

Bibliografía:

- “FISICA UNIVERSITARIA” – Sears, Zemansky , Young , Freedman
- “FISICA” – Resnik, Halliday, Krane
- “CALOR Y TERMODINÁMICA” – Zemansky
- “FISICA” – Serway, Jewet
- “FUNDAMENTOS DE FISICA” – Blatt
- “FISICA” – Alonso, Finn
- “FISICA” – Tipler, Mosca

U.D.1

INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA. TERMOLOGÍA

1-1 TERMODINÁMICA

La Termodinámica es una rama de la física que trata acerca de la energía y de la materia, como de las leyes que rigen las interacciones de las mismas.

1-2 SISTEMAS TERMODINÁMICOS

Al estudiar situaciones físicas, se enfoca la atención sobre cierta porción de materia que puede estar limitada por una superficie cerrada, real o imaginaria. Dicha porción de materia se denomina sistema, y la región no incluida en el mismo se llama medio ambiente. De ésta manera podrá determinarse el comportamiento del sistema, analizando como interactúa con su medio ambiente.

El conjunto sistema-medio ambiente se denomina *universo*. La palabra universo se usa en un sentido técnico muy restringido, sin atributos cósmicos o de otro tipo.

Se distinguen dos tipos básicos de sistemas:

a- **sistemas cerrados**

b- **sistemas abiertos**

El sistema cerrado es aquel en el cual durante el proceso no entra ni sale masa del mismo. El sistema abierto es aquel en el cual durante el proceso entra y/o sale masa del mismo. Este sistema puede subdividirse en régimen permanente (cantidad de masa que entra igual a la cantidad de masa que sale, en el mismo tiempo) y régimen no permanente (cuando no se mantiene la constancia entre la masa ingresante y saliente).

Los sistemas pueden estudiarse desde un punto de vista macroscópico o microscópico. El enfoque *macroscópico* de la termodinámica tiene que ver con un comportamiento global, de conjunto no utilizándose ningún modelo de la estructura de la materia en sus niveles moleculares, caso contrario es lo que ocurre con un enfoque microscópico.

La descripción *microscópica* se relaciona con la posición, velocidad, energía de las partículas y para un valor muy grande de las mismas, se consideran valores promedios de esas propiedades.

Las características globales, desde el punto de vista macroscópico son la presión, la temperatura, el volumen o sea propiedades medibles; denominados parámetros termodinámicos.

Evidentemente ambos puntos de vistas deben conducir a iguales resultados

1-3 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE ESTADO

Las propiedades termodinámicas pueden clasificarse en:

a- extensivas

b- intensivas

Una propiedad se denomina extensiva si es aditiva (suma de los valores correspondientes a las partes en que se subdivide el sistema) como la masa, el volumen, la energía, etc. Las propiedades intensivas no son aditivas, como la temperatura, la presión, el volumen específico, la energía específica, etc.

1-4 EQUILIBRIO TÉRMICO. PRINCIPIO CERO

Mediante nuestro sentido del tacto podemos distinguir los cuerpos calientes de los fríos y ordenarlos en un orden de *calidez o frialdad* pero somos incapaces de medir con precisión esta cualidad, sólo sabemos que son de distintos nivel térmicos.

Cuando dos cuerpos de distintos niveles térmicos se ponen en contacto, el experimento demuestra que cambian algunas de sus propiedades físicas, por ejemplo: longitud, volumen, resistencia eléctrica, etc. (denominadas coordenadas de estado). Cuando los cambios de las propiedades observables cesan diremos que los cuerpos alcanzaron un equilibrio térmico.

La experiencia muestra que cuando dos cuerpos están en equilibrio térmico con un tercero, están en equilibrio térmico entre sí. Esta afirmación se conoce como “*principio cero de la termodinámica.*”

1-5 DEFINICIÓN DE LA TEMPERATURA

La propiedad temperatura se define como “aquella capaz de determinar si dos sistemas se encuentran o no en el mismo nivel térmico”. Por lo tanto dos o más sistemas se hallan en equilibrio térmico, si tienen la misma temperatura (variable macroscópica de los sistemas mencionados).

1-6 TERMOMETRO

Si se quiere determinar la temperatura de distintos niveles térmicos se necesitará un testigo (sistema indicador) que recibe el nombre de termómetro.

Cualquier cuerpo puede utilizarse como termómetro si tiene al menos una coordenada de estado que cambie cuando su temperatura varíe.

Su funcionamiento se basa en el hecho de que el testigo (termómetro), se ponga en equilibrio térmico con el sistema del que quiere determinarse la temperatura; sin modificar significativamente el nivel térmico del mismo.

El dispositivo más conocido es el termómetro de bulbo representado en la figura 1-1 que consiste en un tubo capilar de vidrio conectado a un bulbo que contiene un líquido como mercurio o alcohol, y está cerrado en el otro extremo.

El espacio por encima del líquido está ocupado por el vapor del líquido o un gas inerte. Cuando la temperatura aumenta, el líquido se expande, o sea que se incrementa su volumen y asciende por el capilar.

Si asumimos que la expansión del líquido termométrico en el capilar, es lineal con la temperatura en el rango utilizado; entonces, la longitud L del líquido depende de la temperatura. El líquido representa la sustancia termométrica y L es la coordenada de estado que varía y se denomina propiedad termométrica.

Este tipo de termómetro **no** es el indicado para mediciones que requieran una gran exactitud.

El termómetro de **gas a volumen constante**, indicado en la figura 1-2 es excepcional en términos de precisión y exactitud; por lo que ha sido adoptado internacionalmente como el instrumento estándar para calibrar otros termómetros.

La sustancia termométrica es el gas (hidrógeno, helio, u otro gas con comportamiento próximo al ideal) y la propiedad termométrica es la presión ejercida por el gas. El gas está

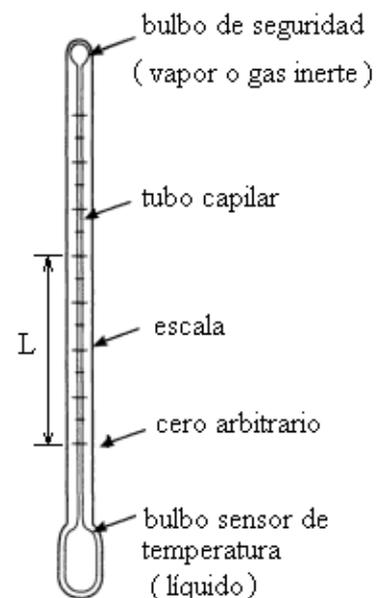
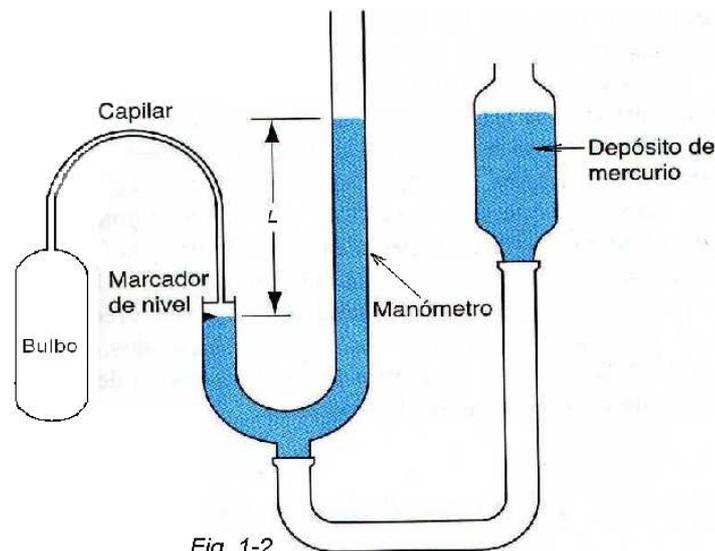


Fig. 1-1

contenido en un bulbo y la presión que ejerce se mide mediante un manómetro de mercurio de tubo abierto. Cuando aumenta la temperatura, el gas se expande empujando el mercurio hacia arriba por el tubo abierto. El gas se mantiene a volumen constante modificándose la posición del reservorio (depósito) de mercurio.



La presión del gas confinado cuando el bulbo está en un baño cuya temperatura deseamos determinar, será:

$$p = p_{atm} + L \cdot \rho_{Hg} \cdot g \quad (1-1)$$

La presión atmosférica es la indicada por un barómetro (adecuadamente calibrado). A volumen constante, la presión de un gas aumenta con la temperatura y la relación más simple que podemos elegir entre ambas es del tipo lineal (Fig. 1-3)

$$T = \alpha \cdot p \quad (1-2)$$

Donde α es una constante arbitraria

Para determinar la constante α , y por lo tanto, para calibrar el termómetro, se debe especificar un punto patrón fijo en el que todos los termómetros deben indicar la misma temperatura T . El punto fijo elegido es el punto triple del agua; en el cuál: hielo, agua líquida y vapor de agua coexisten en equilibrio y al que se le asigna el valor de 273,16 K (Kelvin).

La presión a la que se puede obtener éste punto triple es: $p_{pt} = 610 Pa = 4,58 mmHg$ y la temperatura de 0,01 °C; constituyendo una combinación única de temperatura y presión, para la que pueden coexistir las tres fases.

De (1-2) tendremos:

$$T_{pt} = 273,16 [K] = \alpha \cdot p_{pt} \quad (1-3)$$

Por lo tanto:
$$\alpha = \frac{273,16 [K]}{P_{pt}}$$

Pudiendo deducirse que la temperatura del baño original (a determinar) será:

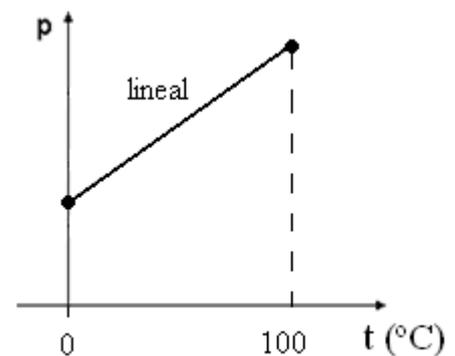


Fig. 1-3

$$T = 273,16 [K] \left(\frac{p}{p_{p,t}} \right) \quad (1-4)$$

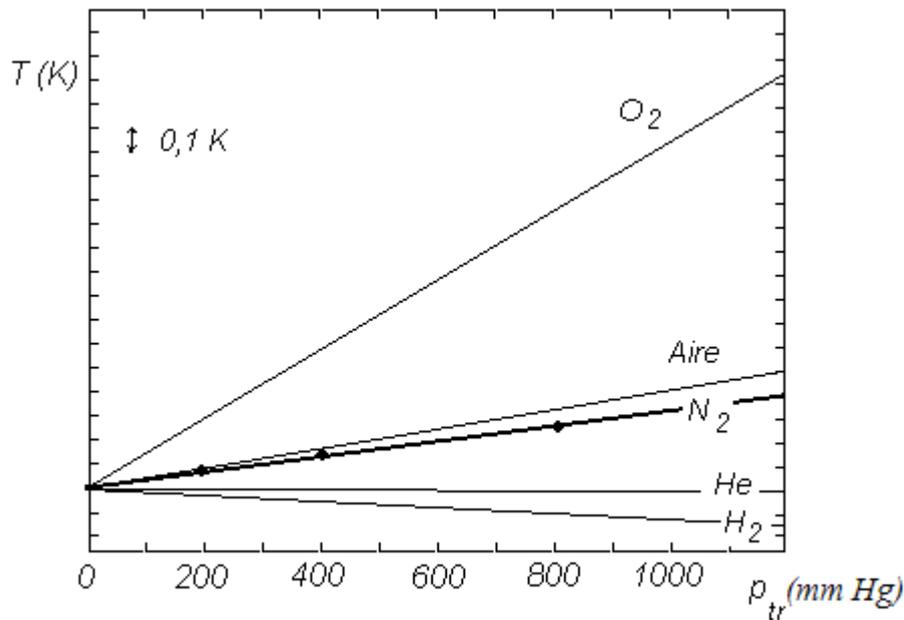


Fig. 1-4 (a)

Sin embargo, puesto que los valores de ambas presiones p y $p_{p,t}$ dependen parcialmente de la cantidad de gas en el bulbo, el valor asignado por (1-4) para la temperatura del baño varía con la cantidad de gas en el termómetro. Esta dificultad se supera en un termómetro de precisión, repitiendo las medidas: en el baño de punto triple y en el baño de temperatura T a determinar; varias veces, con menos gas en el bulbo para cada una de las medidas sucesivas. (En la Fig 1-4 (a) se representa este procedimiento para el gas Nitrógeno a 200, 400 y 800 mm Hg y se extrapola, igual que para los otros gases).

Si repetimos este procedimiento para varios gases y extrapolamos los resultados de las mediciones hacia presiones tendiendo a cero (densidades de gases sumamente bajas) en el eje de p_{tr} ; las lecturas en los termómetros de gas a volumen constante se aproximan al valor t , sin importar cuál gas se utilice.

Estamos entonces en condiciones de considerar que t será la temperatura del sistema que estábamos queriendo determinar (Fig. 1-4 (b)).

Podemos definir así una escala de temperatura de gas ideal, que no dependa de las propiedades de cada material; dado que no intervienen en el funcionamiento de este termómetro.

El Kelvin (K) está definido como $1/273,16$ de la temperatura del punto triple del agua; y es la unidad de base de la temperatura en la escala Kelvin

Si representamos p en función de la t ($^{\circ}\text{C}$) de algunos gases; una extrapolación para presión cero, predice el menor valor de temperatura posible en la materia; el cero absoluto de temperatura (0 K) en $-273,15$ $^{\circ}\text{C}$. (Las unidades tienen el mismo tamaño en K ó en $^{\circ}\text{C}$, dado que la escala Kelvin es la absoluta de la Celsius)

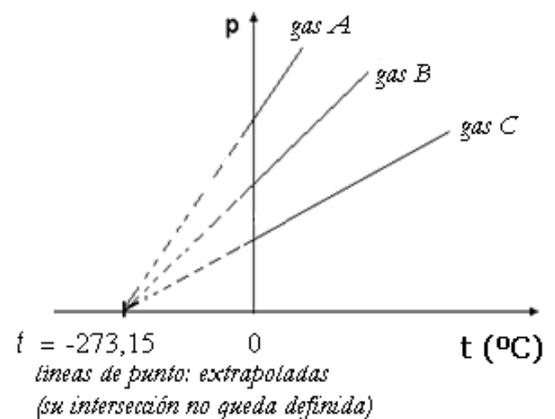


Fig. 1-4 (b)

Este método requiere cuidado extraordinario y procedimientos experimentales muy elaborados.

Aunque la escala de temperaturas es independiente de las propiedades del gas utilizado, todavía depende de las propiedades de los gases en general. En función de esto, la medida de bajas temperaturas requiere un gas que no condense a dichas temperaturas, y esto impone un límite en el rango de temperaturas que pueden medirse con un termómetro de gas. La temperatura más baja que puede ser medida con un instrumento así es del orden de 1 K, obtenida con helio. A altas temperaturas los gases se disocian, y por tanto estas temperaturas no pueden ser determinadas mediante un termómetro de gas.

El termómetro de gas es utilizado como un estándar generalizado por las oficinas de estándares y los laboratorios de investigación. Sin embargo como los termómetros de gas requieren aparatos complejos y son dispositivos grandes y con respuesta lenta que exigen procedimientos experimentales complicados, para la mayor parte de las medidas de temperatura se utilizan termómetros de mayor rapidez de respuesta y menor tamaño que son calibrados directa o indirectamente con los termómetros de gas.

Los sensores conocidos como *termopares* se basan en el principio por el que cuando dos metales distintos se ponen en contacto aparece una fuerza electromotriz (fem) que es, básicamente, una función de la temperatura existente en la conexión. En ciertos termopares, un alambre del termopar es platino de una pureza especificada y el otro es una aleación del platino y rodio. Los termopares utilizan también cobre y constatan, así como otros diferentes pares de materiales. Los sensores de resistencia eléctrica forman otro conjunto importante de dispositivos para medir la temperatura. Estos sensores se basan en el hecho de que la resistencia eléctrica de varios materiales cambia con la temperatura en una forma predecible. Los materiales utilizados con éste objetivo son normalmente conductores (tales como el platino, el níquel o el cobre) o semiconductores.

Los dispositivos que utilizan conductores se denominan *detectores de termorresistencia* y los de tipo semiconductor se llaman *termistores*. Otro conjunto de instrumentos para medir la temperatura es sensible a la radiación. Estos instrumentos se conocen como *pirómetros de radiación* y *pirómetros ópticos*. Este tipo de termómetro difiere de los considerados previamente en que no entra en contacto con el cuerpo cuya temperatura quiere determinarse, lo que representa una ventaja cuando hay que trabajar con objetos móviles o cuerpos a temperaturas muy elevadas.

1-7 ESCALA DE TEMPERATURAS

La escala de temperaturas Celsius (antes llamada escala centígrada) utiliza la unidad grado Celsius (°C), que tiene la misma magnitud que el Kelvin. Así las diferencias de temperaturas son idénticas en ambas escalas. Sin embargo, el punto cero de la escala Celsius coincide con 273,15 K, como se ve en la siguiente relación entre la temperatura Celsius y la temperatura Kelvin:

$$t(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273,15 \quad (1-5)$$

De aquí se deduce que el punto triple del agua en la escala Celsius es 0,01 °C y que 0 K corresponde a - 273,15 °C.

La escala Celsius se define de modo que la temperatura del *punto del hielo*, 273,15 K, sea 0,00 °C ; y que la temperatura del *punto de vapor*: 373,15 K, sea 100,00 °C. Según esto, hay 100 grados Celsius en el intervalo de 100 Kelvin, una correspondencia que es consecuencia de la selección del valor 273,16 K para la temperatura del punto triple.

Obsérvese que, puesto que las temperaturas de los puntos de hielo y de vapor son valores experimentales sometidos a revisión en función de determinaciones más precisas, la única temperatura Celsius que se fija por definición es la del punto triple del agua.

1-8 ESCALA PRACTICA INTERNACIONAL

Dijimos que la determinación exacta de la temperatura por medio del termómetro de gas es engorrosa y difícil, y se realiza tan sólo en pocos laboratorios. En consecuencia esos dispositivos no se suelen emplear en el trabajo científico, excepto para determinar las propiedades termométricas de otras clases más convenientes de termómetros y para determinar las temperaturas termodinámicas de varios puntos fijos de interés, como ser puntos de fusión y ebullición. Para la gran mayoría de los trabajos técnicos y científicos, los patrones de uso corriente son termómetros calibrados respecto de esos puntos fijos. Las fórmulas de interpolación para esos patrones prácticos se obtienen midiendo sus propiedades termométricas con termómetros de gas.

Para vencer las dificultades prácticas que supone la determinación directa de la temperatura Termodinámica por termometría de gases, y con objeto de unificar las escalas nacionales existentes en 1927, la 7ª Conferencia General de Pesas y Medidas adoptó una escala internacional de temperaturas. Su objetivo era proporcionar una escala práctica de temperaturas que fuera fácil y exactamente reproducible, y que ofreciese con la máxima aproximación las temperaturas termodinámicas. Esta escala fue revisada en 1948, en 1960 y en 1968. Se la conoce como la *escala práctica internacional de temperaturas de 1968* (IPTS-68).

Esta escala adopta valores asignados a las temperaturas de cierto número de estados de equilibrio reproducibles (puntos fijos o Referencias Primarias) y en instrumentos patrones calibrados a dichas temperaturas. Estas temperaturas de referencia se listan en la siguiente tabla.

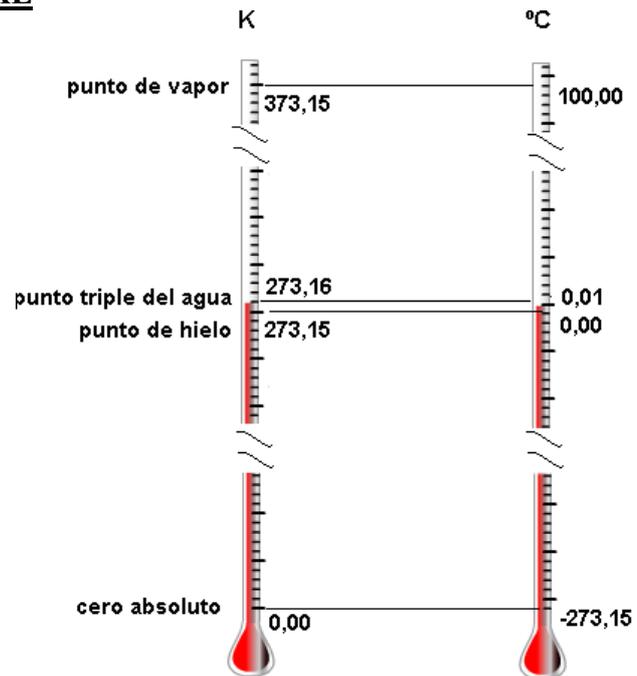


Fig. 1-5

<i>Puntos fijos de la IPTS-68</i>	<i>Temperatura (K)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>
Punto triple del Hidrógeno	13,81	-259.34
Fase líquido-vapor del Hidrógeno a 25/76 Atmósfera STD.	17.042	-256,108
Punto de ebullición del Hidrógeno	20.28	-252.87
Punto de ebullición del Neón	27.102	-246.048
Punto triple del Oxígeno	54.361	-218.789
Punto de ebullición del Oxígeno	90.188	-182.962
Punto triple del Agua	273.16	0.01
Punto de ebullición del Agua	373.15	100
Punto de fusión del Cinc	692.73	419.58
Punto de fusión de la Plata	1235.08	961.93
Punto de fusión del Oro	1337.58	1064.43

Deben usarse fórmulas adecuadas para interpolar entre las temperaturas de los puntos fijos, que establezcan la relación entre las indicaciones de los instrumentos patrones y los valores de la temperatura práctica internacional.

La escala IPTS-68 no está definida por debajo de una temperatura de 13,8 K. El Comité Internacional de Pesos y Medidas en 1990 fijó los siguientes estándares para temperaturas por debajo de ésta:

- Entre 0,65K y 5,0 K, la temperatura se definió en términos de la presión de vapor (relación de temperaturas del isótopo de Helio).
- Entre 3,0 K y el punto de ebullición del Neón (27,102 K) la temperatura se definió por medio de un termómetro de gas (Helio).

Para temperaturas por encima de 13,8 K:

- Entre el punto triple del hidrógeno (13,81 K) y el punto de fusión de la plata (961,93 °C) la temperatura se determina por medio de termómetros de resistencia de platino. Se utilizan fórmulas específicas para el cálculo de la temperatura práctica internacional a partir de los valores medidos de la resistencia del termómetro dentro de este intervalo, y las constantes de estas fórmulas se determinan midiendo la resistencia en los puntos fijos específicos entre el punto triple del hidrógeno y el punto de fusión del cinc (419,58 °C).
- En el intervalo de 630,74 °C (punto de fusión del antimonio) a 1064,43 °C (punto de fusión del oro), el instrumento patrón es la termocupla de platino y una aleación de platino y 10 % de rodio. La termocupla se calibra midiendo su fem a una temperatura de 630,74 °C, como en el caso del termómetro de resistencia de platino, y en los puntos de fusión normal de la plata y el oro.
- A temperaturas superiores al punto de fusión del oro (1064,43 °C) la temperatura se determina midiendo el poder emisor de su cuerpo negro y calculando la temperatura a partir de la Ley de Radiación de Planck.

1-9 DILATACION DE SOLIDOS Y LIQUIDOS

Para finalizar la temática sobre “temperatura” es importante tener en cuenta los efectos de los cambios de ésta en sólidos y líquidos, dado que la relación entre temperaturas y coordenadas de estado se pueden generalizar para obtener importantes propiedades físicas.

Habíamos dicho que para establecer una escala de temperatura era necesario considerar la variación de nivel térmico de alguna coordenada de estado: longitud, volumen, etc, de sólidos o líquidos (manteniendo constante la presión).

Siendo x la citada propiedad, y que anotaremos con x_0 cuando la temperatura sea t_0 .

Cuando ésta cambia la cantidad $\Delta t = t - t_0$, el cambio de la propiedad es $\Delta x = x - x_0$

Definimos el coeficiente térmico medio K de la propiedad a la temperatura t_0 :

$$K = \frac{\Delta x}{x_0 \cdot \Delta t} \quad (1-6)$$

a- Si x es la longitud, K es el coeficiente de dilatación lineal α

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \cdot \Delta t}$$

aplicable a un cuerpo en forma de barra y para un intervalo de temperatura moderado, resultando:

$$\Delta L = L - L_0 = L_0 \cdot \alpha \cdot \Delta t$$

$$L = L_0 (1 + \alpha \Delta t) \quad (1-7)$$

b- Si x es el volumen, K es el coeficiente de dilatación volumétrica β

$$\beta = \frac{\Delta V}{V_o \cdot \Delta t}$$

aplicable a un cuerpo en el cual su dilatación lineal en cualquiera de sus tres direcciones no puede despreciarse.

$$\begin{aligned}\Delta V &= V - V_o = V_o \cdot \beta \cdot \Delta t \\ V &= V_o(1 + \beta \cdot \Delta t)\end{aligned}\quad (1-8)$$

Si el sólido tiene las mismas propiedades en cualquiera de las tres direcciones, se verifica:

$$\beta \cong 3\alpha$$

Válido también para los líquidos.

Debe tenerse presente que si el sólido tiene una cavidad, el volumen de ésta aumenta cuando se dilata el cuerpo, del igual modo que si estuviese ocupado por el mismo material.

El agua, en el intervalo de temperaturas comprendidas entre 0 °C y 4 °C, disminuye de volumen al crecer la temperatura, comportamiento contrario al de la mayor parte de las sustancias (llamado comportamiento anómalo del agua).

A causa esta propiedad, el agua en los lagos de zonas muy frías, se hiela primero por su superficie libre.

1-10 FATIGAS DE ORIGEN TERMICO

También es importante tener en cuenta las fatigas de origen térmico que se producen cuando una barra (de sección A) no se encuentre libre para dilatarse (o contraerse) y sufre una variación de temperatura Δt . La tensión ha de aumentar hasta un valor F , suficiente para producir la misma variación de longitud (en sentido contrario al que dilataría).

En virtud de la definición del módulo de Young, tendremos:

$$Y = \frac{F / A}{\Delta L / L_o} = \frac{\sigma}{\alpha \cdot \Delta t} \quad (\text{módulo de Young})$$

$$\sigma = Y \cdot \alpha \cdot \Delta t \quad (\text{esfuerzo térmico para mantener constante la longitud}) \quad (1-9)$$

1-11 CONCEPTO DE CALOR

Cuando dos sistemas a diferentes temperaturas se colocan juntos alcanzarán una temperatura final que es intermedia entre las dos temperaturas de partida. Hasta comienzos del siglo XIX tales fenómenos, que constituyen el objeto de la calorimetría, se explicaban postulando la existencia en cada cuerpo de una sustancia denominada calórico. Se creía que un cuerpo a elevada temperatura contenía mucho calórico y a temperatura baja su contenido de calórico era pequeño. Al poner juntos dos cuerpos, el rico en calórico cedía una parte al otro, y así la temperatura final era intermedia.

Actualmente podemos definir CALOR como el proceso a través del cuál la Energía se transfiere entre un sistema y su entorno como consecuencia de una diferencia de temperatura entre ellos (Es la cantidad Q de energía transferida a través de dicho proceso).

Denominaremos *pared adiabática* a aquella que resulta impermeable al calor (no permite que el calor se transmita entre dos regiones a distinta temperatura) y *pared diatérmica* a aquella que es conductora del calor.

La unidad de calor en el S.I es el Joule. Antiguamente se utilizaba la Kilocaloría resultando:

$$1 \text{ kcal} = 4,186 \text{ KJ} = 4186 \text{ J}$$

El calor y el Trabajo son las formas de energía que no poseen los cuerpos, sino que representan cantidades de energía transferidas entre los mismos, a través de diferentes procedimientos.

1-12 CAPACIDAD CALORÍFICAS. CALORES ESPECÍFICOS

Si durante la absorción de calor, un sistema experimenta un cambio de temperatura, se define como capacidad calorífica media del sistema a:

$$C = \frac{Q}{\Delta t} \quad (1-10)$$

A la capacidad calorífica por unidad de masa se la conoce como *calor específico*, que es una característica del material del que está constituido un cuerpo.

$$c = \frac{C}{m} = \frac{Q}{m \cdot \Delta t} \quad (1-11)$$

Si en lugar de la masa se utiliza el mol, se define la *capacidad calorífica molar*

$$\bar{c} = \frac{Q}{n \cdot \Delta t} \quad (1-12)$$

Ni la capacidad calorífica de un cuerpo, ni el calor específico de un material son constantes, sino que dependen de la localización del intervalo de temperatura. Sin embargo, en los intervalos de temperaturas más comunes se pueden considerar como constantes.

El calor específico de una sustancia no tiene un único valor, dado que depende de las condiciones en que se suministre calor. El proceso de transferencia de calor puede ocurrir a presión constante o volumen constante. Para sólidos y líquidos se determina experimentalmente sólo a presión constante, porque no existe ningún medio eficaz de mantener constante el volumen de uno de estos sistemas. El proceso de transferencia de calor puede ocurrir a presión constante o a volumen constante; los valores de c así obtenidos se designan c_p y c_v , respectivamente.

Cuando un sistema experimenta una transferencia de calor es importante distinguir entre los términos calor sensible y calor latente. Para esto es necesario recordar que la materia puede encontrarse en alguna de las siguientes fases: sólida, líquida o gaseosa. Mientras se encuentre en alguna de éstas fases, toda cantidad de calor que reciba se utilizará en producir un aumento de temperatura. De (1-11) tendremos:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta t \quad (1-13)$$

donde:

c : calor específico de la fase (sólido o líquido o gaseoso)

Este calor transferido para producir cambios de temperatura es el denominado: *calor sensible*.

Bajo ciertas condiciones de temperatura y presión una misma sustancia puede estar a la vez en dos fases, que se mantienen en equilibrio. Es posible que cierta cantidad de la sustancia pase de una fase a la otra si añadimos o quitamos energía.

El calor transferido en estas circunstancias se denomina *calor latente* de cambio de fase y representa la energía que hay que suministrarle (o extraerle) a la sustancia para que pase de una fase a otra:

$$Q = m \cdot L \quad (1-14)$$

donde L es por ejemplo : calor de fusión o de vaporización. Para el agua tendremos:

L_f : calor de fusión del hielo; en condiciones normales su valor es de $333,2 \text{ KJ/Kg}$ ó bien $79,6 \text{ Kcal/kg}$

L_v : calor de vaporización del agua; en condiciones normales su valor es de 2257 KJ/kg ó bien 539 Kcal/kg

El calor de solidificación es igual pero de signo contrario al calor de fusión. Análogamente, el calor de condensación es igual pero de signo contrario al calor de vaporización.

Con referencia al denominado *calor de combustión* de una sustancia se indica la cantidad de calor liberada por unidad de masa o por unidad de volumen cuando la sustancia se quema completamente. De tablas pueden obtenerse, para distintas sustancias sus calores de combustión (o poder calorífico) en KJ/Kg para combustibles sólidos o líquidos, o en KJ/m^3 para gaseosos.

1-13 CALORIMETRIA

El término calorimetría se refiere a la medida de la cantidad de calor. A través de esta medida pueden determinarse propiedades térmicas de la materia, como calores específicos de sustancias sólidas o líquidas, calor de fusión del hielo; calor de vaporización del agua, etc. Su determinación experimental puede hacerse con el denominado “Calorímetro de las mezclas”

1-13-1 CALORIMETRO DE MEZCLAS

Consiste en una vasija metálica A, de paredes delgadas, que contiene una masa de agua conocida, figura 1-6, con una tapa que permite la introducción de un termómetro B y una varilla C o agitador cuya función es la de mezclar el agua para que adquiera una temperatura uniforme. Se reducen las pérdidas de calor al exterior rodeando la vasija con una envoltura D impermeable al calor (pared adiabática).

Los métodos calorimétricos para realizar las determinaciones mencionadas, se fundan en:

Principio de conservación de la energía:

cuando dos cuerpos se ponen en contacto, de forma que el sistema formado por ellos esté aislado del exterior, la cantidad de calor que pierde uno es igual a la cantidad de calor que gana el otro.

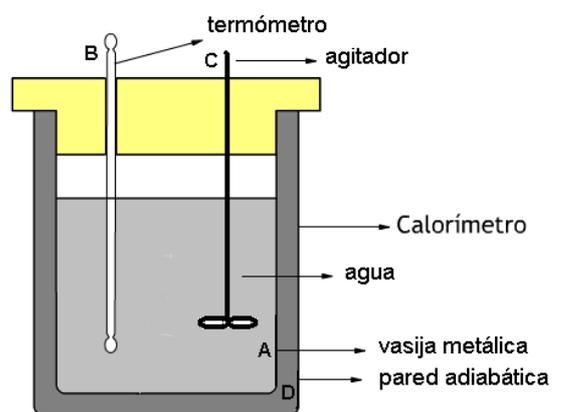


Fig. 1-6

$$|Q_{\text{perdido}}| = |Q_{\text{ganado}}|$$

Principio de las transformaciones inversas: la cantidad de calor que hay que suministrar a un cuerpo para que aumente su temperatura una determinada Δt es igual a la cantidad de calor que debería perder para disminuir el mismo Δt . La ecuación (1-13) ya vista:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta t$$

Es válida tanto para el calor ganado como para el calor perdido.

El planteo teórico es sencillo, sin embargo la determinación experimental de propiedades térmicas de la materia no es tan fácil porque para lograr una gran precisión en mediciones calorimétricas se deben realizar correcciones de gran número de errores sistemáticos.

Veremos ahora el planteo teórico del balance calorífico en los siguientes casos:

a) Determinación del calor específico de una sustancia sólida.

Se toma una masa m_1 del sólido, cuyo calor específico c_1 queremos determinar, a una temperatura t_1 y se lo introduce en un calorímetro que contiene una masa m de agua (el calor específico del agua es siempre dato, $c = 4,186 \text{ KJ/Kg} = 1 \text{ Kcal/Kg}$) que está a una temperatura $t < t_1$. Luego de producido el equilibrio se lee la temperatura t_e .

El calor perdido por el cuerpo:

$$Q_1 = m_1 \cdot c_1 (t_e - t_1) \quad (\text{es negativo})$$

El calor ganado por el agua y demás elementos:

$$Q_2 = (m + Eq) \cdot c \cdot (t_e - t_2) \quad (\text{es positivo})$$

donde:

Eq = equivalente en agua del calorímetro

El equivalente en agua es una constante del aparato que se determina previamente y representa una masa hipotética de agua que absorbe la misma cantidad de calor que los elementos que interviene en la experiencia (calorímetro, termómetro y agitador)

$$Eq = \frac{C_{conj}}{c} = \frac{(m_{calor} \cdot c_{calor} + m_{term} \cdot c_{term} + m_{agit} \cdot c_{agit})}{c}$$

C_{conj} = capacidad calorífica del conjunto

Aplicando el principio de conservación de la energía

$$|Q_1| = |Q_2|$$

Se despeja el valor de c_1

b) Determinación del calor específico de fusión del hielo.

Se introduce una masa m_1 de hielo a 0°C en el calorímetro que contiene una masa m de agua a una temperatura t . Se agita el agua y se lee la temperatura de equilibrio t_e . Aplicando el principio de conservación de la energía:

$$m_1 \cdot L_f + m_1 \cdot c (t_e - 0^\circ \text{C}) = (m + Eq) c (t - t_e)$$

de dónde se despeja L_f .

1-14 FORMAS DE TRANSMISIÓN DE CALOR

Un cuerpo cede calor no sólo a los cuerpos con los cuales está en contacto sino, también, a todos los cuerpos que le rodean.

La transmisión del calor de los cuerpos calientes a los cuerpos fríos (o menos calientes) se efectúa en tres formas:

- a- Por conducción.
- b- Por convección.
- c- Por radiación.

Cuando se coloca la mano en contacto con un radiador de calefacción de agua caliente o vapor, el calor del radiador, pasa a la mano por conducción, a través de las paredes del radiador. En cambio, si la mano se mantiene encima del radiador y sin estar en contacto con el, el calor alcanza la mano por convección (a través de corrientes de aire hacia arriba). Por último, si la mano se coloca a un lado del radiador, también le llega su calor, a pesar de que su conducción a través del aire es despreciable, y a pesar de que la mano no está situada en la trayectoria de las corrientes de convección. En éste caso, la energía calorífica, llega a la mano por radiación, es decir por ondas electromagnéticas.

1-14-1 CONDUCCION

A la transmisión de energía provocada por la diferencia de temperatura entre partes adyacentes de un cuerpo, se le llama conducción del calor.

La energía de la agitación térmica se transmite a lo largo del cuerpo de una molécula a otra por la vibración de las mismas, que aumenta al aumentar la temperatura.

La figura 1-6 representa una lámina de sección transversal A y espesor L. Hagamos que toda la cara izquierda de la lámina se mantenga a la temperatura t_2 , y toda la cara derecha a una temperatura inferior t_1 . El flujo calorífico H pasa a través de la lámina de izquierda a derecha.

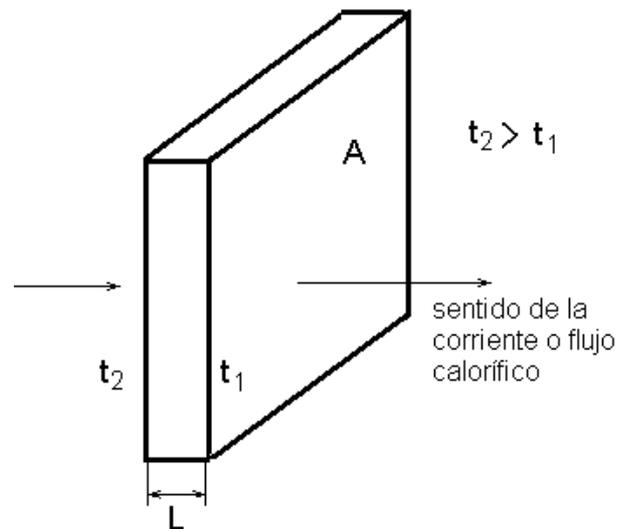
Después de haber mantenido las caras de la de la lámina durante tiempo suficiente a las temperaturas t_1 y t_2 , se encuentra que la temperatura en los puntos interiores de lámina disminuye uniformemente con la distancia desde la cara caliente a la fría. Sin embargo, en cada punto permanece constante la temperatura en todo momento. Se dice que la lámina se encuentra en estado estacionario.

Experimentalmente se encuentra que:

$$H \propto \frac{A (t_2 - t_1)}{L} \quad (\text{proporcional})$$

Esta proporción puede convertirse en igualdad, multiplicando el segundo término por una constante K cuyo valor depende del material que forma la lámina. La cantidad K se denomina coeficiente de conductividad térmica y puede expresarse en:

$$J/m \cdot s \cdot K = w/m \cdot K$$



$$H = \frac{K \cdot A (t_2 - t_1)}{L} \quad [W] \quad (1-15)$$

Una sustancia que tenga K grande es un buen conductor, mientras que si K es pequeño es un mal conductor o buen aislador. No hay ninguna sustancia que sea conductor perfecto ($K \rightarrow \infty$) o aislador perfecto ($K = 0$). En los metales, K es mucho mayor que en los no metales.

La (1-15) puede aplicarse a una barra de longitud L y sección constante A

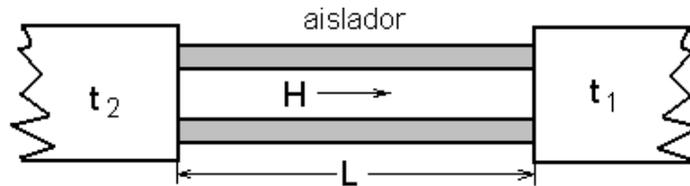


Fig. 1-8

En determinadas circunstancias, bien porque las condiciones no correspondan a un estado estacionario o a causa de la forma del conductor, la temperatura de éste no disminuye uniformemente en la dirección del flujo calorífico, como los casos vistos, siempre podrá considerarse un espesor elemental dx, cuyas caras presentan una diferencia de temperatura dt, y la ecuación (1-15) se convierte en:

$$H = -K \cdot A \frac{dt}{dx} \quad (1-16)$$

La (1-16) se conoce como ecuación de Fourier. El signo negativo se ha introducido, debido a que si la temperatura aumenta de derecha a izquierda; el sentido de la corriente calorífica es de izquierda a derecha. La razón dt/dx se denomina gradiente de temperatura. La ecuación (1-15) se refiere evidentemente a un caso especial en el cual el gradiente de temperatura es constante e igual a $(t_2 - t_1) / L$.

Las personas que buscan aislar sus casas están interesadas en los malos conductores del calor por eso se ha introducido el concepto de resistencia térmica R en la práctica de la ingeniería. El valor de R para una sección unitaria de material y espesor L se define como:

$$R = \frac{L}{K}$$

Flujo calorífico a través de una pared compuesta

Considérese una pared compuesta formada por dos materiales que tienen espesores diferentes y distintas conductibilidades térmicas.

Aplicando la ecuación (1-15)

$$H_1 = \frac{K_1 \cdot A (t_2 - t)}{L_1} \quad H_2 = \frac{K_2 \cdot A (t - t_1)}{L_2}$$

En estado estable $H_1 = H_2$ (que denominaremos H), resultando

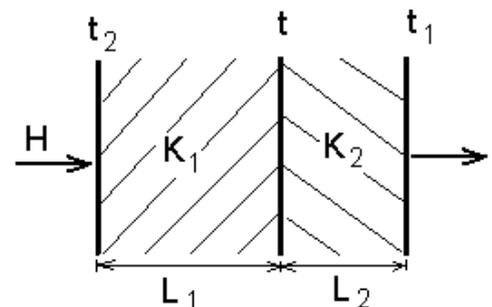


Fig. 1-9

$$\frac{K_1 \cdot A (t_2 - t)}{L_1} = \frac{K_2 \cdot A (t - t_1)}{L_2}$$

Despejando t y reemplazando en cualquiera de las anteriores, resulta

$$H = \frac{A (t_2 - t_1)}{\frac{L_1}{K_1} + \frac{L_2}{K_2}}$$

La extensión para cualquier número de secciones en serie, será:

$$H = \frac{A (t_2 - t_1)}{\sum \frac{L_i}{K_i}} \quad (1-17)$$

Flujo calorífico a través de la envoltura de un tubo cilíndrico

La figura 1-9 representa una sección transversal de la envoltura cilíndrica aisladora que rodea un tubo de vapor. Los radios interior y exterior son r_a y r_b (r_a = radio interior del tubo; r_b = radio exterior del aislante; se desprecia el espesor del tubo y por lo tanto la transmisión de calor por conducción en el mismo por ser elevado el valor de K del material del tubo con respecto del K del aislante); t_a y t_b son las temperaturas en las superficies interior y exterior, K la conductividad térmica del aislante.

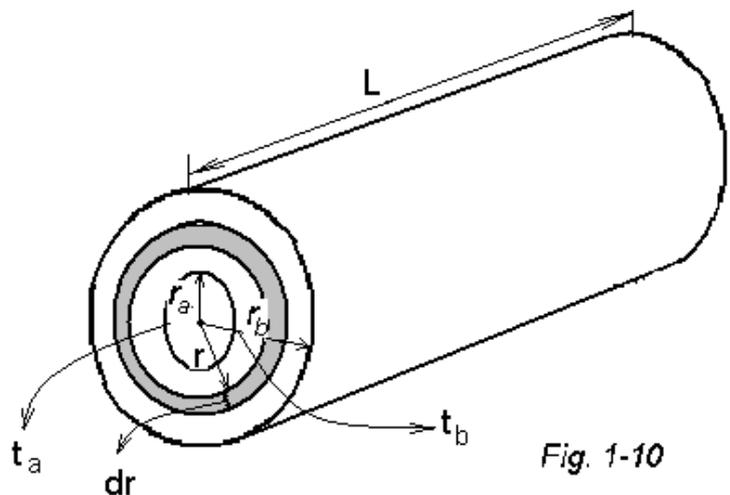
En virtud de (1-16), tenemos

$$H = -K \cdot 2\pi r L \frac{dt}{dr}$$

$$H \cdot \frac{dr}{r} = -2\pi L K dt$$

$$H \int_{r_a}^{r_b} \frac{dr}{r} = -2\pi L K \int_{t_a}^{t_b} dt$$

$$H \ln \frac{r_b}{r_a} = 2\pi L K (t_a - t_b)$$



$$H = \frac{2\pi L K (t_a - t_b)}{\ln \frac{r_b}{r_a}} \quad (1-18)$$

1-14-2 CONVECCIÓN

La convección se presenta cuando objetos que están a diferentes temperaturas, se encuentran en contacto con un fluido.

El fluido que está en contacto con el objeto caliente gana energía y, en la mayoría de los casos, se dilata. Como ahora es menos denso que el fluido más frío que lo rodea, sube debido a las fuerzas de empuje que actúan sobre él. Su lugar lo toma el fluido más frío, el que a su vez, ganará energía del objeto caliente y subirá en la misma forma. Al mismo tiempo, el fluido cercano al objeto frío, pierde energía, se hace más denso y desciende. El efecto neto es un flujo continuo del fluido caliente hacia el objeto frío y del fluido frío hacia el objeto caliente, un proceso que transmite energía del cuerpo caliente al frío.

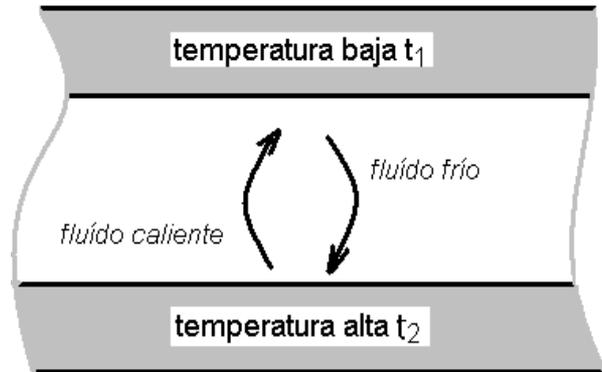


Fig. 1- 11

Estos procesos son los responsables de la variabilidad de nuestro clima, de la transmisión de cantidades grandes de energía en los océanos u aún del flujo de los materiales semifluidos dentro de la tierra misma. El tipo de convección descrita, es la convección libre o natural. La convección puede ser forzada, como cuando un ventilador provoca la circulación del calor en los cuartos de un hogar.

La teoría matemática de la convección del calor es muy complicada porque el calor ganado o perdido por una superficie depende de las diversas circunstancias, como ser: el tipo de superficie, la posición, la velocidad del fluido etc.

La corriente calorífica de convección se determina:

$$H = h_c \cdot A \cdot \Delta t \quad [W] \quad (1-19)$$

donde h_c es el coeficiente de convección en $\left[\frac{W}{m^2 \cdot K} \right]$

La determinación de h_c se realiza en parte a través de un razonamiento denominado “análisis dimensional” y en parte en base a datos experimentales.

Un caso que se presenta con frecuencia es el de convección natural de una pared (o lámina) o de un tubo a temperatura constante, rodeado de aire a la presión atmosférica y cuya temperatura difiere de la pared o tubo en Δt . Los coeficientes de convección aplicables en este caso están dados en la siguiente tabla:

Dispositivo	$h_c \left(\frac{W}{m^2 \cdot K} \right)$
Lámina horizontal, mirando hacia arriba	$2,49 \cdot (\Delta t)^{1/4}$
Lámina horizontal, mirando hacia abajo	$1,314 \cdot (\Delta t)^{1/4}$
Lámina vertical	$1,77 (\Delta t)^{1/4}$
Tubo horizontal o vertical (diámetro D, en m)	$1,32 \left(\frac{\Delta t}{D} \right)^{1/4}$

1-14-3 RADIACIÓN

El término radiación se refiere a la emisión continua de energía desde la superficie de todos los cuerpos; ésta energía se denomina radiante y es transportada por ondas electromagnéticas. Como la radiación electromagnética se transmite en el vacío, la radiación no necesita un contacto físico para la transmisión de la energía. La energía se puede transmitir desde el sol a la Tierra, por radiación, aunque entre ellos virtualmente no hay materia en el espacio que lo separa.

Analizaremos la energía radiante emitida por sólidos y líquidos. La radiación procedente de un gas, obedece a leyes muy distintas.

En general, cuando a un cuerpo llega energía radiante emitida por otro cuerpo, parte puede ser absorbida, parte reflejada y el resto transmitida a través del cuerpo receptor. Si el cuerpo receptor no es transparente ni traslucido a la energía radiante recibida, la misma será en parte absorbida y en parte reflejada.

$$E = E_r + E_a + E_t$$

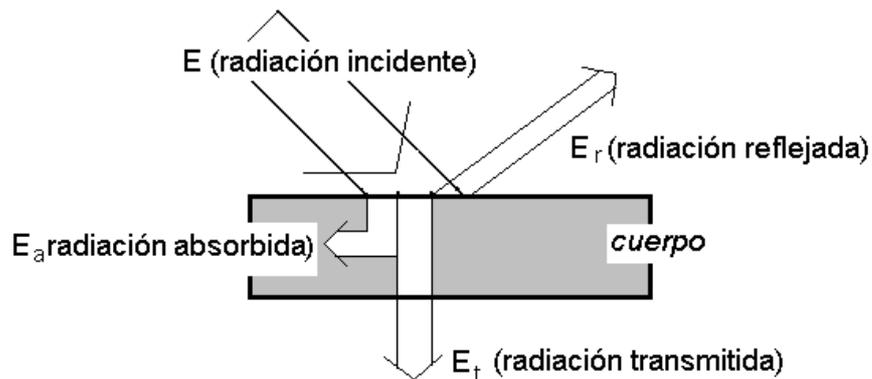


Fig. 1-12

Definimos, además, los siguientes coeficientes:

$$\rho = \frac{E_r}{E} \quad (\text{Reflectividad})$$

$$\alpha = \frac{E_a}{E} \quad (\text{Absortividad})$$

$$\tau = \frac{E_t}{E} \quad (\text{Transmisividad})$$

Las cuales deben cumplir: $\rho + \alpha + \tau = 1$

Para materiales opacos a la radiación: $\tau = 0$ o sea: $\rho + \alpha = 1$

Un concepto importante en radiación es el de “*cuerpo negro*”: Un cuerpo negro o superficie negra absorbe toda la radiación incidente ($\alpha = 1$). El término negro no debe ser confundido con el color del mismo nombre, pues una superficie de color blanco puede tener una absortividad igual a la de una superficie de color negro. No hay cuerpo negro perfecto para la radiación; una buena aproximación es un espacio hueco con una pequeña abertura por dónde incide la radiación.

La absorptividad de todos los cuerpos es siempre menor que 1.
Se denomina *emisividad* de una superficie (del cuerpo que emite), a:

$$\varepsilon = \frac{E}{E_n} \quad (1-20)$$

Donde:

E = energía irradiada por la superficie por unidad de tiempo y por unidad de superficie.

E_n = energía irradiada por un cuerpo negro a la misma temperatura.

Existe una ley (ley Kirchhoff), que establece que la emisividad (ε) de una superficie es igual a la absorptividad (α) de la superficie.

Una consecuencia de la ley anterior es que los cuerpos que son “*buenos receptores*” de la energía radiante son “*buenos emisores*” de la radiación y los que son “*malos receptores*” son “*malos emisores*”. Así, una superficie pulimentada, que es mala receptora es también mala emisora; y un cuerpo negro que es un buen receptor es un buen emisor.

La ley de Kirchhoff es válida en los problemas ordinarios de radiación térmica, donde la radiación reflejada y la radiación incidente tienen longitudes de onda similares. La ley no es válida cuando una superficie irradia longitudes de onda largas conjuntamente con longitudes de onda relativamente cortas. Esto significa que la ley de Kirchhoff ($\alpha = \varepsilon$) no es válida cuando la superficie está iluminada por el sol.

Lev de Stefan- Boltzman

La energía radiante emitida por unidad de tiempo y por unidad de área de un cuerpo negro es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura absoluta

$$E_n = \sigma \cdot T^4 \quad (1-21)$$

σ = constante de proporcionalidad = $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ w/m}^2 \cdot \text{K}^4$

Esta relación fue propuesta por Stefan en 1879. Más tarde, basándose en los trabajos de Plank, fue deducida por Boltzmann.

Para un cuerpo que no es negro, de acuerdo a (1-20)

$$E = \varepsilon \cdot E_n$$

Introduciendo (1-21)

$$E = \varepsilon \sigma \cdot T^4 \quad (1-22)$$

La absorción y la disipación de la energía radiante son influidas, además de la temperatura de sus cuerpos, por sus superficies. Las superficies oscuras y rugosas absorben y emiten más energía que las de características opuestas.

Es correcto pintar con pinturas brillantes y claras a base de aluminio los depósitos de almacenamientos de combustibles, pero es un error hacerlo en los radiadores de vapor o de agua caliente que aumentan su poder radiante aplicando pinturas oscuras y creando superficies rugosas. Los satélites artificiales se recubren con una delgada capa a base de oro o plata.

1-15 DIAGRAMA DE EQUILIBRIO CORRESPONDIENTE A SUSTANCIAS PURAS. SUPERFICIES CARACTERÍSTICAS.

Esta sección tiene por finalidad el estudio de las características generales de los cuerpos puros y de sus cambios de fase.

Cuando se quiere estudiar algún problema de la naturaleza es necesario aislar la porción de interés con el fin de acotar el número de variables intervinientes.

Para nuestro sistema existe una ecuación de equilibrio que relaciona las variables termodinámicas y que priva de su independencia a una de ellas. Esta relación se denomina *ecuación de estado*, y todo sistema termodinámico tiene su propia ecuación de estado, aunque en algunos casos su forma puede ser tan complicada que no es posible expresarla por medio de funciones matemáticas sencillas. La ecuación de estado representa las características o propiedades de un sistema y no es una consecuencia teórica deducida a partir de la termodinámica, sino que expresa los resultados de experiencias en las cuales se midieron las variables termodinámicas del mismo, con la mayor precisión posible dentro de un intervalo limitado de valores. Por ello, una ecuación de estado tiene sólo la precisión de las experiencias que condujeron a su formulación y se cumple únicamente dentro del intervalo de valores medidos. Fuera de ese intervalo puede resultar válida otra ecuación diferente. No existe ecuación de estado para los estados por los cuales pasa un sistema que no se encuentra en equilibrio termodinámico, ya que no es posible describir tales estados en función de variables termodinámicas que se refieran al sistema en conjunto.

Las sustancias puras son sistemas que tienen una composición química uniforme en todas sus partes y pueden presentarse en forma sólida, líquida o gaseosa, en estado de equilibrio como mezcla de dos cualesquiera de ellas o mezcla de las tres, dependiendo de las condiciones de temperatura y presión. Pueden ser de una componente (sistemas constituidos por una sola especie química O_2 , H_2) o de varias componentes (H_2O). Cuando el sistema presenta más de una componente, con la característica de que las mismas no interactúan químicamente entre ellas y la composición es invariable, entonces se lo puede tratar como si fuese de una sola componente.

Las sustancias **puras** poseen las siguientes características:

- son homogéneas en su composición química: cada porción del sistema debe tener los mismos constituyentes químicos, combinados del mismo modo y en proporciones idénticas. Por ejemplo, tomando como sistema el agua (H_2O), si en alguna parte del mismo hay una mezcla de H_2 y O_2 con una combinación química diferente, el sistema no puede ser una sustancia pura;
- son invariables en su composición química, es decir, la misma no debe cambiar en el tiempo;
- no tienen que ser física o macroscópicamente homogéneas, (se define un sistema homogéneo básicamente como aquel que tiene las mismas propiedades intensivas en todas sus partes).

Por **fase** de un sistema se entiende a un sistema o a una porción de sistema constituido por cualquier número de componentes y que satisface las siguientes condiciones:

- a- homogeneidad, es decir que en toda su extensión se observa uniformidad física y química a nivel macroscópico
- b- debe tener un límite definido, lo que permite asignarle un volumen, una masa y por lo tanto todas las propiedades termodinámicas extensivas.

De acuerdo a lo anteriormente establecido, las fases de un cuerpo puro serán de un solo constituyente. Cuando el sistema formado por un cuerpo puro se presenta en una sola fase, se dice que el sistema es homogéneo. Si coexisten dos o más fases en equilibrio, el sistema será heterogéneo. Por ejemplo, una mezcla de agua y vapor de agua en equilibrio tendrá el mismo valor para casi todas las propiedades del sistema. Sin embargo la densidad del vapor no será la misma que la del agua. Este tipo de sistema no es físicamente homogéneo, pero es una sustancia pura ya que es homogéneo en cuanto a su composición química.

Si se estudia experimentalmente un cuerpo puro a través de un amplio campo de presiones, temperaturas y volúmenes, se llega a las siguientes conclusiones:

- 1- Hay un comportamiento cualitativo que es común a todos los cuerpos puros, lo que permite estudiarlos bajo un esquema general. Esto surge del hecho de que las causas que determinan los comportamientos son las mismas para todos los cuerpos puros.
- 2- Dentro de este esquema cualitativo se establecen diferencias específicas que hacen que la descripción cuantitativa de cada cuerpo puro sea distinta. Así, por ejemplo, todos los cuerpos puros reales presentan los fenómenos determinados por la existencia del punto crítico, pero la posición de dicho punto en el espacio $p-v-T$ y las particularidades de los fenómenos asociados, son propiedades inherentes a cada sustancia pura.

Para cualquier cuerpo puro, se pueden representar gráficamente sucesivos estados de equilibrio, o sea $p-V-T$ de cada estado; de modo que la gráfica resultante resulta ser una *superficie*, la superficie $p-v-T$ (*superficie termodinámica del cuerpo puro*).

Del estudio de los cuerpos puros se desprende que el comportamiento de las sustancias reales se aproxima al de los gases ideales a presiones suficientemente bajas y temperaturas suficientemente altas, mientras que a presiones elevadas y bajas temperaturas se separa cada vez más del comportamiento de un gas ideal. Cuando baja la temperatura y aumenta la presión, todas las sustancias presentan transiciones de fase.

Para la mayoría de las sustancias, la curva pT de equilibrio líquido-sólido tiene pendiente positiva, es decir, las sustancias se contraen al solidificarse (*Fig 1-14*).

Hay algunas sustancias como el agua, el bismuto y el antimonio, que se dilatan al solidificarse y, por lo tanto, la pendiente es negativa (*Fig 1-13*).

Observando las gráficas de las proyecciones en los ejes, se pueden obtener conclusiones generales sobre el comportamiento de las sustancias puras.

- un cuerpo puro puede existir bajo la forma de sistema heterogéneo con la presencia de las tres fases en equilibrio: sólida, líquida y gaseosa. Ello ocurre únicamente a una determinada presión y temperatura que son características de cada sustancia (*línea triple*);
- un gas que se encuentra a temperatura superior a la crítica no se puede licuar isotérmicamente;
- un cuerpo puro puede existir en estado líquido a temperaturas inferiores a la crítica y sólo a presiones superiores a la triple. Para sustancias que se contraen al solidificarse la temperatura debe ser mayor que la triple, mientras que para sustancias que se dilatan al solidificarse la temperatura puede ser menor que la temperatura triple (zona de equilibrio S-L);
- la zona de equilibrio sólido-vapor sólo existe a temperaturas inferiores a la triple. Para cada temperatura por debajo de la misma hay una presión de equilibrio entre las fases vapor y sólido, la cual es una función creciente de la temperatura;
- cuando coexisten las fases líquido y vapor de un cuerpo puro se dice que el sistema se encuentra en estado de *vapor húmedo*;
- la diferencia entre el volumen específico del vapor y el del líquido, $\Delta v = v_v - v_L$ es máxima a la temperatura triple y cero a la temperatura crítica;
- la variación de volumen producida durante el cambio de fase sólido-vapor ($v_s - v_v$) es siempre mayor que el que se produce en el cambio de fase de vapor a líquido. Esta diferencia es mínima a la temperatura triple;
- no existe punto crítico correspondiente a la zona de equilibrio S-V ni para la transición S-L.

En las superficies $p-v-T$ de las figuras 1-13 y 1-14 hay regiones rotuladas *sólido*, *líquido* y *vapor*. En estas regiones de *una sola fase* el estado queda definido por *cualesquiera* dos de las propiedades presión, volumen y temperatura, puesto que todas éstas son independientes cuando sólo hay una fase presente. Localizadas entre las regiones monofásicas hay regiones *bifásicas*

donde se presentan dos fases en equilibrio: líquido-vapor, sólido-líquido y sólido-vapor. Las dos fases pueden coexistir durante cambios de fase tales como vaporización, fusión y sublimación. Dentro de las regiones bifásicas la presión y la temperatura no son independientes; una no puede cambiar sin cambiar la otra también. En estas regiones el estado no puede fijarse por la temperatura y la presión; en cambio queda fijado con el volumen y la presión o la temperatura. Tres fases pueden existir en equilibrio sólo a lo largo de la línea denominada *línea triple*.

Un estado en el que empieza o termina un cambio de fase se denomina estado de *saturación*. La región con forma de domo compuesta de estados bifásicos líquido-vapor recibe el nombre de *domo de vapor*. Las líneas que bordean el domo de vapor se llaman *líneas de líquido saturado* y de *vapor saturado*. En el extremo del domo, donde se unen las líneas de líquido saturado y de vapor saturado, está el *punto crítico*. La *temperatura crítica* T_c de una sustancia pura es la temperatura máxima en la que pueden coexistir las fases de líquido y vapor en equilibrio. La presión del punto crítico se llama *presión crítica* p_c . El volumen específico en este estado es el *volumen específico crítico*.

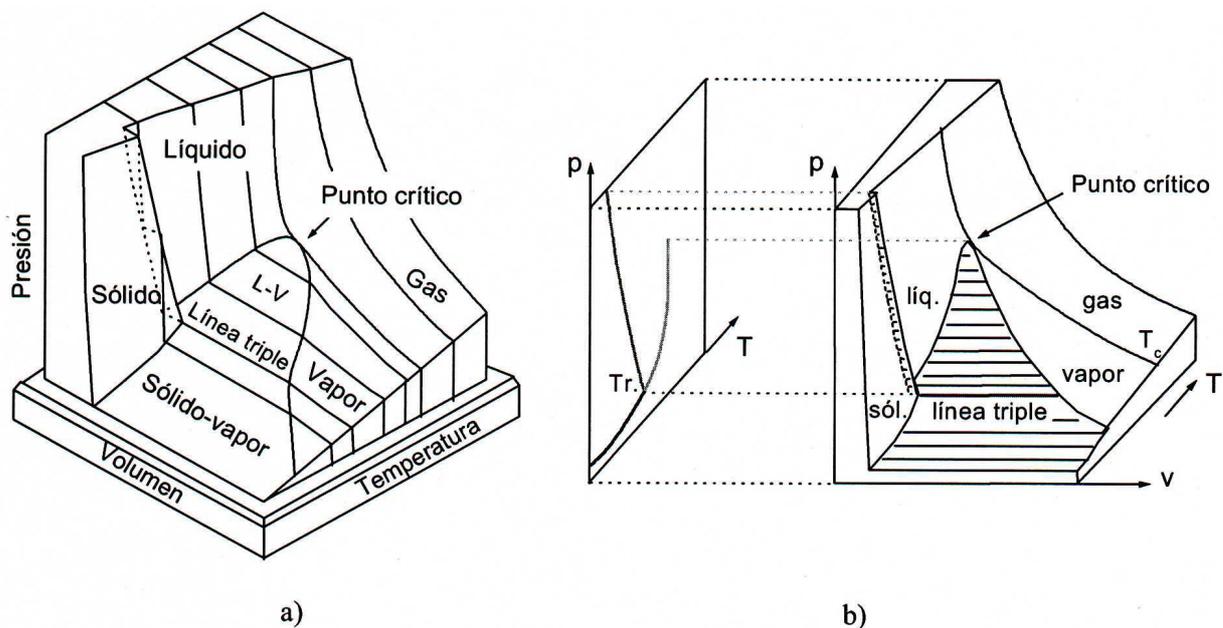


Figura 13: Superficie p - v - T de una sustancia que se dilata al solidificarse.

La superficie tridimensional p - v - T es útil para destacar las relaciones generales entre las tres fases de la sustancia pura en estudio. Sin embargo es conveniente, a menudo, trabajar con proyecciones bidimensionales de la superficie. Estas proyecciones se estudian a continuación.

Diagrama de fases.

Si la superficie p - v - T se proyecta sobre el plano presión-temperatura, resulta un diagrama de propiedades conocido como *diagrama de fases*. Cuando la superficie se proyecta de éste modo, las regiones *bifásicas* se reducen a *líneas*, como muestran las Fig. 1-13 (b) y 1-14 (b). Un punto de cualquiera de estas líneas representa todas las mezclas bifásicas a la temperatura y presión correspondientes a ese punto.

El término *temperatura de saturación* designa la temperatura a la que el cambio de fase tiene lugar para una presión determinada, llamada *presión de saturación* a dicha temperatura. Como resulta evidente en el diagrama de fases, para cada presión de saturación hay una única temperatura de saturación y viceversa.

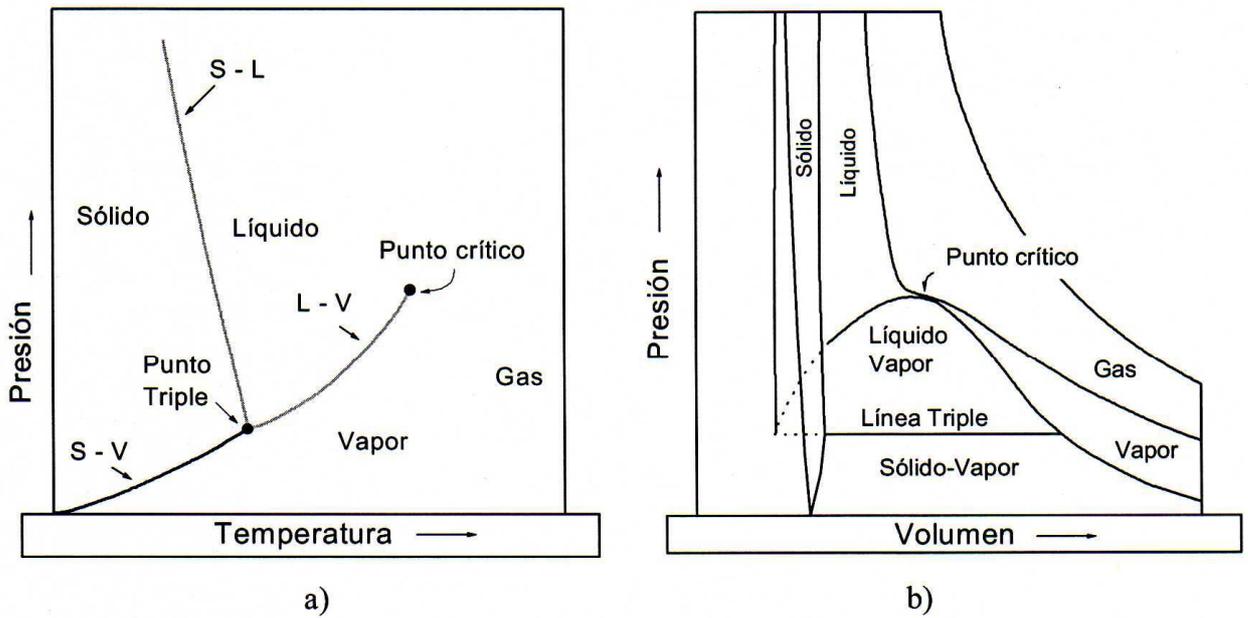


Figura 15: Proyecciones de una sustancia que se dilata al solidificarse
 a) sobre el plano p-T ; b) sobre el plano p-v.

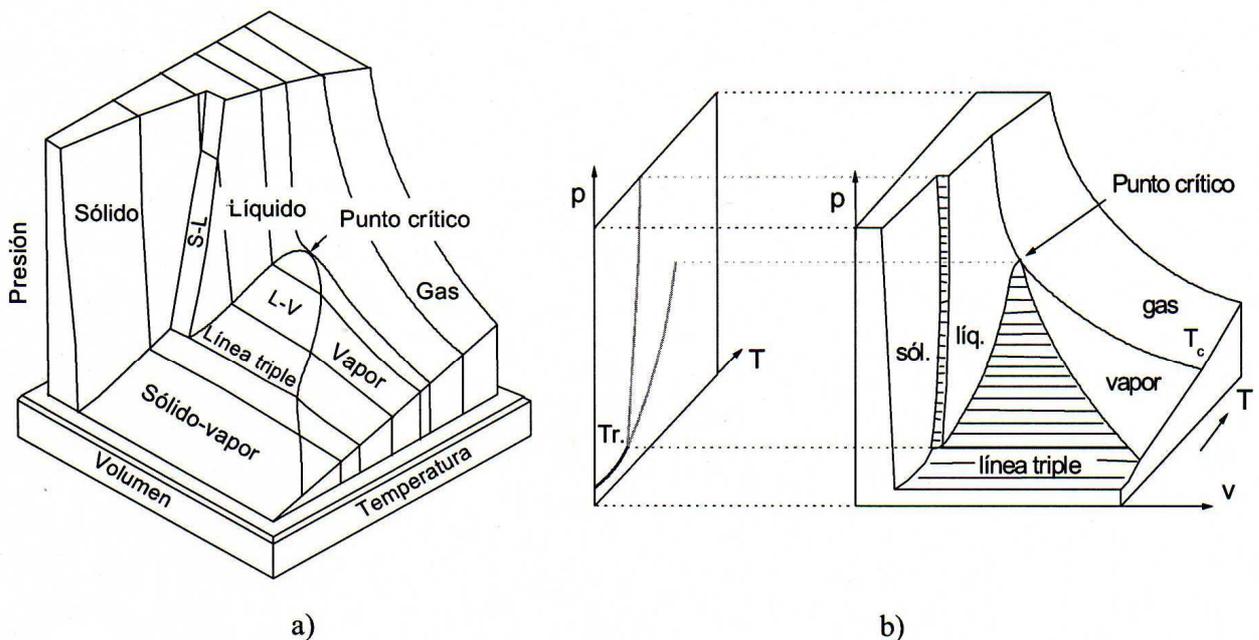


Figura 14: Superficie p-v-T de una sustancia que se contrae al solidificarse.

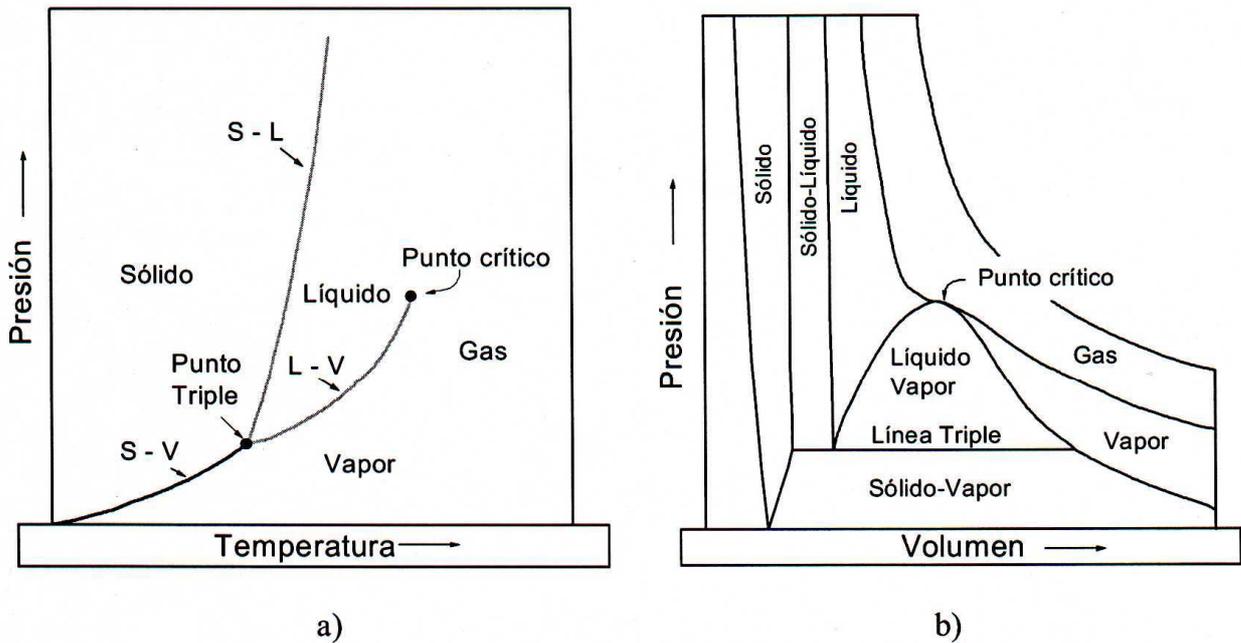


Figura 16: Proyecciones de una sustancia que se contrae al solidificarse
a) sobre el plano p-T ; b) sobre el plano p-v.

La *línea triple* de la superficie tridimensional $p-v-T$ se proyecta en *un punto* sobre el diagrama de fases. Este punto se llama *punto triple*. Recordemos que el punto triple del agua se utiliza como estado de referencia a la hora de definir las escalas de temperaturas.

Por convenio, la temperatura *asignada* al punto triple del agua es 273,16 K

La presión *medida* en el punto triple del agua es 0,6113 kPa

La línea que representa la región bifásica sólido-líquido sobre el diagrama de fases se inclina a la izquierda para sustancias que se expanden al congelarse y a la derecha para aquellas que se contraen. Aunque en el diagrama de fases de las Fig. 1-13 y 1-14 se muestra una sola región para la fase sólida; los sólidos pueden existir en diferentes fases sólidas. Por Ejemplo, para el agua en estado sólido (hielo) se han identificado siete formas cristalinas diferentes.

Al resolver problemas resulta conveniente, con frecuencia, emplear un esquema del diagrama $p-v$. Para facilitar el uso de un esquema así nótese las formas de las líneas de temperatura constante (isotermas). Inspeccionando las Fig.1-15 (b) y 1-16 (b) puede verse que para cualquier temperatura *menor que* la temperatura crítica la presión permanece constante mientras se atraviesa la región bifásica líquido-vapor, pero en las regiones de fase líquida o fase vapor la presión disminuye para una temperatura dada cuando el volumen específico aumenta. Para temperaturas mayores que, o iguales a la temperatura crítica, la presión disminuye continuamente para una temperatura dada cuando el volumen específico aumenta. En este caso no se atraviesa la región bifásica líquido-vapor. La isoterma crítica presenta un punto de inflexión en el punto triple y su pendiente aquí es cero.

1-16 GAS IDEAL. ECUACIÓN DE ESTADO

Determinaremos la Ecuación de Estado de los gases Perfectos o Ideales, los cuales no existen en la naturaleza, pero los que más se aproximan a estas características son el O_2 ; el H_2 ; el N_2 el He ; e inclusive el aire.

En el gas ideal se supone que las moléculas son esencialmente puntos geométricos que no ejercen fuerzas entre sí y los gases que se aproximan a esta idealización, verifican experimentalmente que:

- el volumen V , es proporcional al número de moles n , manteniendo constante la temperatura y la presión.
- el volumen V , varía inversamente con la presión absoluta p , manteniendo constante la temperatura y el número de moles (Ley de Boyle y Mariotte)
- la presión p es proporcional a la temperatura absoluta T , manteniendo constante el volumen y el número de moles (ley de Charles- Gay Lussac)

Estas relaciones se combinan en una sola ecuación llamada Ecuación del Gas Ideal.

$$pV = n\bar{R}T \quad (1-23)$$

\bar{R} : constante de proporcionalidad

El valor de esta constante general (igual para todos los gases) puede obtener de las condiciones normales:

$$\begin{aligned} p_0 &= 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \\ v_0 &: 0,0224 \text{ m}^3/\text{mol} \\ T_0 &: 273,15 \text{ K} \\ \bar{R} &= \frac{p_0 v_0}{T_0} \cong 8,314 \text{ J/mol K} \end{aligned}$$

La ecuación (1-23) puede expresarse en función de la masa m ; dónde $m = n \cdot M$ (M : masa molecular de cada gas)

$$pV = \frac{m}{M} \bar{R}T$$

Dónde $\frac{\bar{R}}{M} = R$ constante particular de cada gas

Entonces para cada gas: $pV = mRT \quad (1-24)$

Las propiedades del gas ideal han sido analizadas desde el punto de vista macroscópico. El modelo de los gases ideales puede estudiarse desde el punto de vista microscópico dando lugar a lo que se conoce como “Teoría Cinética de los Gases” , que se desarrollará ampliamente en la asignatura: *Química General*, de la que se extraen importantes conclusiones; como por ejemplo la interpretación molecular de la *presión* y la *temperatura* en los gases ideales:

- la presión resulta proporcional al número de moléculas por unidad de volumen y a la energía cinética promedio de traslación de las moléculas.
- la temperatura resulta una medida directa de la energía cinética promedio de traslación de las moléculas.

La ecuación general de los Gases Ideales puede también expresarse en función del número de moléculas N , dado que:

$$n = \frac{N}{N_0} \quad (1-25)$$

N_0 : número de Avogadro = $6,022045 \cdot 10^{26}$ moléculas / kmol

Introduciendo (1-25) en (1-23)

$$pV = \frac{N}{N_0} \bar{R}T$$

La razón $k = \frac{\bar{R}}{N_0} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J / moléculas K}$; es una constante universal, denominada constante de Boltzman.

Resultando finalmente la ecuación general de estado:

$$pV = NkT \quad (1-26)$$

1-17 OTROS SISTEMAS TERMODINÁMICOS

El tipo de sistema que hemos analizado como referente de la termodinámica es el sistema P, V, T (presión, volumen- temperatura). Sin embargo existen otros tipos de sistemas, tales como una barra tensada, una superficie, una pila eléctrica etc., que son considerados como sistemas especiales

En la siguiente tabla figuran las coordenadas termodinámicas correspondientes a todos los sistemas nombrados.

Sistema	Coordenada intensiva	Coordenada extensiva
P.V.T	Presión	Volumen
Barra sometida a esfuerzo	Esfuerzo	Deformación unitaria
Superficie de un líquido	Tensión superficial	Área
Pila eléctrica	<i>f.e.m</i>	Carga eléctrica

U. D. 2

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

2-1 ENERGÍA

La energía es un concepto fundamental de la termodinámica y uno de los aspectos más relevantes en ingeniería.

La energía es la capacidad para realizar un trabajo.

La energía es un concepto familiar y una idea básica es que la energía puede almacenarse dentro de los sistemas en diversas formas macroscópicas. La energía también puede transformarse de una forma a otra y transferirse entre sistemas. Para sistemas cerrados la energía se transfiere por medio de trabajo y de calor. La cantidad total de energía se conserva en todas las transformaciones y transferencias.

2-2 TRABAJO EN EL CAMBIO DE VOLUMEN DE UN SISTEMA

En las fig. 2-1 y 2-2 consideramos un gas encerrado en un cilindro provisto de un pistón móvil que tiene una sección A y que la presión ejercida por el sistema es p . La fuerza ejercida por el sistema será, $p \cdot A$.

Si el pistón se mueve una distancia infinitesimal dx , el trabajo, δW , valdrá:

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{x} = p \cdot A \cdot dx \cdot \cos \theta = p \cdot A \cdot dx ; \quad \text{siendo } \cos \theta = 1$$

El símbolo δ en el diferencial del trabajo, δW , significa que el diferencial es inexacto, o sea que depende del camino por el cuál haya sido realizado dicho trabajo.

pero: $A \cdot dx = dV$

dónde dV es la variación de volumen del sistema, por consiguiente

$$\delta W = p \cdot dV$$

En cambio la diferencial de una propiedad se llama exacta porque el cambio de dicha propiedad entre dos estados particulares no depende en modo alguno del tipo del proceso que los une. Por ejemplo el cambio de volumen entre dos estados.

$$\int_{V_1}^{V_2} dV = V_2 - V_1$$

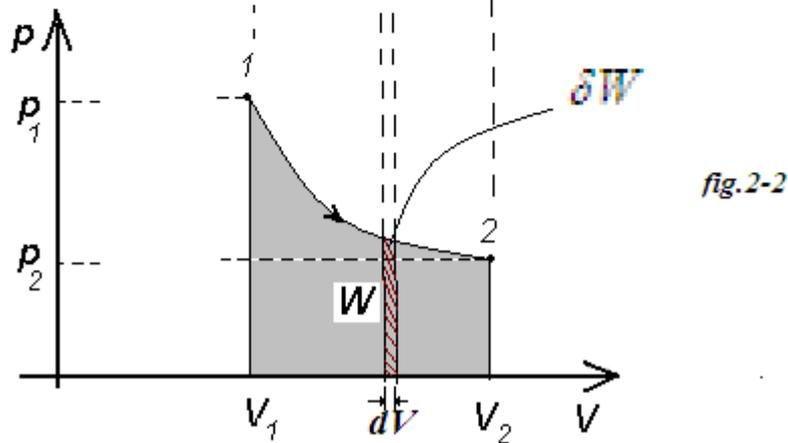
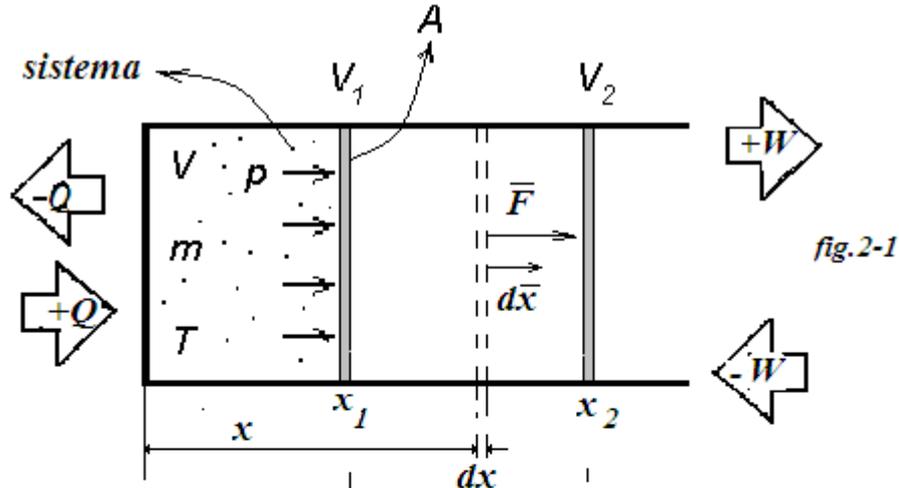
y en un cambio de volumen finito entre V_1 y V_2

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV \quad (2-2)$$

Si los cambios en el sistema se llevan a cabo lentamente (cuasiestáticamente), tanto que todas las partes del gas se encuentran a la misma temperatura (esto es, el gas se encuentra en

equilibrio térmico), caracterizándose por su temperatura, presión y volumen, en cada punto del proceso.

A estos procesos se los denomina cuasi-estáticos. El estado del gas en cualquier momento y el proceso mismo, se puede representar en un diagrama p-v y el área encerrada representa el trabajo W dado por (2-2).



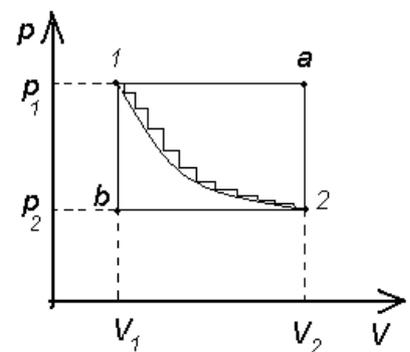
La trayectoria 1-2 representa una expansión, por lo tanto, W es positivo. Si invirtiéramos el proceso, la trayectoria 2-1 representaría una compresión por lo cual W es negativo, cumpliéndose:

$$|W|_{\text{exp}} = |W|_{\text{comp}}$$

Es evidente que el trabajo depende de la trayectoria. En la figura se ha representado un estado inicial (P_1, V_1, T_1) y un estado final (P_2, V_2, T_2)

Existen varios modos por los cuales el sistema puede pasar de 1 a 2:

- proceso 1 ; a ; 2
- proceso 1 ; b ; 2
- proceso 1 ; 2 (curva)
- proceso 1 ; 2 (escalonado)



Es evidente que el valor de W es distinto para cada proceso.

2-4 TRABAJO EN UN PROCESO IRREVERSIBLE

Si en el ejemplo analizado en el ítem anterior, el movimiento del pistón es producido por una diferencia finita entre la presión ejercida por el sistema y la presión exterior, lo que significa que el pistón se mueve con movimiento acelerado y tanto p como V dependerán del tiempo. El proceso será irreversible y no podrá representarse gráficamente en el diagrama $p-V$, la evolución desde el estado inicial al final.

2-5 PRIMER PRINCIPIO

Para introducir el primer principio de la termodinámica vamos a seleccionar de entre todos los procesos que pueden llevar a un sistema cerrado de un estado de equilibrio a otro, aquel cuyas interacciones entre sistema y medio ambiente sean exclusivamente en forma de trabajo. Un proceso tal se denomina adiabático.

Se pueden emplear muchos procesos adiabáticos distintos para unir dos estados determinados: Sin embargo, experimentalmente se obtiene que el valor del trabajo neto hecho por o sobre el sistema cerrado depende solamente de los estados inicial y final y no de los detalles del proceso adiabático.

El trabajo adiabático define el cambio de alguna propiedad del sistema. A esta propiedad se la llama energía. Por lo tanto tendremos:

$$E_2 - E_1 = -W_{ad} \quad (2-3)$$

donde:

E_1 = energía inicial del sistema

E_2 = energía final del sistema

W_{ad} = trabajo neto para cualquier proceso adiabático entre los estados inicial y final del sistema (el signo negativo está de acuerdo con el convenio adaptado)

El símbolo E representa la energía total del sistema, que incluye la energía cinética (E_c), la energía potencial gravitatoria (E_p) y otras formas de energía, incluido en la llamada energía interna (U), la cual trata de los distintos modos de energía a nivel microscópico, tales como la energía asociada con el "spin" nuclear, la energía de la liga molecular, la traslación, la rotación, la vibración molecular etc.

Por lo expuesto, la energía total de un sistema se puede expresar como:

$$E = E_c + E_p + U$$

Hasta ahora se ha considerado sólo interacciones entre el sistema y el medio ambiente que puedan clasificarse como trabajo. Sin embargo puede existir una interacción térmica y el proceso puede identificarse como no adiabático.

Para éstos, el cambio de energía del sistema no se corresponde con la energía transferida por trabajo.

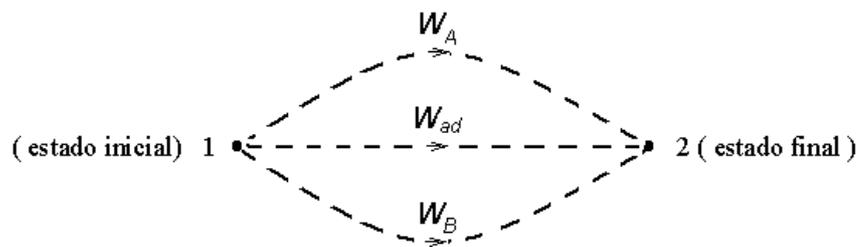


Fig.2-4

En el ejemplo de la figura tendremos para cada proceso:

$$\begin{array}{lll}
 E_2 - E_1 = -W_{ad} & & \\
 E_2 - E_1 \neq -W_A & \text{(Trabajo no adiabático)} & \Delta E = -W_A + Q_A \\
 E_2 - E_1 \neq -W_B & \text{(Trabajo no adiabático)} & \Delta E = -W_B + Q_B
 \end{array}$$

Donde $W_A \neq W_B$

Un aspecto fundamental de la energía es que ésta se conserva, así que para un sistema que experimenta exactamente el mismo cambio de energía durante los procesos no adiabáticos y el proceso adiabático, la energía neta transferida al sistema en cada uno de estos procesos debe ser la misma. Se deduce que la interacción térmica supone transferencia de energía, en forma de calor (Q), debiéndose verificar que:

$$Q = (E_2 - E_1) + W$$

O bien:

$$(E_2 - E_1) = Q - W$$

La transferencia de calor hacia el sistema se considera positiva, y la transferencia de calor desde el sistema se toma como negativo.

El valor de la transferencia de calor depende de las características del proceso y no sólo de los estados extremos. Al igual que el trabajo, el calor no es una propiedad; dependiendo (la cantidad intercambiada) de la trayectoria y su diferencial es total inexacto.

La cantidad transferida mediante calor para un proceso viene dada por:

$$Q = \int_1^2 \delta Q$$

Donde los límites quiere decir “desde el estado 1 al estado 2”.

Resumiendo el primer principio de la termodinámica se expresa cuantitativamente como:

$$\Delta E = Q - W \tag{2-4}$$

que es el principio de conservación de la energía.

En forma diferencial: $dE = \delta Q - \delta W$

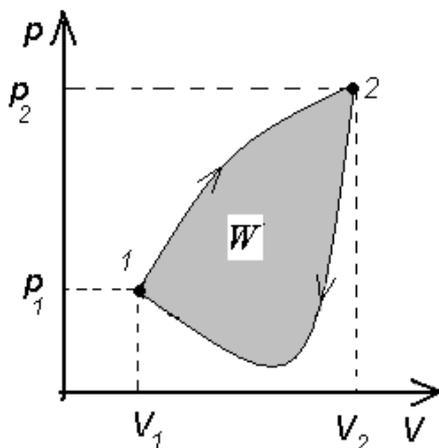


Fig. 2-5

Si se despreciaran las variaciones de E_c y E_p , tendríamos que:

$$\Delta U = Q - W \tag{2-5}$$

Ahora aplicaremos el concepto de energía desarrollado hasta aquí a sistemas que describen ciclos termodinámicos como el indicado en la figura 2-5:

siendo el balance de energía:

$$\Delta E_{ciclo} = Q_{ciclo} - W_{ciclo} \tag{2-6}$$

donde Q_{ciclo} y W_{ciclo} representan las cantidades netas de energía transferidas por calor y trabajo respectivamente por el ciclo.

Puesto que el sistema recupera su estado inicial al final de ciclo, no hay cambio neto en su energía. Por lo tanto $\Delta E_{ciclo} = 0$ y la ecuación (2-6) queda reducida a:

$$W_{ciclo} = Q_{ciclo} \quad (2-7)$$

La ecuación (2-7) es una expresión del principio de conservación de la energía que debe satisfacerse en cualquier ciclo termodinámico, independientemente de la secuencia de procesos descriptos por el sistema que desarrolla el ciclo o de la naturaleza de la sustancia que constituye el sistema.

APLICACIÓN DEL PRIMER PRINCIPIO A EVOLUCIONES CUASISTATICAS DE UN GAS IDEAL - UTILIZACIÓN DE C_p Y C_v

EVOLUCIÓN A VOLUMEN CONSTANTE Ó ISOCÓRICA (Ó ISOMÉTRICA)

Cuando ocurre una evolución a volumen constante $\frac{p}{T} = \text{constante}$

Si tenemos una masa m de un gas perfecto y elevamos su temperatura, a volumen constante, en dT , tendremos

$$\delta Q = m \cdot c_v \cdot dT$$

en virtud del primer principio:

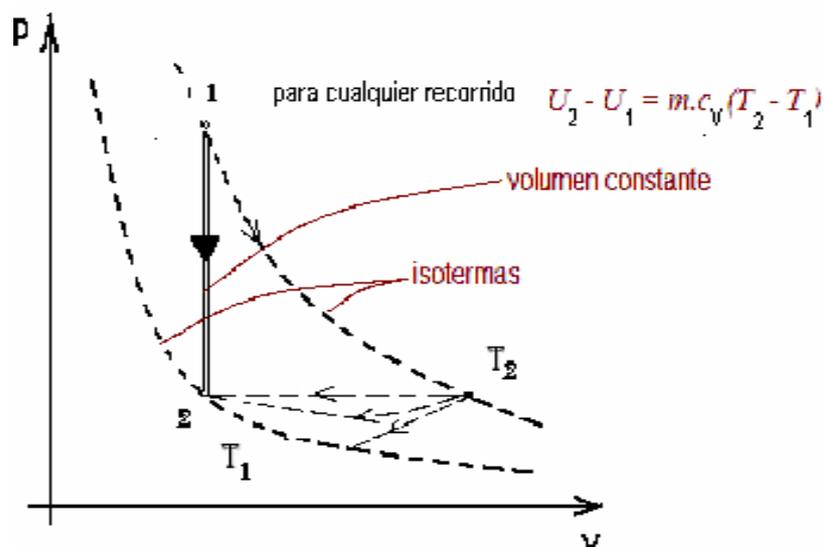
$$\begin{aligned} \delta Q &= dU + \delta W = dU + p dV \quad ; \text{ siendo } dV=0 \text{ y entonces } W=0 \\ \delta Q &= dU = m \cdot c_v \cdot dT \end{aligned}$$

Dividiendo por la masa m e integrando entre los estados inicial y final (1 y 2) encontramos la expresión de la variación de energía interna específica:

$$\delta q = du = c_v \cdot dT \quad , \text{ con lo cual :} \quad \int \delta q = \int du = \int_{T_1}^{T_2} c_{v(T)} dT$$

cuando el gas no es ideal, el calor específico a volumen constante es función de la temperatura: $c_{v(T)}$

$$\text{si } c_v = \text{cte} \quad ; \quad q = \Delta u = u_2 - u_1 = c_v \cdot \Delta T = c_v \cdot (T_2 - T_1); \quad c_v: \text{ calor específico a volumen cte.} \quad (2-8)$$



EVOLUCIÓN A PRESIÓN CONSTANTE (ISOBARA)

Cuando ocurre una evolución a presión constante $\frac{V}{T} = \text{constante}$

Si la misma masa m del gas se calentara a presión constante hasta que la temperatura variase en la misma cantidad, tendríamos:

$$\delta Q = m \cdot c_p \cdot dT$$

en virtud del primer principio: $\delta Q = dU + p dV$

$$Q = U_2 - U_1 + P (V_2 - V_1) = (U_2 + P V_2) - (U_1 + P V_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Entalpía

Se denomina Entalpía: H , a la suma de los valores $(U + p V)$ en cada estado; constituyendo ella misma una función de estado termodinámico; y cuyos valores se hallan tabulados para el vapor de agua y para muchas sustancia refrigerantes, por resultar necesarios para el cálculo de este tipo de instalaciones. La Entalpía es una propiedad, de modo que $\Delta H = H_2 - H_1$

$$\delta Q = m \cdot c_p \cdot dT = dU + p dV = m \cdot c_v \cdot dT + p dV \quad (2-9)$$

$$dH = dU + p dV + V dp, \text{ pero a } p = \text{cte} : dU + p dV = dH$$

$$\delta Q = dH = m c_p \cdot dT$$

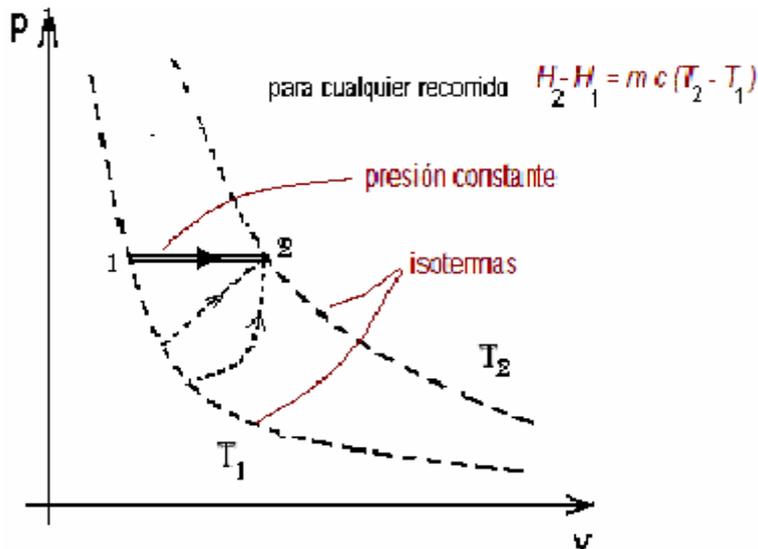
Dividiendo por la masa m , e integrando entre los estados inicial y final (1 y 2), encontramos la expresión de la variación de entalpía específica

$$\delta q = dh = c_p dT ; \int \delta q = \int dh = \int_{T_1}^{T_2} c_{p(T)} dT$$

cuando el gas no es ideal, el calor específico a presión constante es función de la temperatura: $c_{p(T)}$ si $c_p = \text{cte}$ $q = \Delta h = h_2 - h_1 = c_p \Delta T = c_p (T_2 - T_1)$; c_p : **calor específico a presión cte.**

El trabajo de cambio de volumen será: $W = \int p dV = p(V_2 - V_1) = \frac{RT_2}{V_2} V_2 - \frac{RT_1}{V_1} V_1 = R(T_2 - T_1)$

y la variación de energía interna, sigue siendo. $\Delta U = c_v \Delta T$



Dependencia de la energía interna con la temperatura en gases ideales: experiencia de Joule

En ambos procesos anteriores, la variación de la energía interna du es la misma, puesto que es igual al cambio de temperatura y la energía interna de un gas perfecto es únicamente función de la temperatura, de acuerdo a lo demostrado por Joule con el siguiente experimento:

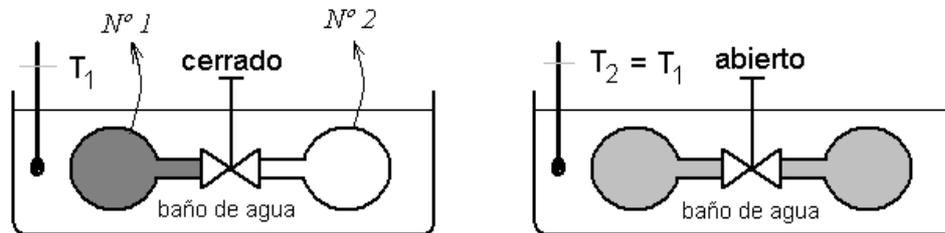


Fig. 2-6

$V_2=2V_1$, por lo tanto luego de la expansión:

$$Q = 0$$

$$W = 0$$

Entonces: $\Delta U = 0$ por la aplicación del primer principio de la Termodinámica

Dos recipientes unidos por un tubo corto y una llave de paso se sumergieron en agua contenida en un calorímetro (receptor adiabático)

El recipiente Nº 1 contenía aire (considerado gas perfecto) a una presión elevada y en un recipiente Nº 2 se había hecho el vacío. Se midió la temperatura del agua antes de permitirse una expansión libre del gas al abrirse la llave de paso entre el recipiente Nº 1 y el recipiente Nº 2. Parte del gas del balón Nº 1 pasó al balón Nº 2 hasta alcanzar la misma presión, no notándose cambio de la temperatura (dentro de los errores experimentales).

Como el proceso se ha realizado tan rápidamente no hay transferencia de calor ($Q = 0$) y como el gas al expansionarse libremente no ha tenido que vencer ninguna fuerza exterior puesto que el balón Nº 2 estaba vacío, por lo tanto el trabajo exterior es nulo ($W = 0$). Aplicando el primer principio, tendremos:

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

en consecuencia, la energía interna del gas ha permanecido constante mientras han variado la presión y el volumen. El resultado de la experiencia permitió a Joule enunciar la siguiente ley:

“La energía interna de un gas perfecto no depende ni del volumen ni de la presión, sino solamente de su temperatura”.

Podemos concluir que la energía cinética de las moléculas del gas no cambia en el proceso.

Sin embargo, debido a que aumentó el volumen, la separación media de las moléculas es mayor. Un aumento en la separación implica que la energía potencial interna del gas debió haber aumentado, ya que las fuerzas intermoleculares tuvieron que realizar un trabajo interno (gas no ideal). Entonces como U es la suma de las energías cinética y potencial internas, ΔU requeriría una disminución de la energía cinética (gas casi ideal).

Ley de Mayer

Teniendo presente la definición de entalpía:

$$h = u + p \cdot v$$

y la ecuación de estado:

$$p \cdot v = R \cdot T$$

resultará:

$$h = u + R \cdot T$$

diferenciando

$$dh = du + RdT$$

$$\frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + R$$

Y teniendo en cuenta las definiciones de c_p y c_v : $c_p = c_v + R$

$$c_p - c_v = R \quad (2-12)$$

La (2-12) se conoce como la relación o ley de Mayer y que muestra que los calores específicos de un gas difieren en una constante, la constante particular de ese gas.

En caso de considerar las capacidades caloríficas molares se hubiera llegado a

$$\bar{c}_p - \bar{c}_v = \bar{R} \quad (2-13)$$

La (2-13) muestra que las capacidades caloríficas molares de cualquier gas difieren en la constante general de los gases.

La (2-12) y (2-13) muestran también que para un gas ideal, la razón de los calores específicos χ , es también una función que sólo depende de la temperatura

$$\chi = \frac{c_p(T)}{c_v(T)} > 1 \quad (2-14)$$

o bien

$$\chi = \frac{\bar{c}_p(T)}{\bar{c}_v(T)} > 1 \quad (2-15)$$

Las capacidades caloríficas molares toman los siguientes valores, para gases a baja presión:

gases monoatómicos (He, Ar, Ne), a cualquier temperatura:

$$\bar{c}_p = \frac{5}{2} \bar{R} \quad \bar{c}_v = \frac{3}{2} \bar{R} \quad \chi = 1.67$$

gases diatómicos (H₂, O₂, CO, NO), a temperatura ambiente:

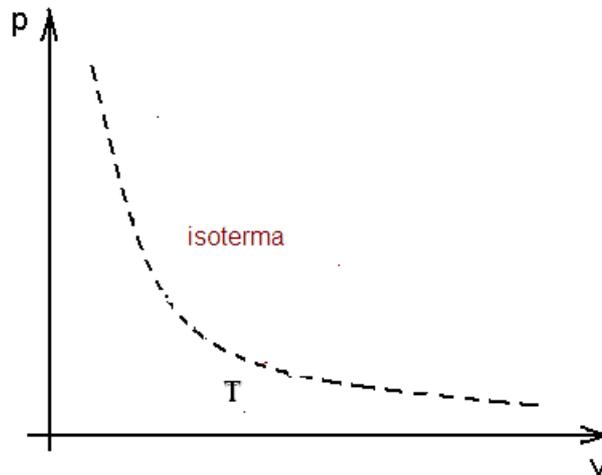
$$\bar{c}_p = \frac{7}{2} \bar{R} \quad \bar{c}_v = \frac{5}{2} \bar{R} \quad \chi = 1.4$$

gases poliatómicos (CO₂, NH₃, CH₄, Cl₂, Br₂):

\bar{c}_p y \bar{c}_v varían con la temperatura, en forma distinta para cada gas, con χ entre 1,29 y 1,34.

EVOLUCIÓN A TEMPERATURA CONSTANTE (ISOTERMICA)

$P.V = \text{constante}$



Se cumple: $\frac{v_1}{T_1} = \frac{v_2}{T_2}$

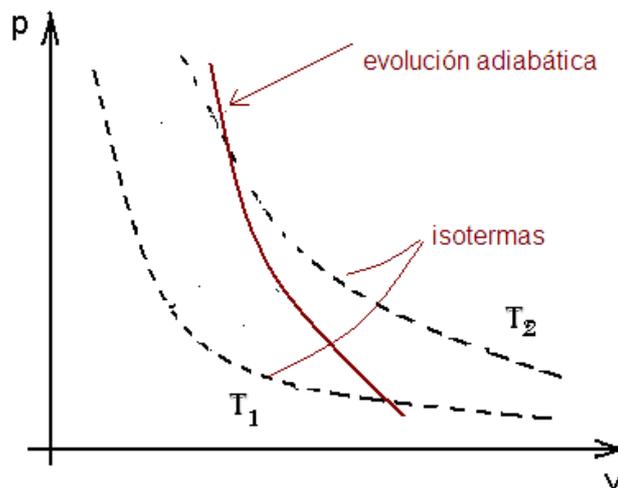
$$w = \int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv = \int_{v_1}^{v_2} RT \frac{dv}{v} = RT \cdot \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta u = q - w = 0 \quad \text{recordar } \Delta \bar{u} = f(T)$$

$$\Delta h = 0$$

$$q = w$$

EVOLUCIÓN ADIABÁTICA



Deberá cumplirse que $q = 0$ como que $\delta q = 0$; dado que la primera condición podría cumplirse sin que la transformación fuera adiabática. En efecto bastaría que durante la primera parte del proceso el sistema recibiera calor y en la segunda parte cediera la misma cantidad, con lo cuál el calor neto sería nulo.

Para un gas ideal que se somete a una expansión adiabática cuasiestática, cambian p ; v ; T , pero en cualquier instante (estado), se mantiene la ecuación general de estado, describiendo una relación correcta de estas variables. De modo que si $q=0$, para el cambio infinitesimal dv ocurre un cambio dT de modo que el trabajo realizado sobre el gas es $-p \cdot dv$

Si el gas ideal experimenta un proceso **adiabático infinitesimal**, el cambio de energía interna será:

$$\begin{aligned} du &= c_v dT \\ du &= \delta q - \delta w = 0 - p.dv \\ c_v.dT &= -p.dv \end{aligned}$$

Diferenciando la ecuación de estado: $p.dv + v.dp = R.dT$

Eliminando dT entre estas dos últimas ecuaciones y utilizando la (2-12)

$$\begin{aligned} \frac{dp}{p} + \frac{c_p}{c_v} \frac{dv}{v} &= 0 \\ \frac{dp}{p} + \chi \frac{dv}{v} &= 0 \end{aligned}$$

Integrando:

$$p.v^\chi = cte \quad (2-16)$$

Combinando la ecuación (2-16) con la ecuación de estado (*ejercicio para el alumno*), se obtiene:

$$T.v^{\chi-1} = cte \quad (2-17)$$

$$T.p^{\frac{1-\chi}{\chi}} = cte \quad (2-18)$$

El trabajo que se obtiene por ejemplo para una expansión:

$$\begin{aligned} W &= \int_{v_1}^{v_2} p.dv = \int_{v_1}^{v_2} cte \frac{dv}{v^\chi} \quad \text{donde } cte = p_1 v_1^\chi = p_2 v_2^\chi \\ W &= cte \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v^\chi} = cte \int_{v_1}^{v_2} v^{-\chi} dv = \frac{1}{1-\chi} (cte.v_2^{1-\chi} - cte.v_1^{1-\chi}) \\ W &= \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{1-\chi} \end{aligned}$$

U.D.3

SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

3-1 MOTOR TERMODINÁMICO. MAQUINAS REFRIGERANTE Y BOMBA DE CALOR.

Se entiende por máquina térmica todo equipo que transforma calor en trabajo mecánico operando cíclicamente entre dos fuentes de calor que se encuentran a distinta temperatura. Es decir que toda máquina térmica estará constituido por ciertos mecanismos y algún fluido que evoluciona en ellos, de manera que al describir dicho fluido un ciclo termodinámico se produce la conversión de una cierta cantidad de calor en trabajo mecánico.

La fuente de calor o foco calorífico es un cuerpo de gran masa que es capaz de ceder o absorber calor sin que prácticamente se modifique su temperatura. Es decir que debido a ello no se producen efectos disipativos y se puede suponer que la cesión o absorción de calor por un foco es reversible.

Una máquina térmica puede ser utilizada como:

- motor termodinámico
- máquina refrigerante (frigorífica) o bomba de calor

Los diagramas de flujo de ambas se indican en las siguientes figuras:

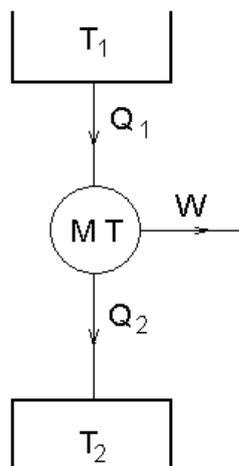


Fig. 3-1

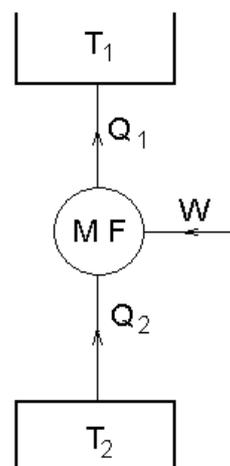


Fig. 3-2

3-2 RENDIMIENTO Y EFICIENCIAS DE MOTORES, MÁQUINAS Y BOMBAS TÉRMICAS

El motor comúnmente denominado “máquina térmica” absorbe una cantidad de calor Q_1 de la fuente de caliente T_1 y a través de una sustancia efectúa un cierto trabajo W , cediendo una cantidad de calor Q_2 a la fuente fría T_2 .

Se define como rendimiento η de la máquina, al cociente entre el trabajo entregado y el calor absorbido

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_1|} \quad (3-1)$$

de acuerdo al 1^{er}. Principio, en un ciclo: $|W| = |Q_1| - |Q_2|$
resultando:

$$\eta = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} < 1 \quad (3-2)$$

La *máquina refrigerante* (frigorífica) o “*bomba de calor*”, según sea su función absorbe una cantidad de calor Q_2 de la fuente fría T_2 , con un aporte de trabajo W , entregando una cantidad de calor Q_1 , a la fuente caliente T_1 .

La función de la máquina frigorífica es enfriar un recinto. Se define como coeficiente de efecto frigorífico ε_f , o eficiencia entre la cantidad de calor absorbida y el trabajo recibido.

$$\varepsilon_f = \frac{|Q_2|}{|W|} \geq 1 \quad (\text{varía entre 2 y 6 en las máquinas reales}) \quad (3-3)$$

La función de la bomba de calor es calentar un recinto. Se define como coeficiente de efecto calorífico ε_c , al coeficiente entre la cantidad de calor entregada y el trabajo recibido

$$\varepsilon_c = \frac{|Q_1|}{|W|} \geq 1 \quad (3-4)$$

3-3 SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA - ENUNCIADOS

Varios Son los enunciados del segundo principio, los cuales puede mostrarse que son equivalentes

Enunciado de Clausius: “Es imposible construir una máquina que operando a ciclos no haga otra cosa más que tomar calor de un foco frío y pasarlo íntegramente a uno caliente”.

O bien “El calor no puede pasar, por sí solo, de un cuerpo a una determinada temperatura a otro a temperatura superior”

De acuerdo a (3-3) :

$$\varepsilon_f = \frac{|Q_2|}{|W|} = \frac{|Q_2|}{|0|} \rightarrow \infty$$

Si la máquina violase el segundo principio sería de eficiencia infinita.

Enunciado de Kelvin - Planck: “Es imposible construir una máquina que operando a ciclos no haga otra cosa más que tomar calor de un foco y convertirlo íntegramente en trabajo”

Este enunciado no niega la posibilidad de que una máquina produzca una cantidad neta de trabajo a partir de una transferencia de calor procedente de un solo foco, sólo niega la posibilidad de que éste funcione según un ciclo termodinámico.

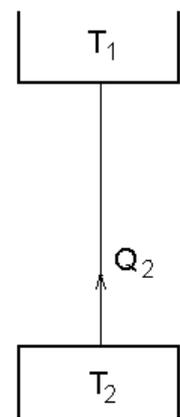


Fig. 3-3

Además se está implícitamente diciendo que el trabajo neto del ciclo no puede ser positivo pero no niega la posibilidad de que ocurra una transferencia neta de trabajo al sistema durante el ciclo o de que el trabajo neto sea nulo, por lo tanto:

$$W_{ciclo} \leq 0 \quad (\text{para un único foco})$$

Cómo además $W_{ciclo} = Q_{ciclo}$, será $Q_{ciclo} \leq 0$

De acuerdo a (3-1)

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_1|} = 1$$

Si la máquina violase el segundo principio, sería rendimiento unidad

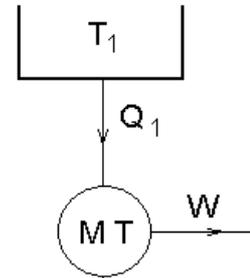


Fig. 3-4

3-4 CICLO DE CARNOT

Este ciclo consiste en una serie de procesos realizados por cualquier sistema termodinámico, sea químico, eléctrico, magnético o de otra clase; y está formado por dos procesos isotérmicos y dos procesos adiabáticos, todos reversibles.

Supongamos ahora un ciclo de Carnot cuya sustancia de trabajo sea un gas perfecto y representemos el mismo en un diagrama $P-V$

Ambos procesos isotérmicos AB y CD representados por hipérbolas equiláteras que correspondan a las temperaturas definidas por los gases T_1 y T_2 respectivamente.

De las evoluciones adiabáticas BC y DA obtenemos:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{P_B}{P_C}\right)^{\frac{x-1}{x}} \quad \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{P_A}{P_D}\right)^{\frac{x-1}{x}}$$

Igualando los segundos miembros y operando, resulta:

$$\frac{P_B}{P_C} = \frac{P_A}{P_D} \quad (3-5)$$

De las evoluciones isotérmicas AB y DC obtenemos:

$$Q_1 = m \cdot T_1 \cdot R \cdot \ln \frac{P_A}{P_B} > 0$$

$$Q_2 = m \cdot T_2 \cdot R \cdot \ln \frac{P_C}{P_D} < 0$$

$$|Q_2| = m \cdot T_2 \cdot R \cdot \ln \frac{P_D}{P_C}$$

Teniendo en cuenta (3-5), esta última ecuación podrá escribirse:

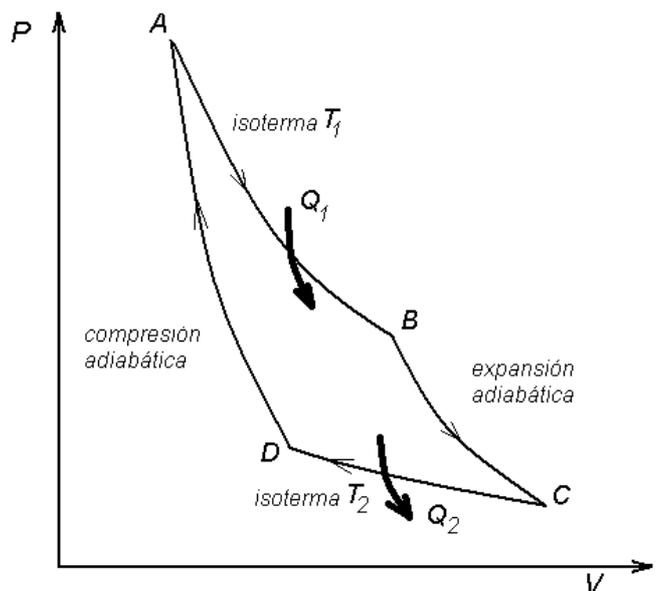


Fig. 3-5

$$|Q_2| = m \cdot T_2 \cdot R \cdot \ln \frac{P_A}{P_B}$$

el rendimiento del ciclo será:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{m \cdot T_2 \cdot R \cdot \ln\left(\frac{P_A}{P_B}\right)}{m \cdot T_1 \cdot R \cdot \ln\left(\frac{P_A}{P_B}\right)}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (3-6)$$

La que nos indica:

El rendimiento de un ciclo de Carnot, sólo depende de las temperaturas absolutas de las fuentes.

Como el ciclo está conformado por procesos reversibles, si invertimos el sentido, el ciclo representará una máquina frigorífica de Carnot cuyo coeficiente de efecto frigorífico será:

$$\varepsilon_f = \frac{|Q_2|}{|Q_1| - |Q_2|}$$

Reemplazando los valores de Q_1 y Q_2 y operando se obtendrá:

$$\varepsilon_f = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

Las consecuencias que pueden obtenerse del rendimiento de un motor de Carnot es que es independiente:

- Del fluido intermediario
- Del ciclo termodinámico que describa dicho fluido
- De los dispositivos mecánicos que se utilizan en la máquina

Además: “el rendimiento de un motor de Carnot es el máximo entre todas las máquinas reales que operen entre las mismas fuentes” (Teorema de Carnot).

Otra consecuencia importante que puede obtenerse del motor de Carnot es que proporciona la oportunidad de establecer una escala de temperatura verdaderamente termodinámica, la cuál es enteramente independiente de las propiedades de cualquier sustancia material, de acuerdo a lo propuesto por Kelvin, pero que coincidiría con la escala de los gases perfectos y que además permitiera definir el cero absoluto.

El menor valor posible de Q_2 es cero, y la correspondiente temperatura es el cero absoluto. La naturaleza no pone a disposición dicho foco calorífico por lo cuál es imposible que exista un rendimiento del 100%.

3-5 ENTROPIA

Hasta ahora hemos utilizado cuatro conceptos para describir los procesos en sistemas de muchas partículas, cuando hay intercambio de energía con otros sistemas: *energía interna, trabajo, calor y temperatura*. Clausius en 1854 introdujo otro concepto, que denominó *entropía*.

Supongamos que, a la temperatura T , un sistema absorbe una pequeña cantidad de calor δQ durante una transformación infinitesimal reversible. Entonces la *entropía* S de un sistema se define como una magnitud cuyo cambio se calcula mediante la relación: $dS = \frac{\delta Q}{T}$

Cuando el sistema pasa de un estado a otro mediante una transformación reversible, el cambio de entropía del sistema es:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (3-7)$$

La entropía que se mide en $\left[\frac{J}{K} \right]$ es una propiedad extensiva.

Otra propiedad importante para un gas ideal, es que: el cambio de entropía de un sistema al pasar de un estado a otro, es independiente de la transformación y sólo depende de los estados inicial y final.

Cuando un sistema describe un ciclo, el cambio de entropía resulta nulo.

$$\Delta S_{ciclo} = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \text{Teorema de Clausius} \quad (3-8)$$

Para una transformación adiabática reversible: $\delta Q = 0$; $\Delta S = 0$; $S = cte$

Si en un ciclo se producen irreversibilidades internas, se modifica la ecuación (3-8) para tener en cuenta este efecto; teniéndose: $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ **Desigualdad de Clausius** (3-9)

En donde la igualdad se aplica si no se producen irreversibilidades y la desigualdad, cuando éstas se presentan.

La primera ley de la termodinámica (ley de conservación de la energía) no es suficiente para determinar los procesos que pueden ocurrir en el universo. Algunos tienden a desarrollarse en una dirección, pero no en la opuesta; los procesos irreversibles van siempre en una sola dirección (el flujo calorífico se transfiere desde una temperatura alta a una baja, un gas se mueve desde una presión más elevada a una menor; etc. Cuando un proceso, o parte de él, es irreversible, se tiene $\Delta S > 0$

En función del 1^{er} y 2^{do} principio, se puede decir que los procesos ocurren solo si la energía se conserva; y en la dirección en que la entropía del sistema completo aumenta o no sufre ningún cambio, por lo cual, resumiendo, tendremos: $\Delta S \geq 0$

El aumento de entropía que acompaña a todo proceso natural representa la extensión en que se degradó el universo.

Y si recordamos que al iniciar el curso, habíamos establecido que el “universo” es el conjunto formado por “sistema” más “medio ambiente”, se verificará:

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{medio} \geq 0$$

Donde $\Delta S_{universo}$ representa la entropía generada.

Variación de entropía en procesos reversibles e irreversibles

Ej 1) Veremos ahora que la relación $\frac{\delta Q}{T}$ es realmente la diferencial de una función de estado para un gas ideal que absorbe una cantidad de calor δQ .

De acuerdo al primer principio:

$$\delta Q = dU + p.dV = \bar{C}_v dT + n\bar{R}T \frac{dV}{V}$$

la cuál no puede integrarse, a menos que se conozca como depende T de V . Esto constituye otro modo de decir que δQ no es una diferencial exacta de una función de estado Q . Pero si se divide por T (\bar{C}_v depende sólo de T):

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \bar{C}_v \frac{dT}{T} + n\bar{R} \frac{dV}{V}$$

supuesto $\bar{C}_v = \text{constante}$; e integrando:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \bar{C}_v \ln \frac{T_2}{T_1} + n\bar{R} \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3-10)$$

que nos da la variación de entropía de un gas ideal que experimenta una “expansión reversible” desde un estado inicial ($V_1; T_1$) hasta un estado final ($V_2; T_2$). Además nos muestra como se relaciona la entropía con otras propiedades termodinámicas.

Si la expansión del gas ideal fuera isotérmica ($T_1 = T_2$), la variación de ΔS , de acuerdo a la (3-10), sería:

$$\Delta S = n\bar{R} \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3-11)$$

donde ΔS es la variación de entropía del gas o sea $\frac{Q}{T}$, y como la cantidad de calor que abandona el foco es $-\frac{Q}{T}$, la variación neta de entropía será

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{gas}} + \Delta S_{\text{foco}} = 0$$

que indica:

“En un proceso reversible, la variación de entropía del universo es nula”

Ej 2) Recordando la experiencia de Joule, de los dos balones (pag. 32), en donde todo el sistema tiene paredes rígidas y está térmicamente aislado de sus alrededores, de modo que el calor no puede entrar ni salir; ni puede realizarse ningún tipo de trabajo. Puede pensarse que no hay ningún cambio de entropía del gas, ya que no hay transferencia de calor, razonamiento falso, dado que este proceso no es reversible y por lo tanto, no puede utilizarse $\int \frac{dQ}{T}$ para hallar la variación de entropía del gas.

Sin embargo, los estados inicial y final del gas en la expansión libre son los mismos; como si la expansión fuera isotérmica, por lo cuál se podrá utilizar la (3-11). Como V_2 es mayor que V_1 , la variación de entropía del universo será mayor que cero. Esto resulta una propiedad general:

“En un proceso irreversible, la entropía del universo aumenta”

Diagrama entrópico

Si se define el estado de un sistema por las variables T y S , toda evolución podrá venir representada por una curva 1;2 en un diagrama denominado entrópico.

El área encerrada situada debajo de la curva representa la cantidad total de calor intercambiado: $Q = \int T \cdot ds$

Un proceso isotérmico viene representado por una recta paralela al eje S . Un proceso adiabático reversible ($\delta Q = 0$, $\Delta S = 0$) o sea $S = cte$ está representado por una recta paralela al eje T .

Las evoluciones a volumen constante y presión constante son curvas exponenciales. Para una misma variación de temperatura resulta mayor el aumento de entropía a presión constante por ser, $c_p > c_v$

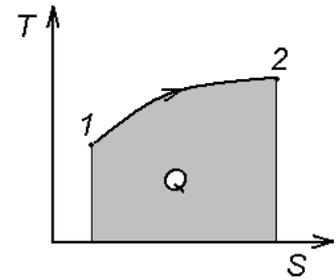


Fig. 3-6

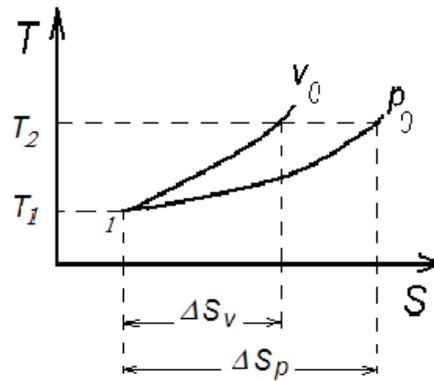


Fig. 3-7

Ejercicios propuestos

A- TEMPERATURA. DILATACIÓN

A-1) Es una observación cotidiana al hecho que los objetos calientes se enfrían y los fríos se calientan hasta alcanzar la temperatura de sus medios ambientes. Si la diferencia de temperatura entre un objeto y su medio ambiente no es demasiado grande, la rapidez de enfriamiento o de calentamiento es aproximadamente proporcional a la diferencia de temperatura entre el objeto y su medio ambiente, es decir:

$$\frac{d(\Delta T)}{d\tau} = -k \cdot \Delta T$$

En donde K es una constante. El signo negativo aparece porque ΔT decrece con el tiempo τ si ΔT es positiva y viceversa. Esto se conoce como la ley de Newton del enfriamiento.

¿De qué factores depende K? ¿Cuáles son sus dimensiones?

¿Si en el instante $\tau = 0$, la diferencia de temperatura en ΔT_0 , demostrar que en un tiempo posterior será:

$$\Delta T = \Delta T_0 \cdot e^{-k \cdot \tau}$$

A-2) Para interpolar temperaturas es la Escala Internacional Práctica de Temperaturas, entre 0°C y 660°C , se usa un termómetro de resistencia con especificaciones determinadas, la temperatura t , se encuentra dada por la fórmula que representa la variación de la resistencia con la temperatura:

$$R = R_0(1 + A \cdot t + B \cdot t^2)$$

donde las constantes R_0 , A y B se determinan mediante medidas en el punto de fusión del hielo (0°C), punto de ebullición del agua (100°C) y punto de ebullición del zinc ($419,58^\circ$)

Los datos obtenidos son: $R = 10.000 \Omega$ en el punto de la fusión del hielo, $R = 13.946$ en el punto de ebullición del agua y $R = 24172 \Omega$ en el punto de ebullición del zinc.

- Encontrar R_0 , A y B
- Representar gráficamente R en función de T entre los límites de temperatura de 0 a 660 c

Rtas.: a) $R_0 = 10.000 \Omega$
 $A = 4.124 \times 10^{-3} 1/^\circ\text{C}$
 $B = -1,78 \times 10^{-6} (1/^\circ\text{C})^2$

b) la curva es parabólica

A-3) Se supone una nueva escala absoluta de temperatura. En esta escala el punto de hielo es 150°S y el punto de vapor es 300°S .

- Determine las temperaturas en $^\circ\text{C}$ que corresponden a 100°S y 400°S , respectivamente.
- ¿Cuál es la relación de tamaño del $^\circ\text{S}$ al del Kelvin?

Rta: a) $-33,33^\circ\text{C}$; $166,67^\circ\text{C}$ b) $1,5^\circ\text{S} / \text{K}$

A-4) Demostrar que si se considera al coeficiente de dilatación lineal como una variable de la temperatura t , entonces:

$$l = l_0 \left[1 + \int_0^t \alpha(t) dt \right]$$

en donde l_0 es la longitud a la temperatura de referencia t_0 .

A-5) Una escala de latón, correcta a 0°C , se usa para medir la longitud de una varilla de acero en una habitación a 14°C . La longitud observada de la varilla de acero es 49,500 cm.

- ¿Cuál es la verdadera longitud de la varilla de acero a 14°C ?
- Calcular también la longitud de dicha varilla a 0°C ($\alpha_{\text{A}}=12 \times 10^{-6} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$; $\alpha_{\text{L}}=19 \times 10^{-6} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$)

Rtas: a) 49,513 cm

b) 49,505 cm

A-6) Un anillo de acero de 75mm. de diámetro interior a 20°C , ha de introducirse en un eje de latón de 75,05 mm a 20°C .

- ¿ A que temperatura ha de calentarse el anillo?
- Si anillo y eje, juntos se enfrían por algún procedimiento, tal como introducirlo en aire líquido ¿ a que temperatura saldrá el anillo solo del eje? ($\alpha_{\text{A}}=12 \times 10^{-6} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$; $\alpha_{\text{L}}=19 \times 10^{-6} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$)

Rtas: a) $75,5^{\circ}\text{C}$

b) $-75,24^{\circ}\text{C}$

A-7)

- Demostrar que si las longitudes de dos varillas de diferentes sólidos son inversamente proporcionales a sus respectivos coeficientes de dilatación lineal a una cierta temperatura inicial, la diferencia de longitudes entre ellas será constante a todas las temperaturas.
- ¿Cuáles serían las longitudes de una varilla de acero ($\alpha_{\text{acer}} = 11 \cdot 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$) y de estaño ($\alpha_{\text{estaño}} = 19 \cdot 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$) a 0°C si a cualquier temperatura la diferencia entre sus longitudes fuese de 0,30 m?

Rta : b) 0,7125 cm de acero y 0,4125 cm de estaño

A-8) Una varilla metálica de 30 cm de longitud se dilata 0,075 cm al elevar la temperatura de 0°C a 100°C . Una varilla de metal distinto, e igual longitud, se dilata 0,045 cm para la misma elevación de temperatura. Con un trozo de cada uno de los metales anteriores, uno a continuación del otro, se construye una tercera varilla de igual longitud que las anteriores, la cual se dilata 0,065 cm entre 0°C y 100°C . Hállase la longitud inicial de cada trozo.

Rta.: 10 y 20 cm respectivamente

A-9) El volumen del depósito de un termómetro de mercurio es V_0 a 0°C , y la sección transversal del capilar A_0 . El coeficiente de dilatación lineal del vidrio es α_v ($1/^{\circ}\text{C}$) y el coeficiente de dilatación cúbica del mercurio, β_M ($1/^{\circ}\text{C}$). Si el mercurio llena justamente el depósito a 0°C , ¿Cuál es la longitud de la columna de mercurio en el capilar a la temperatura $t(^{\circ}\text{C})$?

$$\text{Rta: } l = \frac{V_0}{A_0} \beta_{\text{aparente}} \cdot t$$

A-10) Un recipiente de vidrio de coeficiente de dilatación lineal $8 \times 10^{-6} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$ tiene a 0°C , un volumen interno de 40 cm^3 . Calcular el volumen de mercurio que es necesario colocar en el recipiente a fin de que el volumen de la parte vacía no se altere al variar la temperatura.

($\beta_{\text{Hg}} = 182 \times 10^{-6} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$)

Rta: $5,3 \text{ cm}^3$

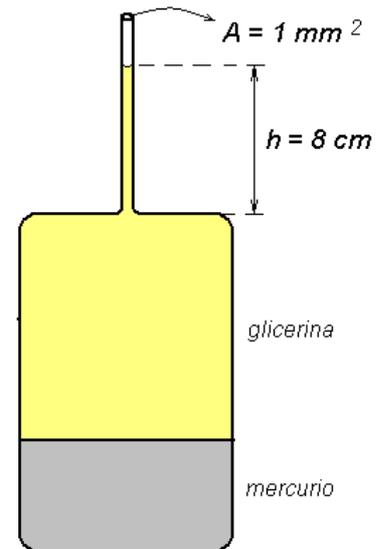
A-11) Un recipiente cuya capacidad es de 1 litro a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, contiene $1/3$ de ese volumen ocupado por mercurio y $2/3$ ocupado por glicerina (por encima del mercurio). En su extremo superior, un capilar de área 1 mm^2 se mantiene vacío a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. ¿Qué temperatura alcanza el sistema cuando el capilar contiene glicerina hasta una altura de 8 cm ?

Datos:

$$\beta_{\text{mercurio}} = 0,182 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$$

$$\beta_{\text{glicerina}} = 1,140 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$$

$$\beta_{\text{vidrio}} = 24,0 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$$



Rta: $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$

A-12) Un alambre de acero de $0,25\text{ mm}$ de diámetro se sujeta entre mordazas a los extremos de una barra grande de latón. La tensión del alambre es nula a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Calcular la tensión cuando la barra y el alambre se encuentran a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($Y = 20 \cdot 10^{10}\text{ Pa}$; $\alpha_L = 20 \cdot 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$; $\alpha_A = 12 \cdot 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)
Nota: se supone que la barra de latón es suficientemente grande para no sufrir una modificación por la fatiga tensora.

Rta: $1,57\text{ N}$

B- CALOR. CAPACIDAD CALORÍFICA. CALORIMETRIA

B-1) El calor específico c de una sustancia está dada por:

$$c = a + b \cdot t^2$$

donde a y b son constante y t la temperatura en $^{\circ}\text{C}$

- Calcular el calor requerido para elevar la temperatura de una masa m de sustancia de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $t\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- ¿Cuál es el calor específico medio de la sustancia en el intervalo de temperatura comprendido entre $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t\text{ }^{\circ}\text{C}$?
- Comparar este calor específico medio con el calor específico verdadero a la temperatura media entre $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$$\text{Rtas:} \quad \text{a) } m\left(a \cdot t + \frac{b}{3} t^3\right) \quad \text{b) } a + \frac{b}{3} t^2 \quad \text{c) } a + \frac{b}{4} t^2$$

B-2) Un calorímetro de cobre de $42,88\text{ g}$ contiene $58,71\text{ g}$ de agua a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se introducen unos perdigones de plomo calentados en una estufa de vapor de agua. Calcular:

- la temperatura de la mezcla
- el equivalente en agua del calorímetro.

La masa del calorímetro conteniendo el agua y los perdigones resultó $252,89\text{ g}$ ($c_{Pb} = 0,13\text{ KJ/KgK}$; $c_{Cu} = 0,39\text{ KJ/Kg K}$)

Rta: a) $16,25\text{ }^{\circ}\text{C}$
 b) $0,00399\text{ Kg}$

B-3) Cuantos m^3 de gas de hulla han de quemarse para elevar la temperatura de 200 l de agua de $10^\circ C$ a $70^\circ C$, suponiendo un conjunto de pérdidas de 25% (calor de combustión del gas de hulla $23442 \text{ KJ}/m^3$)

Rta: $2,857 \text{ m}^3$

B-4) Un recipiente calorimétrico de cobre, que tiene una capacidad calorífica de $30 \text{ cal}/^\circ C$ contiene 50 g de hielo. El sistema se encuentra inicialmente a $0^\circ C$. Se hace circular dentro del calorímetro 12g de vapor a $100^\circ C$ y presión de 1at. ¿Cuál es la temperatura final del calorímetro y su contenido?

Rta: $40^\circ C$; 62g de agua

B-5) Un calorímetro contiene 500 g de agua y 300 g de hielo, todo ello a la temperatura de $0^\circ C$. Se toma un bloque metálico de 1000 g de un horno cuya temperatura es $240^\circ C$ y se deja caer rápidamente dentro del calorímetro, produciéndose la fusión de todo el hielo ¿Cual será la temperatura final del sistema si hubiera sido doble masa del bloque? (despréciase las pérdidas caloríficas del calorímetro y su capacidad calorífica)

Rta: $24^\circ C$

B-6) Un bloque de hierro de 2 Kg se saca de un horno donde su temperatura es de $650^\circ C$ y se coloca sobre un gran bloque de hielo a $-15^\circ C$. Suponiendo que todo el calor cedido por el hierro se utilice para fundir hielo. ¿Cuánto hielo se fundirá? ($c_{Fe}=0,113 \text{ cal}/g^\circ C$)

Rta: 1678,86 g

B-7) Dentro de un calorímetro que contiene 1000g de agua a $20^\circ C$ se introducen 500g de hielo a $-16^\circ C$. El vaso calorimétrico es de cobre ($c_{Cu} = 0,093 \text{ cal}/g^\circ C$) y tiene una masa de 278 g. Halle la temperatura final y el contenido de la mezcla.

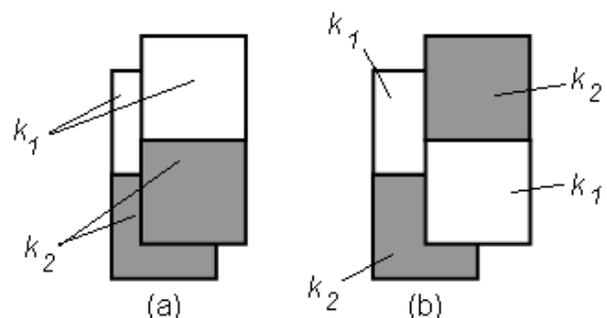
Rta: $0^\circ C$; 1205,46 g de agua y 293,54 g de hielo.

B-8) Un sistema físico está constituido por la mezcla de 500 g de agua y 100 g de hielo a la temperatura de equilibrio de $0^\circ C$. Se introducen en este sistema 200 g de vapor de agua a $100^\circ C$. Halle la temperatura final y la composición de la mezcla.

Rta: $100^\circ C$, 725,9 g de agua y 74,1g de vapor.

C- TRANSMISIÓN DE CALOR

C-1) Para cubrir una abertura que tiene área $2A$ se cuenta con cuatro piezas cuadradas de aislamiento de dos materiales diferentes, todas tienen el mismo espesor y el área A . Esto se puede llevar a cabo en una de las dos formas mostradas en la figura. ¿Qué arreglo dará el flujo de menor calor si $k_1 \neq k_2$?



C-2) Una barra de 2m de longitud está formada por un núcleo macizo de acero de 1 cm de diámetro rodeado de una envoltura de cobre cuyo diámetro exterior es de 2cm. La superficie exterior de la barra está aislada térmicamente. Uno de sus extremos se mantiene a 100°C y el otro a 0°C.

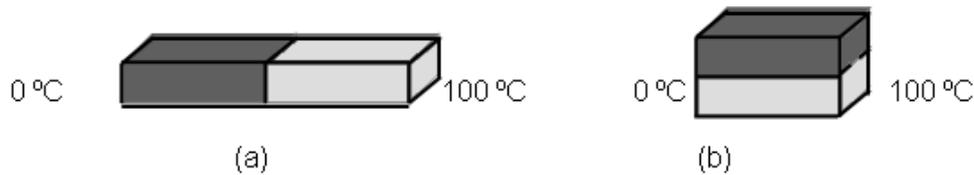
- Calcule la corriente calorífica total de la barra.
- Que fracción es transportada por cada sustancia.

Rta: a) 4,91 W
b) 4 % a través del acero, 96 % a través del cobre.

C-3) Supóngase que la conductividad térmica del cobre, es el doble de la del aluminio, y cuatro veces la del latón. Tres varillas de metal, hechas de cobre, aluminio y latón respectivamente tienen igual longitud y diámetro. Estas varillas están colocadas extremo con extremo, estando la de aluminio entre las otras dos. Los extremos libres de la varilla de cobre y de latón se mantienen a 100 °C y 0°C respectivamente. Encuentre las temperaturas de equilibrio de la unión entre el cobre y el aluminio y de la unión entre el aluminio y el latón.

Rta: 85,71 °C entre cobre y aluminio; 57,14°C entre aluminio y latón

C-4) Dos varillas cuadradas de metal idénticas se sueldan extremo con extremo como se muestra en la figura A. Supóngase que en 2 min fluyen 41,86 J de calor a través de las varillas. ¿Cuánto tiempo tardará 41,86 J en fluir a través de las varillas si están soldadas como se muestra en la figura B?



Rta.:0.5 min

C-5) ¿Qué cantidad de calor pasa por conducción durante 10 h a través de una pared de un tubo de acero de 50 mm de diámetro interior, 3mm de espesor y 6m de longitud. Por el interior circula vapor a una temperatura de 120°C, siendo la temperatura exterior de 20° C?

Rta: 59.892.660 KJ

C-6) Una pared plana se mantiene a la temperatura constante de 100 °C y el aire a ambos lados de la misma está a la presión atmosférica y a la temperatura de 20 °C. Calcule el calor que pierde por convección natural 1 m² de pared (ambas caras) en una hora.

- si la pared es vertical
- si la pared es horizontal

Rta: a) 3064 KJ
b) 3265 KJ

C-7) Un cuerpo esférico de 2cm de radio está a una temperatura de 600 °C. Suponiendo que radia como si fuera un cuerpo negro, halle la energía por unidad de tiempo emitida por su superficie.

Rta: 165,5 W

D- GASES IDEALES

D-1) Una burbuja de aire, de 5 cm de radio, se eleva desde el fondo de un lago de 20,4 m de profundidad. La temperatura en el fondo del lago es 7 °C y la temperatura en la superficie 27 °C. ¿Cuál es el radio de la burbuja cuando alcanza la superficie? (densidad del agua: 1000kg/m³)

Rta: 7,36 cm

D-2) El submarino Squalus se hundió en un punto en donde la profundidad era 72 m. La temperatura en la superficie era 27 ° C y en el fondo 7 ° C. La densidad del agua de mar es 1,081 kg/dm³.

- Si una campana de buzo que tiene forma de cilindro de revolución de 2,4 m de altura, abierto por el fondo y cerrado por su parte superior, se hace descender a dicha profundidad. ¿que altura alcanzar{a el agua dentro de ella cuando llegue al fondo?
- ¿A que presión manométrica ha de comprimirse el aire suministrado a la campana cuando se encuentre en el fondo, para expulsar completamente el agua .

Rta : a) 2,14 m
b) 7,62 bar

E - PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

E-1) Un recipiente contiene 280 g de N₂ ocupando un volumen de 0,04 m³ a una presión de 607800 Pa. Se lo expande isotérmicamente, hasta que ocupe un volumen doble. Calcule:

- La temperatura del gas
- La presión final.
- El trabajo realizado
- La variación de energía interna.
- El calor puesto en juego.

Rtas.: a) 292,42 k, b) 303900 Pa, c) -16,8 kJ, d) 0, e) 16,8 kJ.

E-2) Un mol de gas ideal se somete a las siguientes evoluciones:

se calienta a $V = \text{cte.}$ desde los 400 K a los 800 k.

a partir de ese punto se expande a $P = \text{cte.}$ hasta los 1200 K

luego sufre una nueva expansión a $T = \text{cte.}$ hasta la presión inicial

finalmente se comprime a presión constante hasta el estado inicial

- Dibuje el ciclo en un diagrama P -V
- Calcule el trabajo total intercambiando

Rta.: 3589,8 J

E-3) Un cilindro contiene 10 g de aire. Se tapa con un pistón de 6 kg que resbala sobre sus paredes, descendiendo 10 cm y comprime el gas adiabáticamente . ¿Cuánto aumenta la temperatura del aire? ($c_{v \text{ aire}} = 20,9 \text{ kJ/k mol k}$) ($M_{\text{aire}} = 28,96 \text{ kg / Kmol}$)

Rta.: 0,8 °C

E-4) $0,01 \text{ m}^3$ de aire a $27 \text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica se comprimen isotérmicamente hasta un volumen de $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ y después se le permite expandirse adiabáticamente hasta un volumen igual al inicial. ($\chi=1.4$)

Represente la transformación en un diagrama p-V y calcule la temperatura final.

Rta.: $-117 \text{ }^\circ\text{C}$

E-5) En un cilindro provisto de un pistón se encuentra oxígeno que está inicialmente a la presión de $3,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura y ocupa un volumen de $0,06 \text{ m}^3$.

Se realiza sobre el sistema un trabajo por medio de paletas hasta que a presión constante llega a $125 \text{ }^\circ\text{C}$. El calor transferido del sistema a la atmósfera es el 10 % del trabajo entregado por las paletas. Las condiciones atmosféricas son $P_0 = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ y $t_0 = 27 \text{ }^\circ\text{C}$. Determinar:

- el trabajo realizado por las paletas
- el trabajo realizado por el gas contra la atmósfera.

Rta.: a) $15,75 \text{ KJ}$
b) $1,15 \text{ KJ}$

F- SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

F-1) a) Una máquina de Carnot opera entre un recipiente caliente a 320 K y un recipiente frío a 260 K . Si absorbe 500 J de calor del recipiente caliente ¿ Cuánto trabajo produce?

b) Si la misma máquina, trabajando en sentido inverso, funciona como un refrigerador entre los mismos dos depósitos ¿ Cuánto trabajo debe suministrárseles para extraer 1000 J de calor del recipiente frío?

Rta.: a) $93,75 \text{ J}$
b) $-230,8 \text{ J}$

F-2) Un inventor anuncia que con un nuevo ciclo desarrolla 5 CV mediante una entrega de calor de 18837 KJ/h . La más alta temperatura del ciclo es $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que la más baja es de $300 \text{ }^\circ\text{C}$. ¿Puede ser posible?

Rta.: el anuncio es falso

F-3) 1 Kg de aire a 1 bar y $25 \text{ }^\circ\text{C}$, cambia su estado a 6 bar y un volumen de 1 m^3 . Calcular el cambio de entropía.

Rta: $1,4089 \text{ KJ/kg }^\circ\text{C}$

F-4) Si se mezclan adiabáticamente y a presión constante 1 kg de agua líquida a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ con 2 kg de agua líquida a $0 \text{ }^\circ\text{C}$, cuál será el cambio de entropía de este proceso?

Rta: 134 J/K

4- Dos cilindros macizos de igual longitud están hechos de materiales cuyas conductividades térmicas son k_A y $2k_B$. Sus resistencias térmicas serán iguales si la relación de sus diámetros es:

- a) $\frac{D_A}{D_B} = \left(\frac{k_A}{k_B}\right)^2$ c) $\frac{D_A}{D_B} = \sqrt{k_B}$ e) ninguna de las anteriores
- b) $\frac{D_A}{D_B} = \sqrt{k_A}$ d) $\frac{D_A}{D_B} = \left(\frac{k_B}{k_A}\right)^2$

5- Dos varillas cilíndricas del mismo material, tienen diámetros d_1 y d_2 . Las cantidades de calor conducidos por estas dos varillas, para una misma diferencia de temperaturas entre los dos extremos, será igual si sus longitudes se relacionan por medio de:

- a) $\frac{L_1}{L_2} = \frac{d_1}{d_2}$ c) $\frac{L_1}{L_2} = \frac{d_2}{d_1}$
- b) $\frac{L_1}{L_2} = \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^2$ d) $\frac{L_1}{L_2} = \left(\frac{d_2}{d_1}\right)^2$

6- Un gas ideal pasa por un proceso que tiene el efecto neto de aumentar al doble, tanto su temperatura como su presión. Si V_1 era su volumen inicial, su volumen final V_2 es:

- a) $V_2 = V_1$ b) $V_2 = 2V_1$ c) $V_2 = 4V_1$ d) $V_2 = \frac{V_1}{4}$

UD2 y UD3

Cuestiones:

- Supóngase que en una expansión libre adiabática, la temperatura de un gas aumenta. ¿Qué podría decirse acerca de las fuerzas intermoleculares de dicho gas?
- Un gas se expande a temperatura constante y realiza un trabajo externo. ¿Varía su energía cinética? Si no, ¿cuál es la fuente de energía para el trabajo realizado? Respóndase nuevamente a esta cuestión, pero considerando ahora, la expansión adiabática.
- Dar un ejemplo de un proceso en el que se suministre calor a un sistema sin que se produzca una variación de temperatura. Dar un ejemplo de un proceso en el que la temperatura de un sistema varía aún cuando no se le suministre calor.
- Un gas se expande cuasiestáticamente al doble de su volumen inicial (a) a presión constante, (b) a temperatura constante. ¿En qué caso realiza mayor trabajo sobre los alrededores?, ¿por qué? Relacionar la respuesta con el primer principio de la termodinámica.
- Partiendo del primer principio, en forma diferencial expresar la entropía en función de:
 - la energía interna.
 - La entalpía.
- Demostrar que en un diagrama entrópico T-S, las evoluciones a $v = \text{cte}$ y a $p = \text{cte}$ son curvas exponenciales.

Preguntas de opción múltiple:

1- Si un sistema está sujeto a un proceso isocórico:

- La entropía del sistema permanece constante.
- La energía interna del sistema permanece constante.
- El sistema no efectúa trabajo mecánico.
- La presión del sistema permanece constante.

2- Un gas ideal se lleva reversiblemente desde el estado A hasta el estado C. El camino 1 es un proceso isotérmico. El camino 2 abarca una expansión isobárica hasta el estado B, seguida por un proceso a volumen constante hasta llegar al estado C.

- El calor suministrado al gas es mayor para el camino 1 que para el camino 2.
- El calor suministrado al gas es menor para el camino 1 que para el camino 2.
- El cambio de la energía interna del gas es mayor para el camino 1 que para el camino 2.
- El cambio en la entropía del gas es menor para el camino 1 que para el camino 2.
- tanto b) como d) son correctas.

3- Cuando un gas ideal sufre un proceso adiabático,

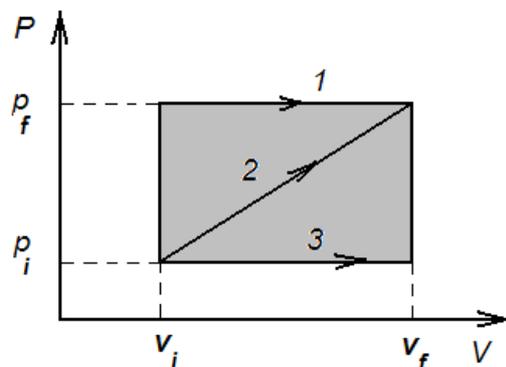
- Su energía interna permanece inalterada.
- No efectúa trabajo por o sobre el gas.
- La entropía del gas no cambia.
- La temperatura del gas no cambia.
- Ninguna de las afirmaciones anteriores es correcta.

4- Un mol de gas perfecto en el estado caracterizado por: $P_i ; V_i$ pasa por un cambio tal que la presión y el volumen finales son $P_f ; V_f$ en donde $P_f > P_i$. La cantidad de trabajo efectuado por el gas durante el proceso se determina por los valores de: $P_i ; V_i ; P_f$ y V_f .

- El calor suministrado al gas durante el proceso se determina por los valores de: $P_i ; V_i ; P_f$ y V_f .
- El cambio en la energía interna del gas durante el proceso se determina con los valores de: $P_i ; V_i ; P_f$ y V_f .
- Ninguna de las afirmaciones anteriores es correcta.

5- Un gas cambia reversiblemente su estado desde $P_i ; V_i$ hasta P_f y V_f como se indica en la figura. El trabajo efectuado por el gas es:

- Máximo en el camino 1.
- Mínimo para el camino 2.
- El mismo para los caminos 1 y 3.
- Igual para los tres caminos.



6- Dos recipientes contienen iguales cantidades de gas en condiciones normales. El gas en un recipiente se comprime a la mitad de su volumen inicial en un proceso isotérmico; el gas en el otro recipiente se comprime hasta la mitad de su volumen adiabáticamente.

La presión en el gas que se comprimió adiabáticamente es:

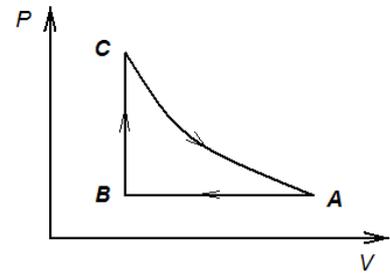
- a) menor que en el gas que se comprime isotérmicamente.
- b) la misma que en el gas que se comprime isotérmicamente.
- c) mayor que en el gas que se comprime isotérmicamente.
- d) La respuesta depende de la naturaleza del gas (si es monoatómico o poliatómico).

7- Un gas ideal pasa reversiblemente desde el estado $P_i; V_i; T_i$ hasta el estado $P_f = P_i; V_f; T_f$. Dos caminos posibles son: A) una compresión isotérmica seguida de una compresión adiabática, y B) una compresión adiabática seguida de una expansión isotérmica. Para esos dos caminos:

- a) $\Delta U_A > \Delta U_B$
- b) $\Delta S_A > \Delta S_B$
- c) $\Delta Q_A > \Delta Q_B$
- d) $\Delta S_A < \Delta S_B$
- e) $T_f > T_i$

8- Un gas ideal pasa reversiblemente por un ciclo ABCA de la figura, en donde CA es un proceso isotérmico. Por consiguiente:

- a) a) $\Delta S_{CA} = 0$
- b) b) $\Delta S_{AB} = 0$
- c) c) $\Delta S_{BC} = 0$
- d) d) $\Delta Q_{BC} = 0$
- e) ninguna de las afirmaciones anteriores son correctas



9- En una compresión isotérmica de un gas ideal,

- a) el trabajo efectuado sobre el gas es cero.
- b) se debe suministrar calor al gas.
- c) La energía interna permanece constante.
- d) Ninguna de las afirmaciones anteriores es correcta.

10- Durante una expansión adiabática de un gas ideal,

- a) la energía interna del gas permanece constante.
- b) la temperatura del gas permanece constante.
- c) no se suministra ni se quita calor al sistema.
- d) el gas no lleva a cabo ningún trabajo, ni se efectúa trabajo alguno sobre él.