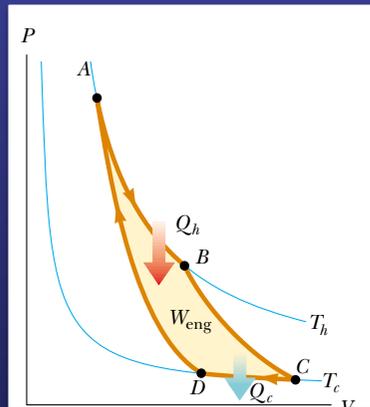
$B \rightarrow C$ Expansión adiabática



La base del cilindro se reemplaza por un material aislante térmico y el gas se expande adiabáticamente (ninguna energía entra o sale del sistema en forma de calor)

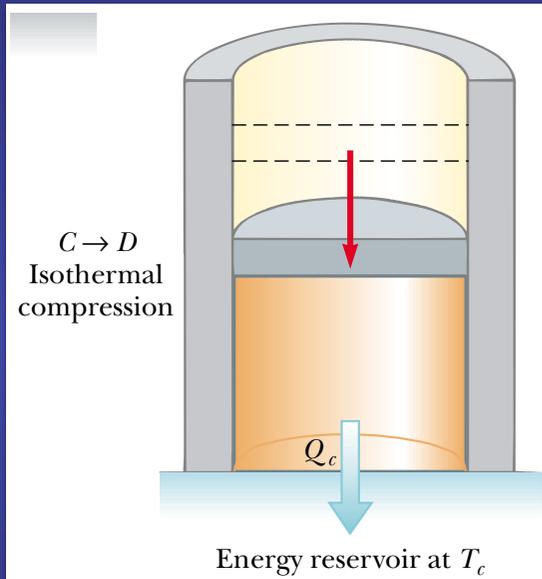
Durante el proceso, la temperatura baja de T_c a T_f

El gas realiza un trabajo W_{BC} , empleado en elevar el émbolo



El ciclo de Carnot: proceso 3:

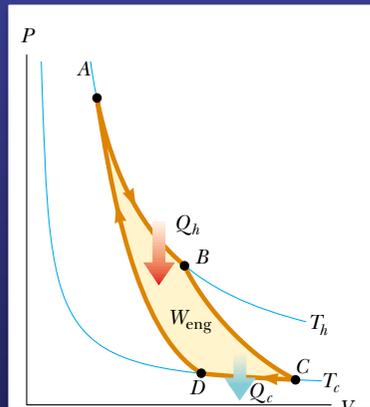
$C \rightarrow D$ Compresión isotérmica



El gas se pone en contacto térmico con un foco térmico a temperatura T_f y se comprime isotérmicamente a esa temperatura

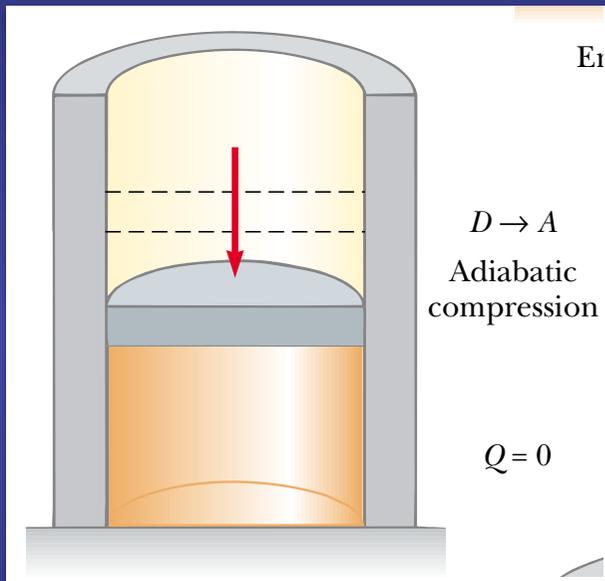
El gas cede una energía Q_f al foco térmico

El trabajo realizado sobre el gas es W_{CD}



El ciclo de Carnot: proceso 4:

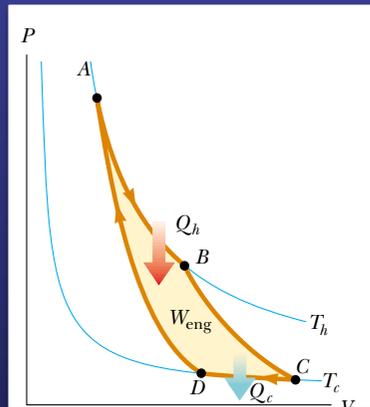
$D \rightarrow A$ Compresión adiabática



La base del cilindro se reemplaza una vez más por una pared de material aislante térmico y el gas se comprime adiabáticamente

La temperatura del gas aumenta hasta T_c

El trabajo realizado sobre el gas es W_{DA}



El ciclo de Carnot: Eficiencia:

Para un ciclo como este, Carnot demostró que

$$\frac{|Q_f|}{|Q_c|} = \frac{T_f}{T_c}$$

El rendimiento térmico de una máquina de Carnot es

$$\eta_c = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Cualquier máquina real tiene menor rendimiento que la máquina de Carnot, porque todas ellas operan de forma irreversible para completar un ciclo en un periodo de tiempo breve

El ciclo de Carnot: Eficiencia:

Para un ciclo como este, Carnot demostró que

$$\frac{|Q_f|}{|Q_c|} = \frac{T_f}{T_c}$$

El rendimiento térmico de una máquina de Carnot es

$$\eta_c = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

La eficiencia es cero si $T_f = T_c$

La eficiencia aumenta al aumentar T_c y disminuir T_f

Eficiencia máxima para $T_f = 0$

Tercer principio de la termodinámica
Es imposible alcanzar el cero absoluto de temperaturas.
Costaría una cantidad de energía infinita