

Capítulo 5

Compendio de Termometría y Termodinámica

Energía y Medio Ambiente - S.Gil – UNSAM –2024



Introducción a la física térmica

En la descripción mecánica de un cuerpo rígido, nos centramos en especificar, en cada instante, la posición y velocidad de su centro de masa, su orientación y velocidad angular respecto a un sistema de referencia. Estos parámetros constituyen las *coordenadas mecánicas del sistema*, y permiten determinar su *energía cinética, potencial, momento lineal y angular*, entre otros. Estas formas de energía se conocen como *energía cinética y potencial externa o mecánica* del cuerpo.

La mecánica tiene como objetivo predecir la evolución temporal de estas coordenadas utilizando las *leyes de Newton y los principios de conservación*. Sin embargo, en *física térmica*, el foco está en los procesos que ocurren dentro del cuerpo mismo. Por ejemplo, un bloque de hielo que se derrite no puede describirse adecuadamente con la mecánica clásica. Aquí entran en juego las *variables termodinámicas internas* como *presión, temperatura, volumen, masa y estado físico*, que caracterizan el sistema en cada momento. La *física térmica* busca describir la evolución de estas variables y las leyes que las relacionan, así como el intercambio de energía con el entorno.

Ejemplos de procesos termodinámicos incluyen las transformaciones en un cilindro de motor a combustión o en una máquina a vapor, donde la energía interna de un gas o vapor se convierte en energía mecánica. Estos dispositivos se conocen como *máquinas térmicas*. Otros ejemplos de máquinas térmicas son las *bombas de calor*, como en una heladera doméstica, que mueven calor de una zona fría a una caliente.

En la naturaleza, estos procesos ocurren continuamente; como en la evaporación de un lago o el enfriamiento de un gas que se expande. Incluso el universo mismo se enfría a medida que se expande. El objetivo de este capítulo es revisar los conceptos fundamentales de la *física térmica o termodinámica*, como se estudian en los cursos básicos de ciencias e ingeniería. [1], [2], [3]

Ley cero de la Termodinámica

Es una experiencia cotidiana observar que, al poner en contacto térmico dos cuerpos, eventualmente ambos alcanzan la misma temperatura: el más frío aumenta su temperatura y el más caliente se enfría. Una vez igualadas las temperaturas, si ambos cuerpos están aislados del entorno, sus temperaturas permanecerán constantes en el tiempo. Decimos entonces que han alcanzado el *equilibrio térmico*.

Una propiedad fundamental del *equilibrio térmico* es su carácter transitivo. Si un cuerpo *A* está en equilibrio térmico con dos cuerpos *B* y *C*, entonces *B* y *C* también estarán en equilibrio entre sí. Este principio, conocido como la **ley cero de la termodinámica**, es crucial para el concepto de temperatura y para el uso de termómetros. A diferencia de otras relaciones, como las preferencias personales, la transitividad del equilibrio térmico es universal. En otras palabras, *el equilibrio térmico obedece el carácter transitivo*. Esta propiedad, no debe ser subestimada, ya que el carácter transitivo no es universalmente aplicable. Por ejemplo, si María gusta de José y Teresa también gusta de José; en general no es cierto que a María le cae bien Teresa. Pero en la física térmica sí vale *carácter transitivo*. Si dos cuerpos tienen la misma temperatura que un tercero (por ejemplo, un termómetro), podemos afirmar que también están en equilibrio térmico entre sí.

Termometría.

La temperatura se mide en el sistema SI (Sistema Internacional) en grados Celsius (centígrado °C). Mientras que las temperaturas absolutas se computan en grados Kelvin (*K*), la relación entre ambas es:

$$T [K] = T [^{\circ}C] + 273.15 \quad (\text{xx.1})$$

La escala Celsius se relaciona con la escala Fahrenheit, usada en algunos países, por:

$$T [^{\circ}C] = \frac{5}{9} \cdot (T [^{\circ}F] - 32) \quad (\text{xx.2})$$

Expansión térmica: En general cuando se calienta una barra de un sólido, su longitud aumenta. Este hecho físico se resume en las siguientes relaciones:

$$\Delta L = L(T) - L(T_0) = L(T_0) \cdot (\alpha \cdot (T - T_0)) \quad (\text{xx.3})$$

o bien

$$\frac{dL}{L} = \alpha \cdot dT \quad (\text{xx.4})$$

Aquí, $L(T)$ es la longitud de la barra a la temperatura T , α es el coeficiente de dilatación térmico característico de cada sustancia.

Similarmente, el volumen, tanto para un sólido como para un líquido, en general aumenta siguiendo una relación similar:

$$V(T) = V(T_0) \cdot (\beta \cdot (T - T_0)) \quad (\text{xx.5})$$

donde β es el coeficiente de expansión volumétrica.

Para el caso de sólidos isotropos y homogéneos, es fácil probar que el coeficiente de dilatación de área es $2.\alpha$ y el volumétrico $\beta = 3.\alpha$.

Calorimetría.

La temperatura es una *propiedad intensiva* como la densidad, color, etc.; es decir no depende de la cantidad de materia. La temperatura está asociada a la energía media de las moléculas de un gas. En cambio, la *energía interna* de un gas, al igual que la masa o el volumen de un gas, son *propiedades extensivas*. Dependen de la cantidad de materia.

Si a un cuerpo (que no está transitando una *transformación de fase*) si lo calentamos, es decir le agregamos una dada cantidad de calor dQ , su temperatura se incrementará en un dT , siendo la relación entre calor agregado y cambio de temperatura:

$$dQ = m \cdot c \cdot dT = n \cdot C \cdot dT. \quad (\text{xx.6})$$

Aquí, c es el *calor específico* del cuerpo, y m su masa. Por otro lado C es el *calor específico molar* y n el número de moles del cuerpo. Lógicamente, $C=c.M$, siendo M a la *masa molecular* del cuerpo.

En una *transición de fase*, por ejemplo, cuando se pasa agua líquida a 100°C a vapor a la misma temperatura, habrá que entregar calor al cuerpo:

$$dQ = L \cdot m, \quad (\text{xx.7})$$

Donde L es el *calor latente* del cambio de fase por unidad de masa. Si se trata de una fusión, se llama L_f (*calor latente de fusión*), para una evaporación lo denominamos L_{ev} (*calor latente de vaporación*), etc. Así el calor asociado con la fusión o evaporación de una masa m de una dada sustancia será:

$$\Delta Q_f = L_f \cdot m \quad \text{y} \quad \Delta Q_{ev} = L_{ev} \cdot m. \quad (\text{xx.8})$$

Las unidades que se usan para medir esta energía (calor) son las mismas que para otras formas de energía, por ejemplo, en el sistema SI es el Joule (J). En la práctica también se utilizan otras unidades, en particular la *caloría (cal)* que se define como la cantidad de energía requerida para aumentar la temperatura de un gramo de agua en un grado centígrado (de 14.5°C a 15.5°C). La relación entre caloría y Joule se conoce como el *equivalente mecánico del calor*:

$$1 \text{ cal} = 4.1868 \text{ J}. \quad (\text{xx.9})$$

Ejemplo: Si a un vaso de contiene agua de $m_1=100\text{g}$ y $T_1=90^\circ\text{C}$, le agregamos un cubo de hielo a 0°C y masa $m_2=50\text{g}$. ¿Cuál es la temperatura de la mezcla final? Suponga que están en un recipiente de EPS (Poliestireno Expandido o Telgopol) de masa despreciable.

Supongamos que la temperatura de la mezcla final es T_f , cuyo valor queremos determinar. Del *balance energético* (o sea de la *conservación de la energía*) tenemos, con $L_f(\text{agua},0^\circ\text{C}) = 79,7 \text{ cal/g}$:

$$\Delta Q_{hielo} = L_f \cdot m_2 + c \cdot m_2 \cdot T_f = \Delta Q_{hielo} = m_1 c \cdot (T_1 - T_f) \quad (\text{xx.10})$$

O sea:

$$T_f = \frac{c \cdot m_1 \cdot T_1 - L_f \cdot m_2}{c \cdot (m_1 + m_2)} = 33,43^\circ\text{C} \quad (\text{xx.11})$$

Gases y Vapores: Es importante diferenciar lo que entendemos por gas y un vapor. Un *vapor* es una *sustancia volátil*, similar a un *gas*, que se encuentra en contacto con *su líquido*. Por ejemplo, imaginemos que tenemos agua en un recipiente con un pistón y un manómetro, como se indica en la Figura xx.1. Repentinamente comprimimos el pistón y observaremos que la presión del manómetro aumenta y luego vuelve a su valor inicial.

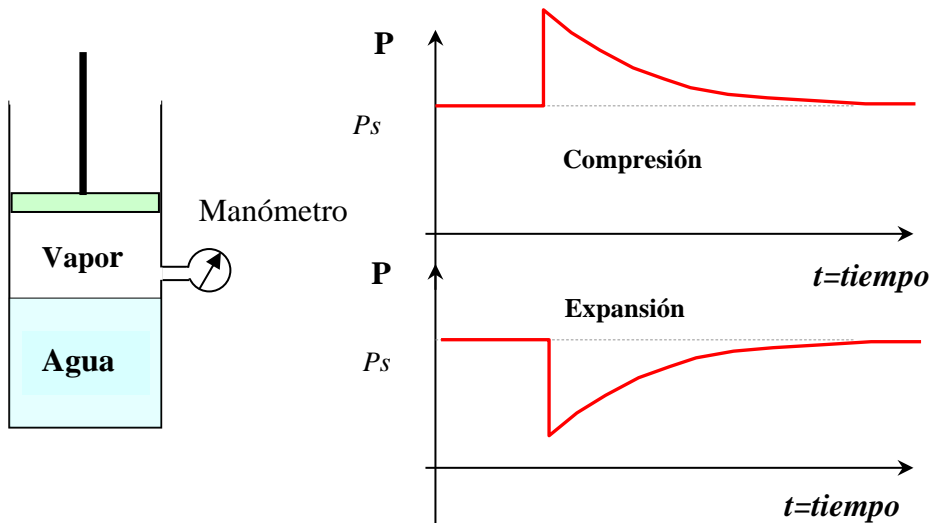


Figura xx.1. Comportamiento de un vapor ante una expansión y una compresión.

Si se expande el pistón la presión disminuye y luego de nuevo regresa a su valor inicial. El valor de la *presión de equilibrio no depende del volumen que ocupa el vapor y es una función sólo de la temperatura*. Como veremos este comportamiento es muy distinto al de los gases. En general decimos que tenemos un vapor cuando es posible licuar al mismo por simple compresión.

Por el contrario, no es posible licuar un gas por simple compresión. Para licuar un gas es preciso enfriar al mismo por debajo de una temperatura llamada *temperatura crítica*, T_c . En otras palabras, cuando $T > T_c$ se tiene un gas y cuando $T < T_c$ se está en presencia de un vapor. Esto se ilustra en la Figura xx.2. Si un vapor, está a una presión mucho menor que su presión de vapor, es decir si estamos lejos de la saturación, es posible describir su comportamiento en forma aproximada por la ecuación de estado de un gas. [2], [1], [3]

Presiones Absolutas y manométricas: En muchas situaciones prácticas, los manómetros no miden la presión absoluta de un gas en un recipiente, sino la diferencia de presión entre el recipiente y en medio externo, que por lo general está a presión atmosférica. En este último caso, decimos que dicho manómetro mide la *presión manométrica* (P_{manom}). Lógicamente, la presión absoluta será:

$$P = P_{absoluta} = P_{manom} + P_0, \quad (\text{xx.12})$$

siendo P_0 la *presión atmosférica* o *presión barométrica* (la que mide el barómetro) en las unidades correspondientes, a nivel del mar $P_0=1\text{atm}=101,300\text{ Pa}$, en general, su valor será la que mida el barómetro local.

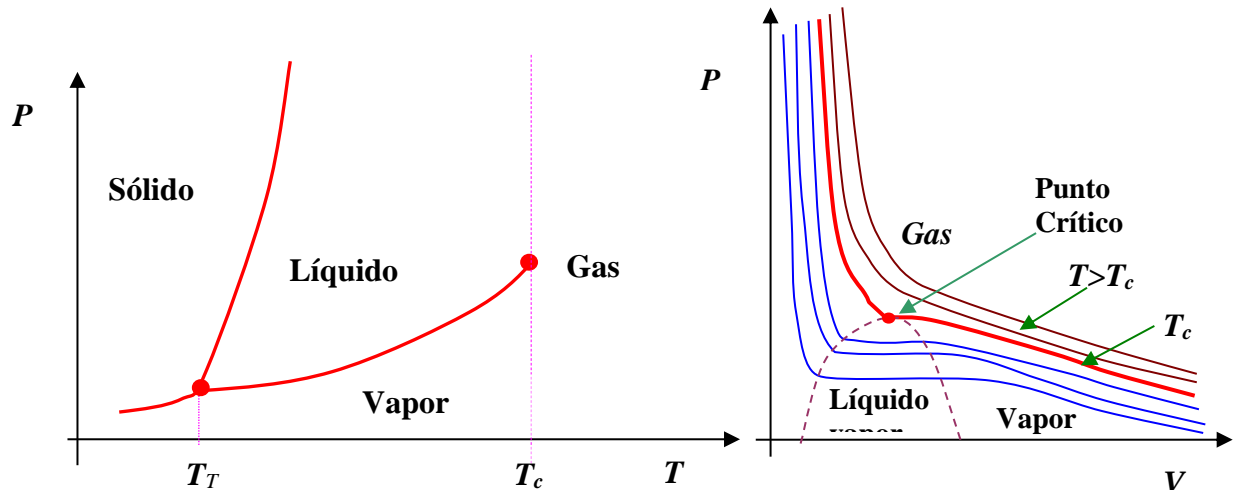


Figura xx.2. Diagrama esquemático de los distintos estados de una sustancia pura. A la izquierda P en función de T , los ejes coordenados representan la presión y temperatura. Las líneas continuas representan estados de equilibrio en la que pueden existir dos o más fases de dicha sustancia. A la derecha, representamos P en función de V . Los puntos de las isotermas de $T < T_c$, describen las propiedades del vapor. Dentro de la campana, coexisten las dos fases, *líquido* y *vapor*. El punto de la isoterma crítica en el que coexisten el líquido y el vapor se llama punto crítico. El valor de la presión y volumen (para 1 mol) definen los valores de Presión Crítica (P_c) y Volumen Crítico (V_c).

En el sistema Internacional S.I. la unidad de presión es el Pascal: $1\text{ Pa}=1\text{N/m}^2$. Sin embargo, hay varias unidades comunes de presión, ente ellas: la Atmosfera (Atm), los Bares (B), las Libras por pulgada cuadradas (PSI), los mm de Mercurio (mm(Hg)=Torr), etc. Algunas relaciones útiles son las siguientes:

$$1\text{ Atm}= 1,01325\text{ Bar}= 101\ 325\text{ Pa}= 101,325\text{ kPa}= 14,69595\text{ PSI}= 760\text{ Torr.} \quad (\text{xx.13})$$

Gases ideales

La mayoría de los gases reales a presiones moderadas ($P \leq 5\text{ bar}$) y temperaturas no muy altas ($T \leq 1000\text{ K}$) tienen un comportamiento muy similar entre ellos. Las leyes que rigen este comportamiento *común* determinan las características de un paradigma para estos sistemas que se conoce como **Gas Ideal**.

Las siguientes leyes empíricas, resumen las propiedades generales que caracterizan a este tipo de gases.

- **Ley de Boyle:** Si la temperatura T del gas se mantiene constante y se comprime un gas ideal, la presión es inversamente proporcional al volumen, o sea:

$$P \cdot V = \text{constante.} \quad (\text{xx.14})$$

- **Ley de Charles - Gay-Lussac:** Si la presión de un gas se mantiene constante, Charles encontró que al calentar un gas ideal el volumen varía según la siguiente relación:

$$V(t) = V_0 \cdot (1 + \beta_{gas} \cdot t). \quad (\text{xx.15})$$

Donde $V(t)$ y V_0 representan los volúmenes de gas a la temperatura t y $t=0$ respectivamente. Aquí t es la temperatura en algún sistema de unidades temperaturas, por ejemplo, la escala centígrada o Celsius y β_{gas} es la constante de expansión térmica. Una característica peculiar de los gases es que el valor de β_{gas} es prácticamente el mismo para todos los gases, en un amplio rango de temperaturas y presiones, lejos de las condiciones de condensación, siendo su valor en la escala Celsius $\beta_{gas} \approx 273.15 \text{ } 1/^\circ\text{C}$.

De manera análoga, Guy-Lussac encontró que, si el volumen de un gas permanecía constante, la presión aumentaba con la temperatura siguiendo la siguiente relación:

$$P(t) = P_0 \cdot (1 + \beta_{gas} \cdot t). \quad (\text{xx.16})$$

Donde $P(t)$ y P_0 representan las presiones del gas a la temperatura t y $t=0$ respectivamente, β_{gas} es la misma constante de expansión térmica que aparece en la ecuación (xx.2). Dado el carácter general de las expresiones (xx.9) y (xx.10), es fácil notar que ambas pueden escribirse como:

$$V(t) = V_0 \cdot \beta_{gas} \cdot \left(t + \frac{1}{\beta_{gas}} \right) = V_0 \cdot \beta_{gas} \cdot T, \quad (\text{xx.17})$$

donde $T = t + 1/\beta_{gas} = t \text{ } [^\circ\text{C}] + 273.15$. Por lo tanto, usando como nueva escala de temperatura, la llamada escala absoluta de temperatura (T) y que tiene unidades llamadas grados Kelvin (K), las expresiones (xx.15) y (xx.16) pueden escribirse para todos los gases como:

$$\frac{V}{T} = \text{constante} \quad \text{y} \quad \frac{P}{T} = \text{constante}, \quad (\text{xx.18})$$

donde T representa la *temperatura absoluta*. De esta forma vemos que tanto la ley de Charles como la de Guy-Lussac, constituyen puntos de partida para definir la escala de temperaturas absolutas.

- **Ley de Avogadro:** A iguales condiciones de presión y temperatura, volúmenes iguales de gas contienen el mismo número de moléculas. Dicho de otro modo, la ley de Avogadro dice que para un dado valor de P y T el volumen V de un gas ideal es proporcional al número N de moléculas en el mismo. O sea:

$$V \propto N \quad (\text{xx.19})$$

para T y P constantes.

- **Mol:** El mol se define para una sustancia pura (esto es una sustancia constituida por un solo tipo de molécula, por ejemplo, agua, alcohol, cobre, etc.) como la cantidad de masa que contiene un número de moléculas igual al número de Avogadro, $N_A = 6.023 \times 10^{23}$. La masa en gramos de un mol es numéricamente igual a su peso molecular M . Así el número de moles n de una masa m de esa sustancia será:

$$n = \frac{m}{M} \quad (\text{xx.20})$$

el número N de moléculas en esta masa será:

$$N = n \cdot N_A = \frac{m}{M} \cdot N_A \quad (\text{xx.21})$$

Según la Ley de Avogadro, *un mol de cualquier gas* tendrá a una temperatura y presión el mismo volumen. Equivalentemente el volumen de un gas, a una dada presión y temperatura, será proporcional al número de moles de este. En particular en condiciones “*normales de presión y temperaturas*” (CNPT) definidas estas como $T=0^\circ\text{C}$ y $P= 1 \text{ Atm} = 101325 \text{ Pa}$, el volumen de todos los gases ideales es:

$$V_{mol}(\text{CNPT}) = 22.4 \text{ l} \quad (\text{xx.22})$$

Ecuación de estado de los gases ideales: El conjunto de las leyes anteriores de los gases ideales puede resumirse de la siguiente manera

$$\frac{P \cdot V}{T} = k_B \cdot N \quad (\text{xx.23})$$

donde k_B es una constante universal conocida como la constante de Boltzmann, su valor es:

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad (\text{xx.24})$$

En términos del número de moles del gas (n) la ecuación de estado de un gas ideal (xx.23) se puede escribir como:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (\text{xx.25})$$

donde $R (=k_B \cdot N_A)$ es también una constante universal, llamada la *constante universal de los gases ideales*. Su valor depende de las unidades usadas. No es necesario recordar su valor en cada sistema de unidades, ya que la misma puede ser fácilmente obtenida en cualquier sistema de unidades, recordando que para condiciones CNPT el volumen de un mol de gas es 22,4 l, por lo tanto, usando la siguiente expresión:

$$R = \left(\frac{P \cdot V}{T} \right)_{\text{CNPT}} \quad (\text{xx.26})$$

R puede ser calculada conociendo los valores de P , V_{mol} y T en el sistema de unidades de interés. De este modo resulta: $R=8,314 \text{ J/mol.K}=1,987 \text{ cal/mol.K}=0,08206 \text{ l.Atm./mol.K}= 8,314 \text{ Pa.m}^3/\text{mol.K}$.

$$R = \left(\frac{P.V}{T}\right)_{\text{CNPT}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}} = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol.K}} = 0,08206 \text{ l.Atm.} \frac{\text{l}}{\text{mol.K}} \quad (\text{xx.27})$$

Teoría cinética de los gases

En la discusión anterior de la Ecuación de estado de los Gases Ideales (EEGI), vimos que su deducción se realizó partiendo de leyes empíricas (resultado de las experiencias) como las leyes de Charles, Gay-Lussac, Boyle y Avogadro. A fines del siglo XIX, varios científicos intentaron dar una explicación teórica a la EEGI, y para ello desarrollaron un modelo muy exitoso, conocido como la *Teoría Cinética de los Gases*. Las hipótesis básicas de esta teoría son:

- ✓ Los gases están constituidos de moléculas en constante movimiento y chocando *elásticamente* entre ellas y con las paredes del recipiente que los contiene.
- ✓ La presión sobre las paredes se deben a estas colisiones.
- ✓ Las moléculas obedecen las leyes de la mecánica (leyes de Newton)

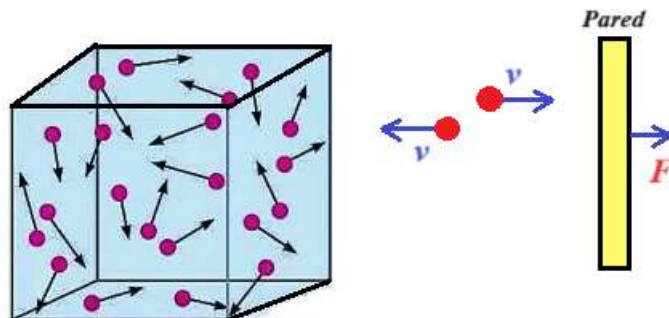


Figura xx.3: Izquierda, moléculas en un recipiente cuadrado de la L . Derecha, vista de una molécula rebotando elásticamente contra una pared del recipiente.

En lo que sigue, daremos una demostración simplificada y heurística de esta teoría con el objeto de dar una justificación de simplificada de sus resultados. Para una demostración más detallada el lector puede consultar las referencias. [2] En primer lugar calculemos la variación de momento lineal Δp de una partícula de masa μ y velocidad v que choca elásticamente contra una pared fija (esto es una pared de masa muchísimo mayor que la partícula), ver Figura xx.3. En este caso es claro que la velocidad que adquiere la pared como consecuencia del choque es nula. Por lo tanto, por conservación de energía (*choque elástico*) la partícula rebotará contra la pared con una velocidad igual en magnitud a la velocidad incidente, pero de sentido (signo) contrario. De modo que la variación de momento lineal de la partícula será:

$$\Delta p = p_{\text{final}} - p_{\text{inicial}} = mv - (-mv) = 2mv. \quad (\text{xx.28})$$

De hecho, la variación de momento de la pared será igual y de signo contrario. Por simplicidad, supongamos ahora que nuestro gas consiste en N moléculas iguales que se mueven todas con una cierta velocidad v . Además, supongamos que $1/3$ de las moléculas se mueven en la dirección x , otro tercio en la dirección y y el otro tercio en la dirección z . Supondremos además que el recipiente que contiene a las moléculas es un cubo de lado L , como se ilustra en la figura xx.3.

El número de choques por unidad de tiempo de una de estas moléculas contra una determinada pared de recipiente se puede estimar como:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\text{recorrido/s}}{\text{longitud}} = \frac{v}{2L}, \quad (\text{xx.29})$$

de modo que la variación de momento lineal sufrida por todas las moléculas que chocan contra dicha pared, recordando que $N/3$ moléculas se mueven en una dada dirección, x en este caso. Así, la variación total del momento de todas las moléculas que chocan contra esta pared por unidad de tiempo será:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{1}{3} N \cdot \frac{v}{2L} \cdot 2\mu v = \frac{2N}{3L} \cdot \left(\frac{1}{2}\mu v^2\right). \quad (\text{xx.30})$$

Por la segunda ley de Newton, la variación de momento lineal por unidad de tiempo es igual a la fuerza que las moléculas ejercen sobre la pared en consideración. Por lo tanto, según la definición de presión $P = \text{Fuerza}/\text{área}$, tenemos:

$$P = \frac{F}{L^2} = \frac{2N}{3L^3} \cdot \left(\frac{1}{2}\mu v^2\right) = \frac{2N}{3V} \cdot \left(\frac{1}{2}\mu v^2\right), \quad (\text{xx.31})$$

como $V=L^3$ es el volumen del recipiente, podemos escribir:

$$P \cdot V = \frac{1}{3} \cdot N \cdot \mu v^2. \quad (\text{xx.32})$$

En general, se puede demostrar, usando las leyes de la dinámica [1], [3] que:

$$P \cdot V = \frac{1}{3} \cdot N \cdot \mu \cdot \overline{v^2} = \frac{2}{3} \cdot N \cdot \overline{E_k} \quad (\text{xx.33})$$

Aquí μ es la masa de la molécula de gas $\overline{v^2}$ es el cuadrado de la velocidad cuadrática media, $\overline{E_k}$ es la energía cinética media de las moléculas. Comparando con la ecuación de estado, (xx.21) es inmediato asociar:

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T \quad (\text{xx.34})$$

La expresión (xx.30) es una manifestación del *principio de equipartición de la energía* que establece que asociado a cada grado de libertad de la molécula tenemos y para cada término cuadrático en la energía $1/2 k_B \cdot T$. De este modo para moléculas diatómicas tendremos 5 grados de libertad (3 de traslación y 2 de rotación). La *energía interna* de la misma será:

$$U = \frac{5}{2} \cdot N \cdot k_B \cdot T = \frac{5}{2} \cdot n \cdot R \cdot T \quad (\text{xx.35})$$

Para moléculas con f grados de libertad tendremos:

$$U = \frac{f}{2} \cdot N \cdot k_B \cdot T. \quad (\text{xx.36})$$

La *capacidad calorífica molar* a volumen constante se define como, $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, 1 \text{ mol}}$, por lo tanto:

$$C_V = \frac{f}{2} \cdot N_A \cdot k_B = \frac{f}{2} \cdot R \quad (\text{xx.37})$$

También se define la *capacidad calorífica molar a presión constante* C_p como el calor necesario para incrementar en un grado Kelvin la temperatura de un mol de gas a presión constante ($C_p = (dQ/dT)_{P, 1 \text{ mol}}$). Se demuestra que para gases ideales se cumple que:

$$C_p = C_V + R = \left(1 + \frac{f}{2}\right) \cdot R. \quad (\text{xx.38})$$

El coeficiente adiabático $\gamma = C_p/C_V$, para los gases ideales viene dado por:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = 1 + \frac{2}{f} \quad \text{y} \quad f = \frac{2}{\gamma - 1}. \quad (\text{xx.39})$$

De este modo es posible describir la *energía interna* para un gas ideal como:

$$U = \frac{1}{\gamma - 1} \cdot N \cdot k_B \cdot T = N \cdot C_V \cdot T. \quad (\text{xx.40})$$

En el caso de los sólidos, los iones pueden vibrar alrededor de su posición de equilibrio, similar a un oscilador armónico en tres dimensiones. Como un oscilador armónico tiene en su energía total dos términos cuadráticos, uno asociado a la energía cinética y otro a la potencia, esperamos (según el principio de equipartición) que cada oscilador tenga una energía promedio igual a $3k_B T$. Por lo tanto, la energía de un mol será $U_{1 \text{ mol}} = 3RT$ y por lo tanto la capacidad calorífica molar de un sólido será: $C_V = 3R$. Esta expresión de la capacidad calorífica molar de un sólido se conoce como la *Ley de Dunlop y Pettit*.

Ley de Graham de difusión y efusión: Cuando abrimos un perfume, sus vapores se propagan por el aire y llegan a nuestras narices. Este proceso de dispersión de un gas en otros gases se denomina *difusión gaseosa*. La *efusión* de un gas está asociada al escape de este a través de pequeñas aberturas al vacío o porosidad de las paredes. Un ejemplo de este proceso se observa cuando tenemos un globo inflado, por ejemplo, con He, y al cabo de algunas horas observamos como se desinfla paulatinamente. Graham descubrió una ley empírica que describe la velocidad de *efusión de gases* a través de membranas porosas y establece una relación entre las velocidades de efusión (R) para distintos gases, dada por:

$$\frac{R_1}{R_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (\text{xx.41})$$

Aquí R_i es la velocidad de escape de una dada molécula i , M_i es la masa molecular de la especie en cuestión. Esta ley puede deducirse a partir de la teoría cinética suponiendo que la velocidad de efusión es proporcional a la velocidad media de las moléculas, es decir $R_i \propto \langle v_i \rangle$. Según la teoría cinética tenemos:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}, \quad (\text{xx.42})$$

que concuerda perfectamente con la expresión (xx-376). Esta ley explica por qué, un globo de He se desinfla más rápido que uno con aire. El He tiene $M=4$, el Aire (mayormente N_2) $M=28$, por lo que $R_{He}/R_{Aire}=\sqrt{28/4}=2,6$.

Ley de distribución de Maxwell-Boltzmann: La teoría cinética predice que la distribución de velocidades en un gas viene dada por la siguiente expresión:

$$dN = 4 \cdot \pi \cdot N \cdot \left(\frac{\mu}{2 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{\mu \cdot v^2}{2 \cdot k_B \cdot T}} \cdot v^2 \cdot dv \quad (\text{xx.43})$$

Donde $\mu=M/N_A$ es la masa de la molécula. dN es el número de moléculas con velocidad con velocidades entre v y $v+dv$. N es el número total de moléculas. A partir de esta expresión es fácil encontrar la velocidad más probable (v_{MP}), la velocidad media ($\langle v \rangle$) y la velocidad cuadrática media (v_{rms}), según (xx.39):

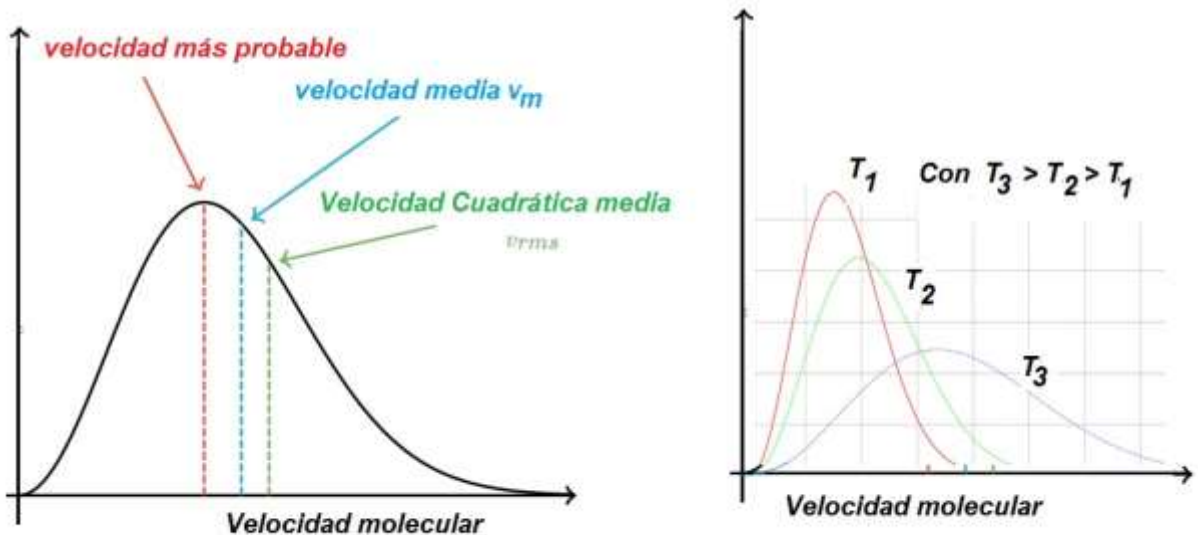


Figura xx.4. Distribución de las velocidades moleculares según la Ley de Maxwell-Boltzmann. A la izquierda se indican esquemáticamente: la velocidad más probable, media y la velocidad cuadrática media. A la derecha vemos tres distribuciones para una misma clase de moléculas, (misma sustancia) a tres temperaturas diferentes.

$$v_{MP} = \sqrt{\frac{2 \cdot R \cdot T}{M}} = 128.95 \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [m/s] \quad (\text{xx.44})$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} = 145.51 \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [m/s] \quad (\text{xx.45})$$

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}} = 157.94 \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [m/s] \quad (xx.46)$$

Donde T es la temperatura absoluta y M la masa de un mol expresado en gramos. Además, se cumple:

$$v_{MP} \leq \langle v \rangle \leq v_{rms} \quad (xx.47)$$

Camino libre medio: En un gas las moléculas chocan con las paredes del recipiente y entre ellas mismas. La distancia promedio entre dos colisiones consecutivas viene dado por:

$$\lambda = \frac{k_B \cdot T}{2\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma \cdot P} \quad (xx.48)$$

aquí σ es la sección transversal de choque de la molécula (o sea su área transversal). P la presión del gas. Para el aire, a 20°C tenemos:

$$\lambda[m] = \frac{6.0795 \times 10^{-3}}{P[Pa]} \quad (xx.49)$$

Asimismo, el número promedio de choques por unidad de tiempo será:

$$\frac{dN_{choques}}{dt} = \frac{8 \cdot \pi \cdot N_A \cdot \sigma \cdot P}{\sqrt{M \cdot R \cdot T}} \quad (xx.50)$$

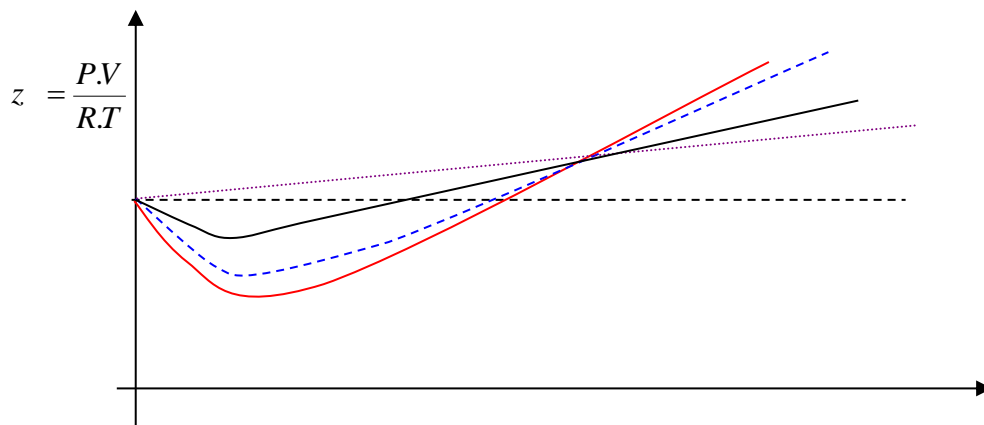


Figura xx.5. Diagrama esquemático del comportamiento de gases reales a altas presiones. Las distintas curvas corresponden a diferentes temperaturas con $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$.

Gases Reales: La ecuación de estado de los gases ideales, Ec.(xx.17), es aplicable a los gases siempre y cuando el mismo se encuentre a presiones moderadas ($P < 4$ Atm), y temperaturas considerablemente mayores a la temperatura de condensación o ebullición ($T \gg T_{eb}$). A grandes presiones y temperaturas cercanas a la de ebullición es necesario introducir modelos más complejos para describir el comportamiento de los gases. Si para un mol de un gas real, graficamos el cociente $z = P \cdot V / RT$. A este cociente lo designamos con la letra z , también llamado Factor de Compresibilidad.

Si dibujamos z en función de P para un gas real, obtenemos un gráfico similar al que se ilustra en la Figura xx.5,

Si bien existen varias maneras de describir el comportamiento de los gases reales, una de las formas más comunes, es usar el factor de compresibilidad, cuyo valor depende del gas en cuestión, su presión y temperatura, de la siguiente forma [2]

$$P \cdot V = n \cdot z \cdot R \cdot T. \quad (\text{xx.51})$$

Otra ecuación comúnmente usada para describir los gases reales es la ecuación de Van der Waal: [2], [3]

$$\left(P + n^2 \cdot \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T \quad (\text{xx.52})$$

donde a y b son dos parámetros que dependen de gas que se usa. Esta ecuación también puede escribirse en la forma de la ecuación de estado de Berthelot:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \cdot \left(1 + \frac{9}{128} \cdot \frac{P \cdot T_c}{P_c \cdot T} \cdot \left(1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2}\right)\right) = n \cdot z \cdot R \cdot T, \quad (\text{xx.53})$$

que claramente tiene la misma forma que la Ec.(xx.51). T_c y P_c en esta expresión son los valores de la temperatura y presión crítica (Ver Figura xx.2). Los coeficientes de estas ecuaciones como las tablas de los factores de compresibilidad están tabulados. ($a = \frac{16}{3} P_c \cdot V_c^2 \cdot T_c$ y $b = \frac{1}{4} V_c$)

Ley de estados correspondientes: Si expresamos la ecuación de estado en término de los parámetros reducidos, definidos como el cociente entre el parámetro correspondiente y su valor crítico (ver Figura xx.2), o sea:

$$\theta \equiv \frac{T}{T_c}, \quad \pi \equiv \frac{P}{P_c}, \quad v \equiv \frac{V}{V_c} \quad (\text{xx.54})$$

es posible escribir la ecuación de estado (xx.51) en una forma que es válida para todos los gases. En particular la expresión (xx.53) se transforma en:

$$\pi \cdot v = n \cdot \zeta \cdot R \cdot \theta. \quad (\text{xx.55})$$

donde el coeficiente ζ de compresibilidad reducido, tiene una variación con π que es universal para todos los gases. En términos de los parámetros reducidos, la dependencia de ζ en función de π es muy aproximadamente universal.

Termodinámica

Definimos un *sistema* como una parte del universo que aislamos para su estudio. El resto del universo que rodea a nuestro sistema lo llamamos su medio ambiente o simplemente *medio*.

El sistema puede o no intercambiar energía o materia con su medio. Decimos que un sistema está aislado si no intercambia ni masa ni energía con su medio. En caso de que lo haga el sistema es abierto.

Las propiedades de un sistema quedan determinadas si en un dado instante conocemos los valores de las variables macroscópicas que definen sus estados (*variables de estado* o *coordenadas generalizadas*). Por ejemplo, en un gas ideal de un solo elemento estas coordenadas serían: P , V y T (el número de moles n queda determinada por la ecuación de estado).

Los grados de libertad de un sistema es el mínimo número de estas coordenadas generalizadas que caracterizan o definen el sistema. Decimos que un sistema está en *estado estacionario* cuando sus coordenadas generalizadas (P , T , etc.) no varían en el tiempo. Cuando en un sistema aislado, el valor de sus coordenadas generalizadas son las mismas en todo el sistema y no cambian con el tiempo decimos que el sistema está en *equilibrio termodinámico*. Cuando las variables termodinámicas de un sistema varían en el tiempo, se dice que el sistema está efectuando un *proceso*. Si el proceso es tal que en cada instante las coordenadas generalizadas son las mismas para todo el sistema, decimos que el sistema está efectuando un proceso *cuasiestático*. Si el proceso es cuasiestático y el valor de las coordenadas generalizadas del sistema sólo difieren infinitesimalmente de aquellas de su entorno, decimos que el sistema está realizando un proceso *reversible*. En caso contrario, el sistema sufre un proceso *irreversible*. En un proceso reversible el sistema evoluciona por sucesivos estados de equilibrio, de modo tal que si se varían infinitesimalmente las variables del medio se puede revertir el proceso. Se ve de la misma definición que solo es posible representar en un gráfico de coordenadas generalizadas la evolución de un proceso reversible, ya que para uno irreversible no es posible definir el valor de las coordenadas para todo el sistema. Algunos procesos reversibles de interés son los siguientes:

- Proceso Isobárico: es cuando la presión permanece constante a lo largo del mismo.
- Proceso Isocórico: es cuando el volumen permanece constante.
- Proceso Isotérmico: es cuando la temperatura permanece constante.
- Proceso Adiabático o Isoentrópico: es cuando no hay intercambio de calor entre el sistema y su medio.

Principios de la termodinámica

Primera Ley de la Termodinámica

La energía se conserva, o sea que, si se entrega calor Q a un sistema, esta energía se invertirá en aumentar su energía interna U y en realizar trabajo, esto es:

$$U_{inicial} + Q = U_{final} + W \quad (xx.58)$$

o bien

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (xx.59)$$

donde W representa todas las formas de transferir energía, distinta de calor.

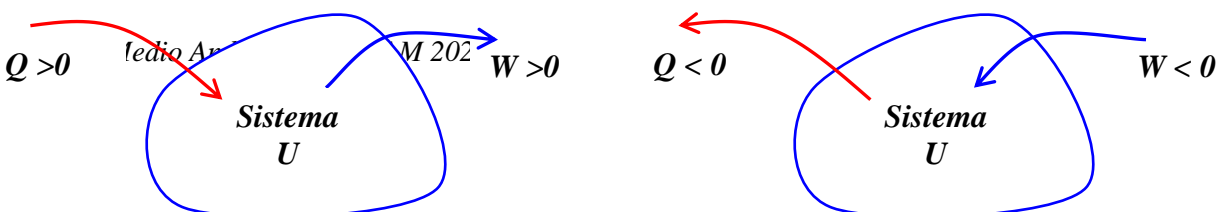


Figura xx.6 Convención de signos para las magnitudes W y Q .

La convención de signos es: δQ entregado al sistema es *positivo* y al igual que el trabajo realizado (δW) por el sistema. En la última expresión se usó un símbolo distinto para representar el incremento diferencial de calor y trabajo (δ) del que se usó para designar la diferencial de energía interna (d). Esto refleja el hecho físico de que tanto el trabajo realizado por el sistema como la cantidad de calor que se entrega al mismo para ir de un estado A a otro B dependen de tipo de proceso por el cual se va de A a B , esto es δQ y δW dependen de la trayectoria que siga el sistema entre estos dos puntos. Sin embargo, la variación de energía interna no depende del camino seguido entre A y B sino sólo de estos dos puntos. En el lenguaje matemático decimos que dU es una diferencial exacta (esto es U es una variable de estado y efectivamente existe una función $U(T,V,P,..)$ que depende del estado del sistema) mientras que δQ y δW son diferenciales inexactas (no existen funciones Q y/o W que son funciones del estado del sistema). El trabajo realizado por un sistema en una expansión viene dado por:

$$\delta W = P \cdot dV \quad (\text{xx.60})$$

Gráficamente este trabajo viene dado por el área bajo la curva en el diagrama P - V (Figura xx.4). Se ve además que el trabajo para ir de un estado **A** a otro **B** depende de la trayectoria seguida por el sistema en concordancia con el hecho de que el calor no es una variable de estado. En una compresión en volumen disminuye, por lo tanto, esperamos según (xx.59) que δW sea negativo ($dV < 0$), mientras que en una expansión ($dV > 0$) δW sea positivo. Un sistema recorre un ciclo, cuando el estado final coincide con su estado inicial. En un diagrama termodinámico, por ejemplo, un diagrama PV , el sistema recorre durante un ciclo una curva cerrada. El trabajo realizado por el sistema o sobre el mismo en un ciclo cerrado viene dado por el área de la curva cerrada en un diagrama PV , es decir $W_{\text{ciclo}} = \oint P \cdot dV$. Se dice que el sistema realiza un *ciclo directo*, si el trabajo realizado en el ciclo es positivo, o sea $W_{\text{ciclo}} > 0$. En un diagrama PV esto significa que el sistema recorre el ciclo en el sentido de las agujas del reloj. En caso contrario, es decir si se recorre el ciclo PV en sentido contrario a las agujas del reloj, $W_{\text{ciclo}} < 0$. En este caso el ciclo se dice *inverso*.

Ciclo de Carnot: Un ciclo de gran importancia en la termodinámica es el ciclo de Carnot. El mismo consiste en un gas ideal que realiza un ciclo formado por dos transformaciones isotérmicas combinada por dos transformaciones adiabáticas como se muestra en la Figura xx.6.

El rendimiento η de una máquina térmica se define como el cociente entre el trabajo realizado por la máquina en un ciclo, dividida por el calor entregado, esto es:

$$\eta = \frac{W_{ciclo}}{Q_{entreado}} \quad (xx.61)$$

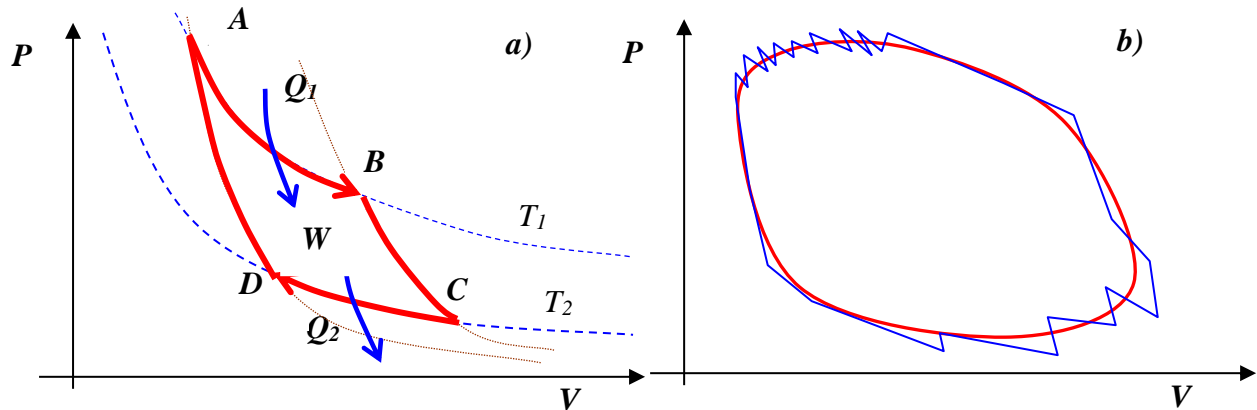


Figura xx.7. a) Diagrama de un ciclo de Carnot, formado por dos isotermas $A \rightarrow B$ y $C \rightarrow D$ a temperaturas T_1 y T_2 respectivamente y dos adiabáticas $B \rightarrow C$ y $D \rightarrow A$. Nótese que el ciclo en este caso, máquina térmica se recorre en *sentido horario*. b) Ciclo cerrado general. Este diagrama muestra como un ciclo cerrado en general se puede suponer como compuesto por una sucesión de muchos ciclos de Carnot.

Para el ciclo de Carnot es fácil probar que se cumple que el rendimiento viene dado por:

$$\eta = \frac{W_{ciclo}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (xx.62)$$

De donde obtenemos que:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad (xx.63)$$

por lo tanto:

$$\oint \frac{dq}{T} = 0. \quad (xx.64)$$

Esto lo probamos para el caso de un ciclo de Carnot, pero resulta fácil demostrar que esta propiedad vale para cualquier ciclo reversible como el mostrado en la figura 5.b). Ya que cualquier ciclo se puede suponer compuesto de muchos ciclos tipo Carnot, para cada uno de los cuales vale la relación (12).

Segundo principio de la termodinámica

El primer principio de la termodinámica es una enunciación incompleta de la termodinámica, por ejemplo, el calor siempre fluye desde el objeto más caliente a la más fría y nunca en la dirección opuesta, aunque este proceso está permitido por la primera ley. Igualmente se sabe que no es posible transformar calor enteramente en trabajo, sin embargo, la primera ley no lo impide. El principio físico que complementa la primera ley es la segunda ley de la termodinámica. Existen múltiples formas de enunciar esta ley:

- El calor fluye espontáneamente de un cuerpo caliente a otro frío
- La energía calórica (Calor) no puede transformarse enteramente en trabajo mecánico.
- No es posible construir una máquina térmica que funcione con solo una fuente de calor.
- Los sistemas naturales, evolucionan a estados de equilibrio, llevando al sistema de estados de mayor desorden.
- No es posible construir una máquina térmica que tenga 100% de eficiencia.

Sin embargo, todos estos enunciados son equivalentes, al de Clausius:

- la entropía S del universo permanece constante o aumenta, esto es:

$$\Delta S \geq 0 \quad (\text{xx.65})$$

El cambio de entropía entre dos estados **A** y **B** de un sistema se calcula eligiendo una trayectoria cualquiera *reversible* que lleve al sistema del estado **A** al **B** y calculando la integral:

$$\Delta S_{AB} = \int_A^B \left[\frac{dQ}{T} \right]_{\text{Reversible}} \quad (\text{xx.66})$$

Es crucial en esta última expresión que la trayectoria sea *reversible*, de otro modo este cálculo no da la variación de entropía. Es fácil demostrar que para un ciclo $\Delta S=0$, por lo tanto, la entropía es una *variable de estado*.

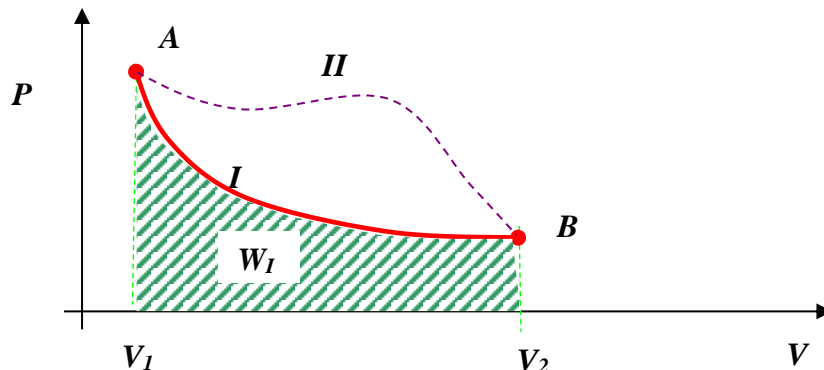


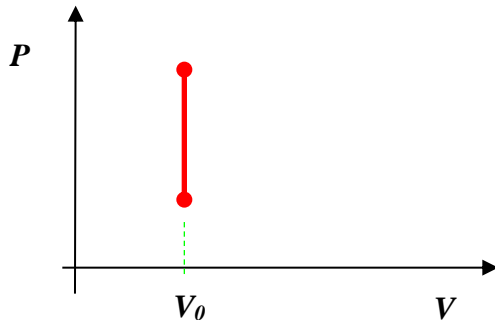
Figura xx.8. Trabajo realizado por el sistema para ir del estado **A** a otro **B** por dos trayectorias distintas I y II. Se ve que el trabajo para ir de **A** a **B** depende de la trayectoria. Por lo tanto, el trabajo, al igual que el calor, no son variables de estado.

Cálculo de los cambios de entropía: Cuando un sistema realiza un cambio de sus variables termodinámicas (P , V , T , N , etc.) o coordenadas generalizadas, decimos que el sistema realiza un proceso, por ejemplo, desde un estado **A** a otro **B** el cambio de entropía ΔS_{AB} sólo depende de los estados **A** y **B** y no del camino particular que el sistema pueda seguir (ya que la entropía es una función de estado). Sin embargo, la expresión (43) sólo es aplicable a *procesos reversibles*. Por lo tanto, en la práctica lo que debemos hacer para calcular un cambio de entropía entre dos estados **A** y **B**, es buscar un camino reversible que efectivamente lleve al sistema de **A** a **B** en forma reversible y en lo posible por un proceso simple de calcular. Usando dicho camino, que puede no ser el que en realidad el sistema siga, calculamos el valor de ΔS_{AB} usando la expresión (43). Nótese que el camino

que en realidad el sistema puede haber realizado para ir de A a B pudo haber sido un proceso irreversible, sin embargo, como la entropía es una función de estado, el procedimiento prescripto aquí es adecuado para evaluar el cambio de entropía.

Procesos particulares:

1. Procesos Isocórico: (Volumen constante)



$$\delta W = 0$$

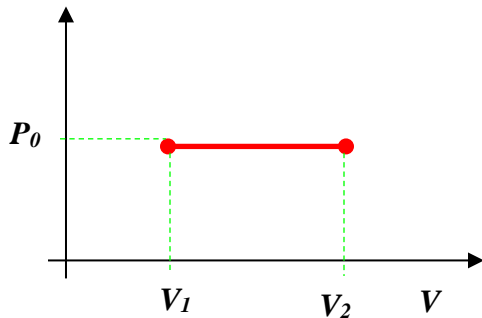
$$\delta Q = dU = m \cdot c_V \cdot dT$$

$$dS = m \cdot c_V \cdot \frac{dT}{T} = n \cdot C_V \cdot \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = n \cdot C_V \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = n \cdot C_V \cdot \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) \quad (\text{xx.67})$$

Figura xxx.9: Proceso Isocórico.

2. Procesos Isobárico: (Presión constante)



$$\delta W = P_0 \cdot dV$$

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

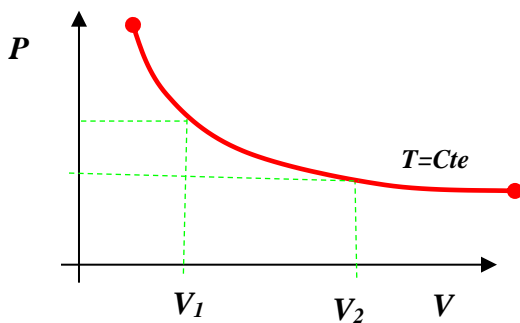
$$dU = m \cdot c_V \cdot dT$$

$$dS = n \cdot C_p \cdot \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = n \cdot C_p \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = n \cdot C_p \cdot \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad (\text{xx.68})$$

Figura xx.10. Proceso Isobárico.

3. Procesos Isotérmico: (Temperatura constante)



$$\delta W = \delta Q = nRT \cdot \frac{dV}{V} = -nR \frac{dP}{P}$$

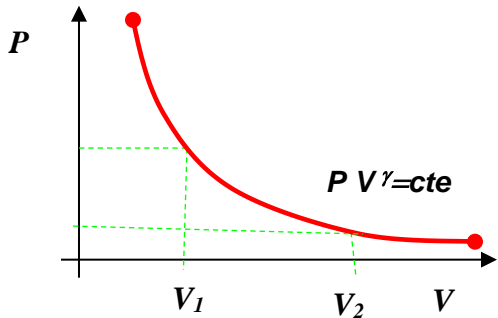
$$dU = 0$$

$$dS = n \cdot R \cdot \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{P_i}{P_f}\right) \quad (\text{xx.69})$$

Figura xx.11. Proceso Isotérmico.

Procesos Adiabático o Isoentrópico: (Sin intercambio de calor)



$$dS = 0 \quad \text{y} \quad \delta Q = 0$$

$$P \cdot V^\gamma = \text{cte.} \quad \text{y} \quad T \cdot V^{\gamma-1} = \text{cte.}$$

$$dU = -\delta W = n \cdot C_V \cdot dT = n \cdot \frac{R}{\gamma - 1} \cdot dT$$

$$\Delta W_{rev} = (P_f \cdot V_f - P_i \cdot V_i) / (\gamma - 1)$$

$$\Delta W_{rev} = n \cdot \frac{R \cdot T_{ini}}{\gamma - 1} \cdot \left[1 - \left(\frac{P_{fin}}{P_{ini}} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} \right] \quad (\text{xx.70})$$

Figura xx.12. Proceso adiabático.

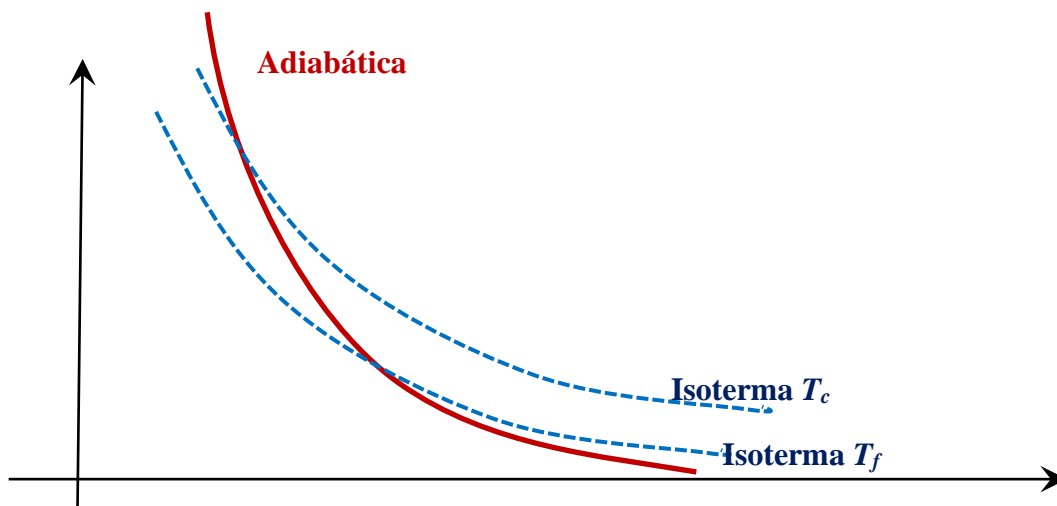


Figura xx.13: Proceso adiabático

Un hecho importante asociado a los procesos adiabáticos es que los mismos cortan isothermas (en una isoterma $P \propto 1/V$, es decir $\gamma=1$) mientras que en un proceso adiabático $\gamma > 1$. **Es así que siempre en una expansión adiabática, el gas se enfría mientras que en una compresión adiabática el gas se calienta.** Por esta razón, cuando usamos un inflador de bicicleta, al inflar la rueda, se nota que el extremo de salida del inflador se calienta, que es donde se acumula el gas comprimido por este proceso, el cual al hacerse en forma rápida constituye una compresión cuasi adiabática, al comprimir rápidamente en aire. Por el contrario, el enfriamiento de un gas cuando se descomprime adiabáticamente lo podemos experimentar cuando usamos un desodorante en aerosol. Aunque el

desodorante esté a temperatura ambiente, al aplicarnos se nota que el desodorante sale “frío”. Esto se debe a que, al descomprimirse adiabáticamente el gas del tubo de desodorante, el mismo se enfría, ver Figura xx.13.

Máquinas térmicas - Teoremas de Carnot

Una máquina térmica es un dispositivo capaz de transformar calor en trabajo o bien utilizando trabajo, permite mover el calor de un cuerpo a otro. Así la máquina a vapor, un motor de combustión interna (el motor de un automóvil o una moto), una turbina, una heladera o refrigeradores o un aire acondicionado, son ejemplos de máquinas térmicas.

Una de las consecuencias de la segunda ley es que no es posible fabricar una máquina térmica que genere trabajo con una sola fuente de calor, por lo tanto, para que una máquina térmica genere trabajo, se requieren al menos dos fuentes térmicas una fría a la que el sistema entrega la energía no transformada en trabajo, el calor (Q_f), y otra caliente de donde el sistema toma calor (Q_c). El trabajo realizado por este dispositivo será:

$$W = Q_c - Q_f \quad (\text{xx.71})$$

Sadi Carnot, demostró a principios del siglo XIX los siguientes teoremas que dan los límites teóricos de la eficiencia de las máquinas térmicas.

La eficiencia de una máquina térmica se define como:

$$\eta = \frac{W}{Q_c} = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} \quad (\text{xx.72})$$

➤ **Teorema 1:** Todas las *máquinas térmicas reversibles* que operen entre las mismas temperaturas T_c y T_f tienen la misma eficiencia, igual a su vez a la eficiencia de una máquina ideal de Carnot, eso es:

$$\eta_c = \frac{T_c - T_f}{T_c} \quad (\text{xx.73})$$

➤ **Teorema 2:** De todas las máquinas térmicas que operen entre las mismas temperaturas T_c y T_f ; las máquinas reversibles son las que tienen mayor eficiencia. O sea:

$$\eta_{irr} \leq \eta_{rev} = \eta_c = \frac{T_c - T_f}{T_c} \quad (\text{xx.74})$$

Refrigeradores o heladeras

Uno de los dispositivos más útiles y convenientes que se desarrollaron en las postrimerías del siglo *IXX* y principios del *XX* fue sin duda el refrigerador o heladera. Este invento tuvo particular importancia para el desarrollo de la moderna ganadería e industria frigorífica en la República Argentina hacia fines del siglo *IXX* ya que posibilitó uno de los desarrollos económicos más vertiginosos que conoció la historia. Sin duda su impacto en la calidad de vida de la población en general aún hoy continúa siendo de una importancia crucial.

La idea básica de cómo funciona un refrigerador la podemos comprender fácilmente con el ejemplo del desodorante en aerosol que mencionamos previamente. La razón de esta caída de temperatura se debe a que el gas que impulsa al desodorante está presurizado, al salir a exterior (junto con el líquido desodorante) el mismo sufre una expansión adiabática. Como señalamos antes, **en una expansión adiabática, el gas se enfría; mientras que en una compresión adiabática el gas se calienta.** Este proceso de enfriamiento por expansión es la base del funcionamiento de un

refrigerador, otro modo de observar este efecto es usar un encendedor de gas butano. Estos son encendedores de plástico que tienen butano líquido en su interior que puede visualizarse desde su parte inferior. Si se oprime la válvula de salida de gas, sin que se prenda una llama, se observará que, al poner la mano a la salida del gas, que el mismo se enfría considerablemente.

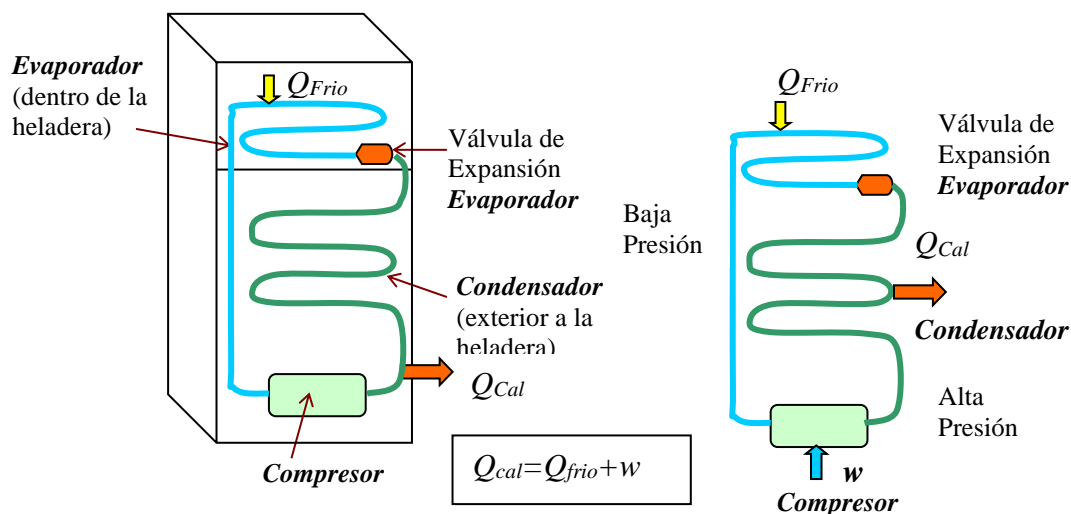


Figura xx.14. Componentes básicos de un refrigerador doméstico.

Efecto Joule-Thomson

Este proceso de enfriamiento y calentamiento de un gas o vapor al expandirse o comprimirse, viene descrito más detalladamente por el efecto Joule-Thomson. [4] El efecto Joule-Thomson toma en cuenta las características específicas de las distintas sustancias usadas como *fluido refrigerante*. La Figura xx.14 describe en forma esquemática su funcionamiento, un compresor comprime el fluido refrigerante (*coolant*),[‡] (usualmente un gas o vapor como Freón o amoníaco, propano, R290, o más recientemente R410A, R600A, etc.) como consecuencia de la compresión, este fluido aumenta su presión y se calienta. Luego pasa por un circuito que está fuera del recinto de la heladera, el *condensador*, donde se enfría, cediendo calor al medio (Q_{cal}), este condensador los podemos ver claramente si miramos en la parte posterior de una heladera. Tiene la forma de una rejilla negra. Además, si apoyamos la mano cuando la heladera está funcionando, notaremos que está más caliente que el medio circundante. Durante este proceso, algunos refrigerantes al enfriarse se condensan en su fase líquida, pero mantiene presión alta. Al final de condensador hay una válvula de expansión, que está dentro de la heladera, más propiamente en el congelador o frízer. Al pasar por la *válvula de expansión*, el *refrigerante se expande y enfría*. Esta parte del circuito se llama el *evaporador*,

[‡] Fluidos refrigerantes-Coolant: <https://en.wikipedia.org/wiki/Coolant>
Energía y Medio Ambiente - UNSAM 2024 - S. Gil

también dentro de la heladera. Este circuito evaporador, está formado por un tubo más grueso que el del condensador, que generalmente rodea al congelador. Es en esta fase que el refrigerante se encuentra a temperaturas *sub-cero*, y absorbe calor del condensador (fuente fría). Este proceso sería el análogo a la descompresión que se produce en el desodorante en aerosol, pero que aquí ocurre continuamente y más efectivamente. De esta forma, al estar el refrigerante más frío que el medio (congelador) le sustrae calor y enfría este recinto. Seguidamente, el circuito del evaporador se conecta a la entrada del compresor, donde el ciclo se repite.

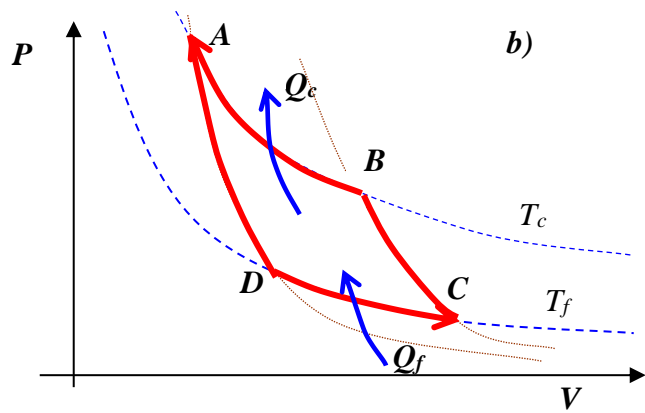
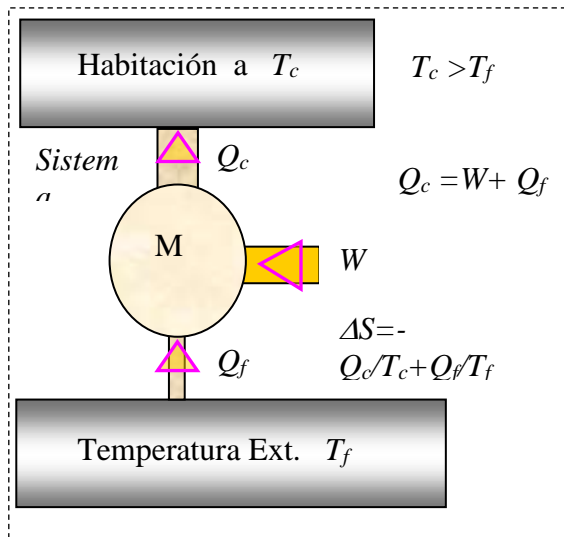


Fig. xx.15. Bomba de calor operando con dos fuentes térmicas. Según el diagrama de la derecha, Ciclo de Carnot invertido (la circulación a a la inversa del de la Figura xx. 6. Pero se cumple que $Q_f/T_f = Q_c/T_c$, o sea que $COP = Q_c/W \approx T_c/(T_c - T_f)$.

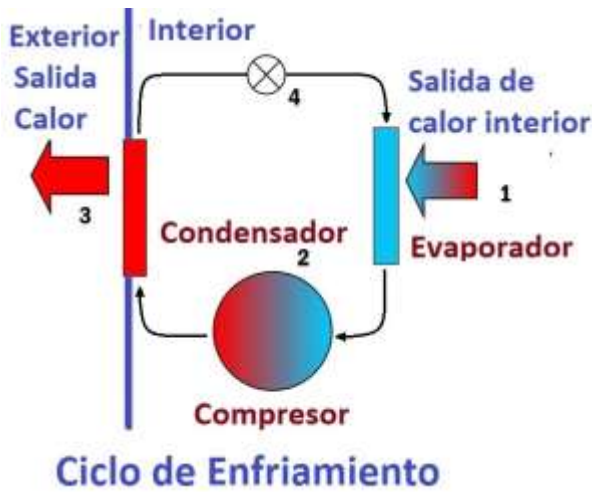


Fig. xx.16. Bomba de calor operando en modo de enfriamiento o Aire Acondicionado (AA).

En la válvula de expansión (*evaporador*) el refrigerante sufre una fuerte descompresión o expansión, pasando de unas 5 a 10 Atm a 1 Atm aproximadamente. En este proceso el líquido se

evapora y se enfría (como en el caso del tubo de desodorante). Este proceso de evaporación y expansión es muy endotérmico, de modo que se absorbe calor del medio, enfriándose el evaporador. Este es el proceso de enfriamiento propiamente dicho. El vapor retorna al compresor y se repite el ciclo. En las Figuras xx.15 y 16 se muestran otras ilustraciones de este proceso.

Nótese que lo que hace la heladera es mover calor desde una fuente fría (congelador) a otra caliente (medio ambiente donde se encuentra la heladera). Por esta razón, estas máquinas se llaman bombas de calor, por que tiene analogía con una bomba de agua que mueve el agua desde una posición inferior a otra más alta, que nunca ocurriría naturalmente.

Bombas de calor (BC): las bombas de calor, los acondicionadores de aire y los refrigeradores basan su funcionamiento en la transferencia de calor de **una fuente fría a otra caliente**. Las BC son dispositivos que mueven calor de un lugar a otro. Generalmente de una fuente fría a otra más caliente. Estos equipos utilizan electricidad para extraer el calor de una fuente fría y bombearlo a otra más cálida, de allí su nombre. Se utilizan para proporcionar la temperatura adecuada para las personas o para preservar los alimentos (refrigeradores). De hecho, la tecnología que un refrigerador o un aire acondicionado usa son muy similares. Un aire acondicionado frío/calor es un ejemplo de bomba de calor. Por lo general el término *bomba de calor* se los asocia a estos equipos cuando funcionan en modo de calefacción, pero en un sentido más general, tanto una heladera, un aire acondicionado, o cualquier dispositivo que mueva calor de una fuente fría a otra caliente, podemos decir que son bombas de calor.

Así, mientras las máquinas térmicas originarias (Figura xx.6) toman calor de una fuente caliente (Q_c), realizan un trabajo (W) y ceden el resto de la energía a una fuente fría (Q_f), las bombas de calor (que también son máquinas térmicas), funcionan al revés, es decir, toman calor de una fuente fría (Q_f), con el trabajo (W) que debemos aportar a la máquina para el funcionamiento del compresor, y entregan calor a la fuente caliente (Q_c). Claramente esto es contrario a lo que ocurre espontáneamente en la naturaleza. En estas máquinas, BC, lo que hacemos *es mover el calor*, pero en un modo peculiar, aquí *buscamos que el calor fluya de la fuente fría a la caliente*.

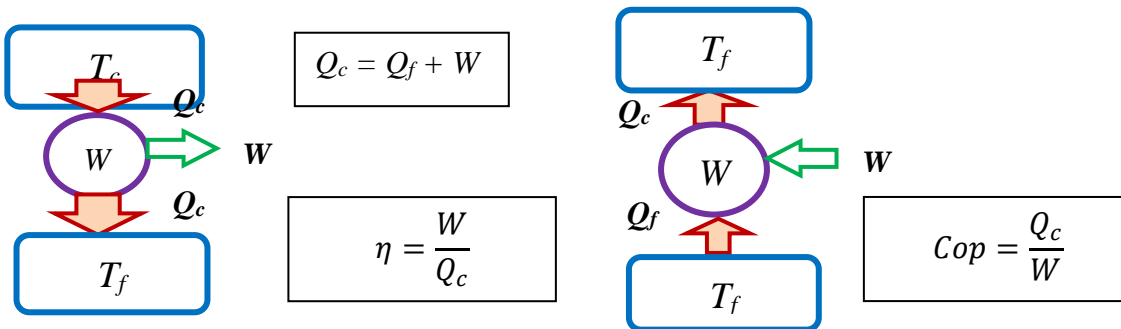


Fig. xx.17. Máquina térmica original (izquierda) y bomba de calor (BC) operando en modo de calentamiento o calefactor (derecha).

La gran ventaja de usar una BC para calefaccionar una habitación, es que, en lugar de quemar combustible (donde la eficiencia de calentamiento puede ser a lo sumo del 100%, por ejemplo, en una resistencia eléctrica), aplicando el primer principio: $Q_c = Q_f + W$, con $Q_c > W$, se logra un coeficiente de performance ($COP = Q_c / W$) superior a 1. Claramente **no se viola la primera ley de la Energía y Medio Ambiente - UNSAM 2024 - S. Gil**

termodinámica. La transferencia de calor se produce desde el aire exterior, que está a una temperatura más baja, hacia el interior que está más caliente.

En el modo AA (refrigeración) se define el parámetro: Energy Efficiency Ratio (EER) o en español a veces se refiere este parámetro como el índice de eficiencia energética (IEE):

$$COP = \frac{Q_c}{W} \quad \text{y} \quad ERR = IEE = \frac{Q_f}{W} \quad (\text{xx.72})$$

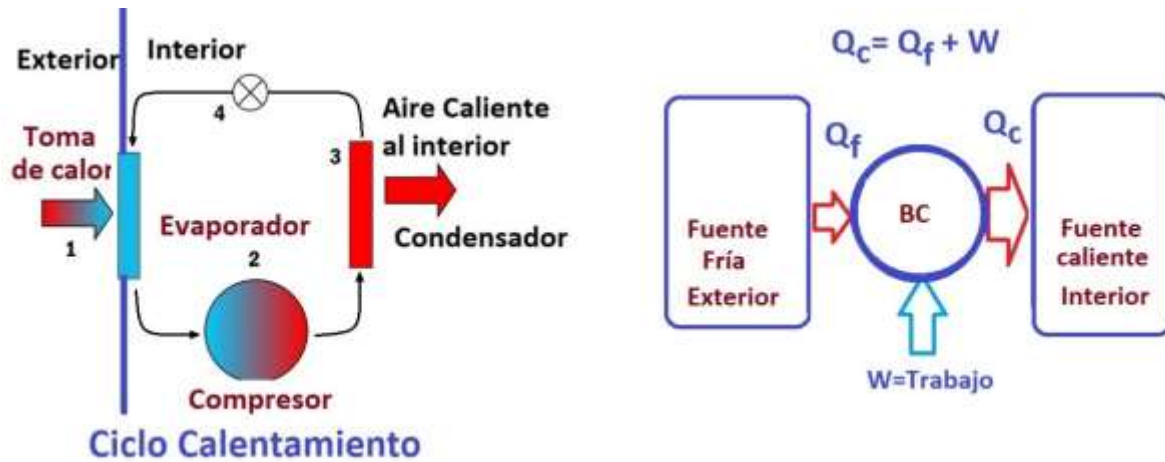


Fig. xx.18. Bomba de calor operando en modo de calentamiento o calefactor.

Los componentes básicos de una bomba de calor en su modo de calefacción se muestran en la Figuras xx.15, 16, 17 y 18.

En una vivienda en un día frío, la bomba de calor extrae el calor del aire frío exterior (Q_f), y lo transfiere al interior más caliente ($Q_c = Q_f + W$). En verano, la bomba de calor invierte este proceso y el calor se extrae del aire interior más frío y se expulsa al exterior que está más caliente. Por esta razón cuando se pasa cerca de un equipo de AA en verano se siente un flujo de calor importante que sale del equipo exterior. En realidad, lo mismo ocurre con una heladera, que desde ya es también una bomba de calor, pero como su potencia es mucho menor que un AA típico, el calentamiento de la heladera es casi imperceptible, a menos que apoyemos la mano sobre el condensador.

Una BC en su ciclo de calentamiento, ver Figura xx.16, funciona absorbiendo calor del aire exterior, Q_f y calentándolo más y utilizando este aire caliente para calentar el aire interior, Q_c . Es decir $Q_c = Q_f + W$, por lo que $Q_c > Q_f$. Las componentes básicas de una BC se muestran en las Figuras xx.16 y 17. El refrigerante líquido absorbe calor en el "evaporador" que en general está frío ya que acaba de sufrir una expansión adiabática en el evaporador y absorbe calor del aire exterior. Este gas en su vez calentado aún más por el compresor, donde sufre una compresión adiabática. Este gas calentado, pasa por el condensador, que con un pequeño ventilador libera su calor al interior de la habitación.

En una BC como en una heladera, siempre hay un gas o vapor que hace las veces de *refrigerante*, el cual al pasar por un “*compresor*”, eleva su presión y su temperatura, por la compresión adiabática. El refrigerante caliente luego fluye a través de un “*condensador*” dentro del espacio que se va a calentar y, dado que está a una temperatura más alta que el medio circundante, transfiere calor al medio. Luego el refrigerante pasa por un evaporador, donde se produce una descompresión adiabática y se enfría. Aquí, toma calor del medio.

El rendimiento de una bomba de calor se expresa por la relación entre la producción de calor (Q_c) y el trabajo que se necesita para que funcione el compresor (W), es decir el $COP=Q_c/W$. Para un AA el rendimiento viene dado por el $ERR=Q_f/W$. Es interesante señalar, que tanto el COP como el ERR, dependen de la diferencia de temperatura entre el interior y el exterior de una ambiente o habitación. Si usamos el modelo de Máquina de Carnot, para calcular los valores máximos teóricos de estos parámetros, según vimos en la sección anterior:

$$\frac{Q_c}{T_c} = \frac{Q_f}{T_f} \rightarrow COP_c = \frac{Q_c}{Q_c - Q_f} = \frac{1}{\eta_c} = \frac{T_c}{T_c - T_f} = \frac{T_c}{\Delta T} \quad y$$

$$ERR_c = IEE_c = \frac{Q_f}{Q_c - Q_f} = \frac{T_f}{T_c - T_f} = \frac{T_f}{\Delta T}. \quad (xx.72)$$

Se ve claramente que a medida que el salto térmico entre el interior y exterior aumenta, ΔT aumenta, menor será el valor tanto de COP como del IEE. Este es un argumento adicional para regular la temperatura de una BC lo más baja posible en invierno y la de un AA lo más alta posible en verano. En la Figura xx.19 se ve un gráfico de variación del COP de BC empírico, donde se ven reflejadas este comportamiento.

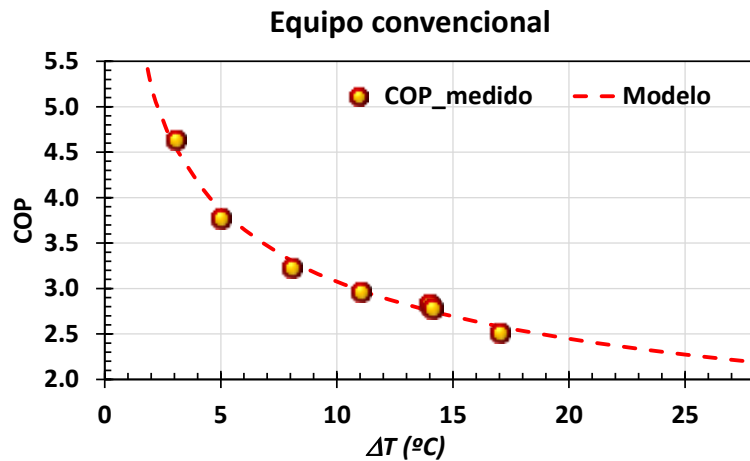


Figura xx.19. Valores medidos del COP de un AA convencional del mercado en función de la diferencia de temperatura ΔT entre el exterior e interior (símbolos circulares rojos). La curva punteada en rojo es una parametrización que describe la variación del COP con ΔT

En la actualidad los valores de COP e IEE (o ERR) viene indicados en las etiquetas de eficiencia energética de los equipos en la mayoría de los países. Figura xx.20.

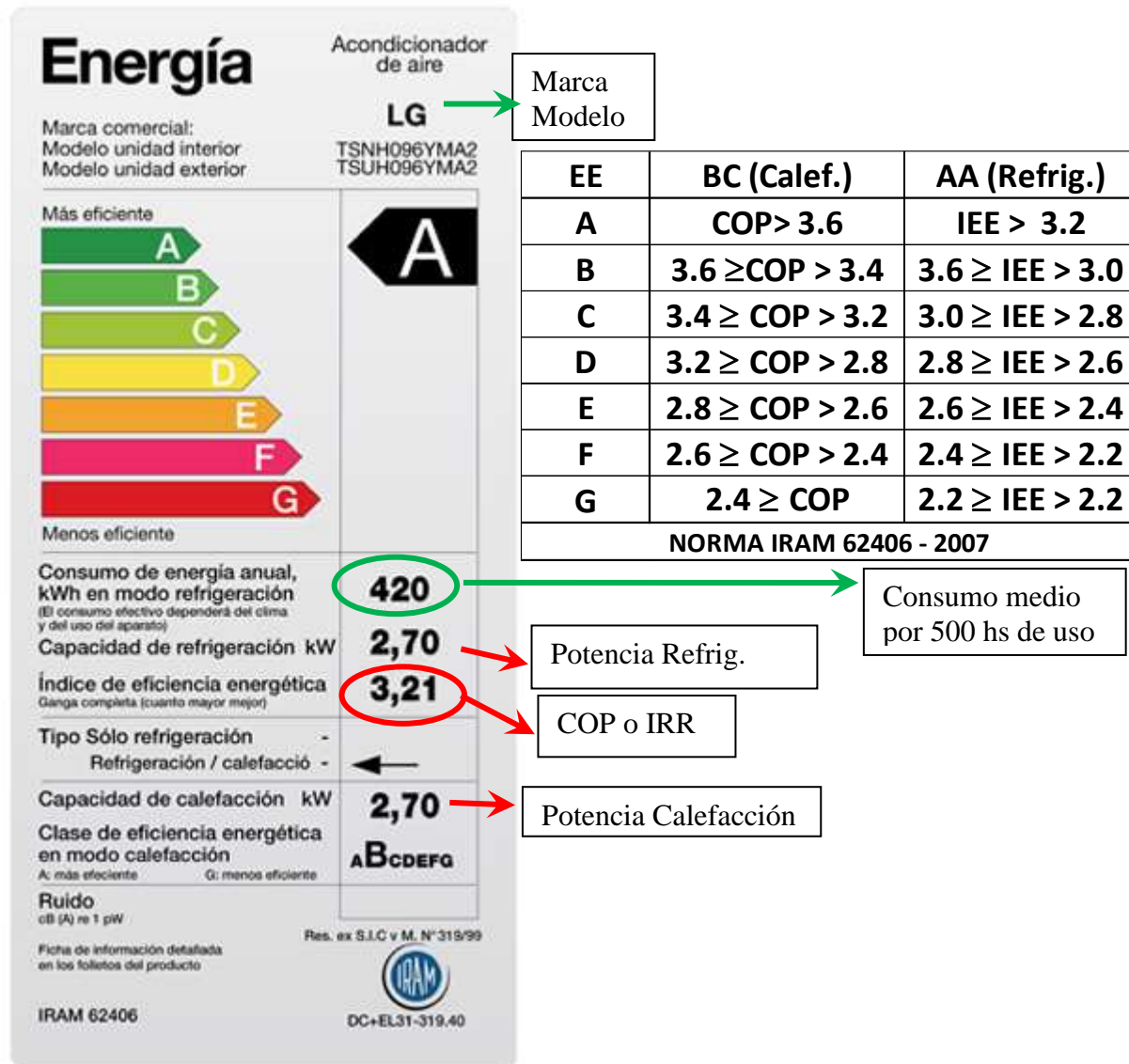


Figura xx.20. Etiquetas de Eficiencia Energética de equipos de Aire Acondicionados, donde se indican los COP e IRR de los equipos además de varia información muy útil para que el usuario pueda hacer una mejor selección de los productos que adquiere. Los valores de COP e IRR se eligen para los valores de temperaturas prevalentes en cada región para las que se elaboran las etiquetas. En el caso de Argentina, la norma de equipos de AA viene establecida por la Norma IRAM 62047 del 2007. Actualmente hay una nueva versión de dicha norma en elaboración.

Actualmente se pueden encontrar en el mercado internacional BC con COP de aproximadamente 5. (https://www.topten.eu/private/products/air_conditioners) Sin embargo, por lo que dijimos antes debemos ser cuidadosos cuando consideramos la eficiencia de una BC o un AA, su eficiencia puede ser muy diferente si la vamos a usar en Buenos Aires de la que ese mismo equipo puede tener en Bariloche o en Santiago del Estero. Lo mismo para con una heladera. [5] Dada la

gran eficiencia de las BC actualmente también se usan en termotanques, en lugar de resistencias eléctricas, con ahorros de energía del 70% al 75%. [6]

Tecnología *inverter*

Los equipos de acondicionadores de aire (AA) con compresor de velocidad variable, accionado por un inversor (comúnmente referidos como AA con *inverter*), se han popularizado por todo el mundo en los últimos años. Fundamentalmente debido a su mayor eficiencia energética en comparación con los modelos tradicionales con compresor de velocidad constante.

Mientras que los AA convencionales funcionan mediante ciclos de encendido y apagado para regular la temperatura, los AA con *inverter* ajustan la velocidad del compresor según las necesidades de enfriamiento, lo que garantiza un control de temperatura más preciso y una refrigeración constante. Esto se traduce en ahorros significativos de energía, estimados entre un 35 % y un 50 % en comparación con los AA normales, dependiendo de varios factores como el tamaño de la habitación y los patrones de uso. [7], [8] Aunque algunos AA con *inverter* pueden tener valores de Coeficiente de Performance (COP) mejores que los convencionales, la mejora en la eficiencia de los AA con *inverter* radica principalmente en una mejor gestión del uso de los motores y compresores. En resumen, los AA con *inverter* ofrecen a los consumidores la oportunidad de ahorrar energía y reducir sus facturas de electricidad sin comprometer el confort térmico.

Por lo tanto, para ahorrar energía y mantener sus facturas bajo control, un AA con *inverter*, puede ser una muy buena opción.

Por más detalles sobre Máquinas frigoríficas y Bombas de calor, Ver Ref. [9] (<http://www.petrotecnica.com.ar/febrero14.htm>) y Heat Pump Systems – DOE –EE.UU. (<https://www.energy.gov/energysaver/heat-and-cool/heat-pump-systems>) y también: <https://www.youtube.com/watch?v=QykwWs3L1W8&t=388s>, <https://www.youtube.com/watch?v=moQapzjjmQM>.

Humedad relativa y absoluta

El contenido de la humedad en la atmosfera se mide por la cantidad de vapor de agua presente en la atmosfera. Más específicamente, la presión parcial del vapor de agua en la atmosfera: $P_{vapor_agua}^{(parc)}$ determina lo que podríamos llamar la humedad absoluta de la atmosfera. La humedad relativa (*RH*) [10] [11] es la relación entre la presión parcial de vapor de agua ($P_{vapor_agua}^{(parc)}$) y la presión de vapor de equilibrio del agua o presión de vapor saturada a esa temperatura, dada por la Ec.(xx.84).

Es decir:

$$HR = \frac{P_{vapor_agua}^{(parc)}}{P_{vapor_agua}^{(Saturada)}} = \frac{P_{H_2O}^{(parc)}(T)}{P_{H_2O}^{(sat)}(T)}, \quad (xx.74)$$

donde la $P_{H_2O}^{(sat)}(T)$ a cada temperatura se puede calcular con la ecuación de Clausius-Clapeyron, ver más abajo, Ec.(xx.99)

La humedad relativa depende de la temperatura ambiente. La misma cantidad de vapor de agua produce una mayor humedad relativa en el aire frío que en el aire caliente.

El **punto de rocío** es la temperatura a la que se debe enfriar el aire para el vapor contenido en ella alcance su punto de saturación, o sea el valor dado por la Ec.(xx.99). Si se enfría más, el vapor de agua en el aire se condensará para formar agua líquida (rocío). Cuando el aire se enfría hasta su punto de rocío a través del contacto con una superficie más fría que el aire, el agua se condensará en la superficie. Esto es lo que ocurre frecuentemente cuando ponemos una botella fría que sacamos de un refrigerador sobre la mesa. Al cabo de unos minutos observamos que pequeñas gotas se forman sobre la superficie fría. Este fenómeno también ocurre a la mañana, justo antes de la salida del sol, que es cuando la temperatura ambiente alcanza su valor mínimo. Si la humedad relativa es suficientemente alta, el agua se condensa en la superficie fría de las hojas de las plantas, produciendo en conocido rocío. Cuando la temperatura ambiente está por debajo del punto de congelación del agua, es decir debajo de 0°C, el rocío se produce en forma de escarcha. La medición del punto de rocío, T_{rocio} , permite medir la humedad relativa. En este caso, una superficie cuya temperatura puede enriarse artificialmente y medirse su temperatura, se enfría hasta que se observa las primeras pequeñas gotas sobre su superficie. Esta temperatura, es la T_{rocio} , luego:

$$HR = \frac{P_{vapor_agua}^{(parc)}}{P_{vapor_agua}^{(Saturada)}} = \frac{P_{H_2O}^{(sat)}(T_{rocio})}{P_{H_2O}^{(sat)}(T)}, \quad (xx.75)$$

donde la $P_{H_2O}^{(sat)}(T)$ a cada temperatura se puede calcular con la Ec.(xx.84).

Junto con la temperatura del aire, la humedad relativa juega un papel crucial en el confort térmico del ser humano y de los animales. Según la norma ASHRAE 55-201, el rango recomendado de humedad relativa en interiores en edificios con aire acondicionado es generalmente de 30 a 60%. (Ver: <http://www.arquitecturayenergia.cl/home/el-confort-termico/>) [12]

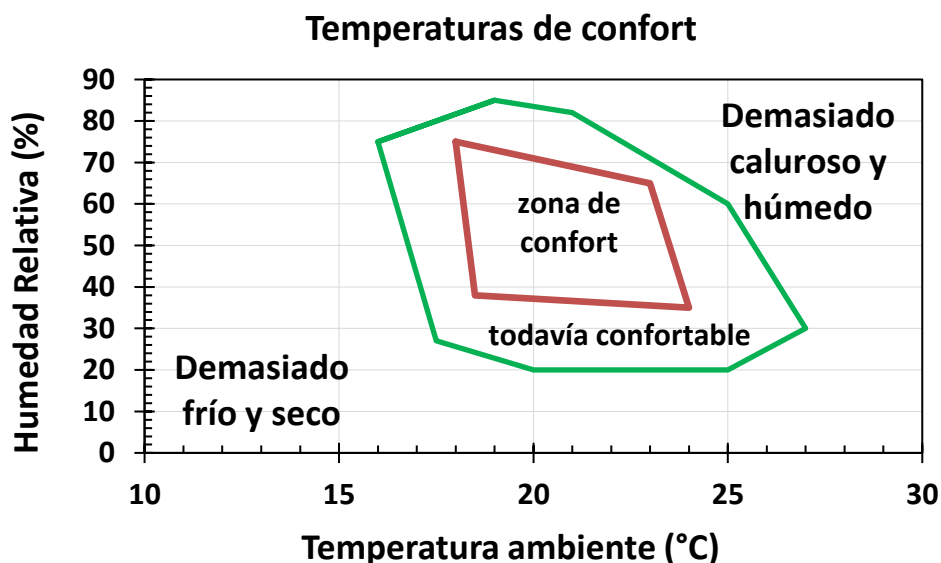


Figura xx-21. Zonas de confort térmico. El rectángulo de aristas naranjas es la zona de confort para la mayoría de las personas. Pero el polígono de bordes verde, es asimismo una zona de confort razonablemente aceptable por muchas personas.

Es decir, generalmente entre 30 a 65% de HR, la temperatura de confort está en la zona de 18°C a 25°C. En el Apéndice A se discute las características y eficiencia de algunos calefactores usados en Argentina

Apéndice A- Ejemplos de aplicación de la Termodinámica

- 1) **Física del inflador:** cuando se usa un inflador de bicicleta para presurizar un neumático, es común percibir que el extremo por donde sale el aire se calienta. ¿Cómo se puede entender este fenómeno?
- En principio uno podría suponer que dicho calor es consecuencia del roce del pistón con el cilindro del inflador. Sin embargo, esta hipótesis se puede descartar fácilmente. Si se bombea el inflador sin conectar el mismo al neumático, o sea se bombea con la válvula del mismo abierta, el trabajo realizado por el pistón (roce) es el mismo que antes. Es fácil verificar que en este caso prácticamente no hay calentamiento del inflador. Por lo tanto, es necesario buscar otra explicación para el fenómeno.
 - Otra hipótesis que podemos proponer es que el calentamiento es consecuencia del trabajo que realizamos al comprimir el aire, para que el mismo pueda finamente presurizar la rueda que inflamos. Si esto es así, con solo bloquear (cerrar) la válvula del inflador y bombear, el extremo del inflador debería calentarse. Es fácil verificar que este es realmente el caso. Dado que el proceso de bombeo es generalmente rápido, el intercambio de calor del aire en el interior del inflador y el medio circundante es despreciable, esto es $\Delta Q=0$. Según el primer principio tenemos:

$$\Delta U = -\Delta W = -P \cdot \Delta V. \quad (\text{xx.76})$$

En el proceso de compresión $\Delta V < 0$ por lo tanto $\Delta U = m_{\text{aire}} c_{\text{aire}} \Delta T > 0$, es decir $\Delta T > 0$, o sea el aire del inflador se calienta al bombear con el mismo.

- 2) **¿Por qué un gas ocupa el máximo volumen posible?** Es sabido que un gas siempre ocupa el máximo volumen posible. Si tenemos un gas ideal en la mitad de un recipiente como el de la Fig.A.1, que tiene una válvula que comunica el compartimiento con gas con la mitad vacía, al abrir la válvula el gas se expande para ocupar todo el volumen. El proceso opuesto nunca se observa. En este proceso (Fig. A1-a), dado que estamos considerando un gas ideal, $\Delta U=0$, ya que la energía interna $U=f.n.RT/2$ no depende del volumen. Como la expansión es libre (el gas se expande a una región vacía) $\Delta W=0$. Nótese que estas mismas consideraciones valen para el proceso inverso, es decir una compresión espontánea del gas. Por el primer principio $\Delta Q=0$. Vemos que estas consideraciones usando el primer principio no nos conducen a explicar por qué se expande el gas. Para calcular el cambio de entropía en la expansión libre, debemos buscar un camino reversible que nos lleve del mismo estado inicial al final.

Para ello, imaginemos que con el dispositivo ilustrado en Figura xx.22.b) llevamos el sistema, por un camino isotérmico, del volumen inicial V_i al volumen final V_f . (En este caso $V_f > V_i$). En la Figura xx.23 se ilustra el proceso isotérmico.

El cambio de entropía para este camino reversible será:

$$\Delta S_{if} = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \int_i^f \frac{PdV}{T} = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = N \cdot k_B \cdot \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (\text{xx.77})$$

que indica que: a) si $V_f > V_i$ el cambio de entropía será positivo. b) si $V_f < V_i$ el cambio de entropía será negativo. Por lo tanto, por el segundo principio, sólo la expansión espontánea ocurrirá espontáneamente. Si deseamos calcular la probabilidad de ocurrencia de que el sistema evolucione espontáneamente de un estado i a otro f , podemos usar la relación:

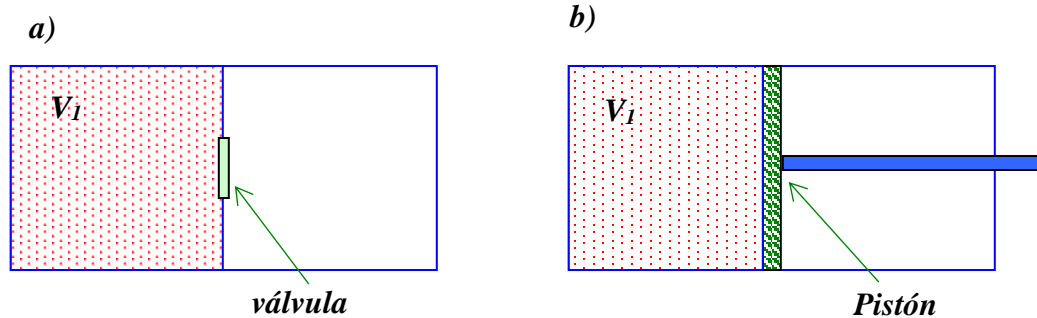


Fig. xx.22. Expansión libre de un gas ideal. a) Proceso irreversible, el gas originalmente está en la mitad izquierda, mientras que la derecha está vacía. Al abrir la válvula, el gas ocupa ambos recipientes. b) Proceso equivalente al de la izquierda, pero a través de un proceso reversible.

$$\Delta S_{if} = k_B \cdot \ln \left(\frac{Pr ob_f}{Pr ob_i} \right), \quad (\text{xx.78})$$

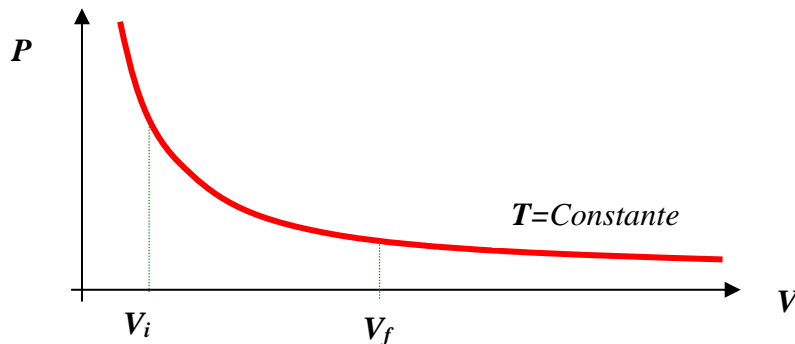


Fig. xx.23. Expansión reversible, isotérmica, de un gas ideal.

donde $Pr ob_i$ y $Pr ob_f$ denotan las probabilidades de ocurrencia espontánea del estado i y f respectivamente. Por lo tanto:

$$Pr ob_f = Pr ob_i \cdot \exp \left(\frac{\Delta S_{if}}{k_B} \right). \quad (\text{xx.79})$$

Combinado estas últimas expresiones tenemos:

$$Pr ob_f = Pr ob_i \cdot \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^N. \quad (\text{xx.80})$$

Por lo tanto, como $N \approx N_A$, si $V_f > V_i$ entonces $Prob_i \gg Prob_f$ y viceversa.

- 3) **¿Por qué el calor fluye siempre de un cuerpo caliente hacia el frío?** Para comprender este proceso, notemos que el primer principio solo requiere que la energía se conserve. Esto significa que, ignorando la disipación de calor al medio, que no es el punto central de este problema, todo el calor que sale de uno de los cuerpos se transfiere enteramente al otro. Pero esto se cumpliría también si al ceder calor el cuerpo frío al caliente, el cuerpo frío se enfriase más y caliente se calentará a su vez. Claramente esto no ocurre en la naturaleza espontáneamente.

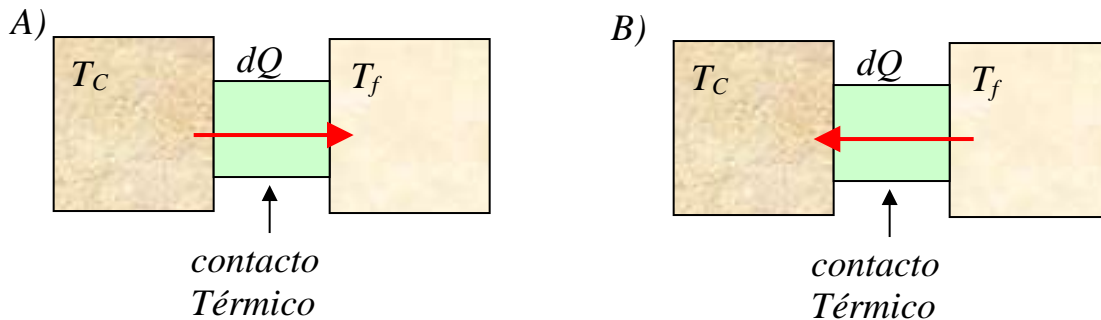


Fig. xx.24. Flujo de calor entre dos cuerpos en contacto térmico. ($T_c > T_f$). En el esquema A) el calor fluye del cuerpo caliente al frío. En el esquema B) el calor fluye del cuerpo frío al caliente.

Para calcular el cambio de entropía entre ambos cuerpos, supondremos que el contacto térmico contiene algún dispositivo que permite la transferencia del calor entre ambos cuerpos en forma reversible. Para el proceso indicado en la Fig. xx.24.A), recordando que el calor que sale del sistema es negativo y el que entra al mismo es positivo, el cambio de entropía total ($dS(A)$) será:

$$dS(A) = -\frac{dQ}{T_c} + \frac{dQ}{T_f} = dQ \cdot \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c} \right). \quad (\text{xx.81})$$

Como $T_c > T_f$ entonces $(1/T_f - 1/T_c) > 0$, por lo tanto $dS(A) > 0$. Para el proceso indicado en la Fig.xx.12.B), suponemos que el calor fluye del frío al caliente, en este caso el cambio de entropía ($dS(B)$) será:

$$dS(B) = +\frac{dQ}{T_c} - \frac{dQ}{T_f} = -dQ \cdot \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c} \right). \quad (\text{xx.82})$$

Por lo tanto $dS(B) < 0$. En conclusión, el segundo principio predice que solo el proceso indicado en la Fig.A3.A) es físicamente posible, en otras palabras, el calor siempre fluye espontáneamente del cuerpo caliente al frío, tendiendo a nivelar o igualar las temperaturas.

4. ¿Por qué no se puede construir una máquina térmica que funcione con una sola fuente de calor?

Para responder esta pregunta, imaginemos que tal cosa fuese posible, entonces tendríamos de un arreglo similar al mostrado en la figura xx.14, Como todo el calor que sale de la fuente Q_c se

transforma en trabajo, según nuestra convención de signo, el calor que sale de la fuente es negativo, por lo tanto, el cambio total de entropía del sistema será:

$$\Delta S = \frac{-Q_c}{T_c} = -\frac{W}{T_c} < 0, \quad (\text{xx.83})$$

por lo tanto, de ser posible esta máquina, violaría el segundo principio de la termodinámica.

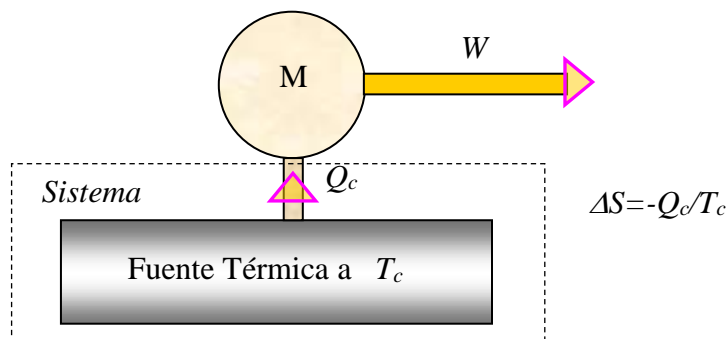


Fig. xx.25. Máquina térmica operando con una sola fuente térmica.

5. ¿Por qué se necesitan al menos dos fuentes de calor para hacer funcionar una máquina térmica?

Para este caso tenemos que el cambio de entropía será igual a la suma de los cambios de entropías en cada una de las fuentes térmicas, o sea:

$$\Delta S = \frac{Q_f}{T_f} - \frac{Q_c}{T_c} \quad (\text{xx.84})$$

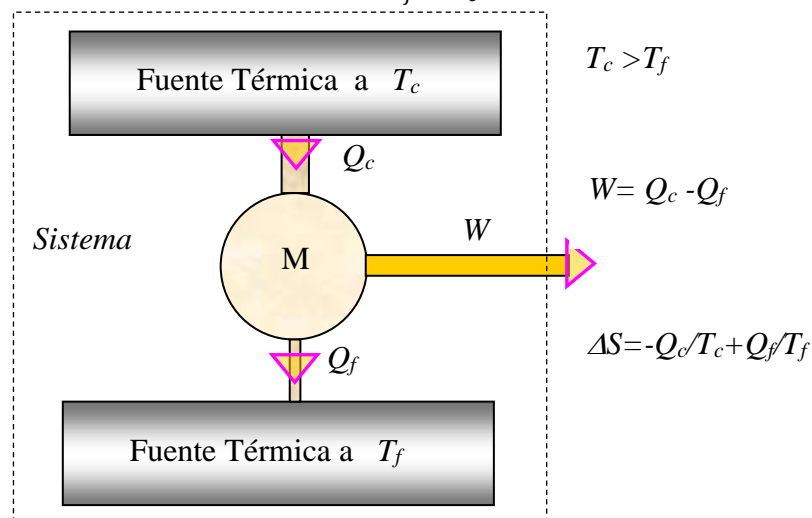


Fig. xx.26. Máquina térmica operando con dos fuentes térmicas.

Por lo tanto, si la máquina es reversible, tendremos que como vimos antes, Ec. (xx.51), $\Delta S=0$. Si la máquina no es reversible, por el segundo teorema de Carnot, su eficiencia será menor que la máquina de Carnot, Ec. (xx.65), cuyos parámetros lo denotamos con el superíndice 0. O sea:

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{Q_f^0}{Q_c^0} < \eta = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} \text{ por lo tanto } \frac{Q_f^0}{Q_c^0} > \frac{Q_f}{Q_c}$$

o bien

$$\frac{Q_f^0}{Q_c^0} k = \frac{Q_f}{Q_c} \text{ con } 0 < k < 1 \quad (\text{xx.85})$$

por lo tanto:

$$\Delta S = \frac{Q_f}{T_f} - \frac{Q_c}{T_c} = \frac{Q_f}{T_f} \left(1 - \frac{T_f Q_c}{Q_f T_c} \right) = \frac{Q_f}{T_f} \left(1 - \frac{T_f}{T_c} k \frac{Q_c^0}{Q_f^0} \right) \quad (\text{xx.86})$$

Como para la máquina de Carnot, tenemos que $\frac{Q_f^0}{T_f} = \frac{Q_c^0}{T_c}$, tenemos que:

$$\Delta S = \frac{Q_f}{T_f} (1 - k) > 0. \quad (\text{xx.87})$$

Claramente esta condición se cumplirá siempre y cuando $Q_f > 0$ (o sea existe una segunda fuente fría) y $k < 1$. En otras palabras, para una máquina térmica reversible o no, es crucial que exista una segunda fuente térmica fría donde arrojar parte de la energía que tomamos de la caliente. No violamos la segunda ley a cambio que no tengamos 100% de eficiencia y desperdiciemos parte de la energía que tomamos de la fuente caliente. Como dicen los americanos “*there is no free lunch.*”

Temas Opcionales ❖ ❖

❖ ❖ Potenciales Termodinámicos - Entalpía y Energía libre (*optativo*)

Según sea las características del proceso en estudio a veces es útil trabajar con las siguientes funciones termodinámicas, también llamadas potenciales termodinámicos: [1], [3]

➤ **Energía** $U(S, V, N)$ con las siguientes propiedades:

$$T = \left(\frac{\partial U(S, V, N)}{\partial S} \right)_V \quad \text{y} \quad P = - \left(\frac{\partial U(S, V, N)}{\partial V} \right)_S \quad (\text{xx.88})$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad (\text{xx.89})$$

Esta última expresión es un ejemplo de relaciones de Maxwell que resulta de la igualdad de las segundas derivadas cruzadas, o sea: $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right)$.

Si el sistema está formado por varios componentes, cuyos números de moléculas por unidad de volumen son N_i , con i denotando la especie i , los potenciales químicos asociados a cada componente se definen como:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V} \quad (\text{xx.90})$$

♣ **Entalpía** $H(S,P,N)$ definida como:

$$H(S,P,N) = E(S,V,N) - P \cdot V \quad (\text{xx.91})$$

$$T = \left(\frac{\partial H(S,P,N)}{\partial S} \right)_P \quad y \quad V = - \left(\frac{\partial H(S,P,N)}{\partial P} \right)_T \quad (\text{xx.92})$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = - \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad (\text{xx.93})$$

esta función termodinámica es particularmente útil cuando se trabaja a presión constante, ya que el término $P \cdot V$ representa la energía necesaria para crear el volumen que ocupan los cuerpos del sistema.

➤ **Energía Libre de Helmholtz**, $F(T,V,N)$ definida como:

$$F(T,V,N) = E(S,V,N) - T \cdot S \quad (\text{xx.94})$$

$$S = - \left(\frac{\partial F(T,V,N)}{\partial T} \right)_V \quad y \quad P = - \left(\frac{\partial F(T,V,N)}{\partial V} \right)_T \quad (\text{xx.95})$$

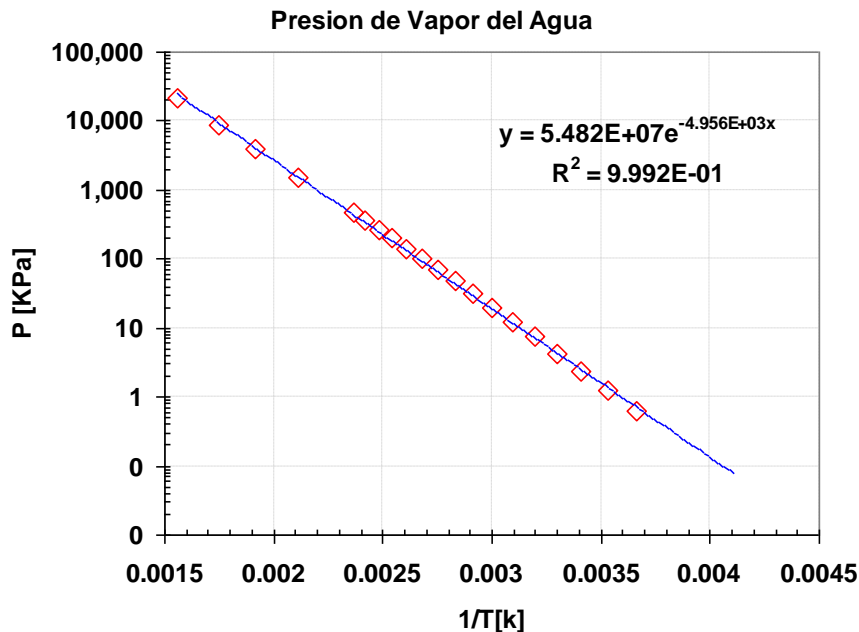


Figura xx.27. Presión de vapor del agua en KPa como función de $1/T$ [K], para temperaturas comprendidas entre 0°C y 370°C . La dependencia mostrada claramente indica que la dependencia de la Presión de vapor sigue la tendencia predicha por la ecuación de Clausius-Clapeyron, Ec.(67).

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (\text{xx.96})$$

Cuando se aplica esta última expresión a una transición de fases como la curva líquido-vapor, ver Figura xx.2, teniendo en cuenta que el cambio de entropía de un mol de líquido que pasa a vapor a la temperatura de ebullición T_e es $\Delta S = -L_v/T_e$, se nos conduce a la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{L_v}{T_e \cdot \Delta V} \quad (\text{xx.97})$$

donde L_v es el calor latente molar de la transición (evaporación) y ΔV la variación de volumen molar entre las dos fases (líquida a vapor). Esta expresión es útil para evaluar como varía la temperatura de ebullición o fusión al variar la presión. Por ejemplo, si suponemos que $\Delta V = V_{\text{vapor}} - V_{\text{liq}} \approx V_{\text{vapor}} = RT/P$, la ecuación (65) se transforma en:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{L_v \cdot P}{R \cdot T^2}, \quad (\text{xx.98})$$

la cual puede ser integrada para dar una expresión analítica de la dependencia de la presión de vapor (o presión de vapor saturada) con la temperatura.

$$P_{H_2O}^{(sat)} = P_{\text{vapor}}(T) = P_0 \times \text{Exp} \left\{ \frac{L_v}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \quad (\text{xx.99})$$

Donde P_0 es la presión de vapor a la temperatura $T=T_0$.

➤ **Energía libre de Gibbs, $G(T,P,N)$** definida como:

$$G(T, P, N) = H(S, P, N) - T \cdot S = E(S, V, N) - P \cdot V - T \cdot S \quad (\text{xx.100})$$

A veces son útiles las siguientes relaciones:

$$S = -\left(\frac{\partial G(T,P,N)}{\partial T}\right)_P \quad \text{y} \quad V = \left(\frac{\partial G(T,P,N)}{\partial P}\right)_T \quad (\text{xx.101})$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (\text{xx.102})$$

Las relaciones (43), (47), (50), (51) y (56) son sólo algunos ejemplos de relaciones muy general es que se conocen como relaciones de Maxwell y ligan las segundas derivadas de las funciones termodinámicas fundamentales, respecto de sus variables características.^{3,7}

Temas Opcionales ❖ ❖

♣ ♣ **Efecto Joule Thomson:** Una propiedad importante de muchos gases reales y vapores es la de enfriarse cuando sufren una descompresión. Esta propiedad se explota para construir máquinas frigoríficas y refrigeradores domésticos y comerciales. Dado que estos procesos de descompresión se realizan en procesos isoentálpicos ($dH=0$), se defina el coeficiente de Joule Thomson¹³ μ_{JT} como:

$$\mu_{JT} = \left[\frac{\partial T}{\partial P} \right]_H = -\frac{1}{c_P} \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \quad (\text{xx.102})$$

Si $\mu_{JT} > 0$, el gas puede usarse como refrigerante. Se puede probar¹³ que

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{c_P} \cdot \left[\left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial(PV)}{\partial P} \right)_T \right] \quad (\text{xx.103})$$

Para un gas de Van der Waal, o sea un gas que obedece la ecuación de estado:

$$\left(P + n^2 \cdot \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T \quad (\text{xx.104})$$

donde a y b son dos parámetros que dependen de gas que se usa. Esta ecuación también puede escribirse en la forma de la ecuación de estado de Berthelot:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \cdot \left(1 + \frac{9}{128} \cdot \frac{P \cdot T_c}{P_c \cdot T} \cdot \left(1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2} \right) \right) = n \cdot z \cdot R \cdot T \quad (\text{xx.105})$$

donde¹³:

$$a = \frac{16}{3} P_c \cdot V_c^2 \cdot T_c \quad b = \frac{1}{4} V_c \quad R = \frac{32}{3} \cdot \frac{V_c P_c}{T_c} \quad (\text{xx.106})$$

Los parámetros T_c , V_c y P_c se conocen como temperatura, volumen (molar) y presión crítica, el coeficiente z se conoce usualmente con el nombre de *coeficiente de compresibilidad*. El coeficiente de Joule-Thomson se relaciona con los coeficientes a y b por la relación:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_P} \cdot \left(\frac{2a}{RT} - b - \frac{3 \cdot a \cdot b}{R^2} \cdot \frac{P}{T^2} \right) \approx \frac{1}{c_P} \cdot \left(\frac{2a}{RT} - b \right) = \frac{3}{8} \cdot \frac{R}{c_P} \cdot \frac{T_c}{T} \cdot \left(\frac{T_c}{T} - \frac{1}{4} \right) \quad (\text{xx.107})$$

De este modo, es posible usar la ecuación de estado de Van der Waal para estimar el coeficiente de Joule-Thomson, como los parámetros a y b son positivos, se ve que es de esperarse que existirá una temperatura $T_{inv} (\approx 4 \cdot T_c)$, tal que para $T < T_{inv}$, $\mu_{JT} > 0$, y el gas puede enfriarse por efecto Joule-Thomson por debajo de esta temperatura. Está claro asimismo que una gas ideal ($a=b=0$) no se puede usar como refrigerante ($\mu_{JT}(\text{gas ideal})=0$).

♣ ♣ Interpretación estadística de la entropía - Teoría de la Información. (opcional)

La entropía y la segunda ley de la termodinámica también pueden interpretarse microscópicamente (al nivel atómico o molecular) en términos estadísticos. Estrictamente esta interpretación no es un campo propio de la termodinámica clásica, que puede ser enunciada y usada en forma totalmente independiente de toda interpretación microscópica, sino de la *mecánica estadística*. [13], [14] Para establecer esta conexión es útil introducir el concepto de *incerteza*. [15] $S(A)$, asociado a un experimento o proceso aleatorio A , que podría ser por ejemplo arrojar un dado o el resultado de una lotería. Es claro que antes de que efectivamente realicemos el experimento y conozcamos el resultado tendremos incerteza respecto de cuál será el resultado. Lo que deseamos hacer es cuantificar esta incerteza a través de una función que denotaremos con S . Para el caso

Energía y Medio Ambiente - UNSAM 2024 - S. Gil 54

particular en que el experimento aleatorio A tenga n resultados posible y equiprobables, es natural exigir que:

- la función $S(A)$ sea una función monótona creciente de n .

Es decir, a mayor número de resultados posibles mayor será nuestra incerteza, esto lo sabemos intuitivamente cuando participamos de un sorteo que tiene n números, a medida que n aumenta más incierto es el resultado. Por el contrario si $n=1$ existe certeza en el resultado.

Otro requisito que exigimos a la función incerteza es que si tenemos dos experimentos aleatorio-independientes A y B , (tiro de una moneda y un dado por ejemplo),

- la incerteza asociada al proceso combinado, debe ser la suma de las incertezas individuales, esto es:

Si la incerteza de A es $S(A)$ y la de B es $S(B)$, siendo A y B independientes, entonces:

$$S(A \cdot B) = S(A) + S(B) \quad (\text{xx.108})$$

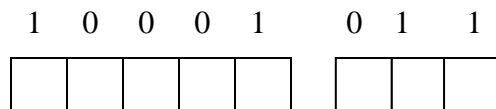


Figura 28. Número binario de n dígitos

Una función que satisface estos dos requisitos, para procesos equiprobables es:

$$S = k \cdot \ln n \quad (\text{xx.109})$$

Siendo n el número de resultados posibles (equiprobables), k es una constante cuyo valor depende del sistema de unidades adoptado para medir S . Si deseamos medir S en las unidades termodinámicas usuales ($[S]=J/k$), la constante $k=k_B= 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/k}$, por otro lado, si elegimos $k=1/\ln(2)$, las unidades de $[S]=\text{bit}$. De este modo, si tenemos un número binario de m cifras como se ilustra en la Fig9, como cada número binario tiene solo dos valores posibles (0 y 1), el número total de mensajes que se pueden enviar con m dígitos es $N=2^m$. Por lo tanto la incerteza o entropía asociada al número binario de m dígitos será: $S=k \ln(2^m)=m \text{ bits}$. A modo de comparación, imaginemos que tenemos un mol de un cierto sólido, cuyos átomos tiene un momento magnético (spin) que puede estar en dos estados relativo a un campo magnético externo (up=1 o down=0). Un sistema como este a veces se conoce como un gas de spines. La incerteza o entropía de un sistema así será: $S=N_A \ln 2 = N_A \text{ bits} = 5.47 \text{ J/k} \approx 7.5 \times 10^{13} \text{ GBytes}$, donde ($N_A =$ Número de Avogadro y 1 Byte=8 bits). Por lo tanto, la información que un mol de un gas de spines tiene, ¡equivale a unos 1012 discos rígidos de 75 GB! Si calculamos la entropía termodinámica, Ec.(109), necesaria para calentar un mol de un sólido, digamos aluminio, desde $T_i=300\text{k}$ a $T_f=1.25 \cdot T_i= 375 \text{ k}$, ésta será aproximadamente $\Delta S=3 N_A k_b \ln(T_f/T_i)=3 \cdot N_A \cdot \ln(1.25) \approx 5.5 \text{ J/k} \approx 7.5 \times 10^{13} \text{ GB}$. Estos números así obtenidos, información un mol de spines y la entropía para calentar un mol de gas de $T=25^\circ\text{C}$ a unos 100°C , son del mismo orden. Esto muestra que las entropías puestas en juego en sistemas termodinámicos usuales involucran campo e entropías mucho mayores que los cambios de entropía en sistemas informáticos actuales.

Vemos asimismo que la función S es claramente una función monótona creciente con n . Para un proceso combinado $A.B$ en que A tiene n resultados posible y B tiene m resultados, todos equiprobables; es claro que si los procesos son independientes, los resultados del proceso combinado tendrá $n \times m$ resultados posibles. Por lo tanto: $S_{AB}=k \cdot \ln(n \times m) = k \cdot \ln(n) + k \cdot \ln(m) = S_A + S_B$. Para el caso en que los resultados no sean equiprobables, es decir para el caso en que los distintos resultados tengan probabilidad p_i con $\sum_{i=1}^N p_i = 1$, la Ec.(109) se generaliza en:

$$S = -k \cdot \sum_{i=1}^N (p_i \cdot \ln p_i), \quad (\text{xx.110})$$

que cumple con la condición de ser aditiva para procesos independientes y además, para el caso equiprobable en que $p_i=1/n$ se reduce a (xx.88). En términos de la incerteza, que también se designa con el nombre de *entropía*, es posible definir el contenido de información de un mensaje de la siguiente manera. Imaginemos que estamos en una carrera de caballos, de la que nada sabemos al respecto, en estas circunstancias, lo más razonable es que todos los resultados posibles nos parezcan igualmente probables, nuestra incerteza acerca del resultado será $S= k \cdot \ln(n)$, con n = número de caballos que corren. Si alguien nos pasa un “dato” es decir nos da una información relevante, por ejemplo, nos asegura fehacientemente que solo tres ($n=3$) de los caballos que corren son potenciales ganadores, esto claramente nos remueve incerteza respecto del resultado y podremos definir como el *contenido informático I o Información* del mensaje como la cantidad de incerteza que el mismo nos remueve, esto es:

$$I(\text{mensaje}) = \text{Información} = S_{\text{despues}} - S_{\text{antes}}. \quad (\text{xx.111})$$

Esta definición de información de un mensaje fue introducida inicialmente por C.E. Shannon en la década de 1940^{14,16}. Claramente, si la información del mensaje fue irrelevante, por ejemplo, alguien no dijo que ningún caballo es negro, esto no nos modifica nuestra incerteza y la información del mensaje es nula. Por el contrario, si alguien nos pasa el “dato” de cual caballo saldrá primero, nuestra incerteza a cerca del resultado desaparece $S_{\text{despues}}=0$ y el mensaje tiene el máximo de información relevante para este ejemplo, carrera de caballo.

Este ejemplo ilustra la conexión entre *información e incerteza o entropía* de un resultado aleatorio. Imaginemos un mazo de naipes españoles de $N=48$ cartas, si definimos como configuración microscópica de dicho mazo, aquella que determina que carta está en cada posición de mazo; es decir una *configuración microscópica* estaría definida por ejemplo por: 1^{ra} carta: 2 de espada, 2^{da} carta: 7 de copa, 3^{ra} carta: 5 de oro, etc. Por otro lado, definiremos como *configuración macroscópica*, aquella que hace referencia a propiedades generales, por ejemplo, el arreglo oro, copa, basto, espada, significa que en primer lugar están las cartas de oro (en cualquier orden) luego las de copa, basto y espada. Definiremos la entropía o incerteza de una dada configuración macroscópica, a la incerteza asociadas con todas las configuraciones microscópicas compatibles con la configuración macroscópica. Vemos que una configuración “ordenada” sería por ejemplo que las cartas estén en el orden: oros conforme a su numeración (1 de oro, 2 de oro, etc.) luego espadas, copas y bastos todos conforme a su numeración. Este arreglo tiene solo una forma microscópica de presentarse ($n=1$) y $S=0$. En este caso, decimos que este arreglo es *ordenado*, pues tenemos mucha información respecto a su estado microscópico (máxima información posible). Por otro lado la configuración desordenada tiene $n= 48!$ formas de presentarse y $S=k \cdot \ln 48! = k \times 140.67$. Una

configuración macroscópica semi-ordenada agrupada en grupos de oros, copas, bastos y espada en cualquier orden tendría una entropía $S = k \cdot \ln(4! \times 12!) = k \times 23.16$. Si mezclamos las cartas claramente obtendremos un estado desordenado, pues es el más probable ($n=48! = 1.24 \times 10^{61}$) y es el que tiene más entropía. Por lo tanto, es razonable esperar que, al mezclar las cartas, o sea al dejar que el sistema evolucione espontáneamente, el estado final será el más probable, que siempre será el más desordenado o sea del que tenemos menos información sobre su configuración microscópica. La probabilidad de que al mezclar las cartas logremos la ordenada, arriba mencionada sería $P \approx 1/48! = 8.05 \times 10^{-62}$.

Estas características se aplican a todos los sistemas, incluidos los sistemas físicos. Es decir los estados más probables son aquellos que tienen mayor entropía y por lo tanto sobre los que menos información tenemos de su estructura microscópica. Por el contrario, los estados ordenados, o sea, aquellos de los que conocemos mucho de su estructura microscópica, son los que tienen menor entropía. Así una sustancia en estado gaseoso tiene más entropía que un líquido y éste tiene más entropía de que un sólido, donde sus átomos están en una red sola puede vibrar. Si la tendencia al mayor desorden fuese la única condición impuesta por la naturaleza todo debería ser gaseoso. Pero sabemos que también los sistemas tienden a ocupar estados de menos energía, por eso cae de una cima una canica, y como los sólidos tienen menor energía que los líquidos y los gaseosos. La competencia de estas dos tendencias fundamentales de la naturaleza posibilita la existencia de sólidos, líquidos y gas.

Existe una aproximación muy útil, que haciendo uso de estas ideas permite calcular distribución de probabilidades de distribuciones de las que tenemos solo alguna información sobre la misma, que se llama el formalismo de Jaynes. [13], [14] El mismo sostiene que la distribución más adecuada (menos prejuiciosa o sesgada) para describir una dada distribución de probabilidad es aquella que maximiza la entropía (59) compatible con la información conocida. Este proceso de maximización puede hacerse por ejemplo usando la técnica de maximización de los multiplicadores de Lagrange.

Ejemplo 1: Si de una distribución solo conocemos que tiene N resultados posibles, ¿cuál es la distribución menos sesgada que podemos dar? Según el formalismo de Jaynes [15] sea aquella que maximice:

$$L = -k \cdot \sum_{i=1}^N (p_i \cdot \ln p_i) - \alpha \cdot \sum_{i=1}^N p_i \quad (\text{xx.112})$$

donde α es un multiplicador de Lagrange, que tiene en cuenta la condición (información) $\sum_{i=1}^N p_i = 1$. El resultado de encontrar el máximo es en este caso: $p_i = 1/N$.

Ejemplo 2: Si de una distribución conocemos el valor medio de una magnitud E , es decir sabemos que:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^N E_i \cdot p_i \quad \text{y} \quad \sum_{i=1}^N p_i = 1 \quad (\text{xx.113})$$

Entonces la función a maximizar será:

$$L = -k \cdot \sum_{i=1}^N (p_i \cdot \ln p_i) - \alpha \cdot \sum_{i=1}^N p_i - \beta \cdot \sum_{i=1}^N E_i \cdot p_i \quad (\text{xx.114})$$

Resolviendo este problema de máximos con dos multiplicadores de Lagrange: α y β , obtenemos: [15],

$$p_i = \frac{1}{Z} \cdot \exp(-\beta \cdot E_i) \quad \text{con} \quad Z = \sum_{i=1}^N \exp(-\beta \cdot E_i). \quad (\text{xx.115})$$

Donde β se elige de modo de satisfacer la condición:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^N E_i \cdot p_i = \frac{1}{Z} \cdot \sum_{i=1}^N E_i \cdot \exp(-\beta \cdot E_i). \quad (\text{xx.116})$$

La distribución de probabilidad (64) es muy común en muchos problemas la física y se llama distribución de Boltzmann, la misma permite calcular la probabilidad de ocupación de niveles discretos de energía E_i , a una dada temperatura (equivalente a la energía media de las particular del sistema). La función Z se conoce como función de partición^{7,16}. El parámetro β depende de la temperatura (energía media de las moléculas) a través de la relación $\beta=1/k_B \cdot T$. El formalismo de Jaynes y esta última distribución son los puntos de partida para el estudio de la termodinámica estadística o mecánica estadística.

Ejemplo 3: Si de una distribución conocemos el valor medio de una magnitud E y su desviación estándar σ_E , es decir sabemos que:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^N E_i \cdot p_i, \quad \sigma_E^2 = \sum_{i=1}^N (E_i - \langle E \rangle)^2 \cdot p_i \quad \text{y} \quad \sum_{i=1}^N p_i = 1 \quad (\text{xx.117})$$

la solución de maximizar la entropía sujeta a estas tres condiciones da:

$$p_i = \frac{1}{\xi} \cdot \exp(-\beta \cdot E_i - \gamma \cdot E_i^2) \quad \text{con} \quad \xi = \sum_{i=1}^N \exp(-\beta \cdot E_i - \gamma \cdot E_i^2) \quad (\text{xx.118})$$

para el caso continuo, en que $E_i \rightarrow x$, con x real y variando entre $(-\infty, \infty)$, (67) nos conduce a:

$$p(x) = \frac{1}{Z} \cdot \exp(-\beta \cdot x - \gamma \cdot x^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \cdot \sigma}} \cdot e^{-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{xx.119})$$

Que es la distribución normal de media $m=\langle E \rangle$ y desviación estándar $\sigma=\sigma_E$. Vemos así que la distribución normal, es la distribución menos segada o prejuiciosa, si solo conocemos el valor medio y desviación estándar de la distribución. Esto justifica su empleo en el caso de la distribución de las componentes velocidades moleculares párale caso de un gas, que se usó para obtener (17). Asimismo, esto justifica el usar la distribución normal, cuando de una distribución de probabilidades solo conocemos el valor medio y la desviación estándar, como ocurre en muchos problemas, por ejemplo, el problema de medición. Finalmente, la teoría de la información también permitió exorcizar de cuerpo de la termodinámica a los demonios de Maxwell. Los demonios de Maxwell [16], [17], [18] son aquellos seres que dejando pasar de un recipiente a otro solo las moléculas rápidas, conducen a una violación del segundo principio de la termodinámica,

♣ Entropía y microestados

Consideremos tener cuatro bolas, caracterizadas cada una con una letra **A,B,C** y **D**, y dos cajas. La pregunta que queremos responder es de cuantas formas diferentes se pueden redistribuir

Microestados			Macroestado		W
Bolas en la caja Derecha	Bolas en la caja Izquierda	Nro. de Microestados	Nro. Bolas en caja Derecha	Nro. Bolas en caja Derecha	Nro. de estados microscópicos compatibles con el macroscópico
ABCD	Ninguna	1	4	0	1
ABC	D	1	3	1	4
ABD	C	1			
ACD	B	1			
BCD	A	1			
AB	CD	1	2	2	6
AC	BD	1			
AD	AC	1			
BC	AB	1			
BD	AC	1			
CD	AB	1			
A	BCD	1	1	3	4
B	ACD	1			
C	ABD	1			
D	ABC	1			
Ninguna	ABCD	1	0	4	1

Tabla xx.1- Descripción macroscópica y microscópica de cómo se distribuyen cuatro bolas (A,B.C y D) en dos cajas.⁹

Según vimos, de acuerdo con la expresión (58), la entropía del sistema se puede escribir como:

$$S = k \cdot \ln(W(n_D, N_B)) \approx k \cdot \ln\left(\frac{N_T^{N_T}}{n^n \cdot (N_T - n)^{N_T - n}}\right), \quad (\text{xx.123})$$

tendrá un máximo para W máximo. Por lo tanto, el estado más probable, es desde luego aquel que tiene entropía mayor. De este modo, la aseveración “el sistema evoluciona al estado microscópico más probable” es equivalente a decir “el sistema evoluciona al estado de mayor entropía”.

♣ **Evaporación:** El proceso de evaporación de un líquido, por ejemplo, agua, es en general un problema complejo, que depende de muchos factores, entre ellos: la temperatura T del líquido que determina la presión de vapor P_{sat} , al área A expuesta a la atmósfera, la presión parcial del líquido en la atmósfera P_p , las condiciones de viento sobre la superficie del líquido, etc. En equilibrio, la cantidad de moléculas que escapan del líquido es igual a las que entran en él. Las moléculas que entran al líquido son aquellas que impactan contra la superficie del mismo. Si suponemos que, de todas las moléculas en el vapor, $1/6$ de las mismas chocan contra la superficie, el número de moléculas que entran en el líquido será:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{in} = \frac{1}{6} \cdot A \cdot \rho_{vapor} \cdot \bar{v}_{vapor} = \frac{1}{6} \cdot A \cdot \frac{P_p \cdot M}{R \cdot T} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} \quad (\text{xx.124})$$

La tasa de evaporación será la diferencia de la razón de las moléculas que escapan menos las que ingresan, suponiendo ausencia de vientos sobre la superficie, tenemos:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dm}{dt}\right)_{Net} &= \left(\frac{dm}{dt}\right)_{iout} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{in} = \frac{A}{6} \cdot (\rho_{vapor} \cdot \bar{v}_{vapor} - \rho_{parcial} \cdot \bar{v}_{vapor}) = \\ &= \frac{2A}{3} \cdot (P_{vapor} - P_p) \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi \cdot M \cdot R \cdot T}} \end{aligned} \quad (\text{xx.125})$$

Para calcular la fracción de moléculas que tienen una velocidad mayor que un determinado valor v_{esc} , Usando la distribución (xx.32) tenemos:

$$P(v > v_0) = \int_{v_0}^{\infty} \frac{dN}{dv} \cdot dv = t_0^2 \cdot \frac{Exp(-t_0^2)}{\sqrt{\pi}} + Ferc(t_0) \quad \text{con} \quad t_0 = \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \frac{v_0}{v_{RMS}}, \quad (\text{xx.126})$$

donde $Ferc(t)$ es la función de error complementaria. Si $v_{esc} \ll v_{RMS}$:

$$P(v > v_0) \approx \frac{e^{-t_0^2}}{6\sqrt{\pi}} \cdot \left[t_0^2 + \frac{1}{t_0} - \frac{1}{2t_0^3} + \dots \right], \quad \text{si} \quad t_0 \ll 1 \quad (\text{xx.127})$$

Para el caso de la evaporación, se podría suponer que la energía cinética mínima necesaria de las moléculas es: $1/2 M \cdot v_0^2 \approx M \cdot L_{ev}$, donde M es la masa molecular y L_{ev} el calor latente de evaporación por unidad de masa, de donde es posible estimar v_0 . Similarmente, si se desea calcular la velocidad de escape de las moléculas de aires de la atmósfera terrestre, en este caso el valor de la velocidad v_0 sería la velocidad de escape $v_0 \approx v_{esc} = \sqrt{2GM_T/R_T} = \sqrt{2 \cdot g \cdot R_T}$, donde M_T y R_T representan la masa y radio de la Tierra. G y g representan el valor de la constante universal de la gravedad y el valor de la aceleración de la gravedad en la superficie de la Tierra respectivamente.

Trabajos citados

- [1] F. Z. M. y. F. R. Sears, Física universitaria, México: Addison Wesley Longman, 1999.
- [2] M. Zemansky, Calor y termodinámica, Bilbao: Aguilar, 1964.
- [3] C. Yunus, Termodinámica, vol. 8ª Edición, Mexico: McGraw Hill, 2014.
- [4] Wikipedia, «Joule - Thomson Effect,» 2021. [En línea]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Joule%E2%80%93Thomson_effect
- [5] C. Carri, R. E. Rebaza Niquin, A. Bermejo, J. Fiora y S. Gil, «Eficiencia Energética en la Preservación De Alimentos alimentos,» *Energías Renovables y Medio Ambiente*, , vol. 44, n° 1, p. 1, 2019.
- [6] L. Juanico y I. Bove, «EFFICIENT HEATING OF SANITARY WATER WITH HEAT PUMP,» *ENERLAC*, vol. V,
- [7] M. S. Yon y et al., «Experimental Study on Comparison Of Energy Consumption Between Constant and Variable Speed Compressors in Different Climatic Conditions,» de *Proceedings of the 9th Asian Conference on Refrigeration and Air-conditioning ACRA2018*, Sapporo, J
- [8] A. Almogbel y et al, «Comparison of energy consumption between non-inverter and inverter-type air conditioner in Saudi Arabia,» *Energy Conversion and Management*, vol. 210, pp. 1161-1170, 2020.
- [9] C. Tanides y a. et., «La calefacción en el sector residencial argentino.,» n° Febreo, pp. 55-60, Febrero 2014.
- [10] Georgia State University, «HyperPhysics,» 2019. [En línea]. Available: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbases/>
- [11] Wikipedia, «Wikipedia - Humedad Relativa,» 2019. [En línea]. Available: https://es.wikipedia.org/wiki/Humedad_relativa
- [12] Wikipedia, «Wikipedia - Confort Térmico,» 2019. [En línea]. Available: https://es.wikipedia.org/wiki/Confort_t%C3%A9rmico
- [13] M. Tribus, Thermostatics and Thermodynamics, N.Y.: Van Nostran Co., 1972.
- [14] R. Baierlein , «Entropy and the second law: A pedagogical alternative.,» *Am.J. Phys.*, vol. 62, n° 1, pp. 15-26, 1994.
- [15] H. Callen, Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, N.Y.: 2nd Ed. John Willey & Sons, 1985.
- [16] SWikipedia, «Demonio de Maxwell,» 2024. [En línea]. Available: https://es.wikipedia.org/wiki/Demonio_de_Maxwell#:~:text=El%20demonio%20de%20Maxwell%20es,segunda%20vez
- [17] H. S. Leff y A. F. Rex, «More on the demons of thermodynamics,» *Physics Today* , vol. 76, n° 3, p. 13, 2023.
- [18] K. Robertson, «The demons haunting thermodynamics,» *Phys. Today*, vol. 74, n° 11, p. 44–50 , 2021.
- [19] C. Kittel , Thermal Physics-Física Térmica, Madrid: Reverté, 1973.

Preguntas

1. Piense en varios procesos, que obedezcan la primera ley de la termodinámica, pero que, si sucedieran en realidad, violaran la segunda ley.
2. Enuncie la ley de estado de los gases ideales.
 - a. Explique la diferencia entre un gas y un vapor.
 - b. Explique cómo es que la teoría cinética de los gases, da cuenta de la ley de estado de los gases ideales
 - c. Indique claramente las hipótesis básicas de la Teoría Cinética de los gases. ¿Se aplica esta teoría a los vapores?
 - d. Presente brevemente, sin exceder una carilla la demostración de la teoría cinética, destacando sobre todo las ideas físicas subyacentes.

3. Enuncie brevemente la 1ra y 2da Ley de la termodinámica
 - a. Describa al menos dos experimentos de física que demuestren la esencia de cada una de estas leyes. Explique donde entran cada una de estas leyes en la explicación de dichos fenómenos.
 - b. ¿Por qué es necesario la 2da ley de la termodinámica? Enuncie al menos dos fenómenos físicos que según la 1ra Ley serían posibles pero que no ocurren. En particular explique porque fluye calor de un cuerpo caliente a otro frío y no al revés.

4. Explique los siguientes fenómenos:
 - ii. Cuál es el objetivo de la Teoría Cinética de los Gases (TCG), ¿qué pretende explicar? ¿Lo logra?
 - iii. Cuáles son las suposiciones de esta.
 - iv. Mencione dos fenómenos u observaciones que pueden usando resultados de la TCG ¿Por qué un globo de He se desinfla más rápido que uno con aire?
 - v. ¿Por qué la Luna no tiene atmósfera?
 - vi. ¿Por qué la evaporación produce enfriamiento?
 - vii. ¿Por qué se usa un ventilador o abanico en los días calurosos
 - viii. ¿Por qué a la mañana, se observa rocío?, ¿Por qué una botella fría que se saca de la heladera, pronto se cubre de rocío?

5. El oxígeno y el nitrógeno en dos recintos tienen la misma masa, volumen y presión. La relación entre la temperatura del oxígeno y la del nitrógeno es
 - (a) 7/8
 - (b) 8/7
 - (c) 1
 - (d) 49/64
 - (e) 64/49

6. Una bomba de calor, con un $COP=3$ (*Coefficient of Performance*) genera tres unidades de energía en forma de calor (Q_{cal}) por cada unidad de energía (W) usada para impulsar la máquina, o sea tres unidades de calor por cada unidad de electricidad consumida. ¿esto significa que una bomba de calor viola el primer principio de la termodinámica? Explique claramente este punto.

Problemas

(I), (II) y (III) grado de complejidad, (op)=Opcional,

Calorimetría

- 1) (II) Una caja cúbica de $4.5 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ se llena con aire a presión atmosférica a 20°C : Si la caja se cierra y se calienta a 180°C , ¿Cuál será la fuerza neta en cada una de sus caras?
- 2) ¿Enfría el aire un ventilador ordinario? ¿Por qué si o por qué no?. Si no enfría ¿por qué lo usamos?
- 3) ¿Por qué una cantimplora se mantiene más fresca si se humedece la tela que la rodea?
- 4) La Tierra se enfría mucho más rápidamente durante la noche cuando el cielo está despejado que cuando está nublado. ¿Explique por qué?
- 5) ¿Por qué es plateada la cubierta de un termo?, ¿Por qué se hace vacío entre sus paredes? ¿Por qué se usa vidrio o acero inoxidable para construir termos, se podría usar cobre?

- 6) Una bala de plomo de 10 g se incrusta en un bloque de plomo de 1 kg. Como resultado de este proceso la temperatura del bloque para de 22°C a 22.8°C. Estime la velocidad de la bala. el calor específico del Pb es: $c(\text{Pb})=0.128\text{J/g.K}$
- 7) Un recipiente cerrado de cobre, cuya masa es $M_R=1.5\text{ kg}$, contiene $m_H=2\text{ kg}$ de hielo a $T_0=0^\circ\text{C}$. En el mismo se inyectan $m_v=1/2\text{ kg}$ de vapor de agua a 100°C . a) Determine la temperatura final de la mezcla b) en que estado se encuentra la mezcla (Vapor , Liq. Sólido). $C_R = c(\text{cu})=397\text{ J/kg}^\circ\text{C}$, $C_A=c(\text{agua})= 4,180\text{ J/kg}^\circ\text{C}$, $C_H=c(\text{Hielo})= 2,090\text{ J/kg}^\circ\text{C}$, $L_f=L_{\text{fusión}}(\text{hielo})= 334,400\text{J/Kg}^\circ\text{C}$, y $L_v=L_{\text{ebullición}}(\text{agua})= 2,257,200\text{J/Kg}^\circ\text{C}$

Termodinámica 1º Ley

- 8) (I) Se enfría un litro de aire a presión constante hasta que su volumen se reduce a la mitad; a continuación se deja expandir isotérmicamente hasta su volumen original. Trace el proceso en un diagrama PV.
- 9) (I) Un gas monoatómico ideal se comprime isobáricamente desde un volumen $V_B=10\text{ l}$ hasta un volumen $V_A= 2\text{ l}$ a la presión $P_B=2\text{At}$ ($B \rightarrow D$). Figura xx.15. Luego el gas se calienta isocóricamente ($D \rightarrow A$) hasta su temperatura inicial T_B . a) Calcular el trabajo realizado sobre el gas en el proceso BDA. b) Calcular el calor intercambiado por el gas en el mismo proceso BDA c) Si el calor que pierde el gas del la figura 1 en el proceso BD fuera $2.18 \times 10^3\text{ J}$, ¿Cuál sería el cambio en su energía interna en el mismo ΔU_{BD} ?

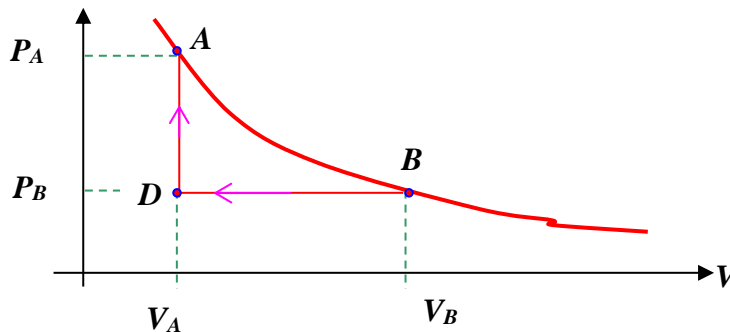


Figura xx.28

- (I) Trace un diagrama PV de los procesos siguientes: 2.0 l de un gas ideal a presión atmosférica se enfrían a una presión constante hasta obtener un volumen de $1,0\text{ l}$; luego se expanden isotérmicamente hasta obtener, de nuevo, $2,0\text{ l}$. En este punto la presión se aumenta a un Volumen constante hasta que se alcanza la presión original.
- 10) (II) Un gas ideal es comprimido adiabáticamente hasta la mitad de su volumen. En el proceso se realizan 1350 J de trabajo sobre el gas. la) ¿Cuánto calor fluye hacia el gas o fuera de él? b) ¿Cuál es el cambio de energía interna del gas? (c) ¿Aumenta su temperatura o disminuye?
- 11) (II) Un gas ideal monoatómico a una temperatura T_0 , se expande de 400 ml a 710 ml a un presión constante de 5.0 atm . A continuación sale calor del gas, a un volumen constante y se permite que la presión y la temperatura disminuyan hasta que se alcanza la temperatura original T_0 , Calcule (a) el trabajo total efectuado por el gas en el proceso y (b) el calor total que pasa al gas.
- 12) (III) Considere el siguiente proceso de dos pasos. Se permite que fluya calor fuera de un gas ideal a volumen constante, de modo que su presión disminuye de 2.2 atm a 1.5 atm . Luego el gas se expande a presión constante, desde un volumen de 6.8 l hasta 10.0 l , en cuyo punto la temperatura alcanza su valor original (Similar a como se muestra en la Figura xx.16). Calcule a) el trabajo total realizado por el gas durante el proceso, b) el cambio de energía interna del gas en el proceso y (c) el flujo total de calor que sale del gas o entra en él.

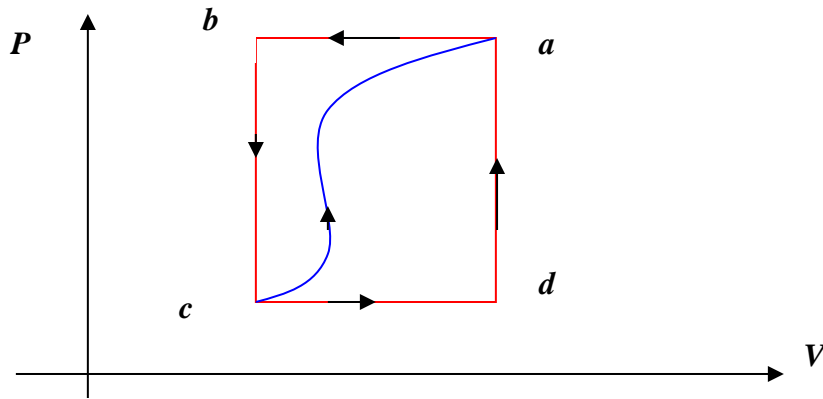


Figura xx.29

- (II) En el proceso de llevar un gas del estado a al estado c a lo largo de la trayectoria curva de la figura 2, salen del sistema 80 J de calor, y se efectúan 55 J de trabajo sobre el sistema. (a) Calcule el cambio de energía interna, $U_a - U_c$. (b) Cuando el gas sigue la trayectoria cda , efectúa un trabajo $W = 38$ J. ¿Cuánto calor Q se agrega al gas en el proceso cda ? (c) Si $P_a = 2.5 P_d$, ¿cuánto trabajo efectúa el gas en el proceso abc ? (d) ¿Cuánto vale Q para la trayectoria abc ? (e) Si $U_a - U_b = -10$ J, ¿cuánto vale Q para el proceso bc ?

Aquí tenemos un resumen de lo que se ha dado:

$$Q_{a \rightarrow c} = -80 \text{ J} \quad U_a - U_b = -10 \text{ J}$$

$$W_{a \rightarrow c} = -55 \text{ J} \quad P_a = 2.5 P_d$$

$$W_{cda} = 38 \text{ J}$$

- 13) (II) Cuando un gas pasa de a a c a lo largo de la trayectoria curva de la figura 2, efectúa un trabajo $W = -35$ J y el calor que se le agrega es $Q = -63$ J. A lo largo de la trayectoria abc , el trabajo efectuado es $W = -48$ J. (a) ¿Cuánto vale Q Para la trayectoria abc ? (b) Si $P_c = 0.5 P_b$, ¿cuál es W para la trayectoria cda ? (c) ¿Cuánto vale Q Para la trayectoria cda ? (d) ¿Cuánto vale $U_a - U_c$? (e) Si $U_d - U_c = 5$ J, ¿cuánto vale Q para la trayectoria da ?
- 14) (III) Suponga que un gas sigue el ciclo rectangular que se muestra en la figura 2, en el sentido de las manecillas del reloj, inicia en b , luego se desplaza hacia a , de ahí a d , después a c y finalmente a b . Utilizando los valores dados en el problema anterior, calcule a) el trabajo neto realizado, (b) el flujo mito de calor y (c) el cambio total de energía interna. (d) ¿Qué porcentaje del calor tomado inicialmente se convirtió en trabajo útil?, es decir, ¿qué tan eficiente es este ciclo "rectangular"? Expréselo como porcentaje.

Termodinámica 2° Ley

- 15) (*) Piense en varios procesos, que no se hayan mencionado ya, que obedezcan la primera ley de la termodinámica, pero que, si sucedieran en realidad, violaran la segunda ley.
- 16) (*) Suponga que junta una gran cantidad de papeles esparcidos por el piso, y que los coloca en una pila uniforme. Viola esto la segunda ley de la termodinámica? Explique la respuesta.
- 17) A. veces se enuncia la primera ley de la termodinámica, en forma eufemista, de la siguiente manera: "Nada se obtiene gratis". Y la segunda ley: "nunca se puede salir a mano". Explique porqué estos enunciados son equivalentes a los enunciados formales.
- 18) (*) Cite tres ejemplos de procesos naturales que demuestren la degradación de la energía útil en energía interna.
- 19) (*) Con frecuencia se llama "*flecha del tiempo*" a la entropía, porque nos dice en que dirección suceden los procesos naturales. Si Ud. arroja una piedra hacia arriba y filma el proceso desde que sale de su mano hasta que regresa a ella, no habría forma de darnos cuenta que la película se esta

pasando en la dirección originalmente filmada o hacia atrás en el tiempo. Esto no ocurre en general con los procesos termodinámicos naturales. Cite algunos ejemplos de procesos que podría verse en una película proyectada al revés, que indicarían que el tiempo está "corriendo hacia atrás".

- 20) (II) Un motor de automóvil de 100 caballos de fuerza funciona con una eficiencia aproximada de 15%. Suponga que la temperatura del agua del motor de 85 °C es el depósito de temperatura fría y que 500 °C es la temperatura térmica de "entrada" (temperatura de la mezcla de gas y aire que explota). a) Calcule su eficiencia con respecto a su eficiencia máxima posible (Carnot). b) Estime cuánta potencia (en watts) se invierte en mover el automóvil y cuánto calor, en joules y en kcal, es expulsado al aire en 1 h.
- 21) (II) Una máquina térmica usa una fuente de calor a 550 °C y tiene una eficiencia ideal, de Carnot, de 30%. ¿Cuál debe ser la temperatura de la fuente de calor si se desea aumentar la eficiencia a 40%?
- 22) (III) Una máquina térmica expulsa el calor a 350 °C y tiene una eficiencia de Carnot de 45%. ¿Qué temperatura de expulsión le permitiría lograr una eficiencia de Carnot de 50%?
- 23) (III) En una planta eléctrica de vapor, las máquinas trabajan en pares, de modo que la Salida del calor de una es aproximadamente la entrada de la segunda. Las temperaturas de operación de la primera etapa son de 670 °C y 440 °C y de la segunda 430 °C y 290 °C. El calor de combustión del carbón es de 2.8×10^7 J/kg. ¿Con qué rapidez se debe quemar el carbón a fin de que la planta produzca 900 MW de potencia? Suponga que la eficiencia de las máquinas es 60% de la eficiencia ideal (de Carnot).
- 24) (I) ¿Cuál es el cambio de entropía de 100 g de vapor a 100 °C cuando se convierten en agua a 100 °C?
- 25) (*) (I) Se calienta un kilogramo de agua de 0 °C a 100 °C. Calcule en forma aproximada el cambio de entropía que tiene lugar.
- 26) (I) ¿Cuál es el cambio de entropía de 1,00 m³ de agua a 0 °C cuando se le congela para obtener hielo a la misma temperatura?
- 27) (II) Una varilla de aluminio conduce 6.40 cal/s desde una fuente de calor que se mantiene a 240 °C, hasta una gran masa de agua que está a 27 °C. Calcule la rapidez de aumento de la entropía por unidad de tiempo en el proceso.
- 28) (*) (II) Se mezcla un kilogramo de agua a 30 °C con 1 kg de agua a 60 °C en un recipiente bien aislado. Calcule, en forma aproximada, el cambio neto de entropía del sistema.
- 29) (II) Una pieza de aluminio de 5.0 kg a 30 °C se coloca en 1.0 kg de agua en un contenedor de polietileno a una temperatura ambiente (20 °C). A) Temperatura final del sistema. B) Calcule el cambio neto de entropía aproximado del sistema. ¿Qué suposiciones debe hacer sobre como se realiza el proceso? ($C_{Al}=0.90$ kJ/kg.k)
- 30) (III) Una máquina térmica real que trabaja entre depósitos de calor a 970 K y 650 K produce 600 J de trabajo por ciclo para una entrada de calor de 2 200 J. (a) Compare la eficiencia de esta máquina con la de una ideal, de Carnot. (b) Calcule el cambio total de la entropía del universo por cada ciclo de esta máquina real (c) Calcule el cambio total de la entropía del universo por ciclo de una máquina de Carnot que trabaje entre las mismas dos temperaturas.
- 31) (II) Calcule las probabilidades de obtener, cuando se arrojan dos dados, a) un 5, b) un 11 c) cual resultado más probable. d) En el caso de los dados, el resultado obtenido (suma de los números) determina el macroestado y cada par de número (N_1, N_2) que indica el resultado individual de cada dado determina un microestado, ¿cuántos microestados son compatibles con el resultado más probable (macroestado)? e) Prediga cuantas veces espera obtener este resultado si arroja ambos dados 100 veces. De ser posible compruebe sus resultados experimentalmente. ¿Qué concluye? f) ¿Cuál es el resultado más probable si se arrojan 5 dados simultáneamente?
- 32) (*) (II) a) Cuantas palabras distintas se pueden formar con las cuatro letras de la palabra *mesa*. b) Cuantas con las cuatro letras de la palabra *papa*. c) Cuantas palabras distintas de seis caracteres se pueden hacer con las 26 letras del alfabeto y 10 dígitos, si la misma consta de tres letras iniciales y tres dígitos finales. Suponga que i) las letras se pueden repetir y ii) que no se puedan repetir.

- 33) (II) Suponga que se revuelven bien seis monedas y se tiran en una mesa. Forme una tabla que muestre el número de microestados que corresponde a cada macroestado. ¿Cuál es la probabilidad de obtener a) tres caras y tres soles y b) seis caras?
- 34) (*) Si tenemos una molécula en una caja de volumen V , si definimos como estado microscópico, al lugar en donde esta la misma, es razonable suponer que el número de microestados será proporcional a V . Si el valor de V es comparable al tamaño de la molécula, claramente sabemos donde está la misma (tenemos mucha información sobre su posición). Si V es grande nuestra incerteza también lo será. Si tenemos 2 moléculas, el número de microestados será el producto número de microestados asociada a la primera molécula por el de la segunda, o sea $V \cdot V = V^2$. Si tenemos N moléculas, el número de microestados será proporcional a V^N . De este modo podemos afirmar que la entropía o incerteza de un gas con N moléculas será $S = k \cdot N \cdot \ln V$. A partir de estas consideraciones, discuta: a) ¿la entropía de una gas ideal depende de la temperatura? b) ¿la entropía de una gas ideal depende de la presión? c) Usando la expresión termodinámica de Clausius ($dS = (dq/T)_{rev}$) de la variación de entropía, calcule la variación de esta magnitud para aumentar en dos su volumen a través de un proceso isotérmico. d) Lo mismo, pero a través de un proceso isobárico. e) Compare las variaciones de entropía necesarias para duplicar el volumen de un gas obtenido usando la aproximación estadística y la termodinámica (Clausius). ¿Son compatibles estas dos aproximaciones?, f) ¿Cómo se interpretarían estos resultados según la teoría de la información?
- 35) ¿Qué es el efecto Joule-Thomson?, Explique cómo se usa este principio para la construcción de heladeras (refrigeradores) y equipos de aire acondicionado. a) Averigüe que gases se usan comúnmente para este fin. b) Indague qué efectos tiene los mismos sobre la capa de ozono. c) ¿Qué significa que un refrigerados sea "ecológico"? d) ¿Podría usarse como gas refrigerante un gas ideal? Explique por qué si o por qué no.
- 36) Un Mol de un gas ideal monoatómico tiene un volumen $V_0 = 25L$, presión $P_0 = 1 \text{ At}$, realiza un ciclo como el descrito en la figura xx.30.

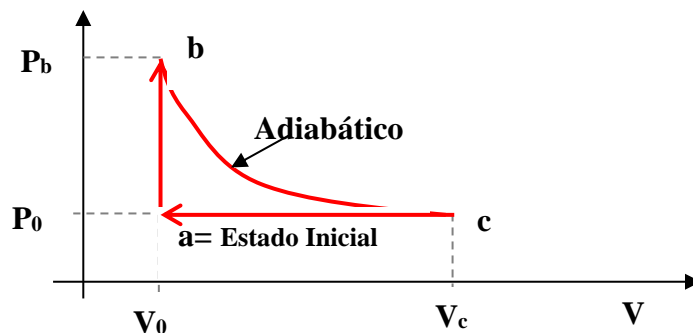


Figura xx.30

- Calcular la Temperatura T_0 en el estado inicial (a).
 - Calcular la Temperatura T_b en el estado (b), suponiendo que $P_b = 3 P_0$.
 - Calcular T_c y V_c .
 - Calcular P_c
 - El trabajo W total realizado en el ciclo y la eficiencia de la máquina térmica.
 - Comparar con la eficiencia de una máquina de Carnot que opere entre las mismas temperaturas máximas y mínimas.
- 37) Tenemos 100 g de un gas ideal monoatómico, He, $M=4$, que tiene un volumen $V_0 = 50L$, presión $P_0 = 1 \text{ At}$, realiza un ciclo como el descrito en la Figura xx.31.

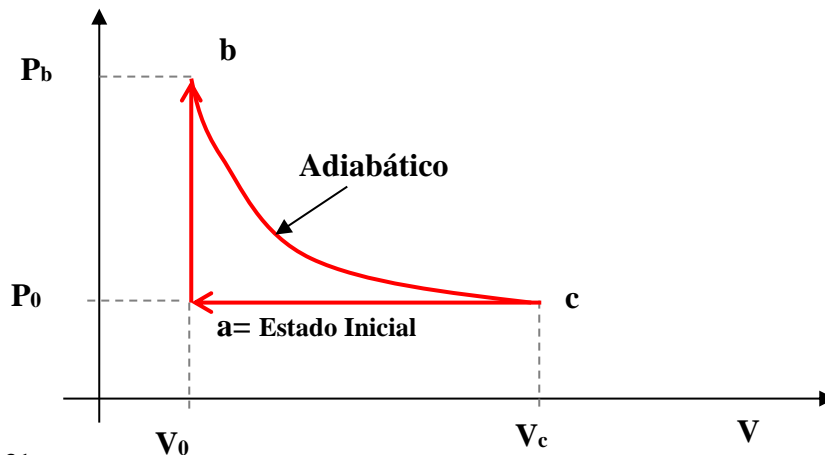


Figura xx. 31
Caso A)

- e) Calcular la Temperatura T_0 en el estado inicial (a) y la Temperatura T_b en el estado (b), suponiendo que $P_b=3 P_0$.
- f) Construya una tabla las presiones, volúmenes y temperaturas en cada punto a, b y c.

	P [At]	V [l]	T[k]
a			
b			
c			

- g) Calcular ΔU , ΔW , ΔQ y ΔS para cada uno de los procesos indicados.

	ΔU [J]	ΔW [J]	ΔQ [J]	ΔS [J/k]
a→b				
b→c				
c→a				

- d) Calcular la eficiencia de la máquina que opera con este ciclo y compara con la eficiencia de una máquina de Carnot que opera entre las mismas temperaturas extremas.

c) Eficiencia del Ciclo real % =	
Eficiencia del Ciclo de Carnot %=	

Caso B) Realice el mismo caculo que en A, pero suponiendo el proceso de la Figura xx.31 es isotérmico.

- 38) * Un globo aerostático de 10 m de diámetro pesa 10 kg y lleva una carga de 80 kg. A) ¿Para que el globo se eleve se debe de calentar o enfriar el gas? Explique por qué. B) ¿Si el aire dentro del globo estaba a 20°C, a que temperatura T se empezará a elevar? C) Un vecino suyo argumenta que calentando no se hace un globo aerostático. Para que se eleve la única posibilidad es llenarlo de He. ¿es correcto el argumento de su vecino?
- 39) Un automovilista calibra las ruedas de su auto a 30PSI (14.69 PSI=1At, y 1PSI=6894.757 Pa) a 10°C. Si el conductor maneja por una ruta calurosa, de modo que la temperatura de los

neumáticos sea de 50°C, A)¿Cuál es la nueva presión? (recuerde que lo que miden los manómetros de las estaciones de servicio es la presión manométrica).

Respuestas a problemas selectos

1. Presión final = 1,546 At y Fuerza final sobre las paredes = 1,98x10⁴ N
2. a) Un ventilador no enfría el aire, solo lo mueve o sea genera corriente de aire. B) Lo usamos para facilitar o favorecer la evaporación que si enfría.
3. La cantimplora se enfría gracias a la evaporación del agua de la tela humedecida.
4. Cuando el cielo está despejado, la atmósfera es casi transparente a la radiación infrarroja (IR) (que es donde los cuerpos a temperatura ambiente emiten más). En cambio las nubes absorben la radiación IR y la re-emiten, por lo tanto son menos transparentes al IR y esto hace que en una noche nubada la Tierra se enfríe menos rápidamente que en una despejada. Ver: Libro electrónico Ciencias de La Tierra y del Medio Ambiente <http://www.esi.unav.es/asignaturas/ecologia/Hipertexto/10CAtm1/353BalEn.htm> y Las nubes y la atmósfera en <http://www.sagan-gea.org/hojared/Hoja16c.htm>
5. a) Un termo se platea, para minimizar la radiación (un mal absorbente (superficie plateada) es un mal emisor. b) Se hace el vacío entre sus paredes para minimizar la convección. C) El vidrio o el acero inoxidable son malos conductores del calor.
6. La velocidad de la bala es: v=145 m/s=521 km/h

$$7. T_f = (m_R \cdot C_R + M_H \cdot C_A) T_0 - m_H \cdot L_F + M_V L_V + M_V C_A T_C / (M_R C_R + M_H C_A + M_V C_A) = 60.55^\circ\text{C}$$

8. El diagrama PV es:

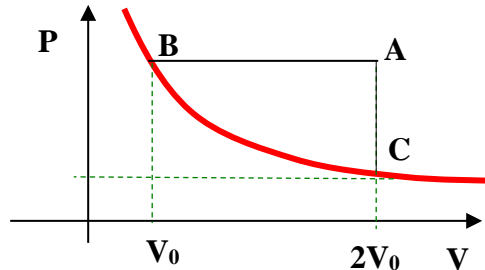
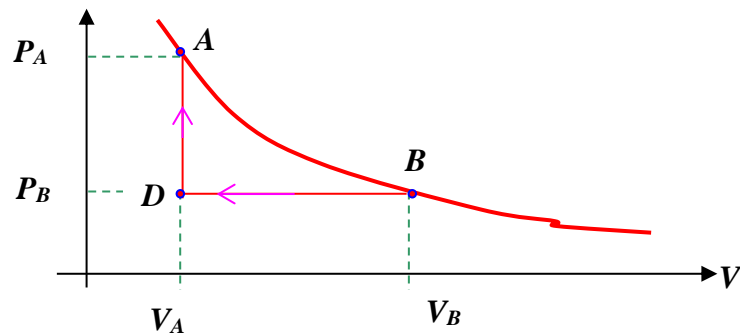


Figura xx.32

9. a) $W_{BDA} = 1.62 \times 10^3 \text{ J}$, b) $Q_{BDA} = 1.62 \times 10^3 \text{ J}$ y $\Delta U_{BD} = 564 \text{ J}$



c)

Figura xx.33

El diagrama PV es el siguiente:

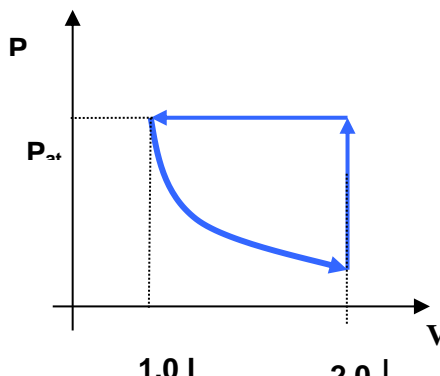


Figura xx.34

10. a) $\Delta W = 1350 \text{ J}$ y $\Delta Q = 0$
 b) $\Delta U = 1350 \text{ J}$ c) T aumenta y $T_f = 449 \text{ K} = 176^\circ \text{C}$
11. Rtas: (a) $W_{total} = 157 \text{ J}$. (b) $Q_{neto} = 157 \text{ J}$
12. ...
13. $Q_{a \rightarrow c} = -80 \text{ J}$ $U_a - U_b = -10 \text{ J}$, $W_{a \rightarrow c} = -55 \text{ J}$ $P_a = 2.5 P_d$, $W_{cda} = 38 \text{ J}$
 Rtas: (a) $U_a - U_c = 25 \text{ J}$
 (b) $Q_{cda} = 63 \text{ J}$ (Recibido por el sistema)
 (c) $W_{abc} = -95 \text{ J}$ (Sistema recibe trabajo del medio)
 (d) $Q_{abc} = -120 \text{ J}$ (Sistema entrega calor al medio)
 (e) $Q_{bc} = -15 \text{ J}$ (Sistema entrega calor al medio)
14. a) $Q_{abc} = -76 \text{ J}$ b) $W_{cda} = 24 \text{ J}$ c) $Q_{cda} = 52 \text{ J}$ d) $U_a - U_c = 28 \text{ J}$ e) $Q_{da} = 23 \text{ J}$
15. Rtas: a) $W_{neto} = 57 \text{ J}$ b) $Q_{neto} = 57 \text{ J}$ c) $\Delta U_{total} = 0 \text{ J}$ d) $\eta = 47,5\%$
16. Un vaso con agua sobre la mesa, de repente la mitad superior se evapora a expensas de la mitad inferior que seda calor a la superior, congelándose en el proceso.
17. Respuesta: NO. Consideremos a la entropía como una medida del desorden del sistema. Es decir, si la entropía crece, aumenta el desorden. El 2º principio dice que en un sistema aislado la entropía aumenta cuando ocurren procesos reales. El universo (sistema + medio ambiente) es un sistema aislado. Esto no quiere decir que en algunas partes del universo la entropía no pueda disminuir (aumenta el orden). En este proceso real la entropía de una parte del universo disminuye porque hay un aumento del orden, pero la entropía de todo el universo aumenta.
18. La energía se conserva, por lo tanto la energía que uso para un fin seguro que viene de alguna fuente (nunca de la nada o de "arriba"). La energía que alguien usa, siempre alguien la "paga". Pero aunque la energía se conserva, ella también se degrada. Puedo usar electricidad para calentar agua, pero esa agua caliente nunca me puede devolver la misma cantidad de energía eléctrica.
19. 1) Estufa eléctrica. Energía eléctrica se transforma en calor. 2) Cortar un trozo de madera con una sierra. Trabajo mecánico de la fuerza de rozamiento se transforma en calor. 3) Cubito de hielo que se derrite. Aumenta su energía interna debido al calor absorbido.

20. Si filmo una piedra que sube y luego cae, no puedo darme cuenta que la película esta pasándose “bien” o al “revés”. Sin embargo si filmo una tiza que cae y se rompe en muchos fragmentos, si me doy cuenta de la dirección del tiempo.
21. (a) $\eta_c = 54\% > 15\%$ (b) Potencia = 74500 W. Intercambio de calor con la fuente fría: $Q_F = 1,5198 \cdot 10^9 \text{ J} = 363232 \text{ kcal}$
22. ... $T_c \approx 642^\circ\text{C}$
23. $T_{F2} = 566 \text{ K} = 293^\circ\text{C}$
24. 1 Kg cada 0.012 seg
25. $\Delta S = -605,7 \frac{\text{J}}{\text{K}}$
26. $\Delta S = 312 \text{ Cal/k}$
27. $\Delta S = -1.226.110 \frac{\text{J}}{\text{K}}$
28. $dS/dt = 21 \text{ Cal/k.seg}$
29. Temperatura final de equilibrio: 45°C $\Delta S = 9,32 \frac{\text{J}}{\text{K}} > 0$
30. a) $T_f = (M_{Al} \cdot c_{Al} \cdot T_i(Al) + M_{a.c.a} \cdot T_i(\text{agua})) / (M_{Al} \cdot c_{Al} + M_{a.c.a}) = 28.18^\circ\text{C}$,
 b) $\Delta S = \Delta S(Al) + \Delta S(\text{agua}) = M_{Al} \cdot c_{Al} \cdot \ln[T_f(Al)/T_i(Al)] + M_{a.c.a} \cdot \ln[T_f(\text{agua})/T_i(\text{agua})] = \Delta S = (-271 + 275) \times 10^{-4} \text{ cal/k} = 5 \times 10^{-4} \text{ cal/k}$
31. a) $\eta_{real} = 0.2727$ y $\eta_{comot} = 0.33$ b) $\Delta S = 0.192 \text{ J/k por ciclo}$ c) $\Delta S_{carnot} = 0$
32. (a) $\eta = 27,3\% < \eta_c = 33\%$ (b) $\Delta S_{universo} = 0,193 \frac{\text{J}}{\text{K}}$, (c) $\Delta S_{universo} = 0 \frac{\text{J}}{\text{K}}$
33. a) $P(5) = 1/9$, b) $P(11) = 1/18$, c) 7 pues $P(7) = 1/6$ d) hay 6 microestados a $N=7$ e) $50/3$ veces
 f) El valor más probable es 17
34. Los resultado de 6 monedas, supuestas que cada una pueda salir Cara (C) o Sello (S), son:

Ejemplo de configuración microscópica	Número de configuraciones microscópicas consistente con la macroscópica de la columna de la derecha.	Configuración macroscópica
SSSSSS	$\binom{6}{0} = 1$	(SSSSSS) Todos sellos
(CSSSSS), (SCSSSS),...	$\binom{6}{1} = 6$	(CSSSSS) Una cara y el resto todos sellos
	$\binom{6}{2} = 14$	(CCSSSS) Dos cara y el resto todos sellos
	$\binom{6}{3} = 20$	(CCCSSS) Tres cara y el resto todos sellos
	$\binom{6}{4} = 14$	(CCCCSS) Cuatro caras y el resto todos sellos
	$\binom{6}{5} = 6$	(CCCCCS) Dos cara y el resto todos sellos
(CCCCCC)	$\binom{6}{6} = 1$	(CCCCCC) Todas caras

35. a) S no depende de T . b) S no depende de P . c) $\Delta S = n.R. \ln (V_f/V_i)$ d) $\Delta q = n.cdT$ y $\Delta S = n.Cp. \ln (V_f/V_i) = n.Cp. \ln (T_f/T_i)$ e) $\Delta S = N.k_B \ln 2$ igual para las dos aproximaciones. f) Según la teoría de la Información, si aumenta el volumen aumenta nuestra incerteza a cerca de donde está la molécula o moléculas.
36. El Efecto Joule-Thomson (J-T) está relacionado al enfriamiento de un gas al expandirse. Este efecto se observa en un desodorante, al aplicarse este uno siente que el contenido sale frío, aunque el frasco este a temperatura ambiente. Al expandirse el gas propulsor del desodorante, se expande y consecuentemente se enfría.