

9. Termodinámica.

- En este capítulo vamos a estudiar los [conceptos de temperatura y calor](#) y los vamos a relacionar con objetos macroscópicos (gas en una caja o cilindro, cubitos de hielo, y el cuerpo humano)
- Veremos también el significado de estas magnitudes desde un punto de vista microscópico.
- En definitiva vamos a estudiar la parte de la física que se conoce con el nombre de **termodinámica** que [estudia las transformaciones de la energía que incluyen el calor, el trabajo mecánico y otros aspectos de la energía](#) y cómo todas estas transformaciones se relacionan con las propiedades de la materia.
- La termodinámica constituye una parte fundamental de los fundamentos de la física, la química y las ciencias de la vida como por ejemplo la bioquímica, y además tiene aplicaciones fundamentales en la ingeniería de motores, máquinas refrigeradoras, procesos bioquímicos y la estructura de las estrellas.

9.1 Concepto de temperatura, escalas de temperatura

- El [concepto de temperatura nace de las ideas de *caliente* y *frío*](#) basados en el sentido del tacto. Un cuerpo que está caliente tiene más temperatura que un cuerpo frío. Así definido estos conceptos son muy vagos.
- Muchas propiedades de la materia dependen de su temperatura: la longitud de un metal al rojo, la presión de vapor de un líquido hirviendo, la habilidad de un cable conductor para conducir la corriente eléctrica, etc.
- [Temperatura desde un punto de vista microscópico](#) está relacionada con **la energía cinética de las moléculas del material**. Sin embargo tanto temperatura como calor pueden ser definidos de forma independiente de cualquier descripción microscópica y es lo que hace que ciencia de la termodinámica tenga en sí misma identidad propia.
- Otras partes de la física como la Teoría Cinética de los gases o la Física Estadística relacionan las físicas microscópicas y las propiedades termodinámicas (macroscópicas) de los cuerpos.
- Vamos a definir a continuación el concepto de [temperatura desde un punto de vista macroscópico](#):

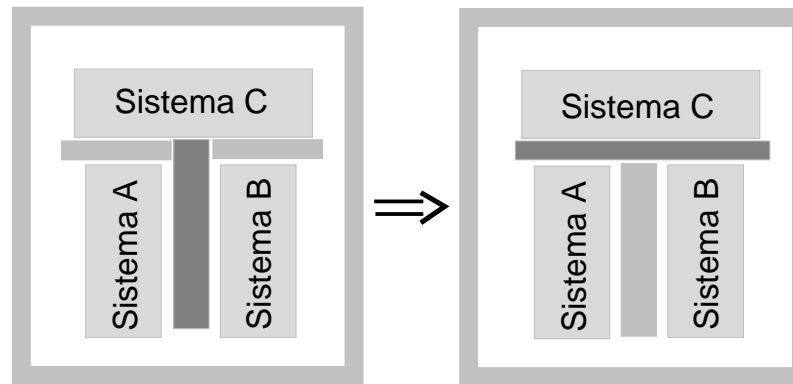
- Para usar la temperatura como una medida de lo frío o caliente que está un objeto **necesitamos contruir una escala de temperaturas** \Rightarrow necesitamos medir una propiedad del cuerpo que sea diferente cuando el sistema está frío y cuando está caliente:
 - el volumen de un líquido (mercurio o ethanol) en el interior de un termómetro. Dicho volumen es pequeño cuando el objeto está frío y grande cuando está caliente.
 - La presión de un gas contenido en un volumen constante, cuando el gas está frío la presión es pequeña pero cuando se calienta la presión aumenta.
 - la resistencia eléctrica de un cable que cambia al calentarlo.
- Todo estos casos son ejemplos que servirían para contruir un aparato de medir temperaturas (o lo frío o caliente que está un objeto) es decir **un termómetro**.
- Necesitamos comparar la temperatura del cuerpo con la del termómetro \Rightarrow ponemos los dos sistemas en contacto \Rightarrow se producen transferencias de calor de uno al otro modificando sus temperaturas hasta que llegan a un estado en el que sus propiedades ya no cambian. Cuando esto ocurre se alcanza un situación de equilibrio denominada **Equilibrio termodinámico**¹. Este equilibrio termodinámico se produce por transferencia de calor entre dos cuerpos en contacto térmico mediante paredes que sólo permiten transferencia de calor llamadas **diatérmicas**. Las que no lo permiten se llaman **adiabáticas**.

9.1.1 Ley cero de la termodinámica

- El equilibrio termodinámico (térmico) permite enunciar **la ley o principio cero de la termodinámica**

“Dado un sistema C que está en equilibrio termodinámico con otros dos A y B , entonces A y B están en equilibrio termodinámico entre sí.”

¹Hablaríamos mejor de **equilibrio térmico**, o equilibrio termodinámico que se da cuando las paredes que separan los dos subsistemas son diatérmicas, y lo que se alcanza es una temperatura común. Si las paredes son permeables, los sistemas intercambian materia hasta alcanzar el equilibrio termodinámico, que se denomina **equilibrio material** y viene caracterizado por la igualdad de una propiedad termodinámica en los dos subsistemas llamada potencial químico. Si se igualan las presiones (por ejemplo variando el volumen) entre los dos subsistemas **el equilibrio se denomina mecánico**.



Corolario:

“Dos sistemas están en equilibrio termodinámico si y solo si tienen la misma temperatura”

- Este principio es el que hace útil un termómetro. Un termómetro en realidad mide su propia temperatura pero cuando se pone en contacto con otro cuerpo su temperatura varía hasta que llega al equilibrio termodinámico (térmico) con dicho cuerpo \Rightarrow la temperatura de los dos cuerpos son iguales, de forma que lo que ahora estamos midiendo es la temperatura del otro cuerpo.
- Dos cuerpos en contacto térmico y con diferentes temperaturas \Rightarrow no están en equilibrio termodinámico.

9.1.2 Termómetros y escalas de temperatura

- Las características más importantes que tiene que tener un termómetro:
 - *sensibilidad*: variación apreciable de la magnitud que nos sirve para medir la temperatura (volumen del líquido, o presión del gas o resistencia de un cable) cuando la temperatura varía poco,
 - *precisión* en la medida de dicha magnitud
 - *reproducibilidad y rapidez* en alcanzar el estado de equilibrio con los objetos en contacto.

- Ejemplos de sistemas que se utilizan como termómetros son los termopares, el termómetro de resistencia, el pirómetro o el termómetro de gas a volumen constante.
- Si la temperatura de un objeto permanece constante la magnitud o propiedad que define el termómetro que está en contacto con el objeto también permanecer constante. Este hecho sirve para determinar las temperaturas a las que diferentes fases pueden coexistir en equilibrio (línea de coexistencia de fases). P.e. la temperatura a la que coexisten en equilibrio de fases un sólido y su líquido a la presión atmosférica define el **punto de fusión normal**. La temperatura a la que un líquido y el gas correspondiente coexisten en equilibrio de fases se denomina **punto de ebullición normal**. El equilibrio de un sólido y su vapor es posible para algunas sustancias a la presión atmosférica y la temperatura a la que ocurre se llama **punto de sublimación normal**. Tres fases pueden coexistir en equilibrio sólo para un valor de temperatura y presión denominado **punto triple**.
- Estos puntos de equilibrio de fases se puede utilizar como punto de referencia para establecer la escala de temperaturas y se denominan puntos fijos. En termometría se usa el punto triple del agua (que ocurre a $P = 610Pa$ y $T = 0,01^{\circ}C$) al que se le atribuyó el número arbitrario de $273,16^{\circ}K$ dado que el cero absoluto de temperatura se alcanza a $-273,15^{\circ}C$.
- Vamos a ver cómo se establece una **escala de temperaturas**. Consideramos un termómetro de gas a volumen constante (la presión es la propiedad termométrica) \Rightarrow si ponemos el termómetro de gas en equilibrio térmico con un sistema a temperatura T y registra una presión P y a continuación se pone en contacto térmico con otro sistema a temperatura T_0 y registra una presión $P_0 \Rightarrow$ la escala de temperaturas se obtiene imponiendo

$$\frac{T}{T_0} = \frac{P}{P_0}$$

- Tomando como P_0 la presión en el punto fijo patrón (el punto triple) por definición $T_0 = 273,16^{\circ}K \Rightarrow$

$$T(P) = 273,16 \frac{P}{P_0}$$

que nos da la temperatura a cualquier presión. En general ocurre que cuando se utilizan diferentes gases para el termómetros, las temperaturas son ligeramente diferentes, pero a medida que la presión disminuye todos los

termómetros dan la misma medida (independiente del gas) luego se utiliza este límite (bajas presiones) para definir la escala de temperatura.

- Sea T la temperatura dada en el **escala absoluta o escala Kelvin de temperatura** $\Rightarrow ^\circ K$ (grado Kelvin)
 1. **La escala de temperatura Celsius (T_C , y escrita $^\circ C$)** emplea un grado de la misma magnitud que la Kelvin, pero su punto cero está desplazado \Rightarrow la temperatura Celsius del punto triple del agua es 0.01 grados Celsius $0,01^\circ C \Rightarrow$

$$T_C = T - 273,15^\circ K$$

2. **La escala de temperatura Rankine (T_R y escrita $^\circ R$)** es de uso en países anglosajones y en ingeniería:

$$T_R = \frac{9}{5}T$$

3. **La escala de temperatura Fahrenheit (T_F y escrita $^\circ F$)** utiliza un grado similar a la Rankine pero desplazado según la relación

$$T_F = T_R - 459,67^\circ R$$

de donde se deduce que

$$T_F = \left(\frac{9}{5}T_C + 32 \right) ^\circ F$$

9.1.3 Dilatación térmica: esfuerzos térmicos

- **Muchos materiales aumentan su volumen al calentarse.** Sea una barra de un material de longitud l que aumenta su temperatura en una cantidad $\Delta T \Rightarrow$ la longitud aumenta en Δl . Experimentalmente se observa que para ΔT no muy grande Δl es proporcional a ΔT . También se observa que Δl es proporcional a $l \Rightarrow$

$$\Delta l \propto l \Delta T.$$

- Llamando α a la constante de proporcionalidad $\Rightarrow \Delta l = \alpha l \Delta T \Rightarrow$

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad (\text{coeficiente de dilatación lineal})$$

expresión que sólo es válida para ΔT muy pequeño $\Rightarrow \Delta l$ pequeños \Rightarrow sustituir los incrementos por diferenciales

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{dl}{dT}$$

que no depende del incremento. La expresión anterior es válida para cada una de las tres direcciones del espacio siempre y cuando el material sea homogéneo y no tengo direcciones preferentes.

- Todo lo anterior se puede extrapolar a un volumen. Un pequeño aumento de temperatura ΔT produce dilataciones lineales en las tres direcciones perpendiculares \Rightarrow produce una pequeña dilatación de volumen ΔV . Experimentalmente se observa que ΔV es proporcional a ΔT y a $V \Rightarrow$

$$\Delta V = \beta V \Delta T$$

donde β es una constante de proporcionalidad

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{coeficiente de dilatación volumétrica})$$

que sólo es válido para ΔV y ΔT pequeños de forma que podemos definir de forma más precisa

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$$

EJERCICIO: El coeficiente de dilatación volumétrica β está relacionado con el coeficiente de dilatación lineal α . Mediante argumentos sencillos demostrar que la relación entre ambos coeficientes es

$$\beta = 3\alpha$$

- El agua es una sustancia que para $T \in (0, 4^\circ C)$ disminuye su volumen cuando aumenta T (lo contrario a lo que hemos descrito). En $T = 4^\circ C$ alcanza su volumen mínimo y por tanto su densidad máxima². El agua también se dilata cuando se congela contrariamente con lo que ocurre con la mayoría de las sustancias (erosión de rocas debido al hielo, congelación de la superficie de lagos y ríos desde la superficie hacia lo profundo y no al revés lo que permite la vida por debajo del hielo).
- Una barra de un material sometida a dilatación cuando aumenta T y a la vez se fijan sus extremos para impedirla \Rightarrow sufre esfuerzos tensores o compresores llamados esfuerzos térmicos, que pueden llegar a ser muy grandes y que pueden sobrepasar el límite de elasticidad y de ruptura de la barra (diseño de juntas de dilatación en tubos de vapor o en puentes). Vamos a calcular dichos esfuerzos debidos a la dilatación
- Supongamos una barra de longitud l y sección transversal S con sus extremos rígidamente fijos. Al reducir T , la variación relativa de longitud sería

$$\frac{\Delta l}{l} = \alpha \Delta T$$

donde Δl y ΔT son negativos. La barra no puede contraerse \Rightarrow aparecen unos esfuerzos tensores $\sigma = F/S$ que producen una deformación de la barra longitudinal de igual magnitud e introduciendo el Módulo de Young E

$$E = \frac{F/S}{\Delta l/l} \Rightarrow \frac{\Delta l}{l} = \frac{F}{ES}$$

donde ahora $\Delta l > 0$. F se calcula igualando las deformaciones longitudinales debidas a la contracción térmica y a el esfuerzo tensor, es decir

$$\alpha \Delta T + \frac{F}{ES} = 0$$

$\Rightarrow F = -\alpha ES \Delta T > 0$. El esfuerzo tensor es por tanto $\sigma = \frac{F}{S} = -\alpha E \Delta T$. Si por el contrario se tratase de un dilatación ($\Delta T > 0$) el esfuerzo σ resultante sería compresor y sería negativo.

²El ml se definió en un principio como el volumen de un gramo de agua a su mayor densidad es decir a $T = 4^\circ C$

- Estos resultados se pueden generalizar fácilmente para el caso de la dilatación o contracción volumétrica y se puede demostrar (ejercicio) que en este caso se produce una variación de presión

$$\Delta P = K\beta\Delta T$$

donde K es el módulo de compresibilidad y β el coeficiente de dilatación volumétrica.

9.2 Transferencia de calor

- Si un sistema A está a mayor temperatura que otro B y se ponen en contacto, al alcanzar el equilibrio térmico el A disminuye su temperatura y el B la aumenta.
- Los primeros investigadores en el campo supusieron que el sistema A perdía algo que fluía hasta B que lo ganaba. Se habla entonces de que las variaciones de temperatura producen un *flujo calorífico o una transferencia de calor* de A a B. Se creía que el flujo de calor se debía al flujo de un fluido invisible e imponderable (**calórico**).
- Sin embargo Rumford y Joule establecieron que **el flujo de calor es una transferencia de energía**, que se produce exclusivamente debida a una diferencia de temperatura y que se llama **flujo calórico**.
- **Puede haber transferencia de energía sin flujo calórico** (p.e. un pistón que comprime el aire a un volumen menor realizando un trabajo \Rightarrow el gas comprimido puede realizar más trabajo que antes \Rightarrow ha adquirido energía).

9.2.1 Cantidad de calor y capacidad calorífica

- El concepto de *cantidad de calor* (Q) sólo tiene significado en el contexto de una interacción en la se transfiere energía de un sistema a otro por diferencia de T. **No tiene sentido decir que un sistema tiene una determinada cantidad de calor**. La energía que tiene un cuerpo en sí y que se puede transferir o bien mediante trabajo o bien mediante transferencia de calor está ligada al concepto de energía interna que veremos más adelante.
- **La unidad de cantidad de calor es la caloría: cantidad de calor necesaria para elevar un Kelvin o un grado Celsius la T de un gramo de agua que está a 14,5°C**. Como la cantidad de calor es una energía hay una

equivalencia entre caloría y unidades de energía

$$1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$$

- Si se transfiere una pequeña cantidad de calor dQ de un sistema de masa m a su entorno y el sistema experimenta una pequeña variación de temperatura dT se define la capacidad calorífica (c) del sistema

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad (1)$$

\Rightarrow el calor necesario para aumentar la T de una masa m de una sustancia en una cantidad dT es

$$dQ = mcdT$$

A veces es útil emplear el *mol* para representar la cantidad de sustancia. Si M es la mas molecular se tiene $n = m/M$ da el **número de moles de sustancia**. Sustituyendo en (1) se tiene

$$C \equiv Mc = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT}$$

que se denomina *capacidad calorífica molar*.³

- Si c es constante en un intervalo de temperaturas entonces

$$Q = mc(T_2 - T_1) = mc\Delta T$$

- si $T_2 < T_1$ Q es negativo \Rightarrow se transfiere calor fuera del sistema
- si $T_2 > T_1$ Q es positivo \Rightarrow se transfiere calor hacia el sistema

³A veces a (1) se le denomina calor específico y es una **magnitud intensiva** (no depende de la masa) mientras que el producto cm sería la capacidad calorífica que es una **magnitud extensiva** (proporcional a la masa). El calor específico sería pues la capacidad calorífica por unidad de masa, es decir c .

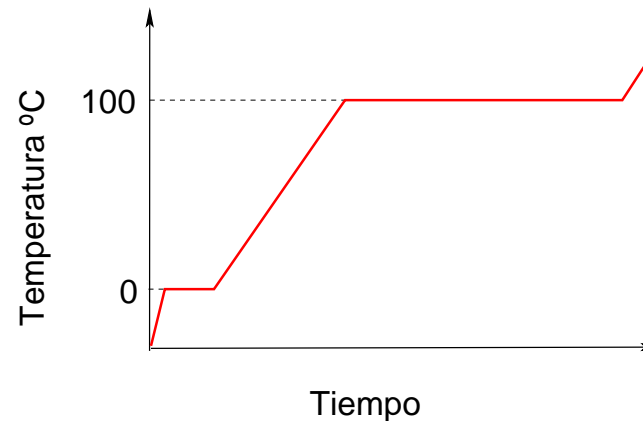
- En general c no es constante sino que puede variar con la temperatura y/o presión \Rightarrow

$$Q = m \int_{T_1}^{T_2} c(T) dT$$

- La cantidad de calor que se transfiere a o desde un sistema depende de la forma en la éste se controle o limite durante la transferencia y **las limitaciones más comunes pueden ser mantener el sistema a presión constante o a volumen constante** $\Rightarrow c_v(o C_v), c_p(o C_p)$.

9.2.2 Cambios de Fase

- Dependiendo de variables termodinámicas como la presión y la temperatura (intensivas) **la materia puede presentarse en una fase sólida (cristal), líquida y gaseosa (vapor)**⁴.
- Las transiciones de fase van acompañadas de una absorción o liberación de calor y generalmente de una variación de volumen: p.e. fusión del hielo que está a $T < 0^\circ C$, al sacarlo del frigorífico y calentarlo se observa



⁴**Fase termodinámica:** una porción homogénea del sistema en la que las propiedades macroscópicas intensivas son idénticas en cualquier punto del sistema.

- T aumenta uniformemente hasta los $0^{\circ}\text{C} \Rightarrow$ empieza el proceso de fusión aparece fase líquida \Rightarrow cambio de fase sólido-líquido.
 - Durante el proceso de fusión de hielo a líquido el calor añadido no se invierte en aumentar la temperatura que permanece constante justo hasta que se funde todo el hielo.
 - Cuando ya sólo tenemos líquido, al seguir calentando la temperatura aumenta uniformemente (pero más lentamente al ser la capacidad calorífica de agua líquida mayor que la del hielo) hasta que se alcanzan los $100^{\circ}\text{C} \Rightarrow$ aparecen burbujas de vapor en el líquido \Rightarrow cambio de fase líquido-vapor
 - De nuevo durante el cambio de fase de nuevo el calor añadido no se invierte en aumentar la temperatura sino en pasar de líquido a vapor y la temperatura permanece constante hasta que todo el líquido pasa a vapor, momento a partir del cual de nuevo la temperatura aumenta uniformemente con el tiempo.
- Cuando se calienta una sustancia lentamente, manteniendo el equilibrio térmico, la sustancia o aumenta su temperatura o parte experimenta un cambio de fase pero nunca ambas cosas al mismo tiempo.
 - El calor requerido por unidad de masa para cambiar un kilogramo de hielo a 0°C a un kilogramo de agua a 0°C a presión atmosférica normal se denomina *calor latente de fusión o calor de fusión (L_f)*.
 - Igualmente el *calor latente de vaporización (L_v)* es el calor por unidad de masa requerido para pasar de la fase líquida a la gaseosa.
 - En general para cualquier cambio de fases podemos definir el calor latente del cambio de fases L como el calor absorbido o liberado por unidad de masa para pasar de una fase a otra de forma que

$$Q = mL$$

$Q > 0 \Rightarrow$ Se da calor al sistema (el sistema absorbe calor) $Q < 0 \Rightarrow$ el sistema cede calor.

- En general, la T de fusión y de congelación son la misma, en un caso se pasa de sólido a líquido añadiendo calor y el otro caso se pasa de líquido a sólido extrayendo calor. A esta T única las fase sólida y líquida coexisten en un estado de **equilibrio de fases**. Lo mismo ocurre con la temperatura de vaporización y condensación y la fase líquida y gaseosa coexisten en un estado de equilibrio de fases.

9.4 Conducción del calor

- Al calentar un barra de hierro con una llama en un extremo, el calor generado se va propagando a toda la barra: microscópicamente los átomos en contacto con la llama aumentan su energía de vibración (y por tanto su energía térmica que va acompañada de un aumento de T) que se va transmitiendo mediante choques a los átomos vecinos y así sucesivamente a todos los átomos de la barra \Rightarrow ha habido una conducción del calor.
- Hay materiales que son capaces de conducir el calor o conductores y otros que no o aislantes. La conducción del calor en un cuerpo sólo ocurre cuando las distintas partes del mismo están a T diferentes y la dirección del flujo calórico siempre es de los puntos a mayor T a los puntos de menor T .
- Dada una barra ideal de longitud L cuyos extremos están a T_1 y T_2 con $T_1 < T_2$ y después de un tiempo suficientemente grande se encuentra que la T a lo largo de la longitud de la barra disminuye uniformemente con la distancia desde el extremo a mayor T al extremo a menor T , aunque en todo momento la temperatura en cada punto de la barra permanece constante \Rightarrow flujo calórico en estado estacionario.
- La experiencia muestra que en este estado estacionario el flujo de calor, o calor que fluye a través de la barra por unidad de tiempo, es directamente proporcional a la sección S de la barra y a la diferencia de T , e inversamente proporcional a la longitud de la barra

$$H \equiv \frac{dQ}{dt} = k \frac{S(T_2 - T_1)}{L}$$

A la constante de proporcionalidad k se le llama conductividad térmica del material y a H también se le llama corriente calorífica (unidades de energía por unidad de tiempo o potencia).

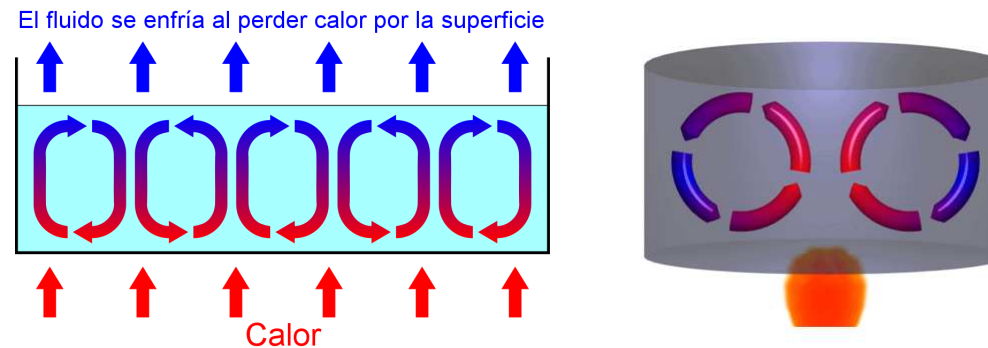
- Si la sección transversal de barra no es uniforme o no estamos en el estado estacionario $\Rightarrow T$ no disminuye uniformemente en la dirección del flujo. Sin embargo podemos considerar barra dividida en secciones de longitud dx infinitesimales tal que dentro de cada elemento la ecuación se sigue cumpliendo, es decir

$$H = -kS \frac{dT}{dx}$$

- el signo menos indica que si la T aumenta en la dirección en que aumenta la coordenada $x \Rightarrow$ el flujo de calor en ese elemento tiene que tener la dirección contraria al aumento de T . Al cociente dT/dx se le denomina **gradiente de temperatura** \Rightarrow cuanto mayor es k (conductividad térmica) mayor será la corriente calorífica. Materiales con k grandes son buenos conductores del calor.

9.4.2 Convección

- El calor también se puede transferir de un lugar a otro mediante el fenómeno de la **convección** o transferencia de calor por un movimiento real del materia: P.e. una estufa de aire caliente o la calefacción por agua caliente.
- Si el movimiento del material se provoca por un ventilador o bomba el proceso se llama **convección forzada**, y si el movimiento se produce debido a diferencias de densidad (originadas por dilatación térmica) se denomina **convección natural o libre**. P.e. el aire de las capas más superficiales de la atmósfera está más caliente y se expande disminuyendo su densidad \Rightarrow flota hacia arriba. El aire de las capas más altas es más denso \Rightarrow se unda hacia abajo o se condensa en forma de nubes, el resultado es la aparición de una **corriente de convección**. Lo mismo ocurre cuando se calienta un cazo de agua por la base.



- Al contrario de la conducción, **no existe una ecuación sencilla para la transferencia de calor por convección** \Rightarrow el calor ganado o perdido por una superficie S a una determinada temperatura T_s en contacto con un fluido a

otra temperatura distinta T_f depende de muchos factores. Se define el coeficiente de convección h en la forma

$$H = \frac{dQ}{dt} = h S (T_f - T_s)$$

donde H es la corriente calorífica. El valor de h se determina experimentalmente y puede depender de T .

9.4.3 Radiación: Ley de Stefan-Boltzmann. Emisor ideal

- Al tocar un radiador con la mano ésta se calienta por conducción a través del metal. Si se pone a una distancia también se calienta porque el calor llega por las corrientes de convección. Si se pone al lado donde no hay corrientes de convección ni conducción la mano se calienta por **radiación**. Las capas más superficiales de la atmósfera se calientan por **la energía radiante** emitida por la tierra calentada a su vez por la radiación solar. También el calor que sentimos cuando nos acercamos a un metal al rojo.
- La expresión **radiación** se refiere a la emisión continua de energía desde la superficie de los cuerpos, o **energía radiante en forma de ondas electromagnéticas que se propagan a la velocidad de la luz**. Cuando inciden sobre un cuerpo que no es transparente a ellas son absorbidas (**material absorbente**).
- La energía radiante depende de la naturaleza de la superficie que la emite y de T . **La energía radiante emitida a cualquier T es una mezcla de ondas diferentes longitudes de onda**. A temperaturas bajas predominan las longitudes de onda más larga que la luz visible (p.e. a T ambiente). Tales ondas se llaman **infrarrojas**. **Al aumentar T las longitudes de onda se hacen más cortas y pueden hacerse visibles**. P.e. a $T = 800^\circ C$ emite suficiente energía radiante visible para hacerse luminoso (en forma de luz visible roja y por eso los metales al calentarlos aparecen rojos). La mayor parte de la energía radiante sigue siendo transportada por ondas infrarrojas. Cuando aumenta la temperatura aún más, $T \sim 3000^\circ C$ aparecen suficientes longitudes de onda más cortas de forma que el cuerpo emite luz casi blanca (lámpara incandescente).
- Experimentos demuestran⁵ que la cantidad energía emitida por unidad de tiempo desde una superficie S es

$$H = \frac{dQ}{dt} = S e \sigma T^4 \quad (2)$$

⁵También se puede demostrar de primeros principios.

$e \in (0, 1)$ es adimensional y depende de la naturaleza del material y σ es una constante Universal que se llama **constante de Stefan-Boltzmann**. La ley (2) se conoce como **Ley de Stefan-Boltzmann** derivada experimentalmente por J. Stefan y deducida teóricamente después por L Boltzmann. El número e caracteriza el *poder emisor* de una superficie dada.

- Si todos los cuerpos emiten energía radiante, ¿por qué no se enfrían hasta el cero absoluto? Eso ocurriría si no se le suministrase energía por ningún método. Los cuerpos están rodeados de otros que también emiten energía radiante \Rightarrow pueden absorber parte de la energía que irradia el ambiente hasta llegar a un equilibrio con el entorno y la que pierde por unidad de tiempo por radiación es igual a la que absorbe.
- Si un cuerpo de superficie S a temperatura T_1 está rodeado de unas paredes a temperatura T_2 la energía neta perdida o ganada por el cuerpo será

$$H_{net} = S e \sigma T_1^4 - S e \sigma T_2^4 = S e \sigma (T_1^4 - T_2^4)$$

- Un cuerpo a T_1 rodeado de unas paredes a temperatura T_2 independiente de su poder emisor, eventualmente alcanza una temperatura T_2 , es decir el equilibrio térmico con su entorno. En equilibrio térmico $H_{net} = 0, \Rightarrow$ **emite la misma energía radiante por unidad de tiempo que la que absorbe**.
- Por lo anterior y dado que la energía emitida depende de $e \Rightarrow$ **si un cuerpo es un buen emisor ($e = 1$) también tiene que ser un buen receptor y reflejar poca energía**, y viceversa, un mal receptor es un buen reflector, por eso las paredes de los termos se hacen con dobles paredes con un vacío entre ellas, para minimizar las pérdidas por conducción y convección, de materiales que reflejen la radiación, plateados para minimizar las pérdidas por radiación.
- El mejor emisor será aquel que sea el mejor receptor y el emisor ideal será aquel que absorba toda la energía que le llega. Tal superficie no reflejará energía radiante y por tanto parecerá negra (siempre y cuando su temperatura no sea tan alta que sea autoluminosa). A estos cuerpos se les llama **cuerpos negros**.

9.5 Ecuación de estado

- El estado termodinámico de una cierta sustancia o sistema está determinado por su presión P , su volumen V , su temperatura T y su masa (o el número de partículas que lo constituye). Estas magnitudes se denominan

variables de estado, y en general no varían de forma independiente: p.e. una variación del V va asociada a cambios en P (elasticidad) y en T (dilatación). Debe haber una relación matemática entre ellas

$$V = f(P, T, m)$$

que se denomina **ecuación de estado**. En situaciones más generales se necesitan otras variables de estado como la magnetización y la polarización eléctrica que no vamos a considerar aquí.

- Es útil ver cómo varía una variable de estado en función de otra cuando el resto permanecen constantes: p.e. el coeficiente de compresibilidad isoterma κ describe la variación de V cuando cambia P para m y T constante.
- El término “estado” describe un estado de equilibrio o estado homogéneo con las variables de estado (P, T) iguales en todos los puntos.
- Sistema en equilibrio al que se suministra calor a algún punto del mismo \Rightarrow hay que esperar hasta que la transferencia de calor dentro del sistema haya producido una T uniforme y se encuentre de nuevo en un estado de equilibrio. También, cualquier variación puntual de V (dilatación y compresión) \Rightarrow variaciones locales de P que rompen el estado de equilibrio y hay que esperar hasta que P sea de nuevo uniforme.

9.5.1 Gas ideal

- A bajas $p \Rightarrow$ ecs. de estado de los gases son muy sencillas. P.e. un gas encerrado en un émbolo de forma que podemos variar P, V , y T , y bombear en el cilindro mas de gas. Expresando la cantidad de gas en número de moles de sustancia n ($m = nM$ donde M es la masa molecular). El estudio de este sistema revela:
 1. El volumen es proporcional a $n \Rightarrow$ si duplicamos la cantidad de gas (a $T, P = cte$) el volumen se duplica.
 2. El volumen varía inversamente proporcional a $P \Rightarrow$ si duplicamos la P (a $T, n = cte$) el gas se comprime a la mitad de su volumen inicial.
 3. P es proporcional a T absoluta \Rightarrow al duplicar T (a $V, n = cte$) P se duplica

Estas conclusiones implican la ec. de estado

$$PV = nRT \quad (3)$$

que **define el concepto de gas ideal**. R es una constante de proporcionalidad, igual para todos los gases (al menos a temperaturas altas y presiones bajas) llamada **constante universal de los gases**. En el S.I

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- Para una masa dada de un gas ideal se tiene que

$$\frac{PV}{T} = nR = cte$$

es decir para dos estados diferentes del gas (P_1, V_1, T_1) y (P_2, V_2, T_2) se tiene que

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = cte$$

si además $T_1 = T_2$ se tiene que $P_1 V_1 = P_2 V_2 = cte$. Es decir a $T = \text{constante}$, una masa de un gas ideal verifica que $PV = cte$, hecho descubierto experimentalmente por R. Boyle y que se conoce con el nombre de **Ley de Boyle** y sólo se cumple aproximadamente para los gases reales.

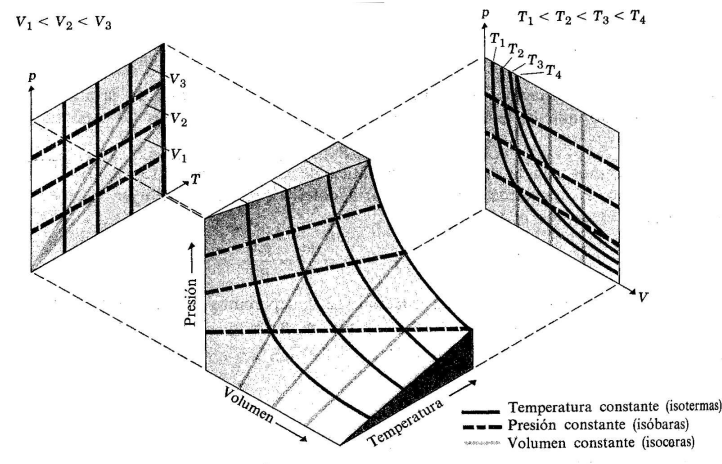
- La ec. de estado de un gas ideal no tiene en cuenta que en los gases reales las moléculas tienen un volumen, o que hay fuerzas atractivas entre ellas. Hay otras ec. de estado más realistas como la **ec. de van der Waals**

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

b representa el volumen de un mol de moléculas $\Rightarrow (V - nb)$ es el volumen en el que se pueden mover todas las moléculas. a es un parámetro que tiene en cuenta la interacción atractiva entre moléculas y su efecto es reducir la P total en el gas.

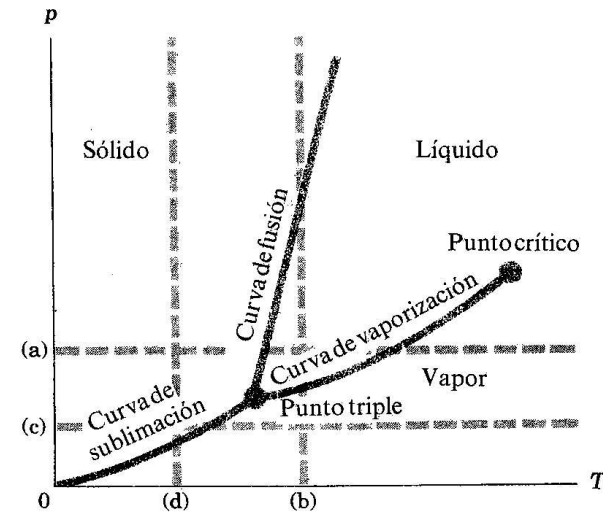
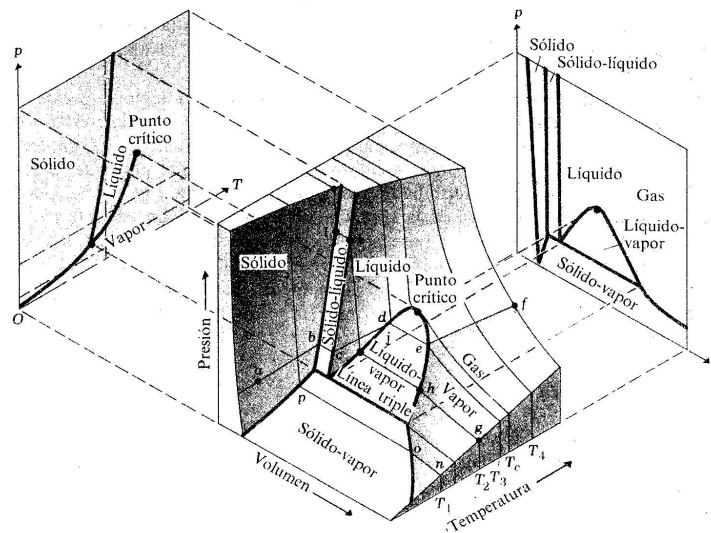
9.5.2 Diagramas de fases: puntos crítico y punto triple

- La ecuación de estado, al relacionar P , V , T para m dada fija \Rightarrow podemos definir un sistema de coordenadas ortogonal con cada eje asociado a una de estas variables, obteniendo la superficie



Las líneas representan los casos en que $T = cte$ o **isotermas**, si $P = cte$ **isobaras**, y si es V las líneas se llaman **isocoras**. Las proyecciones de esa superficie en el plano (P, T) y el en plano (P, V) se denominan **diagramas de fases**. Nótese que todas las curvas y la superficie son continuas y no hay falta de analiticidades.

- La superficie (P, V, T) y los correspondientes diagramas de fases difieren con los de una sustancia real como el agua (ver dibujo). **Se asemejan a los del gas ideal para T altas y P bajas, y se aleja del ideal para P altas y T bajas.** También **aparecen discontinuidades en la superficie que están relacionadas con cambios de fase**, p.e. de fase gaseosa a líquida y de líquida a sólida. Pese a estas discontinuidades en los cambios de fase sigue habiendo una relación entre P, V, T , es decir una ec. de estado. Es conveniente ilustrar estos diagramas en función de magnitudes que no dependan de la masa de sistema, es decir de **magnitudes intensivas** como P y T . El volumen V es una **magnitud extensiva**, depende de la cantidad de sustancia, por lo que es mejor introducir el volumen específico $v = V/m = 1/\rho$.



■ Para una sustancia real como el agua los diagramas de fase muestran:

- **Líneas de cambio de fase y coexistencia de fases.** En cada punto del diagrama de fases sólo puede existir una fase excepto en los que están sobre las curvas donde pueden coexistir dos fases en *equilibrio de fases*.
- **Punto crítico:** Es el punto por debajo del cual las fases líquida y gaseosa pueden coexistir. Por encima de este punto es posible pasar de una a otra fase de forma continua sin que ocurra un cambio de fase. Por ejemplo al comprimir un gas manteniendo T constante (isoterma) por encima de ese punto sus propiedades (densidad baja y compresibilidad grande) pasan de forma gradual y continua a las de un líquido (densidad alta y compresibilidad pequeña).
- **Punto triple:** existe una sólo P y una T en la que las tres fases sólido, líquido y gas pueden coexistir.

9.5.3 Presión de vapor: Humedad

- La presión de un vapor en equilibrio con un líquido o un sólido a cualquier T se llama **presión de vapor de la sustancia a esa T** \Rightarrow las curvas de sublimación y vaporización son curvas de presión de vapor en función de T .
- **La presión de vapor sólo es función de la temperatura y no del volumen:** P. e. una vasija que contenga un líquido y un vapor en equilibrio con el líquido a T fija, la presión no depende de las cantidades relativas de líquido y gas presente, sólo de T . Si el volumen disminuye parte del vapor se condensa y viceversa. **La T del punto de ebullición de un líquido es la temperatura a la cual la presión de vapor es igual a la presión exterior.**
- El aire atmosférico es una mezcla de gases, compuesta por un 78 % de nitrógeno, 21 % de oxígeno y pequeñas cantidades de CO_2 , vapor de agua y otros gases. La masa de vapor de agua por unidad de volumen se denomina **humedad absoluta**. La presión atmosférica es la suma de las presiones ejercidas por sus componentes gaseosos que se denominan **presiones parciales de vapor P_i** . La presión parcial de cada componente de una mezcla de gases encerrados en un volumen V es casi la misma que la tendría dicho componente si él solo ocupase todo el volumen, propiedad que se conoce como **Ley de Dalton**, que se cumple para gases ideales y es una buena aproximación para la mayoría de los gases reales. Esto sucede porque las moléculas de un gas ideal están tan alejadas unas de otras que no interactúan entre ellas. Consecuencia de esto es que para gases ideales

$$P = \sum_i P_i$$

La demostración es sencilla. Para cada componente se tiene $P_i V_i = n_i RT \rightarrow P_i = \frac{n_i}{V_i} RT \approx \frac{n_i}{V} RT$. Sumando en i y usando que $n = \sum_i n_i$ se llega al resultado.

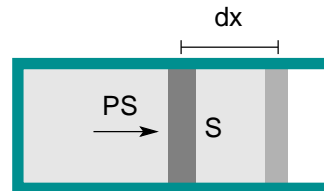
- Si la concentración de vapor de agua, o humedad absoluta, es tal que la presión parcial iguala a la presión de vapor \Rightarrow **el vapor está saturado y si es inferior no está saturado.**
- La relación entre la presión parcial del vapor de agua a la presión de vapor a la misma T se denomina **humedad relativa**. Si el vapor está saturado \Rightarrow la humedad relativa es del 100 %. La saturación se puede obtener aumentando el contenido de vapor de agua o disminuyendo la T que reduce la presión de vapor del agua y da lugar a fenómenos como la formación de nubes, la lluvia, la condensación y el rocío.

9.6 Primera Ley de la Termodinámica: Energía interna

- La termodinámica trata de las relaciones energéticas en las que intervienen el calor, la energía mecánica y otros aspectos de la energía y de la transferencia de energía.
- Los principios termodinámicos se establecen tomando como referencia un *sistema*, bien definido, normalmente una cantidad de materia. Un **sistema termodinámico es aquel que puede interactuar con su entorno por lo menos de dos formas una de las cuales ha de ser la transferencia de calor**: p.e. gas contenido en un pistón donde puede haber transferencia de calor y también se puede realizar un trabajo mecánico sobre el sistema.
- El concepto de calor se puede comprender considerando la energía mecánica microscópica (cinética y potencial) de todas las partículas y es posible deducir los principios de la termodinámica desde un punto de vista microscópico.
- Vamos a adoptar **un punto de vista macroscópico** sin tener en cuenta los modelos microscópicos. Parte de la importancia y generalidad de la termodinámica radica en que no depende de los detalles microscópicos de la estructura de la materia.

9.6.1 Trabajo y Energía en termodinámica

- Si un gas se expande empuja a las superficies que lo rodean \Rightarrow **realiza un trabajo positivo**: P.e. un gas en un pistón:



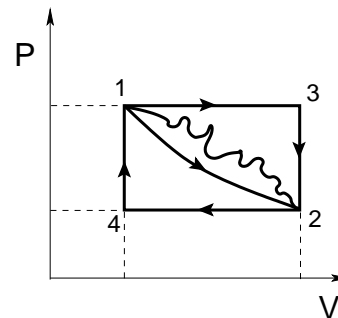
La fuerza ejercida por el sistema es $F = PS \Rightarrow$ **trabajo elemental del gas expandiéndose** $dx = |d\vec{l}|$ es

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{l} = |\vec{F}| |d\vec{l}| \cos \theta = P S dx = PdV$$

el trabajo total durante una variación finita de volumen es

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

- P puede variar durante la expansión o contracción del gas \Rightarrow no puede salir fuera de la integral. **El trabajo es el área comprendida bajo la curva $P = P(V)$ entre V_1 y V_2 .** Si el gas se dilata *el trabajo es positivo*: el sistema realiza un trabajo positivo sobre el entorno. Si se contrae dV es negativo \Rightarrow el trabajo es negativo: el sistema realiza un trabajo negativo sobre el entorno o éste realiza un trabajo positivo sobre el sistema.
- De la definición de trabajo y su interpretación \Rightarrow **el trabajo depende del camino o *proceso* para pasar de V_1 a V_2 .** El trabajo no sólo depende de los estados inicial y final, sino también de los estados intermedios, esto es de la trayectoria.



- El calor transferido en un proceso, al igual que el trabajo, no depende sólo de los estados inicial y final sino también de la trayectoria.

9.6.2 Energía interna U. Primera Ley de la Termodinámica

- Una transferencia de calor y la realización de un trabajo constituyen dos formas de dar o sustraer energía a un sistema. Una vez ocurrido el sistema ha experimentado una variación de su **energía interna**.

- Sea un proceso termodinámico que lleva al sistema de un estado 1 a otro 2 siguiendo una trayectoria definida y medimos el calor absorbido por el sistema Q y el trabajo realizado por el mismo W . Si calculamos (en las mismas unidades) $Q - W$ y hacemos lo mismo a través de otras trayectorias pero siempre yendo del estado 1 al 2 \Rightarrow experimentalmente se encuentra que $Q - W$ no cambia \Rightarrow existe una magnitud termodinámica U **que es sólo función del estado** y cuya variación entre 1 y 2 es independiente de la trayectoria y es:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W \equiv Q + L \quad (4)$$

A U se le denomina **energía interna** del sistema, y es **un potencial termodinámico**. Aquí, $L \equiv -W$ es el trabajo realizado sobre el sistema y W es el trabajo realizado por el sistema.

- La expresión (4) se conoce como **primera ley de la termodinámica**. Aunque U puede interpretarse en términos de la energía mecánica microscópica (energía cinética y potencial de cada partícula) en termodinámica esto no es necesario, y la expresión (4) es una definición general de la energía interna de un sistema.
 - De la definición de $U \Rightarrow$ en cualquier proceso cíclico (el estado inicial y final son el mismo) $\Delta U = 0 \Rightarrow Q = W$. Aunque el sistema haya realizado un trabajo este no se invierte en crear energía nueva, ya que el sistema ha recibido la misma cantidad de energía en forma de calor Q .
 - **Un sistema aislado no realiza trabajo sobre el entorno ni recibe calor del mismo** $\Rightarrow W = Q = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow$ la energía interna de un sistema aislado permanece constante (**principio de conservación de la energía**).
 - **Forma diferencial de la primera ley:** Si los estados inicial y final del proceso están muy juntos, difieren infinitesimalmente \Rightarrow se transfiere una pequeña cantidad de calor dQ y se realiza un trabajo infinitesimal dW y hay una pequeña variación de U

$$dU = dQ - dW$$

En los sistemas de interés se tiene que $dW = PdV$ de donde tenemos

$$dU = dQ - PdV$$

9.6.3 Procesos termodinámicos (adiabáticos, isocoros, isotermos, isobáricos, procesos de Joule-Kelvin)

- *Proceso adiabático:* Es un proceso en el que el sistema no gana ni pierde calor $\Rightarrow Q = 0$. P.e. rodeando el sistema de material aislante (paredes adiabáticas) o realizando el proceso rápidamente pues la transferencia de calor (flujo de calor) requiere un tiempo finito. La primera ley \Rightarrow para un proceso adiabático

$$\Delta U = -W = L$$

Si W es negativo (como cuando se comprime un gas) $\Rightarrow U$ aumenta. Si W es positivo (como cuando se expande un gas) U disminuye. Un aumento de U va acompañado (aunque no siempre) de un aumento de T y viceversa. Ejemplo de este proceso es la compresión en los pistones de un motor de combustión de la mezcla de aire y gasolina es aproximadamente adiabático.

- *Proceso isocoro:* Un proceso es isocoro cuando el sistema que lo experimenta no varía V durante dicho proceso $\Rightarrow \Delta V = 0$. P.e. el aumento de P y T que provoca un flujo calorífico en el interior de una sustancia contenida en un recipiente rígido con $V = cte$. Como no varía $V \Rightarrow$ no se realiza trabajo

$$\Delta U = Q$$

es decir el calor añadido se invierte en variar U . P.e. el aumento de T y P tras la explosión de la mezcla de aire y gasolina en el pistón de un motor de combustión

- *Proceso isoterma:* Es un proceso que tiene lugar a T constante \Rightarrow las variaciones de P y V han de hacerse muy lentamente de forma que los estados por los que pasa el sistema estén en equilibrio térmico ($T = cte$) durante todo el proceso.
- *Proceso isobárico:* Es el que tiene lugar a P constante. Se tiene pues que

$$W = P\Delta V$$

p.e. la vaporización de una masa de líquido a P y T constantes. Si V_L es el volumen del líquido y V_V el volumen del vapor el trabajo realizado por el sistema para aumentar el volumen de V_L a V_V a P constante es

$$W = P(V_V - V_L)$$

y el calor absorbido por unidad de masa es el calor de vaporización L_V

$$Q = mL_V$$

que en virtud de la primera ley tenemos

$$\Delta U = U_V - U_L = mL_V - P(V_V - V_L)$$

- *Proceso de estrangulación* (Proceso de Joule-Kelvin): Un fluido inicialmente a presión $P_1 = cte$ alta ocupando un volumen V_1 pasa a través de un pequeño orificio a una región de menor presión $P_2 = cte$ ocupando un volumen final V_2 sin ocurrir transferencia de calor (proceso adiabático). El trabajo realizado en este proceso es la suma del trabajo de comprimir el fluido de $V = V_1$ a $V = 0$ en la primera región más el trabajo al expandir el fluido en la segunda región inicialmente con volumen cero a volumen $V = V_2$. Es decir

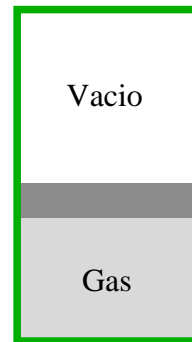
$$W_{TOTAL} = P_1(0 - V_1) + P_2(V_2 - 0) = P_2V_2 - P_1V_1 = U_2 - U_1$$

- Introduciendo la magnitud *entalpía* $H = U + PV$, que constituye otro potencial termodinámico y es también una función de estado, se tiene que en un proceso de estrangulación

$$\Delta H = 0$$

9.6.4 Gases ideales

- *La U de un gas ideal sólo es función de T (ley de Joule)*: para un gas ideal al ser las moléculas independientes U sólo es función de la energía cinética que sólo depende de T . Otra forma de verlo es la siguiente: dado que U es sólo función del estado, consideremos el proceso particular de la expansión libre de un gas en una vasija térmicamente aislada y de paredes rígidas:



al quitar el tabique el gas se expande libremente sin realizar trabajo sobre el exterior ($W = 0$) y sin transferencia de calor con el exterior ($Q = 0$) por ser las paredes adiabáticas \Rightarrow

$$\Delta U = 0$$

\Rightarrow en este proceso no hay variación de T (al no haber transferencia de calor). El resultado sería el mismo independientemente del V y P inicial del gas. Como durante el proceso P y V varían $\Rightarrow U$ no depende de V ni de P sólo de T , es decir $U = U(T)$ para un gas ideal. Las isothermas de un gas ideal son curvas donde $U = cte$.

- En un gas ideal una variación de T a $V = cte$ no se realiza trabajo $\Rightarrow \Delta U = Q$ (calor suministrado). Por el contrario una variación de T a $P = cte$ el volumen debe aumentar (para mantener la P constante) y por lo tanto el gas realiza un trabajo $\Rightarrow \Delta U = Q - W$. En este caso hay que dar mas calor para obtener la misma variación de T pues hay que tener en cuenta el trabajo realizado en la expansión. Vamos a verlo en detalle:
 - Consideremos primero el proceso de aumento de presión a $V = cte$ entre una isoterma con temperatura T y otra con $T + dT$. P. e. encerramos un gas a temperatura T en un volumen rígido y lo ponemos en contacto con un cuerpo a temperatura $T + dT \Rightarrow$ hay un flujo de calor hacia el gas

$$dQ = nC_v dT$$

como consecuencia la presión del gas aumenta pero no se realiza trabajo $\Rightarrow dW = 0$ luego

$$dU = nC_v dT$$

que siempre se cumple para cualquier proceso que conecte las dos isothermas pues U es una función de estado.

- Consideramos ahora un **proceso a $P = cte$** entre esas dos isothermas, p. e. encerrando el gas a temperatura T en un cilindro con un pistón sobre el que actúa una P externa constante, y poniéndolo en contacto con un cuerpo a temperatura $T + dT \Rightarrow$ hay un flujo de calor hacia el gas

$$dQ = nC_p dT$$

que se expande a $P = cte$ y realiza un trabajo $dW = PdV \Rightarrow$

$$dU = nC_p dT - PdV = nC_v dT$$

pero al ser el gas ideal $PV = nRT \Rightarrow PdV = nRdT$. De donde finalmente tenemos

$$nC_v dT = nC_p dT - nRdT \Rightarrow C_p - C_v = R$$

es decir para un gas ideal $C_p > C_v$.

- **Procesos adiabático de un gas ideal:** En un proceso adiabático no hay transferencia de calor entre el sistema y el exterior (el sistema tiene que estar aislado térmicamente) entonces

$$\Delta U = -W$$

Si $W > 0$ (expansión adiabática) U (y T) disminuye. Si $W < 0$ (compresión adiabática) U (y T) aumenta.

- Como hemos visto antes la variación de energía interna para un gas ideal es

$$dU = nC_v dT$$

y el trabajo realizado por el gas es $dW = PdV$. Si el proceso es adiabático tenemos $dU = -W$ es decir

$$nC_v dT = -PdV$$

utilizando que por ser ideal $P = nrT/V$ llegamos a que

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_v} \frac{dV}{V} = 0$$

usando que $C_p - C_v = R$ e introduciendo $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ se llega finalmente a

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow TV^{\gamma-1} = cte$$

para un proceso adiabático de un gas ideal. Sustituyendo $T = PV/nR$

$$PV^\gamma = cte.$$

También se puede demostrar que si se conocen la T inicial y final en un proceso adiabático

$$W = nC_v(T_1 - T_2)$$

o si se conocen las presiones o los volúmenes

$$W = \frac{C_v}{R}(P_1V_1 - P_2V_2)$$

9.7 Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía

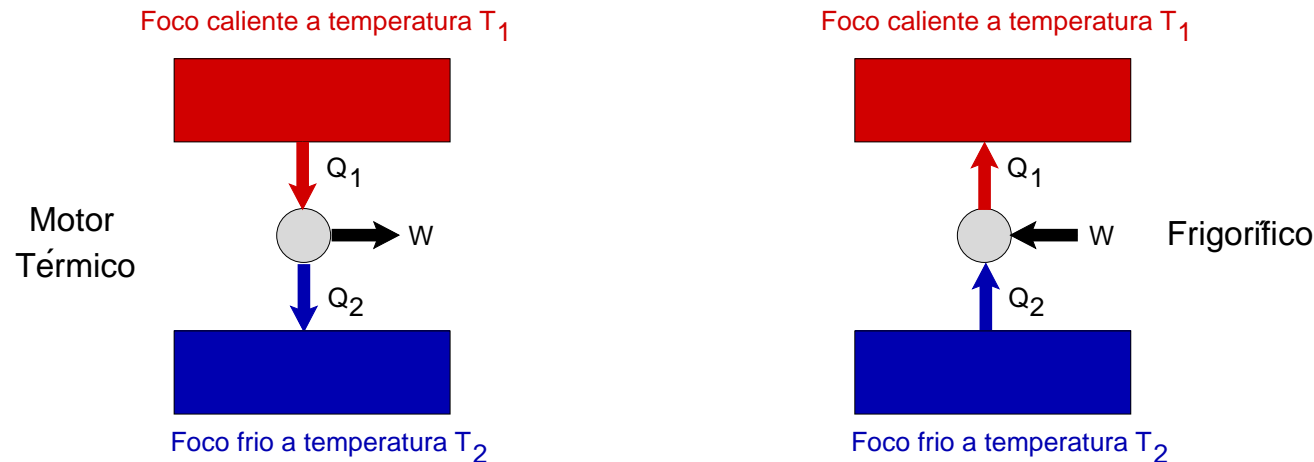
9.7.1 Motores térmicos y frigoríficos

- La mayoría de nuestra energía procede de la combustión de combustibles fósiles y de reacciones nucleares que se convierte en calor para su uso en calefacción o para su conversión en energía mecánica (propulsión de vehículos o mover una máquina).
- Cualquier dispositivo que convierta calor en energía mecánica (que permite realizar un trabajo) se denomina *motor térmico*, donde cierta cantidad de materia, *sustancia activa*, de manera cíclica sufre diversos procesos térmicos y mecánicos (adición o sustracción de calor, expansión, compresión y cambio de fase).

- En general, **un motor térmico** absorbe calor de un foco a T alta, realiza un trabajo mecánico y cede calor a un foco a T inferior. Como el proceso es cíclico en un diagrama PV viene representado por una curva cerrada y el trabajo realizado neto realizado es el área de esa curva. Además por ser cíclico

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

es decir en un proceso cíclico el flujo de calor neto al motor es igual al trabajo neto realizado por el mismo:



donde el calor neto absorbido por el sistema cíclico es $Q = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|$ ya que $Q_2 < 0$ al ser un calor cedido por el sistema $\Rightarrow W = Q = Q_1 + Q_2$. El rendimiento térmico o eficiencia térmica del motor se define

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

- Un frigorífico** (ver dibujo) puede considerarse como un motor térmico que funciona en sentido inverso \Rightarrow toma calor de un foco frío, el compresor suministra trabajo mecánico y el calor se expulsa a un foco caliente. Es decir, el calor Q_2 entra en el frigorífico a temperatura baja T_2 , se realiza un trabajo W sobre el sistema y

el calor Q_1 sale a una temperatura superior T_1 . Ahora W y Q_1 son negativos mientras que Q_2 es positivo. De la primer ley al ser el proceso cíclico tenemos que el calor neto

$$Q = Q_1 + Q_2 = Q_2 - |Q_1| = W = -|W|$$

es decir $|Q_1| = Q_2 + |W|$. El rendimiento o eficiencia de un frigorífico se mide en la capacidad del mismo para eliminar la mayor cantidad de calor Q_2 con el mínimo gasto de trabajo mecánico, por lo tanto es

$$\eta = -\frac{Q_2}{W} = -\frac{Q_2}{Q_1 + Q_2}$$

9.7.2 Segunda Ley de la termodinámica

- Ningún motor térmico tiene un rendimiento del 100 % : ningún motor térmico absorbe calor y lo convierte totalmente en trabajo. No hay nada en la 1ª ley de la termodinámica que impida esta posibilidad.
- Hay un principio que determina la fracción máxima de energía absorbida en forma de calor por un motor que puede convertirse en trabajo mecánico y que se fundamenta en la diferencia entre la naturaleza de la energía interna y la de la energía mecánica: la primera es la energía del movimiento molecular aleatorio, desordenado, mientras que la última representa el movimiento molecular ordenado. Como no podemos controlar el movimiento de las moléculas individuales es imposible reconvertir por completo el movimiento aleatorio en movimiento ordenado aunque si podemos reconvertir una parte del mismo, mediante un motor térmico.
- La imposibilidad de convertir calor en energía mecánica consituye el fundamento de la 2ª ley de la termodinámica y aunque la hemos introducido con la explicación del movimiento molecular, puede enunciarse en función de cantidades macroscópicas:
 1. **Enunciado de Kelvin-Planck:** *Es imposible para cualquier sistema experimentar un proceso en el que absorba calor de un foco a una temperatura y lo convierta completamente en trabajo mecánico finalizando en el mismo estado en el que comenzó.* Ningún motor térmico puede tener $\eta = 1$.

El hecho de que el trabajo pueda disiparse en forma de calor, pero el calor puede no ser convertible totalmente en trabajo \Rightarrow ciertos procesos son irreversibles, ocurren espontáneamente en una dirección: el calor siempre fluye de forma espontánea de un cuerpo más caliente a uno más frío o un gas pasa espontáneamente de una zona de mayor presión a una de menor presión.

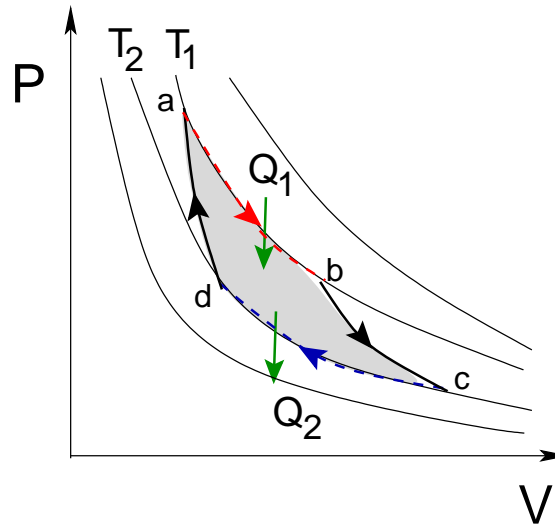
2. **Enunciado de Clausius-Clapeiron:** *Es imposible para cualquier proceso tener como único resultado la transferencia de calor desde un cuerpo frío a otro caliente.*

- **Ambos enunciados son equivalentes:** Si 2 es falso \Rightarrow podemos construir un frigorífico sin suministro de trabajo que podríamos combinar con un motor térmico de forma que la máquina resultante convertiría íntegramente calor de la fuente más caliente en trabajo (rendimiento del 100 %) lo que contradice el enunciado 1. Por otra parte si 1 es falso y podemos construir un motor con un rendimiento del 100 % se podría combinar con un frigorífico para formar un frigorífico sin suministro de trabajo, que contradice 2.
- El segundo principio de la termodinámica es una expresión del aspecto unidireccional de los procesos irreversibles y de las limitaciones que ello impone a los motores térmicos y a los frigoríficos.

9.7.3 Ciclo de Carnot

- Según la 2ª ley, ningún motor térmico puede tener una eficiencia del 100 %. ¿Cuál es la máxima eficiencia posible de un motor dados dos focos calientes con temperaturas $T_1 > T_2$? Esta cuestión la respondió Sadi Carnot que desarrolló un motor térmico ideal con eficiencia máxima posible coherente con la 2ª ley de la termodinámica y que se denomina **motor de Carnot y su ciclo de Carnot**.
- Dado que los procesos de flujo de calor entre un foco caliente y otro frío y de conversión de trabajo en calor son irreversibles, propiedad que está en la base de la 2ª ley de la termodinámica, Carnot pensó que para lograr la mayor eficiencia el ciclo del motor sólo debería incluir procesos reversibles.
- Esto se consigue p.e. haciendo que durante la transferencia de calor no varíe la temperatura \Rightarrow **el proceso de transferencia de calor debe ser isoterma**. Además cualquier proceso del ciclo en el que varía T no debe haber transferencia de calor \Rightarrow ha de ser adiabático. Además tanto el equilibrio térmico como el mecánico han de

mantenerse siempre para que el proceso sea completamente reversible \Rightarrow el ciclo de Carnot está compuesto pues por procesos isotermos y adiabáticos reversibles y **utiliza un gas ideal como sustancia activa**



1. El gas se expande (aumenta V y disminuye P) isotérmicamente a T_1 absorbiendo un calor Q_1 del medio
2. El gas se expande adiabáticamente (aumenta V y disminuye P) hasta que $T = T_2 < T_1$.
3. El gas se comprime isotérmicamente (disminuye V y aumenta P) a la T_2 cediendo calor Q_2 al medio.
4. El gas se comprime adiabáticamente (disminuye V y aumenta P) aumentando la temperatura hasta T_1 .

■ **La eficiencia del motor de Carnot** es

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

pues Q_1 es el calor absorbido por el sistema y Q_2 es el calor cedido. Como para un gas ideal U sólo depende de T y en el proceso 1 $T_1 = cte \Rightarrow$ en dicho proceso $\Delta U = 0$ que implica $Q_1 = W$ realizado por el gas durante

la expansión, pero

$$dW = PdV = \frac{1}{V}nRT_1dV$$

de donde integrando entre V_a y V_b tenemos

$$Q_1 = W = nRT_1 \ln \frac{V_b}{V_a}$$

Igualmente se obtiene para la otra isoterma

$$Q_2 = W = nRT_2 \ln \frac{V_d}{V_c} = -nRT_2 \ln \frac{V_c}{V_d}$$

de donde

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2 \ln V_c/V_d}{T_1 \ln V_b/V_a} \quad (5)$$

pero en los procesos adiabáticos de un gas ideal $TV^{\gamma-1} = cte$ por lo que

$$\begin{aligned} T_2 V_d^{\gamma-1} &= T_1 V_a^{\gamma-1} \\ T_2 V_c^{\gamma-1} &= T_1 V_b^{\gamma-1} \end{aligned}$$

por lo que dividiendo una entre otra llegamos a que

$$V_c/V_d = V_b/V_a$$

y usando (5) se tiene

$$\begin{aligned} \frac{Q_2}{Q_1} &= -\frac{T_2}{T_1} \\ \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} &= \frac{T_1 - T_2}{T_1} \end{aligned} \quad (6)$$

es decir el rendimiento de un motor de Carnot sólo depende de las temperaturas de los focos caliente y frío.

1. Ningún motor puede ser más eficiente que uno de Carnot. Al ser todos los procesos del ciclo de Carnot reversibles \Rightarrow puede invertirse el ciclo completo. Describiendo el ciclo en sentido contrario el motor se convierte en un frigorífico. Si hubiera un motor más eficiente que un motor de Carnot se podría acoplar a un frigorífico de Carnot usando el trabajo generado por él para bombear todo el calor cedido al foco caliente violando así el enunciado del motor de la segunda ley.
2. La segunda ley también se enuncia diciendo que *ningún motor que funcione entre dos temperaturas dadas puede ser más eficiente que un motor de Carnot operando entre las mismas temperaturas.* \Rightarrow todos los motores de Carnot operando entre dos temperaturas dadas tienen el mismo rendimiento, independientemente de la sustancia activa.

9.7.4 Escala Kelvin de temperaturas: el cero absoluto

- El ciclo de Carnot se utiliza para definir una escala de temperaturas completamente independiente de cualquier sustancia específica. Al ser igual el rendimiento de todos los motores de Carnot

$$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = \text{constante para todos los motores de Carnot}$$

$\Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = \text{cte para todos los motores de Carnot.}$ Kelvin propuso que por definición la razón de las temperaturas de los focos caliente y frío fuera igual la razón constante de los valores absolutos de las cantidades de calor absorbidas y cedidas es decir

$$\frac{T_1}{T_2} \equiv \frac{|Q_1|}{|Q_2|} = -\frac{Q_1}{Q_2}$$

aunque esta relación se parece a (6) en (6) la T está basadas en un termómetro de gas ideal mientras que la relación nueva define una escala de T basada en el ciclo de Carnot y en la 2ª ley de la termodinámica independiente de cualquier sustancia. Por tanto **la escala Kelvin es realmente absoluta.**

- Asignando el valor arbitrario 273,16 K a la T del punto triple del agua T_0 tenemos definida la T absoluta como

$$\frac{T}{T_0} = \frac{|Q|}{|Q_0|} \Rightarrow T = 273,16K \frac{|Q|}{|Q_0|}$$

- De aquí se deduce que el calor transferido isotérmicamente entre dos adiabáticas disminuye con T , o a la inversa cuanto menor sea el calor transferido menor será la T correspondiente.
- El valor menor de Q es cero y la T correspondiente es el cero absoluto \Rightarrow si un sistema experimenta un proceso isoterma reversible sin transferencia de calor, la T a la que tiene lugar este proceso se denomina cero absoluto. En definitiva en el cero absoluto una isoterma y una adiabática son idénticas. Esta definición del cero absoluto es macroscópica e independiente de las propiedades de cualquier sustancia.
- ¿Podemos alcanzar el cero absoluto? En la actualidad con técnicas complejas sobre metal de Rodio se han alcanzado temperaturas de $10^{-10}K$ pero a medida que nos acercamos más difícil se hace el avance. Se acepta como una ley de la naturaleza que aunque nos podamos aproximar mucho al cero absoluto es imposible alcanzarlo. Esto se conoce como enunciado de inaccesibilidad de la tercera ley de la termodinámica.

9.7.5 La entropía

- La 2ª Ley puede enunciarse de forma cuantitativa utilizando el concepto de entropía, que está directamente relacionada con la irreversibilidad y direccionalidad de los procesos naturales como el flujo calorífico y la conversión de trabajo en calor. Cualquier proceso irreversible va acompañado de un aumento de entropía.
- La entropía, o más concretamente la diferencia de entropía, asociada a un proceso termodinámico para ir de un estado a otro al igual que U no depende de la trayectoria si únicamente del estado inicial y final, es decir es una función de estado.
- Dado dos estados 1 y 2 y un proceso reversible (proceso lento donde en cada paso se alcanza el equilibrio y se puede revertir al paso anterior) que los une. Si en cada paso infinitesimal de este proceso reversible hay una transferencia de calor dQ y el sistema está en equilibrio a temperatura $T \Rightarrow$ sumando sobre todos los pasos

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} \text{ (proceso reversible)}$$

Se puede demostrar usando la 2ª ley de la termodinámica (concretamente el teorema de Carnot) que para todos los procesos reversibles que unan los estados 1 y 2, esa integral no depende del proceso sino sólo

de los estados inicial y final \Rightarrow debe de haber una función únicamente del estado y que llamamos entropía y denotamos como S tal que su diferencia entre los estado 2 y 1 es igual a esa integral, es decir

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (\text{proceso reversible})$$

y en forma diferencial se tiene $dS = \frac{dQ^{rev}}{T}$ de donde en un proceso cíclico reversible se tiene

$$\Delta S = \oint \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_2^1 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} - \int_1^2 \frac{dQ}{T} = 0$$

- Sea ahora un proceso cíclico tal que de 1 a 2 el proceso es irreversible y de 2 a 1 es reversible

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_2^1 \frac{dQ^{rev}}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} - \int_1^2 \frac{dQ^{rev}}{T} = \int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} - \frac{dQ^{rev}}{T} \right) \leq 0$$

para obtener la última desigualdad hemos utilizado que el rendimiento de cualquier motor térmico siempre es menor que el rendimiento de un motor de Carnot (que es reversible). Este resultado se conoce como **teorema de Clausius** $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \Rightarrow$

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} - \int_1^2 \frac{dQ^{rev}}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} - \Delta S \leq 0$$

es decir en cualquier proceso

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

y si el proceso es reversible se da la igualdad

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ^{rev}}{T}$$

- Si el sistema está termicamente aislado (por ejemplo rodeado de paredes adiabáticas) tenemos que

$$\Delta S \geq 0$$

en cualquier proceso que tenga lugar y si el proceso es reversible $\Delta S = 0$. Es decir la S de un sistema aislado puede variar pero nunca puede disminuir. **La entropía aumenta en todos los procesos naturales (irreversibles).**

- , La entropía puede interpretarse desde un punto de vista macroscópico en función del desorden o aleatoriedad de un sistema. Al suministrar calor a un sistema aumenta su desorden pues el movimiento molecular se hace más aleatorio. La entropía de un gas cuando se expande aumenta

9.8 Tercera Ley de la Termodinámica: Postulado de Planck

- 3^{er} principio de la termodinámica o 3^a ley de la termodinámica: *no se puede alcanzar el cero absoluto en un número finito de etapas:*
 - Al llegar al cero absoluto, $T = 0K$, cualquier proceso de un sistema físico se detiene.
 - Al llegar al cero absoluto la entropía alcanza un valor mínimo y constante luego cualquier variación de entropía en $T = 0$ ha de ser cero ($\Delta S = 0$ en $T = 0$) resultado que se conoce como **Postulado de Nernst**. Planck postuló además que en $T = 0$ la entropía ha de ser cero.
- Ningún proceso adiabático con $T > 0$ puede llevar al cero absoluto pues la isoterma $T = 0$ es una adiabática en virtud de la 2^a ley de la termodinámica con $Q = 0 \Rightarrow \Delta S = 0 \Rightarrow$ ambas son adiabáticas y no pueden cortarse.

9.9 Potenciales termodinámicos

La energía interna U y la entropía S son variables termodinámicas extensivas que son función únicamente del estado. Se denominan **potenciales termodinámicos** porque de su conocimiento en términos de sus variables extensivas (S, U, V, N) e intensivas (T, P, μ), lo que se conoce como **ecuación fundamental o ec. de Euler**:

$$\begin{aligned} U &= U(S, V, N_i) \\ S &= S(U, V, N_i) \end{aligned}$$

se puede derivar toda la termodinámica del sistema. Además, mediante transformaciones sencillas (transformaciones de Legendre) se puede obtener una a partir de la otra:

$$TS = U + PV - \sum_i \mu_i N_i$$

$$TdS = dU + PdV - \sum_i \mu_i dN_i$$

y

$$U = TS - PV + \sum_i \mu_i N_i$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

Mediante este tipo de transformaciones se pueden construir otros potenciales termodinámicos:

- **Energía libre** $F = F(T, V, N)$ (Potencial de Helmholtz)

$$F = U - TS$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

- **Entalpía** $H = H(S, P, N)$

$$H = U + PV$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dN_i$$

- **Energía libre de Gibbs** $G = G(T, P, N)$ (potencial de Gibbs)

$$G = U - TS + PV$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i$$

- **Potencial macrocanónico** $\mathcal{F} = \mathcal{F}(T, V, \mu)$

$$\mathcal{F} = U - TS - \sum_i \mu_i N_i$$

$$d\mathcal{F} = -SdT - PdV - \sum_i N_i d\mu_i$$