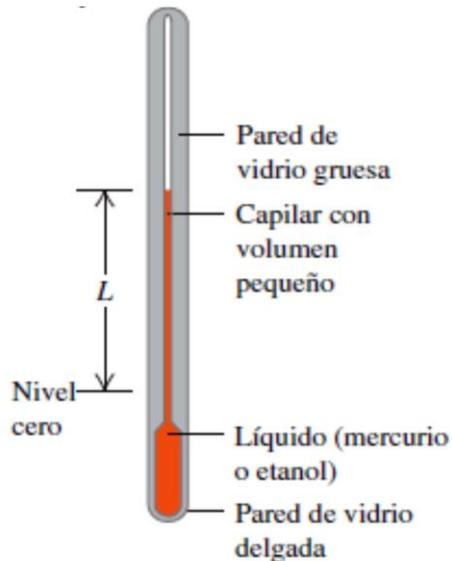


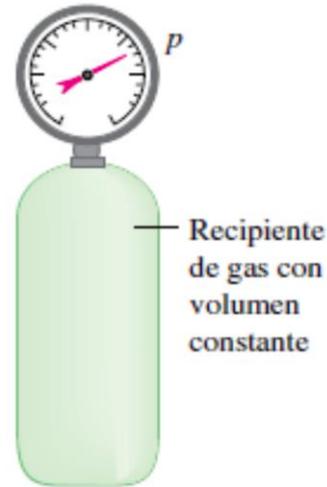
RESUMEN TERMO 1_1C 2016

Equilibrio término y temperatura

Para medir la temperatura de un cuerpo, colocamos el termómetro en contacto con él. Una vez que el termómetro se estabiliza, leemos la temperatura. El sistema está en una condición de *equilibrio*, y llamamos **equilibrio térmico** a dicho estado.



Los cambios de temperatura hacen que cambie el volumen del líquido



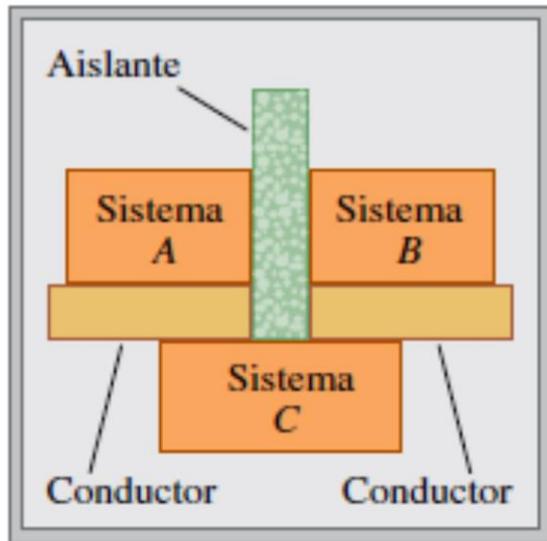
Los cambios de temperatura hacen que cambie la presión del gas

la resistencia eléctrica R de un alambre conductor, que también varía al calentarse o enfriarse el alambre

Si dos sistemas están separados por un material **aislante**, como madera, espuma de plástico o fibra de vidrio, se afectan mutuamente con más lentitud. Un *aislante ideal* es un material que no permite la interacción entre los dos sistemas; evita que alcancen el equilibrio térmico si no estaban en él inicialmente.

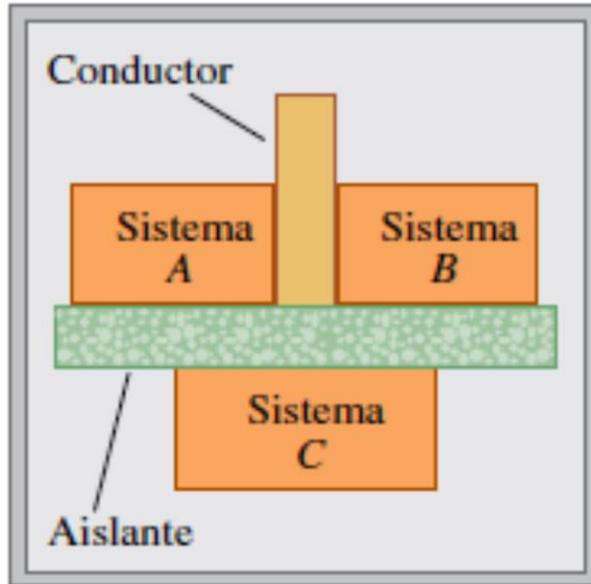
Ley cero de la termodinámica

Podemos descubrir una propiedad importante del equilibrio térmico considerando tres sistemas, *A*, *B* y *C*, que inicialmente no están en equilibrio térmico.



- rodeamos los sistemas con una caja aislante ideal para que sólo puedan interactuar entre sí.
- separamos *A* y *B* con una pared aislante ideal pero dejamos que *C* interactúe tanto con *A* como con *B*.
- *C*, un **conductor** térmico, es decir, un material que *permite* la interacción térmica.
- esperamos hasta que se establece el equilibrio térmico; entonces, *A* y *B* están en equilibrio térmico con *C* pero,
- ¿están en equilibrio térmico *entre sí*?



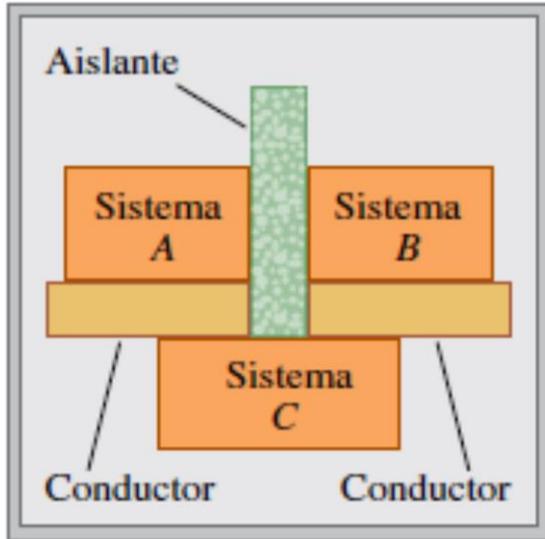


- separamos el sistema C de los sistemas A y B con una pared aislante ideal
- sustituimos la pared aislante entre A y B por una conductora que permite que A y B interactúen.
- ¿Qué sucede?

Los experimentos indican que nada sucede; no hay cambios adicionales en A ni en B .

Si dos objetos están en equilibrio térmico con un tercero, entonces están en equilibrio térmico entre sí. Este resultado se llama *ley cero de la termodinámica*.

Suponga ahora que el sistema *C* es un termómetro que está en contacto con *A* y con *B*.



- cuando se encuentran en equilibrio térmico,
- la lectura del termómetro se estabiliza,
- el termómetro mide la temperatura tanto de *A* como de *B*; ambos tienen la ***misma*** temperatura.

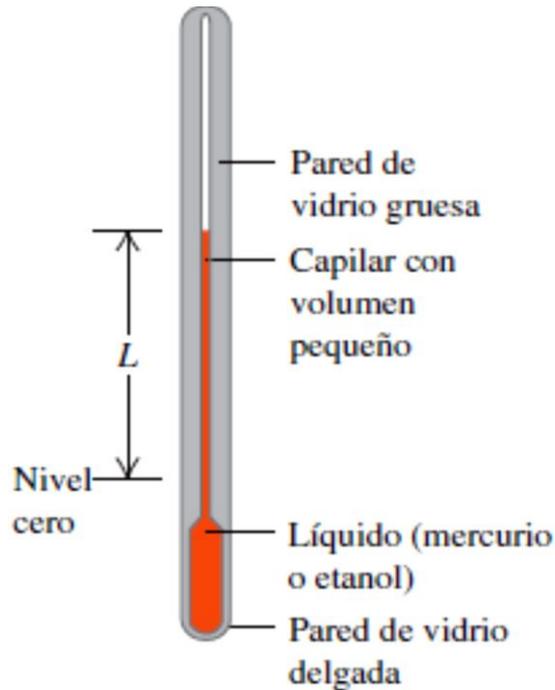
Se dice que dos objetos tienen la misma *temperatura* cuando están en equilibrio térmico entre sí.

Si difieren las temperaturas de dos sistemas, *no pueden* estar en equilibrio térmico.

Termómetros y escalas de temperatura

La escala de **temperatura Celsius** define

- la temperatura de congelamiento del agua: cero grado centígrado (0°C)
- la temperatura de ebullición del agua: cien grados centígrados (100°C)



$$t_C = \frac{L_t - L_0}{L_{100} - L_0} \times 100^\circ$$

L_t , longitud de la columna de Hg
 L_0 , en hielo
 L_{100} , en vapor de agua

Inconvenientes:

- depende de las propiedades termométricas de un material (Hg, alcohol)
- el rango de temperatura en el que se puede usar

Termómetros y escalas de temperatura

En la **escala de temperatura Fahrenheit**,

- la temperatura de congelación del agua es de 32 °F (32 grados Fahrenheit)
- la de ebullición es de 212 °F, ambas a presión atmosférica estándar.

Hay 180 grados entre la congelación y la ebullición, en vez de 100 como en la escala Celsius, así que 1 °F representa un cambio de temperatura sólo 100/180, o 5/9 de 1 °C.

Para convertir temperaturas de Celsius a Fahrenheit, o viceversa:

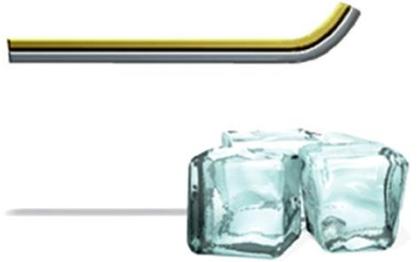
$$T_F = \frac{9}{5}T_C + 32^\circ$$

$$T_C = \frac{5}{9}(T_F - 32^\circ)$$

Termómetros y escalas de temperatura



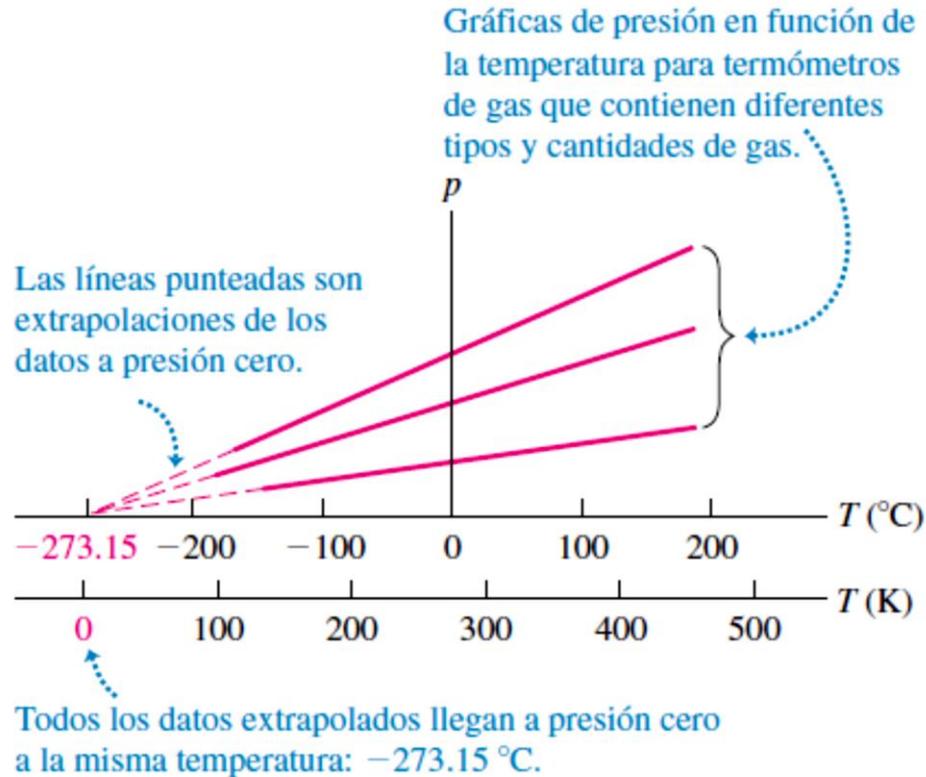
Otro tipo de termómetro común usa *una tira bimetalica*, que se fabrica pegando tiras de dos metales distintos. Al aumentar la temperatura de la tira compuesta, un metal se expande más que el otro y la tira se dobla.



El *termómetro para arteria temporal* mide la radiación infrarroja de la piel que cubre una de las arterias más importantes de la cabeza. Aunque la tapa del termómetro toca la piel, el detector infrarrojo dentro de ésta no lo hace.

Termómetros de gas y la escala Kelvin

El principio de un termómetro de gas muestra que la presión de un gas a volumen constante aumenta con la temperatura.



Usamos esta temperatura extrapolada a presión cero como base para una escala de temperatura, con su cero en esta temperatura: la **escala de temperatura Kelvin**, *escala de temperatura absoluta*

$$T_{\text{K}} = T_{\text{C}} + 273.15$$

La escala Kelvin y temperatura absoluta

Definimos el cociente de cualesquiera dos temperaturas T_1 y T_2 en la escala Kelvin, como el cociente de las presiones correspondientes de termómetro de gas p_1 y p_2 :

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1} \quad (\text{termómetro de gas de volumen constante, } T \text{ en kelvins})$$

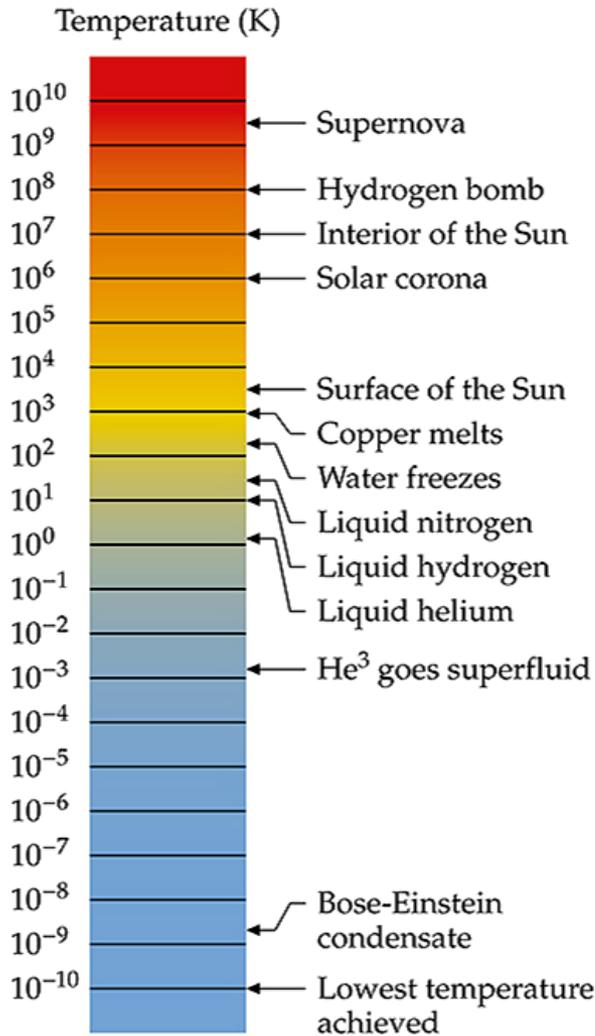
Para completar la definición de T , sólo necesitamos especificar la temperatura Kelvin de un solo estado específico. Por razones de precisión y de capacidad de reproducción, el estado elegido es el **punto triple** del agua.

- temperatura de 0.01 °C
- presión de vapor de agua de 610 Pa (cerca de 0.006 atm).
- *por definición*, $T_{\text{triple}} = 273.16 \text{ K}$, que corresponden a 0.01 °C.

$$T = T_{\text{triple}} \frac{p}{p_{\text{triple}}} = (273.16 \text{ K}) \frac{p}{p_{\text{triple}}}$$

Table 17-1

The Temperatures of Various Places and Phenomena



Nitrógeno líquido: hierve a $77,4\text{K} = -196^\circ\text{C}$

Helio líquido: hierve a $4,25\text{K} = -268,9^\circ\text{C}$



El helio es el segundo elemento mas ligero, es un gas noble e inerte por lo que casi no interactúa químicamente.

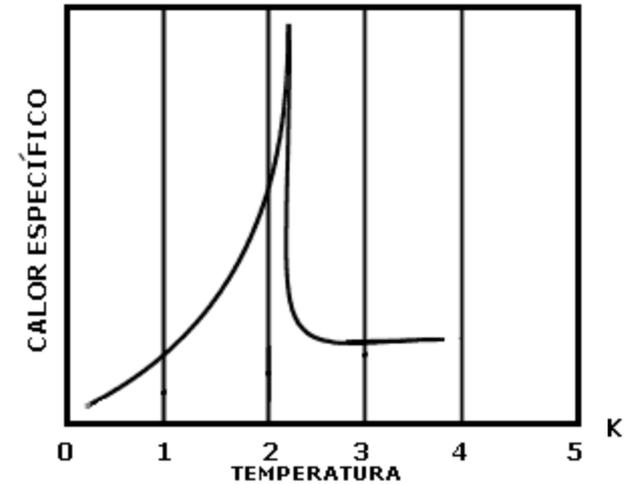
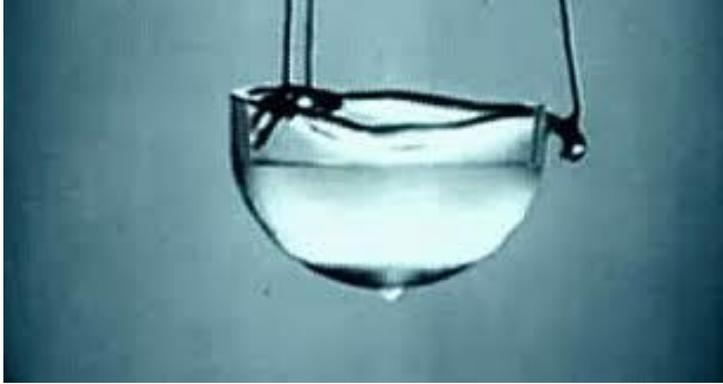
*La evidencia inicial de su existencia se produjo al analizar la luz emitida por el Sol durante un eclipse solar de 1868. Se detectaron ciertas líneas espectrales en la región amarilla del espectro, las cuales se identificaron, tres años más tarde, como producidas por un nuevo elemento al que se llamo **helio**, que en griego significa Sol.*

1908- físico holandés Heike Kamerlingh Onnes (Laboratorio de Bajas Temperaturas de la Universidad de Leyden, Holanda) * **licuefacción del helio**

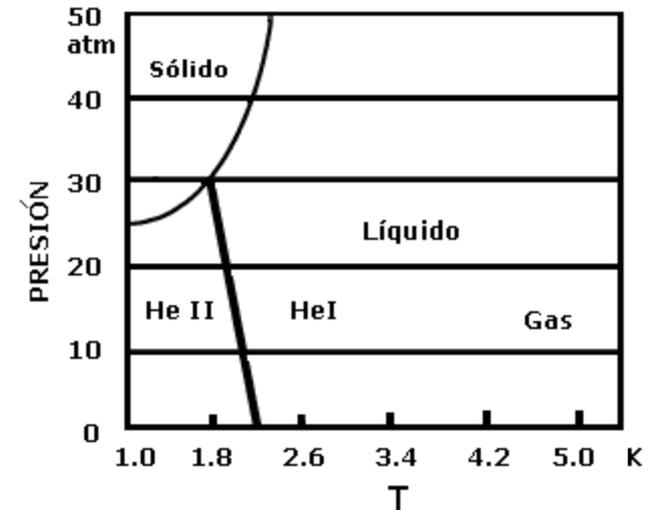
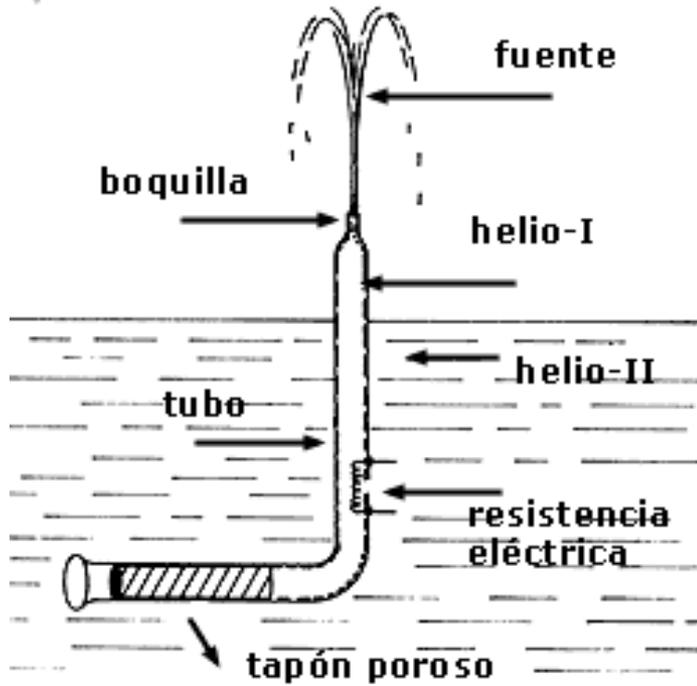
1932- los físicos holandeses W.H. Keesom y su hermana A.F. Keesom (mismo laboratorio) * descubrieron que si después de licuar al helio se le enfría hasta 2.19 K pero manteniendo su presión igual a la atmosférica, el isótopo helio-4 sufre una transición de fase, pero no a una fase sólida, sino a **una nueva fase líquida**. A esta transición de fase se le llama el *punto lambda*.

1937- físico ruso P.L. Kapitza (Instituto de Problemas Físicos de Moscú) * **la superfluidez**

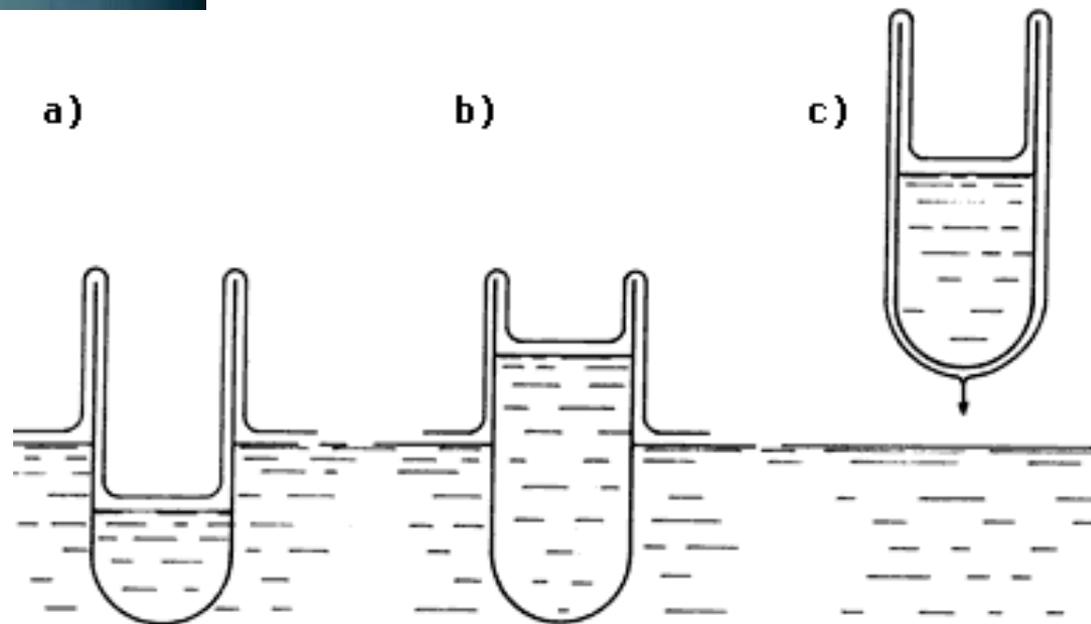
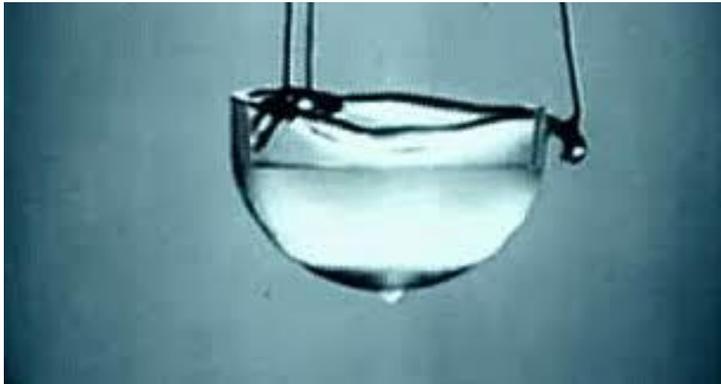
El punto lambda a 2.2 K marca la transición de helio líquido normal a superfluido. En este punto el calor específico decrece abruptamente.



la viscosidad del helio-II es nula y por lo tanto se comporta como un fluido ideal



Otra consecuencia de la superfluidez del helio es el **efecto de reptación**, que consiste en que una película muy delgada de helio puede escalar las paredes del recipiente que lo contiene en aparente desafío a las leyes de la gravedad.



Temperatura y escalas de temperatura:

Un termómetro mide la temperatura. Dos cuerpos en equilibrio térmico deben tener la misma temperatura. Un material conductor entre dos cuerpos permite una interacción que conduce a equilibrio térmico; un material aislante evita o dificulta esa interacción.

Las escalas de temperatura Celsius y Fahrenheit se basan en las temperaturas de congelación ($0\text{ }^{\circ}\text{C} = 32\text{ }^{\circ}\text{F}$) y de ebullición ($100\text{ }^{\circ}\text{C} = 212\text{ }^{\circ}\text{F}$) del agua. Un grado Celsius es igual a grados Fahrenheit.

La escala Kelvin tiene su cero en la temperatura extrapolada de presión cero para un termómetro de gas, $2273.15\text{ }^{\circ}\text{C} = 0\text{ K}$. En la escala de un termómetro de gas, el cociente de dos temperaturas T_1 y T_2 es igual por definición al cociente de las dos presiones correspondientes del termómetro de gas, p_1 y p_2 . La temperatura de punto triple del agua ($0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$) se define como 273.16 K .

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

$$T_C = \frac{5}{9}(T_F - 32^{\circ})$$

$$T_K = T_C + 273.15$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1}$$

Dilatación (expansión) térmica

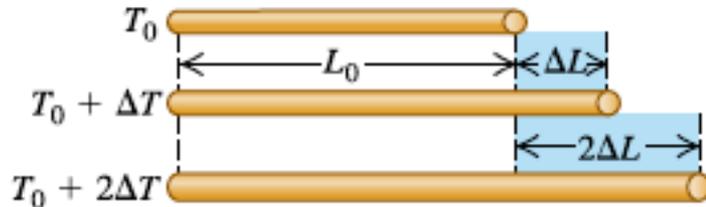
Casi todos los materiales se expanden al aumentar su temperatura.

- dilatación lineal
- dilatación volumétrica

▪ *dilatación lineal*

Cómo cambia la longitud de una varilla con un cambio en su temperatura?

a) Para cambios de temperatura moderados, ΔL es directamente proporcional a ΔT .



Suponga que una varilla de material tiene longitud L_0 a una temperatura inicial T_0 . Si la temperatura cambia en ΔT , la longitud cambia en ΔL . Se observa experimentalmente que si ΔT no es muy grande (digamos, menos de 100 C°), ΔL es *directamente proporcional* a ΔT .

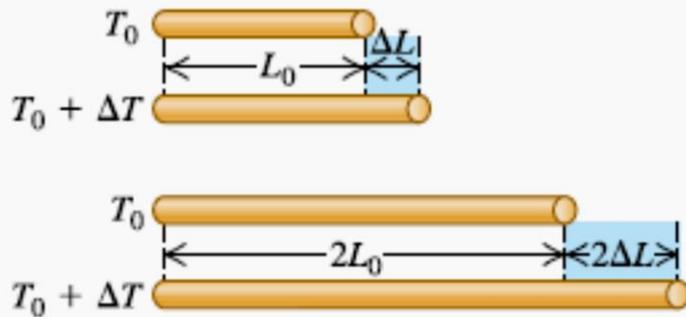
$$\Delta L = \alpha L_0 \Delta T$$

$$L = L_0 + \Delta L = L_0 + \alpha L_0 \Delta T = L_0 (1 + \alpha \Delta T)$$

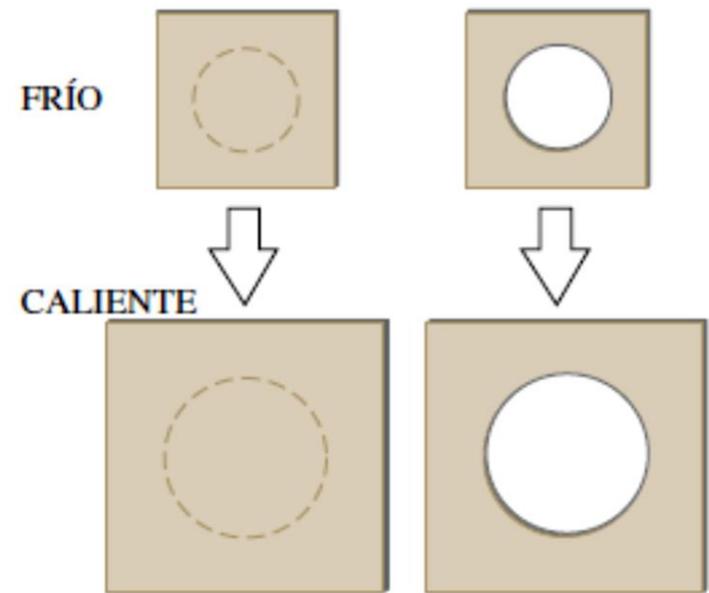
α , describe las propiedades de expansión térmica de un material dado, se denomina **coeficiente de expansión lineal**.

Si dos varillas del mismo material tienen el mismo cambio de temperatura, pero una es dos veces más larga que la otra, su *cambio* de longitud también será del doble.

b) ΔL también es directamente proporcional a L_0 .



Cuando un objeto sufre una expansión térmica, todos los agujeros que contiene también se expanden.

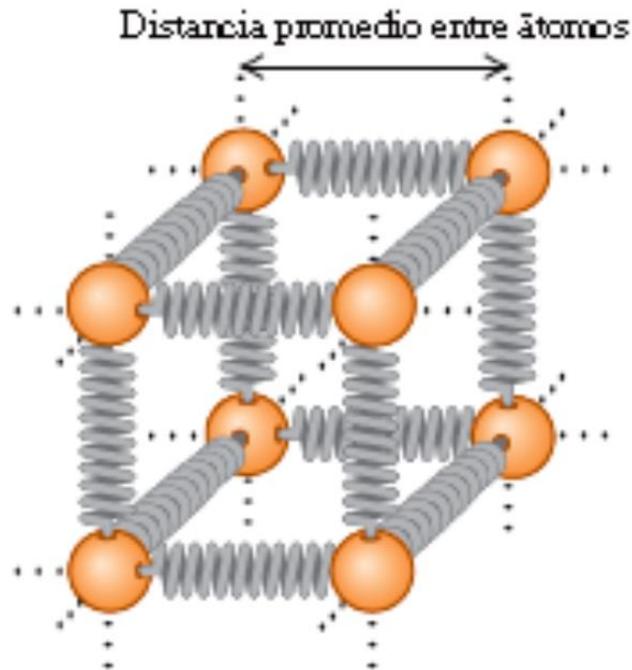


Una placa se expande al calentarse ...

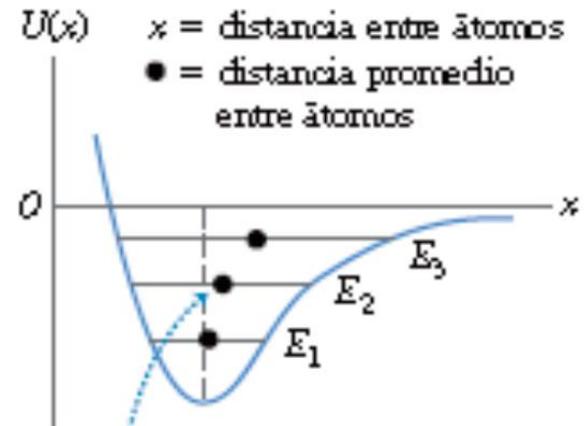
... de manera que un agujero cortado en la placa también.

Al aumentar la temperatura, también se incrementan la energía y la amplitud de la vibración. Las fuerzas de resorte interatómicas no son simétricas alrededor de la posición de equilibrio; suelen comportarse como un resorte que es más fácil de estirar que de comprimir. En consecuencia, al aumentar la amplitud de las vibraciones, también se incrementa la distancia *media* entre las moléculas. Al separarse los átomos, todas las dimensiones aumentan.

a) Modelo de las fuerzas entre átomos vecinos de un sólido



b) Gráfica de la energía potencial del "resorte" $U(x)$



Al aumentar la energía de E_1 a E_2 a E_3 , se incrementa la distancia media entre los átomos.

Tabla 17.1 Coeficientes de expansión lineal

Material	α [K^{-1} o $(\text{C}^\circ)^{-1}$]
Aluminio	2.4×10^{-5}
Latón	2.0×10^{-5}
Cobre	1.7×10^{-5}
Vidrio	$0.4\text{--}0.9 \times 10^{-5}$
Invar (aleación níquel-hierro)	0.09×10^{-5}
Cuarzo (fundido)	0.04×10^{-5}
Acero	1.2×10^{-5}

La proporcionalidad directa expresada por la ecuación no es exacta; sólo es *aproximadamente* correcta para cambios de temperatura pequeños.

Observe que los valores típicos de α **son muy pequeños**; aún para un cambio de temperatura de 100 C° , el cambio de longitud fraccionario $\Delta L/L_0$ es del orden de $1/1000$ para los metales de la tabla.

Dilatación (expansión) de volumen

Un aumento de temperatura suele aumentar el *volumen* de materiales tanto líquidos como sólidos. Al igual que en la expansión lineal, se ha visto experimentalmente que, si el cambio de temperatura ΔT no es muy grande (menos de 100 C°), el aumento de volumen ΔV es aproximadamente proporcional al cambio de temperatura ΔT y al volumen inicial V_0 :

$$\Delta V = \beta V_0 \Delta T \quad (\text{expansión térmica de volumen})$$

β , caracteriza las propiedades de expansión de volumen de un material dado; se llama **coeficiente térmico de dilatación volumétrica**

Tabla 17.2 Coeficientes de expansión de volumen

Sólidos	β [K^{-1} o $(\text{C}^\circ)^{-1}$]	Líquido	β [K^{-1} o $(\text{C}^\circ)^{-1}$]
Aluminio	7.2×10^{-5}	Etanol	75×10^{-5}
Latón	6.0×10^{-5}	Disulfuro de carbono	115×10^{-5}
Cobre	5.1×10^{-5}	Glicerina	49×10^{-5}
Vidrio	$1.2\text{--}2.7 \times 10^{-5}$	Mercurio	18×10^{-5}
Invar	0.27×10^{-5}		
Cuarzo (fundido)	0.12×10^{-5}		
Acero	3.6×10^{-5}		

Cantidad de calor

La transferencia de energía que se da exclusivamente por una diferencia de temperatura se denomina *flujo de calor* o *transferencia de calor*, en tanto que la energía así transferida se llama **calor**.

Joule observó que *el aumento de temperatura es directamente proporcional a la cantidad de trabajo realizado*.

Podemos definir una *unidad* de cantidad de calor con base en el cambio de temperatura de un material específico. La **caloría** (abreviada cal) se define como *la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 g de agua de 14.5 °C a 15.5 °C*.

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

$$1 \text{ kcal} = 1000 \text{ cal} = 4186 \text{ J}$$

Calor específico

Usamos el símbolo Q para cantidad de calor. Cuando el calor está asociado a un cambio de temperatura infinitesimal dT , lo llamamos dQ . Se observa que la cantidad de calor Q necesaria para elevar la temperatura de una masa m de cierto material de T_1 a T_2 es aproximadamente proporcional al cambio de temperatura $\Delta T = T_2 - T_1$ y a la masa m del material.

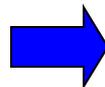
$$Q = mc \Delta T \quad (\text{calor requerido para cambiar la temperatura de la masa } m)$$

c es una cantidad, diferente para cada material, llamada **calor específico** del material

Para un cambio infinitesimal de temperatura dT y la cantidad de calor correspondiente dQ ,

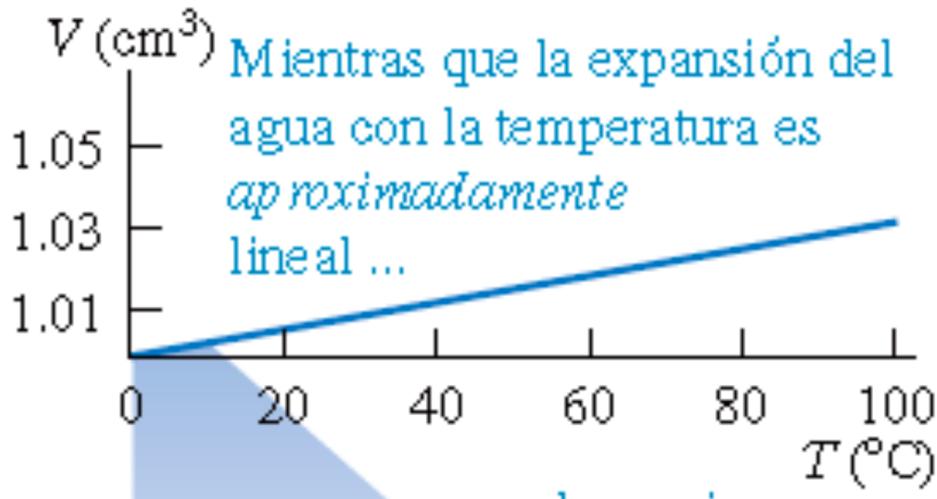
$$dQ = mc dT$$
$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad (\text{calor específico})$$

Q (o dQ) y ΔT (o dT) pueden ser positivos o negativos.



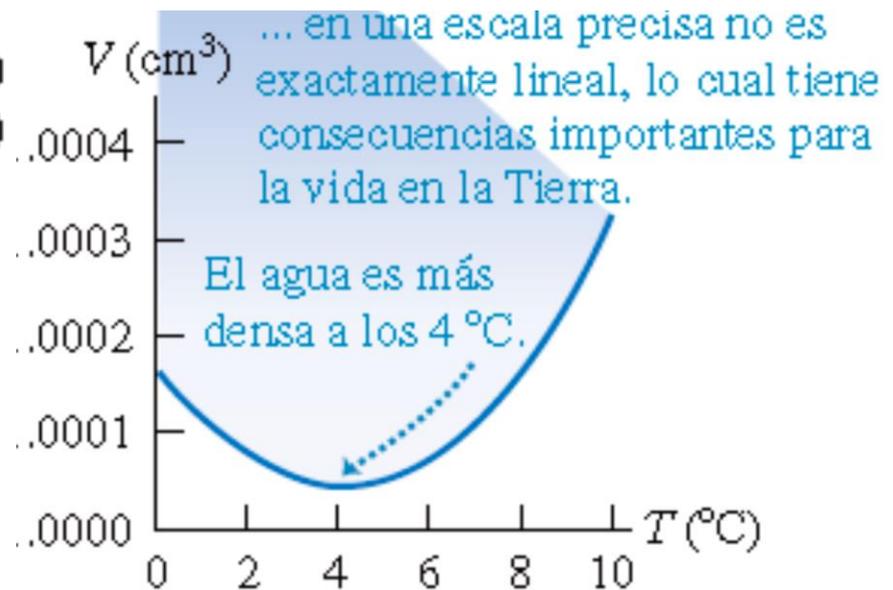
El calor específico de un material siempre depende un poco de la temperatura inicial y del intervalo de temperatura. El calor específico del agua es aproximadamente

$$4190 \text{ J/kg} \cdot \text{K} \quad 1 \text{ cal/g} \cdot \text{C}^\circ$$



Capacidad calorífica del agua en función de la temperatura. El valor de c varía menos del 1% entre 0 $^\circ\text{C}$ y 100 $^\circ\text{C}$.

A los 100 $^\circ\text{C}$, el volumen ha aumentado a 1.034 cm^3 . Si el coeficiente de expansión de volumen fuera constante, la curva sería una línea recta.



Capacidad calorífica molar

A veces resulta más útil describir una cantidad de sustancia en términos del número de *moles* n , en vez de la *masa* m del material. La *masa molar* de cualquier sustancia, denotada con M , es la masa por mol.

La masa total m de material es la masa por mol M multiplicada por el número de moles n :

$$m = nM$$

Sustituyendo la masa m de la ecuación $Q = mc \Delta T$

$$Q = nMc \Delta T$$

El producto Mc se denomina **capacidad calorífica molar** (o *calor específico molar*) y se denota con C .

$$Q = nC \Delta T \quad (\text{calor requerido para cambiar la temperatura de } n \text{ moles})$$

Podemos expresar la capacidad calorífica molar C (calor por mol por cambio de temperatura) en términos del calor específico c (calor por masa por cambio de temperatura) y la masa molar M (masa por mol):

$$C = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} = Mc \quad (\text{capacidad calorífica molar})$$

Por ejemplo, la capacidad calorífica molar del agua es

$$\begin{aligned} C &= Mc = (0.0180 \text{ kg/mol})(4190 \text{ J/kg} \cdot \text{K}) \\ &= 75.4 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \end{aligned}$$

Valores aproximados del calor específico y capacidad calorífica molar (a presión constante)

Sustancia	Calor específico, (J/kg · K)	Masa molar, (kg/mol)	Capacidad calorífica molar (J/mol · K)
Aluminio	910	0.0270	24.6
Berilio	1970	0.00901	17.7
Cobre	390	0.0635	24.8
Etanol	2428	0.0461	111.9
Etilenglicol	2386	0.0620	148.0
Hielo (cerca de 0 °C)	2100	0.0180	37.8
Hierro	470	0.0559	26.3
Plomo	130	0.207	26.9
Mármol (CaCO ₃)	879	0.100	87.9
Mercurio	138	0.201	27.7
Sal (NaCl)	879	0.0585	51.4
Plata	234	0.108	25.3
Agua (líquida)	4190	0.0180	75.4

Las capacidades caloríficas molares de la mayoría de los sólidos elementales son casi iguales, 25 J/mol.K. Esta correlación, llamada *regla de Dulong y Petit*.

Calorimetría y cambios de fase

Usamos el término **fase** para describir un estado específico de la materia, como sólido, líquido o gas (**estados de la materia**).

Una transición de una fase a otra es un **cambio de fase**. Para una presión dada, los cambios de fase se dan a una temperatura definida, generalmente acompañada por absorción o emisión de calor, y un cambio de volumen y densidad.



El aire circundante está a temperatura ambiente, pero esta mezcla de hielo y agua se mantiene a 0 °C hasta que todo el hielo se funde y el cambio de fase es total.

El calor requerido por unidad de masa se llama **calor de fusión** (o *calor latente de fusión*), denotado con L_f . Para el agua a presión atmosférica normal, el calor de fusión es



$$Q = \pm mL \quad (\text{transferencia de calor en un cambio de fase})$$

$$Q_f = mL_f$$

L_f , calor latente de fusión de la sustancia

$$333,5 \text{ kJ/kg} = 79 \text{ kcal/kg}$$

$$Q_v = mL_v$$

L_v , calor latente de vaporización de la sustancia

$$2,26 \text{ MJ/kg} = 540 \text{ kcal/kg}$$

Calores latentes de fusión y de vaporización

Sustancia	Punto de fusión normal		Calor de fusión, L_f (J/kg)	Punto de ebullición normal		Calor de vaporización, L_v (J/kg)
	K	°C		K	°C	
Helio	*	*	*	4.216	-268.93	20.9×10^3
Hidrógeno	13.84	-259.31	58.6×10^3	20.26	-252.89	452×10^3
Nitrógeno	63.18	-209.97	25.5×10^3	77.34	-195.8	201×10^3
Oxígeno	54.36	-218.79	13.8×10^3	90.18	-183.0	213×10^3
Etanol	159	-114	104.2×10^3	351	78	854×10^3
Mercurio	234	-39	11.8×10^3	630	357	272×10^3
Agua	273.15	0.00	334×10^3	373.15	100.00	2256×10^3
Azufre	392	119	38.1×10^3	717.75	444.60	326×10^3
Plomo	600.5	327.3	24.5×10^3	2023	1750	871×10^3
Antimonio	903.65	630.50	165×10^3	1713	1440	561×10^3
Plata	1233.95	960.80	88.3×10^3	2466	2193	2336×10^3
Oro	1336.15	1063.00	64.5×10^3	2933	2660	1578×10^3
Cobre	1356	1083	134×10^3	1460	1187	5069×10^3

*Se requiere una presión mayor que 25 atmósferas para solidificar el helio. A presión de 1 atmósfera, el helio sigue siendo líquido hasta el cero absoluto.

Temperatura contra calor Es absolutamente indispensable tener bien clara la distinción entre *temperatura* y *calor*.

La *temperatura* depende del estado físico de un material y es una descripción cuantitativa de su calidez o frialdad.

El *calor* es transferencia de energía de un cuerpo a otro a causa de una diferencia de temperatura.

La cantidad de calor Q necesaria para elevar la temperatura de una cantidad de material en una cantidad pequeña ΔT es proporcional a ΔT . Esta proporcionalidad se puede expresar en términos de la masa m y del calor específico c , o bien, en términos del número de moles n y la capacidad calorífica molar $C = Mc$. Aquí, M es la masa molar y $m = nM$.

$$Q = mc \Delta T$$

$$Q = nC \Delta T$$

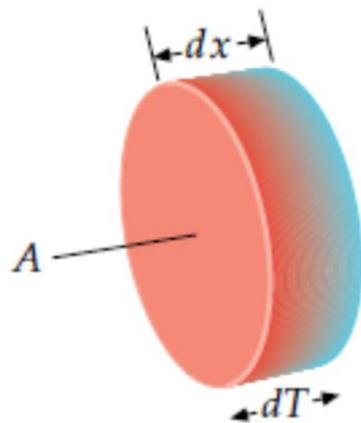
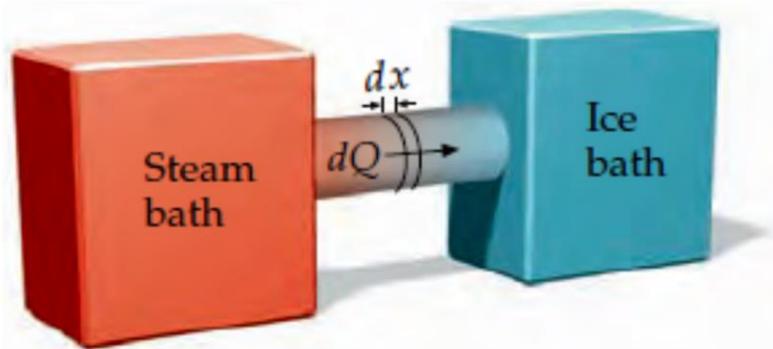
$$Q = \pm mL$$

Transferencia de calor

Los tres mecanismos de transferencia de calor son ***conducción***, ***convección*** y ***radiación***.

- hay *conducción* dentro de un cuerpo o entre dos cuerpos que están en contacto.
- la *convección* depende del movimiento de una masa de una región del espacio a otra.
- la *radiación* es transferencia de calor por radiación electromagnética, como la luz del Sol, sin que tenga que haber materia en el espacio entre los cuerpos.

Conducción



$$H = \frac{dQ}{dt} = -kA \frac{dT}{dx}$$

➤ si se transfiere una cantidad de calor dQ por la varilla en un tiempo dt

➤ la tasa de flujo de calor es dQ/dt , **corriente de calor**, denotada por H .

➤ $H = dQ/dt$.

➤ se observa experimentalmente que la corriente de calor es proporcional al área transversal A de la varilla y a la diferencia de temperatura, y es inversamente proporcional al espesor del segmento (L)

➤ k , llamada **conductividad térmica** del material

$$H = \frac{dQ}{dt} = kA \frac{T_H - T_C}{L} \quad (\text{corriente de calor en conducción})$$

Tabla 17.5 Conductividades térmicas

Sustancia	k (W/m · K)
<i>Metales</i>	
Aluminio	205.0
Latón	109.0
Cobre	385.0
Plomo	34.7
Mercurio	8.3
Plata	406.0
Acero	50.2
<i>Sólidos (valores representativos)</i>	
Ladrillo, aislante	0.15
Tabique (ladrillo rojo)	0.6
Concreto (hormigón)	0.8
Corcho	0.04
Fieltro	0.04
Fibra de vidrio	0.04
Vidrio	0.8
Hielo	1.6
Lana mineral	0.04
Espuma de poliestireno	0.01
Madera	0.12–0.04
<i>Gases</i>	
Aire	0.024
Argón	0.016
Helio	0.14
Hidrógeno	0.14
Oxígeno	0.023

El valor numérico de k depende del material de la varilla. Los materiales con k grande son buenos conductores del calor; aquellos con k pequeña son conductores deficientes.

En el campo del aislamiento térmico de edificios, los ingenieros usan el concepto de **resistencia térmica**, denotada con R .

La resistencia térmica R de una placa de material con área A se define de modo que la corriente de calor H que atraviesa la placa es

$$H = \frac{A(T_H - T_C)}{R} \quad R = \frac{L}{k}$$

L es el espesor de la placa

$$R_{\text{eq}} = R_1 + R_2 + \dots$$

$$\frac{1}{R_{\text{eq}}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \dots$$

Convección

La **convección** es transferencia de calor por movimiento de una masa de fluido de una región del espacio a otra.

➤ si el fluido circula impulsado por un ventilador o bomba, el proceso se llama **convección forzada**;

➤ si el flujo se debe a diferencias de densidad causadas por expansión térmica, como el ascenso de aire caliente, el proceso se llama **convección natural** o **convección libre**

sistemas de calefacción domésticos de aire caliente y de agua caliente, el sistema de enfriamiento de un motor de combustión y el flujo de sangre en el cuerpo

El mecanismo de transferencia de calor más importante dentro del cuerpo humano (necesario para mantener una temperatura casi constante en diversos entornos) es la convección *forzada* de sangre, bombeada por el corazón.

La transferencia de calor convectiva es un proceso muy complejo, y no puede describirse con una ecuación simple. Veamos algunos hechos experimentales:

1. La corriente de calor causada por convección es directamente proporcional al área superficial.
2. La viscosidad de los fluidos frena la convección natural cerca de una superficie estacionaria, formando una película superficial que, en una superficie vertical, puede tener el mismo valor aislante que tiene 1.3 cm de madera terciada (valor $R = 0.7$). La convección forzada reduce el espesor de esta película, aumentando la tasa de transferencia de calor. Esto explica el “factor de congelación”: nos enfriamos más rápidamente en un viento frío que en aire tranquilo a la misma temperatura.
3. La corriente de calor causada por convección es aproximadamente proporcional a la potencia $5/4$ de la diferencia de temperatura entre la superficie y el cuerpo principal del fluido.

Radiación

La **radiación** es la transferencia de calor por ondas electromagnéticas como la luz visible, el infrarrojo y la radiación ultravioleta

Todo cuerpo, aún a temperaturas ordinarias, emite energía en forma de radiación electromagnética.

La tasa de radiación de energía de una superficie es proporcional a su área superficial A , y aumenta rápidamente con la temperatura, según la cuarta potencia de la temperatura absoluta (Kelvin).

$$H = Ae\sigma T^4 \quad (\text{corriente de calor por radiación})$$

$$\sigma = 5.6703 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4) \quad \text{Constante de Stefan-Boltzmann}$$

emisividad: un número adimensional entre 0 y 1 que representa la relación entre la tasa de radiación de una superficie dada y la de un área igual de una superficie radiante ideal a la misma temperatura.

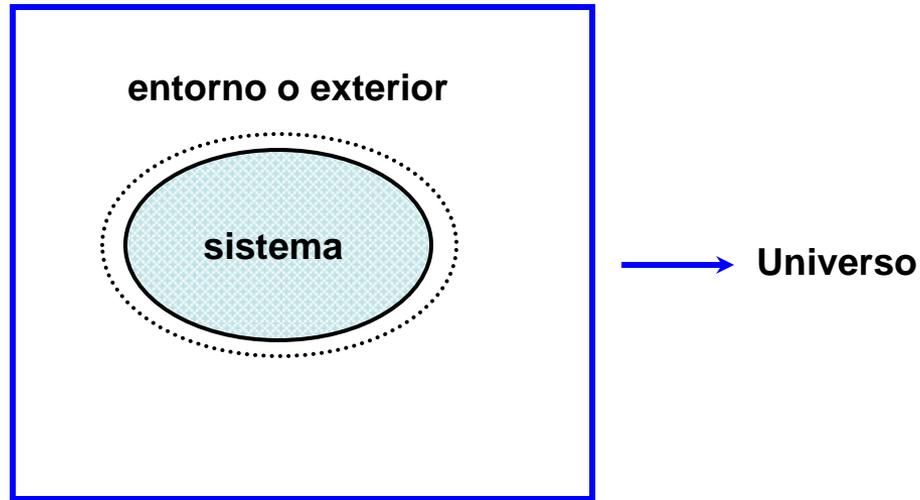
Termografía

Islas urbanas de calor: noches cálidas en la ciudad

✓1820- Londres

✓2004- Londres y Phoenix, URBAN HEAT ISLANDS (UHIs)

RESUMEN TERMO2_1C 2016



- | | | |
|---------|-----------|--------------------------|
| | ➤ abierto | materia y energía |
| sistema | ➤ cerrado | energía |
| | ➤ aislado | nada |

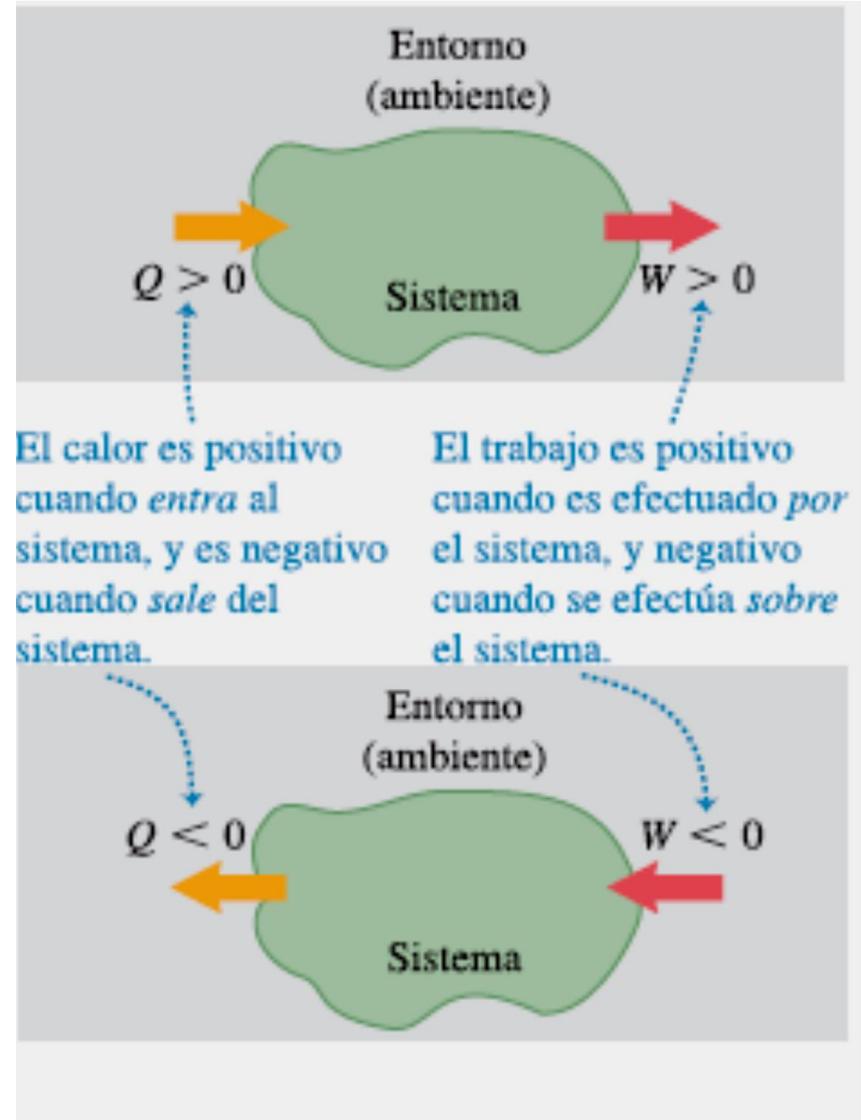
Olla con agua sobre una hornalla ***ABIERTO***

Agua en un termo perfecto ***AISLADO***

Persona o cualquier organismo ***ABIERTO***

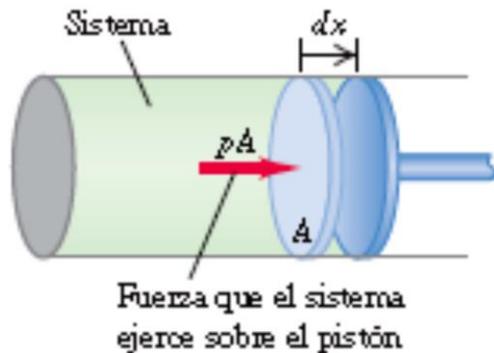
Universo ***AISLADO***

Un sistema termodinámico podría intercambiar energía con su entorno (ambiente) mediante calor, trabajo o ambos.



Calor y trabajo en los procesos termodinámicos

Un sistema termodinámico puede intercambiar energía con su entorno por transferencia de calor o mediante trabajo mecánico. Cuando un sistema a presión p cambia su volumen de V_1 a V_2 , efectúa una cantidad de trabajo W dada por la integral de p con respecto al volumen.



$$F = pA$$

$$dW = F dx = pA dx$$

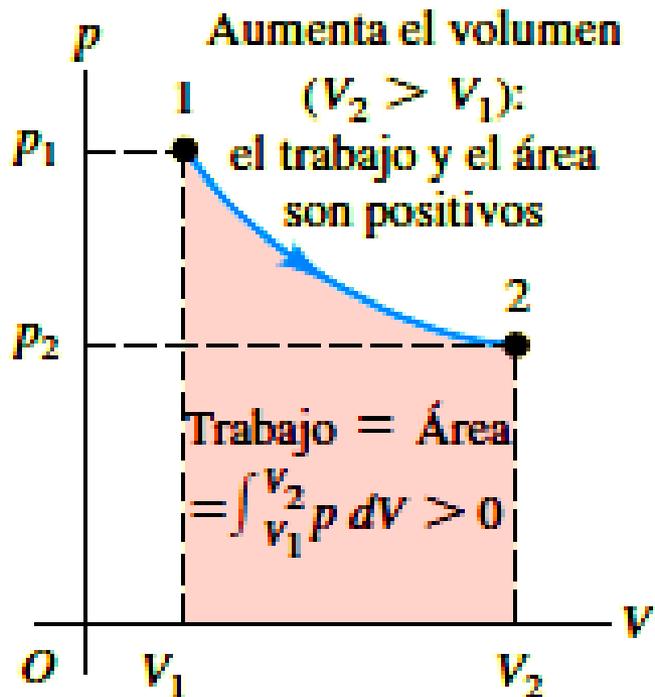
$$A dx = dV$$

$$dW = p dV$$

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

$$W = p(V_2 - V_1)$$

(sólo presión constante)



$$W = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV$$

$$W = p(V_2 - V_1)$$

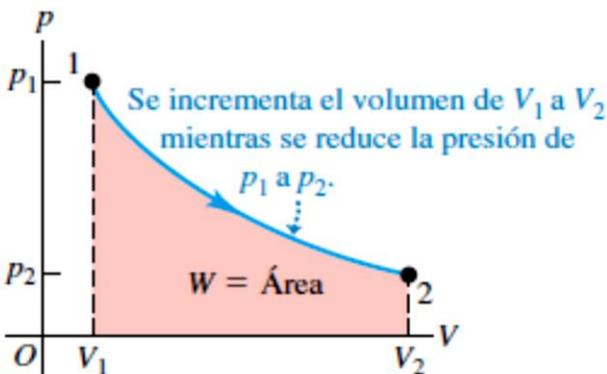
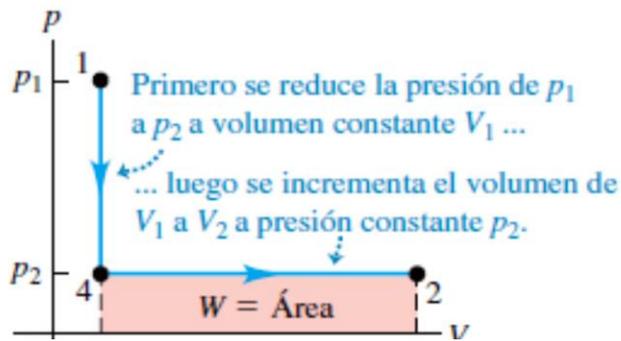
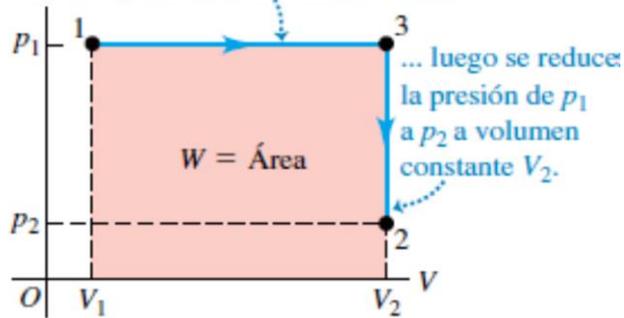
(sólo presión constante)

Si la presión es constante, el trabajo efectuado es igual a p multiplicado por el cambio de volumen. Un valor **negativo de W** implica que se efectúa trabajo **sobre el sistema**.

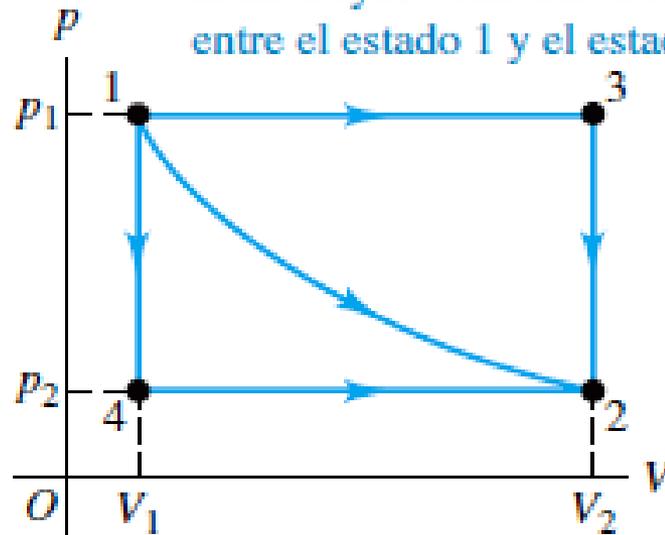


En cualquier proceso termodinámico, el calor agregado al sistema y el trabajo efectuado por el sistema no sólo dependen de los estados inicial y final, sino también dependen de la trayectoria (la serie de estados intermedios por los que pasa el sistema).

∞) Primero se incrementa el volumen de V_1 a V_2 a una presión constante p_1 ...

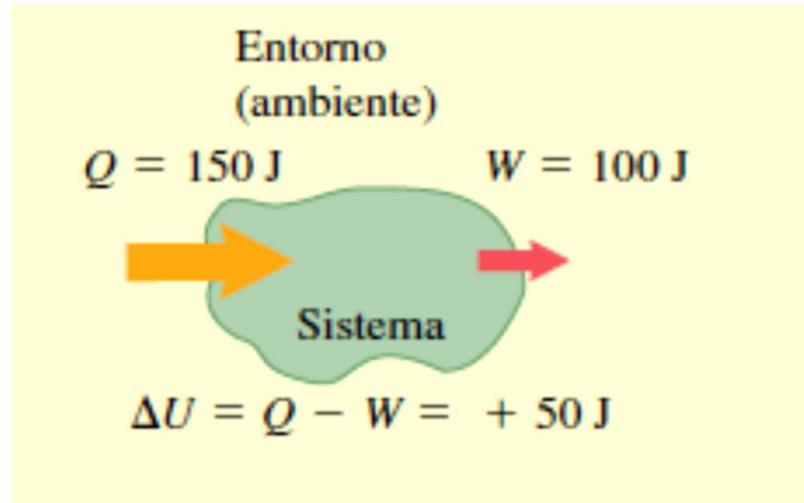


Estas trayectorias dan tres opciones entre el estado 1 y el estado 2.



Primera ley de la termodinámica

La primera ley de la termodinámica establece que, cuando se agrega calor Q a un sistema mientras éste efectúa un trabajo W , la energía interna U cambia en una cantidad igual a $Q - W$. Esta ley también puede plantearse para un proceso infinitesimal.



$$\Delta U = Q - W$$

$$dU = dQ - dW$$

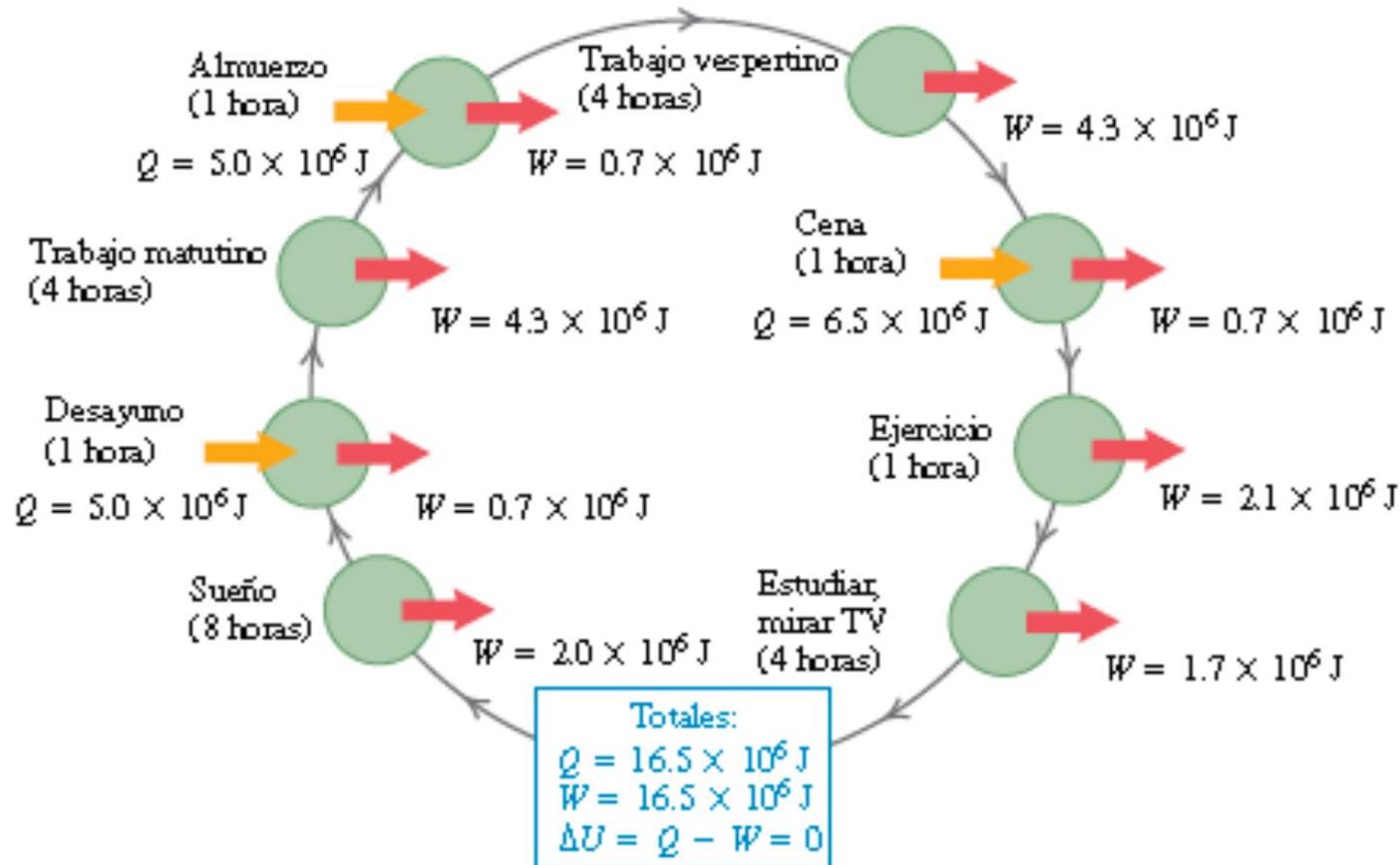
(proceso infinitesimal)

La energía interna de cualquier sistema termodinámico depende exclusivamente de su estado. El cambio de energía interna durante cualquier proceso depende únicamente de los estados inicial y final, no de la trayectoria seguida. La energía interna de un **sistema aislado** es constante.

Proceso cíclico

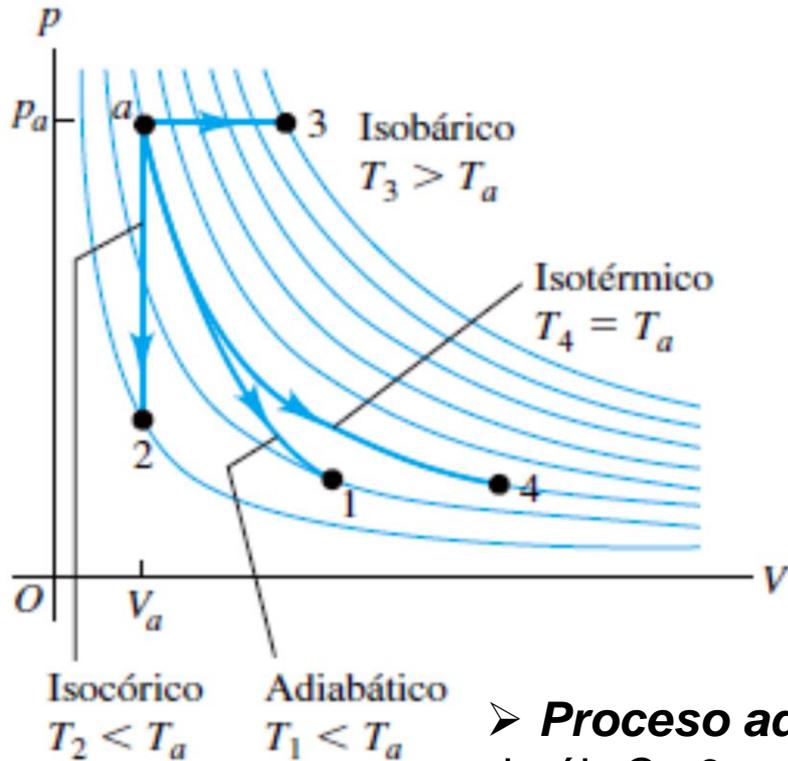
Todos los días, nuestro cuerpo (un sistema termodinámico) realiza un proceso termodinámico cíclico como el que se muestra aquí. Se agrega calor Q metabolizando alimento, y el cuerpo realiza un trabajo W al respirar, caminar y efectuar otras actividades. Si volvemos al mismo estado al final del día, $Q = W$ y el cambio neto de nuestra energía interna es cero.

$$U_2 = U_1 \quad \text{y} \quad Q = W$$



Tipos de procesos termodinámicos importantes

Cuatro procesos distintos para una cantidad constante de gas ideal, todos parten del estado a .



- **Proceso adiabático:** no entra calor al sistema ni sale de él, $Q = 0$.
- **Proceso isocórico:** volumen constante, $W = 0$.
- **Proceso isobárico:** presión constante, $W = p(V_3 - V_a)$.
- **Proceso isotérmico:** temperatura constante.

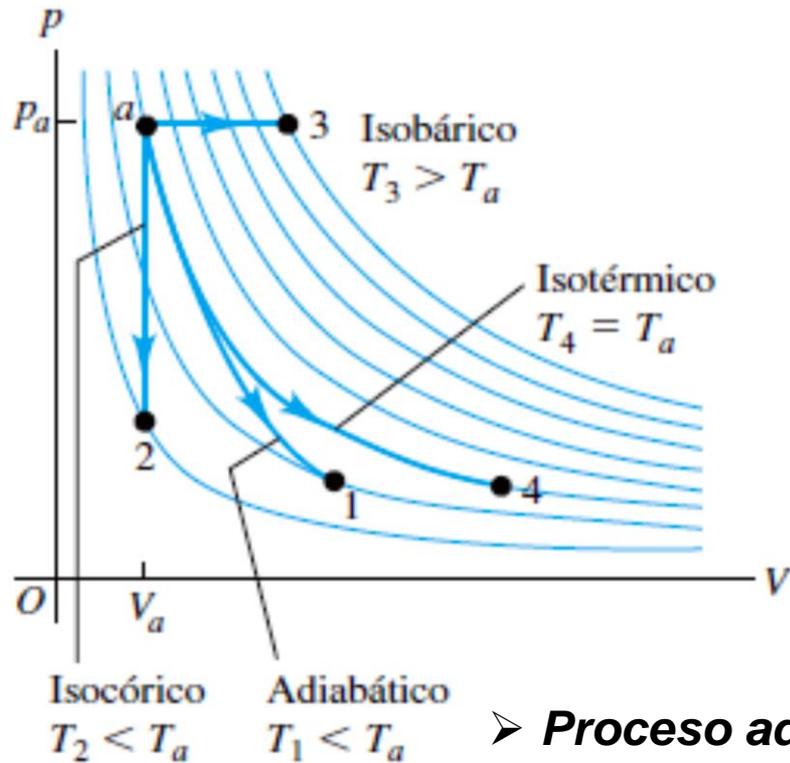
Casi todos los procesos de cocción son isobáricos, pues la presión del aire sobre una olla o sartén, o dentro de un horno de microondas, se mantiene prácticamente constante mientras se calienta la comida.



Cuando salta el corcho de una botella de champagne, los gases presurizados dentro de la botella se expanden hacia el aire exterior con tal rapidez, que no hay tiempo para que intercambien calor con su entorno. Por ende, la expansión es adiabática. Conforme los gases en expansión realizan trabajo sobre su entorno, disminuyen tanto su energía interna como su temperatura; la temperatura más baja provoca que el vapor de agua se condense y forme una nube en miniatura.

Tipos de procesos termodinámicos importantes

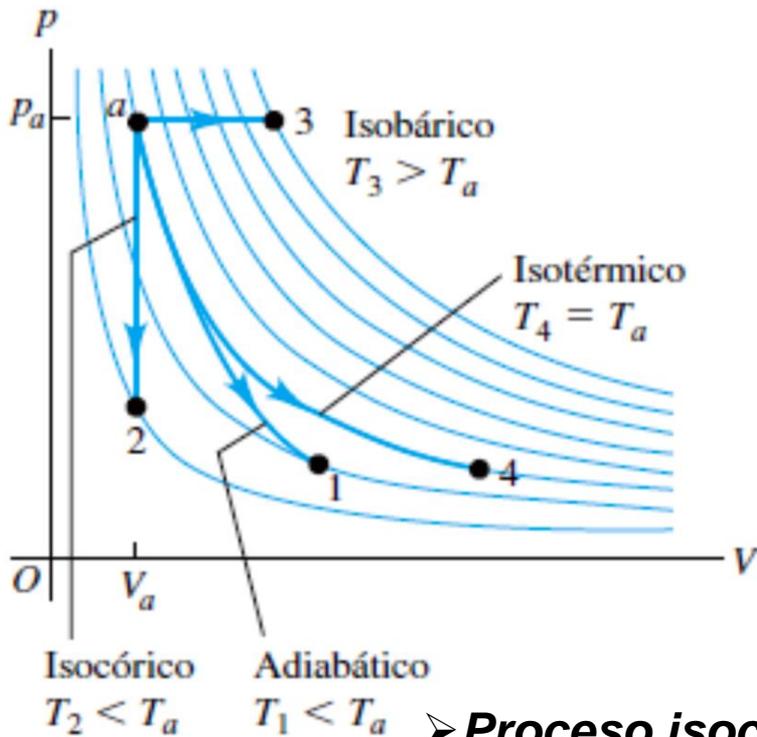
Cuatro procesos distintos para una cantidad constante de gas ideal, todos parten del estado a .



- **Proceso adiabático:** no entra calor al sistema ni sale de él, $Q = 0$.
- **Proceso isocórico:** volumen constante, $W = 0$.
- **Proceso isobárico:** presión constante, $W = p(V_2 - V_1)$.
- **Proceso isotérmico:** temperatura constante.

➤ **Proceso adiabático:** no entra calor al sistema ni sale de él, $Q = 0$.

Por la primera ley, para todo proceso adiabático,

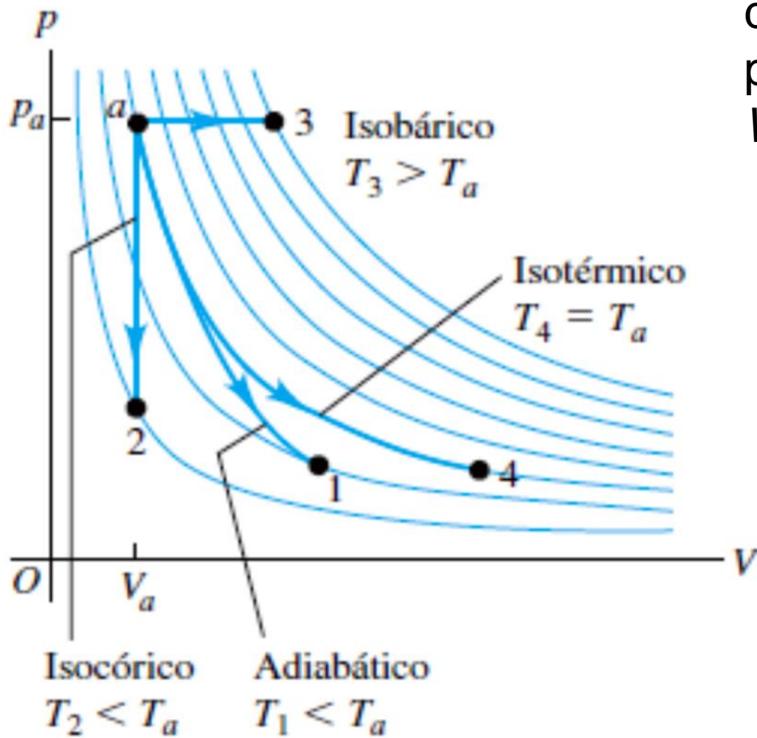


$$U_2 - U_1 = \Delta U = -W$$

➤ **Proceso isocórico:** volumen constante, no efectúa trabajo sobre su entorno por lo que $W = 0$,

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q$$

En un proceso isocórico, toda la energía agregada como calor permanece en el sistema como aumento de energía interna.



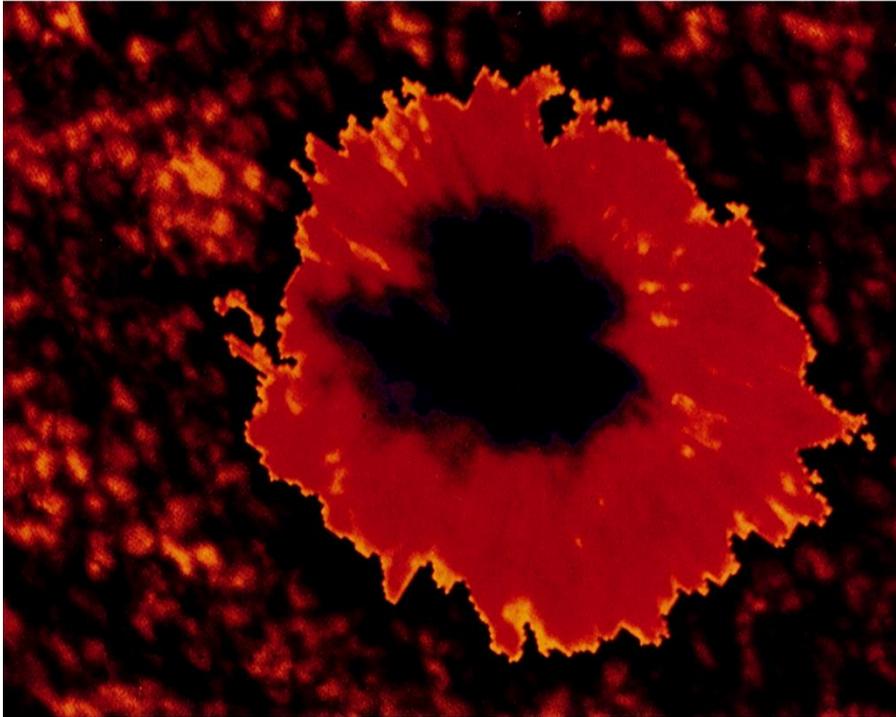
Proceso isobárico: presión constante, ninguna de las tres cantidades: ΔU , Q y W es cero en un proceso isobárico, pero aún así es fácil calcular W .

$$W = p(V_2 - V_1)$$

Proceso isotérmico: temperatura constante. En general, ninguna de las cantidades ΔU , Q o W es cero en un proceso isotérmico.

En algunos casos especiales, la energía interna de un sistema depende únicamente de su temperatura, no de su presión ni de su volumen. El sistema más conocido que posee esta propiedad especial es el **gas ideal**.

Ley de Gases Ideales



Manchas solares aparecen en la superficie del Sol cuando corrientes de gases procedentes del interior profundo de la estrella entran lentamente en erupción.



Se agita una botella de champagne y se abre. El líquido se derrama porque la presión dentro de la botella aumenta cuando agitamos el contenido?

Descripción macroscópica de un gas ideal

Las condiciones en que existe un material dado se describen con cantidades físicas como presión, volumen, temperatura y cantidad de sustancia. Estas variables describen el **estado** del material y se llaman **variables de estado** (p , V , T y m (o n)).

- gases
- densidades bajas,
 - presiones bajas
 - temperaturas alejadas del punto de licuefacción

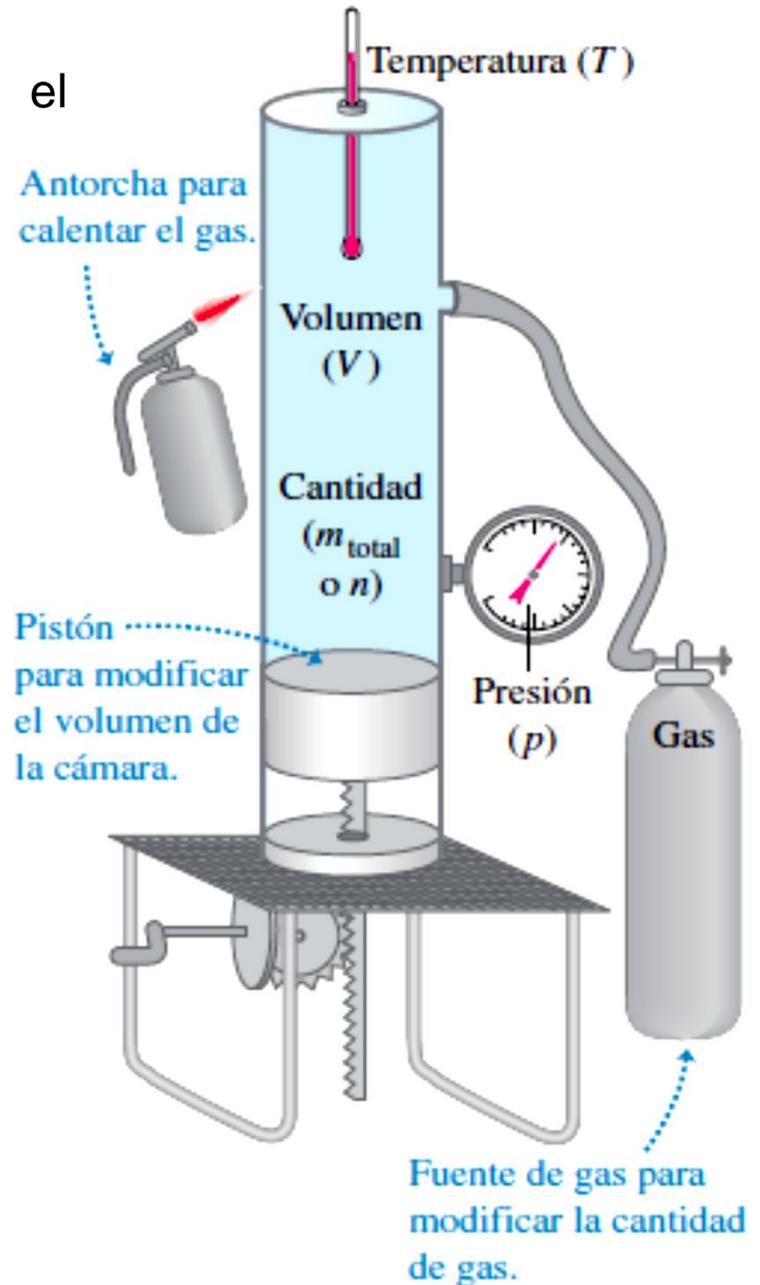
Modelo de gas ideal ➤ predicciones para describir el comportamiento de gases reales a bajas presiones

$$m_{\text{total}} = nM \quad (\text{masa total, número de moles y masa molar})$$

La ecuación del gas ideal

Sistema hipotético para estudiar el comportamiento de los gases.

Si calentamos el gas, variamos el volumen con un pistón móvil y añadimos más gas, podremos controlar la presión p , el volumen V , la temperatura T y el número n de moles del gas.



Las mediciones del comportamiento de diversos gases dan origen a tres conclusiones:

1. **El volumen varía *inversamente* con la presión absoluta P .** Si duplicamos la presión manteniendo constantes la temperatura T y el número de moles n , el gas se comprime a la mitad de su volumen inicial.

$$PV = \text{constante (temperatura constante)} \quad \text{ley de Boyle}$$

2. **El volumen V es proporcional a la temperatura absoluta.** Si duplicamos la temperatura absoluta, manteniendo constantes la presión y el número de moles, el volumen se duplica.

$$V = \text{cte } T \quad (P, n \text{ constantes}) \quad \text{ley de Charles}$$

3. **La presión es proporcional a la temperatura *absoluta*.** Si duplicamos la temperatura absoluta, manteniendo constantes el volumen y el número de moles, la presión se duplica.

$$P = \text{cte } T \quad (V, n \text{ constantes}) \quad \text{ley de Gay-Lussac}$$

Estas tres relaciones se pueden combinar en una sola ecuación, llamada **ecuación del gas ideal**:

$$PV = nRT$$

donde R es una constante de proporcionalidad.

El **gas ideal** es un gas para el que la ecuación se cumple con precisión a **todas** las presiones y temperaturas.

R es la misma para *todos* los gases, al menos a baja presión y alta temperatura, **constante universal de los gases**

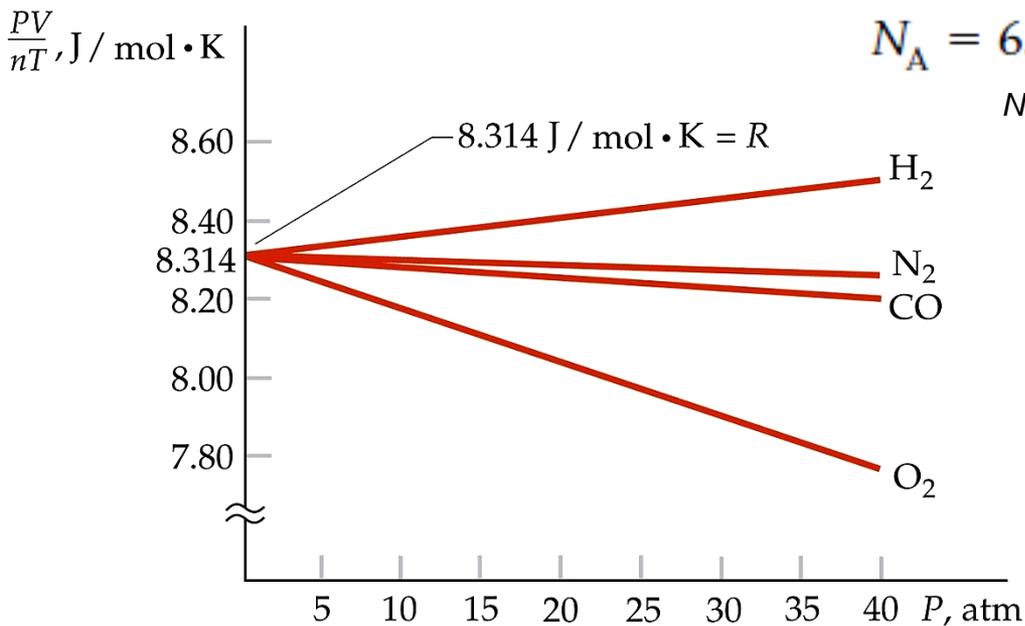
$$PV = nN_A kT = nRT$$

$$k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K} = 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$$

constante de Boltzman

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Número de Avogadro



$$PV = nRT$$

$$R = N_A k = 8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}) = 0.08206 \text{ L}\cdot\text{atm}/(\text{mol}\cdot\text{K})$$



~~Se agita una botella de champagne y se abre. El líquido se derrama porque la presión dentro de la botella aumenta cuando agitamos el contenido?~~

✓ la ley de los gases ideales dice que si el volumen y temperatura de una cantidad fija de gas no cambian, la presión también permanece constante.

✓ tenemos CO_2 en un volumen definido

✓ la presión se fija más alta en el proceso de embotellado

✓ al agitar la botella el gas se desplaza hacia el líquido donde forma burbujas

✓ al abrir la botella, la presión se reduce a la atmosférica por lo que el volumen de las burbujas aumentan rápidamente

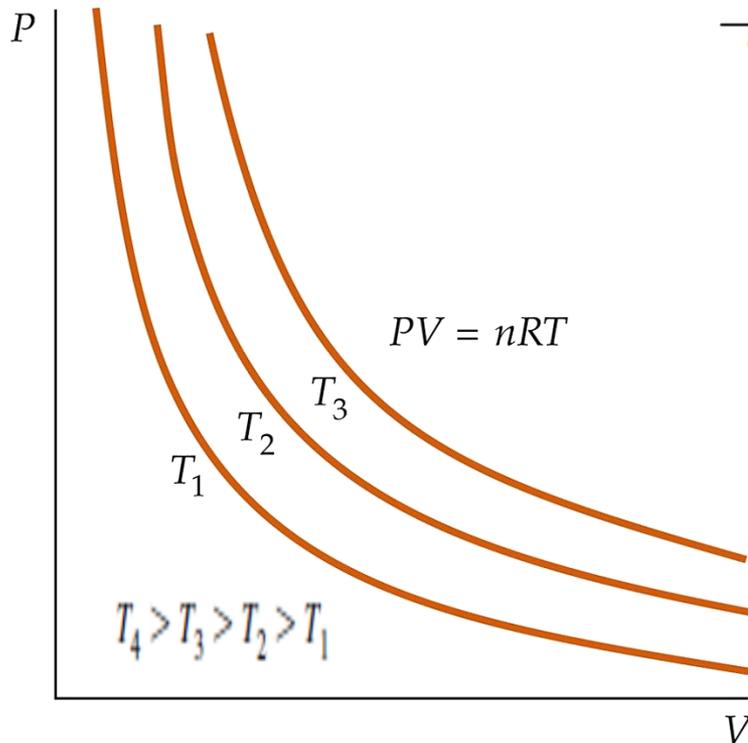
✓ la rápida expansión expelle el líquido de la botella

Para una *masa constante* (o número constante de moles) del gas ideal, el producto nR es constante, así que la cantidad PV/T también es constante.

Si los subíndices 1 y 2 se refieren a dos estados cualesquiera de la misma masa de gas, entonces

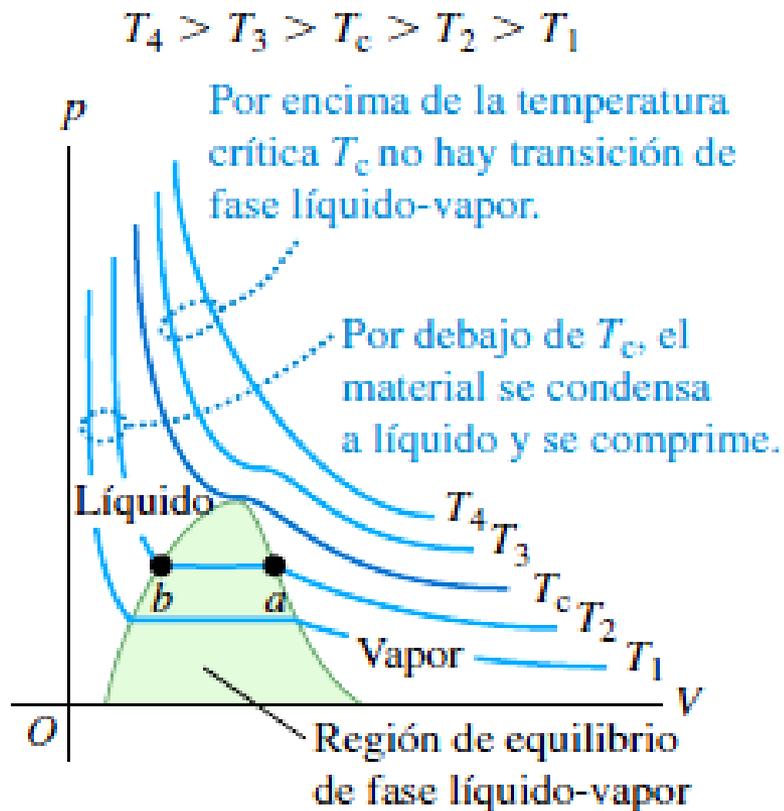
$$\frac{P_2 V_2}{T_2} = \frac{P_1 V_1}{T_1}$$

(gas ideal, con masa constante)



Isotermas de un gas en un diagrama PV

Gráfica PV para *un gas no ideal*, con isothermas para temperaturas mayores y menores que la temperatura crítica T_c . La región de equilibrio líquido-vapor aparece en verde. A temperaturas aún menores, el material podría experimentar transiciones de fase de líquido a sólido o de gas a sólido; esto no se muestra en la gráfica.



- ✓ T_c la *temperatura crítica* del material
- ✓ a temperaturas mayores que T_c , *no* hay transición de fase al comprimirse el material
- ✓ a las temperaturas más altas, como T_4 , las curvas semejan las de gas ideal

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

Ecuación de estado de Van der Waals

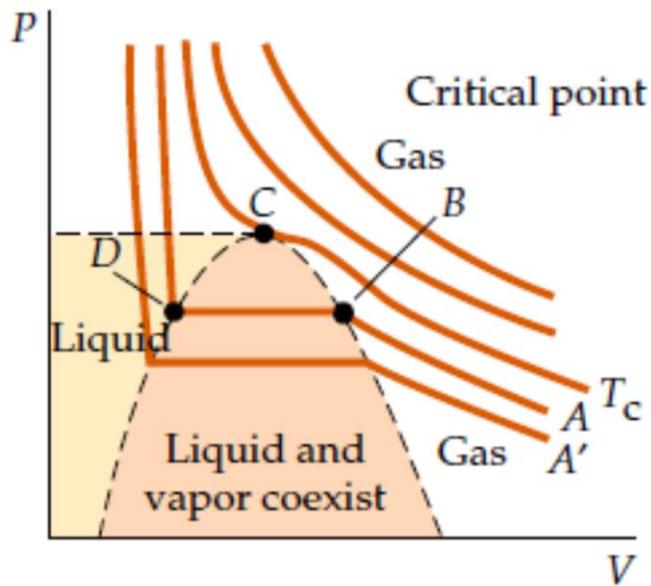


Table 20-2

The van der Waals a and b Coefficients for Several Gases

	a (L ² · atm/mol ²)	b (mL/mol)
He	0.0346	23.80
Ne	0.211	17.1
Ar	1.34	32.2
Kr	2.32	39.8
Xe	4.19	51.0
H ₂	0.244	26.6
N ₂	1.370	38.70
O ₂	1.382	31.86
H ₂ O	5.46	30.5
CO ₂	3.59	42.7

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

Ecuación de estado de Van der Waals

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{28.0 \text{ g}}{38.7 \text{ mL}} = 0.724 \text{ g/mL} = 0.724 \text{ kg/L}$$

$$V = \frac{b}{N_A} = \frac{38.7 \text{ cm}^3/\text{mol}}{6.02 \times 10^{23} \text{ molecules/mol}} = 6.43 \times 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{molecule}$$

$$d^3 = 6.43 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$d = 4.0 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0.4 \text{ nm}$$

La condición llamada **temperatura y presión estándar** (TPE) para un gas se define como una temperatura de $0\text{ }^{\circ}\text{C} = 273.15\text{ K}$ y una presión de $1\text{ atm} = 1.013 \times 10^5\text{ Pa}$. Si quiere mantener un mol de un gas ideal en su habitación a TPE, ¿qué tamaño debe tener el recipiente?

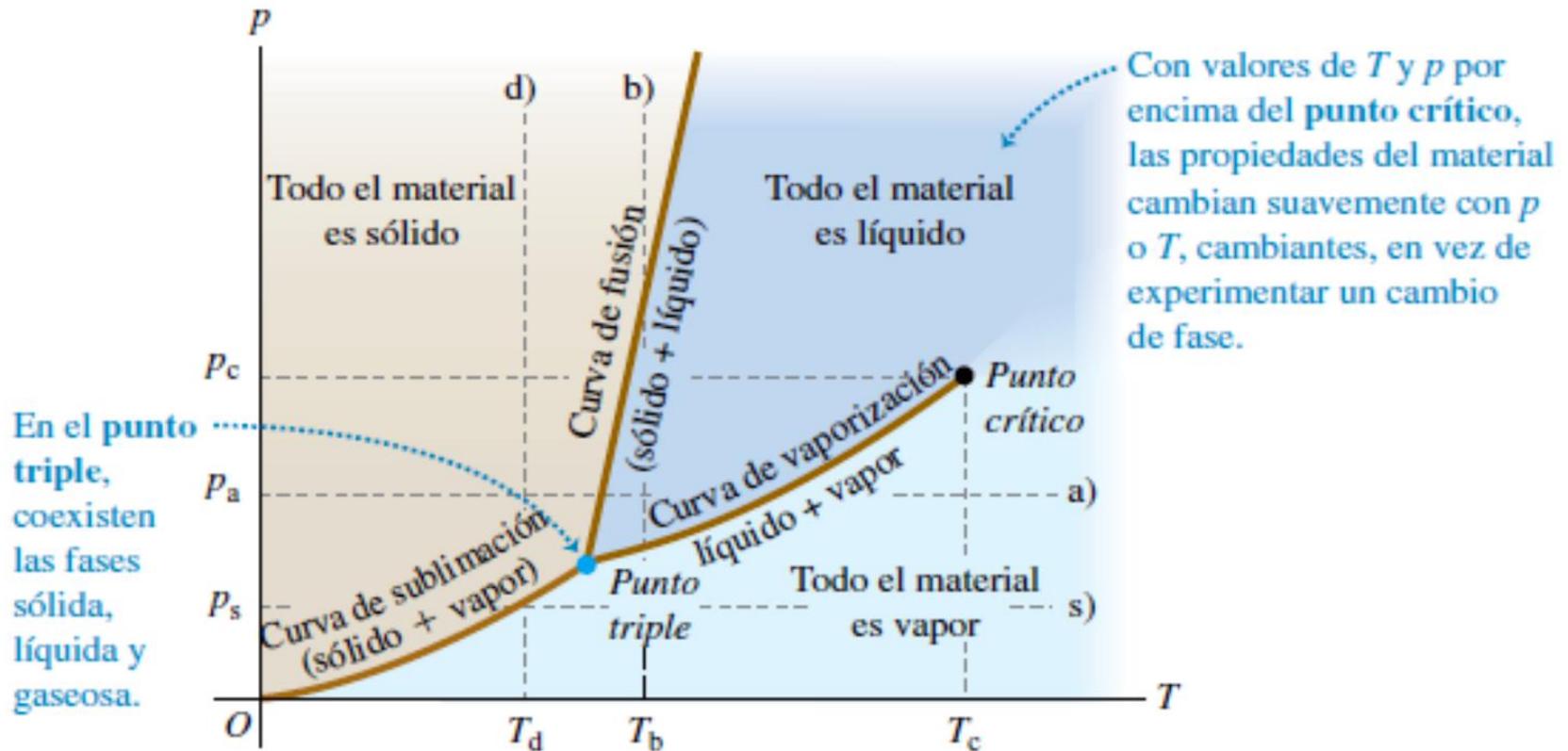
$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(1\text{ mol})(8.314\text{ J/mol}\cdot\text{K})(273.15\text{ K})}{1.013 \times 10^5\text{ Pa}}$$
$$= 0.0224\text{ m}^3 = 22.4\text{ L}$$

Fases de la materia: diagrama de fases



La presión atmosférica terrestre es más alta que la presión del punto triple del agua. Dependiendo de la temperatura, el agua puede existir como vapor (en la atmósfera), como líquido (en el océano) o como sólido (en el iceberg que vemos aquí).

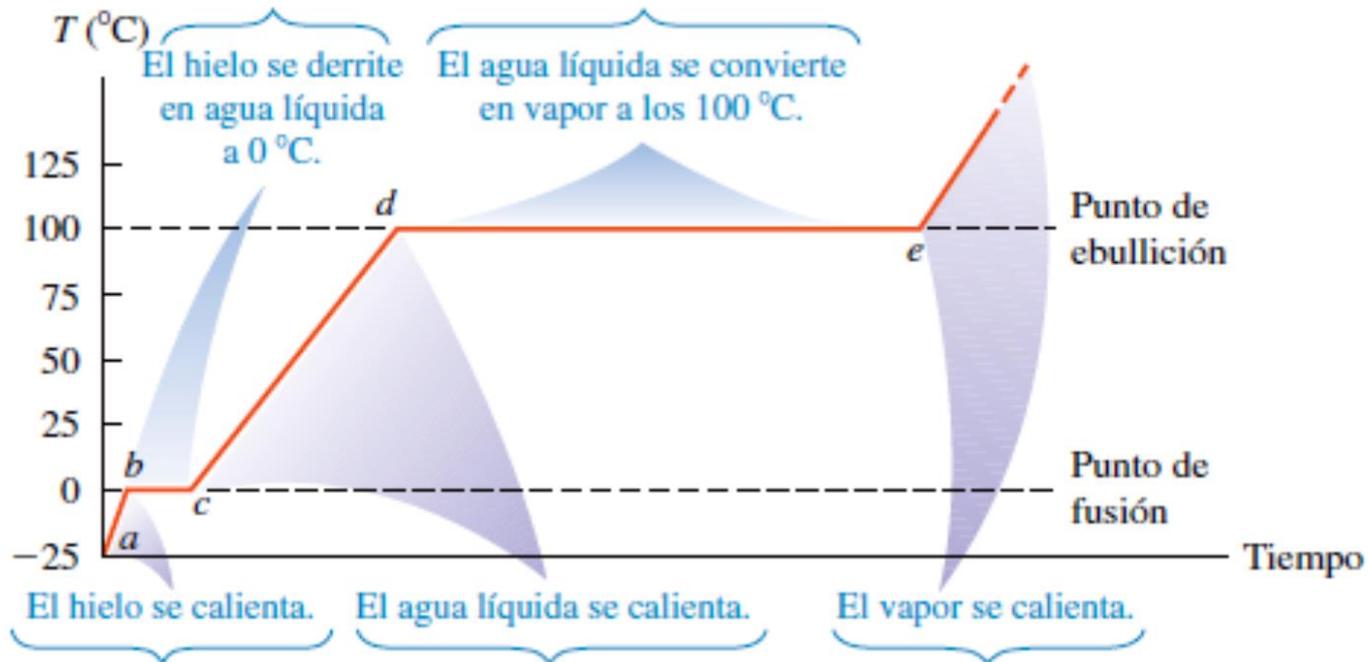
La transición de una fase a otra normalmente se da en condiciones de **equilibrio de fases** entre las dos fases y, para una presión dada, esto sólo ocurre a una temperatura específica. Podemos representar estas condiciones en una gráfica con ejes p y T , llamada **diagrama de fases**



Muchas sustancias pueden existir en más de una fase sólida. Un ejemplo conocido es el carbono, que existe como hollín no cristalino, grafito y diamante cristalino. El agua es otro ejemplo; se han observado hasta ocho tipos de hielo, con diferentes estructuras cristalinas y propiedades físicas, a presiones muy altas.

Gráfica de temperatura contra tiempo para una muestra de agua que inicialmente está en la fase sólida (hielo). Se le agrega calor con tasa constante. La temperatura no cambia durante los cambios de fase, siempre y cuando la presión se mantenga constante.

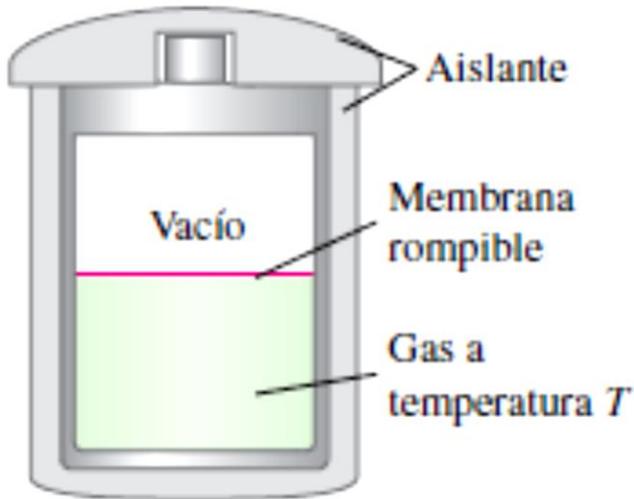
Cambios de fase del agua. Durante estos periodos, la temperatura se mantiene constante y ocurre un cambio de fase conforme se agrega calor: $Q = +mL$.



Cambios de la temperatura del agua. Durante este periodo, la temperatura aumenta al agregarse calor: $Q = mc\Delta T$.

Termodinámica de los gases ideales

La energía interna del **gas ideal** depende únicamente de su temperatura, no de su presión ni de su volumen. En el caso de otras sustancias, la energía interna generalmente depende tanto de la presión como de la temperatura.



Muchos experimentos han demostrado que, cuando un gas de baja densidad sufre una expansión libre, su temperatura *no* cambia. Tal gas es en esencia el gas ideal.

La conclusión es que:

La energía interna de un gas ideal depende sólo de su temperatura, no de su presión ni de su volumen.

Capacidad calorífica del gas ideal

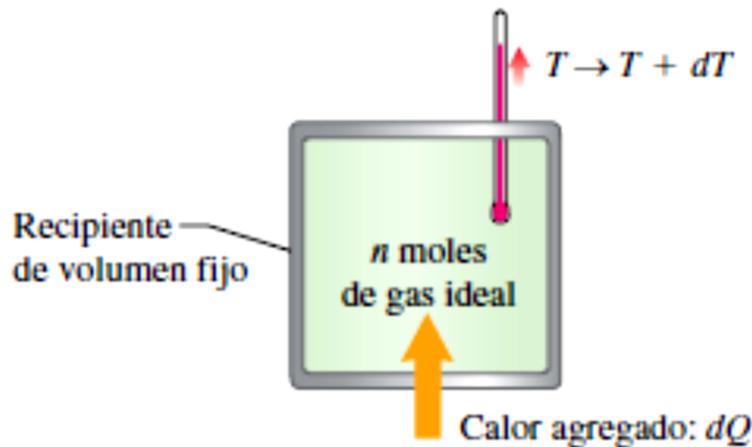
$$C = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} = Mc \quad (\text{capacidad calorífica molar})$$

$$dQ = mc dT$$

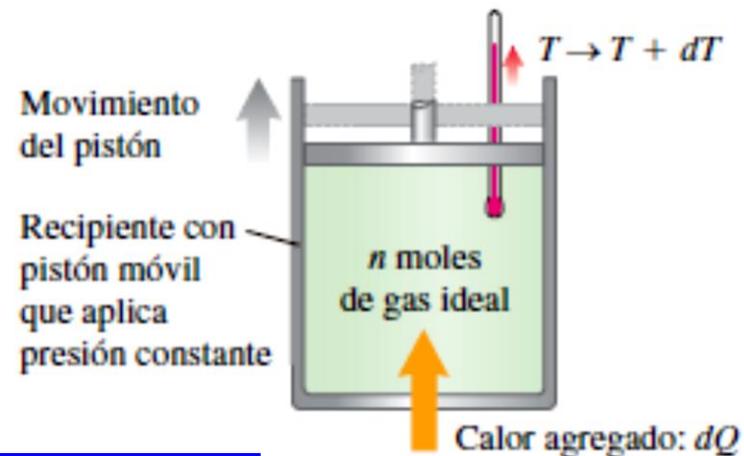
$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad (\text{calor específico})$$

Medición de la capacidad calorífica molar de un gas ideal

a) Volumen constante: $dQ = nC_V dT$



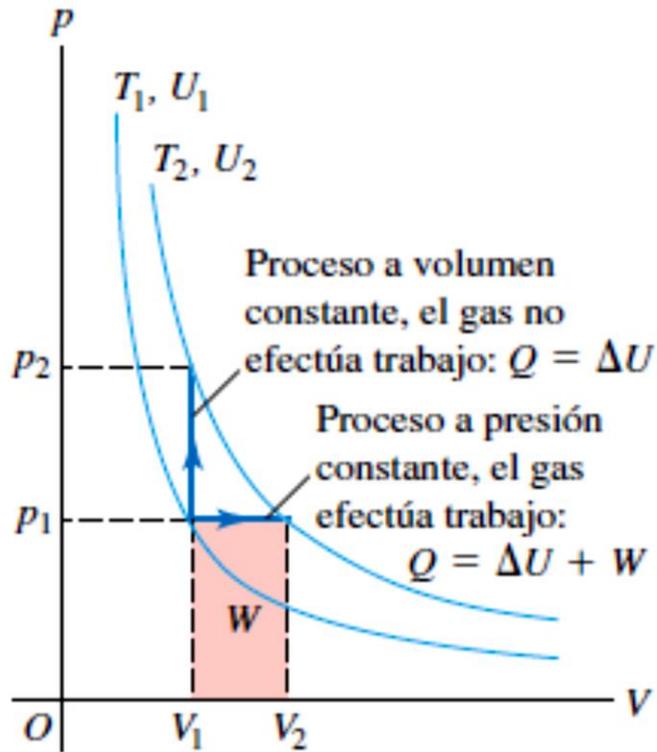
b) Presión constante: $dQ = nC_p dT$



$$Q = \Delta U + W$$

Para un aumento de temperatura dado, el cambio de energía interna ΔU de un gas con comportamiento ideal tiene el mismo valor sin importar el proceso.

Elevación de la temperatura del gas ideal de T_1 a T_2 mediante un proceso a volumen o a presión constante. En el gas ideal, U depende sólo de T , así que ΔU es el mismo en ambos procesos. Sin embargo, en el proceso a presión constante, es preciso agregar más calor Q para aumentar U y también efectuar un trabajo W . Por lo tanto, $C_p > C_v$.



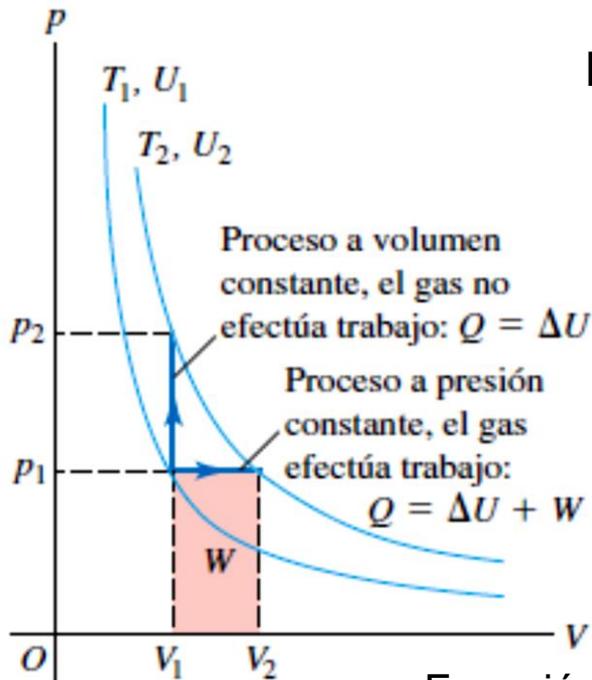
$$Q = \Delta U + W$$

Para el aire, C_p es un 40% mayor que C_v .

Relación entre C_p y C_v para un gas ideal

Colocamos n moles de gas ideal a temperatura T en un recipiente de **volumen constante**, que colocamos en contacto térmico con un cuerpo más caliente; una cantidad infinitesimal de calor dQ fluye hacia el gas, y su temperatura aumenta en una cantidad infinitesimal dT .

Por la definición de C_v , la capacidad calorífica molar a volumen constante,



La primera ley

$$dQ = nC_v dT$$

$$dQ = dU + dW$$

$$dU = nC_v dT$$

C_p , capacidad calorífica molar a presión constante, la cantidad de calor dQ que entra en el gas es

$$dQ = nC_p dT$$

$$dW = p dV$$

Ecuación de estado

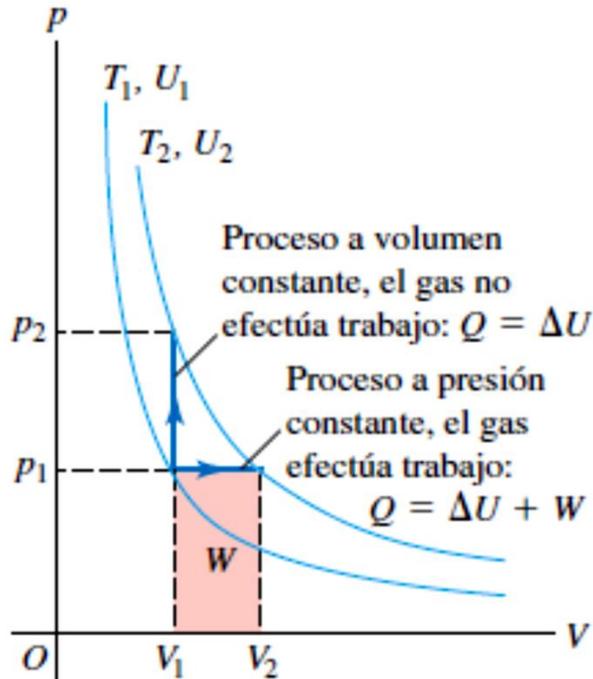
$$dW = p dV = nR dT$$

$$nC_p dT = dU + nR dT$$

$$nC_p dT = nC_v dT + nR dT$$

Relación entre C_p y C_v para un gas ideal

$$C_p = C_v + R \quad (\text{capacidades caloríficas molares del gas ideal})$$



$$C_p = C_v + R$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

Las capacidades caloríficas molares C_v y C_p del gas ideal difieren por R , la constante del gas ideal. El cociente adimensional de capacidades caloríficas, C_p/C_v , se denota con γ .

$$C_p = C_v + R \quad (\text{capacidades caloríficas molares del gas ideal})$$

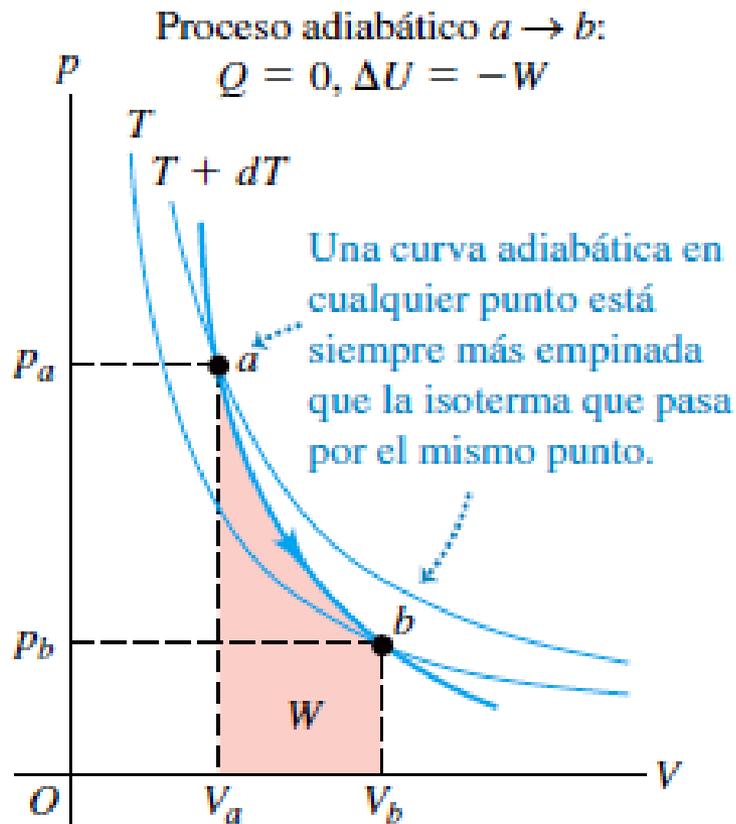
Tabla 19.1 Capacidades caloríficas molares de gases a baja presión

Tipo de gas	Gas	C_v (J/mol · K)	C_p (J/mol · K)	$C_p - C_v$ (J/mol · K)	$\gamma = C_p/C_v$
Monoatómico	He	12.47	20.78	8.31	1.67
	Ar	12.47	20.78	8.31	1.67
Diatómico	H ₂	20.42	28.74	8.32	1.41
	N ₂	20.76	29.07	8.31	1.40
	O ₂	20.85	29.17	8.31	1.40
	CO	20.85	29.16	8.31	1.40
Poliatómico	CO ₂	28.46	36.94	8.48	1.30
	SO ₂	31.39	40.37	8.98	1.29
	H ₂ S	25.95	34.60	8.65	1.33

En el caso de los gases, C_p siempre es mayor que C_v y γ siempre es mayor que 1. Esta cantidad desempeña un papel importante en los procesos *adiabáticos* de gases con comportamiento ideal.

Procesos adiabáticos en gases ideales

Un proceso adiabático es un proceso en el que no hay transferencia de calor entre un sistema y su entorno. El trabajo efectuado por el gas ideal durante una expansión adiabática puede expresarse en términos de los valores inicial y final de la temperatura, o en términos de los valores inicial y final de la presión y el volumen.



$$\begin{aligned} W &= nC_V(T_1 - T_2) \\ &= \frac{C_V}{R}(p_1V_1 - p_2V_2) \\ &= \frac{1}{\gamma - 1}(p_1V_1 - p_2V_2) \end{aligned}$$

Podemos deducir una relación entre el volumen y los cambios de temperatura para un proceso adiabático infinitesimal en el gas ideal.

$$dU = nC_V dT.$$

$$dW = p dV.$$

Entonces, dado que $dU = -dW$

$$nC_V dT = -p dV$$

Para obtener una relación que contenga sólo el volumen V y la temperatura T , eliminamos p usando la ecuación del gas ideal en la forma $p = nRT/V$.

$$nC_V dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

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

El coeficiente R/C_V se puede expresar en términos de $\gamma = C_p/C_V$. Tenemos

$$\frac{R}{C_V} = \frac{C_p - C_V}{C_V} = \frac{C_p}{C_V} - 1 = \gamma - 1$$

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

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

Para cambios finitos de temperatura y volumen, integramos la ecuación

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{constante}$$

$$\ln T + \ln V^{\gamma-1} = \text{constante}$$

$$\ln(TV^{\gamma-1}) = \text{constante}$$

y, por último,

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante}$$

Así, para un estado inicial (T_1, V_1) y un estado final (T_2, V_2) ,

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad (\text{proceso adiabático, gas ideal})$$

relación entre la presión y el volumen, eliminando T con la ayuda de la ecuación del gas ideal en la forma $T = pV / nR$.

$$\frac{pV}{nR} V^{\gamma-1} = \text{constante}$$

o bien, puesto que n y R son constantes,

$$pV^\gamma = \text{constante}$$

En un proceso adiabático de un gas con comportamiento ideal, las cantidades $TV^{\gamma-1}$ y pV^γ son constantes.

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \quad (\text{proceso adiabático, gas ideal})$$

También podemos calcular el *trabajo* efectuado por un gas con comportamiento ideal durante un proceso adiabático. Sabemos que $Q = 0$ y $W = -\Delta U$ para *cualquier* proceso adiabático. Para el gas ideal, $\Delta U = nC_V(T_2 - T_1)$. Si conocemos el número de moles n y las temperaturas inicial y final, tenemos simplemente

$$W = nC_V(T_1 - T_2) \quad (\text{proceso adiabático, gas ideal})$$

También podemos usar $pV = nRT$ en esta ecuación para obtener

$$W = \frac{C_V}{R}(p_1 V_1 - p_2 V_2) = \frac{1}{\gamma - 1}(p_1 V_1 - p_2 V_2) \quad (\text{proceso adiabático, gas ideal})$$

Modelo cinético-molecular del gas ideal

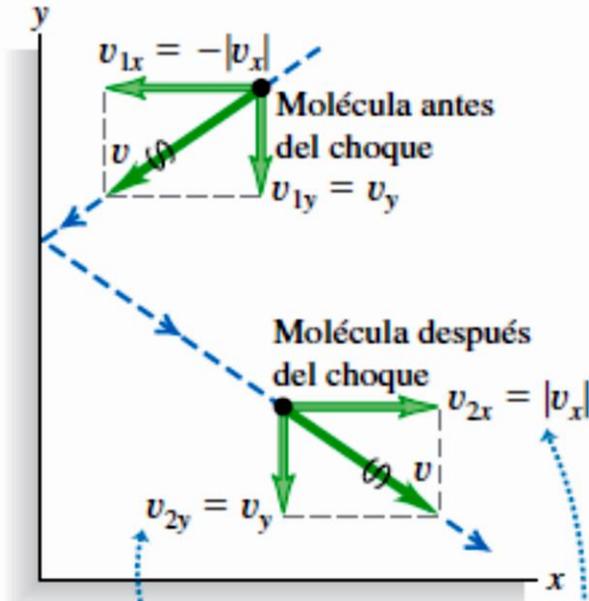
El *modelo cinético-molecular* representa el gas como un gran número de partículas que rebotan dentro de un recipiente cerrado.

He aquí los supuestos de nuestro modelo:

- ✓ 1. Un recipiente con volumen V contiene un número muy grande N de moléculas idénticas, cada una con masa m .
- ✓ 2. Las moléculas se comportan como partículas puntuales; su tamaño es pequeño en comparación con la distancia media entre partículas y las dimensiones del recipiente.
- ✓ 3. Las moléculas están en constante movimiento, y obedecen las leyes del movimiento de Newton. Las moléculas chocan ocasionalmente con las paredes del recipiente. Tales choques son perfectamente elásticos.
- ✓ 4. Las paredes del recipiente son perfectamente rígidas y con masa infinita; no se mueven.

Colisiones y presión de gas

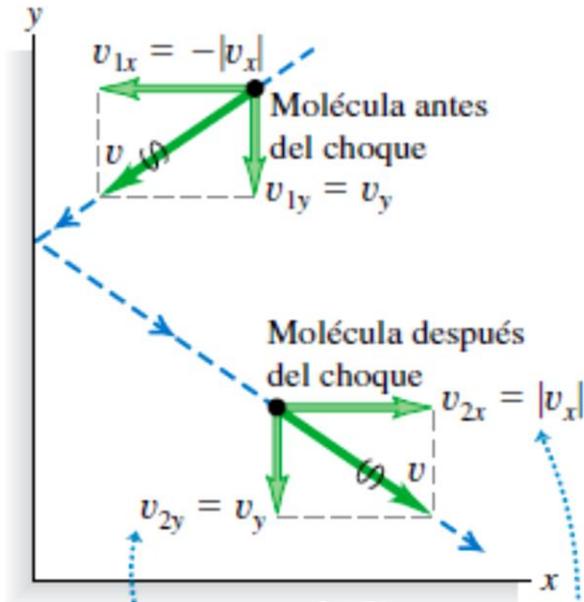
Durante los choques, las moléculas ejercen *fuerzas* sobre las paredes del recipiente; éste es el origen de la *presión* del gas.



- La componente de velocidad paralela a la pared (componente y) no cambia.
- La componente perpendicular a la pared (componente x) invierte su dirección.
- La rapidez v no cambia.

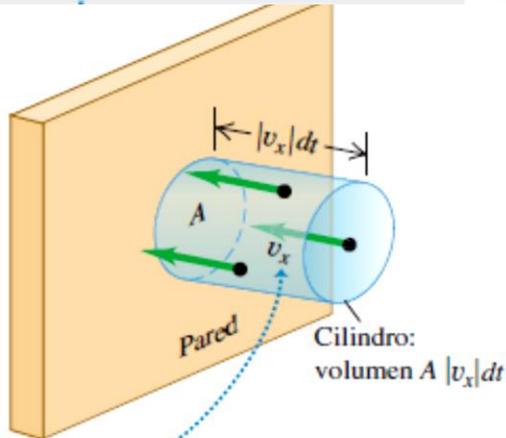
- primero determinaremos el número de choques por unidad de tiempo para cierta área de pared A.
- calcularemos el cambio de cantidad de movimiento total asociado con estos choques y la fuerza necesaria para provocar ese cambio
- determinar la presión, que es la fuerza por unidad de área
- comparar con la ecuación de gas ideal
- *Encontraremos una conexión directa entre la temperatura del gas y la energía cinética de sus moléculas.*

Para que una molécula golpee la pared dentro del área A durante un intervalo de tiempo dt , debe moverse en dirección hacia la pared y estar dentro del cilindro sombreado de altura $|v_x| dt$ | principio del intervalo.



$$p = \frac{F}{A} = \frac{Nm v_x^2}{V}$$

La presión ejercida por el gas depende del número de moléculas por volumen (N/V), la masa m por molécula y la velocidad de las moléculas.



Se supone que todas las moléculas tienen la misma magnitud $|v_x|$ de la velocidad x .

Presión y energías cinéticas moleculares

El aire veraniego (izquierda) es más cálido que el aire invernal (derecha); es decir, la *energía cinética de traslación media* de las moléculas de aire es mayor durante el verano.



$$K_{tr} = \frac{3}{2}nRT \quad (\text{energía cinética de traslación media de } n \text{ moles de gas ideal})$$

Este resultado tan sencillo indica que K_{tr} es *directamente proporcional* a la temperatura absoluta T

$$\frac{1}{2}m(v^2)_{med} = \frac{3}{2}kT \quad (\text{energía cinética de traslación media de una molécula de gas})$$

Esto indica que la energía cinética de traslación media *por molécula* depende sólo de la temperatura; no de la presión ni del volumen, ni tampoco del tipo de molécula.

Mientras el hidrógeno es un combustible deseable para los vehículos, es sólo un constituyente o una traza en nuestra atmósfera (sólo hay el 0.00005% de hidrógeno por volumen). Por consiguiente, el combustible de hidrógeno tiene que generarse mediante electrólisis del agua, que por sí solo es un proceso intensivo de energía.



Velocidad cuadrática media o rms

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{(v^2)_{\text{med}}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$



Si usted trata de caminar entre una multitud, su trayectoria libre media —la distancia que usted puede desplazarse en promedio sin chocar con alguien— depende del tamaño de las personas y de qué tan cerca estén entre sí.

Choques entre moléculas

$$\lambda = vt_{\text{med}} = \frac{V}{4\pi\sqrt{2}r^2N} \text{ (trayectoria libre media de una molécula de gas)}$$

Si se aumenta la temperatura a presión constante, el gas se expande, la distancia media entre moléculas aumenta, y λ aumenta. Si se aumenta la presión a temperatura constante, el gas se comprime y λ disminuye.

RESUMEN TERMO 3_1C2016

Presiones parciales

Si tenemos una mezcla de dos o más gases, y si la mezcla está lo suficientemente diluida, entonces se puede suponer que cada gas ocupa todo el volumen del recipiente.

Ley de Dalton de la presión parcial. *En una mezcla de gases ideales cada componente ejerce una presión parcial proporcional a su concentración.* La presión total ejercida por la mezcla es la suma de las presiones individuales, llamadas **presiones parciales**, ejercidas por cada uno de los gases individuales en la mezcla.

Además, la presión parcial de cada gas en la mezcla es la presión que ejercería si ocupase él sólo el recipiente.

➤ **efectos fisiológicos** de cada componente del aire dependen de la presión parcial que ejerce el componente en los pulmones y no de la presión total

Respiración subacuática

- ✓ en la respiración normal, el diafragma se desplaza hacia abajo aumentando el volumen de la cavidad torácica y reduce la presión en el interior de los pulmones
- ✓ las presiones parciales del oxígeno y del nitrógeno en los pulmones son 0.209 y 0.781 atm, respectivamente
- ✓ la presión aumenta sobre un buzo alrededor de 1 atm por cada 10 m de profundidad
- ✓ a 60 m, un buzo debe respirar aire a una presión de 7 atm. La presión parcial del nitrógeno a esta profundidad es 5.5 atm.
- ✓ el nitrógeno se disuelve en la sangre y en los tejidos en proporciones tóxicas, ***narcosis del nitrógeno***

éxtasis de la profundidad

200 m durante una semana se utilizó 97% helio y 3% oxígeno

La **presión de vapor** es la presión de la fase de vapor de una sustancia cuando está en equilibrio con la fase sólida o líquida de la sustancia.

La **humedad relativa** es la presión parcial del vapor de agua en el aire dividida entre la presión de vapor del agua a esa misma temperatura, expresado como porcentaje. El aire está saturado cuando la humedad es del 100%.

H_{abs} = masa de vapor presente en un volumen de aire / volumen de aire

H_{rel} = masa vapor presente / máxima masa de vapor posible

$H_{\text{rel}}\% = 100 \times H_{\text{rel}}$

El **punto de rocío**. La presión de vapor del agua disminuye al bajar la temperatura. Si se mantiene constante la cantidad de vapor de agua en el aire mientras se enfría éste, se llega a una temperatura, llamada *punto de rocío*, en la que la presión parcial y la presión de vapor coinciden y el vapor está saturado. Si el aire se enfría más, se condensará vapor a líquido hasta que la presión parcial otra vez sea igual a la presión de vapor a esa temperatura.

Segunda ley de la Termodinámica

Muchos procesos termodinámicos tienen lugar naturalmente en una dirección pero no en la opuesta. Por ejemplo,

- el calor siempre fluye de un cuerpo caliente a uno más frío, nunca al revés.
- una pelota de goma que se deja caer al piso, rebota varias veces hasta que queda en reposo. Pero una pelota en reposo nunca empieza a rebotar sola
- un péndulo eventualmente se detiene porque las colisiones con las moléculas del aire y fricción en el punto de suspensión. El proceso inverso no ocurre.

❖ la ***dirección*** de los procesos termodinámicos y constituye la ***segunda ley de la termodinámica***

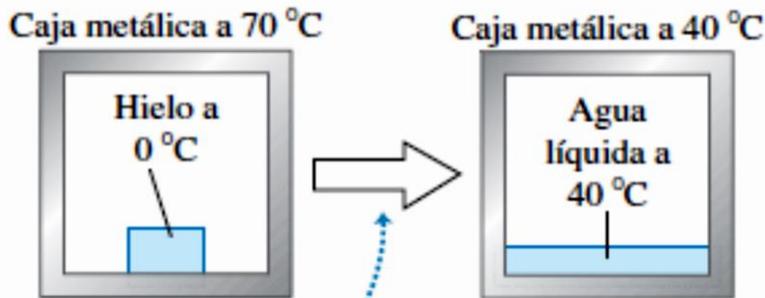
Consideraremos dos clases amplias de dispositivos: I

- las *máquinas térmicas*, que convierten parcialmente calor en trabajo, y
- los *refrigeradores*, que logran transportar parcialmente calor de cuerpos fríos a cuerpos más calientes.

Procesos reversibles e irreversibles

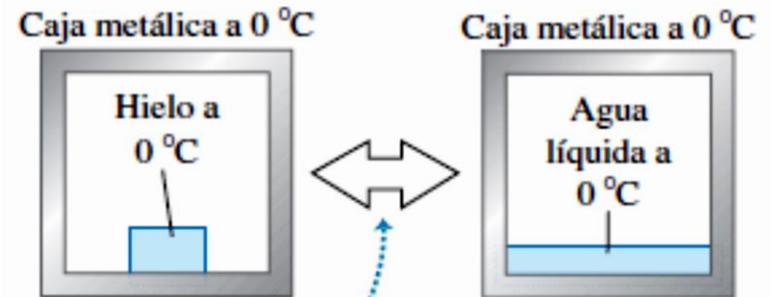
Todos los procesos termodinámicos que se dan en la naturaleza son **procesos irreversibles**, es decir, procesos que se efectúan espontáneamente en una dirección pero no en otra. Un proceso **reversible** (*idealizado*) es uno cuya dirección puede revertirse con un cambio infinitesimal en las condiciones del proceso, y en el cual el sistema siempre está en equilibrio térmico o muy cerca de él.

a) Un bloque de hielo se derrite *irreversiblemente* cuando lo colocamos en una caja metálica caliente ($70\text{ }^{\circ}\text{C}$).



Fluye calor de la caja al hielo y el agua, nunca al revés.

b) En una caja metálica a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ podemos derretir *reversiblemente* un bloque de hielo a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Si aumentamos o reducimos infinitesimalmente la temperatura de la caja, podemos hacer que fluya calor de la caja hacia el hielo derretiendo este, o hacia la caja desde el agua volviendo a congelar ésta.

Los procesos reversibles son una idealización que nunca puede lograrse perfectamente en el mundo real pero, si hacemos los gradientes de temperatura y las diferencias de presión en la sustancia muy pequeños, mantendríamos el sistema muy cerca de estados de equilibrio y haríamos el proceso casi reversible. Por lo tanto, llamamos a ***un proceso reversible un proceso en cuasi-equilibrio.***

En contraste, el flujo de calor con una diferencia finita de temperatura, la expansión libre de un gas y la conversión de trabajo en calor por fricción son procesos ***irreversibles***; ningún cambio pequeño en las condiciones podría hacer que uno de ellos procediera en la dirección opuesta. Estos procesos *no están en equilibrio*, en cuanto a que el sistema no está en equilibrio termodinámico en ningún punto hasta el final del proceso.

Nuestras manos derecha e izquierda normalmente están a la misma temperatura, como la caja metálica y el hielo de la diapositiva anterior. ¿Frotarnos las manos para calentarlas es

- i) un proceso reversible, o
- ii) un proceso irreversible?

Máquinas térmicas

Un dispositivo que transforma calor parcialmente en trabajo o energía mecánica es una **máquina térmica**.



► a *sustancia de trabajo* de la máquina efectúa **un proceso cíclico**:

- ✓ se extrae energía térmica de una fuente a T alta
- ✓ la máquina realiza W
- ✓ la máquina expulsa la energía térmica a una fuente de menor T .

La segunda ley de la termodinámica

La segunda ley de la termodinámica describe la direccionalidad de los procesos termodinámicos naturales y puede plantearse de varias formas equivalentes.

El planteamiento de *máquina térmica* es que ningún proceso cíclico puede convertir calor totalmente en trabajo; el planteamiento de *refrigerador* es que ningún proceso cíclico puede transferir calor de un lugar más frío a uno más caliente sin aporte de trabajo mecánico.



La segunda ley de la termodinámica

Las pruebas experimentales sugieren que es *imposible* construir una máquina térmica que convierta calor totalmente en trabajo, es decir, una máquina con una eficiencia térmica del 100%.

Esta imposibilidad es la base de un planteamiento de la **segunda ley de la termodinámica**, que a continuación tenemos:

Es imposible que un sistema efectúe un proceso en el que absorba calor de una fuente de temperatura uniforme y lo convierta totalmente en trabajo mecánico, terminando en el mismo estado en que inició.

Llamaremos a éste el planteamiento de “máquina” de la segunda ley. (*planteamiento de Kelvin-Planck.*)

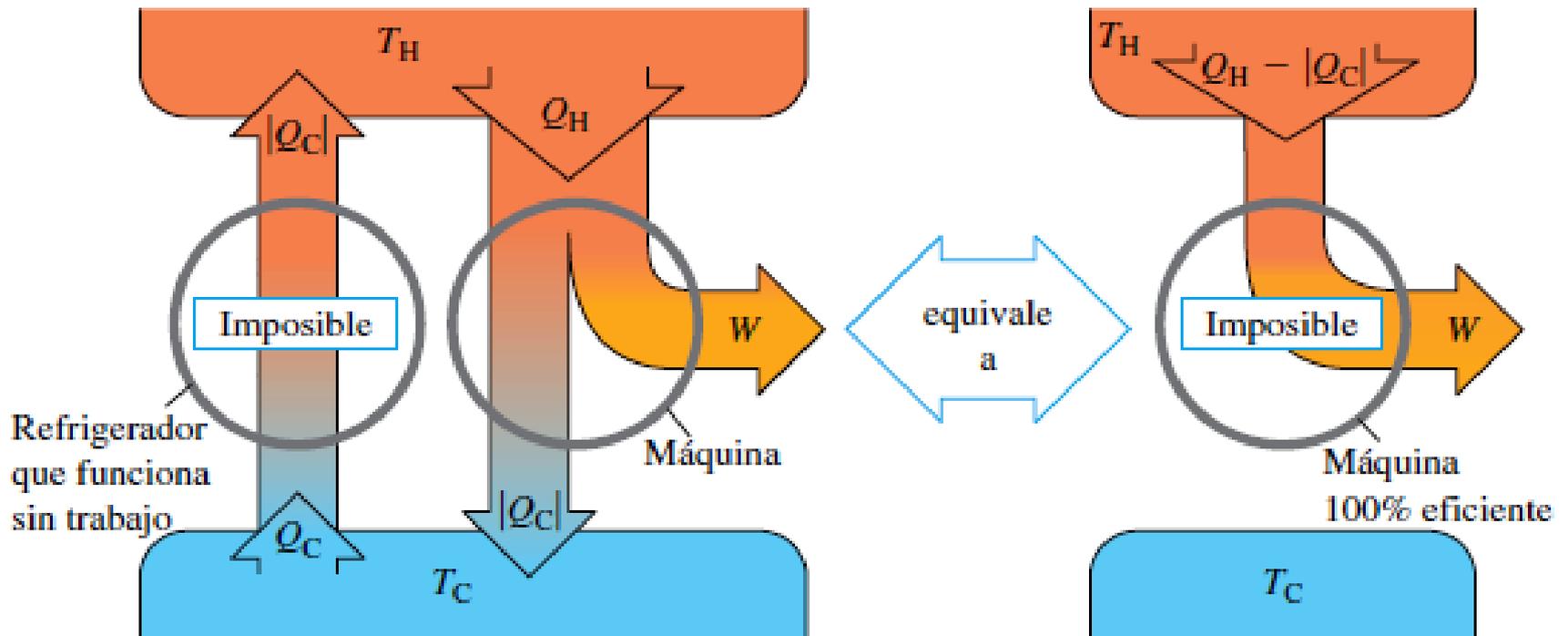
Un refrigerador lleva calor de un cuerpo más frío a uno más caliente, aunque para funcionar requiere un aporte de energía mecánica o de trabajo. Generalizando esta observación, decimos:

Es imposible que un proceso tenga como único resultado la transferencia de calor de un cuerpo más frío a uno más caliente.

Llamamos a éste el planteamiento de “refrigerador” de la segunda ley. (*planteamiento de Clausius.*)

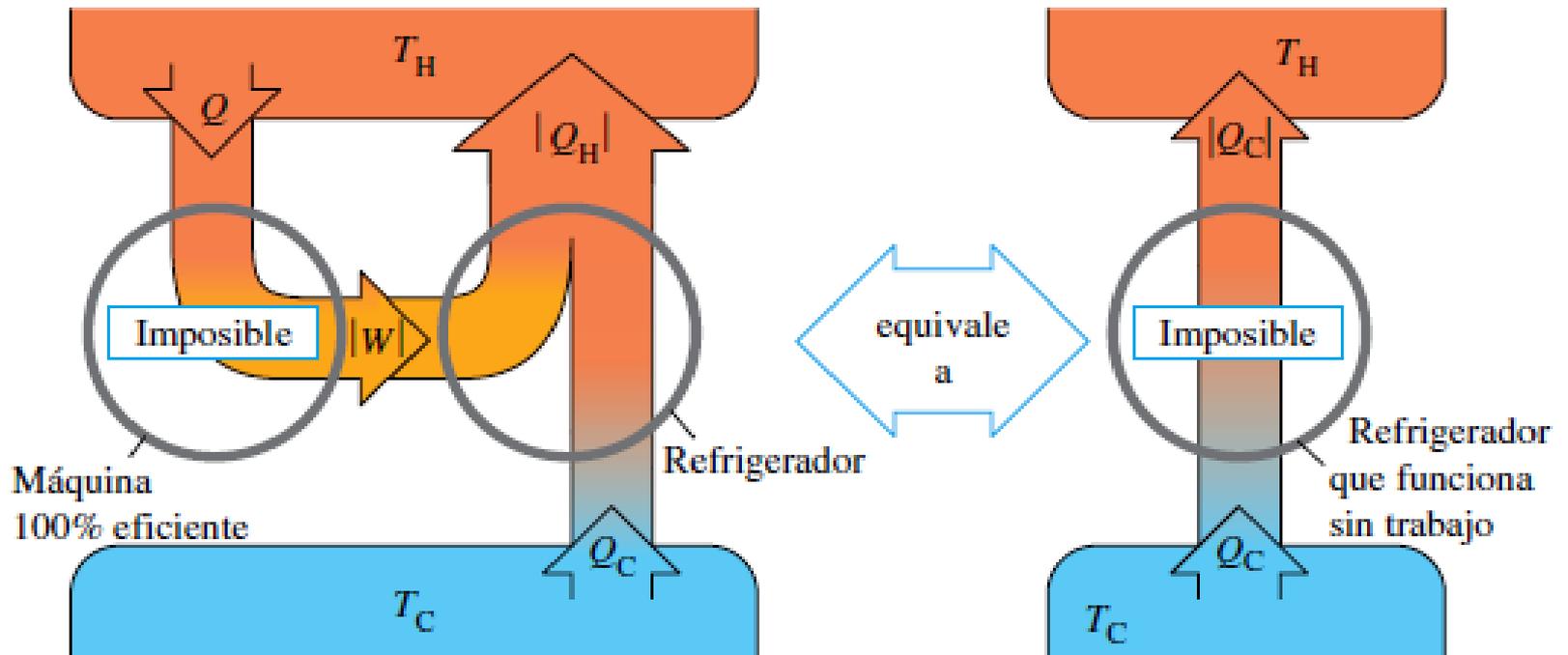
Los planteamientos de “máquina” y “refrigerador” de la segunda ley dicen que tales procesos sólo pueden revertirse parcialmente.

a) El planteamiento de “máquina” de la segunda ley de la termodinámica



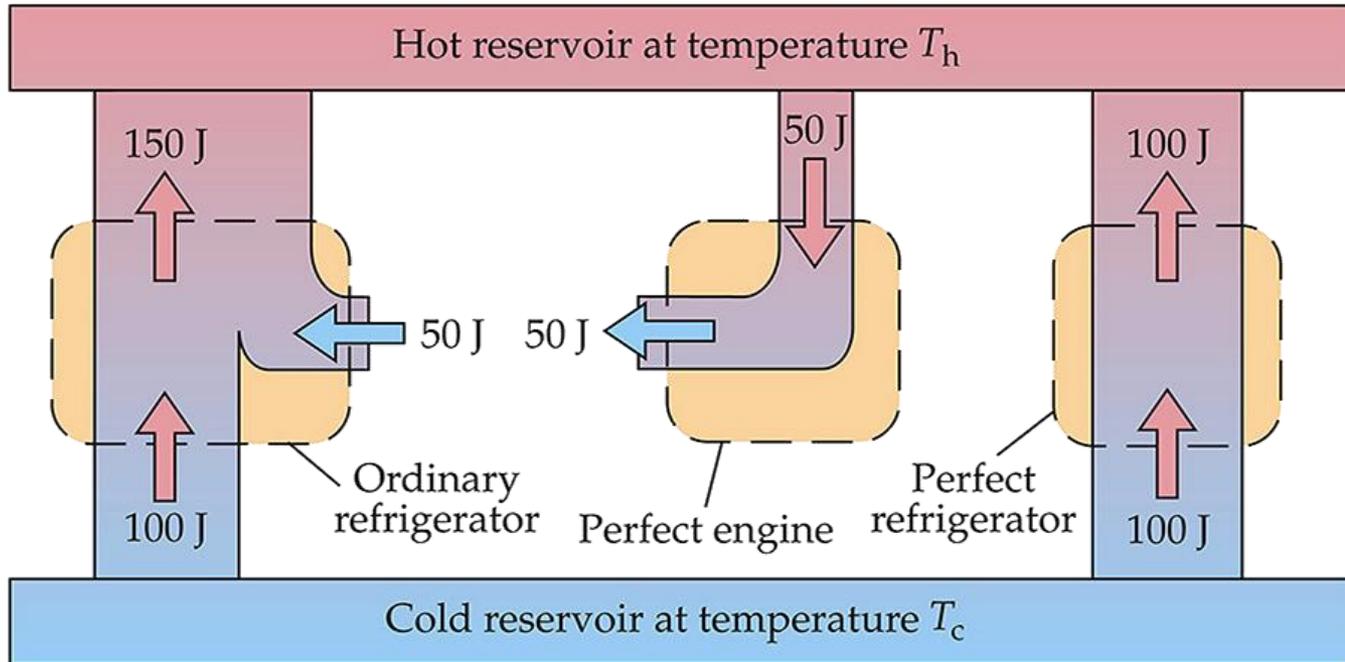
Si fuera posible que un refrigerador funcionara sin trabajo, junto con una máquina térmica ordinaria, podría usarse para crear una máquina 100% eficiente, convirtiendo el calor $Q_H - |Q_C|$ completamente en trabajo.

b) El planteamiento de “refrigerador” de la segunda ley de la termodinámica



Si fuera posible que una máquina 100% eficiente, junto con un refrigerador doméstico, podría usarse para crear un refrigerador que funcionara sin trabajo, transfiriendo el calor Q_C de la fuente fría a la caliente sin aportar trabajo.

Demostración de la equivalencia de los enunciados de la máquina térmica y del refrigerador del segundo principio de la termodinámica



Refrigerador ordinario absorbe 100J de un reservorio frío y utiliza 50J de trabajo

Una máquina térmica perfecta con 100% de eficiencia viola la segunda ley de la termodinámica.

Poniendo juntos ambos tendríamos el refrigerador perfecto que violaría el enunciado de la segunda ley de la termodinámica.

La máquina de Carnot

De acuerdo con la segunda ley, ninguna máquina térmica puede tener eficiencia del 100%. *¿Qué tanta eficiencia puede tener una máquina, dadas dos fuentes de calor a temperaturas T_H y T_C ?*

- Sadi Carnot dedujo que una **máquina térmica reversible** es la máquina más eficiente que puede operar entre dos focos térmicos determinados.

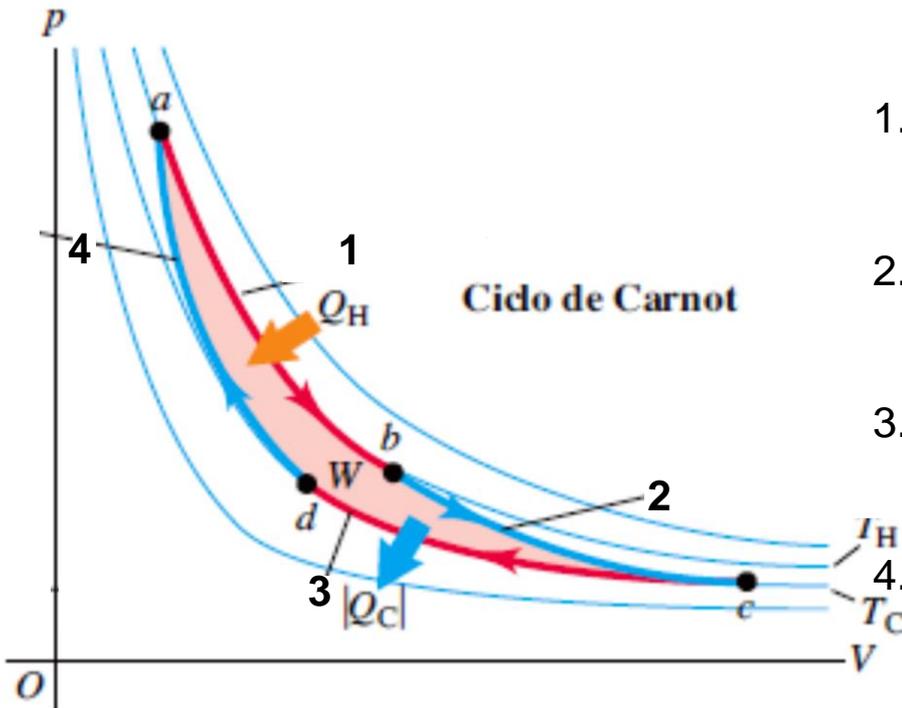
Ninguna máquina térmica que funcione entre dos focos térmicos dados puede tener un rendimiento mayor que una máquina reversible que opere entre estos dos focos.

TEOREMA DE CARNOT

Una máquina térmica reversible que funciona cíclicamente entre dos focos térmicos se denomina **máquina de Carnot** y su ciclo es el **ciclo de Carnot**.

Pasos del ciclo de Carnot

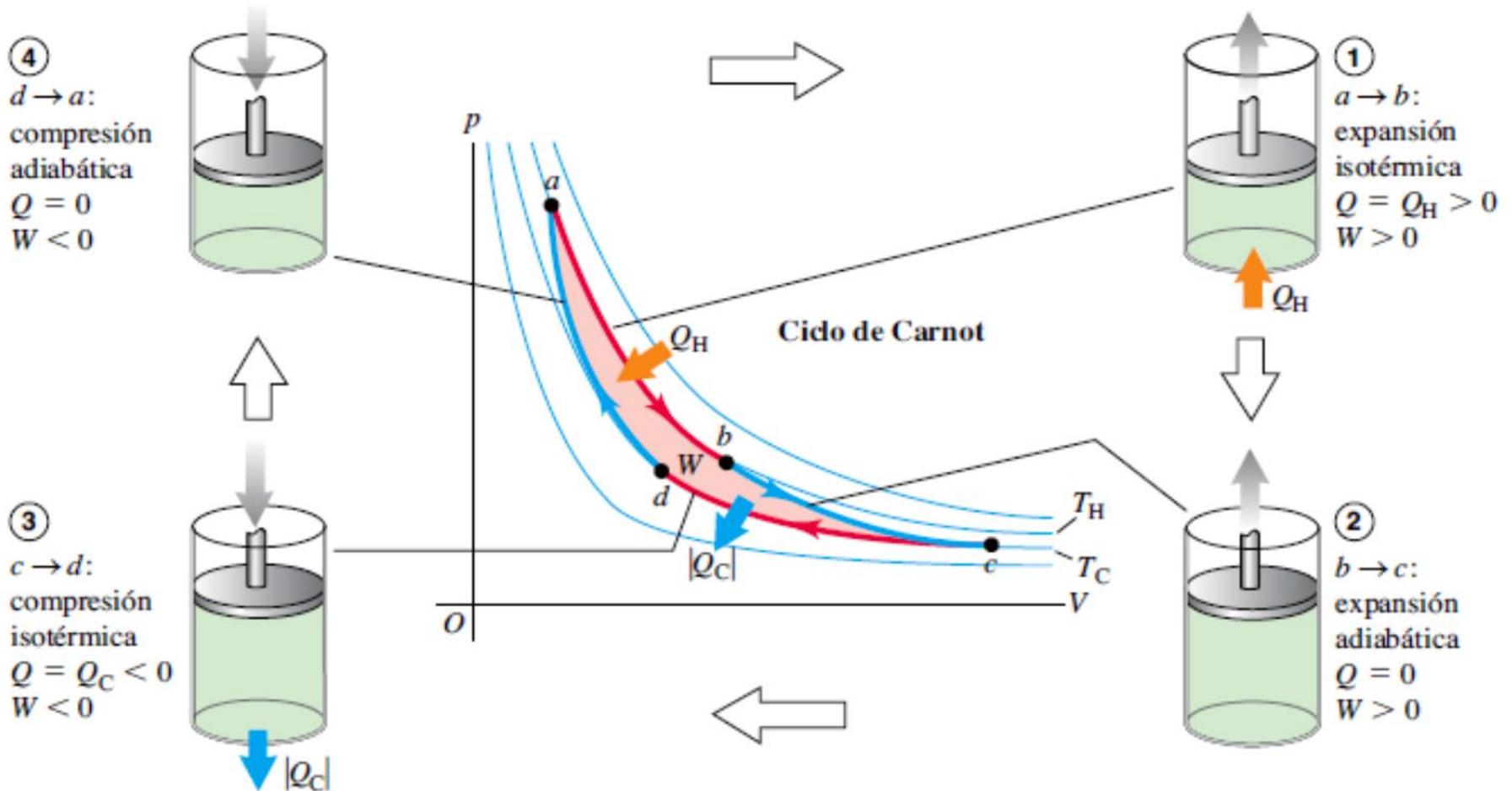
El ciclo de Carnot consiste en dos procesos isotérmicos y dos adiabáticos, todos reversibles.



1. El gas se expande isotérmicamente a temperatura T_H , absorbiendo calor Q_H (ab).
2. El gas se expande adiabáticamente hasta que su temperatura baja a T_C (bc).
3. El gas se comprime isotérmicamente a T_C , expulsando calor $|Q_C|$ (cd).
4. El gas se comprime adiabáticamente hasta su estado inicial a temperatura T_H (da).

Las líneas rojas del diagrama pV son isothermas; las líneas azules son adiabáticas.

Ciclo de Carnot para un gas ideal



Todos los procesos son reversibles.

Podemos calcular la *eficiencia térmica* e de una máquina de Carnot donde la sustancia de trabajo es un *gas ideal*.

➤ primero obtendremos la relación Q_C/Q_H de las cantidades de calor transferidas en los dos procesos isotérmicos

➤ e

➤ para la expansión isotérmica ab , $\Delta U_{ab} = 0$, y Q_H es igual al trabajo W_{ab} realizado por el gas durante su expansión isotérmica a temperatura T_H

$$Q_H = W_{ab} = nRT_H \ln \frac{V_b}{V_a}$$

$$Q_C = W_{cd} = nRT_C \ln \frac{V_d}{V_c} = -nRT_C \ln \frac{V_c}{V_d}$$

Puesto que V_d es menor que V_c , Q_C es negativo $Q_C = -|Q_C|$ La razón de las dos cantidades de calor es entonces

$$\frac{Q_C}{Q_H} = - \left(\frac{T_C}{T_H} \right) \frac{\ln(V_c/V_d)}{\ln(V_b/V_a)}$$

$$\frac{Q_C}{Q_H} = -\left(\frac{T_C}{T_H}\right) \frac{\ln(V_c/V_d)}{\ln(V_b/V_a)}$$

Usando la relación temperatura-volumen para un proceso adiabático:

$$T_H V_b^{\gamma-1} = T_C V_c^{\gamma-1} \quad \text{y} \quad T_H V_a^{\gamma-1} = T_C V_d^{\gamma-1}$$

$$\frac{V_b^{\gamma-1}}{V_a^{\gamma-1}} = \frac{V_c^{\gamma-1}}{V_d^{\gamma-1}} \quad \text{y} \quad \frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}$$

Por lo tanto, los dos logaritmos de la ecuación primera son iguales, y esa ecuación se reduce a

$$\frac{Q_C}{Q_H} = -\frac{T_C}{T_H} \quad \text{o} \quad \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = \frac{T_C}{T_H} \quad (\text{transferencia de calor en máquina de Carnot})$$

$$e_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \quad (\text{eficiencia de una máquina de Carnot})$$

El refrigerador de Carnot

Dado que cada paso del ciclo de Carnot es reversible, *todo el ciclo* podría revertirse, convirtiendo la máquina en refrigerador. El coeficiente de rendimiento del refrigerador de Carnot se obtiene combinando la definición general de K .

$$K = \frac{|Q_C|}{|Q_H| - |Q_C|} = \frac{|Q_C|/|Q_H|}{1 - |Q_C|/|Q_H|}$$

$$|Q_C|/|Q_H| = T_C/T_H$$

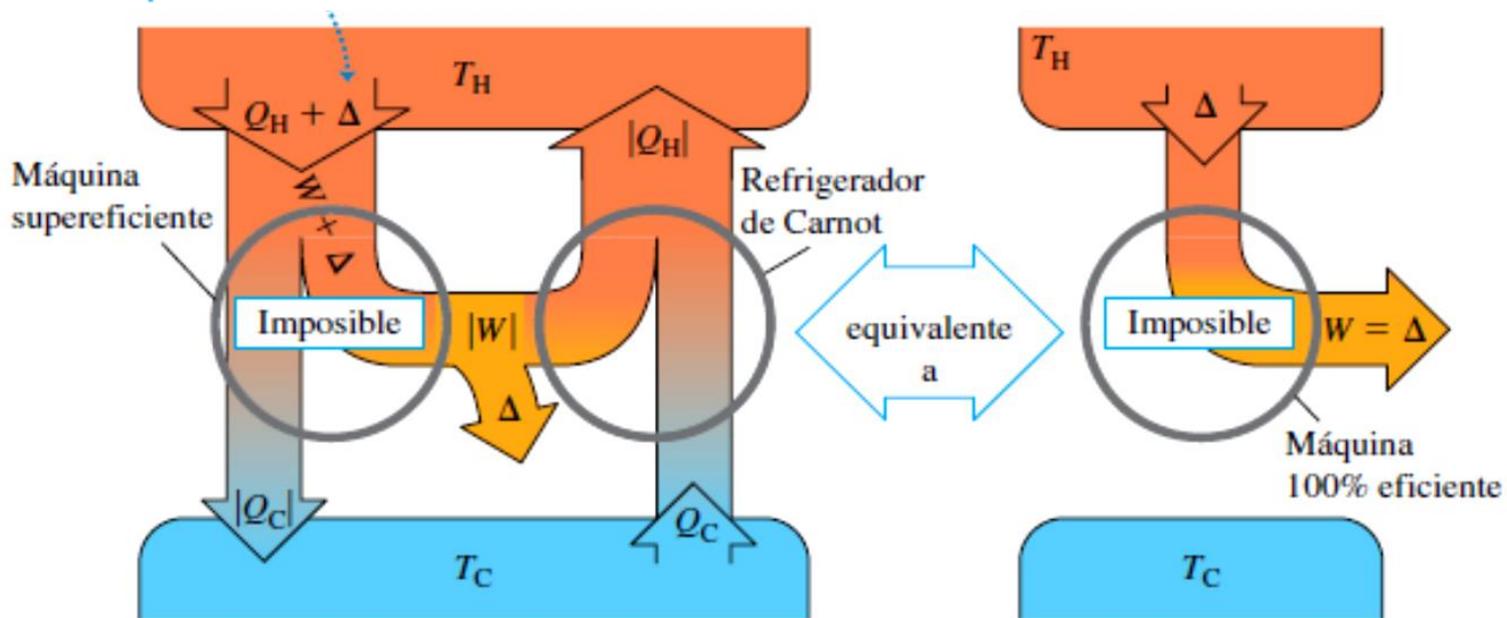
$$K_{\text{Carnot}} = \frac{T_C}{T_H - T_C} \quad (\text{coeficiente de rendimiento de un refrigerador de Carnot})$$

Si la diferencia de temperatura $T_H - T_C$ es pequeña, K es mucho mayor que 1; en este caso, puede “bombearse” mucho calor de la temperatura inferior a la superior con muy poco gasto de trabajo.

Demostración de que la máquina de Carnot tiene la máxima eficiencia posible.

Una máquina “supereficiente” (más eficiente que una máquina de Carnot), combinada con un refrigerador de Carnot, podría convertir el calor totalmente en trabajo sin transferencia neta de calor a la fuente fría. Ello violaría la segunda ley de la termodinámica.

Si fuera posible una máquina supereficiente, podría utilizarse junto con un refrigerador de Carnot para convertir el calor Δ totalmente en trabajo, sin transferencia neta de calor a la fuente fría.



La escala de temperatura Kelvin

Ahora podemos usar el ciclo de Carnot para definir tal escala. La eficiencia térmica de una máquina de Carnot que opera entre dos fuentes de calor a temperaturas T_H y T_C es independiente de la naturaleza de la sustancia de trabajo y depende únicamente de las temperaturas

$$e = \frac{Q_H + Q_C}{Q_H} = 1 + \frac{Q_C}{Q_H}$$

Por lo tanto, la razón Q_C/Q_H es la misma para *todas* las máquinas de Carnot que operan entre dos temperaturas dadas T_H y T_C . Kelvin propuso que

$$\frac{T_C}{T_H} = \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = -\frac{Q_C}{Q_H} \quad (\text{definición de temperatura de Kelvin})$$

define una escala de temperatura con base en el ciclo de Carnot y la segunda ley de la termodinámica y es independiente de la sustancia

Cambios de entropía en diversos procesos

La **entropía (S)** es una medida *cuantitativa* del desorden; es una función de estado del sistema.

- consideremos una expansión isotérmica infinitesimal del gas ideal
- agregamos calor dQ y dejamos que el gas se expanda apenas lo suficiente para mantener constante la temperatura
- por la primera ley, el trabajo dW efectuado por el gas es igual al calor dQ agregado.

$$dQ = dW = p dV = \frac{nRT}{V} dV \quad \text{así que} \quad \frac{dV}{V} = \frac{dQ}{nRT}$$

- ✓ el cambio fraccionario de volumen dV/V es una medida del *aumento del desorden*
- ✓ es proporcional a la cantidad dQ/T

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (\text{proceso infinitesimal reversible})$$

dS, cambio infinitesimal de entropía

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (\text{proceso infinitesimal reversible})$$

Si se agrega un calor total Q durante un proceso isotérmico reversible a temperatura absoluta T , el cambio de entropía total $\Delta S = S_2 - S_1$ está dado por

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} \quad (\text{proceso isotérmico reversible})$$

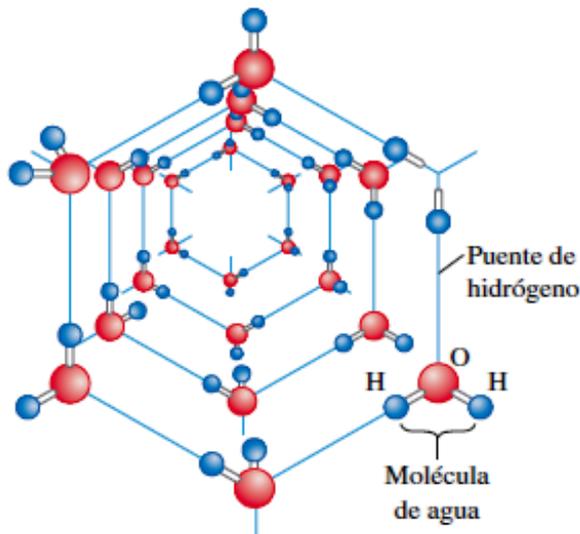
Cómo se relaciona el cociente Q/T con el aumento del desorden?

- el cociente Q/T es una caracterización adecuada del aumento de aleatoriedad o desorden, cuando hay flujo de calor hacia un sistema.

Un kilogramo de hielo a 0 °C se derrite y convierte en agua a 0 °C. Calcule el cambio de entropía, suponiendo que la fusión es reversible. El calor de fusión del agua es $L_f = 3.34 \times 10^5 \text{ J/kg}$.

- La fusión se efectúa a una temperatura constante de 0 °C, así que se trata de un proceso *isotérmico reversible*.
- El calor necesario para fundir el hielo es $Q = mL_f = 3.34 \times 10^5 \text{ J}$.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} = \frac{3.34 \times 10^5 \text{ J}}{273 \text{ K}} = 1.22 \times 10^3 \text{ J/K}$$



Las moléculas de agua están acomodadas en un patrón regular y ordenado en un cristal de hielo. Al derretirse el hielo, los puentes de hidrógeno entre las moléculas se rompen, aumentando el desorden y la entropía del agua.

Entropía en los procesos reversibles

Podemos generalizar la definición de cambio de entropía para incluir *cualquier* proceso reversible que lleva de un estado a otro, sea isotérmico o no.

- representamos el proceso como una serie de pasos reversibles infinitesimales.
- se agrega una cantidad infinitesimal de calor dQ al sistema a temperatura absoluta T .
- sumamos (integramos) los cocientes dQ/T para todo el proceso:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (\text{cambio de entropía en un proceso reversible})$$

los límites 1 y 2 se refieren a los **estados inicial y final**.

Puesto que la entropía sólo es función del estado de un sistema, también podemos calcular cambios de entropía en procesos *irreversibles* (sin equilibrio), para los que no son válidas las ecuaciones anteriores. Basta con inventar una trayectoria que conecte los estados inicial y final dados, y que sí consista totalmente en procesos reversibles que llevan al equilibrio, y calcular el cambio de entropía total para esa trayectoria.

Cambio de entropía en un cambio de temperatura

Un kilogramo de agua a 0 °C se calienta a 100 °C. Calcule su cambio de entropía.

En la práctica, el proceso descrito se efectuaría de manera irreversible. Sin embargo, el cambio de **entropía del agua** sólo depende de los estados inicial y final del sistema, y es *el mismo si el proceso es reversible o si es irreversible*.

- podemos imaginar que la temperatura del agua se eleva reversiblemente en una serie de pasos infinitesimales, en cada uno de los cuales la temperatura aumenta una cantidad infinitesimal dT .
- el calor requerido para efectuar cada paso infinitesimal es $dQ = mc dT$.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} mc \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$= (1.00 \text{ kg})(4190 \text{ J/kg} \cdot \text{K}) \left(\ln \frac{373 \text{ K}}{273 \text{ K}} \right)$$

$$= 1.31 \times 10^3 \text{ J/K}$$

Proceso adiabático reversible

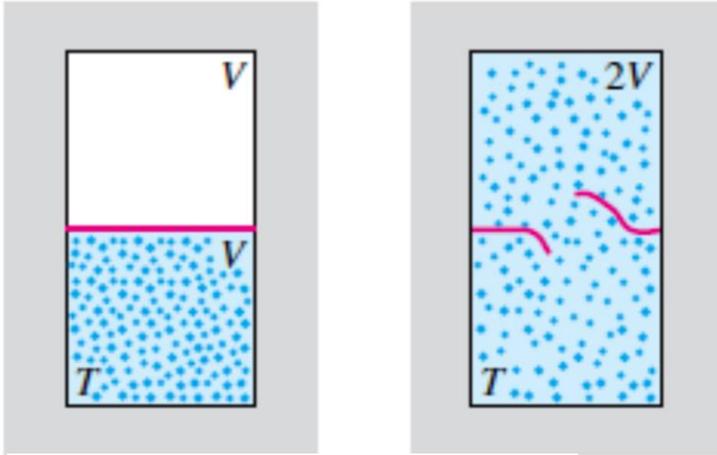
Un gas se expande de forma adiabática y reversible. Calcule el cambio de entropía.

- en un proceso adiabático, no entra ni sale calor del sistema
- $dQ = 0$ y la entropía *no* cambia en este proceso reversible, $\Delta S = 0$

Todo proceso **adiabático reversible** es de entropía constante.

Cambio de entropía en una expansión libre

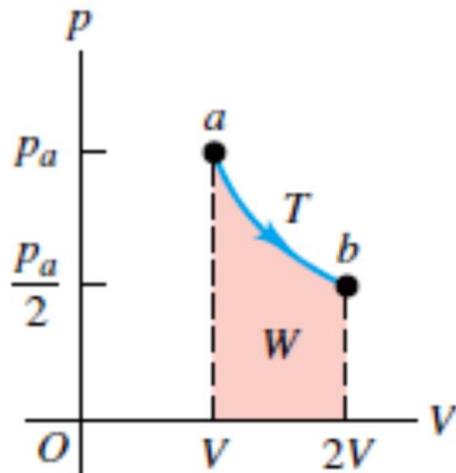
Una caja térmicamente aislada está dividida en dos compartimientos, cada uno con volumen V , por una membrana.



➤ inicialmente, un compartimiento contiene n moles de gas ideal a temperatura T , y el otro está vacío.

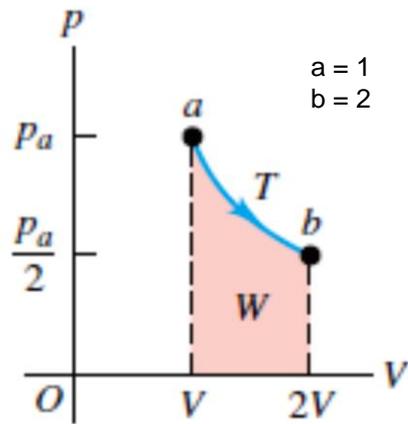
➤ se rompe la membrana y el gas se expande hasta llenar los dos compartimientos.

Calcule el cambio de entropía en este proceso de expansión libre.



Para calcular ΔS , recordamos que el cambio de entropía sólo depende de los estados inicial y final.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}$$



Para calcular ΔS , recordamos que el cambio de entropía sólo depende de los estados inicial y final.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}$$

el cambio de entropía $S_b - S_a$ puede calcularse usando el camino isotérmico mostrado o *cualquier* camino reversible de *a* a *b*.

$$Q_{\text{rev}} = W_{\text{by}} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = nR \ln 2$$

Usando $V_1 = V$ y $V_2 = 2V$, tenemos

$$\Delta S = (1 \text{ mol})(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(\ln 2) = 5.76 \text{ J/K}$$

Entropía en procesos cíclicos

Como un ciclo de Carnot es, por definición, reversible, la variación de entropía es cero.

$$\Delta S_h = -(Q_h/T_h) \quad \Delta S_c = +(Q_c/T_c) \quad \frac{T_c}{T_h} = \frac{Q_c}{Q_h} \quad \left(\text{or } \frac{Q_h}{T_h} = \frac{Q_c}{T_c} \right)$$

$$\Delta S_H + \Delta S_C = 0$$

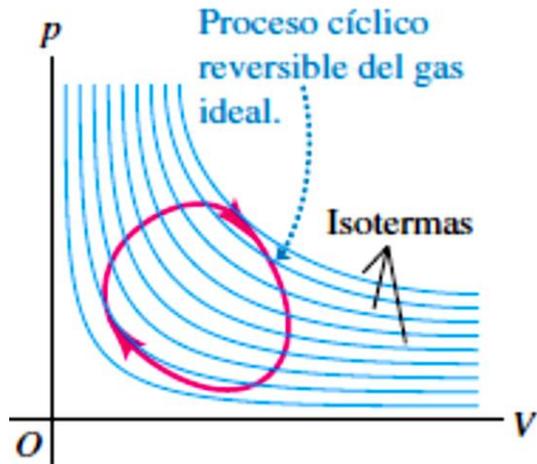
el cambio de entropía total en un ciclo de cualquier máquina de Carnot es cero.

Este resultado puede generalizarse para demostrar que el cambio total de entropía durante *cualquier* proceso reversible cíclico es cero.

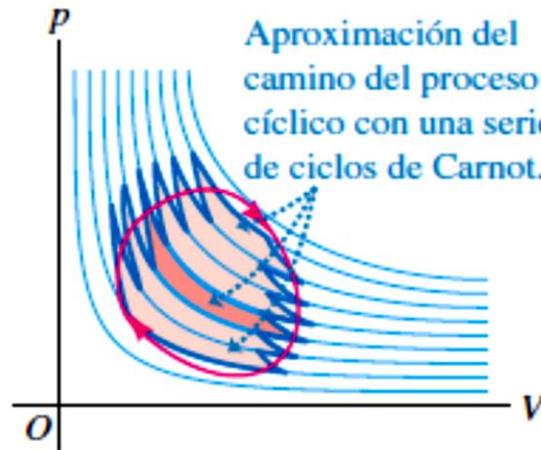
$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \quad (\text{proceso cíclico reversible})$$

➤ *el cambio de entropía total en cualquier ciclo reversible es cero*

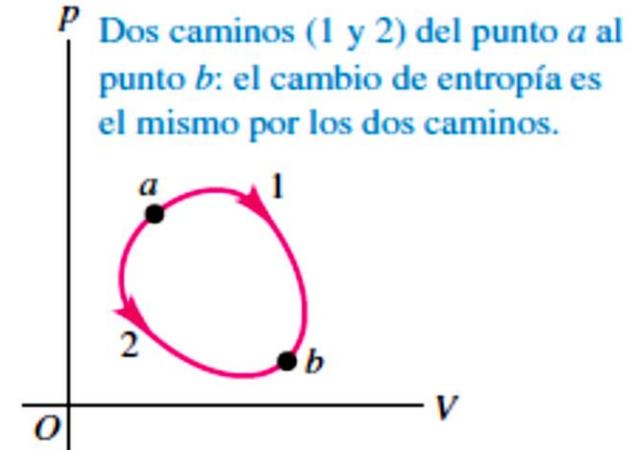
a) Proceso cíclico reversible para el gas ideal, indicado con un camino cerrado rojo en un diagrama pV . Se muestran varias isotermas de gas ideal en azul.



b) Podemos aproximar el camino de a) con una serie de ciclos de Carnot largos y delgados; se destaca un ciclo en tono más oscuro. El cambio de entropía total es cero para cada ciclo de Carnot y para el proceso cíclico real.



c) El cambio de entropía entre los puntos a y b es independiente del camino.



Entropía en procesos irreversibles

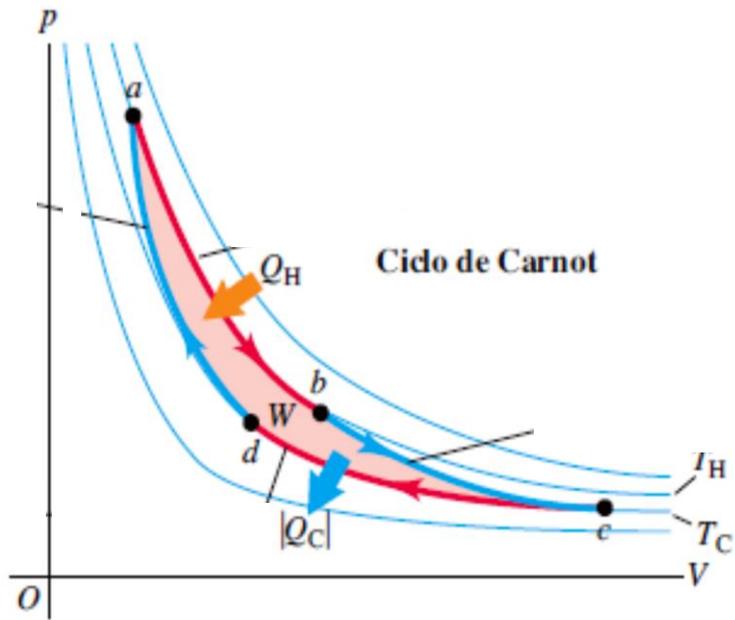
En un proceso **reversible** idealizado que implica sólo estados de equilibrio, el *cambio total de entropía* del sistema y su entorno es *cero*.

En cambio, todos los procesos **irreversibles** implican un aumento de entropía. A diferencia de la energía, *la entropía no se conserva*. La entropía de un sistema aislado *puede* cambiar, pero, como veremos, nunca puede disminuir.

Diagramas ST

Como la entropía es una función de estado, los procesos termodinámicos pueden representarse en diagramas ST , SV o SP , en lugar de en los diagramas PV .

El ciclo de Carnot consta de:



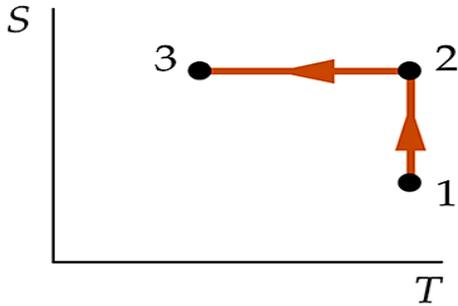
- una expansión isotérmica reversible
- una expansión adiabática reversible
- una compresión isotérmica reversible
- una compresión adiabática reversible

➤ en los procesos isotérmicos, el calor se absorbe o cede a T constante, de modo que S aumenta o disminuye a T constante

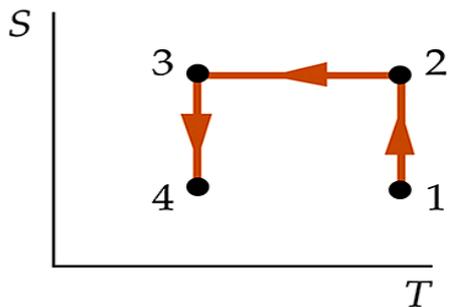
➤ en los procesos adiabáticos, la temperatura cambia, pero como $\Delta Q = 0$, S es constante.



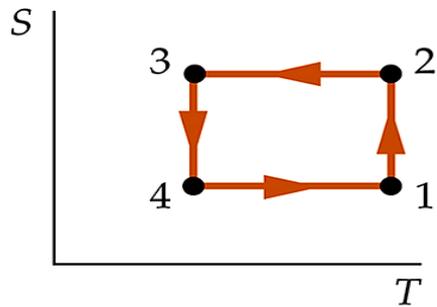
durante la expansión isotérmica, el calor se absorbe reversiblemente, de modo que S crece a T constante



durante la expansión adiabática reversible, la temperatura disminuye, mientras que S es constante



durante la compresión isotérmica, el calor se cede reversiblemente y S decrece a T constante



durante la compresión adiabática reversible, la temperatura crece, mientras que S es constante

Entropía y la segunda ley



El mezclado de tinta y agua parte de un estado de orden relativo (baja entropía) en el que cada fluido está separado y es distinto del otro.

El estado final es más desordenado (tiene mayor entropía). Nunca se observa la separación espontánea de la tinta y el agua, un proceso en el que habría una reducción neta de la entropía.

Un planteamiento importante de la segunda ley de la termodinámica es que la entropía de un sistema aislado puede aumentar pero nunca disminuir. Si un sistema interactúa con su entorno, el cambio total de entropía del sistema y el entorno nunca puede ser negativo. Si la interacción implica sólo procesos reversibles, la entropía total es constante y $\Delta S = 0$; si hay procesos irreversibles, la entropía total aumenta y $\Delta S > 0$.

Todo proceso natural siempre ocurre de manera tal que produzca un aumento de entropía del sistema más el ambiente.

En otras palabras, no puede haber un proceso en el que la entropía total disminuya, si se incluyen todos los sistemas que participan en el proceso.

El aumento de entropía en todos los procesos naturales (irreversibles) mide el aumento del desorden o la aleatoriedad del Universo asociado con ese proceso.

Estado macroscópico	Estados microscópicos correspondientes
Cuatro caras	ordenado
Tres caras, una cruz	ordenado
Dos caras, dos cruces	desordenado
Una cara, tres cruces	ordenado
Cuatro cruces	ordenado



Para entender el cálculo microscópico de la entropía, primero debemos analizar la idea de *estados macroscópicos* y *microscópicos*.

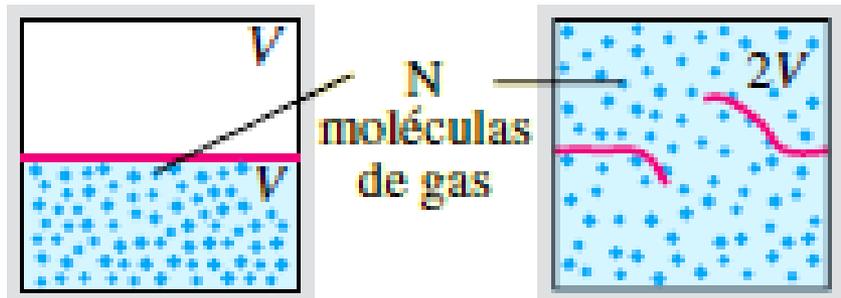
- ❖ lanza N monedas idénticas al piso, y la mitad muestra cara y la mitad cruz, **estado macroscópico**
- ❖ la moneda 1 es cara, la 2 cruz, la 3 cruz, etc., **estado microscópico**

Cuál es el resultado más probable?

Ahora, en vez de N monedas, consideremos un mol de gas ideal que contiene el número de Avogadro de moléculas. El estado macroscópico de este gas está dado por su presión p , volumen V y temperatura T ; una descripción del estado microscópico implica dar la posición y velocidad de cada molécula del gas.

para cualquier sistema, **el estado macroscópico más probable es el que tiene el mayor número de estados microscópicos correspondientes, y es también el estado macroscópico con el mayor desorden y la mayor entropía.**

Cuando un sistema está en cierto estado macroscópico, las partículas que lo componen pueden estar en cualquiera de w posibles estados microscópicos. Cuanto mayor es w , mayor es la entropía.



$$S = k \ln w$$

$k = R/N_A$ es la constante de Boltzmann

Número de microestados = w

Número de microestados = $2^N w$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln w_2 - k \ln w_1 = k \ln \frac{w_2}{w_1}$$

La *diferencia* de entropía entre los dos estados macroscópicos depende del *cociente* de los números de posibles estados microscópicos

Suponga que 1.00 kg de agua a 100 °C se coloca en contacto térmico con 1.00 kg de agua a 0 °C. Calcule el cambio total de entropía. Considere que el calor específico del agua 4190 J/kg · K es constante en este intervalo de temperaturas.

IDENTIFICAR: Este proceso implica *flujo irreversible de calor* por la diferencia de temperatura.

Aunque los procesos son irreversibles, calcularemos los cambios de entropía para el agua (inicialmente) caliente y el agua (inicialmente) fría, suponiendo que el proceso es reversible.

La temperatura final es 50 °C = 323 K. El cambio de entropía del agua caliente es

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (\text{cambio de entropía en un proceso reversible})$$

$$\Delta S_{\text{caliente}} = mc \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = (1.00 \text{ kg})(4190 \text{ J/kg} \cdot \text{K}) \int_{373\text{K}}^{323\text{K}} \frac{dT}{T} = (4190 \text{ J/K}) \left(\ln \frac{323 \text{ K}}{373 \text{ K}} \right) = -603 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{fría}} = (4190 \text{ J/K}) \left(\ln \frac{323 \text{ K}}{273 \text{ K}} \right) = +705 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{caliente}} + \Delta S_{\text{fría}} = (-603 \text{ J/K}) + 705 \text{ J/K} = +102 \text{ J/K}$$