

# Introducción a la termodinámica

Eldo Ávila - Jorge Trincavelli

Año 2023

## Prefacio

La termodinámica es una rama fundamental de la física y la química; su estudio se remonta a los albores de la Revolución Industrial. En el corazón de esta disciplina se encuentran las llamadas *leyes de la termodinámica*, principios que rigen el comportamiento de la materia y la forma en que fluye la energía. Estas leyes o principios nos proporcionan, además, las herramientas fundamentales para comprender y predecir una amplia gama de fenómenos, tales como el comportamiento de los gases al sufrir transformaciones, el funcionamiento de motores y el ciclo del agua, entre otros.

Según el diccionario de la Real Academia Española, la termodinámica es la parte de la física en que se estudian las relaciones entre el calor y las restantes formas de energía. La mención de conceptos como calor y energía en la misma definición, sugiere la necesidad de un desarrollo preliminar a la propia termodinámica, como ocurre con la mayoría de las disciplinas. El propósito de este libro es cubrir esa necesidad.

Con el objetivo expuesto, se estudia la naturaleza del calor y las formas de cuantificar experimentalmente su propagación, lo cual supone una discusión previa acerca de la temperatura y de los procesos físicos a través de los cuales esta puede determinarse, especialmente, la dilatación de sólidos, líquidos y gases.

Respecto de las otras formas de energía, se da por supuesto que el lector conoce los conceptos de energía mecánica y trabajo. Teniendo en mente esta base, y presentando el modelo mecánico estadístico de gas ideal, se prepara el terreno para esa ley general de la conservación de la energía que es el primer principio de la termodinámica.

Así se va ascendiendo, peldaño a peldaño, mediante sucesivos ejemplos de procesos termodinámicos, hacia la idea de máquina térmica, elemento esencial en la formulación de un nuevo postulado. Este segundo principio de la termodinámica es presentado como necesario para cubrir situaciones reñidas con el sentido común —la conducción espontánea de calor de una fuente fría a una fuente caliente, o la construcción de un móvil perpetuo de segunda especie—, aunque perfectamente compatibles con el primer principio.

El segundo principio de la termodinámica conduce a la definición de la función entropía; una magnitud, que a diferencia de otras cantidades de la física más intuitivas, tales como la velocidad, la fuerza o la energía, es de difícil interpretación. Sin embargo, resulta esencial comprender por qué los sistemas tienden a evolucionar hacia estados de mayor entropía. Esta magnitud tiene implicaciones en campos tan diversos como la biología, la ecología, la climatología y la economía.

La termodinámica nos permite comprender cómo ocurren los cambios de estado de la materia. En particular, las transiciones de fase del agua, que son conceptos cruciales en una variedad de disciplinas científicas y aplicaciones prácticas. Por ejemplo, en climatología y meteorología, para comprender la formación de nubes, la precipitación y los patrones climáticos; en geología, para estudiar los procesos de erosión y sedimentación, los regímenes de ríos, lagos y glaciares; en ecología y biología, ya que el ciclo hidrológico influye en la disponibilidad de agua para los ecosistemas terrestres y acuáticos, lo cual es esencial para la vida y la biodiversidad. En cuanto a la hidrología, ciencia que se ocupa del estudio de las aguas superficiales y subterráneas, comprende aspectos como la gestión de recursos hídricos, por lo cual está ligada a las ingenierías ambiental y civil en lo referido al diseño de infraestructuras relacionadas con el agua y el ciclo hidrológico. Por último, el estudio de la presencia de agua y sus transiciones de fase en otros cuerpos celestes, como planetas y satélites, es relevante en la astrofísica y la exploración espacial.

Este libro se presenta como una introducción accesible a la termodinámica para estudiantes universitarios y entusiastas de la ciencia, al mismo tiempo que brinda información detallada a profesionales y ofrece al científico una descripción ordenada y rigurosa de los conceptos fundamentales que preceden a estudios más profundos en el ámbito de la termodinámica.

# Capítulo 1. Termometría

## 1.1. Dilatación

### 1.1.1. Estados térmicos; termómetros

El sentido del tacto nos permite experimentar diversas sensaciones. Según ellas, podemos clasificar cuerpos en calientes, templados y fríos. Vamos a asignar a cada uno de estos cuerpos un estado térmico particular, según sea la sensación térmica que nos produce. Por otro lado, un mismo cuerpo puede pasar por diversos estados térmicos, y es posible comprobar que algunas de sus propiedades se modifican al pasar de uno a otro.

Sin embargo, puede resultar ambiguo comparar diferentes estados térmicos según la sensación que nos produzcan, ya que hacerlo puede conducir a resultados contradictorios. Tomemos, por ejemplo, dos recipientes  $A$  y  $C$  que contienen respectivamente agua fría y caliente. Si mezclamos cantidades iguales de agua de cada uno de ellos en otro recipiente  $B$  e introducimos una mano en  $A$  y la otra en  $C$ , y después de algunos minutos sumergimos simultáneamente ambas manos en  $B$ , notaremos que para la primera, el agua tibia parece caliente, y para la segunda parece fría. Nuestra sensación térmica depende, pues, de cuestiones ajenas al estado térmico del cuerpo en cuestión.

Para poder comparar de manera inequívoca los estados térmicos de los cuerpos, es necesario sustituir el sentido del tacto por algún otro procedimiento que evite errores como los mencionados. Bastaría con investigar alguna de las propiedades de los cuerpos que dependan del estado térmico.

La experiencia demuestra que una porción de aire mantenida a presión constante aumenta su volumen al ser calentada y lo disminuye al ser enfriada. Para comprobar este hecho pensemos en el siguiente experimento: una ampolla de vidrio  $A$  llena de aire que se prolonga en un tubo recto, largo y delgado, parcialmente lleno de agua, se sumerge vuelta hacia abajo en agua, como muestra la fig. 1. Si se toma la ampolla con ambas manos —suponiendo que estas están más calientes que la ampolla—, o se aproxima una llama, el aire aumenta de volumen haciendo descender el nivel de agua del tubo. Si luego se deja enfriar la ampolla, el aire se contrae, y el agua asciende por el tubo hasta una cierta altura  $h$ .

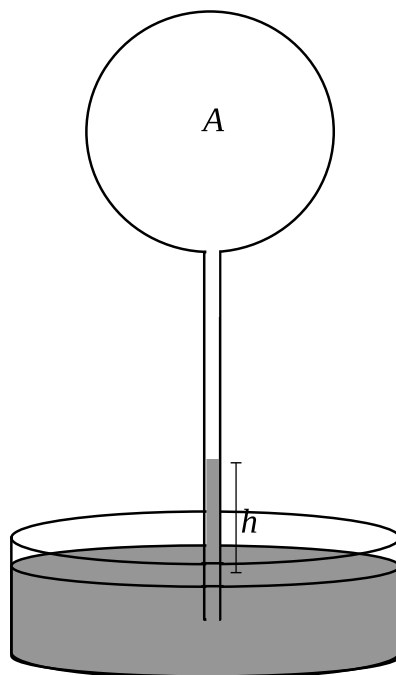


Figura 1: Termómetro de Galileo.

Este aparato, ideado por Galileo, puede utilizarse para comparar los estados térmicos de diversos cuerpos. Para ello, estos se colocan en contacto íntimo con la ampolla  $A$  y se observa, midiendo la altura

$h$ , la variación de volumen del aire. Si ordenamos los cuerpos, asignando los primeros lugares a los que produjeron menores volúmenes de aire en la ampolla, y los últimos lugares a los que causaron mayores volúmenes, obtendremos una serie de estados térmicos. Decimos que dos cuerpos tienen iguales estados térmicos si producen iguales volúmenes del aire (es decir iguales alturas  $h$ ) en la ampolla  $A$ . Si las alturas no son iguales, diremos que el estado térmico del cuerpo al que corresponde mayor volumen de aire es, por definición, superior al del otro. Galileo usó este dispositivo, al que denominó termómetro, para determinar el estado febril de un enfermo, para lo cual introducía la ampolla en la boca del paciente.

El termómetro de Galileo presenta algunos problemas, siendo los principales que:

- a) sus indicaciones dependen de la presión atmosférica, ya que si el aire exterior aumenta su presión sobre el agua, esta sube hasta una altura mayor en la columna, puesto que el aire —o el gas de que se trate— encerrado en la ampolla es una sustancia compresible.
- b) las indicaciones de varios termómetros no son comparables entre sí, a menos que sean exactamente iguales, lo cual resulta impracticable o de aplicación muy restringida.

Un procedimiento utilizado para evitar la influencia de la presión atmosférica consiste en emplear un fluido que sufra variaciones despreciables de volumen ante cambios de la presión atmosférica, por ejemplo un líquido. Los líquidos presentan un comportamiento análogo al de los gases: al ser calentados aumentan de volumen, y al ser enfriados se contraen. Sin embargo, las variaciones de volumen de los líquidos son mucho menores que las que experimentan los gases al ser calentados de la misma manera; entonces, para detectar estas variaciones, es necesario disminuir el diámetro del tubo.

El termómetro de líquido consta de una ampolla  $A$  (fig. 2) llena de alcohol, mercurio o algún otro líquido conveniente, que se prolonga en un tubo vertical delgado, cerrado en su extremo superior para evitar la evaporación. La posición de la interfase  $S$  permite comparar los estados térmicos de diversos cuerpos al ser puestos en contacto con la ampolla  $A$ . Para lograr que las lecturas de distintos termómetros sean comparables entre sí, se fija una escala al tubo, numerándose las divisiones de manera que coincidan con las de un determinado termómetro elegido arbitrariamente, al ser ambos puestos en contacto con el mismo cuerpo en sucesivos estados térmicos. El número de la escala que corresponde al estado térmico de un cierto cuerpo se denomina su temperatura, en dicha escala. Como se verá en §1.2, existen distintas escalas de temperatura, y las unidades correspondientes se denominan *grado* de la escala respectiva. Por ejemplo, grado Celsius, grado Fahrenheit, etc.

### 1.1.2. Dilatación térmica lineal de los sólidos

No solo los gases y líquidos tienden a aumentar su volumen al contacto con cuerpos calientes; en sólidos ocurre algo semejante. Este fenómeno se denomina dilatación térmica<sup>1</sup>. La dilatación de un sólido puede observarse cualitativamente mediante la experiencia de Gravesande: la esfera  $E$  (fig. 3) se construye de manera que, a temperatura ambiente, pase exactamente por el anillo  $A$ . Si se calienta dicha esfera lo suficiente, se observa que no puede pasar por el anillo, lo cual muestra que su volumen ha aumentado.

Al considerar el fenómeno de dilatación térmica podemos estudiar el aumento de las magnitudes lineales del cuerpo o el aumento de volumen producido. En el primer caso nos referimos a la dilatación lineal; en el segundo, a la dilatación volumétrica o cúbica. El primer concepto solo tiene significado en el caso de cuerpos sólidos, ya que los fluidos carecen de forma y por tanto de magnitudes lineales definidas. La dilatación volumétrica, en cambio, puede manifestarse en cualquier cuerpo, independientemente de su estado físico. En el tratamiento que sigue, excluirémos de nuestras consideraciones las variaciones de volumen debidas a cambios en condiciones exteriores distintas de la temperatura tales como la presión, y las que pueden producirse en un cuerpo al pasar de un estado a otro, o al modificarse su constitución química.

---

<sup>1</sup>El término *dilatación* está empleado de una manera general, ya que existen algunos ejemplos de materiales que responden disminuyendo su volumen ante aumentos de temperatura. Tal es el caso del tungstato cúbico de circonio ( $ZrW_2O_8$ ) en un amplísimo rango de temperaturas, o del agua, entre 0 y 4 °C. Si se desea mantener la palabra *dilatación*, para incluir casos como estos, hay que contemplar la posibilidad de una dilatación térmica negativa.

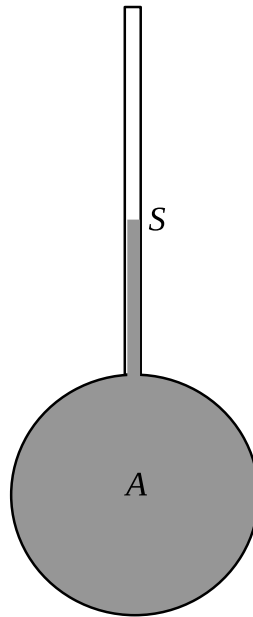


Figura 2: Termómetro de líquido.

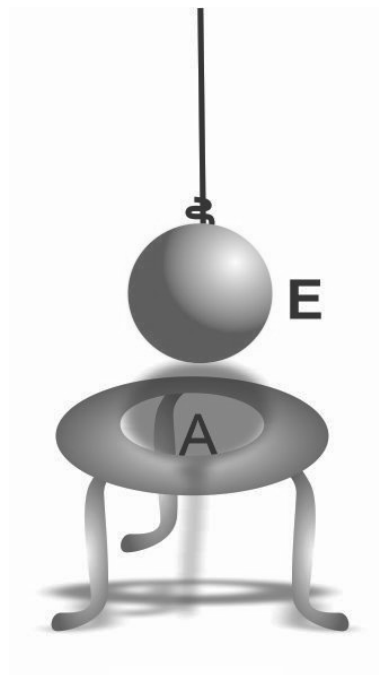


Figura 3: Experiencia de Gravesande.

La dilatación lineal de los sólidos es susceptible de ser medida. Consideremos una barra rígida de un dado material. Sumergimos esta barra en un baño a temperatura  $T_0$ , conocida, y luego de esperar que se establezca el equilibrio térmico, medimos su longitud  $\ell_0$ . Ahora repetimos la operación sumergiendo la barra en otro baño a temperatura  $T$ . Si comparamos la longitud  $\ell$  de la barra a temperatura  $T$ , veremos que en general es diferente. Podemos repetir la experiencia sumergiendo la barra en distintos baños térmicos a temperaturas diferentes. Lo que se observa experimentalmente es que

$$\frac{\Delta\ell}{\ell} \propto \Delta T, \quad (1)$$

donde  $\Delta\ell$  es la variación de longitud de la barra y  $\Delta T$  es la variación de su temperatura. Si llamamos

Tabla 1: Coeficientes medios de dilatación lineal entre 0°C y 100°C para algunos sólidos.

Sustancia	$10^{-5}/\text{grado}$	Sustancia	$10^{-5}/\text{grado}$
Plomo	2,920	Níquel	1,268
Estaño	2,669	Hierro dulce	1,208
Aluminio	2,380	Platino-iridio (10%)	0,892
Cobre	1,650	Vidrio Jenna	0,807
Cinc	1,650	Porcelana	0,303
Acero	1,362	Diamante	0,132

coeficiente de dilatación lineal  $\lambda$  al factor de proporcionalidad, podemos escribir

$$\frac{\Delta \ell}{\ell} = \lambda \Delta T \quad (2)$$

Tomando límite para incrementos de temperatura pequeños, la expresión anterior puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\frac{d\ell}{dT} = \lambda \ell, \quad (3)$$

cuya resolución, suponiendo que  $\lambda$  no cambia sustancialmente con  $T$ , conduce a

$$\ell(T) = Ae^{\lambda T}, \quad (4)$$

donde la constante  $A$  puede despejarse si se conoce la longitud  $\ell_0$  de la barra a una temperatura de referencia  $T_0$ . Con estas consideraciones, la ec. (4) puede expresarse como

$$\ell(T) = \ell_0 e^{\lambda(T-T_0)} \quad (5)$$

Debido a que la dilatación de sólidos es un fenómeno relativamente poco apreciable, el coeficiente  $\lambda$  es muy pequeño, de manera que puede aproximarse la función exponencial de la ec. (5) de la siguiente manera:

$$\ell(T) = \ell_0 [1 + \lambda(T - T_0)] \quad (6)$$

De hecho, el coeficiente  $\lambda$  es tan pequeño que las ecs. (5) y (6) conducen a resultados prácticamente iguales en todo el intervalo de temperaturas compatible con la existencia de una barra sólida. Sin embargo, se observa que dicho coeficiente depende de la temperatura, y en ese sentido, si no se considera la dependencia de  $\lambda$  con  $T$ , tanto la ec. (5) como la (6) son aproximaciones. Es habitual trabajar en rangos de temperaturas restringidos, dentro de los cuales tal aproximación es razonable. Por este motivo, es más correcto referirse al coeficiente de dilatación térmica como un coeficiente promedio  $\bar{\lambda}$ , válido en un cierto intervalo de temperaturas. Por simplicidad, y en consonancia con la notación más comunmente utilizada, a partir de ahora llamaremos  $\lambda$  al coeficiente promedio  $\bar{\lambda}$ .

En general, puede decirse que  $\lambda$  representa el aumento medio de longitud que experimenta una barra de longitud inicial unitaria ( $\ell_0 = 1$ ) por cada grado de aumento de temperatura en el intervalo considerado. Su valor es muy pequeño; en efecto, su orden de magnitud es generalmente  $10^{-5}/\text{grado}$ . Los valores de los coeficientes de dilatación lineal de distintos sólidos son presentados en la tabla 1.

### 1.1.3. Dilatación volumétrica de los sólidos isótropos

Se llama sólidos isótropos a aquellos cuyas propiedades no dependen de ninguna dirección particular. Entonces, en un cuerpo isótropo el coeficiente de dilatación lineal no depende de la dirección considerada: al aumentar su temperatura de  $T_0$  a  $T$ , todas sus dimensiones lineales aumentan en la misma relación  $\ell/\ell_0$ , de tal modo que el cuerpo aumentará de volumen manteniendo su forma. Si consideramos un sólido con forma de cubo, resultará (ec. 6),

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{\ell}{\ell_0}\right)^3 = (1 + \lambda \Delta T)^3 = 1 + 3\lambda \Delta T + 3(\lambda \Delta T)^2 + (\lambda \Delta T)^3 \quad (7)$$

Despreciando los términos en  $(\lambda\Delta T)^2$  y  $(\lambda\Delta T)^3$  por ser sumamente pequeños y mucho menores que los otros términos del desarrollo (ver tabla 1), podemos escribir

$$V = V_0 \left( \frac{\ell}{\ell_0} \right)^3 = V_0(1 + 3\lambda\Delta T) = V_0(1 + \gamma\Delta T), \quad (8)$$

donde  $\gamma = 3\lambda$  es el coeficiente de dilatación volumétrica del sólido. Estas consideraciones son aplicables a sólidos isótropos de cualquier forma; para mostrar esto basta imaginar el cuerpo compuesto por un gran número de cubos muy pequeños. Cada uno de estos cubos se comportará según la ec. (8), con lo cual, todo el cuerpo lo hará.

#### 1.1.4. Aplicaciones de la dilatación de los sólidos

##### Péndulo compensador

Los relojes de péndulo están sometidos a las variaciones de la temperatura ambiente, que modifican la longitud del péndulo y por ende, su período de oscilación  $t$ :

$$t = 2\pi\sqrt{l/g} \quad (9)$$

El reloj, entonces, adelantaría en invierno y atrasaría en verano, si no se evitara o se compensara la dilatación térmica del péndulo. Para resolver este problema se construyen péndulos compensados, como se muestra en la fig. 4. La masa  $M$  está suspendida de una serie de varillas, unas de acero, que a temperatura  $T_0$  tienen longitudes  $\ell_{A,0}^1$  y  $\ell_{A,0}^2$  y otras de latón, que a temperatura  $T_0$  tienen una longitud  $\ell_{L,0}$ , reunidas de tal manera que si la dilatación de las primeras tiende a hacer descender la masa  $M$ , la de las segundas produce el efecto contrario. Como los coeficientes de dilatación de ambos metales son diferentes (siendo mayor el del latón) es posible elegir convenientemente las longitudes de las varillas de tal manera que ambos efectos se compensen, y la posición de  $M$  permanezca constante.

Sea  $\ell_{A,0} = \ell_{A,0}^1 + \ell_{A,0}^2$  la suma de las longitudes de las varillas de acero a  $T_0$  y  $\lambda_A$ , su coeficiente de dilatación mientras que  $\ell_{L,0}$  y  $\lambda_L$  son los valores correspondientes para las varillas de latón. Los aumentos respectivos de longitud para la temperatura  $T$  serán:  $\Delta\ell_A = \ell_{A,0}\lambda_A(T - T_0)$  y  $\Delta\ell_L = \ell_{L,0}\lambda_L(T - T_0)$ . Si ambos son iguales,

$$\Delta\ell_A - \Delta\ell_L = \ell_{A,0}\lambda_A(T - T_0) - \ell_{L,0}\lambda_L(T - T_0) = 0, \quad (10)$$

la posición de la masa  $M$  se mantiene invariable, y por lo tanto la condición de compensación es:

$$\ell_{A,0}\lambda_A(T - T_0) = \ell_{L,0}\lambda_L(T - T_0), \quad (11)$$

es decir,

$$\frac{\ell_{A,0}}{\ell_{L,0}} = \frac{\lambda_L}{\lambda_A} \quad (12)$$

#### 1.1.5. Dilatación absoluta y dilatación aparente de los líquidos

Como ya se ha dicho, en el caso de un fluido, solamente tiene significado la dilatación volumétrica, por lo tanto, se cumple la ec. (8), donde ahora  $\gamma$  es el coeficiente medio de dilatación (volumétrica) del líquido. Recordando que la densidad  $\rho$  está relacionada con la masa  $m$  y el volumen  $V$  de un cuerpo mediante la expresión  $\rho = m/V$ , si no hay variación de masa (sistema cerrado), se cumple que  $\rho V = \rho_0 V_0$ , con lo cual, la ec. (8) conduce a

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 + \gamma\Delta T} \quad (13)$$

Es posible observar la dilatación de los líquidos mediante un dilatómetro. Este aparato consta de un recipiente generalmente de vidrio, que se prolonga en un largo cuello graduado. La graduación indica el volumen hasta cierta división, si el aparato está a la temperatura homogénea  $T_0$ . Introduciendo una

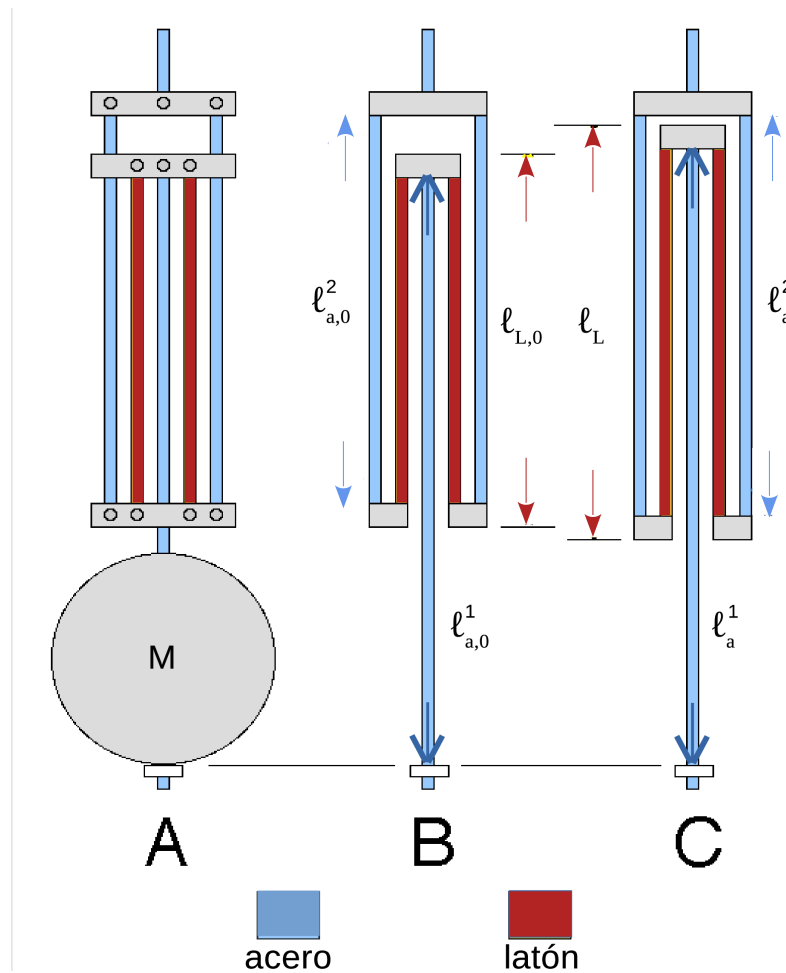


Figura 4: Péndulo compensador. A: vista normal del dispositivo. B: vista esquemática a la temperatura  $T_0$ . C: vista esquemática a la temperatura  $T$ .

cierta cantidad de líquido a temperatura  $T_0$ , se lee su volumen  $V_0$ . Luego, se calienta todo el aparato hasta  $T > T_0$  y vuelve a leerse su volumen  $V_a$ . Esta lectura se denomina volumen aparente del líquido a temperatura  $T$ .

El líquido ha experimentado una variación aparente de volumen igual a  $V_a - V_0$ ; sin embargo, el aumento verdadero (o absoluto) es en realidad mayor, pues al pasar de  $T_0$  a  $T$ , el recipiente ha aumentado de volumen, y las indicaciones de la graduación serán ahora erróneas por defecto. Si se trata aquel aumento aparente de volumen como si fuera un aumento absoluto, y se calcula el coeficiente de dilatación correspondiente con la ec. (8), se obtiene un valor  $\gamma_a$  menor que el verdadero, que se denomina coeficiente medio de dilatación aparente del líquido en el recipiente considerado:

$$V_a = V_0(1 + \gamma_a \Delta T), \quad (14)$$

con lo cual

$$\gamma_a = \frac{V_a - V_0}{V_0 \Delta T} \quad (15)$$

Para calcular el verdadero coeficiente  $\gamma$  de dilatación del líquido, es necesario primero calcular el aumento de volumen del recipiente. Al pasar de  $T_0$  a  $T$ , su volumen interior experimenta una variación  $\Delta V = V_r - V_0$  igual a la que experimentaría una masa de vidrio que llenara el recipiente completamente. Entonces, podemos escribir

$$V_r = V_0(1 + \gamma_r \Delta T), \quad (16)$$

donde  $\gamma_r$  es el coeficiente medio de dilatación cúbica del recipiente. Por otro lado, podemos escribir una ecuación similar para el líquido utilizando su coeficiente verdadero de dilatación  $\gamma$ :

$$V_\ell = V_0(1 + \gamma \Delta T), \quad (17)$$

Las ecs. (14), (16) y (17) pueden escribirse de manera más conveniente:

$$\Delta V_a = V_0 \gamma_a \Delta T ; \quad \Delta V_r = V_0 \gamma_r \Delta T ; \quad \Delta V_\ell = V_0 \gamma \Delta T, \quad (18)$$

pero  $\Delta V_a = \Delta V_\ell - \Delta V_r$ , con lo cual  $\gamma_a = \gamma - \gamma_r$ , o bien,

$$\gamma = \gamma_a + \gamma_r \quad (19)$$

De la misma manera que ocurre con los sólidos, los líquidos en general aumentan su volumen al aumentar su temperatura. Una excepción notable a este comportamiento general es el caso del agua. Si bien es cierto que por encima de 4 °C el agua se dilata al aumentar su temperatura, por debajo de dicho valor, ocurre lo contrario: a medida que se enfría (hasta llegar al punto de congelación), el agua se dilata. Dicho de otra manera, una cierta masa de agua tiene volumen mínimo a 4 °C, o bien, el agua alcanza su máxima densidad a 4 °C.

## 1.2. Escalas termométricas

### 1.2.1. El termómetro de mercurio

En 1664 el físico inglés Robert Hooke observó que un termómetro puesto en contacto con una mezcla de hielo y agua (hielo fundente) siempre muestra la misma longitud, a pesar de las variaciones de la temperatura ambiente. Esto indicó al científico que la temperatura del hielo fundente es constante. Al año siguiente, el científico holandés Christiaan Huygens observó algo similar con la ebullición del agua: si la presión atmosférica es constante, la temperatura de ebullición del agua es también lo es.

A partir de estos dos experimentos se pudo disponer de dos puntos fijos para comparar las indicaciones de todos los termómetros, sin necesidad de transportarlos de un lugar a otro. Se adoptó el mercurio como líquido termométrico, ya que esta sustancia mantiene el estado líquido en un amplio rango de temperaturas que incluye la solidificación y la ebullición del agua, es fácilmente visible, aun en hilos muy delgados, es buen conductor del calor —con lo que el equilibrio térmico se establece rápidamente—, su coeficiente de dilatación es mayor que la de cualquier otro líquido, no queda adherido al descender la columna termométrica —como sucede en el caso del alcohol—, etc.

Para establecer la escala de temperaturas se consideran los dos puntos fijos descriptos y la porción de tubo comprendida entre ambos se divide en cien partes iguales, las cuales se numeran de cero a cien. Cada una de las divisiones obtenida se denomina *grado*. La escala termométrica así determinada se denomina escala Celsius o centígrada. De esta manera, cero grados (0°) es la temperatura del hielo fundente y cien grados (100°) es la temperatura del agua en ebullición a la presión atmosférica de 76 cm de mercurio —a la temperatura de 0° y suponiendo  $g = 980,665 \text{ cm/s}^2$ —. Por debajo del punto cero, y por encima del cien, puede continuarse la graduación del tubo en partes de volúmenes iguales, quedando así definidas las temperaturas menores que cero hasta el punto de solidificación del mercurio (-38,85°), y mayores que cien hasta el punto de evaporación de dicha sustancia (356,7°).

### 1.2.2. Escalas relativas de temperatura

Existe un sinnúmero de posibilidades para elegir los puntos fundamentales de un termómetro y el número de divisiones comprendidas entre los dos puntos fijos. Por lo tanto, es posible construir una gran cantidad de escalas termométricas. Las más usadas son las escalas Celsius, Fahrenheit y Kelvin o

escala absoluta, que se verá más adelante. Otra escala, ya en desuso, es la de Réaumur, cuyos puntos fundamentales coinciden con los de la Celsius, pero cuyo intervalo está dividido en ochenta partes numeradas de 0 a 80. El cero de la escala de Fahrenheit es más bajo que los anteriores, y corresponde a la temperatura de una mezcla de hielo, agua y cloruro de amonio; el punto fijo superior coincide con el de la escala Celsius, pero está marcado con el número 212. A la temperatura del hielo fundente corresponde la división número 32.

Llamando  $c$ ,  $r$  y  $f$  las indicaciones de los termómetros Celsius, Réaumur y Fahrenheit, respectivamente, podemos escribir

$$\frac{c}{100} = \frac{r}{80} = \frac{f - 32}{212 - 32}; \text{ es decir, } \frac{c}{5} = \frac{r}{4} = \frac{f - 32}{9} \quad (20)$$

Esta fórmula sirve para convertir las lecturas de una escala a otra.

### 1.2.3. Escala absoluta de temperaturas

#### Presión de un fluido

Se denomina presión de un fluido (sea este gas o líquido) a la fuerza por unidad de superficie que ejerce sobre las paredes del recipiente que lo contiene, o sobre cualquier otra superficie inmersa en el seno del fluido. Si se introduce una pequeña placa de prueba dentro del recipiente, veremos que el fluido no produce una fuerza neta sobre ella, ya que la presión ejercida sobre una cara de la placa está compensada por la que se ejerce sobre la otra —ver fig. 5(a)—. Consideremos un dispositivo para medir presiones consistente en un resorte adosado a la placa de prueba; para poder medir la presión será necesario eliminar el gas existente de un lado de la placa, de manera que no se compense la presión que se ejerce del otro lado. De esta manera, se obtiene un *manómetro*, o instrumento para medir presiones, como el que se muestra en la fig. 5(b). Para obtener resultados cuantitativos es necesario calibrar el resorte para que el desplazamiento de la placa respecto de su posición de equilibrio permita leer la fuerza exterior y, dividiendo por el área conocida, la presión que se ejerce sobre la placa.

Si se rota el manómetro de la fig. 5(b) en una dirección cualquiera, puede verse que la presión en el fluido es independiente de la orientación de la superficie. Esto nos muestra una característica muy importante de la presión en el interior de un fluido: se ejerce con igual intensidad en todas las direcciones, es decir, no es una magnitud vectorial, sino escalar. Existen distintos dispositivos para determinar la presión del fluido. Por ejemplo, es posible utilizar un tubo que contenga una columna de mercurio de masa  $m$  y volumen  $V$ , según se representa en la fig. 5(c). Si llamamos  $h$  a la altura de la columna de mercurio requerida para el equilibrio, el fluido ejercerá por unidad de superficie de la placa una fuerza  $mg/S = mgh/V = \rho gh$  donde  $\rho$  es la densidad del líquido y  $g$  la aceleración de la gravedad. Esta fuerza por unidad de superficie es la presión buscada. Como el mercurio es inmisible con la gran mayoría de los líquidos y es de muy alta densidad, resulta una sustancia muy usada para determinar presiones; por este motivo, el valor de esta magnitud suele expresarse en centímetros de mercurio —la presión atmosférica, por ejemplo, es aproximadamente igual a 76 cm de mercurio—. A continuación se muestran algunas unidades de presión.

$$\begin{aligned} 1 \text{ Pa} &= 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 1 \frac{\text{kg}}{\text{m s}^2} \\ 1 \text{ atm} &= 760 \text{ mm de Hg} = 101325 \text{ Pa} \\ 1 \text{ bar} &= 10^5 \text{ Pa} \simeq 1 \text{ atm} \\ 1 \text{ torr} &= 1 \text{ mm de Hg} \end{aligned}$$

#### Termómetro de gas

En la fig. 6 se muestra un dispositivo —*termómetro de gas a volumen constante*— utilizado para medir la temperatura en función de la presión de un gas. Todos los gases se comportan de manera similar a presiones suficientemente bajas y temperaturas suficientemente altas. Sin embargo, para que

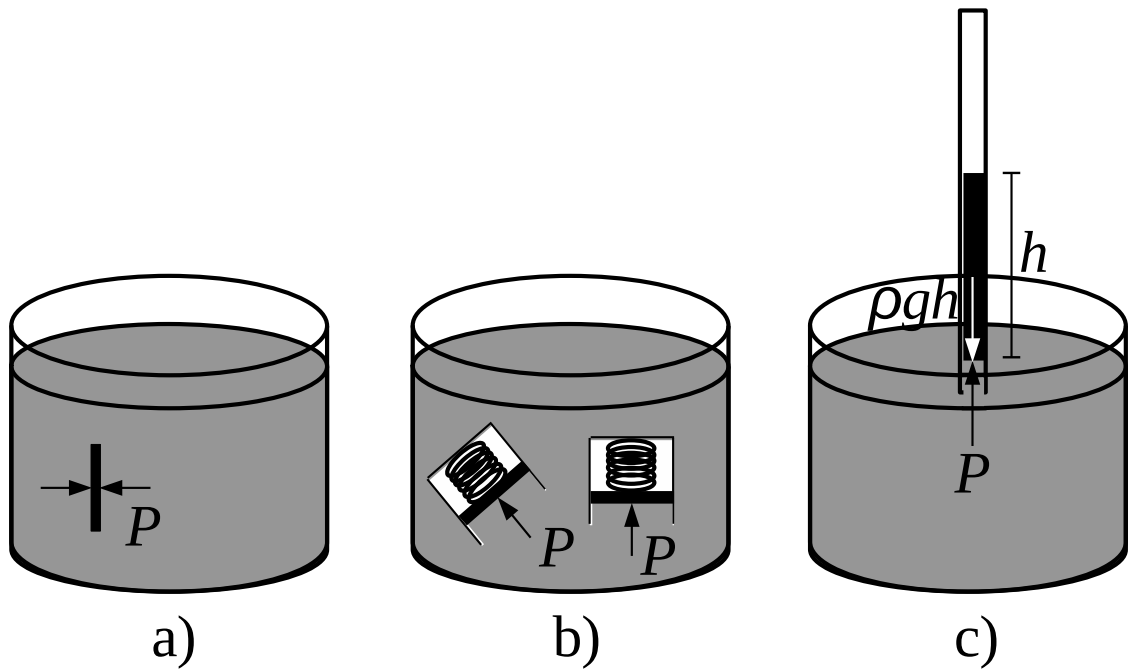


Figura 5: (a) Cuando se introduce en un gas una placa de prueba, no se ejerce sobre el gas fuerza resultante alguna. (b) Si de un lado de la placa hay una cámara vacía, podrá medirse, en principio, la presión del gas con un resorte. (c) La fuerza del resorte puede sustituirse por el peso de una columna líquida que produzca una fuerza  $\rho gh$  por unidad de superficie.

el instrumento no dependa de las pequeñas variaciones que puede haber entre gases diferentes, se ha elegido el hidrógeno como gas patrón para la confección del termómetro. Este elemento presenta la ventaja mantenerse en estado gaseoso hasta una temperatura muy baja y además es fácilmente disponible en forma pura. Para que el volumen del gas se mantenga constante en su depósito, se mueve verticalmente el recipiente que contiene mercurio hasta que su nivel en el capilar de la izquierda alcanza una marca de enrase  $A$ . Sobre  $B$  se tiene vacío, de manera que la presión del hidrógeno queda determinada por  $h$  que es la separación entre los niveles  $B$  y  $A$ .

Para obtener la escala del termómetro de gas, se introduce el depósito de gas en un baño con hielo fundente y se mide la presión  $P_0$ . A continuación, se introduce dicho depósito en un baño de agua en ebullición a la presión de una atmósfera y se mide la nueva presión  $P_{100}$ . Luego, la escala de presiones entre  $P_0$  y  $P_{100}$ , dada por los dos niveles  $B$  leídos, se divide en 100 partes iguales. La unidad de temperatura, es decir un grado centígrado, se representa entonces mediante un incremento de presión igual a  $(P_{100} - P_0)/100$ .

La fig. 7 representa gráficamente el procedimiento descrito. El eje de ordenadas es la escala de presiones y las abscisas corresponden a la escala de temperaturas. La recta que pasa por los puntos correspondientes a  $P_0$  y  $P_{100}$  permite definir la escala de temperaturas. Para determinar la temperatura desconocida de un dado cuerpo, basta colocar el depósito de gas en contacto térmico con dicho cuerpo: se mide la presión correspondiente, y la temperatura  $T_c$  en grados Celsius queda determinada por la gráfica.

Analíticamente, la presión  $P$  y la temperatura  $T_c$  en grados Celsius estarán relacionadas por la ecuación lineal

$$P = aT_c + b, \quad (21)$$

donde  $b = P(0^\circ\text{C}) = P_0$  y, teniendo en cuenta que en el caso del hidrógeno, medidas precisas del cociente  $P_{100}/P_0$  arrojan un valor 1,3661,

$$a = \frac{P_{100} - P_0}{100^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}} = \frac{P_{100} - P_0}{100^\circ\text{C}} = \left( \frac{P_{100}}{P_0} - 1 \right) \frac{P_0}{100^\circ\text{C}} = 0,3661 \frac{P_0}{100^\circ\text{C}}, \quad (22)$$

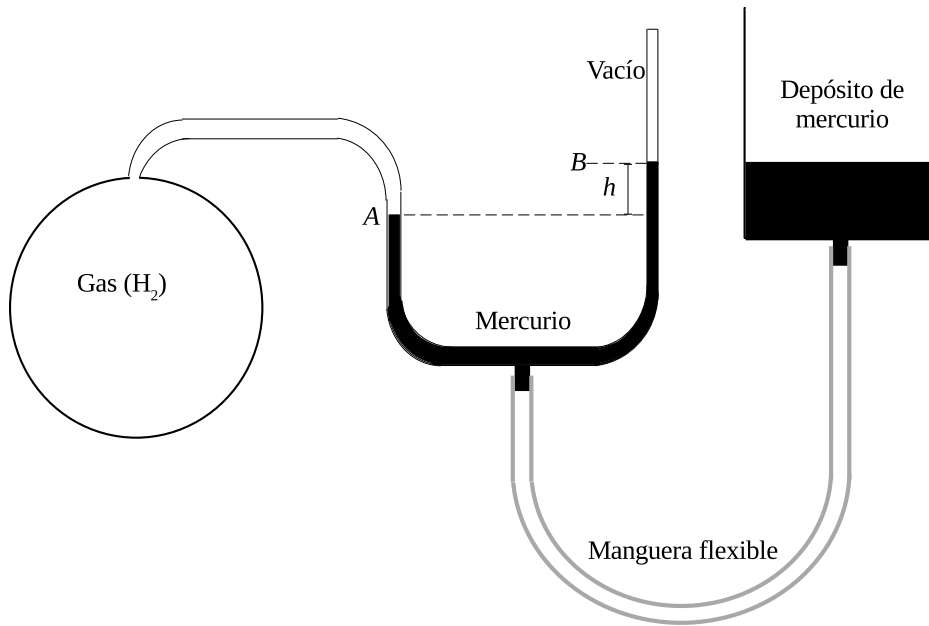


Figura 6: Termómetro de gas a volumen constante.

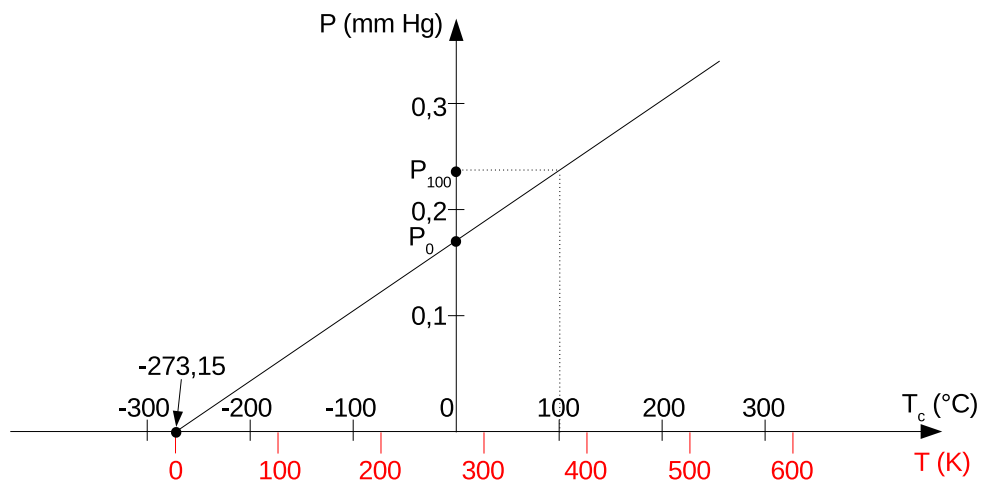


Figura 7: Termómetro de gas a volumen constante.

o bien,

$$a = \frac{P_0}{273,15^\circ\text{C}} \quad (23)$$

Entonces, la ec. (21) se expresa como

$$P = \frac{P_0}{273,15^\circ\text{C}} T_c + P_0, \quad (24)$$

Si despejamos la temperatura en función de la presión obtenemos

$$T_c = (P - P_0) \frac{273,15^\circ\text{C}}{P_0} \quad (25)$$

Es decir,

$$T_c = \frac{P}{P_0} 273,15^\circ\text{C} - 273,15^\circ\text{C} \quad (26)$$

## Escala absoluta o Kelvin

Si se desplaza el cero de la escala de temperaturas desde el punto de congelación del agua a  $-273,15^{\circ}\text{C}$ , se obtiene una nueva escala de temperaturas que es absoluta, pues no depende de la sustancia termométrica, ya que el punto de corte del eje de las temperaturas es común a todos los gases. La relación existente entre la temperatura Celsius  $T_c$  y la temperatura absoluta  $T$ , también llamada temperatura Kelvin (K), está dada por

$$T = T_c + 273,15 \quad (27)$$

De las ecs. (26) y (27), y también de la fig. 7, es posible deducir que la temperatura absoluta es directamente proporcional a la presión; en otras palabras,

$$T = \frac{P}{P_0} 273,15 \quad (28)$$

Es importante notar que según la ec. (27), un gas a la temperatura de  $-273,15^{\circ}\text{C}$  ejercería una presión nula. Esto sugiere (ver fig. 7) que una temperatura menor implicaría una presión negativa, lo cual no tiene sentido. Esta observación resulta particularmente importante, ya que impone un límite inferior para las temperaturas, de manera que no pueden existir temperaturas Kelvin negativas. Por otra parte, el tamaño de la unidad de temperatura es el mismo para ambas escalas, Kelvin y Celsius; vale decir que entre los puntos de congelación y ebullición del agua a una atmósfera hay 100 divisiones en ambos casos.

El termómetro de gas es particularmente útil en comparación con los termómetros de líquidos y sólidos, ya que su escala de temperaturas resulta satisfactoria en todo el dominio de temperaturas para cualquier gas si su densidad es suficientemente baja. Es decir, el cociente entre las presiones del gas a las temperaturas de ebullición y congelación del agua es  $P_{100}/P_0 \approx 1,3661$ , independientemente del tipo de gas —siempre que tenga baja densidad—. Recordemos que este hecho proporciona la base de la escala de temperaturas Kelvin con el punto de cero absoluto en  $-273,15^{\circ}\text{C}$ . Debe notarse que la afirmación de que la escala construida utilizando cualquier gas resulta satisfactoria en todo el dominio de temperaturas asume que estamos pensando en temperaturas superiores al punto de condensación del gas (alrededor de 20 K para el hidrógeno). Para medir temperaturas inferiores, obviamente no puede emplearse el termómetro de gas y deberá definirse la escala de temperatura de alguna otra manera.

El dominio de temperaturas al que se ha podido tener acceso es extraordinariamente grande. Si bien existe un límite inferior para las temperaturas que pueden alcanzarse —el cero absoluto—, no parece existir un límite superior. En la tabla 2 se da una escala de las temperaturas medidas para diversos fenómenos.

### **1.3. Gases ideales**

El concepto intuitivo que tenemos sobre los gases es que se trata de sustancias que tienen la propiedad de adoptar el volumen del recipiente que las contiene. Si ponemos un gas en una caja de volumen  $V$ , entonces el volumen del gas será  $V$ . Ya hemos dicho que un gas ejerce cierta presión  $P$  sobre las paredes que lo contienen. También hemos dicho que la temperatura  $T$  del gas puede variar si este es puesto en contacto con un cuerpo caliente, por ejemplo. Entonces, si el sistema es cerrado —es decir, la cantidad de materia permanece constante—, el gas quedará caracterizado por tres magnitudes: la presión  $P$ , el volumen  $V$  y la temperatura  $T$ . Estas magnitudes se denominan variables termodinámicas del gas.

#### **1.3.1. Ley de Boyle-Mariotte**

Los físicos Boyle (inglés) y Mariotte (francés) encontraron independientemente, en el siglo XVII, una relación entre  $P$  y  $V$ , asumiendo que la temperatura del gas se mantiene constante y que el recipiente que contiene el gas es hermético (sistema cerrado).

Tabla 2: Temperaturas absolutas para diversos fenómenos.

Temperatura (K)	Fenómeno
$\sim 0,005$	Temperatura más baja obtenida en el laboratorio
1	El helio se solidifica bajo presión
4	Ebullición del helio
20	Ebullición del hidrógeno
45	Superficie de Plutón
90	Ebullición del oxígeno
234	Fusión del mercurio
273,2	Fusión del hielo
373	Ebullición del agua
600	Fusión del plomo
900	Turbina de vapor
2000	Fusión del hierro
4500	Ebullición del carbono
6000-10000	Superficie de las estrellas
6170	Ebullición del tungsteno
15000	Casi todas las sustancias están totalmente ionizadas
300000	Bomba atómica (globo de 15 m de diámetro)
$10^6$	Corona solar
$10^7$ - $10^8$	Interior de las estrellas
$10^8$	Bomba de hidrógeno

Experimentalmente establecieron que la presión  $P$  y el volumen  $V$  de un gas tienen una relación inversa, de manera que si el volumen aumenta, entonces la presión disminuye y viceversa —cuando la temperatura se mantiene constante—, como se ilustra en la fig. 8: al abrir la válvula, el gas duplica su volumen ( $V_2 = 2V_1$ ), pero disminuye su presión a la mitad ( $P_2 = P_1/2$ ), como puede verificarse con el manómetro dispuesto para ese fin.

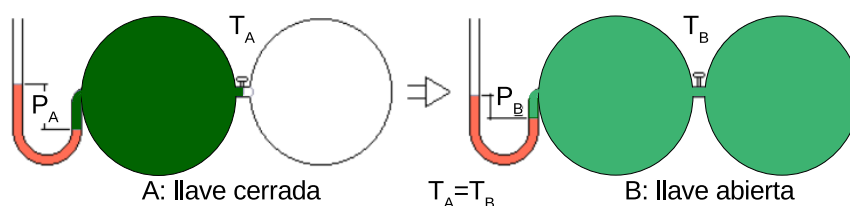


Figura 8: Ley de Boyle-Mariotte.

Este comportamiento puede resumirse de la siguiente manera: a temperatura constante,

$$PV = \text{cte.} \quad (29)$$

### 1.3.2. Ley de Gay-Lussac

La ley de Boyle-Mariotte se refiere a las transformaciones que sufre un gas a temperatura constante, es decir, en procesos *isotérmicos*. Pensemos ahora en un gas sometido a otro tipo de proceso en el cual el volumen permanece constante (proceso *isocórico*). Es el caso del termómetro de gas estudiado en §1.2.3 (ver fig. 6). Como vimos, se verifica experimentalmente que la presión varía linealmente con la temperatura, es decir,

$$P = aT + b, \quad (30)$$

donde  $a$  y  $b$  son constantes. Si además, la escala elegida para medir la temperatura es la escala absoluta, como vimos,  $b = 0$ . En este caso, la ley de Gay-Lussac puede escribirse como

$$\frac{P}{T} = \text{cte.} \quad (31)$$

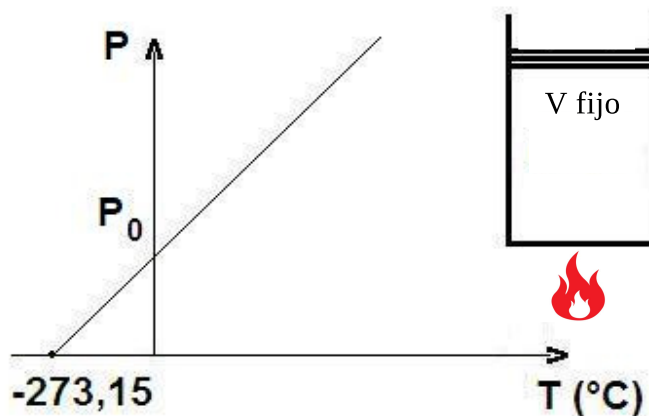


Figura 9: Ley de Gay-Lussac.

La fig. 9 muestra el aumento lineal de la presión con la temperatura cuando un gas encerrado en un recipiente a volumen constante es calentado. Esta ley de tipo lineal en realidad es observada solamente para gases con baja presión.

### 1.3.3. Ley de Charles

El científico francés Jacques Charles observó, a fines del siglo XVIII, que los gases tienden a expandirse cuando se calientan a presión constante. En particular, el volumen aumenta proporcionalmente con la temperatura Kelvin (ver fig. 10).

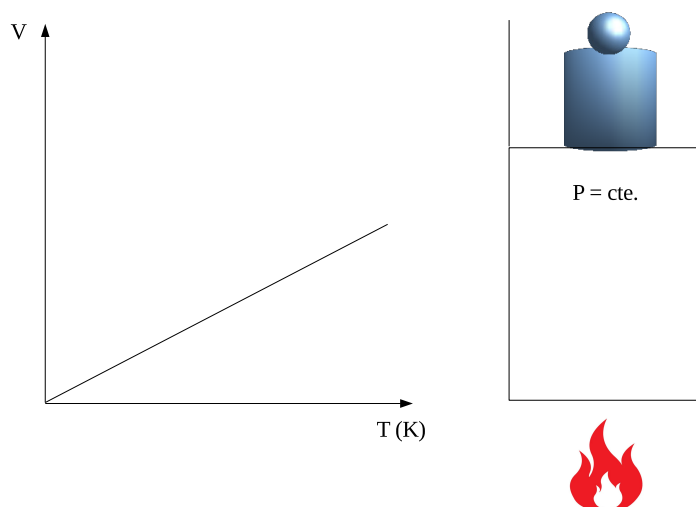


Figura 10: Ley de Charles.

La ley de Charles puede escribirse como

$$\frac{V}{T} = \text{cte.} \quad (32)$$

donde  $T$  es la temperatura absoluta del gas.

#### 1.3.4. Ley de Avogadro

Consideremos un recipiente cerrado que contiene una cierta masa de gas, en el cual se mantiene la temperatura y la presión constante (mediante un émbolo móvil que soporta un cierto peso, por ejemplo). Pensemos que se inyecta una cierta cantidad del mismo gas. Amadeo Avogadro observó, en el siglo XVIII, que el volumen  $V$  del gas aumenta. Es decir, si aumenta el número de partículas en un gas, a  $P$  y  $T$  constantes, aumenta  $V$ .

Para contar de manera conveniente el número de partículas (moléculas) de un gas, se introdujo una unidad denominada *mol*. Se entiende por un mol de sustancia a una cantidad fija de partículas, de manera tal que un mol del isótopo más común del carbono, el carbono-12, pese 12 g. El número correspondiente resulta ser  $6,02214076 \times 10^{23}$ . Si hablamos de una sustancia de mayor densidad, la masa de un mol será mayor, pero el número de partículas que la integran es, por definición, el mismo. En palabras simples: aunque una docena de sandías pesa más que una docena de bananas, en ambos casos, se trata de doce unidades. Resumiendo:

- 1 mol de alguna sustancia es equivalente a  $6,02214076 \times 10^{23}$  unidades elementales.
- La masa de un mol de sustancia, llamada masa molar, es equivalente a la masa atómica o molecular (según se haya considerado un mol de átomos o de moléculas) expresada en gramos.

Entonces, podemos expresar la ley de Avogadro en términos del número  $n$  de moles de un gas:

$$\frac{V}{n} = \text{cte.} \quad (33)$$

#### 1.3.5. Ecuación de estado de los gases ideales

Se denomina gas ideal a un gas que cumple simultáneamente las leyes de Boyle-Mariotte, Gay-Lussac, Charles y Avogadro. Considerando que deben cumplirse las ecs.(29), (31), (32) y (33), podemos escribir

$$PV = \text{cte. } nT \quad (34)$$

En realidad, no existen los gases ideales, pero para bajas presiones, el comportamiento de los gases reales es muy similar a lo predicho por la ec. (34). En particular, se observa experimentalmente que la constante tiene un valor  $R = 0,08205746 \text{ l atm/(K mol)} = 8,31446261815324 \text{ J/(K mol)}$ .

La constante  $R$  se denomina constante universal de los gases ideales. Con esa definición, podemos decir que un gas ideal es una sustancia que cumple con la siguiente ecuación, llamada ecuación de estado:

$$PV = nRT \quad (35)$$

#### 1.3.6. Ley de Dalton

Esta ley fue formulada por el científico británico John Dalton a comienzos del siglo XIX. Establece que la presión  $P$  de una mezcla de gases que no reaccionan químicamente es igual a la suma de las presiones parciales  $P_i$  que ejercería cada uno de ellos si estuviera solo en el recipiente:

$$P = \sum P_i \quad (36)$$

Esta ley resulta muy fácil de aceptar si nos aventuramos a considerar la naturaleza microscópica de la materia, en particular la de los gases. En efecto, si pensamos que la presión de un gas está relacionada con la fuerza que sus moléculas ejercen sobre las paredes del recipiente que lo contiene, la conclusión lógica es que al mezclar varios gases diferentes, las moléculas de cada uno de ellos aportará su parte de presión a la suma total. Para poder hacer este razonamiento, sin embargo, es necesario asumir que ninguno de los gases presentes en la mezcla ejerce algún tipo de influencia sobre los otros.

### Mezcla de gases ideales

Consideremos dos gases ideales (que como buenos gases ideales no reaccionan químicamente) a la misma temperatura  $T$ , contenidos en sendos recipientes de volúmenes  $V_1$  y  $V_2$ , con presiones  $P_{1,0}$  y  $P_{2,0}$ , de manera que haya  $n_1$  moles del gas de tipo 1 en el recipiente de volumen  $V_1$  y  $n_2$  moles del gas de tipo 2 en el recipiente de volumen  $V_2$ , como muestra la fig. 11. A partir de la ec. (35) de los gases ideales podemos escribir, para cada recipiente:

$$P_{1,0} = \frac{n_1 RT}{V_1} ; P_{2,0} = \frac{n_2 RT}{V_2} \quad (37)$$

Si se conectan los dos recipientes mediante un tubo de volumen despreciable, después de esperar el tiempo suficiente, y manteniendo la temperatura constante, ambos gases se habrán mezclado ocupando cada uno de ellos la totalidad de los dos recipientes.

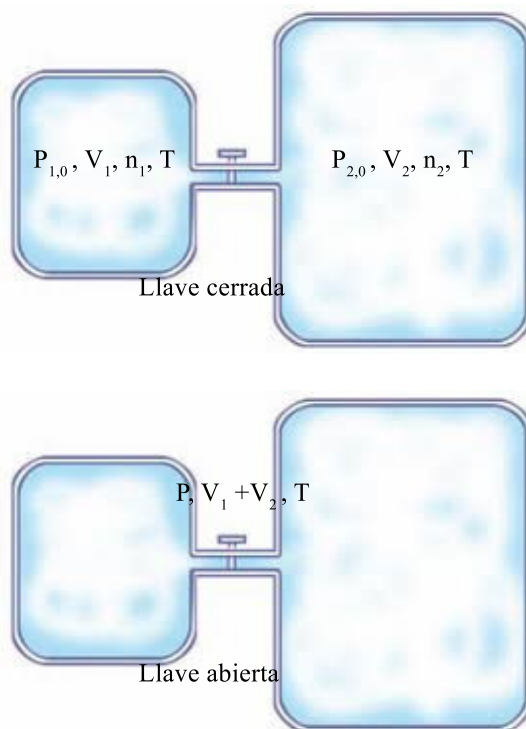


Figura 11: Ley de Dalton.

A partir de la ecuación de estado de cada gas,

$$P_1 = \frac{n_1 RT}{V_1 + V_2} ; P_2 = \frac{n_2 RT}{V_1 + V_2} , \quad (38)$$

y vemos que la presión final de cada gas  $P_1$  y  $P_2$  ha disminuido, al haberse expandido por todo el volumen  $V_1 + V_2$ . Por otro lado, la ley de Dalton nos dice que la presión total es  $P = P_1 + P_2$ , con lo cual, usando la ec.(38),

$$P = \frac{n_1 RT}{V_1 + V_2} + \frac{n_2 RT}{V_1 + V_2} , \quad (39)$$

es decir,

$$P = \frac{(n_1 + n_2)RT}{V_1 + V_2} \quad (40)$$

Esta ec.(40) nos dice que la mezcla de dos gases ideales con  $n_1$  y  $n_2$  moles de cada tipo se comporta como un único gas ideal que contiene  $n_1 + n_2$  moles. Esta afirmación puede extenderse a un número arbitrario de gases ideales.

### 1.3.7. Calibración de termómetros

#### Calibración del termómetro de Galileo

Cuando presentamos el termómetro de Galileo de la fig. 1, apenas pudimos decir que era un aparato que podía utilizarse para ordenar distintos cuerpos según sus estados térmicos, ya que no habíamos introducido aún ninguna escala termométrica. Por otra parte, como se mencionó, es necesario considerar la influencia de la presión atmosférica y el hecho de que dos termómetros de Galileo distintos, puestos en contacto con el mismo objeto, podrían marcar distintas temperaturas. Para superar estos inconvenientes es necesario calibrar los termómetros, es decir, asignar a cada lectura un valor particular de temperatura en una escala determinada.

Como se explicó al comentar la fig. 5, la presión de un gas en contacto con una columna de fluido de altura  $h_0$  puede calcularse como el producto  $\rho gh_0$ , donde  $\rho$  es la densidad del fluido y  $g$ , la aceleración de la gravedad. En el caso del termómetro de Galileo, vemos que un punto situado en la superficie del fluido de la cubeta, sometido a la presión atmosférica  $P_a$ , soporta la presión de una columna de altura  $h_0$  más la presión  $P_0$  del gas encerrado en el bulbo; es decir,

$$P_a = P_0 + \rho gh_0 \quad (41)$$

Si consideramos que el gas en el interior del bulbo se comporta como un gas ideal, poniéndolo en contacto con un cuerpo de temperatura conocida  $T_0$  podemos escribir

$$P_0 V_0 = (P_a - \rho gh_0) V_0 = nRT_0, \quad (42)$$

donde el valor de  $V_0$  se lee en la escala graduada, y se ha sustituido el valor de  $P_0$  que se obtiene a partir de la ec. (41). Entonces, tenemos que

$$nR = \frac{(P_a - \rho gh_0) V_0}{T_0}, \quad (43)$$

Si ahora ponemos el bulbo en contacto con un cuerpo de temperatura  $T$ , desconocida, y vemos que la altura que adquiere la columna de líquido es  $h$  y el volumen del gas es  $V$ , podemos escribir

$$T = \frac{PV}{nR} = \frac{(P_a - \rho gh)V}{nR} = \frac{(P_a - \rho gh)V}{(P_a - \rho gh_0)V_0} T_0 \quad (44)$$

Como puede verse, para determinar una temperatura es necesario leer la altura  $h$ , al volumen  $V$  y conocer la presión atmosférica  $P_a$ , así como los parámetros de la calibración ( $h_0$ ,  $V_0$  y  $T_0$ ).

#### Funcionamiento del termómetro diferencial

Otra opción para medir temperaturas utilizando la ecuación de estado de los gases ideales, y que no depende de la presión atmosférica es el termómetro diferencial, mostrado en la fig. 12. Durante su construcción, se inyecta en ambos bulbos la misma cantidad  $n$ , conocida, de moles de un gas, supuesto ideal. Como los volúmenes  $V_0$  de los bulbos son iguales, si ambos se mantienen a la misma temperatura  $T_0$ , debido a la ecuación de los gases ideales, ejercen la misma presión  $P_0$ , de manera que en esa situación el desnivel de fluido  $\Delta h$  es nulo.

Si ahora se pone el bulbo 1 en contacto con una fuente térmica cuya temperatura  $T_1$  se quiere medir, por la ecuación de los gases ideales podemos escribir

$$P_1 V_1 = nRT_1; \quad P_2 V_2 = nRT_0, \quad (45)$$

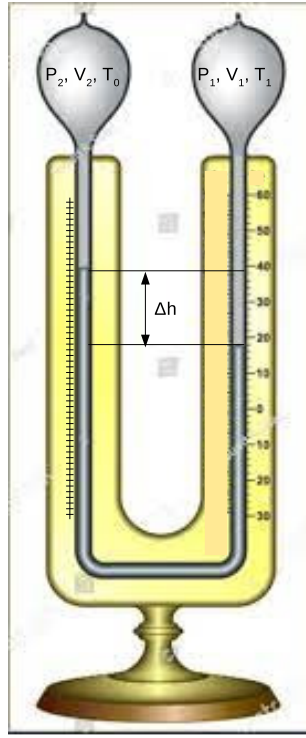


Figura 12: Termómetro diferencial.

donde  $T_0$  es una temperatura de referencia, conocida, a la que se mantiene el bulbo 2. La diferencia de estas presiones puede inferirse a partir de la lectura del valor de  $\Delta h$ :

$$P_1 - P_2 = \rho g \Delta h \quad (46)$$

Por otro lado, puesto que la temperatura del bulbo 1 pasó de  $T_0$  a  $T_1$ , mientras que la del bulbo 2 permaneció igual a su valor inicial  $T_0$ ,

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_0 V_0}{T_0} \quad \text{y} \quad P_2 V_2 = P_0 V_0, \quad (47)$$

De las ecs. (47),

$$P_1 = P_0 \frac{V_0 T_1}{V_1 T_0} \quad \text{y} \quad P_2 = P_0 \frac{V_0}{V_2} \quad (48)$$

Usando las ecs.(46) y (48) escribimos

$$P_1 - P_2 = \rho g \Delta h = P_0 \frac{V_0 T_1}{V_1 T_0} - P_0 \frac{V_0}{V_2}, \quad (49)$$

o bien,

$$\rho g \Delta h = \frac{P_0 V_0}{T_0} \left( \frac{T_1}{V_1} - \frac{T_0}{V_2} \right) \quad (50)$$

Vemos que se puede determinar la temperatura  $T_1$  a partir de la lectura del desnivel  $\Delta h$ , que también nos dice cuál es el valor de los volúmenes  $V_1$  y  $V_2$ , ya que

$$V_1 = V_0 + A \Delta h \quad \text{y} \quad V_2 = V_0 - A \Delta h, \quad (51)$$

donde  $\Delta h$  es positivo si  $T_1 > T_0$ . Sustituyendo estas expresiones en la ec. (50) se obtiene

$$T_1 = T_0 \left( \frac{1}{V_0 - A \Delta h} + \frac{\rho g \Delta h}{P_0 V_0} \right) (V_0 + A \Delta h) \quad (52)$$

## Capítulo 2. Calorimetría

### 2.1. Cantidad de calor

Consideremos un experimento sencillo, en el cual se pone en contacto dos cuerpos cuyos estados térmicos difieren entre sí. Se observa que van modificando sus propiedades hasta que, si se espera el tiempo suficiente, ya nada cambia. Se dice que, en esta situación final, los cuerpos alcanzaron el equilibrio térmico. Más aun, siempre que no se produzcan modificaciones químicas o de estado físico (fusión, evaporación, etc.) la temperatura final de equilibrio estará comprendida entre las temperaturas iniciales de uno y otro cuerpo. El fenómeno se manifiesta como si un cuerpo se calentara a costa del otro. En línea con esto, se dice que el cuerpo que estaba a mayor temperatura entregó calor, y el que estaba a menor temperatura lo absorbió. O sea que, por convención, decimos que el cuerpo que se calienta absorbe calor, mientras que el que se enfría, lo entrega. Bajo estas consideraciones subyace la noción de que todo el calor que entrega un cuerpo lo absorbe el otro *sin que se pierda nada en el camino*.

Un fenómeno similar al anterior puede observarse al realizar un segundo experimento: si en un recipiente que contiene hielo a  $0^{\circ}\text{C}$  se introduce un trozo de metal caliente, parte del hielo se funde, y al llegar al estado de equilibrio se obtiene el trozo de metal en una mezcla de hielo y agua, (siempre que haya suficiente cantidad de hielo), todo a  $0^{\circ}\text{C}$ . En este caso, solamente el metal ha modificado su temperatura. Decimos por analogía con el primer experimento, que el metal ha entregado calor, el cual ha sido absorbido por el hielo para cambiar de estado. Podemos describir la situación, de manera tentativa y preliminar, diciendo que en ambos casos, el calor *fluye* del cuerpo más caliente al cuerpo más frío. Vamos a estudiar de qué forma se puede cuantificar o medir este calor que fluye, para lo cual consideraremos un instrumento de medición denominado calorímetro.

#### 2.1.1. Calorímetro de Bunsen

Existen distintos tipos de calorímetros. El calorímetro de Bunsen funciona a partir del cambio de volumen que sufre una cierta masa de hielo al fundirse o de agua al solidificarse. Sabemos que la densidad del agua líquida a  $0^{\circ}\text{C}$  es  $\rho_{\text{agua}} = 1\text{ g/cm}^3$ , mientras que la del hielo a  $0^{\circ}\text{C}$  es  $\rho_{\text{hielo}} = 0,912\text{ g/cm}^3$ , lo cual lleva a que el hielo ocupe más lugar que el agua —y además, a que flote sobre ella—.

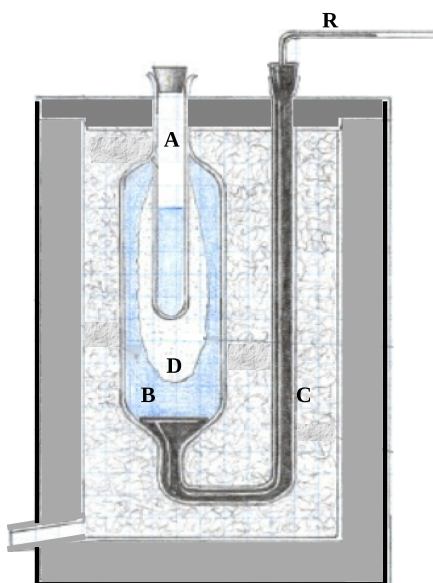


Figura 13: Calorímetro de Bunsen.

El aparato está constituido por un tubo de vidrio *A*, soldado a un tubo de vidrio *B* de diámetro

mayor, el cual termina inferiormente con un tubo también de vidrio, de diámetro pequeño  $C$  doblado dos veces en ángulo recto (ver fig. 13). En la parte superior del tubo  $C$  se puede insertar un tubo delgado  $R$  graduado. Se llena el tubo  $B - C$  con agua destilada y con mercurio, de manera que el agua llene casi totalmente la parte  $B$  del tubo. Después de haber colocado el aparato así dispuesto en un recipiente que contiene hielo fundente (mezcla de agua y hielo a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ) finamente molido, de modo que el agua y el mercurio lleguen a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , es necesario proceder a la solidificación del agua contenida en el tubo  $B$ . Para esto se vierte éter en el tubo interno  $A$ , en el cual se hace burbujear una corriente de aire, de modo que produzca una rápida evaporación y, con ello, un enfriamiento que puede llegar fácilmente a  $-10$  o  $-12\text{ }^\circ\text{C}$ . Así, el agua se solidifica en  $D$ , y por causa de la solidificación, el mercurio se desplaza en el tubo  $R$  por el aumento del volumen del hielo. Cuando casi toda el agua presente en el el tubo  $B$  se solidifica, se retira el éter, se vierte en el tubo  $A$  una pequeña cantidad de agua a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  y se tapa el tubo. Se deja estabilizar el calorímetro hasta que todo el aparato alcance el equilibrio térmico a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ .

Así preparado el aparato, se calienta un cuerpo a la temperatura  $T$  y se lo inserta en el agua contenida en el tubo  $A$  del calorímetro. El calor cedido por el cuerpo al pasar de  $T$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  provoca la fusión de una cierta cantidad de hielo y, puesto que en la fusión del hielo disminuye el volumen, el mercurio en el capilar  $R$  retrocede una cierta distancia, que puede ser fácilmente medida usando las divisiones del capilar graduado. Entonces, una cierta cantidad de calor absorbida (cedida) por el calorímetro se corresponderá con un cierto número de divisiones de  $R$  cruzadas por el mercurio hacia la izquierda (derecha).

Se comprueba que si se duplica la masa del cuerpo introducido en  $A$ , sin cambiar su composición ni su temperatura, se duplica el número de rayas a través de las cuales se desplaza el mercurio en el capilar. Esto nos dice que la cantidad de calor  $\Delta Q$  transferida es proporcional a la masa del cuerpo. Por otro lado, se observa que a mayor temperatura  $T_i$  del cuerpo introducido, es mayor el desplazamiento del mercurio; en particular, al duplicar la diferencia  $\Delta T = T_f - T_i = 0\text{ }^\circ\text{C} - T_i = -T_i$ , se duplica el desplazamiento. Entonces, podemos concluir que  $\Delta Q$  es proporcional a  $\Delta T$ . Si se cambia el material introducido, se verifica que el desplazamiento del mercurio en el capilar también cambia. Estas relaciones pueden resumirse en la siguiente expresión:

$$\Delta Q = cm \Delta T, \quad (53)$$

donde  $\Delta Q$  es la cantidad de calor absorbida por el sistema, en este caso el cuerpo introducido en el calorímetro;  $m$ , la masa del cuerpo,  $\Delta T$ , la variación de temperatura (temperatura final menos temperatura inicial) y  $c$  es una constante propia del material en cuestión que se denomina calor específico. Nótese que en el ejemplo considerado, tanto  $\Delta Q$  como  $\Delta T$  son cantidades negativas, ya que el cuerpo entrega calor y su temperatura disminuye.

### 2.1.2. Caloría, calor específico y capacidad calorífica

Se llama *caloría* (cal) a la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de un gramo de agua de  $14,5\text{ }^\circ\text{C}$  a  $15,5\text{ }^\circ\text{C}$ . Con esta definición y la ec. (53) podemos escribir

$$1 \text{ cal} = c_{\text{agua}} 1 \text{ g } 1\text{ }^\circ\text{C}, \quad (54)$$

donde  $c_{\text{agua}}$  es el calor específico del agua; es decir,

$$c_{\text{agua}} = 1 \frac{\text{cal}}{\text{g } ^\circ\text{C}} \quad (55)$$

En primera aproximación (o bien, en un rango restringido de temperaturas), el calor específico de una sustancia no depende de  $T$ . El hecho de que  $c$  no dependa de  $T$  solo en primera aproximación podía inferirse de la definición de caloría, en la cual se hace referencia a un intervalo determinado de temperaturas —de  $14,5\text{ }^\circ\text{C}$  a  $15,5\text{ }^\circ\text{C}$ —. El producto de la masa por el calor específico, que aparece en la ec. (53), se denomina *capacidad calorífica* y se denota con la letra  $C$  (mayúscula), de manera que

$$C = cm \quad (56)$$

Con esta definición queda claro que el calor específico es una magnitud propia de una determinada sustancia, por ejemplo, el cobre, mientras que la capacidad calorífica es algo propio de un cuerpo particular, por ejemplo, un cubo de 50 g de cobre. Dicho de otra manera, mientras que el calor específico es una magnitud intensiva —o relacionada al tipo de sustancia—, la capacidad calorífica es extensiva —o relacionada a la cantidad de sustancia—.

### 2.1.3. Calorímetro de Regnault o de las mezclas

El problema general de la calorimetría consiste en medir cantidades de calor; ya hemos visto una forma de hacerlo, utilizando un calorímetro de Bunsen; otro método consiste en utilizar un calorímetro de Regnault. Este calorímetro, también llamado de las mezclas, está basado en el siguiente principio, que ya se ha mencionado al comienzo de esta sección: cuando dos cuerpos a diferentes temperaturas puestos en presencia alcanzan el equilibrio térmico, la cantidad de calor que ha cedido uno es igual a la cantidad de calor que ha absorbido el otro, supuestos ambos térmicamente aislados del medio exterior; o sea, la cantidad total de calor absorbida por el sistema —integrado por los dos cuerpos— es nula:

$$\Delta Q = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 0 \quad (57)$$

Si se conoce el calor específico de uno de los cuerpos, puede calcularse una de las cantidades de calor intercambiadas —mediante la ec. (53)— y, por lo tanto, el calor específico del otro cuerpo.

Un buen calorímetro debe permitir despreciar cualquier intercambio de calor con el exterior para que se satisfaga la ec. (57). Entonces, el calorímetro está formado por un recipiente aislado térmicamente, en cuyo interior se coloca una cierta cantidad de líquido, por lo común agua, un termómetro de mercurio, y un agitador.

Para medir el calor específico de una sustancia se procede de la siguiente forma: usando una balanza se determina la masa  $M_r$  del calorímetro y el agitador; luego se coloca una cierta cantidad de agua y se vuelve a pesar, obteniéndose por diferencia la masa de líquido  $M_l$ ; se introduce el termómetro y se lee la temperatura  $T_i$ . Luego se calienta (o se enfría) un trozo del material a estudiar —cuya masa  $M_m$  ha sido previamente determinada— hasta la temperatura  $T_m$ , y se introduce rápidamente en el calorímetro. Por último, una vez establecido el equilibrio térmico, se mide la temperatura  $T_f$ .

En este caso, la ecuación de conservación del calor (57) tiene tres términos:

$$\Delta Q = \Delta Q_r + \Delta Q_l + \Delta Q_m = 0, \quad (58)$$

uno asociado al recipiente, otro al agua y otro al material de estudio; es decir,

$$\Delta Q_r = M_r c_r (T_f - T_i); \quad \Delta Q_l = M_l c_l (T_f - T_i); \quad \Delta Q_m = M_m c_m (T_f - T_m) \quad (59)$$

Hay que tener presente que las dos primeras cantidades tienen el mismo signo, pero el signo de la tercera es necesariamente diferente, ya que si el calorímetro (con el agua) absorben calor, el material lo entrega, o viceversa. La ec.(58) nos dice que

$$(T_f - T_i)(M_r c_r + M_l c_l) + (T_f - T_m)M_m c_m = 0, \quad (60)$$

o bien,

$$(T_f - T_i)E + (T_f - T_m)M_m c_m = 0, \quad (61)$$

donde  $E = M_r c_r + M_l c_l$  se denomina equivalente total en agua del calorímetro, y representa numéricamente la masa de agua que absorbería igual cantidad de calor que el calorímetro y el líquido que contiene. De la ec. (61) puede despejarse el valor de  $c_m$  buscado.

#### Ejemplo

Consideremos el caso análogo en que se conoce el calor específico  $c_m$  del cuerpo introducido y se quiere calcular cuál será la temperatura final de equilibrio  $T_f$ . Sea un calorímetro de latón ( $c_{lat} =$

0,093cal/(g °C)), supuesto perfectamente adiabático —es decir, que no permite el paso de calor—, de masa  $M_{lat} = 200$  g que contiene un litro de agua a  $T_i = 20$  °C, en el que se sumerge un cuerpo de aluminio de masa  $M_{Al} = 500$  g, inicialmente a  $T_{Al} = 300$  °C, cuyo calor específico es  $c_{Al} = 0,217$  cal/(g °C). Para predecir cuál será la temperatura final de equilibrio  $T_f$  hay que volver a considerar que el calor absorbido por el sistema completo es nulo:

$$(T_f - T_i)E + (T_f - T_{Al})M_{Al}c_{Al} = 0, \quad (62)$$

donde  $E = M_{lat}c_{lat} + M_{agua}c_{agua} = (200 \times 0,093 + 1000 \times 1)$  cal/°C=1019 cal/°C.

Reescribiendo convenientemente la ec. (62), tenemos:

$$T_f(E + M_{Al}c_{Al}) = T_iE + T_{Al}M_{Al}c_{Al}, \quad (63)$$

con lo cual

$$T_f = \frac{T_iE + T_{Al}M_{Al}c_{Al}}{E + M_{Al}c_{Al}} = \frac{20 \times 1019 + 300 \times 500 \times 0,217}{1019 + 200 \times 0,217} \text{ °C} = 49,8 \text{ °C} \quad (64)$$

## 2.2. Calor específico de distintas sustancias

### 2.2.1. Calor específico de sólidos

A partir de los resultados de un gran número de experimentos es posible extraer las siguientes conclusiones:

- a) El calor específico de los sólidos es menor que la unidad —es decir, menor que el valor del calor específico del agua—, salvo pocas excepciones (por ejemplo, el litio para  $T > 100$ °C).
- b) El calor específico de los sólidos aumenta con la temperatura, salvo contados contraejemplos, y es en general una función lineal de  $T$ .
- c) A temperaturas muy bajas, los calores específicos de los sólidos disminuyen muy rápidamente con  $T$  y no en forma lineal, tendiendo a anularse hacia el cero absoluto.
- d) La capacidad calorífica  $C_A$  de una aleación puede calcularse por la regla de las mezclas, es decir,

$$C_A = m_A c_A = \sum m_i c_i$$

donde  $m_i$  y  $c_i$  son, respectivamente, las masas y calores específicos de cada componente, y  $m_A$  y  $c_A$  son la masa y el calor específico de la aleación.

- e) Los elementos de mayor peso atómico son los que tienen menor calor específico y viceversa.

En la tabla 3 se muestran los calores específicos de algunos sólidos.

#### Ley de Dulong y Petit

Se denomina calor atómico  $C_a$  de un elemento químico el producto de su calor específico por su peso atómico  $A$ :  $C_a = cA$ . Análogamente, se llama calor molecular  $C_m$  de un compuesto químico, el producto de su calor específico por su peso molecular  $\mu$ :  $C_m = c\mu$

Los científicos franceses Pierre Louis Dulong y Alexis Thérèse Petit, a principios del siglo XIX, enunciaron la siguiente ley: todos los elementos en el estado sólido tienen aproximadamente el mismo calor atómico ( $\approx 6,4$  cal/(mol °C)). Como se ilustra en la fig. 14, este resultado es particularmente aplicable para altas temperaturas.

Consideremos un mol de alguna sustancia  $s$  en estado sólido; la masa de esta porción de sustancia es la masa atómica  $A_s$  de esta sustancia, expresada en gramos, por definición de mol. La capacidad calorífica de este mol de sustancia será pues,

$$C_s = A_s c_s = C_{a,s},$$

Tabla 3: Calor específico promedio entre 0°C y 100°C para algunos sólidos.

Sustancia	$\bar{c}$ [cal/(g °C)]	Sustancia	$\bar{c}$ [cal/(g °C)]
Cobre	0,0938	Cinc	0,929
Aluminio	0,2166	Cuarzo	0,1934
Plata	0,0556	Estaño	0,0562
Níquel	0,1090	Antimonio	0,0494
Plomo	0,0304	Cadmio	0,0563
Platino	0,0323	Hielo	0,505*

\* Calor específico a 0 °C.

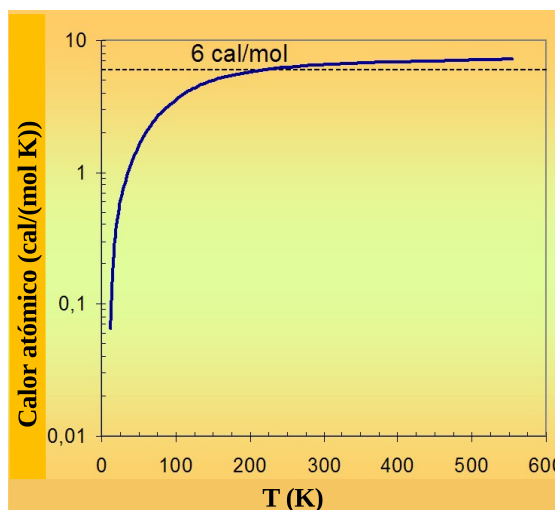


Figura 14: Calor atómico de alguna sustancia tipo en función de la temperatura.

es decir, la capacidad calorífica coincide con el calor atómico, que según Dulong y Petit, es constante. Esto nos dice que un mol de cualquier sustancia tiene aproximadamente la misma capacidad calorífica. Como en un mol hay siempre el mismo número  $N_A$  de átomos (o moléculas, según sea el caso), vemos que para producir cierto aumento de temperatura, la cantidad de calor  $C_s$  que hay que entregar a  $N_A$  átomos (o moléculas) es siempre la misma, independientemente de qué tipo de átomos se trate, es decir, del peso que tengan estos átomos. La conclusión es que la cantidad de calor que es necesario entregar por átomo de sustancia para producir un aumento determinado de temperatura tiene un valor constante; no importa de qué clase de sustancia se trate.

La ley de Kopp y Neumann es análoga a la de Dulong y Petit: *el calor molecular de un compuesto sólido es aproximadamente igual a la suma de los calores atómicos de sus elementos*. Por ejemplo, el calor molecular  $C_m$  del sulfuro de hierro ( $\text{FeS}_2$ ) se calcula de la siguiente manera

$$C_m(\text{FeS}_2) = C_a(\text{Fe}) + 2C_a(\text{S})$$

### 2.2.2. Calor específico de líquidos

Un gran número de experimentos referidos al calor específico de los líquidos permite afirmar:

- a) El calor específico de los líquidos es menor que la unidad, salvo raras excepciones; por ejemplo, el amoníaco líquido.
- b) En general, el calor específico de los líquidos aumenta rápidamente con la temperatura, siendo una función de  $T$  de grado superior al primero. Esto no se cumple en el caso del agua, como puede verse en la fig. 15

Tabla 4: Calor específico a presión constante de distintos gases a 0°C. Se muestran resultados a 1 atm y a 30 atm.

Gas	$c_P$ a 1 atm [cal/(g °C)]	$c_P$ a 30 atm [cal/(g °C)]
H <sub>2</sub>	3,402	3,788
Aire	0,2371	0,2806
N <sub>2</sub>	0,249	0,278
CO <sub>2</sub>	0,201	0,267

- c) El calor específico de un líquido a la temperatura de solidificación suele ser mayor que el del sólido correspondiente. Por ejemplo, en el caso del agua, el calor específico del hielo a 0 vale 0,50 cal/(g °C), mientras que para el agua líquida a la misma temperatura, vale exactamente el doble.

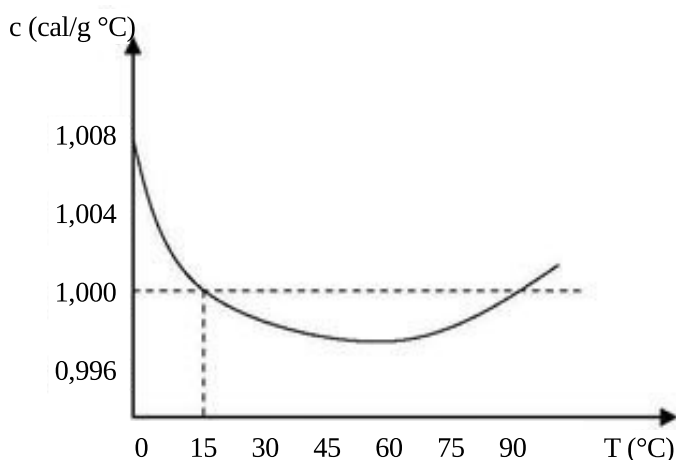


Figura 15: Calor específico del agua en función de la temperatura.

### 2.2.3. Calor específico de gases

El calor específico, como dijimos, está relacionado con la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de cierta cantidad de sustancia. Sin embargo, particularmente en el caso de los gases, según sea la forma en que se eleve la temperatura, será la cantidad de calor necesaria para realizar el proceso. Nos estamos refiriendo a que hay procesos en los que solo varía el volumen del gas y la presión se mantiene constante —isobáricos—, y también la transformación puede producirse manteniendo el volumen constante y permitiendo la variación de la presión —procesos isocóricos—. Cada una de estas situaciones requiere de una definición diferente de calor específico. Llamaremos calor específico a presión constante ( $c_P$ ) a la cantidad de calor necesaria para elevar 1 g de gas en un grado centígrado (Celsius o Kelvin) mediante un proceso isobárico. Por otro lado, se denomina calor específico a volumen constante ( $c_V$ ) a la cantidad de calor necesaria para elevar 1 g de gas en un grado centígrado mediante un proceso isocórico.

En general, resulta más difícil calentar un gas a presión constante que a volumen constante. Dicho de otra manera,  $c_P > c_V$ . En mayor o menor medida, dependiendo del rango de  $T$  y  $P$  considerado y del tipo de gas, tanto  $c_P$  como  $c_V$  dependen de la presión y de la temperatura. En la tabla 4 se presentan los valores de  $c_P$  de distintos gases a 0 °C para dos presiones diferentes.

La tabla 4 muestra un aumento de  $c_P$  con la presión. Por otro lado, se observa que en condiciones parecidas a las que cumple un gas ideal —gases con moléculas pequeñas y a bajas presiones—, el valor de  $c_P$  no depende sensiblemente de la temperatura (ver tabla 5).

Tabla 5: Calor específico a presión constante del aire a 1 atm en función de  $T$ .

$T$ [°C]	$c_P$ [cal/(g °C)]
-183	0,253
-102	0,237
-20	0,241
100	0,243
200	0,237
440	0,237
880	0,243

Se observa que el calor específico de un vapor a presión constante es siempre menor que el calor específico del líquido correspondiente, a la misma temperatura. Este hecho, conjuntamente con lo observado para líquidos y su sólido correspondiente (ver §2.2.2), nos permite afirmar que las sustancias en el estado líquido tienen un mayor calor específico que en cualquiera de los otros dos estados.

### 2.3. Cambios de estado

Los estados de agregación de la materia son sólido, líquido y gaseoso. Cuando un gas está ionizado, es decir, sus moléculas han perdido electrones, se habla de un cuarto estado denominado plasma; sin embargo, nos ocuparemos solamente de los tres primeros. Todos tenemos una idea bastante clara de cómo es cada uno de estos estados, pero vamos a precisar que los sólidos tienen una forma definida, los líquidos no tienen una forma definida, sino que adoptan la del recipiente que los contiene, aunque sí tienen un volumen definido. Los gases, en cambio, no tienen ni forma ni volumen definidos, sino que adoptan los del recipiente. Es posible para una sustancia pasar de un estado a otro, según se muestra en la fig. 16.

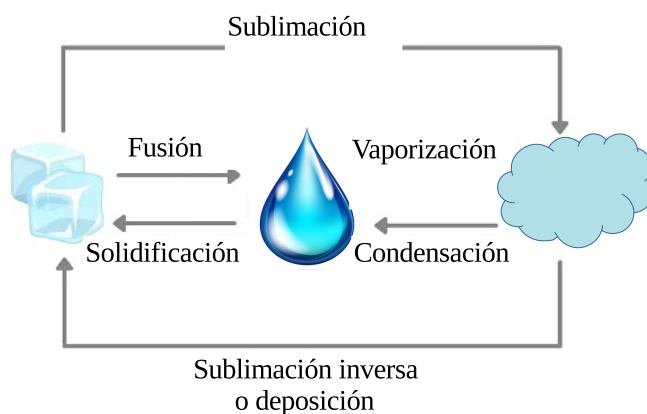


Figura 16: Distintos estados de agregación de la materia y el paso de uno a otro.

El proceso por el cual una porción de sustancia pasa de un estado a otro se denomina cambio de estado o transformación de fase. Los cambios de estado son procesos en los cuales se intercambia calor. Si ordenamos los estados sólido, líquido y gaseoso de izquierda a derecha, podemos afirmar que para que se dé un cambio de estado hacia la derecha el sistema necesita absorber calor, mientras que en una transformación inversa, el sistema entrega calor. Las cantidades de calor por gramo de sustancia que intervienen en los cambios de estado se denominan calores latentes de transformación y son propias de cada tipo de transformación y de cada sustancia. En este sentido, se habla de calores latentes de fusión  $\lambda_f$ , de solidificación  $\lambda_s$ , de vaporización  $\lambda_v$  y de condensación  $\lambda_c$ .

Un cambio de estado involucra la misma cantidad de calor que la transformación inversa, por

Tabla 6: Puntos de fusión y calores latentes de fusión a 1 atm.

Sustancia	$T_F$ a 1 atm [°C]	$\lambda_f$ a 1 atm [cal/g]
Mercurio	-39	2,82
Agua	0	79,7
Parafina	52,4	35,1
Plomo	327	5,86
Plata	961	21,1
Cobre	1083	42,0

Tabla 7: Puntos de ebullición y calores latentes de vaporización a 1 atm.

Sustancia	$T_E$ a 1 atm [°C]	$\lambda_v$ a 1 atm [cal/g]
Helio	-268,6	6,0
Argón	-186	37,6
Agua	100	539,6
Mercurio	357	65,0

ejemplo, una dada porción de sustancia, en la fusión absorbe la misma cantidad de calor que la que entrega para solidificarse. Luego, podemos escribir:

$$\lambda_s = -\lambda_f \quad ; \quad \lambda_v = -\lambda_c \quad (65)$$

Se observa que el calor necesario para sublimar una porción de sustancia es igual al calor requerido para fundirla más el calor necesario para evaporarla:

$$\lambda_{sub} = \lambda_f + \lambda_v \quad , \quad (66)$$

donde  $\lambda_{sub}$  es el calor latente de sublimación. Para el agua tenemos los siguientes valores de calor latente:

$$\lambda_f = 79,7 \text{ cal/g} \quad ; \quad \lambda_v = 539,6 \text{ cal/g} \quad (67)$$

Estos valores dependen de la presión a la que se produzca el cambio de estado. Los valores dados en (67) corresponden a la presión de 1 atm. La tabla 6 muestra los puntos de fusión  $T_F$  y los calores latentes de fusión de diversas sustancias a esta presión, mientras que la tabla 7 muestra puntos de ebullición  $T_E$  y calores latentes de vaporización, también a 1 atm de presión.

En general los líquidos pueden evaporarse a temperaturas por debajo del punto de ebullición; por ejemplo, el agua puede hacerlo a temperaturas menores que 100 °C, como puede fácilmente observarse al tender la ropa mojada al sol. Más adelante, en §7.2.2, veremos la diferencia que hay entre ebullición y evaporación: cuando se llega al punto de ebullición, el cambio de estado ocurre simultáneamente en todo el volumen que ocupa el líquido (supuesto que todo el líquido alcanza la temperatura  $T_E$ ), mientras que la evaporación solo ocurre en la superficie.

Hemos visto que una cierta cantidad de calor puede ser usada para elevar la temperatura de un cuerpo, o también para producir en ese cuerpo —o en parte de él— un cambio de estado. Para ilustrar esto consideremos la situación siguiente.

### Ejemplo

En un calorímetro adiabático de masa despreciable se introducen 100 g de hielo a -20 °C y 50 g de vapor a 120 °C. ¿Cuál es el estado final de la mezcla si el intercambio de calor se produce a presión constante?

En primer lugar, notemos que la pregunta no es «¿cuál es la temperatura final?», sino «¿cuál es el estado final?» La segunda pregunta es más amplia que la primera, ya que no solo se busca una

temperatura, sino saber qué sustancia o sustancias habrá en el calorímetro una vez establecido el equilibrio térmico. Las situaciones finales posibles son cinco:

- a) Todo hielo a alguna temperatura entre  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- b) Una mezcla de hielo y agua a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- c) Todo agua a alguna temperatura entre  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- d) Una mezcla de agua y vapor a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- e) Todo vapor a alguna temperatura entre  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

En los casos a), c) y e), la respuesta es una temperatura, pero en los casos b) y d), la temperatura es la de coexistencia de las fases correspondientes, es decir,  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  o  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En estos dos últimos casos, la incógnita es la masa de sustancia que cambia de estado. Existen dos formas de abordar este problema. La primera de ellas consiste en calcular las cantidades de calor involucradas en cada proceso por separado y compararlas; en este caso sería así: por un lado se calcula la cantidad de calor  $\Delta Q_1$  que debe absorber el hielo para calentarse hasta  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  y la cantidad de calor  $\Delta Q_2$  que debe absorber el hielo para fundirse totalmente. Por otro lado se calcula la cantidad de calor  $\Delta Q_3$  que entrega el vapor para enfriarse a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la cantidad de calor  $\Delta Q_4$  que entrega el vapor para condensarse totalmente y la cantidad de calor  $\Delta Q_5$  que entrega el agua para enfriarse desde  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Supongamos que es  $|\Delta Q_1| + |\Delta Q_2| > |\Delta Q_3| + |\Delta Q_4| + |\Delta Q_5|$ . Eso significa que el calor que necesita el hielo para llegar a fundirse totalmente no puede ser suministrado por el vapor (luego convertido en agua líquida). Entonces los resultados posibles son a) o b). Para que se dé el caso a) todo el vapor debe condensarse, luego enfriarse a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  y por último, solidificarse, entonces hay que preguntarse si  $|\Delta Q_1| > |\Delta Q_3| + |\Delta Q_4| + |\Delta Q_5| + |\Delta Q_6|$ , donde  $|\Delta Q_6|$  es la cantidad de calor que entrega todo el líquido (que antes era vapor) para solidificarse. Si la desigualdad se cumple, quiere decir que estamos en el caso a), y si no se cumple, el estado final corresponde al caso b).

La segunda forma de resolver el problema es por prueba y error. Por ejemplo, supongo que el estado final es una mezcla de hielo y agua a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  y calculo la masa de hielo y la masa de agua en dicho estado. Si llego a un resultado absurdo, eso quiere decir que la suposición era incorrecta (o que me equivoqué en las cuentas, pero supongamos que eso no ocurre). Más aun, el tipo de absurdo al que se llega nos da una pista de para qué lado se encuentra la solución: si obtengo una masa de hielo mayor que la suma de las masas iniciales de hielo y vapor, significa que el resultado final corresponde al caso a), mientras que si obtengo una masa negativa de hielo, significa que se funde todo el hielo y estoy en alguno de los casos c), d) o e).

Vamos a resolver el problema de esta segunda manera; en particular, supongamos que se llega al estado c) y calculemos la temperatura  $T_f$  de la mezcla. Vamos a necesitar los siguientes datos:  $c_h = 0,505\text{ cal}/(\text{g K})$ ,  $c_p = 0,48\text{ cal}/(\text{g K})$ ,  $\lambda_f = 79,7\text{ cal/g}$  y  $\lambda_v = 539,6\text{ cal/g}$ , donde  $c_h$  es el calor específico del hielo a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $c_p$  es el calor específico del vapor de agua a presión constante. Como el sistema es cerrado y aislado,  $\Delta Q = 0$ , entonces,

$$0 = M_h c_h [0^{\circ}\text{C} - (-10^{\circ}\text{C})] + M_h \lambda_f + M_h c_a (T_f - 0^{\circ}\text{C}) + M_v c_{p,v} (100^{\circ}\text{C} - 120^{\circ}\text{C}) + M_v \lambda_c + M_v c_a (T_f - 100^{\circ}\text{C}), \quad (68)$$

es decir,

$$0 = M_h c_h 10^{\circ}\text{C} + M_h \lambda_f + M_h c_a T_f - M_v c_{p,v} 20^{\circ}\text{C} - M_v \lambda_v - M_v c_a 100^{\circ}\text{C} + M_v c_a T_f, \quad (69)$$

donde se ha usado que  $\lambda_c = -\lambda_v$ . Entonces,

$$T_f = \frac{M_v c_{p,v} 20^{\circ}\text{C} + M_v \lambda_v + M_v c_a 100^{\circ}\text{C} - M_h c_h 10^{\circ}\text{C} - M_h \lambda_f}{M_v c_a + M_h c_a}, \quad (70)$$

Después de reemplazar los valores se obtiene  $T_f = 159,9^{\circ}\text{C}$ , lo cual es un absurdo, ya que a presión atmosférica no puede haber agua líquida a esa temperatura. Como la temperatura da mayor de lo posible, la solución está en esa dirección, es decir, se trata de los casos d) o e). Vamos a suponer que

está en d), es decir, hay agua y vapor a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . La incógnita es, entonces, la masa  $M_f$  de vapor que se condensa. Reescribimos la ec. (68) en esta situación:

$$0 = M_h c_h [0^\circ\text{C} - (-10^\circ\text{C})] + M_h \lambda_f + M_h c_a (100^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}) + M_v c_{p,v} (100^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}) + M_f \lambda_c, \quad (71)$$

o sea,

$$M_f = \frac{M_h c_h 10^\circ\text{C} + M_h \lambda_f + M_h c_a 100^\circ\text{C} - M_v c_{p,v} 20^\circ\text{C}}{\lambda_v}, \quad (72)$$

donde nuevamente se usó que  $\lambda_c = -\lambda_v$ . Reemplazando se obtiene  $M_f = 33,35\text{ g}$ , que es un resultado perfectamente compatible con el problema. Esto nos dice que en el estado final, el calorímetro contendrá  $133,35\text{ g}$  de agua —producto del hielo fundido y el vapor condensado— y  $16,65\text{ g}$  de vapor de agua, todo a  $T_f = 100^\circ\text{C}$ .

## Capítulo 3. Propagación de calor

Como ya se ha dicho, cuando dos cuerpos a distintas temperaturas son puestos en presencia uno de otro, al cabo de un tiempo llegarán a una temperatura única, la temperatura de equilibrio. En los casos en que no haya involucrado ningún cambio de estado, esta temperatura de equilibrio será mayor que la del cuerpo más frío y menor que la del más caliente. En los casos en los que sí hay una transformación de fase, la temperatura de equilibrio podría coincidir con la de alguno de los dos cuerpos, por ejemplo, si ponemos en contacto una gran masa de hielo a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  con una pequeña masa de agua a  $10\text{ }^\circ\text{C}$ , el estado final podría darse a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , a expensas de cierta masa de hielo fundida. En cualquiera de estos casos, para llegar al equilibrio térmico, una cantidad de calor debe pasar del cuerpo más caliente al más frío y a este proceso, que lleva cierto tiempo, se lo denomina propagación de calor.

Existen diversos mecanismos de propagación de calor. Cuando los dos cuerpos se ponen en contacto, directamente, o a través de un tercero, y no hay transporte de materia, el mecanismo en cuestión se denomina *conducción*. Cuando la propagación de calor involucra al menos un fluido (líquido o gas) y se observa transporte de materia, estamos en presencia de *convección*. Por último, cuando la propagación no requiere del contacto entre cuerpos y tampoco hay transporte de materia, se denomina *radiación*.

Un caso de conducción se da cuando un bloque de hielo es apoyado sobre una superficie caliente. La convección se da, por ejemplo, cuando una chapa al rojo es suspendida en el aire. Un ejemplo claro de radiación es el calor del sol que nos llega a través del espacio interplanetario, que está prácticamente desprovisto de materia. En este capítulo, describiremos cada uno de estos mecanismos de propagación de calor, interesándonos no tanto en el estado final, como veníamos haciendo, sino en el proceso durante el cual tiene lugar la transferencia de calor.

### 3.1. Conducción del calor

#### 3.1.1. Estados caloríficos variables y estacionarios

Imaginemos un cuerpo de forma arbitraria, por ejemplo una barra prismática (fig. 17), recubierta lateralmente por un aislante térmico perfecto<sup>2</sup>. En un instante que llamaremos  $t = 0$ , ponemos la base  $A$  en contacto con vapor de agua en ebullición, llevándola así a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , y llevamos la base  $B$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , poniéndola en contacto con hielo fundente. Consideremos que las fuentes térmicas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  y  $0\text{ }^\circ\text{C}$  son infinitas (reservorios), y supongamos que originariamente, antes de poner la barra en contacto con las fuentes térmicas, su temperatura es uniforme e igual a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . El calor comenzará, desde ese instante, a propagarse —mediante el mecanismo de conducción— a lo largo de la barra. La temperatura  $T$  de cada punto de la barra empezará a variar, es decir, comenzará a ser una función del tiempo  $t$ , y además, no todos los puntos estarán en el mismo instante a la misma temperatura: los más cercanos

<sup>2</sup>Los cuales, por supuesto, no existen.

al extremo  $A$  estarán a mayor temperatura que los más cercanos al extremo  $B$ . En otras palabras, la temperatura  $T$  de cada punto de la barra será función de sus coordenadas  $x, y, z$  y del tiempo  $t$ :

$$T = T(x, y, z, t)$$

Se dice en este caso, que la barra está en un estado calorífico variable, o no estacionario.

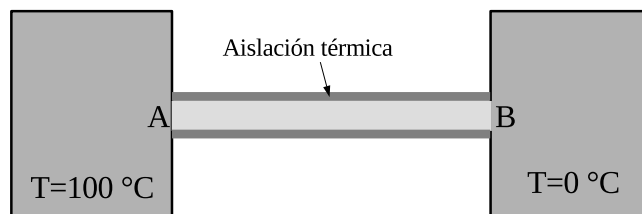


Figura 17: Conducción de calor a través de una barra aislada.

Se observa experimentalmente que, si dejamos la barra el tiempo suficiente, llegará un momento en el que las temperaturas de todos sus puntos *se acomodarán* y no variarán más. Si bien distintos puntos tendrán, en general, distintas temperaturas, la temperatura de cada uno de ellos permanecerá constante, es decir,

$$T = T(x, y, z)$$

Decimos entonces, que la barra está en *estado estacionario*. Debe notarse, sin embargo, que mientras las temperaturas de  $A$ ,  $T_A$  y  $B$ ,  $T_B$  no cambien, el calor seguirá fluyendo a través de la barra aunque la temperatura de cada uno de sus puntos permanezca invariable.

En este caso particular, en realidad, si establecemos un sistema de coordenadas cartesiano con el eje  $x$  en la dirección longitudinal de la barra, esta será la única variable de la cual dependerá  $T$ , es decir, tendremos una  $T(x)$  en lugar de una  $T(x, y, z)$ , ya que, por la geometría del problema, todos los puntos de cualquier sección transversal  $S$  tendrán la misma temperatura —no hay razón para priorizar los puntos de arriba respecto de los de abajo, o los de atrás sobre los de adelante—. Se dice, en este caso, que la sección  $S$  es una superficie isotérmica.

### 3.1.2. Flujo de calor estacionario

A continuación consideraremos algunos ejemplos de conducción del calor para casos en los que el flujo calorífico es estacionario.

#### Barra aislada

Volvamos a considerar la barra aislada de sección uniforme  $S$  de la fig. 17, una vez que se ha alcanzado el estado estacionario. Si queremos estudiar la velocidad  $\dot{Q} \equiv \frac{dQ}{dt}$  con la que el calor fluye, perpendicularmente a  $S$ , de un extremo al otro de la barra, resulta intuitivo, y además demostrable experimentalmente, que cuanto mayor sea la diferencia de temperaturas  $T_A - T_B$ , mayor será  $\dot{Q}$ . De la misma manera, se cumple que  $\dot{Q}$  aumentará al aumentar la sección transversal de la barra. Por último, también se cumple que a medida que ambos reservorios de calor se alejan entre sí, y con ello, la longitud  $\ell$  de la barra que los conecta, tanto menor será el valor de  $\dot{Q}$ . Uniendo estas relaciones podemos escribir

$$\dot{Q} = -\kappa S \frac{T_B - T_A}{\ell}, \quad (73)$$

donde  $\kappa$  es una constante de proporcionalidad propia del material denominada conductividad o conductibilidad térmica, que depende del material. Un material buen conductor del calor, como los metales, tiene una alta conductividad térmica, mientras que un material aislante, como el vidrio, tendrá un

valor pequeño de  $\kappa$ . A partir de la ec. (73) se puede ver que las unidades de la conductividad térmica son, por ejemplo,

$$[\kappa] = \frac{\text{cal}}{\text{msK}}$$

Consideremos una pequeña porción de la barra, delimitada por dos secciones transversales ubicadas en las coordenadas  $x$  y  $x + \Delta x$ , donde el sistema de coordenadas tiene origen en el extremo  $A$  y crece hacia el extremo  $B$ . En el estado estacionario, la temperatura de ese segmento no varía con el tiempo; por lo tanto, el mismo no absorbe ni entrega calor. Esto último significa que el calor que entra por unidad de tiempo por la cara izquierda es el mismo que sale por la cara derecha. Este hecho ocurre en el segmento siguiente y en el subsiguiente, hasta llegar al extremo  $B$ . En conclusión, la tasa  $\dot{Q}$  con que fluye el calor es la misma a lo largo de toda la barra. De todas maneras, podríamos expresar el valor de  $\dot{Q}$  en función de la coordenada  $x$ :

$$\dot{Q}(x) = \kappa S \frac{T(x) - T(x + \Delta x)}{\Delta x} \quad (74)$$

Cambiando el orden de los términos en el numerador y tomando el límite  $\Delta x \rightarrow 0$ , podemos escribir

$$\dot{Q}(x) = -\kappa S \frac{dT}{dx} \quad (75)$$

La derivada del segundo miembro se denomina gradiente de temperatura. En el caso de la barra aislada en estado estacionario, como vimos, el valor de  $\dot{Q}$  es uniforme a lo largo de la coordenada  $x$ , con lo cual, el gradiente de temperatura también lo es. Si queremos encontrar el valor de la temperatura a lo largo de la barra, podemos despejar ese gradiente

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{\dot{Q}}{\kappa S} \quad (76)$$

e integrarlo, en este caso como una constante, con lo cual,

$$T = -\frac{\dot{Q}}{\kappa S}x + C, \quad (77)$$

donde  $C$  es una constante de integración. En realidad, aunque sabemos que no depende de  $x$ , tampoco conocemos  $\dot{Q}$ ; sin embargo, podemos encontrar ambas incógnitas a partir de las *condiciones de contorno*, es decir, a partir de los valores de  $T$  en los extremos de la barra:

$$T(0) = T_A \quad \text{y} \quad T(\ell) = T_B \quad (78)$$

Entonces, la pendiente de la recta dada en la ec. (77) es

$$\frac{T_B - T_A}{\ell} = -\frac{\dot{Q}}{\kappa S}, \quad (79)$$

con lo cual, vuelve a obtenerse la ec. (73). Por otro lado, para la constante  $C$  podemos escribir

$$C = T(0) = T_A \quad (80)$$

Entonces, hemos obtenido la función  $T(x)$  a lo largo de la barra:

$$T(x) = \frac{T_B - T_A}{\ell}x + T_A \quad (81)$$

### Dos barras aisladas en serie

Podemos ir un paso más allá y pensar en una barra con una conductividad variable con la coordenada  $x$ . El caso más sencillo sería pensar en dos barras de longitudes  $\ell_1$  y  $\ell_2$  y conductividades  $\kappa_1$  y  $\kappa_2$ , aisladas lateralmente, pero conectadas entre sí, como se muestra en la fig. 18.

Para resolver este problema, podemos considerar que, análogamente al caso de una sola barra, el calor que atraviesa cada sección debe ser el mismo, de lo contrario habría acumulación de calor en una

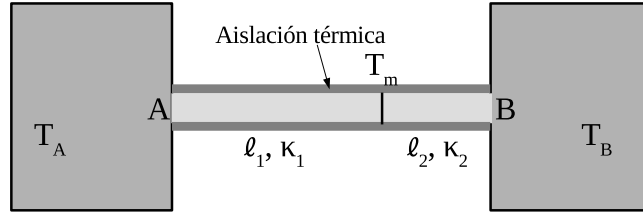


Figura 18: Conducción de calor a través de dos barras aisladas en serie.

región; por lo tanto podemos usar la expresión para  $T(x)$  encontrada anteriormente, considerando la temperatura  $T_m$  entre las dos barras. Entonces, para la barra de longitud  $\ell_1$ , es decir, entre  $x = 0$  y  $x = \ell_1$ , por la ec. (81) tenemos:

$$T(x) = \frac{T_m - T_A}{\ell_1} x + T_A, \quad (82)$$

mientras que para  $x$  entre  $\ell_1$  y  $\ell_1 + \ell_2$ , podemos escribir

$$T(x) = \frac{T_B - T_m}{\ell_2} (x - \ell_1) + T_m, \quad (83)$$

Por otro lado, por tratarse de un estado estacionario, el flujo calorífico por unidad de tiempo debe ser el mismo a lo largo de toda la barra; luego, en virtud de la ec. (73),

$$\dot{Q} = -\frac{\kappa_1 S (T_m - T_A)}{\ell_1} = -\frac{\kappa_2 S (T_B - T_m)}{\ell_2}, \quad (84)$$

o bien,

$$(T_m - T_A) \frac{\ell_2}{\kappa_2} = (T_B - T_m) \frac{\ell_1}{\kappa_1};, \quad (85)$$

de donde se obtiene

$$T_m = \frac{T_A \ell_2 / \kappa_2 + T_B \ell_1 / \kappa_1}{\ell_1 / \kappa_1 + \ell_2 / \kappa_2} \quad (86)$$

Reemplazando en la ec. (84),

$$\dot{Q} = -\frac{\kappa_1 S}{\ell_1} \left( \frac{T_A \ell_2 / \kappa_2 + T_B \ell_1 / \kappa_1}{\ell_1 / \kappa_1 + \ell_2 / \kappa_2} - T_A \right), \quad (87)$$

de donde se obtiene

$$\dot{Q} = -\frac{S(T_B - T_A)}{\ell_1 / \kappa_1 + \ell_2 / \kappa_2} \quad (88)$$

### Esfera hueca

Consideremos ahora un material con geometría esférica de conductividad térmica  $\kappa$ , radio interior  $R_1$  y radio exterior  $R_2$ , situado entre dos fuentes térmicas a temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ , como muestra la fig. 19. Asumiendo que se ha establecido el estado estacionario, se desea conocer la distribución de temperaturas en el interior del material.

Lo primero que debemos notar es que, en este caso, las superficies isotérmicas a través de las cuales fluye el calor no son planas, como en el caso de la barra, sino esferas concéntricas. Entonces, la única variable de interés será el radio  $r$ , ya que al variar las coordenadas angulares sin cambiar  $r$ , no varía la temperatura, por la simetría del problema. Luego, estamos interesados en encontrar la función  $T(r)$  entre  $r = R_1$  y  $r = R_2$ . La ecuación análoga a la ec. (75) para este caso es

$$\dot{Q} = -\kappa S \frac{dT}{dr} \quad (89)$$

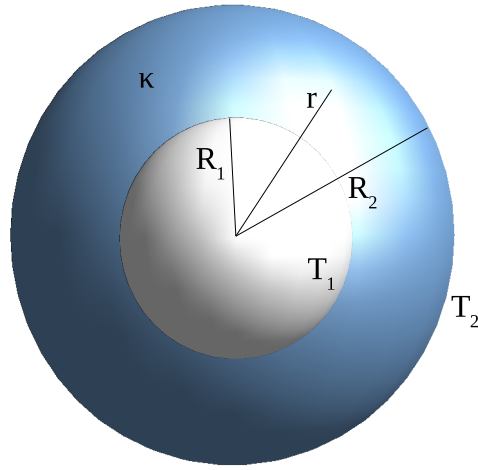


Figura 19: Conducción de calor a través de un material con geometría esférica.

En este caso, al igual que en el caso de la barra, debido al estado estacionario, el valor de  $\dot{Q}$  no puede depender de las coordenadas — $x$  para la barra y  $r$  para la esfera—; sin embargo, ahora la superficie isotérmica  $S$  sí depende de la coordenada, toda vez que  $S = 4\pi r^2$ , con lo cual:

$$\dot{Q} = -\kappa 4\pi r^2 \frac{dT}{dr} \quad (90)$$

Entonces, el gradiente de temperatura ya no es constante como en el caso de la barra aislada, sino que depende de  $r$  a través de la siguiente ecuación:

$$\frac{dT}{dr} = -\frac{\dot{Q}}{\kappa 4\pi r^2} \quad (91)$$

Podemos resolver esta ecuación integrando ambos miembros respecto de  $r$ :

$$T(r) = \frac{\dot{Q}}{\kappa 4\pi r} + C, \quad (92)$$

donde  $C$  es una constante de integración. Utilizando las condiciones de contorno  $T(R_1) = T_1$  y  $T(R_2) = T_2$ , podemos construir un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas,  $C$  y  $\dot{Q}$ :

$$T_1 = \frac{\dot{Q}}{\kappa 4\pi R_1} + C; \quad T_2 = \frac{\dot{Q}}{\kappa 4\pi R_2} + C, \quad (93)$$

el cual nos permite encontrar los valores de las incógnitas

$$\dot{Q} = 4\pi\kappa(T_1 - T_2) \frac{R_1 R_2}{R_2 - R_1} \quad (94)$$

y, sustituyendo en la primera ecuación de las ecs.(93),

$$C = T_1 - \frac{4\pi\kappa(T_1 - T_2) \frac{R_1 R_2}{R_2 - R_1}}{4\pi\kappa R_1} = T_1 - (T_1 - T_2) \frac{R_2}{R_2 - R_1}, \quad (95)$$

con lo cual,

$$C = \frac{T_2 R_2 - T_1 R_1}{R_2 - R_1} \quad (96)$$

Reemplazando en la ec.(92) los valores de  $\dot{Q}$  y  $C$  dados en (94) y (96), respectivamente,

$$T(r) = \frac{R_1 R_2}{R_2 - R_1} \frac{T_1 - T_2}{r} + \frac{T_2 R_2 - T_1 R_1}{R_2 - R_1} \quad (97)$$

Es fácil constatar que con la expresión para  $T(r)$  dada en (97) se recuperan las condiciones de contorno  $T(R_1) = T_1$  y  $T(R_2) = T_2$ .

Como hemos visto, el calor que fluye por unidad de tiempo (ver ec.(94)) no depende de  $r$ . Sin embargo, como las superficies isotérmicas  $S$  a través de las cuales se propaga este calor sí dependen del radio, la cantidad de calor que fluye por unidad de área depende del radio, siendo menor a medida que este aumenta:

$$\frac{\dot{Q}}{S} = \frac{\dot{Q}}{4\pi r^2} = \frac{\text{cte.}}{r^2} \quad (98)$$

### 3.1.3. Flujos de calor dependientes del tiempo

Hasta aquí hemos tratado con casos en los que se satisface la condición de estado estacionario. Sin embargo, ese no es el caso más general, como ya hemos dicho. Ilustraremos esta situación con un ejemplo.

#### Barra aislada

Consideremos una situación similar a la ilustrada en la fig. 17, con la siguiente diferencia: en la situación vista anteriormente ambas fuentes térmicas eran infinitas, pero ahora consideraremos que, si bien la fuente a  $0^\circ\text{C}$  es infinita, la otra consiste en una masa  $M$  de un material de calor específico  $c$ , inicialmente a  $T_A = T_0$ , que no cambia de estado durante el proceso.

Si consideramos un instante particular  $t$ , vale la ec.(73):

$$\dot{Q}(t) = \kappa S \frac{T_A(t) - 0^\circ\text{C}}{\ell}, \quad (99)$$

donde hay que tener presente que tanto el valor de  $\dot{Q}$  como la temperatura del material,  $T_A$ , solo valen para ese instante determinado, ya que son funciones de  $t$ . Para fijar ideas pensemos que  $T_0 > 0^\circ\text{C}$ , es decir, el material de la izquierda se irá enfriando. Si usamos la misma convención de siempre, es decir, que el calor absorbido por el cuerpo es positivo, podemos escribir

$$\Delta Q = -\dot{Q}(t)\Delta t = -\kappa S \frac{T_A(t) - 0^\circ\text{C}}{\ell} \Delta t, \quad (100)$$

donde  $-\Delta Q$  es la cantidad de calor que sale del cuerpo de masa  $m$  de la izquierda durante el tiempo  $\Delta t$ . Por otro lado,

$$\Delta Q = Mc \Delta T_A, \quad (101)$$

con lo cual

$$\frac{\Delta T_A}{\Delta t} = -\frac{\kappa S}{Mc\ell} T_A \quad (102)$$

Tomando el límite para intervalos pequeños,

$$\frac{dT_A}{dt} = -\frac{\kappa S}{Mc\ell} T_A \quad (103)$$

Es decir,

$$T_A(t) = \text{cte.} e^{-\frac{\kappa S}{Mc\ell} t} \quad (104)$$

Sabemos que  $T_A(0) = T_0$ ; luego,

$$T_A(t) = T_0 e^{-\frac{\kappa S}{Mc\ell} t} \equiv T_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (105)$$

Vemos que la temperatura del cuerpo decae exponencialmente con el tiempo desde su valor inicial  $T_0$ . Para tiempo muy grandes, el valor de  $T_A$  se aproxima a  $0^\circ\text{C}$ , lo cual era de esperar. La constante  $\tau = Mc\ell/(\kappa S)$  tiene unidades de tiempo y se denomina tiempo característico. Para  $t = \tau$ , el valor de  $T_A = T_0/e$ , es decir, ha disminuido a aproximadamente un tercio de su valor inicial.

#### Ecuación del calor

En la situación anterior, así como cambia el valor de  $T_A$ , también va cambiando la temperatura de cada punto de la barra a medida que transcurre el tiempo. Estudiaremos a continuación cómo varía la temperatura de una porción de barra aislada de sección  $S$ , uniforme, calor específico  $c$ , conductividad  $\kappa$ , densidad  $\rho$ , delimitada por las coordenadas  $x$  y  $x + \Delta x$ , como se muestra en la fig. 20.

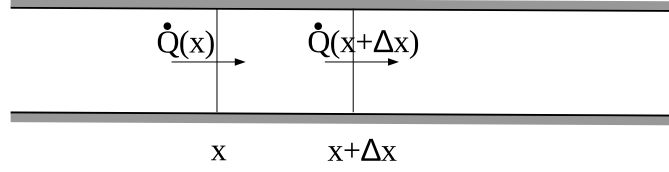


Figura 20: Balance de calor en un trozo de barra aislada.

En el estado estacionario se debe cumplir que el calor que entra por un lado sale por el otro, es decir, que  $\dot{Q}(x) - \dot{Q}(x + \Delta x) = 0$ . Sin embargo, en la situación más general, que queremos estudiar, esto no tiene por qué cumplirse, ya que podría modificarse el estado térmico de la porción de barra de longitud  $\Delta x$ , por ejemplo, variando su temperatura en  $\Delta T$ . Entonces, en general,

$$\dot{Q}(x) - \dot{Q}(x + \Delta x) = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \Delta M c \frac{\Delta T}{\Delta t}, \quad (106)$$

donde  $\Delta M$  es la masa de la porción de barra analizada. Poniendo esta masa en términos de la densidad y del volumen  $\Delta V$ ,

$$\dot{Q}(x) - \dot{Q}(x + \Delta x) = \rho \Delta V c \frac{\Delta T}{\Delta t} = \rho S \Delta x c \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (107)$$

Por otro lado, considerando la ec.(75)

$$\dot{Q}(x) = -\kappa S \left. \frac{dT}{dx} \right|_x; \quad \dot{Q}(x + \Delta x) = -\kappa S \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x+\Delta x} \quad (108)$$

Reemplazando estos valores en la ec.(107), tenemos

$$\kappa S \left( \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x+\Delta x} - \left. \frac{dT}{dx} \right|_x \right) = \rho S \Delta x c \frac{\Delta T}{\Delta t}, \quad (109)$$

o bien,

$$\frac{\kappa}{\rho c} \frac{1}{\Delta x} \left( \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x+\Delta x} - \left. \frac{dT}{dx} \right|_x \right) = \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (110)$$

Si hacemos  $\Delta x \rightarrow 0$  y  $\Delta t \rightarrow 0$ ,

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\kappa}{\rho c} \frac{d^2 T}{dx^2} \quad (111)$$

La ec.(111) se denomina ecuación del calor —y en otras situaciones similares, donde lo que se transporta no es calor, sino materia, se llama ecuación de difusión—. Si bien ha sido deducida para una geometría particular, bastante simple, se obtiene un resultado similar para otras geometrías:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\kappa}{\rho c} \nabla^2 T, \quad (112)$$

donde del operador laplaciano  $\nabla^2$  en coordenadas cartesianas tiene la expresión

$$\nabla^2 f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \quad (113)$$

cuando se aplica a la función escalar  $f(x, y, z)$ , pero tiene expresiones diferentes al utilizar otros sistemas de coordenadas. El símbolo  $\frac{\partial f}{\partial x}$  se lee *derivada parcial de f respecto de x*, y señala que solamente se incrementa la variable  $x$ , permaneciendo las otras variables inalteradas.

Para describir la situación más general, en la cual el medio en el que se propaga el calor se está moviendo con velocidad  $\vec{v} = v_x\hat{i} + v_y\hat{j} + v_z\hat{k}$ , es necesario considerar que las coordenadas dependen del tiempo, con lo cual, la temperatura puede depender del tiempo directamente, o bien, a través de la dependencia que tienen las coordenadas con este parámetro. Es decir, la derivada total de la temperatura respecto del tiempo puede desglosarse en dos partes:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial T}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial T}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial t} + \frac{\partial T}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial t} \quad (114)$$

En el segundo miembro de la igualdad, el primer término corresponde a la dependencia explícita de la temperatura con el tiempo y los otros tres se deben a la dependencia de las coordenadas con el tiempo, es decir al movimiento del medio. Cuando alguno de estos últimos tres términos es no nulo, estamos en presencia de un fluido en movimiento. La ec. (114) puede expresarse en términos de las componentes de la velocidad del fluido:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial T}{\partial x} v_x + \frac{\partial T}{\partial y} v_y + \frac{\partial T}{\partial z} v_z, \quad (115)$$

o en forma más compacta,

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla T \cdot \vec{v}, \quad (116)$$

donde del operador vectorial divergencia  $\nabla$  en coordenadas cartesianas tiene la expresión

$$\nabla f = \frac{\partial f}{\partial x} \hat{i} + \frac{\partial f}{\partial y} \hat{j} + \frac{\partial f}{\partial z} \hat{k} \quad (117)$$

cuando se aplica a la función escalar  $f(x, y, z)$ , pero tiene expresiones diferentes al utilizar otros sistemas de coordenadas.

Sustituyendo la ec. (116) en la ec. (112) se obtiene

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \nabla T \cdot \vec{v} = \frac{\kappa}{\rho c} \nabla^2 T, \quad (118)$$

donde el segundo término del primer miembro está relacionado con el transporte de materia, y es inherente al fenómeno de convección.

## 3.2. Convección

La convección de calor es su propagación en un medio fluido por diferencias de densidad. Este fenómeno se da, por ejemplo, cuando se calienta agua en una olla. El agua que entra en contacto con la base de la olla asciende al calentarse —debido a que disminuye su densidad—, mientras que el agua de la superficie desciende por los costados ya que tiene una densidad mayor, por estar a menor temperatura que la base, estableciéndose de este modo una circulación de materia. Del mismo modo que en la conducción, la convección requiere de un medio material para la transferencia, en el caso de la convección, un fluido, es decir, un líquido o un gas.

Un ejemplo similar es el del funcionamiento de un equipo de aire acondicionado ubicado en la parte superior de una habitación. El sistema aporta aire frío respecto de la temperatura ambiente. Este aire, como tiene mayor densidad que el que lo rodea, desciende hacia el suelo, desplazando masas de aire más calientes —y menos densas—, que ascienden reemplazando el aire frío que ingresa.

### 3.2.1. Convección forzada

Cuando el fluido está en movimiento, el intercambio de calor es más rápido. En el caso del aire acondicionado, los equipos suelen utilizar un ventilador para que el aire frío salga con cierta velocidad. Esta situación se denomina convección forzada. Un claro ejemplo de esta situación es el viento: cuando

hace frío, el aire nos enfría el cuerpo, por lo cual necesitamos ropa que aisle nuestra piel del medio ambiente. Cuando ese aire, sin variar su temperatura, está en movimiento, el enfriamiento de nuestro cuerpo es más rápido, aumentando nuestra sensación de frío, con lo cual debemos abrigarnos, o sea aislarnos más.

Otro ejemplo de convección forzada es el caso de un enfriador contracorriente, como los que se usan en la fabricación de cerveza. Es imprescindible que el mosto caliente, a alrededor de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , sea enfriado lo más rápidamente posible al ser transferido a los botellones de fermentación. Para lograrlo suele usarse este dispositivo, consistente en un tubo de cobre o aluminio —enroscado para ocupar menos lugar— inserto en una manguera bastante más ancha que el tubo. Por el tubo se hace ingresar el mosto y por el extremo opuesto de la manguera, agua de la canilla, la cual suele estar a una temperatura entre  $15\text{ }^\circ\text{C}$  y  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , de manera que el mosto corre en un sentido por el interior, y el agua corre en el sentido contrario por el exterior. El resultado es que con pocos metros de este dispositivo —alrededor de 5—, el mosto sale a una temperatura similar a la del agua, sin haberse mezclado con ella. El principio de funcionamiento es sencillo: el agua extrae calor de la pared exterior del tubo metálico, el cual, a su vez, es extraído del mosto, y ese calor es llevado lejos por la corriente de agua. Cuanta más agua fría por unidad de tiempo está en contacto con el tubo, el enfriamiento es más eficiente; por este motivo el agua debe ir en sentido contrario. Si se conectase mal el aparato, haciendo que ambos fluidos fueran en el mismo sentido, se perdería mucho tiempo en el enfriamiento, y se requeriría de muchas decenas de metros para lograr la temperatura deseada.

### 3.2.2. Enfriamiento

El enfriamiento de un cuerpo<sup>3</sup>, por ejemplo una taza de café en un día de invierno, no se produce sola ni principalmente, por convección. Si un cuerpo a temperatura  $T_0$ , es colocado en un ambiente cuya temperatura es  $T_a < T_0$ , entregará una cierta cantidad de calor, mientras su temperatura va disminuyendo hasta llegar al valor  $T_a$  para un tiempo suficientemente largo —en principio infinito—. Este fenómeno se denomina enfriamiento, y se debe a la superposición de diversos mecanismos: la conducción térmica con el medio que lo rodea; la cantidad de calor perdida por convección, si el entorno es un fluido; la conducción a través de los soportes que sostienen el cuerpo, y la pérdida por radiación, mecanismo que veremos más adelante. Esta simple enumeración sugiere que el fenómeno de enfriamiento es de naturaleza compleja.

Resulta fácil eliminar prácticamente el intercambio de calor a través de los soportes, utilizando materiales aislantes. Por otro lado, si la diferencia de temperatura entre el cuerpo y el ambiente no es muy grande (algunas decenas de grados centígrados), puede verse que el mecanismo de radiación no contribuye sensiblemente al enfriamiento. Podemos afirmar que si el cuerpo en cuestión es buen conductor térmico y se cumplen las restricciones mencionadas, el mecanismo de conducción es el principal responsable de que el cuerpo se enfríe.

En las condiciones mencionadas, recordando la ec. (73) es razonable pensar que la cantidad de calor entregado por unidad de tiempo será proporcional a la diferencia de temperaturas  $T - T_a$  y a la extensión  $S$  de la superficie del cuerpo. Sin embargo, como la temperatura  $T$  del cuerpo varía con el tiempo, esta proporcionalidad solo vale en un intervalo pequeño,  $\Delta t$ . Luego,

$$\dot{Q} = -hS(T - T_a), \quad (119)$$

donde el signo  $-$  debe incluirse para conservar la convención de llamar  $\dot{Q}$  al calor *absorbido* por el sistema por unidad de tiempo —en este caso, el cuerpo que se está enfriando— y  $h$  es el coeficiente de enfriamiento, propio de la naturaleza de la superficie, del fluido que lo rodea y hasta de la orientación del objeto en los casos en que sea notablemente asimétrico, por ejemplo una chapa. La ec. (119) suele denominarse *ley de enfriamiento de Newton* y asume que todo el cuerpo tiene la misma temperatura; esta es una ley empírica que vale solo en primera aproximación, una solución más rigurosa involucra

<sup>3</sup>Lo dicho en este apartado se aplica por igual al caso de calentamiento, es decir, cuando la temperatura ambiente es mayor que la del cuerpo estudiado.

la ecuación del calor —ec. (118)— y la ecuación de Navier-Stokes, que describe el movimiento de un fluido, pero ese tratamiento está más allá del propósito de este libro.

Para estudiar cómo varía la temperatura  $T$  del cuerpo en función del tiempo, consideremos que este posee una masa  $M$ , un calor específico  $c$  y presenta una superficie de contacto  $S$  con el fluido (que lo rodea completamente). Podemos pensar que la cantidad de calor  $\Delta Q$  absorbida por el cuerpo debe cumplir

$$\Delta Q = -hS(T - T_a)\Delta t \quad \text{y} \quad \Delta Q = Mc\Delta T, \quad (120)$$

donde  $\Delta T$  es el incremento de temperatura (negativo en el caso de enfriamiento) que experimentará el cuerpo al cabo de un intervalo pequeño  $\Delta t$ . Igualando y haciendo tender  $\Delta t \rightarrow 0$  obtenemos

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{hS}{Mc}(T - T_a) \quad (121)$$

Para resolver la ec. diferencial (121) es útil efectuar el cambio de variable  $\theta = T - T_a$ , con lo cual

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{hS}{Mc}\theta \quad (122)$$

Es fácil ver que la solución de la ec. (122) es

$$\theta(t) = Ce^{-t/\tau}, \quad (123)$$

donde se ha introducido el tiempo característico  $\tau = \frac{Mc}{hS}$ . Para recuperar la expresión para  $T$ , simplemente escribimos

$$T(t) = T_a + Ce^{-t/\tau}, \quad (124)$$

Para encontrar el valor de la constante  $C$ , usamos que  $T(0) = T_0$ :

$$T(0) = T_a + C = T_0, \quad (125)$$

con lo cual  $C = T_0 - T_a$  y la ec. (123) quedaría

$$T(t) = T_a + (T_0 - T_a)e^{-t/\tau} \quad (126)$$

En la fig. 21 se representa gráficamente la función  $T(t)$  de la ec. (126).

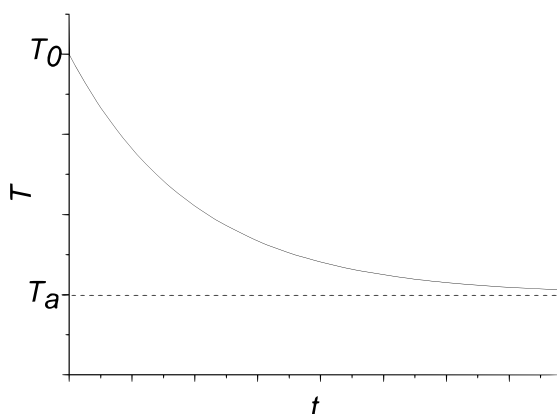


Figura 21: Variación de la temperatura de un cuerpo según la ley de enfriamiento de Newton.

### 3.2.3. Conducción y enfriamiento (barra no aislada)

Consideremos una porción de una barra que conduce calor, similar a la mostrada en la fig. 20, con la salvedad de que ahora se ha retirado el aislante térmico que recubría la barra y la temperatura ambiente es  $T_a$ . La situación es esquematizada en la fig. 22.

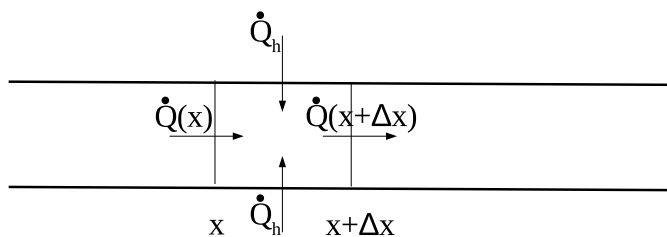


Figura 22: Conducción de calor a través de una barra no aislada.

Supongamos que la barra tiene una sección uniforme de área  $S$  y perímetro  $P$ ; además, su conductividad térmica es  $\kappa$  y su calor específico es  $c$ . Vamos a estudiar el problema cuando se ha establecido el estado estacionario, es decir, cuando la temperatura  $T$  de cada punto de la barra permanece invariable. Cuando eso ocurre, el flujo neto de calor en cualquier porción debe ser nulo, es decir,

$$\dot{Q}(x) - \dot{Q}(x + \Delta x) + \dot{Q}_h = 0 \quad (127)$$

donde  $\dot{Q}_h$  es el calor por unidad de tiempo que la barra absorbe del exterior. Análogamente a lo expresado en ec. (108),

$$\dot{Q}(x) = -\kappa S \left. \frac{dT}{dx} \right|_x ; \quad \dot{Q}(x + \Delta x) = -\kappa S \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x+\Delta x} \quad (128)$$

Sustituyendo las ecs. (128) y (119) en la ec. (127),

$$-\kappa S \left. \frac{dT}{dx} \right|_x + \kappa S \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x+\Delta x} - hP\Delta x(T - T_a) = 0 , \quad (129)$$

donde  $P\Delta x$  representa la superficie lateral de la porción de barra, expuesta al intercambio térmico con el ambiente que está a una temperatura  $T_a$ . Introduciendo nuevamente el cambio de variable  $\theta = T - T_a$ ,

$$\kappa S \left( \left. \frac{d\theta}{dx} \right|_{x+\Delta x} - \left. \frac{d\theta}{dx} \right|_x \right) - hP\Delta x \theta = 0 \quad (130)$$

Dividiendo la ecuación anterior por  $\Delta x$  y tomando el límite  $\Delta x \rightarrow 0$ , tenemos

$$\kappa S \frac{d^2\theta}{dx^2} - hP\theta = 0 , \quad (131)$$

o bien,

$$\frac{d^2\theta}{dx^2} = \alpha \theta , \quad (132)$$

donde  $\alpha = hP/(\kappa S)$ . Como puede mostrarse fácilmente, la ec. diferencial (132) admite como solución

$$\theta = \exp(\sqrt{\alpha}x) \text{ y también } \theta = \exp(-\sqrt{\alpha}x) \quad (133)$$

Entonces, la solución más general es

$$\theta = C_1 \exp(\sqrt{\alpha}x) + C_2 \exp(-\sqrt{\alpha}x) \quad (134)$$

donde  $C_1$  y  $C_2$  son constantes que dependen de las condiciones de contorno. Sustituyendo en la definición de la variable  $\theta$ , la expresión para la temperatura en función de la coordenada longitudinal queda

$$T = T_a + C_1 \exp(\sqrt{\alpha}x) + C_2 \exp(-\sqrt{\alpha}x) \quad (135)$$

Un ejemplo de la situación descrita podría ser una barra no aislada muy larga con una única fuente térmica a temperatura  $T_1$ , en el extremo izquierdo, donde se coloca el origen del sistema de coordenadas. En el estado estacionario, que es en el marco en que hemos resuelto el problema, la temperatura

para  $x = 0$  debe ser precisamente  $T_1$ , mientras que para distancias suficientemente largas hacia la derecha, la temperatura debe ir aproximándose a  $T_a$ . Es decir,

$$T(0) = T_1 ; \quad x \rightarrow \infty \Rightarrow T \rightarrow T_a \quad (136)$$

Utilizando estas condiciones de contorno en la ec. (135), lo primero que podemos decir es que  $C_1 = 0$ , de lo contrario, la temperatura tomaría valores exageradamente grandes hacia la derecha. Con esta constante determinada, podemos buscar la otra usando la primera de las ecuaciones de (136):

$$T_1 = T_a + C_2 \Rightarrow C_2 = T_1 - T_a \quad (137)$$

Sustituyendo los valores de las constantes en la ec. (135),

$$T = T_a + (T_1 - T_a) \exp(-\sqrt{\alpha}x) \quad (138)$$

Vemos que con la solución encontrada se cumple, además, la tendencia esperada para grandes valores de  $x$ .

En la fig. 23 se muestran gráficos de  $T(x)$  para dos barras de sección y conductividad uniformes en el estado estacionario. La línea gruesa representa el caso estudiado en esta sección, correspondiente a una barra de longitud infinita conectada con una única fuente térmica, mientras que la delgada corresponde a la situación de una barra aislada de longitud  $L$  que conecta dos reservorios o fuentes térmicas infinitas a temperaturas  $T_1$  y  $T_a$ .

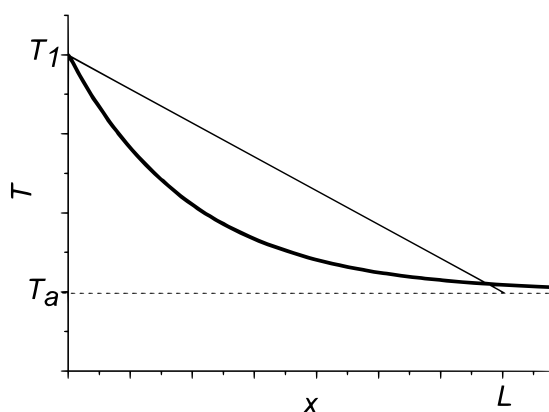


Figura 23: Conducción de calor a través de una barra no aislada infinita (línea gruesa) y de una barra aislada de longitud  $L$  (línea fina).

### 3.3. Radiación

Esta forma de transmisión del calor no requiere de ningún medio material, por lo tanto, es la única por la cual nuestro planeta recibe el calor del sol, ya que entre el sol y la Tierra hay 150 millones de kilómetros de vacío. El mecanismo por el cual se transmite el calor por radiación es a través de ondas electromagnéticas. Estas ondas, justamente, pueden propagarse por el vacío e incluyen una gran variedad de longitudes de onda que van desde los rayos cósmicos hasta las ondas de radio, pasando por los rayos gamma, los rayos X, la radiación ultravioleta, la luz visible, la infrarroja, etc. Estas ondas, emitidas por un cuerpo —emisor— son capaces de transportar energía, la cual, al ser absorbida por otro, puede convertirse en calor. Si llamamos  $\dot{q}$  a la energía emitida por unidad de tiempo y de superficie del emisor, se observa experimentalmente que el máximo valor que esta magnitud puede alcanzar está dado por

$$\dot{q} = \sigma T^4, \quad (139)$$

donde  $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{W}/(\text{m}^2 \text{K}^4)$  es la constante de Stefan-Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta del emisor. Puede verse claramente que todos los cuerpos emiten radiación, ya que todos los cuerpos tienen  $T > 0\text{K}$ , y que esta aumenta rápidamente con la temperatura, es decir, los cuerpos calientes

emiten mucha más radiación que los fríos. Los cuerpos donde la emisión alcanza el máximo valor posible mostrado en la ec. (139) se denominan cuerpos negros. Si bien no existen cuerpos negros perfectos, sino que esto es una idealización, hay algunos que se les aproximan bastante, tal es el caso de las estrellas. Sin embargo, en general, para los cuerpos *reales*, la ec. (139) debe reemplazarse por

$$\dot{q} = \varepsilon \sigma T^4, \quad (140)$$

donde  $\varepsilon$  es la *emisividad* del cuerpo, cumple que  $0 \leq \varepsilon \leq 1$ , y depende de las características de la superficie del cuerpo.

Así como los cuerpos pueden emitir radiación, también pueden absorberla. Sea  $F$  el flujo de energía radiada sobre una superficie, es decir, la cantidad de energía que llega a una superficie por unidad de tiempo y unidad de área. Si en esa superficie se coloca un cuerpo, este absorberá una fracción  $F_{abs}$  del flujo que llega, de manera que

$$F_{abs} = \alpha F \quad (141)$$

El coeficiente  $\alpha$  se denomina *absortividad* y cumple  $0 \leq \alpha \leq 1$ . Además, para cualquier cuerpo se cumple que  $\alpha = \varepsilon$ . Es decir, si un cuerpo es bueno para emitir radiación, en la misma medida es bueno para absorberla. Entonces, para un cuerpo negro,  $\varepsilon = \alpha = 1$ . Cuando una superficie recibe radiación, hay tres posibilidades: la radiación es absorbida, es reflejada, o es transmitida. Entonces,

$$\alpha + r + t = 1, \quad (142)$$

donde la reflectividad  $r$  y la transmitividad  $t$  son coeficientes análogos a la absortividad que expresan la fracción de energía reflejada y transmitida, respectivamente.

### 3.3.1. Temperatura de la Tierra

Es posible estimar, a partir de la temperatura de la superficie del sol y de otras consideraciones, cuál debería ser la temperatura de nuestro planeta en el marco del mecanismo de radiación por el cual el sol es capaz de calentar a distancia. Para este fin, lo primero que hay que calcular es cuánta energía llega a la Tierra, o dicho con mayor precisión, cuál es el flujo de energía por unidad de tiempo y por unidad de área que llega a la órbita terrestre.

Si consideramos que el sol es un cuerpo negro, la energía que emite por unidad de tiempo y de área  $\dot{q}$  debe cumplir la ec. (139); además, la cantidad de energía por unidad de tiempo emitida es  $\dot{Q} = S\dot{q}$ . Entonces,

$$\dot{Q} = S\sigma T_{sol}^4 = 4\pi R_{sol}^2 \sigma T_{sol}^4, \quad (143)$$

donde  $S$  es la superficie del sol,  $T_{sol}$ , su temperatura y  $R_{sol}$ , su radio. Esta energía es emitida radialmente en todas las direcciones, de manera que toda ella va atravesando sucesivas esferas hasta llegar a la órbita de la Tierra. En ese punto, el flujo  $F$  de energía por unidad de tiempo y de área debe cumplir

$$F = \frac{\dot{Q}}{S_{orb}} = \frac{4\pi R_{sol}^2 \sigma T_{sol}^4}{4\pi R_{orb}^2}, \quad (144)$$

siendo  $R_{orb}$  el radio medio de la órbita terrestre. Si usamos que  $T_{sol} = 5800$  K,  $R_{sol} = 7 \times 10^5$  km y  $R_{orb} = 1,5 \times 10^8$  km, se obtiene  $F = 1397$  W/m<sup>2</sup>. Para ver cuánta de esta energía *pesca* la Tierra, vamos a considerar que la radiación incide como rayos paralelos, como muestra la fig. 24; lo cual es una muy buena aproximación, dadas las distancias involucradas en el problema.

La energía que llega es la que entra por el cilindro dibujado de radio  $R_T$ ; entonces, para la energía que ingresa por unidad de tiempo  $\dot{Q}_{in}$  podemos escribir

$$\dot{Q}_{in} = \pi R_T^2 F \quad (145)$$

Considerando que la energía que llega del sol se distribuye instantáneamente por toda la superficie del planeta y que el sistema está en estado estacionario, es decir, no se está incrementando la temperatura

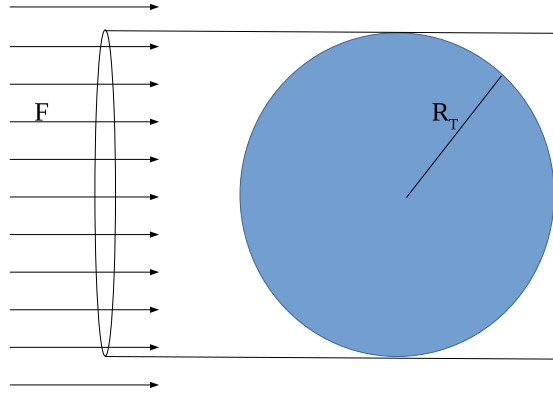


Figura 24: Llegada de la radiación solar a la Tierra.

de la Tierra, sino que está en equilibrio con la radiación que llega del sol, debe cumplirse que la energía que entra es igual a la que sale. Es decir,

$$\dot{Q}_{in} = \dot{Q}_{out} \Rightarrow \pi R_T^2 F = S_T \sigma T^4 \quad (146)$$

En la última ecuación se ha asumido que la Tierra es un cuerpo negro, de área  $S = 4\pi R_T^2$  es decir, que  $\varepsilon = 1$ . De esta misma igualdad podemos despejar la temperatura  $T$  del planeta:

$$T^4 = \frac{F}{4\sigma} \quad (147)$$

El resultado que se obtiene con los valores utilizados es  $T = 280 \text{ K} = 7 \text{ }^\circ\text{C}$ , que si bien no coincide con el valor medio de  $14 \text{ }^\circ\text{C}$  establecido, se le parece bastante, dadas las importantes aproximaciones realizadas. Sin embargo, hay otro efecto importante que no se está considerando: la radiación emitida por la Tierra es parcialmente reflejada hacia abajo por la atmósfera —efecto invernadero—.

### 3.3.2. Radiación y enfriamiento

En la subsección §3.2.2 habíamos visto que un cuerpo rodeado por un fluido a menor temperatura se enfría según la ley

$$\dot{Q} = -hS(T - T_a)$$

En realidad hay que sumar un término por radiación, de manera que debe escribirse

$$\dot{Q} = -hS(T - T_a) - \dot{Q}_r = -hS(T - T_a) - S\varepsilon\sigma T^4, \quad (148)$$

donde los signos  $-$  se deben a la convención por la cual se considera como positivo el calor absorbido por el sistema.

#### Ejemplo

Consideremos un techo expuesto al sol del mediodía. Pensemos que  $\varepsilon = \alpha = 0,5$ , que el coeficiente de enfriamiento es  $h=25 \text{ W/m}^2$ , que la temperatura ambiente es de  $20^\circ\text{C}$  y que el flujo de energía por unidad de área y tiempo proveniente del sol es  $F = 1397 \text{ W/m}^2$ , como vimos más arriba. Queremos averiguar si el techo se enfría o se calienta, y hasta qué temperatura. Para ello supondremos que inicialmente está a la temperatura ambiente. En ese caso, en el instante inicial, se anula el término correspondiente a enfriamiento de la ec. (148) y nos queda

$$\dot{Q} = \alpha S F - 2S\varepsilon\sigma T_a^4, \quad (149)$$

donde  $S$  es el área del techo expuesta al sol y  $2S$  es el área a través emite radiación (hacia arriba y hacia adentro de la casa). Dividiendo por  $S$ ,

$$\dot{q} = \varepsilon F - 2\varepsilon\sigma T_a^4 \quad (150)$$

Reemplazando, se obtiene  $\dot{q} = +282 \text{ W/m}^2$ , es decir, el techo se calienta. Esto va a ocurrir hasta que, para alguna temperatura final  $T_f$  del techo, se alcance el estado estacionario, en el cual el flujo neto de calor es nulo. En esa situación no se anula el término de enfriamiento y entonces, para el estado estacionario, podemos reescribir la ec. (149) de la siguiente manera:

$$0 = \varepsilon S F - 2hS(T_f - T_a) - 2S \varepsilon \sigma T_f^4 \quad (151)$$

El primer término corresponde al flujo incidente del sol, el segundo es el término de enfriamiento y el tercero se debe a la pérdida por radiación. Para resolver la ec. (151) y despejar el valor de  $T_f$  es necesario realizar un procedimiento iterativo; por ejemplo se puede reescribir la ecuación en la forma

$$T_f = T_a + \frac{\varepsilon F - 2\varepsilon \sigma T_f^4}{2h} \quad (152)$$

Si evaluamos el segundo término del miembro derecho de la ec. (152) usando un valor inicial aproximado para  $T_f$ , por ejemplo,  $T_f = T_a$ , podemos obtener un valor mejorado para  $T_f$ , que a su vez se reemplaza en el segundo término. Repitiendo este procedimiento varias veces se obtiene  $T_f = 298 \text{ K} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## Capítulo 4. Teoría cinética de los gases

### 4.1. Marco histórico

Hasta el siglo XVIII, existía un consenso general entre los científicos acerca de la naturaleza del calor, el cual era considerado como un fluido sin masa, al que se denominaba *calórico*. Este fluido tenía la posibilidad de moverse en el interior de la materia más o menos fácilmente según el cuerpo de que se tratara, lo que se explicaba mediante una diferente habilidad o conductividad de la sustancia que componía el cuerpo en cuestión. Según esta concepción, la conducción del calor sería un fenómeno análogo a la difusión de los fluidos, lo cual parecía apoyarse en la analogía que se observó entre las ecuaciones que rigen ambos fenómenos.

Se observaba que para lograr los cambios de estado de la materia —por ejemplo, la fusión del hielo—, es necesario aportar calor sin que se registre ningún aumento de temperatura. Para explicar los diversos fenómenos relacionados con el calor se supuso que el *calórico* podía estar contenido en la materia en dos formas: una parte en el interior de las moléculas o adherido a ellas, que no podría detectarse por medio del termómetro se denominó calor latente; el resto, contenido en los espacios intermoleculares, que podría pasar de un cuerpo a otro (a un termómetro, por ejemplo), se llamó calor sensible.

El *calórico* debía ser además indestructible, para así explicar la ley de conservación del calor, que es el fundamento de la calorimetría. Es decir, el fluido calorífico podía pasar de un cuerpo a otro o de latente a sensible, pero no crearse ni desaparecer. Este modelo fue cuestionado, ya que no podía explicar como se genera calor cuando impactan dos cuerpos a igual temperatura. La teoría se vino abajo con el experimento de Davy, quien tomó dos trozos de hielo y produjo su fusión mediante su mutuo frotamiento en el interior de una campana aislada térmicamente del exterior. En este caso, el cuerpo obtenido (agua) contiene mayor cantidad de calor latente, y el calor sensible (temperatura) continúa constante. Entonces, se había producido calor durante la experiencia, lo que contradecía la hipótesis fundamental de la teoría.

El experimento de Davy mostró de manera concluyente que la energía mecánica o de movimiento puede producir calor; por otra parte, el calor da origen al movimiento en una máquina de vapor. Entonces, se planteó la hipótesis de que el calor es una forma especial de movimiento; y como no es posible percibir este movimiento, hay que suponer que se produce en el interior de la materia, es decir, en las partículas o moléculas que la constituyen.

Por otro lado, sabemos que la energía mecánica puede manifestarse en dos formas: potencial y cinética, y cada una de estas formas puede transformarse en la otra. En este modelo mecánico, actualmente aceptado, el calor sensible se identificó con la energía cinética molecular y el calor latente, con

la energía potencial, la cual no podrá ser registrada por un termómetro mientras no se transforme en energía cinética. En el caso de la fusión del hielo se produce una transformación de la energía cinética propia de los movimientos moleculares de la fuente calorífica, en energía potencial, como calor latente de solidificación, y así la temperatura del sistema hielo-agua puede mantenerse constante.

## 4.2. Los gases ideales como conjuntos de partículas

En consonancia con la teoría mecánica del calor, un gas ideal puede ser pensado como un conjunto de partículas —las moléculas del gas— que no se ejercen fuerzas mutuas, salvo cuando chocan entre sí. Otra consideración de interés es que las moléculas son muy pequeñas en comparación con las distancias que las separan, de manera que podemos asumir que el volumen ocupado por las moléculas es nulo; esta suposición equivale a la condición de *enrarecidos*, o de baja densidad, que se atribuye a los gases ideales. Cuando un gas ideal está encerrado en un recipiente, entonces, tenemos una gran cantidad de moléculas moviéndose a distintas velocidades, en todas las direcciones y chocando con las paredes. Se considera que los choques de las moléculas entre sí y contra las paredes se producen de manera elástica, es decir, conservándose la energía de las partículas interactuantes.

Por último, se asume que todas las direcciones de viaje de las moléculas y todas sus posiciones son igualmente probables, es decir, la densidad de partículas de gas es uniforme en todo el recipiente.

En resumen, las hipótesis que debe cumplir un gas ideal son las siguientes:

- Está compuesto por partículas (masas puntuales).
- Las partículas de un gas ideal no se ejercen fuerzas mutuas, salvo durante los choques entre ellas (interacción instantánea).
- Los choques entre partículas y contra las paredes del recipiente son elásticos.
- Todas las direcciones de viaje de las partículas son igualmente probables.
- Todas las posiciones de las partículas son igualmente probables.

Con estas hipótesis mostraremos, a continuación, que la relación de la presión del gas con otras variables es compatible con la ecuación de estado de los gases ideales.

### 4.2.1. Cálculo de la presión

Sea un recipiente de volumen  $V$  que contiene un gas ideal, es decir, un conjunto de partículas no interactuantes que satisface las condiciones enunciadas. La presión  $P$  que este gas ejerce sobre las paredes del recipiente estará dada por la fuerza con la que las moléculas impactan sobre ellas. Consideremos una sección de área  $S$  de una de las paredes y estudiemos la fuerza  $F$  ejercida por las partículas que chocan contra ella. Sabemos que será  $P = F/S$ . Si una partícula que choca frontalmente no puede variar su energía (choques elásticos), eso significa que no puede cambiar el módulo de su velocidad; solo puede (y debe) cambiar su signo. De manera más general, para una molécula de masa  $m_1$  que incide contra la pared con velocidad  $\vec{v}_1 = v_{1x}\hat{i} + v_{1y}\hat{j} + v_{1z}\hat{k}$ , rebota con velocidad  $\vec{v}'_1 = -v_{1x}\hat{i} + v_{1y}\hat{j} + v_{1z}\hat{k}$ , como puede apreciarse en la fig. 25.

Pensemos que cada partícula que choca contra la superficie ejerce una fuerza  $f$  durante un cierto tiempo  $\delta t$ , de manera que

$$f\delta t = -\Delta p_x = -m_1(-v_{1x} - v_{1x}) = 2m_1v_{1x} , \quad (153)$$

donde  $\Delta p$  es la variación de impulso de la molécula. Consideremos que durante un intervalo  $\Delta t$  chocan  $\Delta N_1$  moléculas, incidiendo con velocidad  $\vec{v}_1$ . La fuerza ejercida por todas ellas será

$$F_1 = -\frac{\Delta p_x \Delta N_1}{\Delta t} = \frac{2m_1v_{1x}}{\Delta t} \Delta N_1 \quad (154)$$

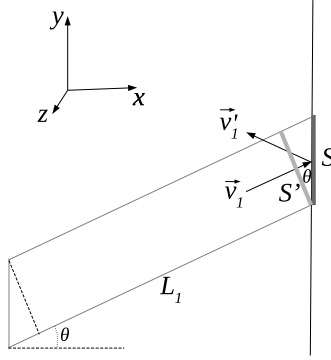


Figura 25: Molécula de gas que choca elásticamente contra la pared del recipiente.

Calculemos el volumen  $\Delta V$  del tubo dibujado en la fig. 25 que incluye todas esas moléculas:

$$\Delta V = L_1 S' = L_1 S \cos \theta = v_1 \Delta t S \cos \theta = v_{1x} \Delta t S, \quad (155)$$

ya que las que estén más lejos no llegarán a chocar en  $\Delta t$ . La no existencia de direcciones ni regiones privilegiadas lleva a concluir que las moléculas que tienen velocidad  $\vec{v}_1$  están distribuidas uniformemente por todo el recipiente de volumen  $V$ , es decir, su densidad  $N_1/V$  es uniforme, de manera que

$$\frac{N_1}{V} = \frac{\Delta N_1}{\Delta V}, \quad (156)$$

donde  $N_1$  son todas las moléculas de tipo 1 contenidas en el recipiente y  $\Delta N_1$  son solo las que están dentro del tubo dibujado. De las ecs. (155) y (156) se obtiene

$$\Delta N_1 = \frac{N_1}{V} \Delta V = \frac{N_1}{V} v_{1x} \Delta t S \quad (157)$$

Reemplazando en la ec. (154),

$$F_1 = \frac{2m_1 v_{1x}}{\Delta t} \frac{N_1}{V} v_{1x} \Delta t S = 2m_1 v_{1x}^2 \frac{N_1}{V} S \quad (158)$$

De la misma manera, podemos pensar que hay  $N_2$  moléculas de masa  $m_2$  viajando con velocidad  $\vec{v}_2$ , y así sucesivamente. La fuerza total ejercida sobre  $S$  será

$$F = \sum_i F_i = 2 \sum_i m_i v_{ix}^2 \frac{N_i}{V} S \quad (159)$$

La sumatoria debe extenderse a todas las moléculas que tengan  $v_{ix} > 0$ , que son las únicas que realmente chocan; es decir, si la suma se extiende a todas las moléculas, hay que considerar la mitad de la suma anterior, o sea

$$P = \sum_i m_i v_{ix}^2 \frac{N_i}{V}, \quad (160)$$

donde ahora la suma cubre todas las moléculas. Para cada una de ellas se cumple

$$v_i^2 = v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2 \quad (161)$$

Entonces,

$$\sum_i m_i v_i^2 \frac{N_i}{V} = \sum_i m_i v_{ix}^2 \frac{N_i}{V} + \sum_i m_i v_{iy}^2 \frac{N_i}{V} + \sum_i m_i v_{iz}^2 \frac{N_i}{V}, \quad (162)$$

pero como no hay dirección de privilegio, las últimas tres sumas son iguales, de manera que

$$\sum_i m_i v_i^2 \frac{N_i}{V} = 3 \sum_i m_i v_{ix}^2 \frac{N_i}{V}, \quad (163)$$

o bien,

$$\sum_i m_i v_{ix}^2 \frac{N_i}{V} = \frac{1}{3} \sum_i m_i v_i^2 \frac{N_i}{V} \quad (164)$$

Reemplazando en la ec. (160),

$$P = \frac{1}{3} \sum_i m_i v_i^2 \frac{N_i}{V} \quad (165)$$

Esta fórmula para la presión vale para gases puros y también para mezclas de gases. Si consideramos que el gas es puro, la ec. (165) queda

$$P = \frac{1}{3} \frac{m}{V} \sum_i v_i^2 N_i \quad (166)$$

Definimos ahora la velocidad cuadrática media  $\overline{v^2}$  como el promedio de las velocidades al cuadrado:

$$\overline{v^2} = \frac{\sum_i v_i^2 N_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i v_i^2 N_i}{N} \quad (167)$$

Sustituyendo en la ec. (166),

$$P = \frac{1}{3} \frac{mN}{V} \overline{v^2} \quad (168)$$

Es decir,

$$P = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2}, \quad (169)$$

donde  $\rho$  es la densidad del gas.

#### Relación de $P$ con $T$

Podemos retomar la ec. (168) y escribirla de otra forma

$$PV = \frac{1}{3} mN \overline{v^2} = \frac{2}{3} N \frac{1}{2} m \overline{v^2} \quad (170)$$

Es decir,

$$PV = \frac{2}{3} N E_c, \quad (171)$$

donde  $E_c$  es la energía cinética media de las moléculas. Por otro lado, sabemos que un gas ideal debe cumplir la ecuación de estado correspondiente

$$PV = nRT \quad (172)$$

Comparando las ecs. (171) y (172) vemos que la suposición de la teoría mecánica del calor que asocia la temperatura (calor sensible para la teoría del fluido calórico) con la energía cinética media de las moléculas es correcta.

#### Constante de Boltzmann

Es posible escribir la ecuación de estado de los gases ideales en términos del número de moléculas  $N$  (más en sintonía con la descripción mecánica que acabamos de hacer), en lugar de utilizar el número de moles  $n$ . En ese caso, la ecuación de estado (172) se expresa en la forma

$$PV = NkT, \quad (173)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann. Comparando con la ec. (171), para la energía cinética se obtiene

$$E_c = \frac{3}{2} kT \quad (174)$$

El valor de la constante de Boltzmann se obtiene a partir de las ecs. (172) y (173):

$$nR = Nk \Rightarrow k = \frac{n}{N} R = \frac{R}{N_A} = 1,38 \times 10^{-16} \text{ erg/K} \quad (175)$$

### 4.2.2. Número de choques por unidad de tiempo y de área

Consideremos un gas con una distribución de moléculas tal que hay  $n_1$  moléculas por unidad de volumen viajando con velocidades de módulo  $v_1$ ,  $n_2$  moléculas por unidad de volumen viajando con velocidades de módulo  $v_2$ , etc. Vamos a suponer conocida la velocidad media  $\bar{v}$  de esta distribución. Resulta de utilidad determinar cuál es el número de choques  $\mathcal{N}_{ch}$  de las moléculas contra una superficie de área unitaria por unidad de tiempo. Para resolver este problema vamos a considerar primero solamente las moléculas que se mueven con velocidad de módulo  $v_1$ . Trataremos de responder dos preguntas:

- ¿Cuál es la fracción  $dN_1(\theta, \phi)$  de moléculas que viajan con  $v_1$  en direcciones tales que sus coordenadas angulares  $\theta$  y  $\phi$  están comprendidas entre  $\theta$  y  $\theta + d\theta$  y entre  $\phi$  y  $\phi + d\phi$ , respectivamente?
- ¿Cuál es la fracción  $dN_{ch}^1$  de estas moléculas que chocan con el área  $dS$  en un tiempo  $dt$ ?

Si multiplicamos estas dos cantidades e integramos para todos los ángulos  $\theta$  y  $\phi$  y sumamos para todas las celeridades  $v_i$ , obtendremos el número total de choques que en  $dt$  se producen contra  $dS$ .

Para responder la primera de las preguntas es conveniente pensar a todos los vectores velocidad con celeridad o módulo  $v_1$  en un sistema de coordenadas esféricas, como se muestra en la fig. 26.

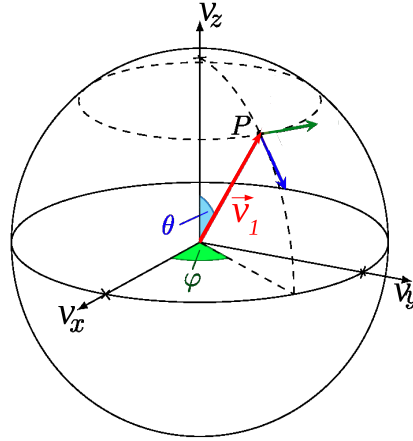


Figura 26: Vector velocidad  $\vec{v}_1$  en un sistema de coordenadas esféricas.

Si el módulo de la velocidad es  $v_1$ , el vector velocidad puede representarse por un punto  $P$ , cuya distancia al origen de coordenadas (en el espacio de las velocidades) debe ser  $v_1$ ; es decir, se trata de vectores cuyos extremos yacen sobre la superficie de una esfera de radio  $v_1$ . La fracción de moléculas  $dN_1(\theta, \phi)$  buscada es igual al cociente entre el área  $dA$  determinada por los ángulos  $d\theta$  y  $d\phi$  —ver fig. 27— y el área total de la esfera  $4\pi v_1^2$ , es decir,

$$dN_1(\theta, \phi) = \frac{v_1^2 \sin\theta d\theta d\phi}{4\pi v_1^2} = \frac{\sin\theta d\theta d\phi}{4\pi} \quad (176)$$

Para responder la segunda pregunta vamos a volver al espacio habitual de las coordenadas. Las moléculas dirigidas según ángulos  $\theta$  y  $\phi$  que van a chocar con  $dS$  en el tiempo  $dt$  son aquellas contenidas en el tubo que muestra la fig. 28. El volumen de dicho tubo será igual al producto del área transversal a la dirección de viaje  $dS \cos\theta$  por la longitud  $v_1 dt$  (despreciando una pequeña porción en la parte inferior del dibujo).

La hipótesis de distribución uniforme de moléculas en el recipiente nos lleva a concluir que el número de moléculas que están contenidas en ese tubo —y que, por tanto, van a chocar en  $dt$ — está dada por el producto de la densidad de moléculas  $n_1$  y el volumen del tubo:

$$dN_{ch}^1 = n_1 dS \cos\theta v_1 dt \quad (177)$$

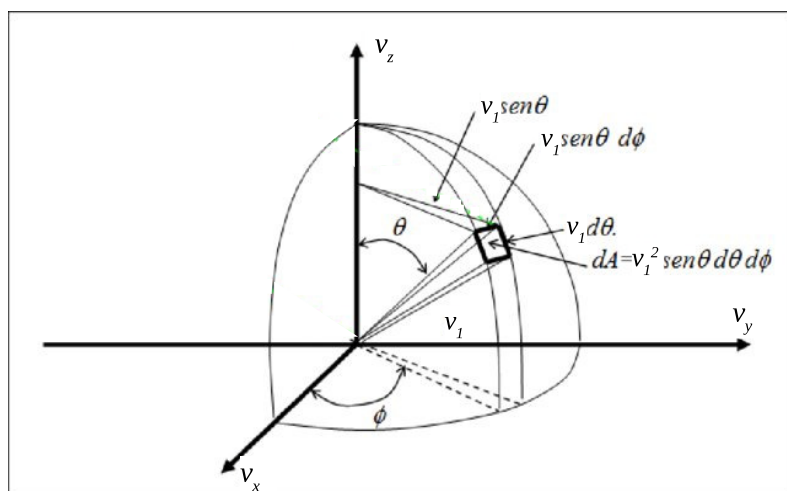


Figura 27: Diferencial de área  $dS$  en coordenadas esféricas.

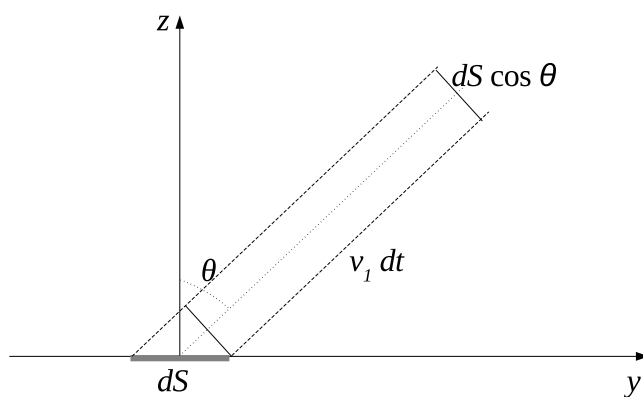


Figura 28: Moléculas que chocan con  $dA$  en  $dt$ .

Multiplicando las ecs. (176) y (177), integrando para todos los ángulos y sumando para todas las celeridades  $v_i$ , obtenemos

$$N_{ch} = \sum_i \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} d\theta n_i dS \cos \theta v_i dt \frac{\sin \theta}{4\pi} \quad (178)$$

Después de integrar sobre  $\phi$ , la ecuación precedente resulta

$$N_{ch} = \sum_i \frac{n_i v_i dt dS}{2} \int_0^{\pi/2} d\theta \cos \theta \sin \theta = \sum_i \frac{n_i v_i dt dS}{2} \int_0^1 ds \sin \theta \quad (179)$$

La última integral es igual a 1/2, con lo cual,

$$N_{ch} = \sum_i \frac{n_i v_i dt dS}{4} = \frac{dt dS}{4} \sum_i n_i v_i \quad (180)$$

Por otro lado, podemos escribir

$$\bar{v} = \frac{\sum_i N_i v_i}{N} \quad (181)$$

y

$$n_i = \frac{N_i}{V} \Rightarrow N_i = V n_i \quad (182)$$

Uniendo las ecs. (181) y (182),

$$\bar{v} = \frac{V}{N} \sum_i n_i v_i \quad (183)$$

Sustituyendo en la ec. (180),

$$N_{ch} = \frac{dt dS}{4} \frac{N}{V} \bar{v} \quad (184)$$

Entonces, el número de choques por unidad de área y unidad de tiempo es

$$\mathcal{N}_{ch} = \frac{n \bar{v}}{4}, \quad (185)$$

donde  $n$  es el número de moléculas por unidad de volumen.

### 4.2.3. Número de moléculas que escapan por un orificio

A partir del resultado alcanzado en §4.2.2 es posible estudiar el interesante problema de un contenedor de gas con un orificio pequeño. Debido al movimiento de las moléculas, mientras haya suficientes partículas en el recipiente, algunas de ellas se dirigirán al orificio, y así escaparán al exterior. Si llamamos  $N(t)$  al número de moléculas que se encuentran en el recipiente en el instante  $t$ , podemos pensar que su variación temporal será igual al producto del número de choques por unidad de área y tiempo  $\mathcal{N}_{ch}$  por el área  $A$  del orificio:

$$\frac{dN}{dt} = -\mathcal{N}_{ch} A \quad (186)$$

Está claro que las moléculas que pasen por el orificio no volverán a entrar al recipiente; por este motivo, su variación es negativa, motivo por el cual es necesario introducir el signo  $-$  en la ec. (186). Reemplazando el valor de  $\mathcal{N}_{ch}$  dado en la ec. (185) se obtiene

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N \bar{v}}{4V} A \quad (187)$$

Si asumimos que la velocidad media de las moléculas no cambia con el tiempo, es inmediato ver que la variable  $N$  que satisface la ecuación diferencial (187) depende exponencialmente del tiempo:

$$N(t) = C \exp\left(-\frac{A \bar{v}}{4V} t\right), \quad (188)$$

donde la constante  $C$  debe satisfacer las condiciones de contorno. Por ejemplo, si  $N(0) = N_0$ , vemos que tiene que ser  $C = N_0$ , con lo cual

$$N(t) = N_0 \exp\left(-\frac{A \bar{v}}{4V} t\right) \quad (189)$$

En el caso de un gas ideal, el sistema debe cumplir la ecuación de estado, que en términos del número de moléculas se expresa según se vio en la ec. (173), de donde puede obtenerse para el número de moléculas que

$$N = \frac{V}{kT} P \quad (190)$$

Si tanto la temperatura como el volumen se mantienen constantes, queda claro que la presión es proporcional al número de moléculas; entonces la ec. (189) conduce a

$$P(t) = P_0 \exp\left(-\frac{A \bar{v}}{4V} t\right), \quad (191)$$

con  $P_0 = N_0 kT/V$ .

### 4.3. Función distribución de Maxwell-Boltzmann

Comparando la ecs. (170) y (172), podemos concluir que es posible determinar la velocidad cuadrática media  $\bar{v}^2$  de un gas a partir de la medición de su temperatura. Por otro lado, la ec. (191) nos dice que si medimos la presión en función del tiempo (por ejemplo, para dos instantes diferentes) en un gas contenido en un recipiente «pinchado» podemos averiguar la velocidad media  $\bar{v}$ , al menos en ese caso particular. Sin embargo, esto no es suficiente para conocer cómo son todas las velocidades. Para determinar la distribución de velocidades debemos pensar en un experimento diseñado específicamente con ese propósito.

#### 4.3.1. Medición de la distribución de velocidades

Consideremos el dispositivo experimental de la fig. 29.

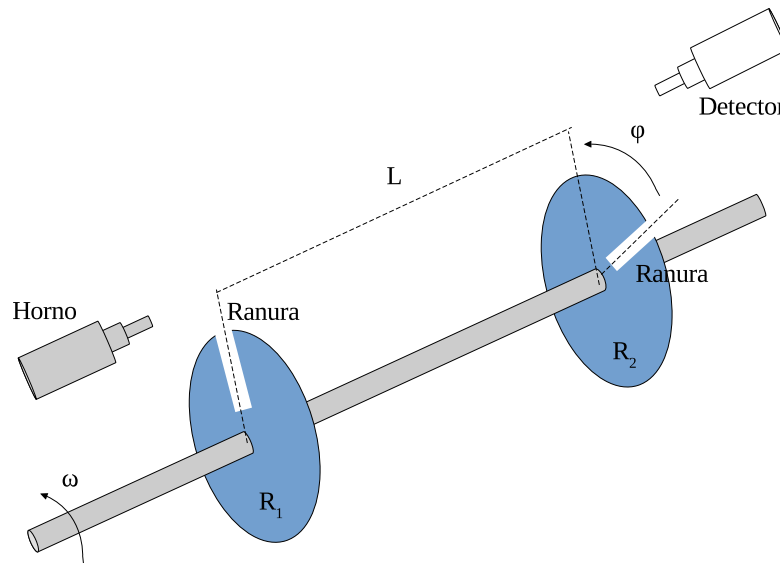


Figura 29: Medición de las velocidades moleculares de un gas.

Se vaporiza una sustancia en un horno y se deja salir el gas a través de un orificio practicado en una de las paredes del horno, hacia una región mantenida en vacío. El haz de moléculas pasa por una rendija practicada en una rueda giratoria  $R_1$ . Sobre el mismo eje que  $R_1$  está montada otra rueda  $R_2$  en la que hay también una rendija, desplazada un ángulo  $\phi$  respecto a la rendija de la rueda  $R_1$ . El haz pasará por ambas rendijas solo si el tiempo  $t$  que tardan las moléculas en recorrer la distancia  $L$  comprendida entre las dos ruedas coincide con el que tarda el eje —y con ello la rueda  $R_2$ — en girar un ángulo  $\phi$ ; es decir, el tiempo  $t$  debe cumplir, simultáneamente

$$t = \frac{L}{v} \quad \text{y} \quad t = \frac{\phi}{\omega}, \quad (192)$$

donde  $\omega$  es la velocidad angular del eje. Entonces, la velocidad de las moléculas que pasan a través de las dos ruedas será de módulo

$$v = \frac{\omega L}{\phi} \quad (193)$$

Variando  $\omega$ , es posible seleccionar moléculas de diferentes velocidades. De esta manera, con el detector de partículas  $D$ , situado detrás de la rueda  $R_2$  se puede contar el número de partículas  $\Delta N_1$  que llegan con velocidad de módulo  $v_1$ , el número de partículas  $\Delta N_2$  que llegan con velocidad de módulo  $v_2$ , etc. Hablando con más precisión, debido al grosor de ambas rendijas, el sistema selector de velocidades no

selecciona una única velocidad, sino un intervalo pequeño  $\Delta v$  de velocidades alrededor de cada valor  $v_i$ . Entonces, puede establecerse que

entre  $v_1$  y  $v_1 + \Delta v_1$  hay  $\Delta N_1$  moléculas  
entre  $v_2$  y  $v_2 + \Delta v_2$  hay  $\Delta N_2$  moléculas  
.....  
entre  $v_i$  y  $v_i + \Delta v_i$  hay  $\Delta N_i$  moléculas

Podemos pensar que hay numerosas cajas, cada una de las cuales corresponde a un intervalo de velocidades. Si se coloca en cada una de estas cajas las moléculas que tienen la velocidad correspondiente, se obtiene un histograma como el de la fig. 30.

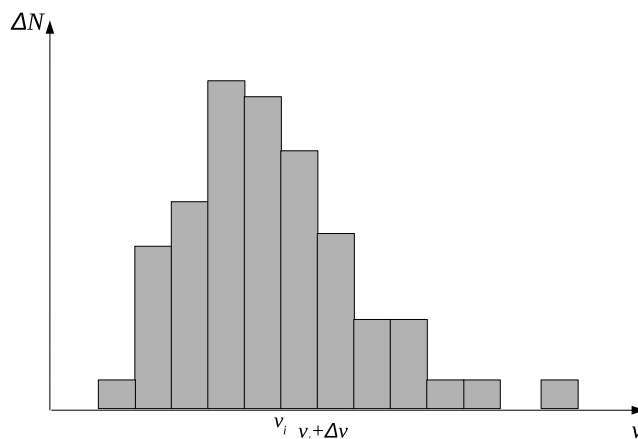


Figura 30: Histograma de las velocidades de las moléculas de un gas.

Si  $N$  es el número total de moléculas del gas, debe cumplirse que

$$N = \Delta N_1 + \Delta N_2 + \dots = \sum_i \Delta N_i \quad (194)$$

Para calcular el promedio de velocidades —nos referimos a su módulo, o celeridad—, hay que considerar todas las velocidades existentes. Por ejemplo, si hubiera cinco moléculas con velocidades diferentes, habría que sumar esos cinco valores y dividir por cinco. Como se repiten muchos valores, es decir, hay muchas moléculas que tienen la misma velocidad, es conveniente agrupar las moléculas que tienen la misma velocidad, utilizando la distribución de la fig. 30. Entonces,

$$\bar{v} = \frac{\Delta N_1 v_1 + \Delta N_2 v_2}{N_1 + N_2 + \dots} = \frac{\sum_i \Delta N_i v_i}{\sum_i N_i} \quad (195)$$

En general, para obtener el valor medio de cualquier función  $y$  de la velocidad, tal como la velocidad cuadrática media, que es el promedio de  $v^2$ , hay que proceder de manera análoga:

$$\overline{y(v)} = \frac{\Delta N_1 y(v_1) + \Delta N_2 y(v_2)}{N_1 + N_2 + \dots} = \frac{\sum_i \Delta N_i y(v_i)}{\sum_i N_i} \quad (196)$$

A partir de la fig. 30 podemos decir que el número de moléculas por intervalo de velocidad  $\Delta v$  está dado por el cociente  $\Delta N_i / \Delta v$ . En principio, a medida que perfeccionemos nuestro método de medición, podremos clasificar las moléculas con mayor precisión, o sea, con «cajitas»  $\Delta v$  más chicas. Obviamente, a medida que disminuamos  $\Delta v$ , también disminuirá el número de moléculas  $\Delta N$  con velocidades entre  $v$  y  $v + \Delta v$ , de manera que, a partir de un valor razonablemente pequeño, los escalones del histograma se irán suavizando y el cociente  $\Delta N_i / \Delta v$  irá tendiendo a un valor constante, aunque diferente para

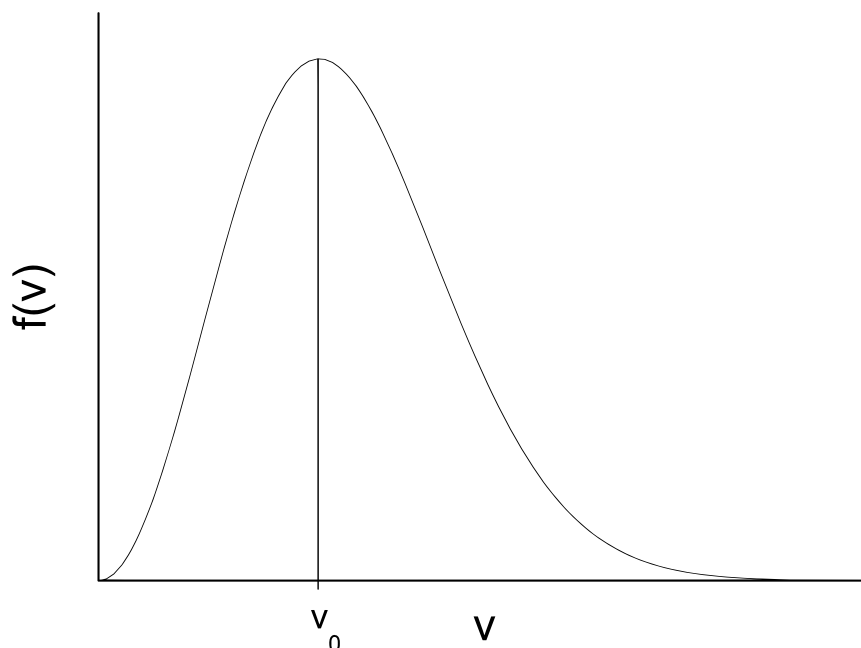


Figura 31: Función distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann.

cada valor de  $v$ . En el límite para  $\Delta v \rightarrow 0$ , podemos definir una función  $g(v) = \frac{dN}{dv}$ . Si la integramos para todas las velocidades obtendremos todas las partículas, ya que no dejamos ninguna afuera:

$$\int_0^{\infty} g(v)dv = \int_0^{\infty} \frac{dN}{dv}dv = N \quad (197)$$

Se define la función distribución de velocidades  $f(v)$  como la fracción de las partículas con velocidades entre  $v$  y  $v + dv$ , dividida por el intervalo de velocidades  $dv$ , es decir,

$$f(v) = \frac{g(v)}{N} = \frac{1}{N} \frac{dN}{dv} \quad (198)$$

La función así definida debe satisfacer la condición de normalización:

$$\int_0^{\infty} f(v)dv = \frac{\int_0^{\infty} g(v)dv}{N} = \frac{N}{N} = 1 \quad (199)$$

#### 4.3.2. La distribución de Maxwell-Boltzmann

A partir de conceptos de la mecánica estadística, y basados en las hipótesis que satisface un gas ideal —partículas de volumen despreciable y no interactuantes salvo mediante choques elásticos entre sí y contra las paredes— los físicos del siglo XIX James Clerk Maxwell (escocés) y Ludwig Boltzmann (austriaco), llegaron a la expresión que debe tener la función distribución de velocidades de dichas moléculas:

$$f(v) = Bv^2 e^{-\frac{v^2}{v_0^2}}, \quad (200)$$

donde  $B$  y  $v_0$  son constantes cuyo significado iremos descubriendo. En primer lugar, conviene graficar la función  $f(v)$  dada en la ec. (200); para ello vamos a calcular su derivada:

$$f'(v) = B \left[ 2ve^{-v^2/v_0^2} - \frac{2v^3}{v_0^2} e^{-v^2/v_0^2} \right] = 2Bve^{-v^2/v_0^2} \left( 1 - \frac{v^2}{v_0^2} \right) \quad (201)$$

Podemos ver que los únicos puntos críticos corresponden a  $v = 0$  y  $v = v_0$ . Además,  $f(0) = 0$  y  $f(v) \rightarrow 0$  cuando  $v \rightarrow \infty$ . Entonces, el gráfico debe ser como el que se muestra en la fig. 31.

La forma de esta distribución puede corroborarse mediante experimentos como el de haces moleculares explicado en §4.3.1. Como puede verse, hay muy pocas moléculas con velocidades próximas a

0 y también hay pocas para grandes velocidades, agrupadas mayormente en torno a  $v_0$ . De hecho,  $v_0$  es la velocidad más probable, es decir, la velocidad que tiene la mayor cantidad de partículas.

### 4.3.3. Algunos pases matemáticos

Para calcular la velocidad media y la velocidad cuadrática media hay que resolver sumas como la que figura en el numerador de la ec. (196), devenidas en integrales. Para poder hacerlo vamos a necesitar resolver la siguiente integral:

$$\mathcal{I} = \int_0^{\infty} e^{-u^2} du \quad (202)$$

Como el integrando es una función par, podemos escribir

$$2\mathcal{I} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} du, \quad (203)$$

o bien,

$$(2\mathcal{I})^2 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} du \int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} du \quad (204)$$

Nada nos impide cambiar los nombres de las variables de integración y escribir

$$(2\mathcal{I})^2 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} e^{-y^2} dx dy \quad (205)$$

Entonces,

$$(2\mathcal{I})^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy \quad (206)$$

Si asociamos las variables  $x$  e  $y$  con coordenadas cartesianas en el plano, vemos que la integral doble barre todo el plano. Uno puede entonces pensar a esa integral doble en coordenadas polares y expresarla de la siguiente manera:

$$(2\mathcal{I})^2 = \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-r^2} r d\phi dr \quad (207)$$

Entonces,

$$(2\mathcal{I})^2 = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\infty} e^{-r^2} r dr = 2\pi \left. \frac{e^{-r^2}}{-2} \right|_0^{\infty} = \pi, \quad (208)$$

con lo cual,

$$\mathcal{I} = \int_0^{\infty} e^{-u^2} du = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (209)$$

Conociendo el resultado de la integral  $\mathcal{I}$  resulta sencillo determinar otras integrales afines:

$$\mathcal{F} = \int_0^{\infty} e^{-\alpha v^2} dv = \int_0^{\infty} e^{-u^2} \frac{du}{\sqrt{\alpha}} = \frac{\mathcal{I}}{\sqrt{\alpha}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad (210)$$

donde se ha hecho el cambio de variable  $u = \sqrt{\alpha}v$ .

Ahora vamos a utilizar un artilugio matemático que nos será de gran utilidad e interés para nuestro desarrollo. Derivemos  $\mathcal{F}$  respecto de  $\alpha$ :

$$\frac{d\mathcal{F}}{d\alpha} = \int_0^{\infty} \frac{de^{-\alpha v^2}}{d\alpha} dv = \int_0^{\infty} -v^2 e^{-\alpha v^2} dv; \quad (211)$$

pero por la ec. (210),

$$\frac{d\mathcal{F}}{d\alpha} = \frac{1}{2} \frac{d\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}}{d\alpha} = -\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} \quad (212)$$

Igualando las ecs. (211) y (212) se obtiene el resultado de otra integral de gran utilidad:

$$\int_0^{\infty} v^2 e^{-\alpha v^2} dv = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} \quad (213)$$

Para integrales similares, pero con el factor  $v^n$  para  $n > 2$ , se complica la resolución, de manera que utilizaremos una tabla de integrales que se transcribe a continuación.

$$\int_0^{\infty} v^n e^{-\alpha v^2} dv = \frac{[\Gamma(n+1)/2]}{2\alpha^{(n+1)/2}}, \quad (214)$$

donde la función  $\Gamma$  cumple las siguientes condiciones:

$$\Gamma(n+1) = n! ; \quad \Gamma(n+1/2) = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n-1)}{2^n} \sqrt{\pi} \quad (215)$$

#### 4.3.4. Velocidades más probable, media y cuadrática media

Volvamos a la función distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann. Hemos visto que la constante  $v_0$  tiene un significado muy claro, ya que representa el número de moléculas que tienen la velocidad «más popular», es decir, es el máximo de la distribución. Resulta, entonces, adecuado expresar la constante  $B$  presente en la función  $f(v)$  dada en la ec. (200) en términos de  $v_0$ . Para ello vamos a considerar la condición de normalización:

$$1 = B \int_0^{\infty} v^2 e^{-\frac{v^2}{v_0^2}} dv, \quad (216)$$

que, en virtud de la ec. (213), considerando  $\alpha = 1/v_0^2$ , resulta

$$1 = B \frac{v_0^3}{4} \sqrt{\pi}, \quad (217)$$

con lo cual,

$$B = \frac{4}{\sqrt{\pi} v_0^3}, \quad (218)$$

y la función distribución se escribe

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{v_0^3} e^{-\frac{v^2}{v_0^2}} \quad (219)$$

Veamos cómo resulta la velocidad media con esta distribución.

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = B \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{v^2}{v_0^2}} dv \quad (220)$$

Según la tabla de integrales dada en las ecs. (214) y (215),

$$\bar{v} = B \frac{\Gamma[(3+1)/2]}{2\alpha^{(3+1)/2}} = B \frac{\Gamma(2)}{2\alpha^2} = B \frac{v_0^4}{2} = \frac{4}{\sqrt{\pi} v_0^3} \frac{v_0^4}{2} \quad (221)$$

Entonces,

$$\bar{v} = \frac{2v_0}{\sqrt{\pi}} \simeq 1,13 v_0 \quad (222)$$

Análogamente,

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = B \int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{v^2}{v_0^2}} dv \quad (223)$$

Entonces,

$$\overline{v^2} = B \frac{\Gamma[(4+1)/2]}{2\alpha^{(4+1)/2}} = B \frac{\Gamma(2+1/2)}{2\alpha^{5/2}} = B \frac{3\sqrt{\pi}}{2^2 2\alpha^{5/2}} = \frac{4}{\sqrt{\pi} v_0^3} \frac{3\sqrt{\pi} v_0^5}{8} \quad (224)$$

Luego,

$$\overline{v^2} = \frac{3}{2}v_0^2 \quad \text{y} \quad \sqrt{\overline{v^2}} = 1,22 v_0 \quad (225)$$

Por otro lado, la ec. (174) nos dice que la energía cinética promedio de las moléculas de un gas ideal está relacionada con la temperatura del mismo, ya que  $E_c = 3/2 kT$ . Luego, uniendo este resultado con la ec. (225),

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{4}mv_0^2; \quad (226)$$

entonces,

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m} \quad (227)$$

y

$$v_0 = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (228)$$

lo cual indica que a medida que aumenta la temperatura de un gas, la distribución de las velocidades de sus moléculas se corre hacia valores mayores. Por último, las ecs. (222) y (228) nos dicen que

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (229)$$

#### 4.4. Calor específico de un gas ideal

Hemos visto que la energía cinética promedio de las moléculas de un gas ideal es  $3/2 kT$ . Si tenemos un gas ideal puro con  $N$  moléculas, su energía estará dada por  $3/2 NkT$ . Pensemos que se incrementa en  $\Delta T$  la temperatura de una masa  $M$  de algún gas ideal. La variación de energía cinética será

$$\Delta E_c = \frac{3}{2}Nk\Delta T, \quad (230)$$

con  $N = M/m$ , siendo  $m$  la masa de cada molécula. Por otra parte, Para lograr ese incremento de temperatura habrá que entregar una cantidad de calor

$$\Delta Q = Mc\Delta T \quad (231)$$

Si asumimos, de una buena vez, que no existe ningún fluido calórico, sino que el calor es una forma de energía, e igualamos las ecuaciones (230) y (231), el calor específico debería estar dado por

$$c = \frac{3}{2} \frac{N}{M} k = \frac{3}{2} \frac{n}{M} R = \frac{3}{2} \frac{R}{\mu}, \quad (232)$$

donde  $n$  es el número de moles y  $\mu$  es la masa de un mol, o masa molar, del gas. Definimos, entonces, el calor específico molar  $C^m$  de un gas como la capacidad calorífica de esa cantidad de materia; luego,

$$C^m = \frac{3}{2}R = 2,98 \text{ cal}/(\text{mol K}) \quad (233)$$

Si es cierto que el calor específico molar de un gas ideal no depende de qué tipo de gas se trate y vale lo que establece la ec. (233) habremos corroborado que el calor es una forma de energía, dada por la suma de las energías cinéticas de las moléculas del gas. Cuando los procesos ocurren a volumen constante, el nombre completo de la magnitud es calor específico molar a volumen constante y debería denotarse como  $C_V^m$ , pero por simplicidad lo designaremos como  $C_V$ . Veamos los resultados experimentales que muestra la tabla 8, correspondiente al calor específico molar de algunos gases a volumen constante.

Si miramos rápidamente los resultados, llegamos a la conclusión de que nuestra suposición es un absoluto fracaso. Sin embargo, al mirar detenidamente, observamos que algunos gases cumplen muy bien con la hipótesis: He, Ne, Ar, Kr, Xe y Hg satisfacen la ec. (233) en un muy buen grado de aproximación. Además, esos gases son todos monoatómicos, mientras que los otros no lo son. Es decir, la hipótesis funciona bien para gases monoatómicos y solo para ellos. Esto, en realidad es algo que debíamos esperar, pues en la ec. (171) se había asumido que la energía cinética media de una molécula es  $1/2 m\overline{v^2}$ , lo cual vale para masas puntuales y no para rígidos u otros cuerpos más complejos, como es el caso de las moléculas poliatómicas.

Tabla 8: Calor específico molar a volumen constante para algunos gases.

Sustancia	$C^m$ [cal/(mol K)]	Sustancia	$C^m$ [cal/(mol K)]
H <sub>2</sub>	4,8	Xe	3,0
He	3,02	Hg	3,0
N <sub>2</sub>	4,93	NO	4,97
O <sub>2</sub>	4,99	CO	5,017
Ne	3,1	CO <sub>2</sub>	6,86
Cl <sub>2</sub>	6,01	HCl	5,02
Ar	3,0	SO <sub>2</sub>	7,5
Kr	2,9	Éter	30,8

#### 4.4.1. Ley de equipartición de la energía

La ec. (174) —desarrollada para gases ideales monoatómicos— nos dice que la energía cinética promedio no depende de la masa de cada molécula. Es decir, si mezclamos dos gases ideales monoatómicos distintos, 1 y 2, a la misma temperatura, en promedio, todas las moléculas tienen la misma energía cinética, independientemente de si se trata del gas 1 o del gas 2. Dicho de otra forma, las energías cinéticas se reparten equitativamente entre todas las moléculas, pero no así sus velocidades, ya que para que se cumpla lo anterior, las moléculas del gas con mayor peso atómico deberán moverse, en promedio, más lentamente. Para extender estas ideas a gases poliatómicos, vamos a definir primero el concepto de grados de libertad de un sistema mecánico.

##### Grados de libertad

Este concepto está relacionado con las distintas posibilidades de movimiento que tiene un sistema de partículas. Para precisar esto, diremos que el número de grados de libertad de un sistema coincide con el número de coordenadas y velocidades necesarias para describir la energía del sistema. Veamos algunos ejemplos.

*Molécula monoatómica.* En este tipo de moléculas hay tres velocidades de interés; una por cada dimensión, mientras que, al no haber energía potencial, las posiciones son irrelevantes. Es decir, la energía se escribe

$$E = E_c = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2; \quad (234)$$

entonces, decimos que el sistema tiene tres grados de libertad.

*Molécula diatómica rígida.* En este caso, tampoco hay energía potencial, pero a las tres velocidades de traslación hay que agregarle la rotación del sistema. El vector velocidad angular tiene, en general tres componentes. Sin embargo, solo hay dos relevantes, ya que el momento de inercia del sistema a lo largo del eje es nulo. Luego, la energía tiene tres términos de traslación, relacionados con las correspondientes componentes cartesianas de las velocidades, y dos términos de rotación, asociados a las dos componentes relevantes del vector velocidad angular. Así, esta molécula tiene cinco grados de libertad.

*Molécula diatómica no rígida.* Esta molécula es igual que la anterior, solo que puede vibrar a lo largo de su eje, con lo cual aparecen dos términos de energía potencial, asociados a las coordenadas de los dos átomos constituyentes, medidas a lo largo del eje de la molécula. Entonces, el sistema tiene siete grados de libertad: tres de traslación, dos de rotación y dos de vibración.

A medida que las moléculas tienen más átomos, la descripción se va complicando y va aumentando su número de grados de libertad. Usando el concepto de grados de libertad, la *ley de equipartición de la energía* puede enunciarse en la siguiente forma: en equilibrio térmico, la energía media es igual para cada uno de los grados de libertad, y su valor depende solamente de la temperatura.

Por ejemplo, para un gas monoatómico, habíamos dicho que la energía media de una molécula es  $E = E_c = 3/2 kT$ , y hay tres grados de libertad, entonces a cada uno de ellos le corresponde el

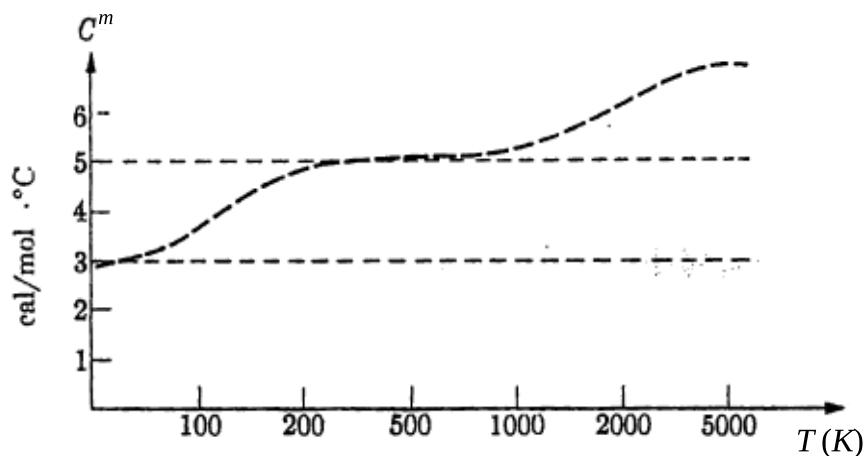


Figura 32: Calor específico molar del  $H_2$  a volumen constante en función de la temperatura.

valor  $1/2 kT$ . Las moléculas de un gas diatómico que puedan representarse por sistemas rígidos (sin vibración) deberían tener, entonces, una energía media de  $5/2 kT$ ,  $1/2 kT$  por cada grado de libertad. Repasando la deducción del calor específico molar, deberíamos considerar que en este caso, su valor debería ser  $5/3$  del correspondiente al gas monoatómico, es decir, debería valer alrededor de  $5 \text{ cal}/(\text{K mol})$ , lo cual puede observarse en la tabla 8. Allí también vemos que los gases con moléculas complejas presentan valores aun mayores.

En la fig. 32 se muestra la dependencia del calor específico molar del hidrógeno diatómico en función de la temperatura. Como puede verse, entre 0 y 100 K, el calor específico molar corresponde a una molécula monoatómica, mientras que entre 200 y 1000 K, aproximadamente, tiene el valor predicho por la ley de equipartición para moléculas diatómicas rígidas y a temperaturas mayores se va aproximando a los valores correspondientes a moléculas diatómicas que pueden vibrar a lo largo de su eje. Este comportamiento no puede explicarse utilizando la física clásica, sino que se debe a efectos de tipo cuántico. Básicamente lo que ocurre es que no todos los movimientos de las moléculas están permitidos, sino que van «habilitándose» a medida que aumenta la temperatura.

## Capítulo 5. Primera ley de la termodinámica

### 5.1. Formulación de la primera ley

#### 5.1.1. Equivalente mecánico del calor

Para terminar de convencerse de que el calor es una forma de energía, era necesario demostrar cuantitativamente que en diversas situaciones se podía pasar de una forma a otra sin que se pierda nada. Este tipo de experimentos fue realizado por James Prescott Joule, físico inglés del siglo XIX. Joule logró medir el calor producido por una cantidad dada de energía mecánica en muchas circunstancias diferentes; de esta manera encontró que el cociente (calor generado)/(energía mecánica gastada) era, esencialmente, siempre el mismo. Entre los múltiples experimentos que realizó Joule acerca del «equivalente mecánico del calor», se pueden mencionar mediciones del calor generado,

- al agitar agua con una rueda de paletas
- al calentar agua mediante un generador eléctrico accionado mecánicamente
- al calentar agua como consecuencia de hacerla circular por tubos de pequeño diámetro
- al calentarse el agua que cae en cascada
- al calentar diversos materiales por rozamiento entre dos placas de hierro en movimiento relativo

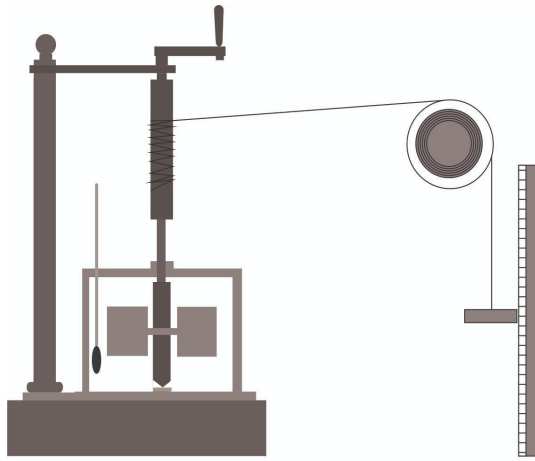


Figura 33: Dispositivo para estudiar la conversión de energía mecánica en calor.

De los resultados de estos experimentos, se obtuvo que el equivalente mecánico del calor tiene un valor de 4,155 J/cal, bastante parecido a lo que se puede medir hoy en día. El valor establecido para el cociente es 4,186 J/cal, es decir, para que se cumpla que no se pierde ni gana nada al pasar de energía mecánica a calor (y viceversa), debe ser  $1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$ . En la fig. 33 se muestra uno de los dispositivos ideados por Joule para determinar el equivalente mecánico del calor.

El principio de funcionamiento es el siguiente: mediante la manivela se hace subir lentamente la pesa hasta una marca de la regla de la derecha; se toma una medición de la temperatura del agua con el termómetro dispuesto para tal fin. Luego se libera el mecanismo, dejando caer la pesa hasta otra marca de la regla. La caída de la pesa acciona el movimiento giratorio de las paletas en el interior del líquido, lo cual frena a la pesa. Midiendo el tiempo de caída de la pesa, se puede calcular su pérdida de energía (considerando la variación de energía cinética y potencial); por otra parte, tomando una nueva lectura del termómetro se puede establecer la cantidad de calor absorbida por el agua.

Entonces, de la misma manera que un cuerpo al chocar contra un resorte y comprimirlo cambia su energía cinética en potencial, y luego de rebotar recupera la energía cinética inicial, la energía mecánica, en conjunto, puede pasar a ser energía calórica —o simplemente, calor—, y viceversa.

### 5.1.2. Estados termodinámicos

Al comenzar nuestro estudio de los gases ideales, hemos mencionado que las variables que caracterizan un estado termodinámico —las variables termodinámicas— son la presión  $P$ , la temperatura  $T$  y el volumen  $V$ . Este conjunto de variables, presente en la ecuación de estado de los gases ideales, es también el conjunto relevante en otros sistemas. Podemos afirmar que para sistemas cerrados —es decir, a número de moles constante—, la ecuación de estado de cualquier sistema termodinámico<sup>4</sup> puede expresarse mediante en la forma

$$f(T, P, V) = 0 \quad (235)$$

En el caso de los gases, la expresión particular que adopta la ec. (235) es

$$PV - nRT = 0, \quad (236)$$

o bien

$$PV - NkT = 0 \quad (237)$$

<sup>4</sup>En esta generalización, en realidad, hay que excluir sustancias susceptibles a efectos eléctricos, magnéticos y algunas otras situaciones puntuales.

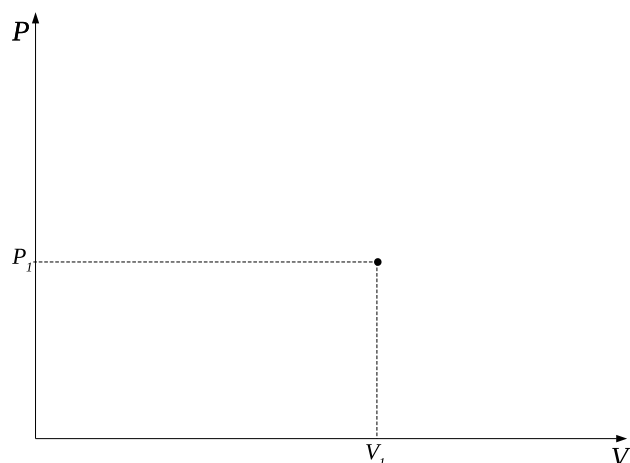


Figura 34: Visualización de un estado termodinámico en un diagrama  $P - V$ .

Entonces, si el número de moles  $n$  —o de moléculas  $N$ — es fijo, un sistema termodinámico cuya ecuación de estado es conocida queda completamente determinado dando dos variables. Una forma de visualizar un estado termodinámico es, por tanto, como un punto en un sistema de coordenadas bidimensional, cuyas coordenadas coincidan con las dos variables termodinámicas elegidas, por ejemplo,  $P$  y  $V$ . En la fig. 34 se muestra esta situación. Los valores de la presión y el volumen del sistema pueden leerse directamente del gráfico, mientras que la temperatura se puede obtener a partir de la ecuación de estado.

Además de los estados termodinámicos de un sistema, que lo caracterizan de manera macroscópica, están los estados dinámicos, que dan cuenta de las particularidades de cada molécula que forma parte del sistema. Es decir, un estado dinámico está dado por todas las posiciones y todas las velocidades de las moléculas que conforman el sistema. Entonces, un mismo estado termodinámico corresponde a un número enorme de estados dinámicos que da como resultado la misma situación macroscópica.

Entre los posibles estados termodinámicos, revisten especial importancia los estados termodinámicos de equilibrio. En ellos, las variables termodinámicas permanecen constantes mientras no varíen las condiciones externas. Es decir, en un estado termodinámico de equilibrio,  $P$ ,  $V$  y  $T$  no son funciones del tiempo, aunque, en general, las velocidades y posiciones de las moléculas del sistema sí lo son. Dicho de otra manera, a medida que transcurre el tiempo, en un estado termodinámico de equilibrio, aunque el sistema vaya pasando por diferentes estados dinámicos, las variables termodinámicas  $P$ ,  $V$  y  $T$  permanecen constantes. En los estados termodinámicos que están fuera del equilibrio, no se puede precisar los valores que toman las variables termodinámicas, pues están cambiando con el tiempo.

Dicho esto, vamos a precisar el significado de la fig. 34. Un punto en un diagrama  $PV$  representa un valor particular de las variables  $P$  y  $V$ , es decir, dos valores definidos  $P_1$  y  $V_1$ . Por lo tanto, solo pueden representarse en ese tipo de diagramas estados de equilibrio termodinámico, ya que fuera de ellos, las variables no toman un valor definido, sino que, a lo sumo, podrían definirse localmente, pero no para todo el sistema.

### 5.1.3. Transformaciones termodinámicas

Cuando un sistema pasa de un estado termodinámico de equilibrio (estado 1) a otro (estado 2), se dice que se ha efectuado una transformación o proceso termodinámico. Cuando a lo largo de la transformación el sistema ha pasado por sucesivos estados de equilibrio, las variables termodinámicas están definidas a lo largo de todo el proceso y es posible representarlas gráficamente en un diagrama  $P - V$  como el de la fig. 35.

En el estado 1 el sistema tiene una presión  $P_1$ , un volumen  $V_1$  y una temperatura  $T_1$  y a través del camino mostrado en la figura, llega a un estado caracterizado por  $P_2$ ,  $V_2$  y  $T_2$ . Esta transformación

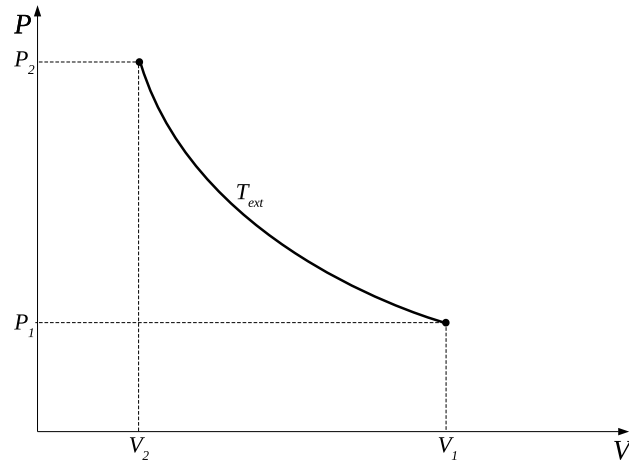


Figura 35: Representación gráfica de una transformación termodinámica en un diagrama  $PV$ .

podría corresponder, por ejemplo, a la compresión de un gas en un pistón cuyas paredes son buenas conductoras térmicas, de manera que el sistema intercambia calor con el exterior y así, su temperatura coincide todo el tiempo con la temperatura exterior  $T_{ext}$ , supuesta constante. Si el proceso es «rápido» no daría tiempo al sistema a llegar a estados de equilibrio intermedios, con lo cual, no tendría *una* temperatura o *un* volumen definidos, sino que distintas partes del sistema presentarían diferentes valores de estas variables. Si, por el contrario, se da tiempo al sistema a intercambiar calor con el exterior, y a que se homogeneicen la presión y la temperatura dentro del gas, entonces todo el proceso puede graficarse. En particular, al mantenerse constante la temperatura del sistema —e igual a  $T_{ext}$ —, la ecuación de estado nos dice que el producto  $PV$  debe permanecer constante, o bien,  $P = \text{cte}/V$ , lo que en un diagrama  $P - V$  se observa como una hipérbola. Estos procesos particulares se denominan isotérmicos.

De todas formas, debe quedar claro que hay infinitos procesos posibles para que un sistema se mueva del estado 1 al estado 2, y que el camino elegido para este ejemplo es solo uno de ellos.

#### 5.1.4. Trabajo

Consideremos otro ejemplo de transformación termodinámica: un gas contenido en un pistón de área  $A$ , dispuesto verticalmente se expande hacia arriba levantando una masa  $m$  desde una posición  $y_1$  hasta otra posición  $y_2$ , de manera que su volumen pasa de un valor  $V_1$  a un valor  $V_2 > V_1$ , como se muestra en la fig. 36. Como la masa es constante, también lo es la fuerza necesaria para contrarrestar su peso y así poder elevarla (a velocidad constante). Por lo tanto, en este proceso, la presión del gas encerrado en el pistón es constante:  $P = P_1$  a lo largo de toda la transformación; es decir, se trata de un proceso isobárico. En particular, podemos calcular el trabajo  $W$  realizado por esa fuerza  $F = mg$  al cabo del proceso:

$$W = \int_{y_1}^{y_2} F dy = \int_{y_1}^{y_2} P A dy = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (238)$$

La última integral nos dice que el área sombreada de la fig. 36 representa el trabajo efectuado por el gas. Por otro lado, para cualquier otro tipo de proceso para el cual el gas cambie desde un estado 1 caracterizado por las variables termodinámicas  $P = P_1$  y  $V = V_1$  hasta otro estado 2, con  $P = P_2$  y  $V = V_2$  podemos pensar la transformación como una sucesión de muchas transformaciones entre volúmenes muy próximos para cada una de las cuales se cumple que

$$\Delta W = P \Delta V, \quad (239)$$

de manera que el trabajo total se obtiene como la suma de todos los trabajos parciales. Entonces, puede concluirse que aunque el proceso no sea isobárico, la expresión para el trabajo es la dada en la ec. (238).

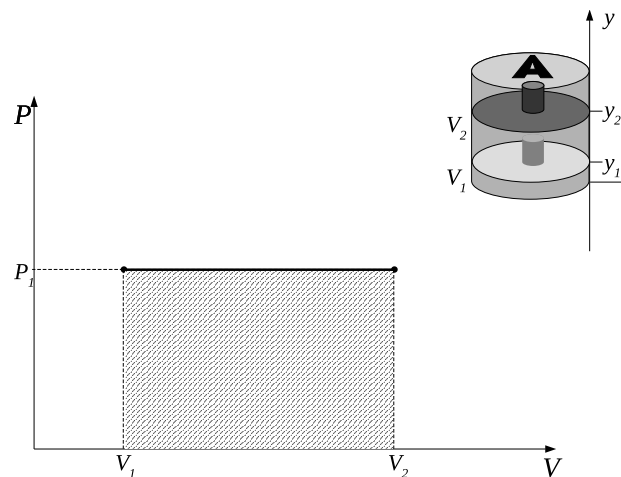


Figura 36: Expansión isobárica de un gas.

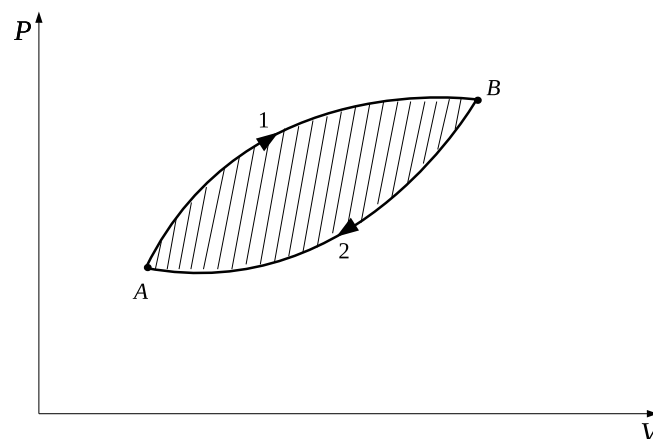


Figura 37: Trabajo realizado por un gas en un proceso cíclico.

Vamos a utilizar la convención de signos que establece que el trabajo realizado *por* un sistema es positiva, mientras que el trabajo realizado *sobre* un sistema es negativa. Esta convención, por otra parte, es consistente con la ec. (238), ya que en las expansiones la integral da positiva —y el gas efectivamente trabaja sobre el medio—, mientras que en las compresiones la integral resulta negativa —y el medio realiza un trabajo sobre el gas—.

Se llama transformación cíclica a aquella en la cual el punto de partida coincide con el punto de llegada. Consideremos la fig. 37, en la cual el proceso se recorre en el sentido indicado con las flechas, es decir, de  $A$  a  $B$  por el camino 1 y luego de  $B$  a  $A$  por el camino 2. Durante el primer tramo el trabajo será positivo y durante el segundo, negativo. Como el área bajo la curva 1 es mayor que el área bajo la curva 2, el trabajo neto, resulta positivo y queda representado por el área sombreada. Sin embargo, si el sentido del recorrido es inverso, es decir, primero de  $A$  a  $B$  por el camino 2 y luego de  $B$  a  $A$  por el camino 1, el trabajo al cabo del ciclo resulta negativo.

El caso de las transformaciones isócoras es especial, ya que el área bajo la curva es nula, pues estas transformaciones se representan en un diagrama  $P - V$  como segmentos verticales. Esto nos dice que el trabajo es nulo, lo cual también puede verse directamente a través de un examen de la integral de la ec. (238), ya que en este caso es  $V_1 = V_2$ .

### 5.1.5. La primera ley de la termodinámica

Cuando presentamos las ecs. (230) y (231), que relacionan la variación de temperatura con la variación de energía cinética  $\Delta E_C$  de las moléculas de un gas ideal y con el calor absorbido  $\Delta Q$ , vimos que podíamos identificar ambos conceptos  $-\Delta E_C$  y  $\Delta Q$ , siempre que el calor específico molar tuviera el valor  $3/2R$ , lo cual vimos que se cumplía para gases monoatómicos a volumen constante, es decir, cuando el gas no realiza trabajo, como muestra la tabla 8.

Veamos ahora si podemos relacionar la variación de energía de las moléculas  $\Delta E_C$  con el trabajo que realiza un gas cuando no intercambia calor con el exterior. Para ello consideremos un gas ideal contenido en un pistón perfectamente adiabático, provisto de un émbolo móvil de área  $A$ , que por acción del gas es desplazado hacia afuera con una velocidad  $u$ . Sabemos que el trabajo por unidad de tiempo, o potencia, ejercido por el gas es

$$\frac{dW}{dt} = F u = P A u , \quad (240)$$

donde  $P$  es la presión ejercida por el gas.

Ahora vamos a calcular la pérdida de energía por unidad de tiempo de las moléculas del gas, contenidas en el pistón. Como hicimos al calcular la presión de un gas ideal, en §4.2, vamos a clasificar las moléculas —supuestas iguales y de masa  $m$ , por simplicidad— según sus celeridades: hay  $N_1$  moléculas con velocidad de módulo  $v_1$ ,  $N_2$  moléculas con velocidad de módulo  $v_2$ , etc. Además vamos a considerar que la velocidad de desplazamiento del pistón es lenta, o que el proceso se estudia durante un corto intervalo de tiempo  $\Delta t$ , de manera que el volumen del pistón no cambia sensiblemente durante el mismo.

En primer lugar, calcularemos la variación de energía  $\delta E_i$  de una molécula del tipo  $i$  al chocar contra el émbolo, asumiendo que los choques son elásticos. Podemos escribir:

$$\delta E_i = \frac{1}{2} m v_{i,x}'^2 - \frac{1}{2} m v_{i,x}^2 = \frac{1}{2} m (v_{i,x}'^2 - v_{i,x}^2) , \quad (241)$$

donde  $x$  es la dirección de avance del émbolo y  $v_{i,x}$  y  $v_{i,x}'$  son las correspondientes componentes de la velocidad antes y después de chocar contra el émbolo, respectivamente. La teoría de choques de partículas permite afirmar, a partir de la conservación del momento lineal y la energía, que en un choque elástico se invierte la velocidad relativa. Es decir, se conserva el módulo, pero cambia el signo. En este caso, eso equivale a decir que

$$v_{i,x} - u = -(v_{i,x}' - u) \quad \Rightarrow \quad v_{i,x}' = 2u - v_{i,x} , \quad (242)$$

o bien,

$$v_{i,x}'^2 = v_{i,x}^2 - 4u v_{i,x} + 4u^2 \simeq v_{i,x}^2 - 4u v_{i,x} , \quad (243)$$

debido a que  $u$  es pequeño. Reemplazando en la ec. (241), tenemos

$$\delta E_i = -2m u v_{i,x} \quad (244)$$

Para calcular la pérdida total de energía por unidad de tiempo hay que determinar el número de choques  $\Delta N/\Delta t$  de las moléculas del gas contra el émbolo por unidad de tiempo. Lo primero que podemos decir es que

$$\frac{\Delta N}{\Delta t} = \frac{1}{2} \sum_i \frac{\Delta N_i}{\Delta t} , \quad (245)$$

donde  $\Delta N_i$  es el número de choques de las moléculas de tipo  $i$ . La suma se efectúa sobre todas las partículas, pero solo la mitad tienen componente  $v_x$  dirigida hacia el émbolo, por lo cual es necesario dividir por 2. El valor de  $\Delta N_i$  ya fue calculado en la ec. (157) y resulta

$$\frac{\Delta N_i}{\Delta t} = \frac{N_i}{V} v_{i,x} A \quad (246)$$

Entonces, a partir de las ecs. (244), (245) y, (246), la variación total de la energía de las partículas por unidad de tiempo será

$$\frac{\Delta E}{\Delta t} = \frac{1}{2} \sum_i \frac{N_i}{V} v_{i,x} A (-2muv_{i,x}) = - \sum_i \frac{N_i}{V} v_{i,x}^2 Amu \quad (247)$$

O sea,

$$\frac{\Delta E}{\Delta t} = - \frac{Amu}{V} \sum_i N_i v_{i,x}^2 = - \frac{Amu}{V} \frac{1}{3} \sum_i N_i v_i^2, \quad (248)$$

debido a que ninguna dirección está privilegiada sobre las otras. Entonces,

$$\frac{\Delta E}{\Delta t} = - \frac{Amu}{V} \frac{1}{3} N \overline{v^2} = - Au \frac{1}{3} \overline{\rho v^2} \quad (249)$$

Reemplazando el valor de la presión calculado en la ec. (169) se obtiene

$$\frac{\Delta E}{\Delta t} = - AuP, \quad (250)$$

que tiene el misma magnitud que la expresión del trabajo ejercido por el gas por unidad de tiempo — ver ec. (240)—. Esto nos dice que la energía que pierden las moléculas del gas se convierte íntegramente en trabajo, o dicho de otra manera, el trabajo ejercido por el gas se produce a expensas de la energía de sus moléculas. Si llamamos energía interna  $U$  a la suma de las energías cinéticas de todas las moléculas del gas, podemos decir que, en este caso en el cual no se intercambia calor con el exterior,

$$-\Delta U = W, \quad (251)$$

o expresado de otra forma,

$$\Delta U = -W \quad \text{para procesos adiabáticos} \quad (252)$$

Por otro lado, como recordamos al comienzo de esta subsección, en los casos en que no se efectúa trabajo (procesos isocóricos), se puede identificar la variación de la energía de las moléculas con el calor absorbido por el gas:

$$\Delta U = \Delta Q \quad \text{para procesos isocóricos} \quad (253)$$

Si permitimos que ocurran las dos cosas al mismo tiempo, es decir, intercambio de calor y realización de trabajo, se verifica que

$$\Delta U = \Delta Q - W \quad \text{Primera Ley de la Termodinámica} \quad (254)$$

La ec. (254) se conoce como Primera Ley de la Termodinámica y, si bien se ha presentado para gases ideales, vale para cualquier sistema termodinámico. Conceptualmente significa que cuando una sustancia absorbe una cierta cantidad de calor  $\Delta Q$ , esta puede invertirse en un aumento de la energía de sus moléculas  $\Delta U$  (lo que en un gas ideal da lugar a un aumento de la temperatura) o en la producción de trabajo mecánico  $W$ . Cuando el sistema es un fluido, el trabajo que este realiza puede identificarse con el producto de su presión por la variación del volumen si la presión es constante; más generalmente, lo dicho vale en forma diferencial:

$$dU = dQ - P dV \quad \text{primera ley para fluidos} \quad (255)$$

### 5.1.6. La energía interna como función de estado

Cuando definimos la energía interna  $U$  de un gas ideal en §5.1.5, la identificamos con la energía cinética de las moléculas. Por otra parte, en §4.4, mostramos que la energía cinética de las moléculas de un gas ideal está dada por  $3/2 NkT$ . Esto nos dice que la energía interna de un gas ideal solo depende de la temperatura.

Consideremos una transformación cerrada, es decir, una que partiendo de cierto estado vuelve al mismo estado. Estas transformaciones o procesos reciben el nombre de ciclos o transformaciones

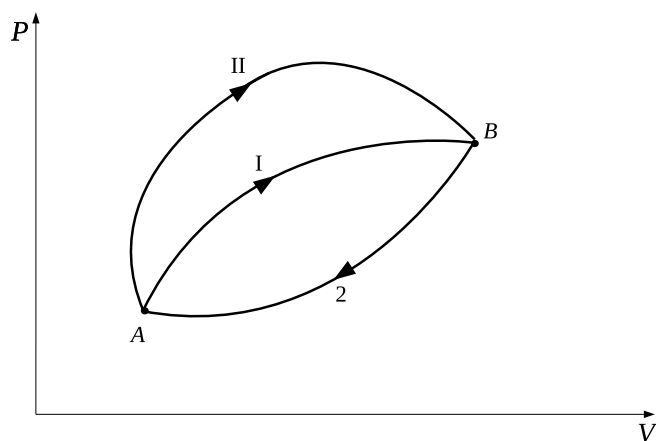


Figura 38: Variación de la energía interna por dos caminos distintos.

cíclicas. Consideremos un gas ideal que realiza un proceso cíclico como el que se muestra en la fig. 37. Al cabo de un ciclo, sabemos que  $T_{inicial} = T_{final} = T_A$ , y como en un gas ideal  $U$  solo depende de  $T$ , podemos concluir que  $\Delta U = 0$  —lo mismo hubiésemos concluido si fuera  $U = U(T, V)$ , por ejemplo—.

La primera ley se escribe en este caso como

$$0 = \Delta Q - W \quad (256)$$

Supongamos que no se cumple la primera ley, es decir, que el sistema ha absorbido del exterior una cierta cantidad de calor  $\Delta Q$  y ha realizado un trabajo  $W > \Delta Q$ , representado por el área sombreada. Pensemos que es  $W = \Delta Q + W'$ , donde  $W'$  es una cantidad de trabajo positiva. Ahora bien, se podría repetir el ciclo un sinnúmero de veces, *reinvirtiendo* la cantidad  $\Delta Q$  en producir la transformación y utilizando el sobrante  $W'$  para mover un objeto. Todo esto sin costo alguno, salvo el puntapié inicial  $\Delta Q$ , que podría considerarse despreciable si se repite el proceso un número de veces suficientemente grande. Esa construcción se denomina *móvil perpetuo de primera especie*. Sabemos positivamente que en los gases ideales esto no es posible: por la primera ley de la termodinámica —a la cual hemos llegado usando gases ideales—, debe ser  $W = \Delta Q$  y *no sobra nada* para mover el objeto. La primera ley establece que es imposible la construcción de un *móvil perpetuo de primera especie* utilizando cualquier sustancia: gases ideales o cualquier otra cosa. Esta forma de expresar la primera ley es equivalente a la ec. (254). Ambas formulaciones, la referida a la ecuación y la basada en el *móvil perpetuo*, pueden demostrarse para el caso de gases ideales, como hemos visto, pero esto no puede hacerse para la generalidad de las sustancias; por eso la primera ley también se denomina *primer principio de la termodinámica*.

Ha habido, a lo largo de la historia, numerosos e imaginativos intentos de construir el *móvil perpetuo de primera especie*, pero hasta el momento, todos han fracasado. Mientras esto siga ocurriendo, consideraremos la ec. (254) en su versión más general como verdadera y como punto de partida de la termodinámica.

En virtud de estas consideraciones, en un ciclo descrito por cualquier sustancia, como  $\Delta Q = W$ ,  $\Delta U = 0$ . En la fig. 38 se muestra una sustancia cualquiera que pasa del estado  $A$  al estado  $B$  por dos caminos diferentes, I y II, y después retorna al estado inicial  $A$ . Por la primera ley, debe cumplirse que

$$\begin{aligned} \Delta U_{AB}^I + \Delta U_{BA} &= 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta U_{AB}^I = -\Delta U_{BA} \\ \Delta U_{AB}^{II} + \Delta U_{BA} &= 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta U_{AB}^{II} = -\Delta U_{BA} \end{aligned}$$

Este razonamiento nos lleva a afirmar que  $\Delta U_{AB}^I = \Delta U_{AB}^{II}$ , pero como los caminos I y II son completamente arbitrarios, concluimos que  $\Delta U_{AB}$  no depende del camino elegido, sino solo de los estados inicial  $A$  y final  $B$ . En otras palabras, la variación de la energía interna de cualquier sustancia

no depende del camino elegido, sino solo de los estados de partida y de llegada. Cuando eso ocurre se dice que la variable en cuestión es una *función de estado*.

La energía interna, entonces, no depende de la historia, sino que queda determinada por el estado actual del sistema. Si consideramos las variables termodinámicas  $P$ ,  $V$  y  $T$  de un sistema cerrado —sin variación en la cantidad de materia—, es posible elegir dos de ellas, ya que la otra estará ligada a estas mediante la ecuación de estado. Entonces uno puede afirmar que  $U = U(V, T)$ , o  $U = U(P, T)$ , o  $U = U(P, V)$ . Si consideramos que el sistema es abierto, también hay que agregar la posibilidad de que varíe el número de moles  $n$ .

Debemos notar que, si bien  $U$  es una función de estado, claramente  $W$  no lo es, ya que eligiendo los distintos caminos I y II de la fig. 38, el área encerrada, que representa el trabajo es diferente. Por lo tanto, considerando que en el ciclo debe cumplirse la primera ley, debe ser  $\Delta Q = W$  y, en consecuencia,  $Q$  tampoco es una función de estado.

Si consideramos un mol de gas ideal, la energía interna estará dada por la suma de las energías cinéticas de las  $N_A$  moléculas que componen ese mol. Es obvio, entonces, que dos moles tendrán el doble de energía interna que un solo mol. Por tanto podemos concluir que  $U$  es una magnitud aditiva, es decir, la energía interna de un sistema formado por distintos subsistemas es igual a la sumas de las energías internas de todos ellos.

En la ec. (233) determinamos el calor específico molar de un gas ideal a volumen constante. Habíamos dicho que corresponde a la variación de calor con la temperatura que sufre un mol de gas en un proceso isocórico. Vamos a dar ahora la definición matemática de esta magnitud en general —para cualquier sistema—, y también del calor específico molar  $C_P$  a presión constante, es decir, la magnitud análoga para procesos isobáricos:

$$C_V = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \quad \text{para un mol de sustancia} \quad (257)$$

$$C_P = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P \quad \text{para un mol de sustancia} \quad (258)$$

Si  $f$  es una función de estado, dado un cambio en las variables de estado  $(x, y)$  —por ejemplo  $(V, T)$ —, el valor de  $f$  solo depende de los valores finales de  $(x, y)$  y es independiente de la trayectoria seguida a lo largo del proceso. Entonces, un cambio infinitesimal  $df$ , o *diferencial de  $f$* , no depende del orden en que se modifican las variables. Luego, podemos pensar que el proceso se realiza en dos etapas: en la primera, solo cambia la variable  $x$  (en una cantidad infinitesimal  $dx$ ), dejando  $y$  constante, mientras que en la segunda etapa, la variable incrementada es  $y$ . Al cabo de ambas variaciones —si  $f$  es función de estado—, el incremento total en  $f$  será

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy \quad (259)$$

Si el diferencial de  $f$  puede escribirse en la forma de la ecuación precedente, se dice que  $df$  es un *diferencial exacto*. Podemos ver que para el caso de una variable, la ec. (259) toma la forma familiar

$$df = \frac{df}{dx} dx \quad (260)$$

No siempre una expresión de la forma

$$df = g(x, y)dx + h(x, y)dy \quad (261)$$

es un diferencial exacto. La manera de comprobar si lo es, es usar el hecho de que en las funciones de estado no importa el orden en que se efectúan las variaciones; por lo tanto, debe cumplirse que

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (262)$$

Como la energía interna es una función de estado, podemos escribir la expresión para el diferencial exacto  $dU$  considerando la dependencia de  $U$  con  $T$  y  $V$ :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (263)$$

En un proceso a  $V = \text{cte}$ , se cumple que  $dW = 0$ , con lo cual  $dU = dQ$ ; además, por la definición de  $C_V$  dada en la ec. (257),  $dQ = nC_V dT$ . Dicho de otra forma, la variación de energía interna es lo mismo que el calor absorbido a volumen constante:

$$dU = nC_V dT \quad \text{a } V = \text{cte.} \quad (264)$$

Si la sustancia es un gas ideal, sabemos que  $U = U(T)$ , con lo cual

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = \frac{dU}{dT} dT = nC_V dT ; \quad (265)$$

entonces,

$$dU = \frac{dU}{dT} dT = nC_V dT \quad \text{para cualquier proceso en gases ideales} \quad (266)$$

Como  $dQ = dU + dW$ , para el calor absorbido podemos escribir

$$dQ = nC_V dT + PdV \quad (267)$$

Nótese que si  $V$  no varía, la ec. (267) se reduce a  $dQ = nC_V dT = dU$ . Por último, podemos expresar el calor específico a volumen constante en términos de la energía interna:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \text{para un mol de sustancia,} \quad (268)$$

ya que, si  $V = \text{cte.}$ ,  $dU$  es lo mismo que  $dQ$ .

## 5.2. Transformaciones de un gas ideal

### 5.2.1. Expansión libre

Consideremos un mol de un gas ideal encerrado en un recipiente adiabático como se muestra en la fig. 39.

Inicialmente el gas está confinado en la mitad izquierda, de manera que ocupa un volumen  $V_1$  a una presión  $P_1$  y una temperatura  $T_1$ . En un momento dado se retira la pared que divide ambas mitades del recipiente, y el gas se expande llenándolo por completo. En este estado, las nuevas variables termodinámicas son  $P = P_2$ ,  $V = 2V_1$  y  $T = T_2$ .

Como las paredes son adiabáticas, se cumple que  $\Delta Q = 0$ ; por otra parte, el gas no hace ni recibe trabajo, pues no empuja nada entonces,  $W = 0$ . Luego, por la primera ley,  $\Delta U = 0$ . Ahora bien, como para un gas ideal  $U = U(T)$ , debe ser  $\Delta T = 0$ , es decir,  $T_2 = T_1$ .

La igualdad de las temperaturas inicial y final es algo que se observa experimentalmente cuando un gas ideal se expande libremente. Cuando se trata de gases reales, que no pueden aproximarse a las hipótesis de gas ideal —es decir, cuando están a bajas temperaturas o poseen densidades grandes—, sí se observa un cambio de temperatura, lo cual sugiere que  $U$  además de depender de  $T$ , depende de  $V$ . De esa manera puede explicarse que sea  $\Delta U = 0$  y  $\Delta T \neq 0$ .

Es importante notar que la expansión libre de un gas es una transformación violenta, durante la cual no están definidas las variables termodinámicas, ya que al ser un proceso tan rápido, durante la expansión no están definidas *una* presión, ni *una* temperatura; incluso estas magnitudes podrían variar localmente. Además el volumen, que para un gas es el del recipiente, tampoco está muy claro cuanto vale durante el proceso. A continuación estudiaremos tres procesos suficientemente lentos, de manera que durante los mismos podamos considerar que se van alcanzando sucesivos estados de equilibrio intermedios entre el estado inicial y el final. En estas condiciones, podemos tratar de describir qué valores van adoptando las variables termodinámicas durante la transformación.

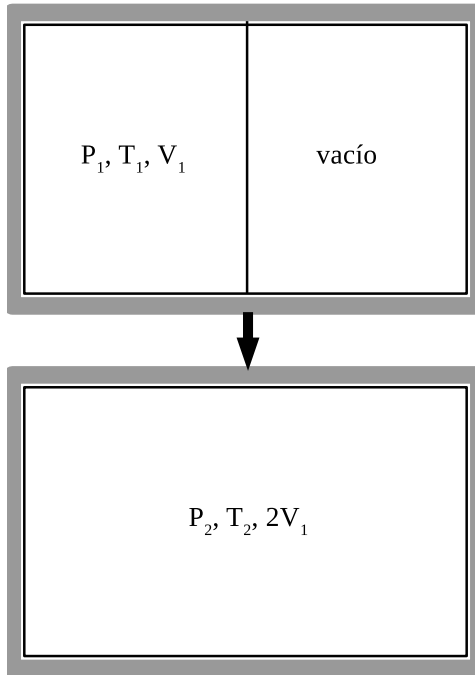


Figura 39: Expansión libre.

### 5.2.2. Transformaciones isobáricas

En la fig. 40 se describe un proceso experimentado por  $n$  moles de un gas ideal monoatómico a la presión constante  $P_1$  entre los volúmenes  $V_1$  y  $V_2$ . Vamos a calcular la variación de energía interna del gas  $\Delta U$ , el calor absorbido por el gas  $\Delta Q$  y el trabajo realizado por el gas  $W$  durante la transformación.

La ec. (264) nos dice que  $dU = nC_V dT$ , luego,  $\Delta U = nC_V \Delta T$ . Por la ecuación de estado sabemos que

$$T_1 = \frac{PV_1}{nR} \quad \text{y} \quad T_2 = \frac{PV_2}{nR} \quad (269)$$

De donde

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{P}{nR}(V_2 - V_1) \quad (270)$$

Luego,

$$\Delta U = \frac{C_V P}{R}(V_2 - V_1) \quad (271)$$

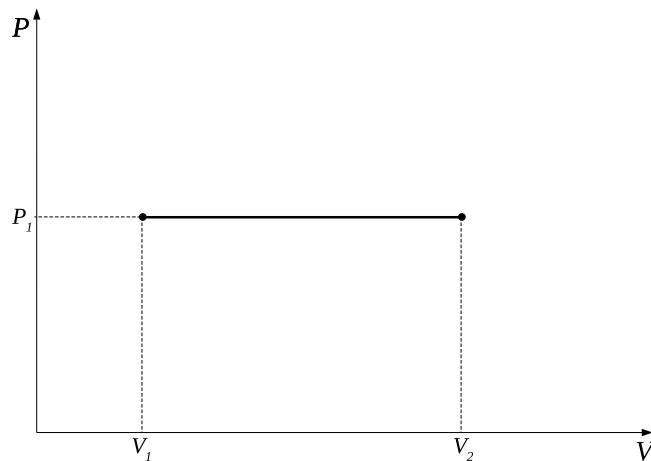


Figura 40: Expansión isobárica de un gas ideal.

Ahora bien, como se trata de un gas ideal monoatómico, sabemos que  $C_V = 3/2R$  —ver ec. (233)—; luego,

$$\Delta U = \frac{3}{2}P(V_2 - V_1) \quad (272)$$

Por la primera ley,

$$dQ = dU + dW = nC_V dT + P dV \quad (273)$$

Pero, usando la ecuación de estado y el hecho de que  $P$  es constante,  $dV = nR/P dT$ ; entonces la ecuación anterior se escribe

$$dQ = nC_V dT + nR dT = n(C_V + R)dT \quad (274)$$

Además, cuando el proceso es a  $P$  constante, como en este caso,

$$dQ = nC_P dT \quad (275)$$

De las últimas dos ecuaciones puede verse que para gases ideales, se cumple que

$$C_P = C_V + R \quad (276)$$

Integrando la ec. (274) podemos escribir

$$\Delta Q = n(C_V + R)\Delta T \quad (277)$$

Reemplazando el valor de  $\Delta T$  dado en la ec. (270),

$$\Delta Q = n(C_V + R)\frac{P}{nR}(V_2 - V_1) \quad (278)$$

Luego, para este caso de gas monoatómico,

$$\Delta Q = \frac{5}{2}P(V_2 - V_1) \quad (279)$$

Por último, calculemos el trabajo.

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_2 - V_1) \quad (280)$$

Reemplazando los valores dados en las ecs. (272), (279) y (280) se verifica la primera ley:

$$\frac{3}{2}P(V_2 - V_1) = \frac{5}{2}P(V_2 - V_1) - P(V_2 - V_1) \quad (281)$$

Si el gas fuera diatómico, al calor específico habría que agregarle la contribución de dos grados de libertad de rotación, según el principio de equipartición. Entonces para gases diatómicos

$$C_V = \frac{5}{2}R \quad \text{y} \quad C_P = \frac{7}{2}R, \quad (282)$$

donde para obtener la expresión para  $C_P$  se usó la ec. (276).

### 5.2.3. Transformaciones isotérmicas

En la fig. 41 se describe un proceso experimentado por  $n$  moles de un gas ideal monoatómico a la temperatura constante  $T_1$  entre los volúmenes  $V_1$  y  $V_2$ . Nuevamente calcularemos la variación de energía interna del gas  $\Delta U$ , el calor absorbido por el gas  $\Delta Q$  y el trabajo realizado por el gas  $W$  durante la transformación.

En este caso,

$$\Delta U = nC_V \Delta T = 0, \quad (283)$$

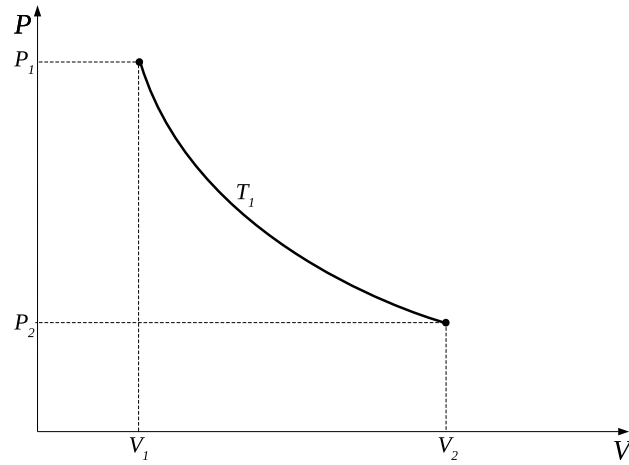


Figura 41: Expansión isotérmica de un gas ideal.

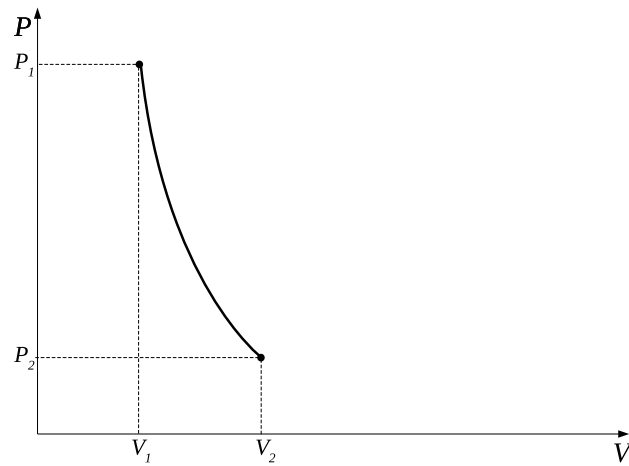


Figura 42: Expansión adiabática de un gas ideal.

pues  $\Delta T = 0$ . Por lo tanto,  $\Delta Q = W$ .

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV \quad (284)$$

es decir,

$$W = \Delta Q = nRT_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (285)$$

Vemos que si  $V_2 > V_1$ , el gas absorbe calor de una fuente externa ( $\Delta Q > 0$ ) y lo utiliza íntegramente para realizar un trabajo ( $W > 0$ ).

#### 5.2.4. Transformaciones adiabáticas

En la fig. 42 se describe un proceso adiabático experimentado por  $n$  moles de un gas ideal monoatómico entre los estados  $(P_1, V_1, T_1)$  y  $(P_2, V_2, T_2)$ . Vamos a determinar la variación de energía interna del gas  $\Delta U$ , el calor absorbido por el gas  $\Delta Q$  y el trabajo realizado por el gas  $W$  durante la transformación.

En este caso,  $\Delta Q = 0$  por hipótesis, ya que se trata de un proceso adiabático. Por lo tanto,

$\Delta U = -W$ . Entonces, podemos escribir

$$nC_V dT = -PdV = -\frac{nRT}{V} dV, \quad (286)$$

o bien,

$$C_V \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V} \quad (287)$$

Integrando ambos miembros entre el estado inicial y el final obtenemos

$$C_V \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = -R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (288)$$

Es decir,

$$\ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = \ln \left[ \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{-R/C_V} \right] \quad (289)$$

Por lo tanto,

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_V} \quad (290)$$

Vamos a definir

$$\gamma \equiv \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V} \quad (291)$$

La ec. (290) puede, entonces, escribirse como

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad \text{para un proceso adiabático} \quad (292)$$

Dicho de otra manera, para un proceso adiabático,

$$TV^{\gamma-1} = \text{cte.} \quad (293)$$

Esto nos dice que si el gas se expande, la temperatura disminuye. Como  $T = PV/(nR)$ ,

$$\frac{PV}{nR} V^{\gamma-1} = \text{cte.} \quad (294)$$

Vale decir que en los procesos adiabáticos se cumple que

$$PV^\gamma = \text{cte.} \quad (295)$$

Con esta relación podemos calcular el trabajo:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} dV = P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV \quad (296)$$

Por lo tanto,

$$-\Delta U = W = \frac{P_1 V_1^\gamma}{1-\gamma} \left( V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma} \right) \quad (297)$$

### 5.2.5. Compresibilidad

Se define, para cualquier sistema, la compresibilidad  $K$  como

$$K = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP} \quad (298)$$

Lo primero que podemos observar es que, como el volumen disminuye a medida que aumenta la presión, el coeficiente  $K$  es positivo. Por otro lado, la ec. (298) nos dice que grandes valores de  $K$  corresponden a

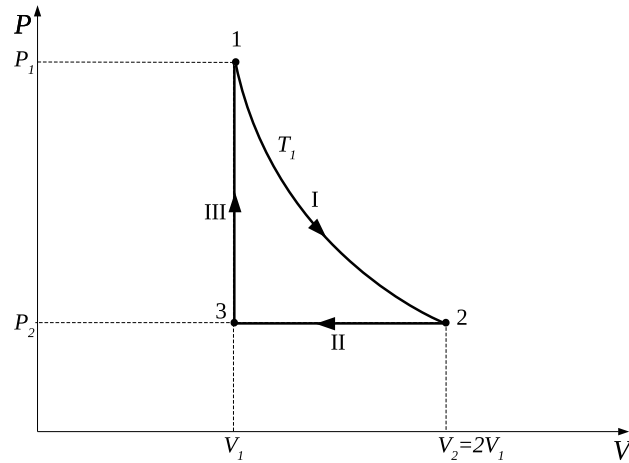


Figura 43: Proceso cíclico de un gas ideal.

sustancias fácilmente deformables; además, podemos ver que  $K$  está referido a la deformación *relativa* de un cuerpo, ya que aparece el volumen en el denominador.

Consideremos un mol de gas ideal. La variación del volumen con la presión va a depender de la forma en que se ejerza esa presión, es decir, del tipo de proceso del que se trate. Para llegar a algún resultado concreto, primero vamos a expresar diferentes relaciones diferenciales entre las variables termodinámicas, según el proceso correspondiente. La ecuación de estado nos dice que

$$RT = PV ; \quad (299)$$

por lo tanto, por la ec. (262),

$$R dT = P dV + V dP \quad (300)$$

A partir de esta ecuación, podemos ver que:

$$\text{Proceso isotérmico} \Rightarrow V dP = -P dV$$

$$\text{Proceso isocórico} \Rightarrow R dT = V dP$$

$$\text{Proceso isobárico} \Rightarrow R dT = P dV$$

$$\text{Proceso adiabático} \Rightarrow V dP + \gamma P dV = 0 ,$$

donde la última relación se obtiene a partir de la ec. (295). Por lo tanto, podemos ver que para procesos isotérmicos y adiabáticos, los respectivos coeficientes de compresibilidad de un gas ideal están dados por

$$K_{isot} = \frac{1}{P} \Rightarrow K_{adiab} = \frac{1}{\gamma P} \quad (301)$$

### 5.3. Máquinas térmicas

#### 5.3.1. Transformaciones cíclicas en un gas ideal

Como ya hemos visto, se llama transformación o proceso cíclico —o simplemente ciclo— a un conjunto de transformaciones termodinámicas por las cuales una sustancia parte de cierto estado y llega al mismo estado. Vamos a dar ahora un ejemplo de una transformación cíclica en un gas ideal monoatómico compuesta por un proceso isotérmico (I), uno isobárico (II) y uno isocórico (III), tal como se muestra en la fig. 43.

El gas ideal describe un ciclo formado por los siguientes procesos:

- I. Proceso isotérmico que une los estados 1 y 2:  $(P_1, V_1, T_1) \rightarrow (P_2, 2V_1, T_1)$ ;
- II. Proceso isobárico que une los estados 2 y 3:  $(P_2, 2V_1, T_1) \rightarrow (P_2, V_1, T_3)$ ;

- III. Proceso isocórico que une los estados 3 y 1:  $(P_2, V_1, T_3) \rightarrow (P_1, V_1, T_1)$ ;

- Proceso I

Vamos a calcular el trabajo.

$$W_I = \int_{V_1}^{2V_1} P dV = \int_{V_1}^{2V_1} nRT_1 \frac{dV}{V} = nRT_1 \ln \frac{2V_1}{V_1} = nRT_1 \ln 2 \quad (302)$$

Sabemos que  $T$  es constante, por lo tanto  $U$  también lo es, y  $\Delta U = 0$ ; entonces,

$$W_I = \Delta Q_I = nRT_1 \ln 2 \quad (303)$$

- Proceso II

En este caso,

$$W_{II} = P_2(V_1 - 2V_1) = -P_2V_1 \quad (304)$$

Por otra parte,  $P_1V_1 = P_22V_1$ , de donde  $P_2 = P_1/2$ . Reemplazando en la ec. (304),

$$W_{II} = -\frac{P_1V_1}{2} \quad (305)$$

Calculemos ahora la variación de la energía.

$$\Delta U_{II} = nC_V(T_3 - T_1) \quad (306)$$

Podemos obtener  $T_3$  usando la ecuación de estado:

$$P_2V_1 = nRT_3 \Rightarrow T_3 = \frac{P_2V_1}{nR} = \frac{P_1V_1}{2nR} \Rightarrow T_3 = \frac{T_1}{2} \quad (307)$$

A la luz de este resultado, de la ec. (306)

$$\Delta U_{II} = -\frac{nC_V T_1}{2} \quad (308)$$

Para calcular  $\Delta Q_{II}$  podemos usar que

$$\Delta Q_{II} = nC_P(T_3 - T_1) = -n(C_V + R)\frac{T_1}{2}, \quad (309)$$

o también se puede usar la primera ley, según la cual

$$\Delta Q_{II} = \Delta U_{II} + W_{II} = -\frac{nC_V T_1}{2} - \frac{P_1V_1}{2} = -\frac{nC_V T_1}{2} - \frac{nRT_1}{2} = -n(C_V + R)\frac{T_1}{2} \quad (310)$$

- Proceso III

En este caso, por tratarse de un proceso isocórico,  $W_{III} = 0$ , con lo cual,  $\Delta U_{III} = \Delta Q_{III}$ . Además podemos escribir

$$\Delta Q_{III} = \Delta U_{III} = nC_V(T_1 - T_3) = \frac{nC_V T_1}{2} \quad (311)$$

Para el ciclo completo,

$$\Delta U = \Delta U_I + \Delta U_{II} + \Delta U_{III} = 0 - \frac{nC_V T_1}{2} + \frac{nC_V T_1}{2} = 0, \quad (312)$$

como debe ser, por tratarse de un ciclo, y teniendo en cuenta que  $U$  es una función de estado.

Con respecto al trabajo realizado, escribimos

$$W = W_I + W_{II} + W_{III} = nRT_1 \ln 2 - \frac{P_1V_1}{2} + 0 = nRT_1 \ln 2 - \frac{nRT_1}{2}, \quad (313)$$

es decir,

$$\Delta Q = W = nRT_1 \left( \ln 2 - \frac{1}{2} \right) = 0,193 nRT_1 > 0 \quad (314)$$

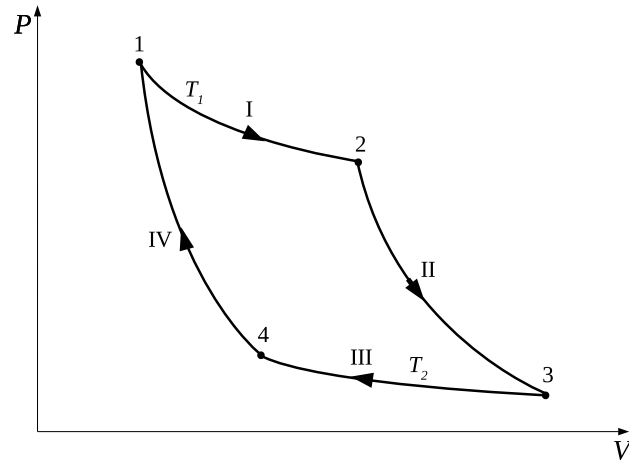


Figura 44: Ciclo de Carnot.

### 5.3.2. Ciclo de Carnot

De las posibles transformaciones cíclicas que puede sufrir un gas ideal, el denominado ciclo de Carnot reviste singular importancia, por razones que se verán más adelante. Este ciclo, descrito en la fig. 44 comprende los siguientes cuatro procesos:

- I. Expansión isotérmica entre los estados 1 y 2:  $(P_1, V_1, T_1) \rightarrow (P_2, V_2, T_1)$ ;
- II. Expansión adiabática entre los estados 2 y 3:  $(P_2, V_2, T_1) \rightarrow (P_3, V_3, T_2)$ ;
- III. Compresión isotérmica entre los estados 3 y 4:  $(P_3, V_3, T_2) \rightarrow (P_4, V_4, T_2)$ ;
- IV. Compresión adiabática entre los estados 4 y 1:  $(P_4, V_4, T_2) \rightarrow (P_1, V_1, T_1)$ ;

Vamos a calcular el trabajo realizado por el gas a lo largo de un ciclo, para lo cual, primero debemos calcular el trabajo en cada uno de los procesos involucrados.

- Proceso I.

$$W_I = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} nRT_1 \frac{dV}{V} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (315)$$

- Proceso II.

Como  $\Delta Q_{II} = 0$ ,

$$W_{II} = -\Delta U_{II} = -nC_V(T_2 - T_1) \quad (316)$$

- Proceso III.

$$W_{III} = \int_{V_3}^{V_4} P dV = \int_{V_3}^{V_4} nRT_2 \frac{dV}{V} = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (317)$$

- Proceso IV.

Como  $\Delta Q_{IV} = 0$ ,

$$W_{IV} = -\Delta U_{IV} = -nC_V(T_1 - T_2) = nC_V(T_2 - T_1) \quad (318)$$

Observando las ecs. (316) y (318), podemos concluir que  $W_{II} = -W_{IV}$ . Entonces, podemos escribir

$$W = W_I + W_{II} + W_{III} + W_{IV} = W_I + W_{III} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (319)$$

Luego,

$$W = nR \left( T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \right) \quad (320)$$

Para estudiar la relación entre los volúmenes, podemos considerar los procesos adiabáticos II y IV. Recordando la ec. (293),

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad (321)$$

$$T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} \quad (322)$$

Si intercambiamos los miembros de la ec. (322) y luego dividimos miembro a miembro la (321) sobre la (322), obtenemos

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} ; \quad (323)$$

o bien,

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (324)$$

Sustituyendo en la ec. (320),

$$W = nR \left( T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (325)$$

Por lo tanto,

$$W = nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (326)$$

Como  $T_1 > T_2$  y  $V_2 > V_1$ , se obtiene que el trabajo total es positivo, lo cual coincide con el análisis del área encerrada por el ciclo y recorrida en sentido horario.

Es posible determinar el calor que el gas absorbe en cada proceso:

$$\Delta Q = \Delta Q_I + \Delta Q_{II} + \Delta Q_{III} + \Delta Q_{IV} = \Delta Q_I + \Delta Q_{III} \quad (327)$$

Como los procesos I y III son isotérmicos, se cumple que  $\Delta Q = W$ ; luego,

$$\Delta Q_I = W_I = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad (328)$$

y

$$\Delta Q_{III} = W_{III} = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} < 0 \quad (329)$$

Entonces, en el proceso I, el gas absorbe calor de una fuente externa a temperatura  $T_1$  (fuente caliente) y además entrega calor a una fuente externa a temperatura  $T_2$  (fuente fría) en el proceso III. La energía interna no varía a lo largo del ciclo, por lo tanto, el trabajo realizado al cabo del mismo se hace solamente a expensas del intercambio de calor con las fuentes externas:

$$W = \Delta Q_I + \Delta Q_{III} > 0 \quad (330)$$

### 5.3.3. Máquinas térmicas motoras y máquinas frigoríficas

Un dispositivo como el descrito en la subsección anterior recibe el nombre genérico de máquina térmica. Cuando el ciclo es recorrido en sentido horario en un diagrama  $P - V$  —como en el caso analizado—, produce trabajo cíclicamente y puede usarse para mover objetos, por ejemplo un automóvil. En ese caso, las máquinas térmicas reciben el nombre de máquinas térmicas motoras, o motores térmicos.

#### Eficiencia o rendimiento

Se denomina eficiencia o rendimiento ( $\eta$ ) de una máquina térmica al siguiente cociente:

$$\eta = \frac{\text{Lo que produce}}{\text{Lo que cuesta hacerla funcionar}}$$

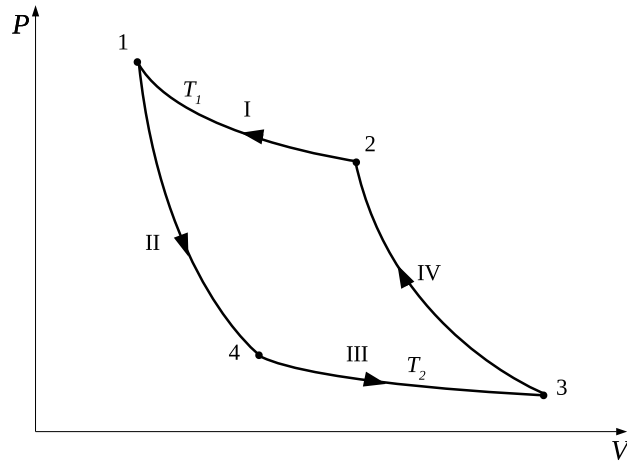


Figura 45: Ciclo de Carnot inverso.

En el caso de una máquina térmica motora, este cociente puede escribirse como

$$\eta = \frac{W}{\Delta Q_{abs}}, \quad (331)$$

donde  $W$  es el trabajo producido en cada ciclo y  $\Delta Q_{abs}$  es el calor absorbido en cada ciclo; solo el absorbido, es decir, el que se absorbe durante la expansión isotérmica (proceso I en la fig. 44. El sentido de esta elección para  $\Delta Q_{abs}$  está en consonancia con la definición de eficiencia: lo que cuesta hacer funcionar un motor se relaciona con el calor que hay que proveerle, y no con el calor que se libera como subproducto.

Entonces, en una máquina de Carnot, la eficiencia puede obtenerse a partir de las ecs. (326) y (328):

$$\eta_{Carnot} = \frac{nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}, \quad (332)$$

es decir,

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (333)$$

De esta última ecuación podemos ver que  $\eta_{Carnot} \leq 1$ , y que  $\eta = 1$  solo si la fuente fría está a 0 K.

Otra forma de escribir la ec. (332) es la siguiente:

$$\eta_{Carnot} = \frac{W}{\Delta Q_{abs}} = \frac{\Delta Q_I + \Delta Q_{III}}{\Delta Q_I} = 1 + \frac{\Delta Q_{III}}{\Delta Q_I} \quad (334)$$

Entonces, a partir de las ecs. (333) y (334):

$$1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 + \frac{\Delta Q_{III}}{\Delta Q_I}, \quad (335)$$

o bien,

$$\frac{\Delta Q_I}{T_1} + \frac{\Delta Q_{III}}{T_2} = 0 \quad (336)$$

#### 5.3.4. Máquinas frigoríficas

Una máquina térmica que se usa recorriendo el ciclo en sentido inverso, es decir antihorario, se denomina máquina frigorífica. El ciclo de Carnot inverso está esquematizado en la fig. 45.

En este caso, los procesos pueden resumirse como sigue:

- I. Compresión isotérmica entre los estados 2 y 1:  $(P_2, V_2, T_1) \rightarrow (P_1, V_1, T_1)$ ;
- II. Expansión adiabática entre los estados 1 y 4:  $(P_1, V_1, T_1) \rightarrow (P_4, V_4, T_2)$ ;
- III. Expansión isotérmica entre los estados 4 y 3:  $(P_4, V_4, T_2) \rightarrow (P_3, V_3, T_2)$ ;
- IV. Compresión adiabática entre los estados 3 y 2:  $(P_3, V_3, T_2) \rightarrow (P_2, V_2, T_1)$ ;

Como  $\Delta Q_{II}$  y  $\Delta Q_{IV}$  son nulos, la primera ley nos dice que  $W_{II} = -\Delta U_{II}$  y  $W_{IV} = -\Delta U_{IV}$ . Entonces,

$$W_{II} = -nC_V(T_2 - T_1) = nC_V(T_1 - T_2) \quad \text{y} \quad W_{IV} = -nC_V(T_1 - T_2) \quad (337)$$

Por otra parte, en los procesos isotérmicos  $\Delta U = 0$ , con lo cual  $W_I = \Delta Q_I$  y  $W_{III} = \Delta Q_{III}$ . Análogamente a lo obtenido para el ciclo de Carnot directo,

$$W_I = \Delta Q_I = nRT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} \quad \text{y} \quad W_{III} = \Delta Q_{III} = nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \quad (338)$$

Entonces, por la ec. (320),

$$W = W_I + W_{III} = nRT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} + nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} = nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_1}{V_2}; \quad (339)$$

o bien,

$$W = -nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} < 0 \quad (340)$$

Es decir, que hay que hacerle trabajo externo al gas para que recorra el ciclo. Ahora veamos qué podemos decir de las cantidades de calor absorbido y entregado. En primer lugar, como se trata de un ciclo,  $\Delta U = 0$ , y por lo tanto,  $\Delta Q = W < 0$ : haciendo un balance entre lo que absorbe de una fuente y entrega a la otra, el gas entrega calor al medio.

En el proceso I,

$$\Delta Q_I = W_I = nRT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} < 0; \quad (341)$$

es decir, entrega calor a la fuente caliente, mientras que en el proceso III,

$$\Delta Q_{III} = W_{III} = nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0; \quad (342)$$

es decir, absorbe calor de la fuente fría. En síntesis, absorbe calor  $|\Delta Q_{III}|$  de una fuente fría y entrega calor  $|\Delta Q_I|$  a una fuente caliente. Para llevar a cabo esta transferencia de calor desde una fuente fría a una caliente es necesario entregar un trabajo  $|W|$  a la máquina. Comparando las últimas dos ecuaciones, podemos ver que  $|\Delta Q_{III}| < |\Delta Q_I|$ , ya que  $T_2 < T_1$ . Dicho de otra manera, la máquina entrega a la fuente caliente más calor que el calor  $|\Delta Q_{III}|$  absorbido de la fuente fría, y esa diferencia es puesta en juego por el trabajo realizado sobre el sistema.

Este tipo de máquina térmica puede utilizarse con dos propósitos diferentes: cuando lo que se busca es extraer calor de una fuente fría, se llama refrigerador (por ejemplo, heladera), y cuando se apunta a llevar calor a una fuente caliente, se llama bomba de calor (por ejemplo, aire acondicionado en modo calor). Se trata esencialmente de la misma máquina frigorífica, solo que en cada caso se persiguen diferentes propósitos. Por lo tanto, conforme a la definición, la eficiencia tendrá una expresión diferente según sea el tipo de máquina frigorífica:

$$\eta_{frigo} = \frac{\text{Calor absorbido de la fuente fría}}{\text{Trabajo requerido}} = \frac{|\Delta Q_{III}|}{|W|}$$

$$\eta_{BC} = \frac{\text{Calor entregado a la fuente caliente}}{\text{Trabajo requerido}} = \frac{|\Delta Q_I|}{|W|}$$

Entonces,

$$\eta_{frigo} = \frac{nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}}{nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (343)$$

y

$$\eta_{BC} = \frac{nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}{nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} > 1 \quad (344)$$

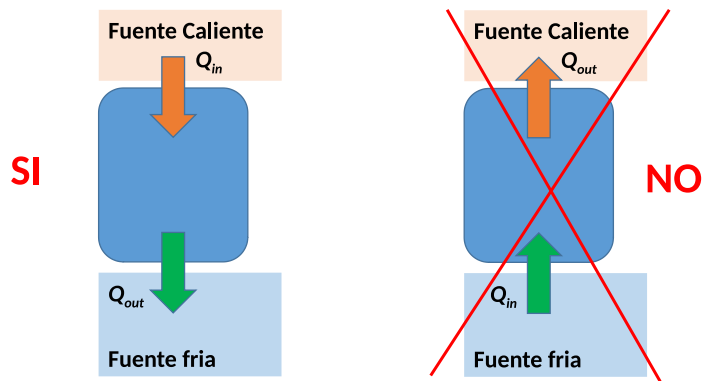


Figura 46: Enunciado de Clausius de la segunda ley de la termodinámica.

## Capítulo 6. Segunda ley de la termodinámica

Según el primer principio de la termodinámica, la energía interna puede aumentar si se realiza trabajo sobre el sistema o si este absorbe calor. Desde este punto de vista, calor y trabajo son equivalentes, y el primer principio es una expresión de la conservación de la energía. Sin embargo, la experiencia muestra que el calor no es lo mismo que el trabajo, sino que existe una diferencia esencial entre ambas cosas: podemos transformar todo el trabajo en calor, pero no podemos transformar todo el calor en trabajo. Para ilustrar esto, pensemos en un ciclista que frena su bicicleta; al final de la frenada, el vehículo se detiene y se calienta la cubierta, pero no conseguiremos poner en marcha la bicicleta a fuerza de calentar la cubierta.

En este sentido, vemos que existe una dirección en la que ocurren las cosas. El calor va de los cuerpos calientes a los fríos y no al revés; un gas se expande ocupando todo el volumen posible, y no ocurre que sus moléculas se amontonen en un sector del recipiente. Sin embargo, ninguno de estos fenómenos —a todas luces imposibles— viola la primera ley de la termodinámica, ya que la energía no dejaría de conservarse si alguno de ellos tuviera lugar. Esto nos dice que el sentido de evolución de los sistemas no está contenido en el primer principio de la termodinámica, sino que requiere un principio adicional: una segunda ley.

### 6.1. Distintos enunciados de la segunda ley

La segunda ley de la termodinámica puede enunciarse de distintas formas, que como veremos, son equivalentes.

#### 6.1.1. Enunciado de Clausius

El enunciado de Clausius del segundo principio de la termodinámica prohíbe la existencia de refrigeradores ideales:

*Es imposible un proceso que tenga como único resultado el paso de calor de una fuente fría a una fuente caliente (fig. 46).*

El enunciado de Clausius expresa un hecho empírico: para enfriar algo por debajo de la temperatura ambiente es necesario efectuar un trabajo adicional, es decir, una heladera no funciona si no se enchufa. Volvemos a señalar que bien podría sacarse el calor de los alimentos y aprovecharlo para calentar el agua del baño sin que se violara la primera ley, pero sabemos que las cosas no ocurren así.

El enunciado de Clausius establece un sentido para la propagación del calor. Este fluye de manera espontánea de los cuerpos calientes a los fríos, nunca a la inversa.

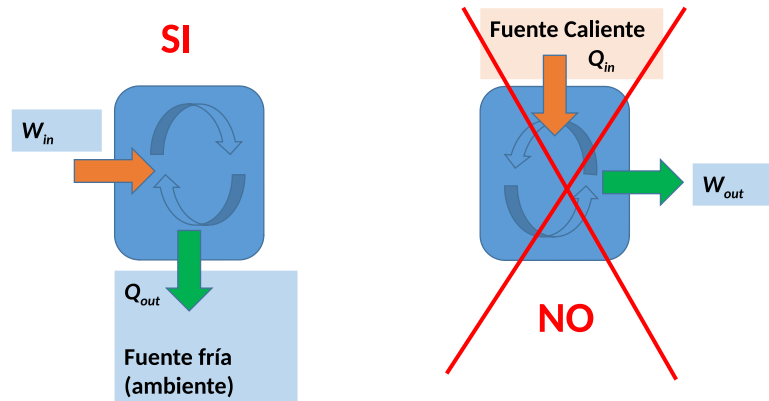


Figura 47: Enunciado de Kelvin de la segunda ley de la termodinámica.

### 6.1.2. Enunciado de Kelvin

El enunciado de Kelvin afirma que es imposible construir una máquina térmica motora que tenga una eficiencia del 100 %. Siempre habrá calor de desecho.

*Es imposible construir una máquina cíclica que produzca como único efecto la extracción de calor de una fuente y la realización de una cantidad equivalente de trabajo (fig. 47).*

Una máquina como la que prohíbe el enunciado de Kelvin recibe el nombre de *móvil perpetuo de segunda especie*. Entonces, otra forma de decir lo mismo es:

*No existe un móvil perpetuo de segunda especie.*

Un ejemplo interesante de este tipo de móvil sería un barco cuyo motor extrajera calor del océano para transformarlo en trabajo, sin necesidad de una fuente fría donde entregar el calor de desecho. Como el océano es una fuente prácticamente infinita de calor, un motor así permitiría al barco moverse sin utilizar otro combustible que el propio mar. Lamentablemente no se ha podido construir nada parecido.

Es importante señalar que el enunciado de Kelvin habla de procesos cíclicos, que dejan el sistema en un estado final igual al inicial. En cambio, sí es posible transformar calor en trabajo si el estado final es diferente del inicial. Por ejemplo, en una expansión isotérmica de un gas, el calor que entra se transforma íntegramente en trabajo, pero al final el volumen del gas es diferente del inicial.

### 6.1.3. Equivalencia entre enunciados

El segundo principio de la termodinámica puede enunciarse de alguna de las dos formas mencionadas, aunque no resulta obvio que esos dos enunciados sean equivalentes. Para demostrar su equivalencia es suficiente mostrar que si uno de ellos no se cumple, el otro tampoco, y viceversa. En primer lugar, vamos a suponer que no se cumple el enunciado de Kelvin, y veremos si podemos deducir que tampoco se cumple el de Clausius. El no cumplimiento del postulado de Kelvin implica que es posible construir un móvil perpetuo de segunda especie, es decir, una máquina que transforme calor íntegramente en trabajo, como la que se muestra en el lado izquierdo de la fig. 48.

La máquina absorbe, cíclicamente, una cantidad de calor  $Q_{in1}$  de una fuente caliente y la transforma íntegramente en un trabajo  $W_{out1}$ , el cual es utilizado (como  $W_{in2}$ ) para alimentar el refrigerador 2 ilustrado en el lado derecho. En la máquina 2 se absorbe una cantidad de calor  $Q_{in2}$  de la fuente fría y se entrega otra cantidad de calor  $Q_{out2}$  a la fuente caliente. Ahora bien, si consideramos este conjunto de dos máquinas como una única máquina con dos partes, el trabajo aparece solo como una

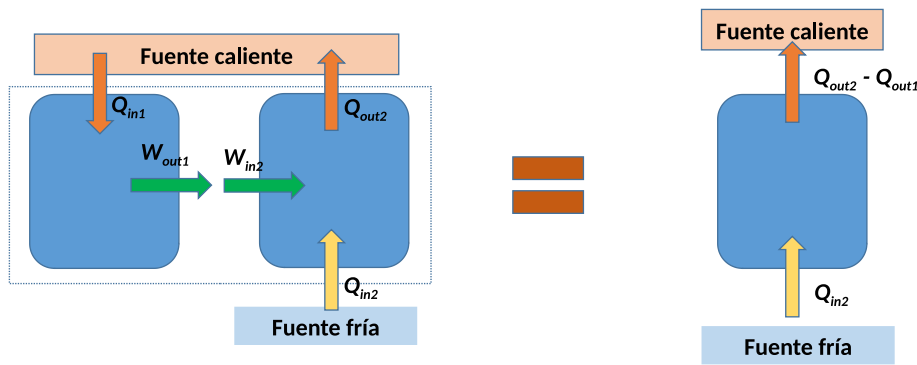


Figura 48: Si no se cumple el enunciado de Kelvin, no se cumple el de Clausius.

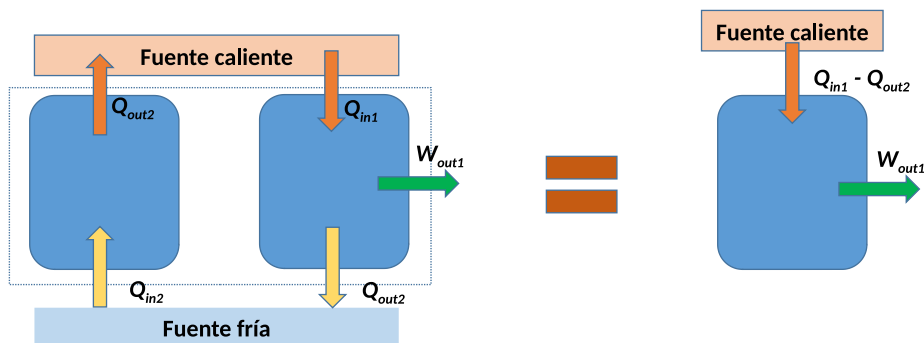


Figura 49: Si no se cumple el enunciado de Clausius, no se cumple el de Kelvin.

transferencia interna de energía, y el efecto global es que se extrajo una cantidad de calor  $Q_{in2}$  de una fuente fría y se entregó a la fuente caliente como  $Q_{out2} - Q_{in1}$ . El hecho de que  $Q_{in2} = Q_{out2} - Q_{in1}$  está fuera de discusión, pues si no fuera así, se estaría violando el primer principio de la termodinámica. Entonces vemos que suponer que no se cumple el enunciado de Kelvin nos lleva a aceptar un refrigerador perfecto, es decir, a que no se cumple el enunciado de Clausius.

En segundo lugar, consideremos que no se cumple el enunciado de Clausius, o sea, existe un refrigerador por el cual se extrae calor de una fuente fría y se entrega a una caliente sin necesidad de realizar ningún trabajo sobre el sistema. Tal dispositivo está esquematizado en el lado izquierdo de la fig. 49.

Puede verse que este refrigerador absorbe una cantidad de calor  $Q_{in2}$  de la fuente fría y la entrega (como  $Q_{out2}$ ) a la fuente caliente. Ahora hagamos operar una máquina térmica en paralelo, entre las mismas fuentes. Esta máquina absorbe una cantidad de calor  $Q_{in1}$  de la fuente caliente, realiza un trabajo  $W_{out1}$  y entrega una cantidad de calor  $Q_{out1}$  a la fuente fría. Basta ajustar la entrada del refrigerador 2 de manera que tome exactamente la cantidad de calor desechada por la máquina 1 y la devuelva a la fuente caliente, es decir, de manera que  $Q_{in2} = Q_{out1}$ . En ese caso, el resultado global del funcionamiento de estas dos máquinas será que se extrajo una cantidad de calor  $Q_{in1} - Q_{out2}$  y se convirtió enteramente en trabajo, violando el enunciado de Kelvin. Por lo tanto, si no se cumple el enunciado de Clausius, no se cumple el de Kelvin.

Uniendo las dos demostraciones, podemos concluir que ambos postulados son equivalentes.

#### 6.1.4. Transformaciones reversibles e irreversibles

Se dice que un proceso termodinámico que se produce sobre un sistema es reversible, si al realizar la transformación inversa que lleva el sistema de vuelta a su estado inicial, no se modifica nada en el entorno. Dicho de otra manera, después de hacer una transformación reversible y su inversa, nada cambia; ni en el sistema, ni en el resto del universo.

Las transformaciones irreversibles son todas las que no son reversibles.

Un claro ejemplo de transformación irreversible es el caso de la expansión libre de un gas ideal, descrito en §5.2.1. Una vez que el gas aumenta abruptamente su volumen no es posible que regrese al estado inicial, salvo que se realice un trabajo externo, comprimiéndolo con un pistón, por ejemplo, pero en ese caso, el resto del universo habrá cambiado, ya que ha tenido que realizar un trabajo sobre el sistema.

En general, en los procesos que son violentos o abruptos, como la expansión libre, o que involucran el fenómeno de fricción, los sistemas no vuelven solos al estado inicial, sino que es necesario que el entorno participe de alguna manera —por ejemplo, realizando un trabajo—, con lo cual ese tipo de transformaciones no puede ser clasificada como reversible. Todos los procesos tienen algo de abrupto, a no ser que se lleven a cabo de manera extremadamente lenta; estos procesos se denominan cuasiestáticos. En los procesos cuasiestáticos, el sistema va pasando por sucesivos estados de equilibrio, ya que se da el tiempo necesario para que eso ocurra.

Podemos afirmar que todos los procesos reversibles son cuasiestáticos. Sin embargo, no todos los procesos cuasiestáticos son reversibles. Un ejemplo de esto último es la transferencia de calor entre dos cuerpos a distintas temperaturas cuando se realiza en forma extremadamente lenta, por ejemplo, mediante un mal conductor del calor. Si bien el proceso es cuasiestático, y el sistema pasa por sucesivos estados de equilibrio, no es reversible, ya que el calor no puede regresar espontáneamente hacia el cuerpo más caliente —ahora sabemos que esto violaría el segundo principio— sin que algo cambie en el entorno.

Para poder representar un proceso en un diagrama  $P-V$  es necesario que este sea cuasiestático, de lo contrario, al no alcanzarse sucesivos estados intermedios de equilibrio, no están definidas las variables termodinámicas durante la transformación. Una expansión libre, por ejemplo, no puede graficarse en un diagrama  $P-V$ , aunque sí pueden representarse los estados inicial y final.

Los procesos reales son irreversibles, ya que no son cuasiestáticos, pues no se realizan en un tiempo infinitamente largo; sin embargo, hay muchos procesos que pueden ser considerados como reversibles en un buen grado de aproximación.

#### 6.1.5. Teorema de Carnot

El teorema de Carnot es un enunciado alternativo del segundo principio de la termodinámica, que se formula a partir de la comparación entre máquinas reversibles y máquinas irreversibles de la siguiente manera:

*El rendimiento de una máquina térmica  $M$  que opere entre dos fuentes no puede ser superior que el de una máquina reversible  $R$  que opere entre las mismas fuentes:*

$$\eta_M \leq \eta_R$$

*cumpléndose la igualdad si la máquina  $M$  es también reversible y la desigualdad si es irreversible.*

##### Demostración

Damos por cierto el segundo principio de la termodinámica, por lo tanto, demostrar que el teorema de Carnot es equivalente al segundo principio, es lo mismo que demostrar el teorema. Para ello vamos a usar el enunciado de Kelvin.

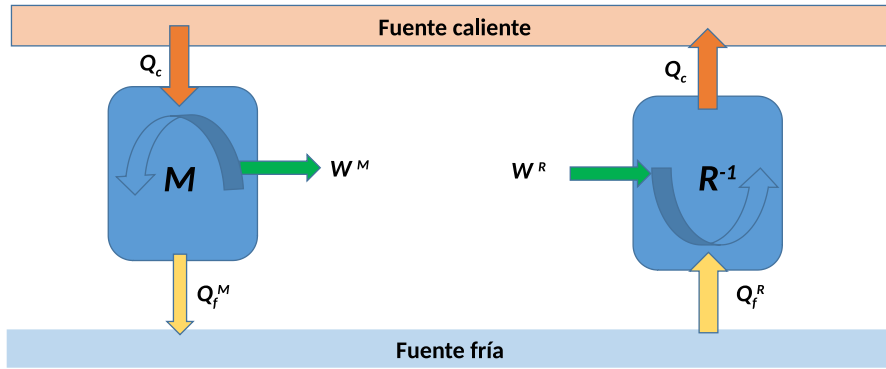


Figura 50: Si no se cumple el teorema de Carnot, no se cumple el enunciado de Kelvin.

a) *Suponemos que no se cumple el enunciado de Kelvin.*

Entonces, existe un móvil perpetuo de segunda especie, es decir, podemos imaginar una máquina térmica cíclica  $M$  que, operando entre las temperaturas  $T_f$  y  $T_c$  (con  $T_c > T_f$ ), transforma una cierta cantidad de calor absorbida de la fuente caliente ( $Q_c$ ) íntegramente en trabajo. Como  $\eta_M = W/Q_c$ , tenemos que  $\eta_M = 1$ . Pero sabemos que una máquina de Carnot (reversible), que opere entre las mismas fuentes, tiene una eficiencia dada por  $\eta_R = 1 - T_f/T_c$ . Es decir,  $\eta_R < \eta_M$ , y

*entonces, no se cumple el teorema de Carnot.*

b) *Suponemos que no se cumple el teorema de Carnot.*

Esto equivale a aceptar la existencia de una máquina térmica  $M$  que opera entre las fuentes  $T_f$  y  $T_c$  con  $\eta_M > \eta_R$ . Podemos elegir la máquina reversible  $R$  de manera que el calor que absorba de la fuente caliente  $Q_c$  sea igual al que absorbe la máquina  $M$ . Entonces podemos escribir:

$$\eta_M = \frac{|W^M|}{Q_c} > \frac{|W^R|}{Q_c} = \eta_R ,$$

con lo que  $|W^M| > |W^R|$ . Por otro lado,

$$\begin{aligned} |W^M| &= |Q_c| - |Q_f^M| \Rightarrow |Q_f^M| = |Q_c| - |W^M| \\ |W^R| &= |Q_c| - |Q_f^R| \Rightarrow |Q_f^R| = |Q_c| - |W^R| . \end{aligned}$$

con lo que  $|Q_f^M| < |Q_f^R|$ .

Como la máquina  $R$  es reversible, podemos invertirla y usarla como refrigerador sin que cambien los valores absolutos de los calores intercambiados ni la magnitud del trabajo involucrado. La combinación de ambas sería una máquina, ilustrada en la fig. 50, cuyo resultado sería la conversión de una cantidad de calor  $|Q_f^R| - |Q_f^M| > 0$  íntegramente en un trabajo  $|W^M| - |W^R| > 0$ . Vale decir, algo que viola el enunciado de Kelvin,

*entonces, no se cumple el enunciado de Kelvin.*

De **a)** y **b)** concluimos que el teorema de Carnot se cumple y es una forma válida de enunciar el segundo principio de la termodinámica. Entonces,

$$\eta_M \leq \eta_R$$

En realidad hasta ahora no se ha hecho referencia a qué corresponde la desigualdad estricta ni a qué corresponde la igualdad. Veremos eso a continuación.

#### Corolario del teorema de Carnot

*Todas las máquinas térmicas reversibles que operan entre las mismas dos fuentes tienen el mismo rendimiento.*

Ya sabemos que  $\eta_M \leq \eta_R$ ; supongamos que  $M$  es también reversible. Entonces,  $R$  es una máquina térmica y  $M$  es una máquina térmica reversible, luego debe cumplirse el teorema de Carnot invirtiendo la desigualdad:  $\eta_R \leq \eta_M$ . La única posibilidad de que se cumplan las dos desigualdades es que  $\eta_M = \eta_R$ , es decir, si la máquina  $M$  es reversible vale la igualdad. La única condición impuesta para  $M$  es que sea una máquina térmica que opere entre las mismas dos únicas fuentes que la máquina reversible  $R$ . Esto nos dice que todas las máquinas térmicas reversibles que operen entre las mismas únicas fuentes tienen la misma eficiencia.

En particular podría elegirse la máquina de Carnot, cuya eficiencia conocemos. Entonces podemos afirmar que todas las máquinas térmicas reversibles que operen entre fuentes a  $T_f$  y  $T_c$  tienen una eficiencia

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad (345)$$

Este resultado es muy general: se trata de cualquier máquina térmica reversible que opere entre  $T_f$  y  $T_c$ , sin importar cuál es la sustancia de trabajo (no es necesario que se trate de un gas ideal) ni de qué forma se describe el ciclo: basta que absorba calor de una única fuente a  $T_c$  y lo entregue a otra única fuente a  $T_f$ ; por ejemplo, un ciclo de Stirling con restitución del calor. Este ciclo consiste en una expansión isotérmica, un enfriamiento isócoro, una compresión isotérmica y un calentamiento isócoro; además, el calor absorbido durante el calentamiento isócoro es restituido al sistema usando el calor entregado durante el enfriamiento isócoro —esto es posible, pues ambos tienen la misma magnitud—.

### 6.1.6. Escala termodinámica de temperatura

Si bien en §1.2.3 se definió una escala absoluta de temperaturas, esta se origina en experimentos con sustancias particulares —gases enrarecidos—, que pueden aproximarse bastante bien a los gases ideales, pero estrictamente cada sustancia podría dar un valor distinto para el cero absoluto respecto de la temperatura de fusión del hielo, por ejemplo. Veremos ahora que es posible definir una escala absoluta de manera más general basándose en el teorema de Carnot.

Sabemos que la eficiencia de una máquina térmica reversible que opera entre dos temperaturas  $T_c$  y  $T_f$ , con  $T_c > T_f$  está dada por la ec. (345), y también, en virtud de la definición de rendimiento, por

$$\eta = 1 - \frac{|\Delta Q_f|}{|\Delta Q_c|} \quad (346)$$

A partir de las ecs. (345) y (346) podemos escribir

$$\frac{T_f}{T_c} = \frac{|\Delta Q_f|}{|\Delta Q_c|} \quad (347)$$

Se define el cero de la escala como la temperatura de la fuente fría cuando la máquina considerada tiene eficiencia perfecta ( $\eta = 1$ ), es decir, cuando  $\Delta Q_f = 0$ . Para determinar la escala es necesario dar más información, ya que con un único punto no es suficiente. Podemos, por ejemplo, exigir que haya cien grados entre el punto de solidificación del agua y su punto de ebullición a 1 atm. Hacemos funcionar la máquina térmica reversible entre agua en ebullición y una mezcla de hielo fundente y medimos las cantidades de calor intercambiadas con ambas fuentes,  $\Delta Q_c$  y  $\Delta Q_f$ . Reescribimos la ec. (347) invertida y reemplazando  $T_c$  en términos de  $T_f$ :

$$\frac{T_f + 100}{T_f} = \frac{|\Delta Q_c|}{|\Delta Q_f|} \quad (348)$$

A partir de esta ecuación es posible despejar el valor de la temperatura de solidificación del agua:

$$T_f = \frac{100}{\frac{|\Delta Q_c|}{|\Delta Q_f|} - 1} \quad (349)$$

Mediciones de las cantidades de calor involucradas conducen al valor ya determinado de 273,15 grados. La novedad de esta escala, que resulta idéntica a la que se había obtenido con el termómetro de gas, es que la escala termodinámica vale rigurosamente para cualquier sustancia real utilizada como sustancia de trabajo de una máquina térmica reversible que opere entre dos temperaturas<sup>5</sup>, ya que para cualquier sustancia se cumple la ec. (345).

Para determinar una temperatura desconocida  $T$ , se hace funcionar la máquina entre una fuente a esa temperatura y otra a una temperatura  $T_f$  conocida. Utilizando la ec. (347) para  $T$  y  $T_f$  puede despejarse  $T$ :

$$T = T_f \frac{|\Delta Q|}{|\Delta Q_f|}, \quad (350)$$

donde  $|\Delta Q|$  es el calor intercambiado con la fuente a temperatura  $T$  y  $|\Delta Q_f|$  es el calor intercambiado con la fuente a temperatura  $T_f$ .

## 6.2. Entropía

### 6.2.1. Suma de los calores intercambiados sobre la temperatura

Cuando en §5.3.3 estudiamos la eficiencia de una máquina de Carnot reversible que opera sobre un gas ideal, encontramos que debe cumplirse la ec. (336):

$$\frac{\Delta Q^f}{T_f} + \frac{\Delta Q^c}{T_c} = 0 \quad (351)$$

Sin embargo, en virtud de las ecs. (345) y (346), deducidas con la única hipótesis de que se trata de una máquina reversible que opera entre dos fuentes a temperaturas  $T_c$  y  $T_f$ , vemos que la ec. (351) es mucho más general.

En la fig. 51 se muestra un ciclo reversible de forma arbitraria en un diagrama  $P - V$ . Es posible descomponer ese ciclo arbitrario en un conjunto de pequeños ciclos de Carnot  $C_1, C_2, C_3$ , etc., también graficados en la figura.

Para el ciclo  $C_1$  la ec. (351) se escribe

$$\frac{\Delta Q_{C_1}^f}{T_1} + \frac{\Delta Q_{C_1}^c}{T_2} = 0, \quad (352)$$

y así podríamos seguir:

$$\frac{\Delta Q_{C_2}^f}{T_2} + \frac{\Delta Q_{C_2}^c}{T_3} = 0, \quad (353)$$

$$\frac{\Delta Q_{C_3}^f}{T_3} + \frac{\Delta Q_{C_3}^c}{T_4} = 0, \quad (354)$$

etcétera.

Podemos ver cómo cada isoterma es a la vez la temperatura caliente del ciclo inmediato inferior y la temperatura fría del inmediato superior (a excepción de las isotermas situadas en los extremos del ciclo global). Si se mira en detalle, solo una parte de la isoterma es compartida por dos ciclos contiguos, por ejemplo, el segmento  $BC$  en la isoterma  $T_2$ . Para aprovechar estas partes compartidas podemos dividir el calor intercambiado de la siguiente forma:

$$\Delta Q_{C_1}^c = \Delta Q^{AB} + \Delta Q^{BC} \quad (355)$$

$$\Delta Q_{C_2}^f = \Delta Q^{DC} + \Delta Q^{CB} \quad (356)$$

---

<sup>5</sup>Cuando se definió la escala absoluta a partir del termómetro de gas, se hizo a partir de mediciones que necesariamente utilizan un gas real, cuyas características producen escalas levemente diferentes según cuál sea el gas. De todas formas, en este caso, la escala se determina utilizando alguna máquina térmica real, que por lo tanto es irreversible y no cumple estrictamente las hipótesis.

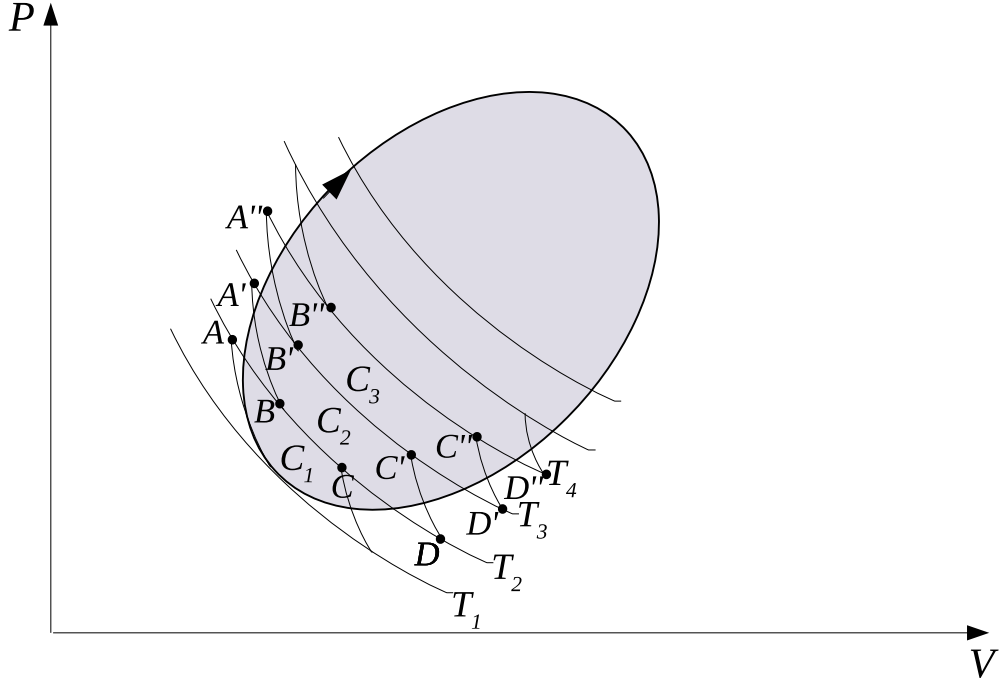


Figura 51: Ciclo reversible arbitrario como composición de muchos ciclos de Carnot.

Como las sumas de las ecs. (352)–(354) son nulas, podemos sumarlas y el resultado seguirá siendo cero:

$$\frac{\Delta Q_{C_1}^f}{T_1} + \frac{\Delta Q_{C_1}^c}{T_2} + \frac{\Delta Q_{C_2}^f}{T_2} + \frac{\Delta Q_{C_2}^c}{T_3} + \frac{\Delta Q_{C_3}^f}{T_3} + \frac{\Delta Q_{C_3}^c}{T_4} = 0, \quad (357)$$

Ahora vamos a subdividir cada sumando (salvo el primero) en dos partes, como mostramos en las ecs. (355)–(356) y en la fig. 51:

$$\frac{\Delta Q_{C_1}^f}{T_1} + \frac{\Delta Q^{AB}}{T_2} + \frac{\Delta Q^{BC'}}{T_2} + \frac{\Delta Q^{DC}}{T_2} + \frac{\Delta Q^{CB'}}{T_2} + \frac{\Delta Q^{A'B'}}{T_3} + \frac{\Delta Q^{B'C'}}{T_3} + \frac{\Delta Q^{D'C'}}{T_3} + \frac{\Delta Q^{C'B'}}{T_3} + \dots = 0 \quad (358)$$

Los términos que contienen  $\Delta Q^{BC}$  y  $\Delta Q^{CB}$  se cancelan, pues representan la misma cantidad de calor, absorbida en el ciclo  $C_1$  y entregada en el ciclo  $C_2$ , respectivamente. Ocurre algo análogo con los términos  $\Delta Q^{B'C'}$  y  $\Delta Q^{C'B'}$ , etc. Después de cancelar estos términos se obtiene

$$\frac{\Delta Q_{C_1}^f}{T_1} + \frac{\Delta Q^{AB}}{T_2} + \frac{\Delta Q^{A'B'}}{T_3} + \frac{\Delta Q^{A''B''}}{T_4} + \dots + \frac{\Delta Q^{D''C''}}{T_4} + \frac{\Delta Q^{D'C'}}{T_3} + \frac{\Delta Q^{DC}}{T_2} = 0 \quad (359)$$

En la ecuación precedente podríamos agregar los términos correspondientes a los segmentos adiabáticos, ya que el calor intercambiado en ellos es, por definición, nulo:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta Q_{C_1}^f}{T_1} + \frac{\Delta Q^{AB}}{T_2} + \frac{\Delta Q^{BA'}}{T_2} + \frac{\Delta Q^{A'B'}}{T_3} + \frac{\Delta Q^{B'A''}}{T_3} + \frac{\Delta Q^{A''B''}}{T_4} + \dots \\ + \frac{\Delta Q^{D''C''}}{T_4} + \frac{\Delta Q^{C''D'}}{T_4} + \frac{\Delta Q^{D'C'}}{T_3} + \frac{\Delta Q^{C'D}}{T_3} + \frac{\Delta Q^{DC}}{T_2} = 0 \end{aligned} \quad (360)$$

Si se aproximan lo suficiente las isotermas en que se ha subdividido el ciclo global, los trayectos recorridos — $AB$ ,  $BA'$ ,  $A'B'$ , etc.— de la ec. (360)— son segmentos muy cortos, de manera que el zigzagueante recorrido se parece mucho al ciclo global. En el límite de ciclos infinitesimales, ambas curvas coinciden exactamente, y podemos escribir:

$$\sum \frac{\Delta Q}{T} \rightarrow \oint \frac{dQ}{T} = 0, \quad (361)$$

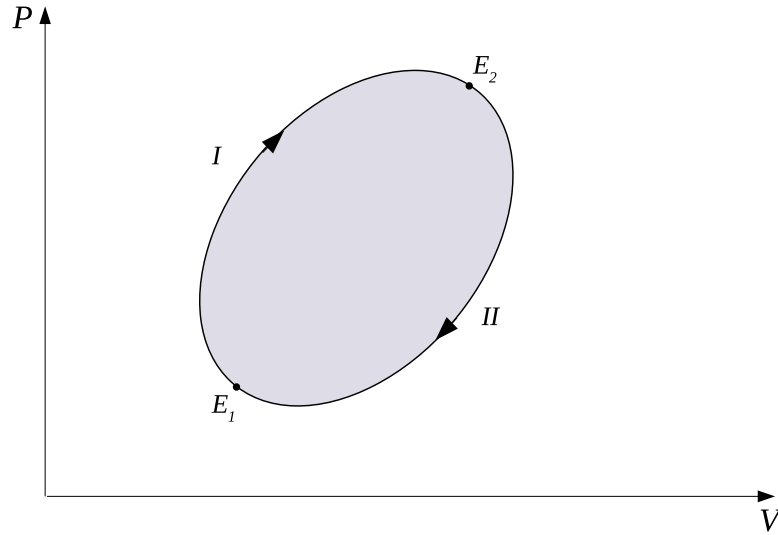


Figura 52: Ciclo reversible formado por dos procesos reversibles.

donde el símbolo  $\oint$  se utiliza para indicar que la integral se realiza sobre un ciclo. Es importante recalcar que el resultado

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (362)$$

vale para cualquier tipo de ciclo reversible y para cualquier sustancia, de manera que es absolutamente general.

En cada uno de los sumandos de la ec. (360) o de la (361), la magnitud  $\Delta Q$  representa el calor absorbido por el sistema, pudiendo este ser positivo o negativo, y  $T_i$  es la temperatura (absoluta) de la fuente con la cual el sistema intercambia calor.

### 6.2.2. La función entropía

Aprovechando la reversibilidad del ciclo ilustrado en la fig. 51, vamos a subdividirlo en dos procesos I y II, también reversibles, que van desde el estado  $E_1$  hasta el estado  $E_2$  (proceso I), y desde el estado  $E_2$  hasta el estado  $E_1$  (proceso II), como ilustra la fig. 52.

A partir de la ec. (362) podemos escribir

$$0 = \oint \frac{dQ}{T} = \int_{I;E_1}^{E_2} \frac{dQ}{T} + \int_{II;E_2}^{E_1} \frac{dQ}{T} \quad (363)$$

Entonces,

$$\int_{I;E_1}^{E_2} \frac{dQ}{T} = - \int_{II;E_2}^{E_1} \frac{dQ}{T} \Rightarrow \int_{I;E_1}^{E_2} \frac{dQ}{T} = \int_{II;E_1}^{E_2} \frac{dQ}{T}; \quad (364)$$

es decir, la integral para ir de el estado  $E_1$  al estado  $E_2$  por el camino I es igual a la integral análoga que va por el camino II. Pero los caminos I y II son completamente arbitrarios. Entonces podemos decir que la integral

$$\int_{E_1}^{E_2} \frac{dQ}{T} \quad (365)$$

no depende del camino. Debemos enfatizar que la integral de la ec. (365) se refiere a procesos reversibles, pues esa suposición ha sido utilizada desde el mismo comienzo de §6.2.1 y también en la ec. (364), al invertir el proceso II sin que cambie nada.

Como la integral de la ec. (365) no depende del camino, podemos definir una función  $S$ , que llamaremos entropía, tal que

$$dS = \left( \frac{dQ}{T} \right)_{rev}, \quad (366)$$

donde se hace mención explícita de que el proceso en el cual el sistema intercambia calor es reversible. De esta manera, podemos escribir

$$\int_{E_1}^{E_2} \left( \frac{dQ}{T} \right)_{rev} = \int_{E_1}^{E_2} dS = S(E_2) - S(E_1) \quad (367)$$

Ya hemos mostrado que la integral de la ec. (365), cuando se realiza sobre un proceso reversible, no depende del camino seguido, siempre que conecte determinados estados inicial y final. Entonces, la entropía es una función de estado, al igual que la energía interna. Por la definición de entropía, vemos que esta tiene unidades de calor sobre temperatura:  $[S]=\text{cal/K}$ .

Por otro lado, es posible calcular la variación de entropía respecto de algún estado de referencia:

$$\int_{E_0}^E \left( \frac{dQ}{T} \right)_{rev} = \int_{E_0}^E dS = S(E) - S(E_0) = S(E) - S_0; \quad (368)$$

Entonces, la función entropía del estado  $E$  está dada por

$$S(E) = \int_{E_0}^E \left( \frac{dQ}{T} \right)_{rev} + S_0 \quad (369)$$

es decir, está definida a menos de una constante aditiva  $S_0$ , que depende del origen elegido.

Por el primer principio de la termodinámica

$$dQ = dU + dW; \text{ y en el caso de fluidos } dQ = dU + PdV \quad (370)$$

Entonces, podemos decir que para fluidos,

$$dS = \left( \frac{dQ}{T} \right)_{rev} = \left( \frac{dU + PdV}{T} \right)_{rev} \quad (371)$$

Consideremos ahora una máquina térmica irreversible  $I$  que opera entre dos fuentes, a temperaturas  $T_f$  y  $T_c$ . Por el teorema de Carnot sabemos que  $\eta_I < \eta_R$ , donde con  $R$  denotamos una máquina térmica reversible que opera entre las mismas únicas fuentes.

Sabemos que

$$\eta_R = \frac{W}{Q_c} = 1 - \frac{|Q_f|}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}, \quad (372)$$

y también

$$\eta_R = 1 - \frac{T_f}{T_c}, \quad (373)$$

con lo cual

$$1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \Rightarrow \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} = 0 \quad (374)$$

Por la definición de eficiencia, también para la máquina irreversible vale que

$$\eta_I = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}, \quad (375)$$

aunque, en cambio, como  $\eta_I < \eta_R$ ,

$$\eta_I < 1 - \frac{T_f}{T_c}, \quad (376)$$

A partir de las ecs. (374) y (375), para la máquina irreversible se obtiene

$$\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} < 0 \quad (377)$$

Para tratar de generalizar este resultado a un ciclo arbitrario como el de la fig. 52, podríamos descomponer nuevamente el ciclo en muchos ciclos de Carnot, en este caso, irreversibles (al menos alguno de ellos). El problema que se nos plantea es que al tratarse de procesos irreversibles, no es posible visualizarlos en un diagrama  $P-V$ ; sin embargo, sí es posible graficar en el diagrama los estados de partida y de llegada. De esta manera, al pasar a ciclos infinitesimales, los estados inicial y final de los infinitos ciclos irreversibles intermedios copian perfectamente el diagrama del ciclo reversible global. Tenemos entonces, un ciclo irreversible que tiene la misma forma que un ciclo reversible arbitrario. Sabemos que para el ciclo reversible se cumple la ec. (361):

$$\sum \left( \frac{\Delta Q}{T} \right)_{rev} = 0, \quad (378)$$

mientras que para el ciclo irreversible se puede seguir el mismo razonamiento que llevó a la ec. (361), solo que las sumas parciales de las ecs. (352)-(354) (o al menos algunas de ellas) son menores que cero. Si continuamos con el mismo procedimiento, necesariamente llegaremos a que

$$\sum \left( \frac{\Delta Q}{T} \right)_{irrev} < 0 \quad (379)$$

Pasando al límite para ciclos infinitesimales, podemos escribir

$$\oint \left( \frac{dQ}{T} \right)_{irrev} < 0 \quad (380)$$

Entonces, las ecs. (362) y (380) conjuntamente nos dicen que

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad (381)$$

donde la igualdad vale para procesos reversibles y la desigualdad para procesos irreversibles.

Consideremos ahora el ciclo de la fig. 52, pero pensemos que el proceso I es irreversible (y eventualmente podría no ser visualizable en un diagrama  $P-V$ ) y el proceso II es reversible. El proceso total, es decir, el ciclo, es irreversible y debe cumplir la ec. (380); luego,

$$0 > \oint \frac{dQ}{T} = \int_{E_1}^{E_2} \left( \frac{dQ}{T} \right)_{irrev} + \int_{E_2}^{E_1} \left( \frac{dQ}{T} \right)_{rev}; \quad (382)$$

entonces,

$$\int_{E_1}^{E_2} \left( \frac{dQ}{T} \right)_{irrev} < - \int_{E_2}^{E_1} \left( \frac{dQ}{T} \right)_{rev}, \quad (383)$$

o bien,

$$\int_{E_1}^{E_2} \left( \frac{dQ}{T} \right)_{irrev} < \int_{E_1}^{E_2} \left( \frac{dQ}{T} \right)_{rev} \quad (384)$$

Como los estados  $E_1$  y  $E_2$  son arbitrarios, la relación (384) es totalmente general y se aplica también a procesos diferenciales:

$$\left( \frac{dQ}{T} \right)_{irrev} < \left( \frac{dQ}{T} \right)_{rev} \quad (385)$$

El segundo miembro de la desigualdad es el diferencial de la función entropía, según la definición dada en (366), por lo tanto,

$$\frac{dQ}{T} \leq dS, \quad (386)$$

donde la igualdad vale para los procesos reversibles y la desigualdad, para los irreversibles. Análogamente, por la ec. (367),

$$\int_{E_1}^{E_2} \frac{dQ}{T} \leq S(E_2) - S(E_1); \quad (387)$$

la igualdad vale para los procesos reversibles y la desigualdad, para los irreversibles.

### 6.2.3. La variación de entropía en sistemas aislados

Consideremos un sistema que intercambia calor con una fuente térmica externa a temperatura  $T$  (no necesariamente constante) a lo largo de un proceso termodinámico que lleva el sistema del estado  $E_1$  al estado  $E_2$  de manera reversible. Por la definición de entropía del sistema dada en la ec. (367), se cumple que

$$\int_{E_1}^{E_2} \frac{dQ}{T} = S(E_2) - S(E_1) \quad (388)$$

Pensemos que el sistema está compuesto por dos partes  $A$  y  $B$ , las cuales, respectivamente, absorben de la fuente externa cantidades infinitesimales de calor  $dQ_A$  y  $dQ_B$  a lo largo del proceso. Necesariamente, el calor que absorbe el sistema como un todo en cada porción infinitesimal del proceso debe cumplir que  $dQ = dQ_A + dQ_B$ . Entonces, podemos expresar la integral de la ecuación anterior como la suma de dos integrales:

$$\Delta S_{AB} = S_{AB}(E_2) - S_{AB}(E_1) = \int_{E_1}^{E_2} \frac{dQ_A}{T} + \int_{E_1}^{E_2} \frac{dQ_B}{T} \quad (389)$$

Cada una de las integrales de la ec. (388) corresponde a la variación de entropía de la parte correspondiente del sistema. Es decir,

$$\Delta S_{AB} = \Delta S_A + \Delta S_B \quad (390)$$

Si el sistema que intercambia calor con la fuente externa estuviera compuesto por una tercera parte  $C$ , podríamos aplicar el mismo razonamiento, de manera que  $\Delta S_{ABC} = \Delta S_{AB} + \Delta S_C = \Delta S_A + \Delta S_B + \Delta S_C$ . Si repetimos este método muchas veces, llegaremos a la conclusión de que la variación de entropía de un sistema compuesto por muchas partes es igual a la suma de las variaciones de las entropías de todas las partes. Dicho de otra manera, la entropía es una función aditiva.

Volviendo a la ec. (387), si consideramos una transformación termodinámica sobre un sistema aislado térmicamente —proceso adiabático—, vemos que debe cumplirse que

$$0 \leq S(E_2) - S(E_1) , \quad (391)$$

ya que por tratarse de un proceso adiabático,  $dQ = 0$  a lo largo de todo el proceso. Entonces, para sistemas aislados, cualquier proceso debe cumplir que

$$S(E_1) \leq S(E_2) \quad (392)$$

Esto nos dice que la entropía de tales sistemas aumenta para las transformaciones irreversibles y se mantiene constante para las reversibles. Sin embargo, debe quedar bien claro que este resultado se aplica solamente a sistemas aislados. En cambio, si un sistema  $A$  no estuviera aislado, con la ayuda de un agente externo  $B$ , sería posible reducir la entropía del sistema  $A$ . Pero si incluimos ese agente externo dentro del sistema, por la aditividad de la función entropía, podemos decir que

$$0 \leq \Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B \quad (393)$$

La primera parte de la ec. (393) se debe cumplir porque al incluir las dos partes del sistema, el nuevo sistema es un sistema aislado. Vemos que, si bien la entropía de ambos sistemas tomados en conjunto no puede disminuir, la entropía de una de las partes sí podría, ya que

$$-\Delta S_A \leq \Delta S_B , \quad (394)$$

y a un aumento de entropía de la parte  $B$  le corresponde una disminución de entropía de la parte  $A$ .

El universo es un sistema aislado, ya que no intercambia calor con ningún otro sistema. Por lo tanto, debe cumplirse que para cualquier proceso termodinámico la entropía del universo varía según la ec. (393). Es decir, la entropía del universo aumenta en cada proceso irreversible (como lo son todos los procesos reales).

Supongamos que un sistema aislado tiene un máximo valor posible para su entropía. En esa situación, el sistema no puede sufrir ninguna otra transformación, ya que cualquier cambio causaría una disminución de la entropía. Por lo tanto, el estado más estable para un sistema aislado es el de máxima entropía.

### 6.3. Ejemplos de variación de entropía

Vamos a ilustrar mediante varios ejemplos cómo calcular la variación de entropía de distintas transformaciones. Podremos ver que hay casos en los que la entropía aumenta y en otros disminuye. Cuando el sistema está aislado y el proceso es irreversible, se verifica el aumento de la entropía.

#### 6.3.1. Conducción térmica entre dos reservorios infinitos

Consideremos ahora el intercambio de cierta cantidad de calor  $\Delta Q$  por conducción térmica entre dos reservorios,  $R_1$  y  $R_2$ , de un sistema. Vamos a analizar el caso en el que ambos reservorios son infinitos, de manera que sus temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ , respectivamente, permanecen constantes durante el proceso. Por otra parte, vamos a suponer que la barra conductora que conecta ambos reservorios ya ha alcanzado el estado estacionario. Pensemos que  $T_1 < T_2$ ; además, debemos asegurar que todo el sistema (ambos reservorios y, eventualmente la barra que los conecta) esté aislado térmicamente.

Podemos considerar el sistema integrado por tres partes: el reservorio a  $T_1$ , el reservorio a  $T_2$  y la barra que los conecta, de manera que

$$\Delta S = \Delta S_{barra} + \Delta S_1 + \Delta S_2 \quad (395)$$

En la barra no cambia nada durante el proceso, por lo tanto, tampoco cambia su entropía, y  $\Delta S_{barra} = 0$ . Calculemos la variación de entropía de ambos reservorios:

$$\Delta S_1 = \int \left( \frac{dQ_1}{T_1} \right)_{rev} \quad \Delta S_2 = \int \left( \frac{dQ_2}{T_2} \right)_{rev} \quad (396)$$

Las integrales de las ecuaciones precedentes deben realizarse sobre caminos reversibles, pero el proceso que estamos intentando describir no lo es; sin embargo, podemos imaginar algún proceso reversible que lleve todo el sistema del mismo estado inicial al mismo estado final. Podemos pensar, por ejemplo, que utilizamos el reservorio  $R_2$  como fuente caliente de una máquina de Carnot, de manera que  $R_2$  entregue la cantidad de calor  $\Delta Q$ . Análogamente, podemos imaginar otra máquina de Carnot que utiliza el reservorio  $R_1$  como fuente fría, a la cual le entrega la misma cantidad de calor  $\Delta Q$ . Como las máquinas de Carnot son reversibles, estos procesos satisfacen la condición requerida en las ecs. (396).

En ese caso, las ecs. (396) se reducen a

$$\Delta S_1 = \int \left( \frac{dQ_1}{T_1} \right)_{rev} = \frac{1}{T_1} \int dQ_1 = \frac{\Delta Q_1}{T_1} \quad (397)$$

y

$$\Delta S_2 = \int \left( \frac{dQ_2}{T_2} \right)_{rev} = \frac{1}{T_2} \int dQ_2 = \frac{\Delta Q_2}{T_2} \quad (398)$$

Dado que el calor fluye por conducción del cuerpo más caliente al más frío, el cuerpo  $R_2$  entrega una cantidad de calor  $\Delta Q$  que es absorbida por  $R_1$ , es decir,  $\Delta Q_1 = -\Delta Q_2 \equiv \Delta Q > 0$ . Luego,

$$\Delta S = \Delta Q \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0 \quad (399)$$

La entropía aumenta, lo cual es lógico, pues se trata de un sistema aislado en el cual se produce un intercambio de calor entre fuentes con diferencia de temperaturas finita, que es un proceso irreversible.

#### 6.3.2. Fricción

Otro ejemplo que vamos a considerar es la producción de calor por fricción. Pensemos que el sistema tiene dos partes: dos cuerpos  $C_1$  y  $C_2$  que se frotan entre sí. Ambas partes absorben calor al frotarse y sus entropías crecen, ya que tanto  $dQ_1$  como  $dQ_2$  son positivos a lo largo de todo el proceso.

Nuevamente, aunque el proceso sea irreversible, podemos calcular la entropía utilizando su definición, a través de un camino reversible que conecte los mismos estados inicial y final, esencialmente los dos cuerpos  $C_1$  y  $C_2$  a temperaturas iniciales  $T_i$  y luego del proceso, los mismos cuerpos a temperaturas  $T_f > T_i$ . Como el calor no es entregado por ninguna parte del sistema, sino que se obtiene por medio del trabajo, el aumento de entropía no es compensado por una disminución —debido a la entrega de ese calor— en ninguna otra parte del sistema. Entonces, este proceso irreversible da también como resultado un aumento en la entropía. De hecho, aumenta la entropía de cada uno de los cuerpos, ya que en ambos casos absorben calor.

### 6.3.3. Intercambio de calor entre dos cuerpos finitos

Sean dos cuerpos idénticos aislados térmicamente del exterior, cuyas masas y calores específicos son, respectivamente,  $m$  y  $c$ . Supongamos que inicialmente uno de los cuerpos está a temperatura  $T_1$  y el otro está a temperatura  $T_2$ . Al ponerlos en contacto mutuo, el estado de equilibrio llegará cuando  $T_1 = T_2 = T_f$ .

Como el calor que entrega un cuerpo lo absorbe el otro, podemos escribir

$$mc(T_f - T_1) + mc(T_f - T_2) = 0, \quad (400)$$

de donde resulta que  $T_f = (T_1 + T_2)/2$ . Para fijar ideas, pensemos que  $T_1 < T_2$  y procedamos a calcular la variación de entropía de cada cuerpo, para lo cual consideraremos un proceso reversible por el cual el cuerpo 1 es puesto sucesivamente en contacto térmico con infinitos reservorios a temperaturas  $T_1 + dT$ ,  $T_1 + 2dT$ , así, hasta llegar a  $T_f > T_1$ . En cada uno de estos procesos, el calor absorbido por el cuerpo 1 será  $dQ = mc dT$ ; entonces,

$$\Delta S_1 = \int \left( \frac{dQ}{T} \right)_{rev} = \int_{T_1}^{T_f} mc \frac{dT}{T} = mc \ln \left( \frac{T_f}{T_1} \right) \quad (401)$$

Análogamente, para el cuerpo 2 podemos escribir

$$\Delta S_2 = \int \left( \frac{dQ}{T} \right)_{rev} = \int_{T_2}^{T_f} mc \frac{dT}{T} = mc \ln \left( \frac{T_f}{T_2} \right) \quad (402)$$

La variación de entropía del sistema será

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = mc \left[ \ln \left( \frac{T_f}{T_1} \right) + \ln \left( \frac{T_f}{T_2} \right) \right] = mc \ln \left( \frac{T_f^2}{T_1 T_2} \right) \quad (403)$$

Reemplazando el valor de  $T_f$ ,

$$\Delta S = mc \ln \left[ \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \right] \quad (404)$$

Para estudiar el signo de la variación de entropía escribiremos

$$\begin{aligned} (T_1 + T_2)^2 &= T_1^2 + T_2^2 + 2T_1 T_2 \\ (T_1 - T_2)^2 &= T_1^2 + T_2^2 - 2T_1 T_2 \end{aligned} \quad (405)$$

Restando miembro a miembro,

$$(T_1 + T_2)^2 - (T_1 - T_2)^2 = 4T_1 T_2 \quad (406)$$

Como  $(T_1 - T_2)^2 \geq 0$ ,

$$(T_1 + T_2)^2 \geq (T_1 + T_2)^2 - (T_1 - T_2)^2 = 4T_1 T_2 \quad (407)$$

Esto prueba que si  $N$  es el numerador del logaritmo de la ec. (404) y  $D$ , su denominador,  $N \geq D$ , con lo cual vemos que  $\Delta S \geq 0$ . Más aun, cuanto mayor sea  $N$  respecto de  $D$ , mayor será el valor de  $\Delta S$ . Por este motivo, es útil estudiar la diferencia  $N - D$ :

$$N - D = (T_1 + T_2)^2 - 4T_1 T_2 = T_1^2 + T_2^2 + 2T_1 T_2 - 4T_1 T_2 = T_1^2 + T_2^2 - 2T_1 T_2 = (T_1 - T_2)^2 \quad (408)$$

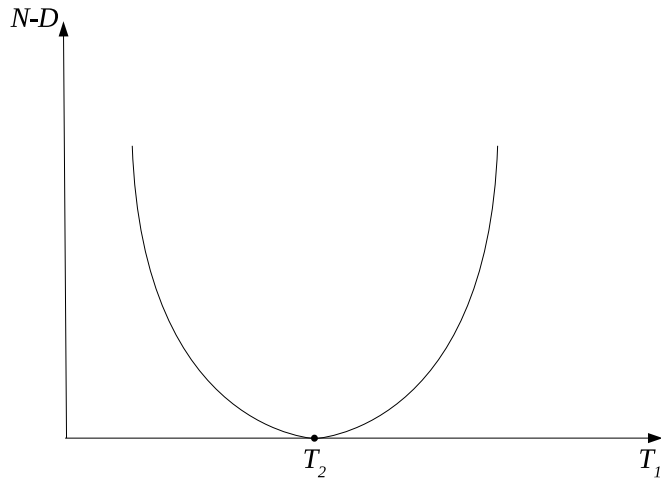


Figura 53: Medida del aumento de entropía cuando dos cuerpos a diferentes temperaturas se ponen en contacto térmico según la ec. (408): a mayor diferencia de temperaturas, mayor es el aumento de entropía.

En la fig. 53 se grafica la diferencia  $N - D$  en función de la temperatura  $T_1$ . Puede observarse que a medida que  $T_1$  se aleja de  $T_2$ , la diferencia aumenta, con lo cual,  $\Delta S$  aumenta. Dicho de otra manera, cuanto más diferentes son las temperaturas de los cuerpos —y el proceso es más irreversible—, es mayor el aumento de entropía del sistema. La única posibilidad de que un sistema aislado formado por dos cuerpos puestos en contacto térmico no incrementen su entropía, es que ambos tengan la misma temperatura.

#### 6.3.4. Fusión de una masa de hielo

Consideremos una masa  $m$  de hielo a  $0^\circ\text{C}$  que se funde sin cambiar su temperatura. Su variación de entropía estará dada por

$$\Delta S = \int \left( \frac{dQ}{T} \right)_{rev} = \frac{1}{T_h} \int dQ, \quad (409)$$

pues  $T = \text{cte} = T_h = 273\text{ K}$ . Entonces,

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_h} = m \frac{\lambda_f}{T_h} \quad (410)$$

#### 6.3.5. Enfriamiento de una masa de agua

Sea una masa  $m$  de agua a  $100^\circ\text{C}$  que disminuye su temperatura a  $0^\circ\text{C}$ . Para calcular la variación de entropía volvemos a usar la definición:

$$\Delta S = \int \left( \frac{dQ}{T} \right)_{rev} = \int_{373K}^{273K} mc \frac{dT}{T}, \quad (411)$$

donde se ha supuesto un proceso reversible por el cual el agua va absorbiendo a cada paso una cantidad de calor  $dQ = mc dT$  (negativa). Entonces,

$$\Delta S = mc \ln \left( \frac{273}{373} \right) = -0,312 mc = -0,312 m \frac{\text{cal}}{\text{g K}} \quad (412)$$

### 6.4. Entropía de un gas ideal

Como vimos en la ec. (371), un gas ideal debe cumplir para cualquier transformación reversible que

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV \quad (413)$$

Utilizando la relación entre  $dU$  y  $dT$  dada en la ec. (264), y la ecuación de estado de los gases ideales,

$$dS = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}, \quad (414)$$

con lo cual podemos ver que la entropía de un gas ideal es función de la temperatura y del volumen, a diferencia de la energía interna, que solo es función de la temperatura. Entonces, al pasar de un estado inicial caracterizado por  $T = T_1$  y  $V = V_1$  a un estado final caracterizado por  $T = T_2$  y  $V = V_2$ , la variación de entropía resulta

$$\Delta S = S(T_2, V_2) - S(T_1, V_1) = \int_{T_1, V_1}^{T_2, V_2} dS \quad (415)$$

Como la entropía es función de estado, no es necesario resolver la integral a través de un camino determinado, sino que cualquier camino debe conducir al mismo resultado. Podemos, por tanto, elegir un camino que vaya de  $T_1, V_1$  a  $T_2, V_1$ , manteniendo el volumen constante, y luego vaya de  $T_2, V_1$  a  $T_2, V_2$ , manteniendo la temperatura constante:

$$\Delta S = \int_{T_1, V_1}^{T_2, V_2} dS = \int_{T_1, V_1}^{T_2, V_1} dS + \int_{T_2, V_1}^{T_2, V_2} dS \quad (416)$$

Reemplazando la expresión de  $dS$  dada en la ec. (414),

$$\Delta S = \int_{T_1, V_1}^{T_2, V_1} nC_V \frac{dT}{T} + \int_{T_2, V_1}^{T_2, V_2} nR \frac{dV}{V}; \quad (417)$$

o bien,

$$S(T_2, V_2) - S(T_1, V_1) = nC_V \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (418)$$

Podemos decir, entonces, que

$$S(T, V) = nC_V \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) + S_0, \quad (419)$$

donde el subíndice 0 indica el estado de referencia.

#### 6.4.1. Variación de entropía durante la expansión libre de un gas ideal

Para calcular la variación de entropía podemos hacer uso de la ec. (418) para gases ideales:

$$S(T_2, V_2) - S(T_1, V_1) = nC_V \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right), \quad (420)$$

pues, como hemos visto en §5.2.1, la temperatura final es la misma que la inicial. Si, por ejemplo, el volumen se duplicara durante la expansión libre, sería

$$S(T_1, 2V_1) - S(T_1, V_1) = nR \ln 2 \quad (421)$$

El aumento obtenido para la entropía en este sistema aislado revela la naturaleza irreversible del proceso. Más aún, a medida que aumentamos la relación entre el volumen final y el inicial, mayor será el grado de irreversibilidad, pues aumenta el valor del logaritmo de la ec. (421). Esto está de acuerdo con el sentido común, ya que parece imposible que las moléculas de un gas vuelvan a agruparse espontáneamente regresando todas al volumen inicial; particularmente cuanto más pequeño sea ese volumen en relación con el volumen final.

## Capítulo 7. Transformaciones de fase

### 7.1. Gases reales y gases de van der Waals

Distintos experimentos realizados con gases muestran que en algunos casos no se satisface la ecuación de estado de los gases ideales. Un ejemplo claro de esto se da cuando los gases se condensan. Un modelo más próximo a la realidad es el de los llamados gases de van der Waals, donde se tienen en cuenta algunos aspectos ignorados en las hipótesis de los gases ideales.

#### 7.1.1. Fuerzas intermoleculares

Las fuerzas intermoleculares, como su nombre lo indica, son fuerzas que se ejercen entre las moléculas de una sustancia. En nuestro estudio de los gases ideales hemos supuesto que estas fuerzas son nulas; sin embargo, esto es solo una idealización, y una descripción más realista de un gas debe contemplarlas. La existencia de este tipo de fuerzas se pone en evidencia cuando se observa un material sólido: si se sujeta una piedra a cierta altura sobre el suelo, las partículas que la componen no caen, a pesar de la fuerza de atracción gravitatoria. Esto es así porque hay fuerzas de cohesión —interiores a la piedra y de naturaleza atractiva— que contrarrestan la acción del peso.

Hemos supuesto que en el gas ideal las moléculas son puntuales y no hay interacción entre ellas (salvo cuando chocan entre sí), es decir, no hay fuerzas intermoleculares. En este caso, hemos visto que la energía interna  $U$  del gas está determinada por la energía cinética promedio de las moléculas y el número de moles; además vimos que, para gases ideales,  $U$  solo depende de la temperatura y no del volumen.

Sin embargo, en los experimentos de expansión libre adiabática que realizó Joule, se encontró que en las condiciones en las que los gases reales no son bien aproximados por gases ideales, la temperatura del gas cambia. Sabemos, por lo visto en §5.2.1 basándonos en la primera ley de la termodinámica, que  $\Delta U = 0$  al cabo de la expansión. Si es  $U = U(T)$ , la conservación de la energía interna durante la expansión libre está en contradicción con la variación de temperatura observada por Joule. Este hecho indica que la energía interna del gas real tiene que depender no solo de  $T$  sino también de  $V$ :  $U = U(T, V)$ , para poder mantenerse constante durante la transformación.

En una expansión libre adiabática,  $T$  disminuye, y esto se puede explicar a partir del hecho de que las moléculas pierden energía cinética debido a que deben vencer las fuerzas intermoleculares atractivas. A menor densidad o presión y a mayor temperatura, las fuerzas intermoleculares son menos importantes, de esta manera, el gas real puede ser bien aproximado por un gas ideal. Por otro lado, a bajas temperaturas la energía cinética de las moléculas es pequeña, entonces las fuerzas intermoleculares son importantes, y tienden a agrupar las moléculas. Para valores de  $T$  suficientemente bajos, la agrupación de moléculas puede inducir a que el gas se condense y así aparece la fase líquida.

#### 7.1.2. Estudio experimental de un gas real

La fig. 54 muestra la relación entre  $P$  y  $V$  para un mol de  $\text{CO}_2$  para transformaciones a  $T$  constante.

Si bien la fig. 54 muestra una sustancia particular, a partir de una observación de la figura, pueden extraerse conclusiones cuyos aspectos cualitativos son comunes a todos los gases reales.

- Se observa que a temperaturas altas, por ejemplo a  $T = 60^\circ\text{C}$  la isoterma se comporta como una isoterma de un gas ideal, mientras que a temperaturas más bajas, por ejemplo a  $T = 10^\circ\text{C}$ , el comportamiento se aparta notablemente del que presentan los gases ideales.
- A  $T = 10^\circ\text{C}$  y  $P < 45$  atm la isoterma es similar a la de los gases ideales.
- A  $T = 10^\circ\text{C}$  y  $P = 45$  atm el gas comienza a licuarse (punto  $B$ )

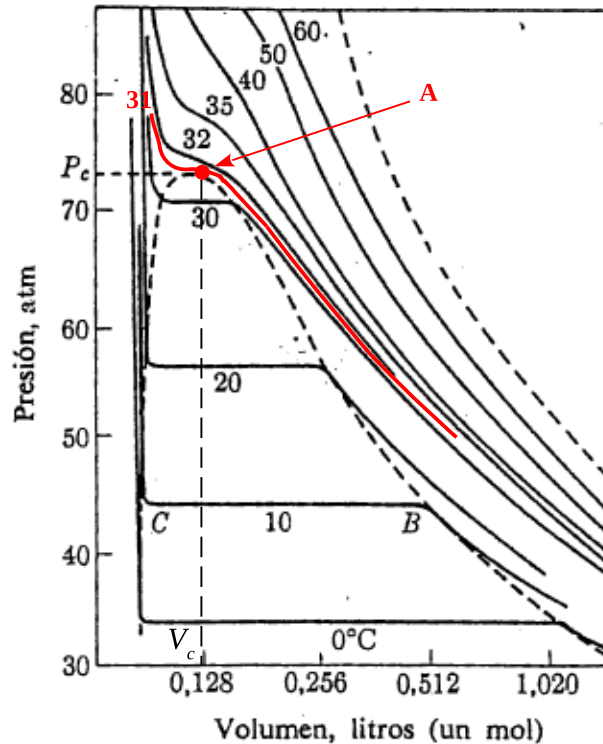


Figura 54: Isotermas experimentales del dióxido de carbono. En rojo se muestra la isoterma crítica a 31 °C.

- Al aproximarnos al punto *C* se observa, mirando el recipiente, que la cantidad de líquido en el sistema aumenta.
- Observando el contenido del recipiente, puede decirse que en *C* todo el volumen es ocupado por CO<sub>2</sub> en la fase líquida.
- El sistema ocupa un volumen mucho mayor en *B* que en *C*.
- Para comprimir el sistema más allá del punto *C* se debe comprimir el líquido, con lo cual se necesitan presiones muy elevadas (línea casi vertical).
- La transición de fase está representada por un tramo horizontal de las isotermas.
- El tramo horizontal es más corto a temperaturas más altas.
- Hay una isoterma crítica (a  $T = T_c$ , que para el caso del dióxido de carbono vale 31 °C) que divide el espacio  $P - V$  en dos regiones: para  $T > T_c$  el sistema no puede adoptar la fase líquida para ningún valor de  $P$  y  $V$ . A estas temperaturas las velocidades de las moléculas son suficientemente altas, y no pueden ser captadas por los campos de fuerzas atractivos de las moléculas vecinas. Para  $T < T_c$  el sistema puede estar en estado líquido —en la región situada a la izquierda de puntos como el *C*—, en estado gaseoso —en la región situada a la derecha de puntos como el *B*—, o en ambos estados —en la región situada entre puntos como *C* y *B*—. En este último caso, algunas moléculas de la sustancia estarán como gas y otras como líquido, coexistiendo ambos estados.
- En la fig. 54 se muestra el punto crítico *A*, perteneciente a la isoterma crítica, que corresponde a un punto de inflexión, es decir,  $P$  y  $V$  cumplen que

$$\left. \frac{dP}{dV} \right|_{V_c} = 0 \quad \text{y} \quad \left. \frac{d^2P}{dV^2} \right|_{V_c} = 0, \quad (422)$$

donde  $V_c$  es el volumen crítico (para un mol), indicado en la figura.

Tabla 9: Temperaturas y presiones críticas para algunos gases reales.

Gas	$T_c$ (°C)	$P_c$ (atm)
He	-267.9	2.25
H <sub>2</sub>	-239.9	12.8
Ar	-122.4	48
O <sub>2</sub>	-118.8	49.7
N <sub>2</sub>	-147.1	33.5
CO <sub>2</sub>	31	72.8
Amoníaco	132.2	112.3
Agua	374.2	218

- A  $T < T_c$  el sistema cambia de fase para algún determinado valor de  $P$ . En el tramo horizontal de las isothermas se puede variar el volumen del sistema sin que cambie la presión del gas. Esto se logra incorporando moléculas al líquido (si  $V$  disminuye) o inyectando moléculas al gas (si  $V$  aumenta).

Como decíamos, la isoterma crítica divide el plano  $P - V$  en dos regiones: la superior, cuando  $P$  y  $T$  están por encima de los valores críticos, corresponde a lo que se conoce como fluido supercrítico y la inferior está dividida en varias partes. La región de la derecha se denomina región del vapor (o gas); a la izquierda, tenemos la región del líquido; y la porción intermedia corresponde al equilibrio líquido-vapor. A diferencia de lo que ocurre con un vapor ( $T < T_c$ ), que puede condensarse aumentando la presión, un fluido supercrítico, en cambio, no se condensa por compresión. Para licuarlo será necesario disminuir su temperatura por debajo de la temperatura crítica.

La mayoría de los gases reales presenta un comportamiento cualitativo como el mostrado en la fig. 54. La diferencia entre ellos se presenta en los valores que las variables termodinámicas de cada gas toman en el punto crítico. En la tabla 9 se listan valores de  $T_c$  y  $P_c$  de algunos gases.

### 7.1.3. Gas de van der Waals

En 1873 el físico holandés Johannes Diderik van der Waals propuso una ecuación de estado para un gas en la que se tenía en cuenta el volumen ocupado por las moléculas y las fuerzas intermoleculares actuantes entre ellas. Las suposiciones que hizo fueron las siguientes:

- Consideremos un mol de un gas ideal que ocupa un volumen  $V_{GI}$ . El volumen que ocuparía el mismo número de moléculas de un gas real sería  $V_{GR} = V_{GI} + b$ , donde  $b$  es el volumen que ocupan las moléculas. Entonces podemos decir que

$$V_{GI} = V_{GR} - b \quad (423)$$

- Se debe corregir la presión del gas debido a la presencia de las fuerzas de atracción intermoleculares. Las moléculas del interior del volumen no sufren una fuerza neta, ya que están rodeadas por moléculas que le ejercen fuerzas que se cancelan entre sí. Por lo tanto, las fuerzas intermoleculares no influirán en el movimiento medio de las moléculas del interior del gas. Las moléculas cercanas a la pared del recipiente, en cambio, serán atraídas hacia el interior, ya que no están completamente rodeadas por moléculas. Como consecuencia de esto, la presión  $P_{GR}$  de un gas real es menor que la presión  $P_{GI}$  de un gas ideal en condiciones similares, o sea:  $P_{GR} = P_{GI} - \delta'$ , donde  $\delta'$  es una corrección positiva. Entonces:

$$P_{GI} = P_{GR} + \delta' \quad (424)$$

- En virtud de los dos items anteriores, es razonable asumir que un mol de un gas real a presión  $P$  que ocupa un volumen  $V$  se comporta como un gas ideal con presión  $(P + \delta')$  y volumen  $(V - b)$ , y que por lo tanto satisface la ecuación de estado

$$(P + \delta')(V - b) = RT \quad (425)$$

Para  $n$  moles de gas real se tiene la siguiente ecuación:

$$(P + \delta)(V - nb) = nRT, \quad (426)$$

donde hemos usado que si las moléculas de un mol de gas de van der Waals ocupan un volumen  $b$ , las moléculas correspondientes a  $n$  moles ocuparán un volumen  $nb$ ; además hemos reemplazado la corrección volumétrica  $\delta'$  para un mol, por la corrección  $\delta$ , correspondiente a  $n$  moles.

La acción de las fuerzas intermoleculares sobre una molécula cercana a la pared del recipiente dependerá de la distancia promedio entre ella y el resto de las moléculas; digamos, entre ella y las moléculas contenidas en una *zona de influencia*, más allá de la cual las otras moléculas no llegan a ejercer su acción. Ahora bien, esta distancia es proporcional a la densidad de moléculas del gas; entonces,  $\delta \propto N/V \propto n/V$ . Sin embargo, hasta aquí solo hemos descrito la contribución a la corrección  $\delta$  causada por *una* molécula cercana a la pared del recipiente. Podemos pensar que el efecto de las fuerzas intermoleculares sobre todas las moléculas cercanas a la pared del recipiente será proporcional al efecto sobre una de ellas, multiplicado por la densidad de moléculas del gas cerca de las paredes, es decir, la densidad de moléculas, que es supuesta uniforme. Por lo tanto, podemos concluir que  $\delta \propto n/V \cdot n/V$ .

En vista de todas las consideraciones precedentes, es razonable proponer la siguiente ecuación de estado:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad \text{Ecuación de estado de van der Waals} \quad (427)$$

La ecuación anterior puede ponerse en la forma

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \quad (428)$$

A partir de esta última expresión, podemos ver que  $P$  se hace muy grande para valores de  $V$  próximos a  $nb$ ; además, la expresión no tiene sentido para  $V < nb$ , ya que  $nb$  es el mínimo volumen, dado por el volumen que ocupan las moléculas propiamente dichas, que puede tener el gas. Para volúmenes muy grandes, la presión tiende a cero. Derivando la ec. (428) respecto de  $V$ , manteniendo  $T$  constante, se obtiene

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{nRT}{(V - nb)^2} + \frac{2an^2}{V^3} \quad (429)$$

Para encontrar los puntos críticos de la función  $P(V)$  hay que igualar la ecuación anterior a 0, lo que lleva a tener que encontrar las raíces de un polinomio de tercer grado. Si bien existen métodos analíticos para esto, la resolución es un proceso bastante engorroso y vamos a saltarlo. El resultado que se obtiene es que por debajo de cierta temperatura  $T_c$  se obtienen dos puntos críticos: un mínimo y un máximo, mientras que para  $T > T_c$  no hay puntos críticos. Para  $T < T_c$ , a medida que se acerca  $T$  a  $T_c$ , los dos puntos críticos se acercan entre sí, y para  $T = T_c$  coinciden en un único punto crítico que es punto de inflexión. El aspecto que presentan las isothermas de van der Waals se ilustra en la fig. 55.

Como puede verse a partir de la comparación de las figs. 54 y 55, la forma funcional para  $P(V)$  dada por la ec. (428) tiene muchas similitudes con las curvas observadas experimentalmente. En particular, es natural asociar el punto  $C$  de la curva de van der Waals con el punto crítico  $A$  de la isoterma  $T_c$  de los gases reales. Resolviendo las dos ecs. (422) pueden encontrarse las constantes  $a$  y  $b$  de la ecuación de estado (427) en función de  $P_c$ ,  $V_c$  y  $T_c$ . La ecuación correspondiente a la derivada primera conduce a

$$\frac{RT_c}{(V_c - nb)^2} = \frac{2na}{V_c^3}, \quad (430)$$

mientras que la ecuación que involucra la derivada segunda resulta en

$$\frac{RT_c}{(V_c - nb)^3} = \frac{3na}{V_c^4} \quad (431)$$

Dividiendo miembro a miembro (430) sobre (431) se obtiene

$$\boxed{b = \frac{V_c}{3n}} \quad \text{o bien} \quad V_c = 3nb \quad (432)$$

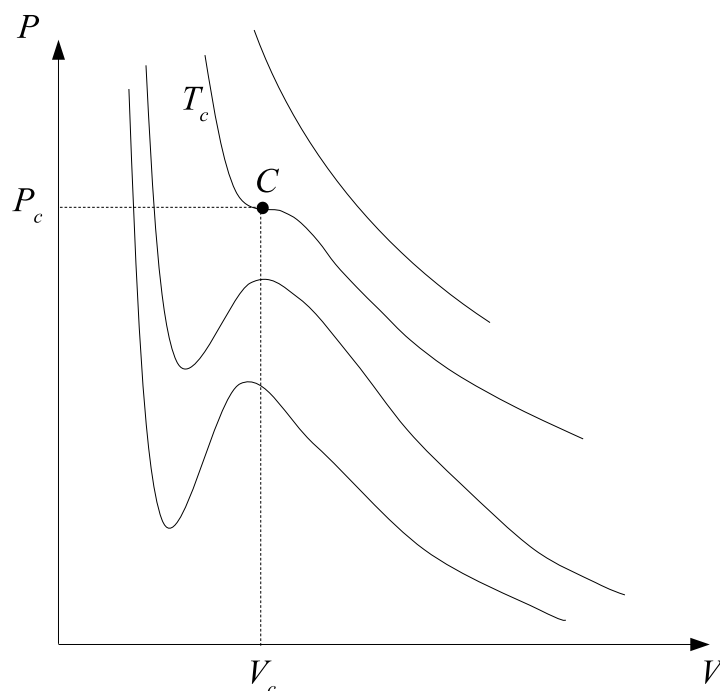


Figura 55: Isotermas de un gas de van der Waals.

Por otro lado, a partir de la ec. (430) puede despejarse el valor de la temperatura crítica en términos de  $a$  y  $b$ :

$$T_c = \frac{8a}{27bR} \quad (433)$$

La presión crítica es el valor que se obtiene de sustituir  $T = T_c$  y  $V = V_c$  en la ec. (428):

$$P_c = \frac{nRT_c}{V_c - nb} - \frac{an^2}{V_c^2} \quad (434)$$

Reemplazando los valores de  $V_c$  y  $T_c$  dados, respectivamente, en las ecs. (432) y (433), se obtiene

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (435)$$

De esta última ecuación y de la ec. (432), resulta

$$a = \frac{3P_c V_c^2}{n^2} \quad (436)$$

Es posible encontrar una relación entre los «valores críticos»  $P_c$ ,  $V_c$  y  $T_c$  sin que intervengan las constantes  $a$  y  $b$ . Para ello basta sustituir los valores de  $a$  y  $b$  dados en las ecs. (436) y (432), respectivamente, en la ec. (433). La relación que se obtiene guarda similitud con la ecuación de estado de los gases ideales:

$$P_c V_c = \frac{3}{8} nRT_c \quad (437)$$

La ecuación de estado de van der Waals —ec. (427)— puede escribirse en términos de los valores críticos; en ese caso, queda expresada como

$$\left( P + \frac{3P_c V_c^2}{V^2} \right) \left( V - \frac{V_c}{3} \right) = nRT \quad (438)$$

Dividiendo ambos miembros por  $P_c V_c$ ,

$$\left( \frac{P}{P_c} + \frac{3V_c^2}{V^2} \right) \left( \frac{V}{V_c} - \frac{1}{3} \right) = \frac{nRT}{P_c V_c} \quad (439)$$

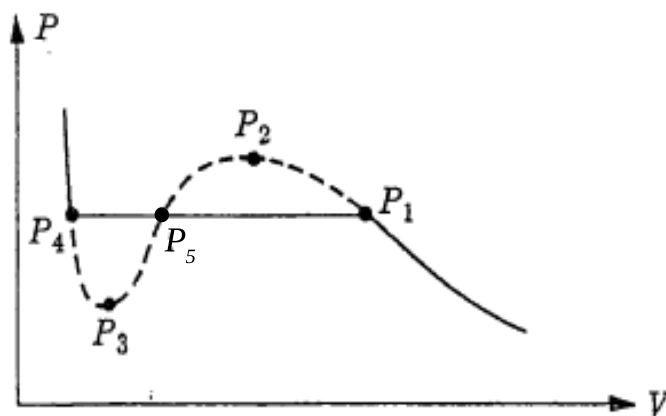


Figura 56: Comparación de una isoterma de un gas de van der Waals (línea de trazos) con la isoterma real (línea continua).

Definiremos ahora los «valores reducidos» de presión, volumen y temperatura como  $V_r = V/V_c$ ,  $P_r = P/P_c$  y  $T_r = T/T_c$ . Estos son los valores de las variables termodinámicas relativos a los valores críticos. Debe notarse que los valores críticos son valores específicos para cada gas, mientras que los valores reducidos siguen siendo variables termodinámicas. Entonces podemos escribir la ec. (439) como

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right) \left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{nRT_r}{P_c V_c} T_c \quad (440)$$

Finalmente, reemplazando el producto  $P_c V_c$  dado en la ec. (437),

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right) \left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T_r \quad (441)$$

Esta versión de la ecuación de estado de van der Waals se denomina ley de los estados correspondientes. Una ventaja de esta expresión es que permite establecer que si dos gases diferentes tienen iguales temperaturas reducidas e iguales volúmenes reducidos, también tendrán la misma presión reducida.

Las isotermas de van der Waals se parecen mucho a las de los gases reales para  $T \geq T_c$ , y también para  $T < T_c$  en las regiones de volúmenes muy pequeños o muy grandes; sin embargo, en la región de volúmenes intermedios, el modelo de van der Waals se aparta notablemente del comportamiento real, como puede verse en la fig. 56.

La isoterma real se corresponde con la línea continua, que describe un proceso isobárico entre  $P_1$  y  $P_4$ ; es decir, la isoterma real es también una isobara. En cambio, la curva del modelo de van der Waals se aparta, describiendo el camino sinuoso  $P_1 - P_2 - P_3 - P_4$ . Las regiones  $P_1 - P_2$  y  $P_3 - P_4$  pueden observarse en determinadas sustancias y condiciones, pero la región  $P_2 - P_3$  carece de sentido, ya que a una disminución del volumen le corresponde una disminución de la presión. La región  $P_1 - P_2$  se denomina de vapor sobresaturado o sobreenfriado, y representa un estado inestable en el cual el vapor debería comenzar a condensarse por estar a mayor presión que la del líquido a esa temperatura. Análogamente, la región  $P_3 - P_4$  corresponde a un estado inestable denominado líquido sobrecalentado, es decir, un líquido a menor presión que la que corresponde a su vapor para esa temperatura. Estos estados inestables suelen derivar abruptamente en los estados estables correspondientes ante la menor perturbación, por ejemplo, una vibración.

Volviendo a la isoterma real (y estable), podemos decir que queda bien descrita por la ecuación de van der Waals fuera del segmento recto  $P_1 - P_4$ . Es posible, mediante un razonamiento desarrollado por James Maxwell, dar una condición para encontrar cuál es el valor de la presión (de los puntos  $P_1$  o  $P_4$ ) que corresponde a la isoterma real. Esta condición consiste en imponer que el área encerrada  $P_1 - P_2 - P_5$ , por encima de la isobara, sea igual al área encerrada  $P_4 - P_3 - P_5$ , por debajo de la isobara. Para llegar a esta condición basta imaginar un proceso por el cual un gas es comprimido a

Tabla 10: Presión de saturación para el vapor de agua.

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	$P_{sat}$ (mm de Hg)
0	4,6
20	17,5
40	55,3
60	149,4
80	355,1
100	760
200	11665

temperatura constante siguiendo el recorrido  $P_1 - P_2 - P_5 - P_3 - P_4$ , al cabo del cual pasa del estado de vapor al estado líquido. A continuación, la sustancia se expande isotérmica e isobáricamente por el camino  $P_4 - P_5 - P_1$ . Supongamos que alguna de las dos áreas es mayor que la otra. El área total encerrada representa el trabajo realizado, entonces, recorriendo el ciclo en alguno de los dos sentidos, podría obtenerse trabajo mediante una única fuente térmica, ya que en ningún momento varió la temperatura, lo cual viola la segunda ley de la termodinámica.

## 7.2. Descripción general de las transformaciones de fase

### 7.2.1. Condensación–evaporación

Hemos visto que al comprimir un vapor a temperatura constante con  $T < T_c$ , se llega hasta una presión a la cual el vapor comienza a *condensar*, es decir, a pasar a la fase líquida. El volumen en que comienza este proceso de condensación depende de la cantidad de materia que compone dicho gas. Por ejemplo, en la fig. 54, si  $T = 10^{\circ}\text{C}$ , para el volumen que corresponde al punto  $B$ , un mol de vapor de  $\text{CO}_2$  comienza a condensarse. Si se tratase de dos moles, el volumen no sería el mismo, pero en cambio, el valor de  $P$  es independiente de la cantidad de moléculas. La condensación se inicia porque la separación entre moléculas es pequeña y estas comienzan a unirse entre sí como consecuencia de la acción de las fuerzas intermoleculares. Cuando ello ocurre, el vapor empieza a formar la fase líquida. Al comenzar la condensación, moléculas de la fase vapor pasan a la fase líquida y entonces, la separación media entre las moléculas del vapor se incrementará, con lo cual el proceso de condensación se detiene.

Para continuar con la condensación, se debe comprimir el volumen del sistema para así reducir nuevamente la separación entre moléculas; durante esta transformación la presión del sistema se mantiene constante, lo cual indica que decrece simultáneamente el número de moléculas en el vapor y también el volumen que ocupa esta fase, de manera que la densidad de moléculas permanece aproximadamente constante —debemos recordar que la presión es directamente proporcional al número de moléculas por unidad de volumen, al menos en la aproximación de gas ideal—.

Podemos pensar que mientras el sistema se encuentra en el segmento horizontal de una isoterma (ver fig. 54), algunas moléculas que están en la fase vapor pasarán a la fase líquida y otras que están en la fase líquida pasarán a integrar el vapor. Si en lugar de comprimir el volumen del sistema, se lo expande, entonces saldrán más moléculas del líquido al vapor que al revés. Esto es porque al aumentar el volumen «cabén más moléculas» en la fase de vapor y para mantener constante la presión es necesario incorporar un mayor número de ellas; a este proceso se lo denomina *evaporación*.

El estado de equilibrio ( $P$ ,  $V$  y  $T$  constantes) se puede considerar como una situación en la cual el número de moléculas que condensan es igual al número de moléculas que evaporan. A la presión de equilibrio se la denomina presión de saturación ( $P_{sat}$ ). Como hemos mencionado al comienzo de esta subsección,  $P_{sat}$  depende de la temperatura pero no de la cantidad de materia del sistema. En la tabla 10 se listan algunos valores de la presión de saturación del vapor de agua para distintas temperaturas.

La presión de saturación es independiente de la presencia de otros gases. Por ejemplo, para una

dada temperatura, el valor de  $P_{sat}$  del agua es el mismo si hay aire presente o si no lo hay. Según la tabla 10, a temperatura ambiente la presión de saturación del agua ronda los 17 mm de Hg, mientras que la presión del aire en el cual este vapor está inmerso vale aproximadamente 760 mm de Hg. Sin embargo esta cantidad de aire, tan grande en comparación con el vapor de agua presente, no ejerce ninguna influencia sobre la presión de saturación de este último.

### Ejemplo

Un recipiente cerrado de 2 litros contiene 1 litro de agua, y el resto del volumen está ocupado por nitrógeno y vapor de agua. Si la temperatura y la presión en el recipiente son de 80 °C y 2 atm, respectivamente, ¿cuál es la relación entre el número de moléculas de nitrógeno y de vapor de agua que hay dentro del recipiente?

La presión total  $P$  del gas es la suma de las presiones parciales de cada uno de los gases, por lo cual la presión del nitrógeno es  $P_{N_2} = P - P_v$ , donde  $P_v$  es la presión de saturación del vapor de agua a 80 °C, es decir,  $P_v = 355,1$  mm de Hg. A igual volumen y temperatura, en la aproximación de gas ideal, la relación entre el número  $N$  de moléculas de nitrógeno y de vapor de agua es igual a la relación entre sus presiones parciales, entonces,

$$\frac{N_{N_2}}{N_v} = \frac{P_{N_2}}{P_v} = \frac{P - P_v}{P_v} = \frac{P}{P_v} - 1 = \frac{2 \cdot 760 \text{ mm de Hg}}{355,1 \text{ mm de Hg}} - 1 = 3,28 \quad (442)$$

### 7.2.2. Temperatura de ebullición

Se define como la temperatura para la cual la presión de saturación es igual a la presión atmosférica. En el caso del agua a 1 atmósfera de presión, su temperatura de ebullición,  $T_e$ , es de 100 °C como puede verse en la tabla 10. Si la presión atmosférica es menor que 1 atm —como usualmente ocurre en la ciudad de Córdoba—, entonces  $T_e$  del agua es menor que 100 °C.

Cuando se coloca una cierta cantidad de agua a hervir, se observa que antes de llegar a la temperatura de ebullición se forman burbujas en el seno del líquido. Estas burbujas están formadas por moléculas de agua en el estado gaseoso (vapor) y tienen una presión igual a la presión de saturación a la temperatura correspondiente. Por ejemplo, cuando la temperatura del agua llega a 60 °C,  $P_{sat} = 149,4$  mm de Hg (ver tabla 10). Por lo tanto, la presión en el interior de la burbuja es menor que la presión que le ejerce el líquido, la cual es aproximadamente igual a la presión atmosférica —suponiendo que el recipiente no es muy profundo, de lo contrario se debe sumar la columna de agua correspondiente—. Debido a esta diferencia de presiones, las burbujas colapsan, desapareciendo antes de llegar a la superficie. Cuando el líquido alcanza la temperatura de ebullición, la presión dentro de las burbujas es aproximadamente igual a la presión atmosférica, con lo cual las burbujas pueden mantenerse, e incluso llegar hasta la superficie del líquido; esto es lo que se observa cuando el agua hierve.

A menudo se observa que a  $T < T_e$  comienzan a aparecer burbujas en el fondo del recipiente, es allí donde se tiene la más alta temperatura (estamos pensando en un recipiente colocado en la hornalla de una cocina). Estas burbujas formadas en el fondo, al ascender disminuyen su temperatura y también su presión, lo cual las hace colapsar en el interior del líquido.

### 7.2.3. Ecuación de Clausius–Clapeyron

Consideremos un recipiente cerrado por un pistón móvil que contiene una masa  $m$  de líquido que ocupa el volumen  $v$  a la presión  $P_1$  y la temperatura absoluta  $T$ , donde  $P_1$  corresponde a la presión de vapor saturado del vapor de ese líquido a esa temperatura (punto  $A$  en la fig. 57. Dicho de otra manera, el líquido está en condiciones de ser evaporado sin cambiar la temperatura, para lo cual solo basta aumentar el volumen, lo cual comienza a producirse desplazando lentamente (en forma reversible) el pistón mientras se mantiene el recipiente en contacto térmico con un reservorio a temperatura  $T$ ; continúa el proceso hasta que el sistema se ha evaporado completamente alcanzando el volumen  $V$

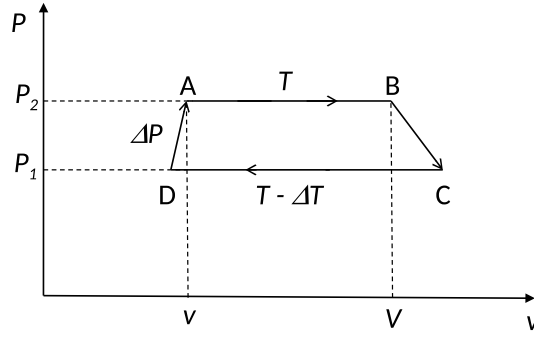


Figura 57: Ciclo infinitesimal reversible.

(punto  $B$ ). Mediante un segundo proceso, infinitesimal, el vapor es enfriado manteniéndolo saturado (para lo cual debemos aumentar su volumen) hasta llevarlo al estado  $C$ , para el cual la temperatura es  $T - \Delta T$  y la presión,  $P_2 = P_1 - \Delta P$  (punto  $C$ ). En un tercer proceso, se condensa el vapor a presión y temperatura constantes, para lo cual bastará introducir lentamente el pistón manteniendo el cilindro en contacto térmico con otro reservorio a temperatura  $T - \Delta T$ , hasta condensar todo el vapor (punto  $D$ ). Por último, calentamos el líquido resultante del proceso anterior hasta la temperatura  $T$  y al mismo tiempo aumentamos la presión hasta  $P_1$ , con lo cual el sistema vuelve al estado inicial. El ciclo se realiza en forma reversible; además, despreciando las transformaciones infinitamente pequeñas, puede suponerse efectuado con dos únicas fuentes, los reservorios a temperaturas  $T$  y  $T - \Delta T$ .

Por la definición de eficiencia, para este ciclo podemos escribir

$$\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q}, \quad (443)$$

donde  $\Delta W = (V - v)\Delta P$  es el trabajo realizado por el sistema y  $\Delta Q = m\lambda_v$  es el calor absorbido por el sistema durante la expansión isotérmica, siendo  $\lambda_v$  el calor latente de vaporización. Por otro lado, como se trata de un ciclo reversible que se produce entre dos fuentes térmicas a temperaturas  $T$  y  $T - \Delta T$ , se cumple el teorema de Carnot y la eficiencia también cumple

$$\eta = \eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_f}{T_c} = 1 - \frac{T - \Delta T}{T} = \frac{\Delta T}{T} \quad (444)$$

Igualando las ecs. (443) y (444),

$$\frac{(V - v)\Delta P}{m\lambda_v} = \frac{\Delta T}{T} \quad (445)$$

Pasando al límite cuando  $\Delta T \rightarrow dT$ , y explicitando que la presión es la de saturación, obtenemos

$$\frac{dP_{sat}}{dT} = \frac{m\lambda_v}{(V - v)T}, \quad (446)$$

o bien,

$$\frac{dP_{sat}}{dT} = \frac{\lambda_v}{(v_G - v_L)T}, \quad (447)$$

donde  $v_G$  y  $v_L$  son los volúmenes específicos del gas y del líquido, respectivamente, es decir, los volúmenes por unidad de masa. La ec. (447) se denomina ecuación de Clausius-Clapeyron, y establece cómo varía la presión de saturación con la temperatura. Para encontrar  $P_{sat}(T)$  es necesario integrar esta ecuación, y para ello se necesita conocer  $\lambda_v$ ,  $v_G$  y  $v_L$  en función de la temperatura. Si bien hemos obtenido la ecuación de Clausius-Clapeyron para un sistema que cambia entre la fase líquida y gaseosa, también es válida para transformaciones de fase sólido-gas y líquido-sólido; en tal caso se debe considerar los calores latentes y volúmenes específicos correspondientes.

En general, en las transiciones de fase líquido-gas el volumen que ocupa el sistema en el estado gaseoso para una dada presión es varios órdenes de magnitud más grande que el volumen que ocupa

en el estado líquido (por ejemplo, para el agua esta relación es de 1000 a 1). De esta manera, se puede considerar que  $v_G \gg v_L$ . Si además el sistema en estado gaseoso se puede representar como un gas ideal, se tiene que el volumen específico en el punto  $B$  de la fig. 57 se puede escribir como

$$v_G = \frac{V}{m} = \frac{nRT}{mP_{sat}} = \frac{RT}{\mu P_{sat}}, \quad (448)$$

donde  $\mu$  es la masa molar del sistema. Entonces, en este caso, la ecuación de Clausius-Clapeyron adopta la forma

$$\frac{dP_{sat}}{dT} = \frac{\mu P_{sat} \lambda_v}{RT^2}, \quad (449)$$

o bien,

$$\frac{dP_{sat}}{P_{sat}} = \frac{\mu \lambda_v dT}{RT^2} \quad (450)$$

Suponiendo que el calor latente  $\lambda_v$  no depende de  $T$ , e integrando ambos miembros entre una temperatura de referencia  $T_0$  y  $T$ , obtenemos

$$\ln \left[ \frac{P_{sat}(T)}{P_{sat}(T_0)} \right] = \frac{\mu \lambda_v}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (451)$$

Por lo tanto,

$$P_{sat}(T) = P_{sat}(T_0) e^{\left[ \frac{\mu \lambda_v}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]} \quad (452)$$

Vemos, entonces, que la presión de saturación, es decir, la presión de coexistencia entre las fases líquida y gaseosa, es solamente función de temperatura, y no depende del volumen.

### 7.3. Transiciones de fase en el agua

El agua en condiciones atmosféricas es un interesante ejemplo de sistema que presenta cambios de fase. Entre los estados líquido y gaseoso, podemos observar a diario el fenómeno de evaporación y la formación de rocío, y en los días más fríos —o en el interior de nuestras heladeras— somos testigos de la formación de escarcha y la fusión. A continuación estudiaremos con algún detalle estos fenómenos.

#### 7.3.1. Coexistencia del agua líquida con su vapor

Suponiendo que el calor latente de vaporización del agua no cambia con la temperatura, entonces la ec. (452) da una idea de cómo varía la presión de saturación de esta sustancia con la temperatura. La fig. 58 muestra este comportamiento en una región de presiones y temperaturas más amplia que la zona abarcada en la tabla 10.

Si se calienta agua en un recipiente cerrado, al llegar a la temperatura de ebullición comenzará a hervir, produciéndose vapor de agua que hace que suba la presión de vapor. Así vamos recorriendo la curva de coexistencia de fases de la Fig. 58; la fase líquida va perdiendo densidad y el vapor de agua la va ganando, hasta que las densidades se igualan y ya no es posible distinguir el líquido del vapor. En esa situación se ha llegado al punto crítico del agua (punto rojo en la fig. 58, análogo al punto  $A$  de la fig. 54 mostrado en un diagrama  $P - V$  del  $\text{CO}_2$ ). A partir de 221 bar (165764 mm de Hg) y 374 °C, ya no hay agua líquida ni vapor de agua, las densidades de ambas fases se han igualado y solamente queda una fase denominada *agua supercrítica*.

El agua supercrítica presenta propiedades interesantes. Por ejemplo, en condiciones supercríticas, el agua y el aceite son totalmente miscibles. En general, diversos compuestos orgánicos no solubles en agua en condiciones ambientales, son solubles en condiciones supercríticas. Esta propiedad ha permitido desarrollar un proceso de oxidación en agua supercrítica que elimina contaminantes orgánicos peligrosos de forma segura y eficiente.

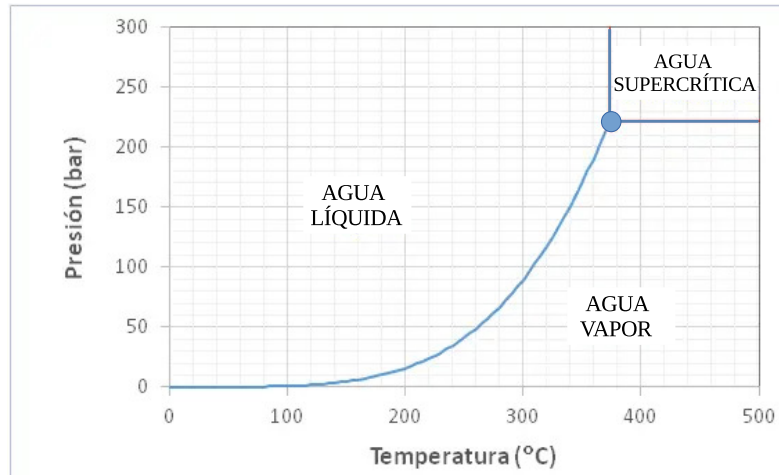


Figura 58: Presión de saturación del agua en función de la temperatura.

Es importante remarcar que en el rango de temperaturas considerado en la fig. 58, el calor latente de vaporización del agua cambia con la temperatura, con lo cual la ec. (452) no puede ser utilizada en todo ese rango —la curva graficada es correcta, pero no responde a la ec. (452)—. Sin embargo, para de temperaturas entre 0 y 50 °C, esta ecuación resulta ser una buena aproximación para la presión de saturación del agua utilizando  $\lambda_v = 540$  cal/g.

En resumen, si tenemos agua a alguna dada temperatura  $T$  y  $P < P_{sat}(T)$ , podemos afirmar que en el equilibrio este sistema está presente como vapor, mientras que si  $P > P_{sat}(T)$ , el agua está en estado líquido. Por otro lado, un sistema compuesto por agua y vapor de agua en equilibrio, queda representado por un punto sobre la curva azul de coexistencia de fases en la fig. 58.

### 7.3.2. Humedad relativa

La evaporación del agua a temperatura ambiente es un hecho de la vida cotidiana que se manifiesta en numerosas ocasiones tales como la desaparición de agua derramada sobre una superficie impermeable al cabo de un rato —por ejemplo después de pasar el trapo de piso—, el secado de la ropa al sol, el endurecimiento del pan, etc. Si consideramos un recipiente abierto que contiene agua, y dejamos pasar el tiempo suficiente, podremos observar cómo va disminuyendo el nivel del líquido. Al repetir este sencillo experimento con un recipiente cerrado, observaremos que el nivel del agua no varía con el tiempo. En la fig. 59 se ilustra este fenómeno: si el recipiente está abierto, las moléculas son libres de escapar del mismo y, en principio, no regresan, lo que ocasiona un descenso del nivel del líquido. En el recipiente cerrado, en cambio, las moléculas abandonan la fase líquida hasta que se llega a un estado de equilibrio que corresponde a la presión de saturación del vapor de agua a la temperatura del ambiente; a esa presión y a esa temperatura coexisten las dos fases en equilibrio. Este punto está representado por el tramo recto de la isoterma de la temperatura ambiente en un diagrama  $P - V$  (fig. 54), o bien, a algún punto de la curva de presión de saturación en un diagrama  $P - T$  como el de la fig. 58, o de la fig. 60, en la que se muestra con un detalle mayor la región de temperaturas entre 0 y 100 °C.

En relación con este tema, se define la humedad relativa  $HR$  como

$$HR = \frac{P_v}{P_{sat}} \cdot 100, \quad (453)$$

donde  $P_v$  es la presión que ejercen las moléculas de vapor de agua. En el caso en que haya otros gases presentes, como ser aire,  $P_v$  es la presión parcial del vapor de agua. Entonces, cuando  $HR$  es del 100 %, significa que la presión parcial del vapor de agua coincide con la presión de saturación del agua —a la temperatura en cuestión—, es decir, el aire está saturado de moléculas de vapor y «no le entra

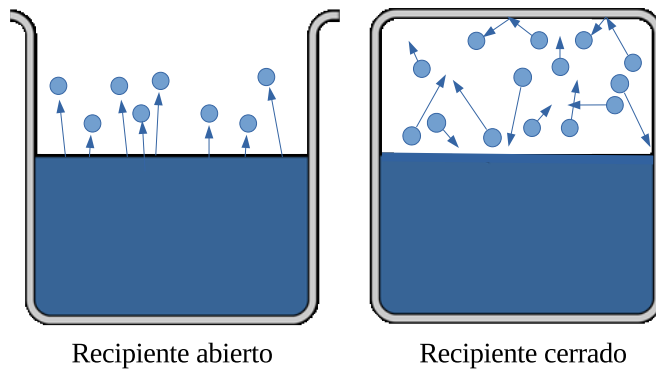


Figura 59: Evaporación del agua.

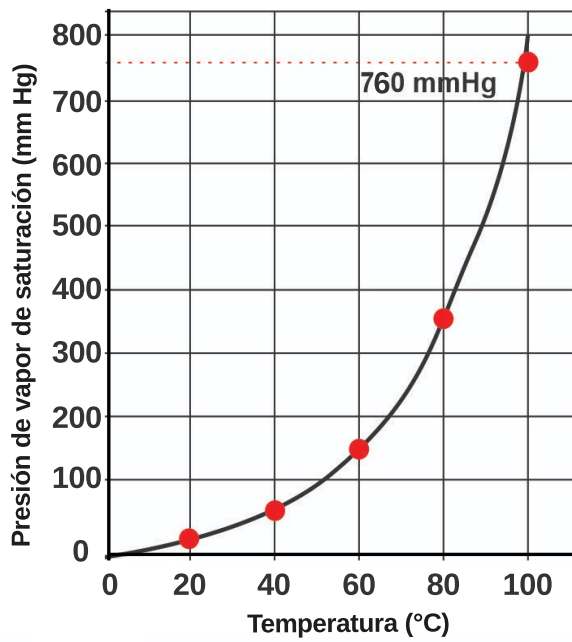


Figura 60: Presión de saturación del agua entre 0 y 100 °C.

más agua»; cualquier ingreso adicional de vapor de agua al sistema implicaría la condensación de esas moléculas. En el caso del recipiente cerrado, se empezará a evaporar agua hasta que la presión  $P_v$  de vapor de agua alcance el valor  $P_{sat}$ , en el que pueden coexistir las dos fases en equilibrio. Entonces, en el recipiente cerrado,  $HR = 100\%$ . En el recipiente abierto, las moléculas continuarán abandonando la fase líquida indefinidamente, ya que al no haberse alcanzado el valor de  $P_{sat}$ , la coexistencia de fases no es un estado de equilibrio. En este caso estamos considerando una situación en que la humedad relativa del ambiente no sea del  $100\%$ . Si esto ocurriera, la situación sería análoga a la del recipiente cerrado y no se evaporaría agua aunque el recipiente estuviera abierto. Es posible observar que, en días extremadamente húmedos, un piso mojado no se seca nunca.

### 7.3.3. Temperatura de rocío

Pensemos en un estado del vapor de agua presente en el aire, que en la fig. 61 está representado por el punto  $A$ . La temperatura es  $T_1$  y la presión de vapor (la presión parcial del vapor de agua) es  $P_v(T_1)$ . Para calcular la humedad relativa hay que dividir  $P_v(T_1)$  sobre  $P_{sat}(T_1)$ . Como  $P_{sat}(T_1) > P_v(T_1)$ , se tiene que  $HR < 100\%$ . Entonces, en esa situación, el agua líquida que esté en contacto con el aire tenderá a evaporarse poco a poco.

A lo largo del día, la temperatura va cambiando. Supongamos que el estado  $A$  ocurre al mediodía. Con el transcurso de las horas, la temperatura irá descendiendo a medida que cae el sol. Es una aproximación razonable pensar que la presión atmosférica no varía mucho en un día típico, en comparación con las variaciones de temperatura. En particular, no varía mucho la presión parcial del vapor de agua  $P_v$ . Entonces, podemos pensar que con el correr de las horas, el vapor de agua va cambiando su estado desde  $A$  hasta  $B$  por una línea horizontal en el diagrama  $P - T$  de la fig. 61, por lo tanto, va aumentando la humedad relativa, hasta llegar al  $100\%$  en el punto  $B$ , que corresponde a la temperatura de rocío. Entonces, la temperatura de rocío es la temperatura a la que la presión del vapor de agua coincide con la presión de saturación. En esta situación, el vapor de agua presente en el aire comienza a condensarse formando gotitas en distintas superficies.

Es usual que la temperatura no baje más, es decir, la temperatura de rocío suele coincidir con la temperatura mínima. Pensemos en la situación inicial correspondiente al punto  $A$ : si conozco  $HR$  y mido  $T_1$ , puedo encontrar el valor de  $P_v$  —usando una tabla o la ec. (452) que me permiten encontrar  $P_{sat}$  para esa  $T_1$ —. Asumiendo que  $P_v$  es constante, puedo encontrar el valor de  $T_R$  correspondiente al punto  $B$ . Entonces, es posible «predecir» la temperatura mínima de mañana, conociendo los valores de  $HR$  y  $T$  en un dado momento de hoy.

La razón por la cual la temperatura no suele bajar de  $T_R$  es que en ese punto ( $B$ ) se produce un cambio de estado de vapor a agua líquida, el cual entrega calor al ambiente. Si no llegara a alcanzar el aporte de calor hacia el aire debido a la condensación para compensar el calor entregado por el aire —por ejemplo por radiación—, la temperatura puede seguir bajando, y el proceso se realiza por la curva de coexistencia de estados, por ejemplo, hasta un punto como el  $C$ .

### 7.3.4. Enfriamiento por evaporación

Una masa de 1 g de agua necesita 540 cal para pasar del estado líquido al gaseoso mediante el proceso de evaporación. Entonces, cuando ocurre este fenómeno, el agua absorbe calor del entorno, causando en algunos casos una disminución notable de su temperatura. El efecto puede apreciarse en distintas cuestiones de la vida cotidiana; por ejemplo, puede verse que el agua de una pileta suele estar más fría que la temperatura ambiente, y esto es debido a la continua evaporación que se produce en la superficie del agua. Algo similar ocurre cuando se envuelve una botella con un trapo mojado; esta es una conocida estrategia para enfriar bebidas, particularmente si hay viento o si la botella es expuesta al aire durante un viaje en auto. Por último, la transpiración es un mecanismo por el cual los seres humanos regulamos la temperatura corporal en los días de calor intenso: el sudor, que es esencialmente agua, se evapora absorbiendo de la piel las calorías que son necesarias para que se logre el cambio de estado.

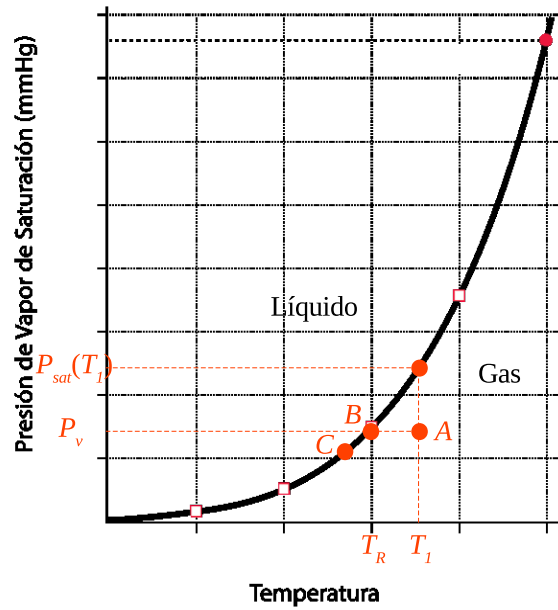


Figura 61: Temperatura de rocío  $T_R$  para una dada presión de vapor de agua  $P_v$ .

#### 7.4. Coexistencia hielo–vapor

Cuando la temperatura baja por debajo de  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , el vapor de agua presente en el aire puede pasar directamente al estado sólido. Para entender mejor esto, vamos a ilustrar la situación en la fig. 62 utilizando un diagrama  $P - V$ , donde se muestran las distintas fases del agua y las regiones donde estas pueden coexistir.

En la figura se han trazado dos isotermas importantes: la isoterma crítica y la isoterma  $OABD$ , a aproximadamente  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , que dividen el plano  $P - V$  en tres regiones. Por encima de la isoterma crítica, el agua está en estado supercrítico, que como hemos mencionado, presenta propiedades muy diferentes de las del agua en condiciones parecidas a las atmosféricas. Entre la isoterma crítica y la  $OABD$ , tenemos a su vez tres subregiones delimitadas por la línea de puntos con forma de campana: a la derecha de la campana, el agua está en estado gaseoso, a la izquierda está como líquido y en el medio tenemos la región de coexistencia de las fases líquida y gaseosa. La isoterma de color negro representa una temperatura en la cual pueden coexistir las fases líquida y gaseosa del agua —basta para ello que la presión del vapor coincida con la presión de saturación correspondiente a esa temperatura—. La tercera gran región se sitúa por debajo de la isoterma  $OABD$ , y también se divide en tres subregiones: a la derecha de la campana, el agua está en estado gaseoso, a la izquierda está como hielo y en el medio tenemos la región de coexistencia de vapor y hielo. El desplazamiento abrupto del límite izquierdo de la campana se debe a que el volumen específico del hielo es mayor que el del agua líquida.

Para encontrar la curva de la presión de saturación  $P_{sat}^{h/v}$  a bajas temperaturas —por debajo de  $0\text{ }^\circ\text{C}$ —, que corresponde a la coexistencia de los estados sólido y gaseoso, podemos razonar de manera similar a como lo hicimos para llegar a la ecuación de Clausius-Clapeyron —ec. (447)—. Volvemos a considerar un ciclo infinitesimal como el de la fig. 57, con la única diferencia que las temperaturas son menores que  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Procediendo de la misma manera, vamos a llegar a la ecuación similar

$$\frac{dP_{sat}^{h/v}}{dT} = \frac{\lambda_{sub}}{(v_G - v_S)T}, \quad (454)$$

donde solo ha cambiado el calor latente de vaporización  $\lambda_v$  por el calor latente de sublimación  $\lambda_{sub}$ , y el volumen específico del líquido  $v_L$  por el volumen específico del sólido  $v_S$ . Nuevamente podemos

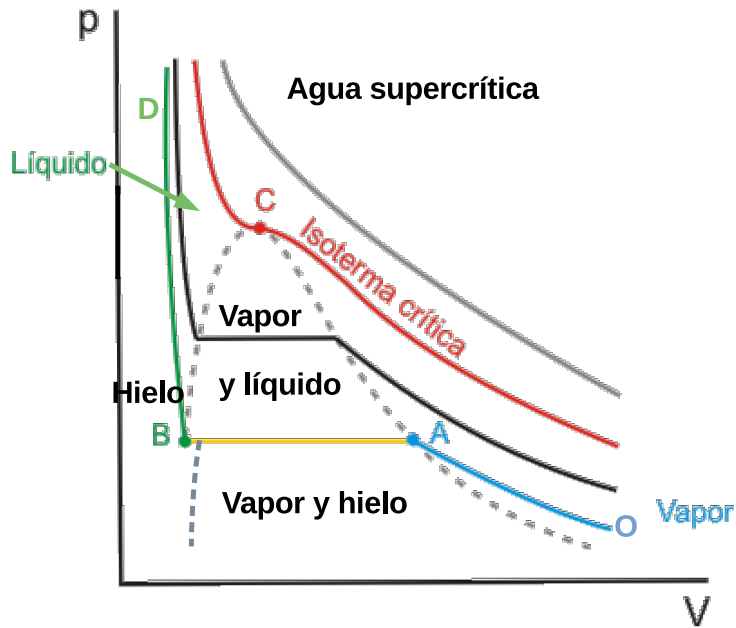


Figura 62: Diagrama  $P - V$  de las fases del agua.

considerar que  $v_G \gg v_S$  y al vapor de agua como un gas ideal. Entonces, llegaremos a una ecuación análoga a la ec. (452):

$$P_{sat}^{h/v}(T) = P_{sat}^{h/v}(T_0) e^{\left[ \frac{\mu \lambda_{sub}}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]} \quad (455)$$

Si graficamos conjuntamente esta curva y la generada por la ec. (452), correspondiente a la coexistencia de las fases líquida y gaseosa en un diagrama  $P - T$ , obtenemos algo como lo que se muestra en la fig. 63.

El cambio de inclinación de la curva de coexistencia en el punto  $B$  se debe al diferente exponente de las ecs. (452) y (455). Si la presión de vapor es menor que 0,006 atm (4,6 mm de Hg); por ejemplo, si corresponde al valor  $P_{v2}$ , y la temperatura desciende hasta llegar al valor que corresponde a la curva de coexistencia hielo-vapor, es decir, a la temperatura de escarcha  $T_H$  en el punto  $C$ , entonces comenzará a formarse hielo, de manera análoga para lo descrito en el caso del rocío. Otra posibilidad para la formación de escarcha es que el vapor de agua comience con una presión mayor  $P_{v1}$  y una vez que llega al punto de rocío  $A$ , vaya recorriendo la curva de saturación hasta llegar al punto  $C$  de la fig. 63.

## 7.5. Coexistencia hielo-agua líquida

Puede efectuarse un análisis similar al que se hizo para llegar a las ecs. (452) y (455), pero considerando la transición agua líquida-hielo. En este caso, se llegará a la ecuación

$$\frac{dP_{sat}^{l/h}}{dT} = \frac{\lambda_f}{(v_L - v_S)T}, \quad (456)$$

donde el supraíndice  $P_{sat}^{l/h}$  es la presión de coexistencia entre el agua líquida y el hielo, y  $\lambda_f$  es el calor latente de fusión del hielo. En este caso no es posible despreciar un volumen específico frente al otro ni utilizar la aproximación de gas ideal para ninguna de las fases. Es importante notar que, como  $v_L < v_S$ , la derivada de la ec. (456) es negativa, lo cual puede apreciarse en la curva de coexistencia líquido-hielo que se muestra en la fig. 64. Allí también puede verse que una variación de 0,01 °C produce un cambio de más de dos órdenes de magnitud en la presión de saturación.

Las curvas negras corresponden a las regiones de coexistencia de fases; es decir, un estado que pertenece a alguna de esas curvas representa un estado en el que dos fases pueden coexistir en equilibrio.

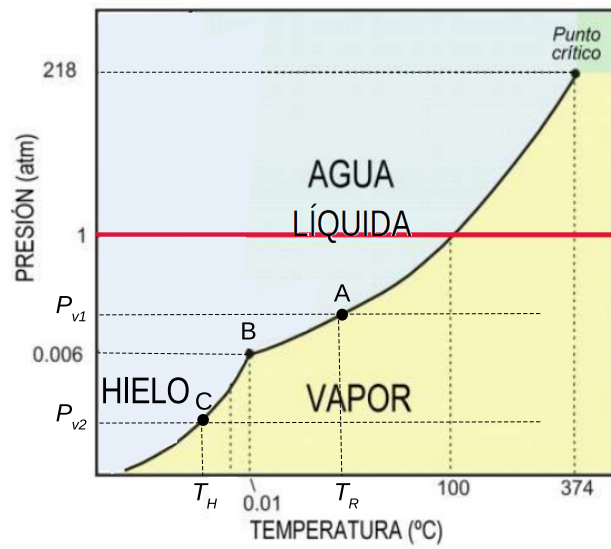


Figura 63: Coexistencia líquido-vapor y hielo-vapor para el agua.

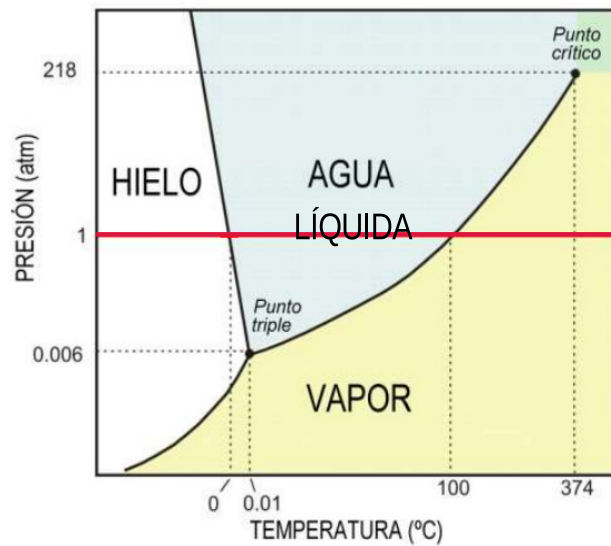


Figura 64: Diagrama  $P - T$  de las fases del agua.

En particular, en el punto triple, donde se intersecan dichas curvas, pueden coexistir en equilibrio las fases sólida, líquida y gaseosa del agua. Debe notarse que la temperatura de este punto triple es  $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ , muy próxima a los  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  que corresponden al punto de fusión del hielo a presión atmosférica.