

# Compendio de Termometría y Termodinámica

*Energía y Medio Ambiente - S.Gil – UNSAM –2021*



R. Boyle

S. Carnot

R. Classius

L. Boltzmann

W. Thomson (Lord Kelvin)

## Introducción a la física térmica

Cuando realizamos la descripción mecánica de un cuerpo rígido, nos preocupamos por especificar en cada instante de tiempo, la posición y velocidad de su centro de masa, orientación y velocidad angular del mismo respecto a algún sistema de referencia. Estos parámetros constituyen las *coordenadas o variables mecánicas características del sistema*. Estas coordenadas nos permiten a su vez determinar la energía cinética y potencial del cuerpo, su momento lineal, angular, etc. Estas formas de energía del cuerpo la podemos designar como la *energía cinética y potencial externa o mecánica* del cuerpo.

El objeto de la mecánica es lograr predecir la evolución en el tiempo de estas coordenadas utilizando las leyes de Newton, los principios de conservación etc. En la física térmica, la atención está centrada en estudiar lo que pasa en el interior del cuerpo mismo. Por ejemplo, nuestro cuerpo podría consistir en un bloque de hielo, que en el transcurso del tiempo podría estar sufriendo alguna transformación (fundándose, por ejemplo). Es claro que la mecánica no es paradigma adecuado para describir este tipo de transformación. Más precisamente, el sistema en estudio, tendrá un conjunto de parámetros internos o coordenadas termodinámicas, tales como presión, temperatura, volumen, masa, composición, estado físico, etc. que en cada instante lo caracteriza.

El objeto de la física térmica es describir la evolución de estas *variables estado* internas o *coordenadas termodinámicas* del sistema y encontrar las leyes generales que permitan relacionar y predecir la evolución de las mismas; como así también el modo en que el sistema intercambia energía con su medio circundante. Ejemplo de procesos termodinámicos son por ejemplo las transformaciones que tienen lugar en el interior de un cilindro de un motor a explosión o en el interior de una máquina a vapor o una turbina que transforman energía interna de un gas o vapor en energía mecánica. Otros ejemplos de transformaciones termodinámicas son las que tienen lugar en el interior de una máquina refrigeradora o una heladera doméstica. Desde luego, en la naturaleza este tipo de transformaciones ocurre permanentemente, por ejemplo, cuando se produce una precipitación, se evapora el agua de un lago, etc. La física térmica también nos permite entender los procesos de enfriamiento que tienen lugar cuando un sistema se expande, por ejemplo como se enfría un gas en el interior de un recipiente que se expande en volumen o como se enfría el universo a medida que se expande.

## Ley cero de la Termodinámica

Es una experiencia cotidiana el observar que cuando se ponen en contacto térmico (se permite que entre ellos se intercambie energía) dos cuerpos, eventualmente, ambos alcanzan la misma temperatura. Aumentando su temperatura el más frío y enfriándose el más caliente. Una vez que las temperaturas se igualan, si suponemos que ambos cuerpos están perfectamente aislados del medio circundante, sus temperaturas no variarían en el tiempo. Decimos entonces que ambos cuerpos han llegado a un equilibrio térmico. Una propiedad importante es que si un dado cuerpo **A** está en equilibrio térmico con otros dos cuerpos **B** y **C**, entonces **B** y **C** están en equilibrio entre sí. En otras palabras el equilibrio térmico tiene 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. Sin embargo, esta propiedad nos permite afirmar, que si dos cuerpos tienen la misma temperatura que un tercero (termómetro), ellos están en equilibrio térmico entre ellos.

### *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  $T$ ,  $\alpha$  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:

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

Aquí  $\beta$  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  $2 \cdot \alpha$  y el volumétrico  $\beta = 3 \cdot \alpha$ .

**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. Repentinamente expandimos el pistón y observaremos que la presión del manómetro disminuye y luego vuelve a su valor inicial, como se indica en la Figura xx.1.

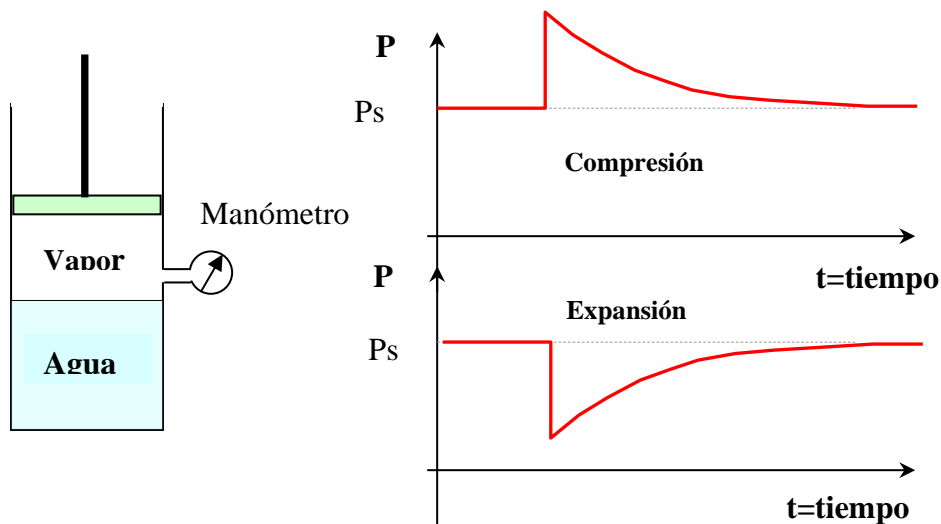
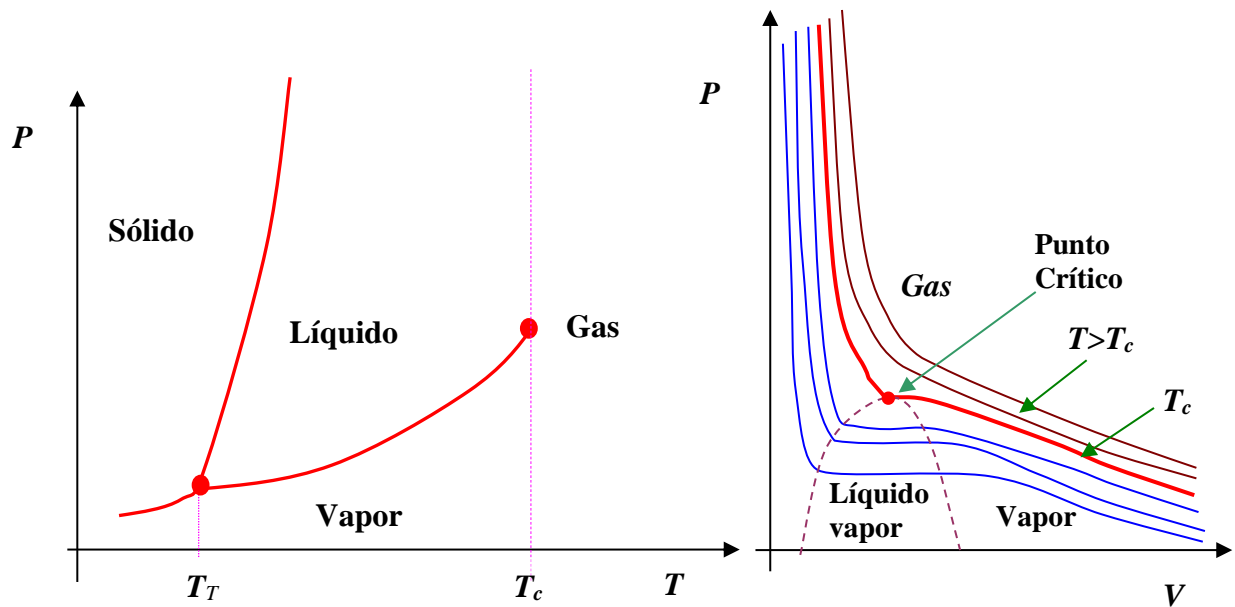


Figura xx.1. Comportamiento de un vapor.

Si se comprime el pistón la presión aumenta y luego de nuevo regresa a su valor inicial. El valor de la *presión de equilibrio es una función sólo de la temperatura y no depende del volumen que ocupa el vapor*. 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. [1], [2], [3]



**Figura xx.2.** Diagrama esquemático de los distintos estado de una sustancia pura. A la izquierda, representamos  $P$  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 punto 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 ( $V_c$ ).

**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:

$$P = P_{absoluta} = P_{manom} + P_0, \quad (xx.6)$$

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.

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, entre ellas: la Atmosfera (Atm), los Bares (B), las Libras por pulgada cuadrada (PSI), los mm de Mercurio (mm(Hg)=Torr), etc. Algunas relaciones útiles son las siguientes:

$$1\text{ Atm}= 1,01325\text{ Bar}= 101325\text{ Pa}= 101,325\text{ kPa}= 14,69595\text{ PSI}= 760\text{ Torr.} \quad (\text{xx.7})$$

## 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 similar. 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:

$$P \cdot V = \text{constante.} \quad (\text{xx.8})$$

- **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:

$$V(t) = V_0 \cdot (1 + \beta_{\text{gas}} \cdot t). \quad (\text{xx.9})$$

Donde  $V(t)$  y  $V_0$  representan los volúmenes de gas a la temperatura  $t$  y  $t=0$  respectivamente.  $t$  es la temperatura en algún sistema de unidades de temperaturas, por ejemplo, la escala centígrada o Celsius y  $\beta_{\text{gas}}$  es la constante de expansión térmica. Una característica peculiar de los gases es que el valor de  $\beta_{\text{gas}}$  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  $\beta_{\text{gas}} \approx 273.15\text{ }1/^\circ\text{C}$ .

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:

$$P(t) = P_0 \cdot (1 + \beta_{\text{gas}} \cdot t). \quad (\text{xx.10})$$

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

$$V(t) = V_0 \cdot \beta_{\text{gas}} \cdot \left( t + \frac{1}{\beta_{\text{gas}}} \right) = V_0 \cdot \beta_{\text{gas}} \cdot T, \quad (\text{xx.11})$$

donde  $T = t + 1/\beta_{\text{gas}} = t [^\circ\text{C}] + 273.15$ . Por lo tanto, usando como nueva escala de temperatura, llamada escala absoluta de temperatura y que tiene unidades llamadas grados Kelvin ( $K$ ), las expresiones (xx.9) y (xx.11) pueden escribirse para todos los gases como:

$$\frac{V}{T} = \text{constante} \quad \text{y} \quad \frac{P}{T} = \text{constante} \quad (\text{xx.12})$$

Aquí  $T$  representa la temperatura absoluta. De hecho 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:

$$V \propto N \quad (\text{xx.13})$$

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:

$$n = \frac{m}{M} \quad (\text{xx.14})$$

el número  $N$  de moléculas en esta masa será:

$$N = n \cdot N_A = \frac{m}{M} \cdot N_A \quad (\text{xx.15})$$

Según la Ley de Avogadro, un mol de cualquier gas tendrá a una temperatura y presión fijas el mismo volumen. Equivalentemente el volumen de un gas, a una dada presión y temperatura, será proporcional al número de moles del mismo. 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:

$$V_{\text{mol}}(\text{CNPT})=22.4 \text{ l} \quad (\text{xx.16})$$

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

$$\frac{P \cdot V}{T} = k_B \cdot N \quad (\text{xx.17})$$

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

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad (\text{xx.19})$$

En términos del número de moles del gas la ecuación de estado de una gas ideal se puede escribir como:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (\text{xx.20})$$

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:

$$R = \left( \frac{P \cdot V}{T} \right)_{\text{CNPT}} \quad (\text{xx.21})$$

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

$$R = \left( \frac{P \cdot V}{T} \right)_{\text{CNPT}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}} = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol.K}} = 0,08206 \text{ Atm.} \frac{\text{l}}{\text{mol.K}} \quad (\text{xx.22})$$

## 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.

En lo que sigue, daremos una demostración simplificada y heurística de la teoría cinética con el objeto de dar una justificación de simplificada de sus resultados. Para una demostración más detallada el lector puede consultar las referencias. [1] En primer lugar calculemos la variación de momento lineal  $\Delta p$  de una partícula de masa  $\mu$  y velocidad  $v$  que choca elásticamente contra una pared fija (esto es una pared de masa muchísimo mayor que la partícula). 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 la partícula rebotará contra la pared con una velocidad igual en magnitud a la incidente pero de sentido (signo) contrario. De modo que la variación de momento lineal de la partícula será:

$$\Delta P = P_{final} - P_{inicial} = mv - (-mv) = 2mv. \quad (xx.23)$$

De hecho la variación de momento de la pared será igual y de signo contrario. Por simplicidad, supongamos ahora que nuestro gas consiste de  $N$  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.

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

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\text{recorrido}/s}{\text{longitud}} = \frac{v}{2L}, \quad (xx.24)$$

de modo que la variación de momento lineal sufrida por todas las moléculas que chocan contra dicha pared por unidad de tiempo será:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{1}{3}N \cdot \frac{v}{2L} \cdot 2\mu v = \frac{2}{3} \frac{N}{L} \cdot \left( \frac{1}{2} \mu v^2 \right). \quad (xx.25)$$

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:

$$P = \frac{F}{L^2} = \frac{2}{3} \frac{N}{L^3} \cdot \left( \frac{1}{2} \mu v^2 \right) = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \cdot \left( \frac{1}{2} \mu v^2 \right), \quad (xx.26)$$

donde  $V=L^3$  es el volumen del recipiente. Por lo tanto podemos escribir:

$$P \cdot V = \frac{1}{3} \cdot N \cdot \mu v^2. \quad (\text{xx.27})$$

En general, se puede demostrar, usando las leyes de la dinámica [2], [3] que:

$$P \cdot V = \frac{1}{3} \cdot N \cdot \mu \cdot \overline{v^2} = \frac{2}{3} \cdot N \cdot \overline{E_k} \quad (\text{xx.28})$$

Aquí  $\mu$  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.17) es inmediato asociar:

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T \quad (\text{xx.29})$$

La expresión (xx.29) 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  $1/2 k_B T$ . 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:

$$U = \frac{5}{2} \cdot N \cdot k_B \cdot T = \frac{5}{2} \cdot n \cdot R \cdot T \quad (\text{xx.30})$$

Para moléculas con  $f$  grados de libertad tendremos:

$$U = \frac{f}{2} \cdot N \cdot k_B \cdot T. \quad (\text{xx.31})$$

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:

$$C_V = \frac{f}{2} \cdot N_A \cdot k_B = \frac{f}{2} \cdot R \quad (\text{xx.32})$$

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:

$$C_p = C_V + R = \left(1 + \frac{f}{2}\right) \cdot R. \quad (\text{xx.337})$$

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

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = 1 + \frac{2}{f} \quad \text{y} \quad f = \frac{2}{\gamma - 1}. \quad (\text{xx.34})$$

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

$$U = \frac{1}{\gamma - 1} \cdot N \cdot k_B \cdot T = N \cdot C_V \cdot T. \quad (\text{xx.35})$$

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  $U_{1mol} = 3RT$  y por lo tanto la capacidad calorífica molar 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, los vapores del mismo se propagan por el aire y llegan a nuestras narices. Este proceso de dispersión de un gas en otro se denomina difusión gaseosa. Efusión es el escape de gas a través de pequeñas aberturas al vacío. 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:

$$\frac{R_1}{R_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (\text{xx.36})$$

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 obtenerse simplemente 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:

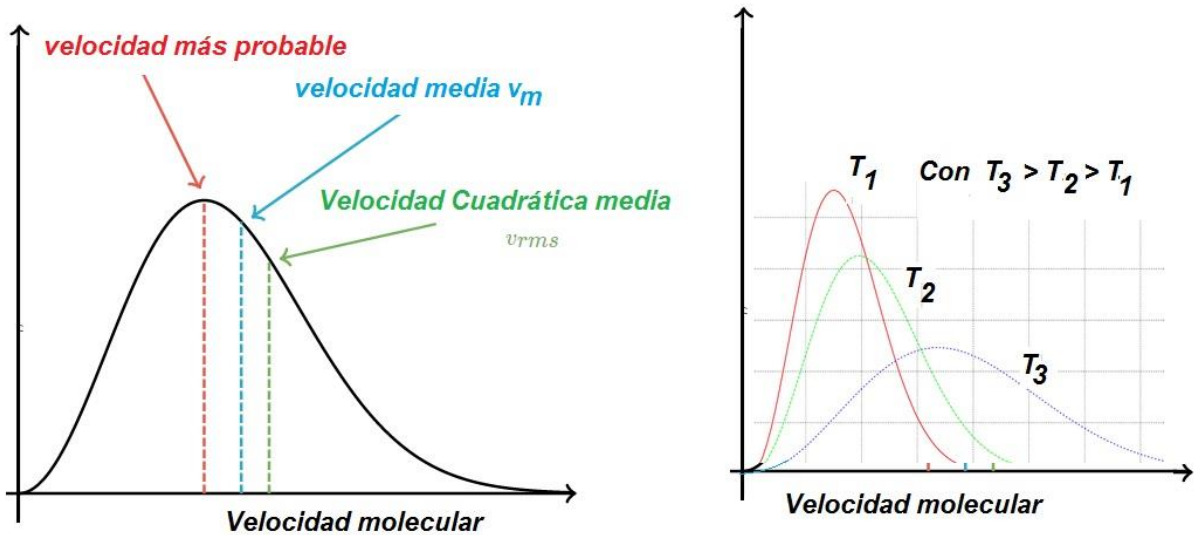
$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}, \quad (\text{xx.37})$$

que concuerda perfectamente con la expresión (xx-36). 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:

$$dN = 4 \cdot \pi \cdot N \cdot \left( \frac{\mu}{2 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{\mu \cdot v^2}{2 \cdot k_B \cdot T}} \cdot v^2 \cdot dv \quad (\text{xx.38})$$

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.38):



**Figura xx.3:** 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 temperatura diferentes.

$$v_{MP} = \sqrt{\frac{2 \cdot R \cdot T}{M}} = 128.95 \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [m/s] \quad (xx.39)$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} = 145.51 \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [m/s] \quad (xx.40)$$

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}} = 157.94 \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [m/s] \quad (xx.41)$$

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

$$v_{MP} \leq \langle v \rangle \leq v_{rms} \quad (xx.42)$$

**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:

$$\lambda = \frac{k_B \cdot T}{2\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma \cdot P} \quad (xx.43)$$

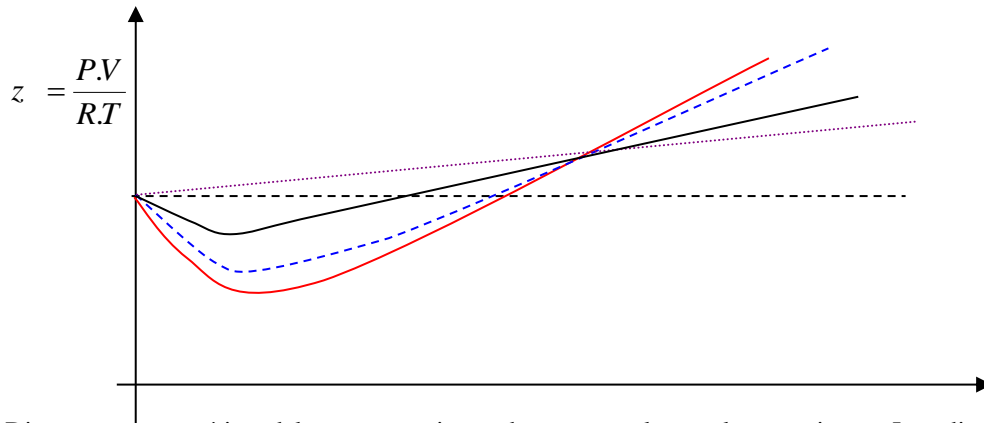
aquí  $\sigma$  es la sección transversal de choque de la molécula (o sea su área transversal).  $P$  la presión del gas. Para el aire, a 20°C tenemos:

$$\lambda[m] = \frac{6.0795 \times 10^{-3}}{P[Pa]} \quad (\text{xx.44})$$

Asimismo el número promedio de choques por unida de tiempo será:

$$\frac{dN_{\text{choques}}}{dt} = \frac{8 \cdot \pi \cdot N_A \cdot \sigma \cdot P}{\sqrt{M \cdot R \cdot T}} \quad (\text{xx.45})$$

**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 ( $P < 4 \text{ Atm}$ ), 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.4,



**Figura xx.4.** Diagrama esquemático del comportamiento de gases reales a altas presiones. Las distintas curvas corresponden a diferentes temperaturas con  $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$ .

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 [1]

$$P \cdot V = n \cdot z \cdot R \cdot T \quad (\text{xx.46})$$

Otra ecuación comúnmente usada para describir los gases reales es la ecuación de Van der Waal: [1], [3]

$$\left( P + n^2 \cdot \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T \quad (\text{xx.47})$$

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:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \cdot \left( 1 + \frac{9}{128} \cdot \frac{P \cdot T_c}{P_c \cdot T} \cdot \left( 1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2} \right) \right) = n \cdot z \cdot R \cdot T, \quad (\text{xx.48})$$

que claramente tiene la misma forma que la Ec.(xx.47).  $T_c$  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:

$$\theta \equiv \frac{T}{T_c}, \quad \pi \equiv \frac{P}{P_c}, \quad \nu \equiv \frac{V}{V_c} \quad (\text{xx.49})$$

es posible escribir la ecuación de estado (xx.35) o (xx.36) en una forma que es válida para todos los gases. En particular la expresión (xx.46) se transforma en:

$$\pi \cdot \nu = n \cdot \zeta \cdot R \cdot \theta. \quad (\text{xx.50})$$

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

**Calor y capacidad calorífica:** Cuando dos sistemas a diferentes temperaturas se ponen en contacto se transfiere energía en forma de calor del sistema más caliente al más frío. El calor es energía en tránsito de un objeto a otro asociada con una diferencia de temperatura o un cambio de fase. Las unidades que se usan para medir esta energía (calor) son las mismas que para otras forma 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  $14.5^\circ\text{C}$  a  $15.5^\circ\text{C}$ ). La relación entre caloría y Joule se conoce como el *equivalente mecánico del calor*:

$$1 \text{ cal} = 4.1868 \text{ J} \quad . \quad (\text{xx.51})$$

Cuando se transfiere una cantidad de calor  $\Delta Q$  a un cuerpo de masa  $m$ , su temperatura se elevará en  $\Delta T$ , estando estas magnitudes relacionadas por:

$$\Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta T. \quad . \quad (\text{xx.52})$$

Donde  $c$  es el calor específico por unidad de masa de la sustancia de la que está hecha el cuerpo. A veces es útil definir la capacidad calorífica molar  $C$  (15) como la cantidad de calor necesaria para elevar en un grado la temperatura de un mol de una dada sustancia:

$$C = c \cdot M . \quad (\text{xx.53})$$

También se define el calor de transformación (fusión, evaporación, combustión, etc.) por unidad de masa como el calor necesario para realizar la transformación en cuestión a temperatura constante de la unidad de masa. Así el calor asociado con la fusión o evaporación de una masa  $m$  de una dada sustancia será:

$$\Delta Q_f = L_f \cdot m \quad \text{y} \quad \Delta Q_{ev} = L_{ev} \cdot m \quad (\text{xx.54})$$

Donde  $L_f$  y  $L_{ev}$  definen el calor latente de fusión y evaporación respectivamente.

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

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

$$\Delta Q_{hielo} = L_f \cdot m_2 + c \cdot m_2 \cdot T_f = \Delta Q_{hielo} = m_1 c \cdot (T_1 - T_f) \quad (\text{xx.55})$$

O sea:

$$T_f = \frac{c \cdot m_1 \cdot T_1 - L_f \cdot m_2}{c \cdot (m_1 + m_2)} = 33,43^\circ\text{C} \quad (\text{xx.56})$$

## Termodinámica

Definimos un *sistema* como una parte de 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 que lo haga el sistema es abierto.

Las propiedades de un sistema quedan determinadas si en un dado instante conocemos el valor las variable macroscópicas que definen sus estado (*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.

### Calor y trabajo asociados a un proceso.

#### Primera Ley de la Termodinámica

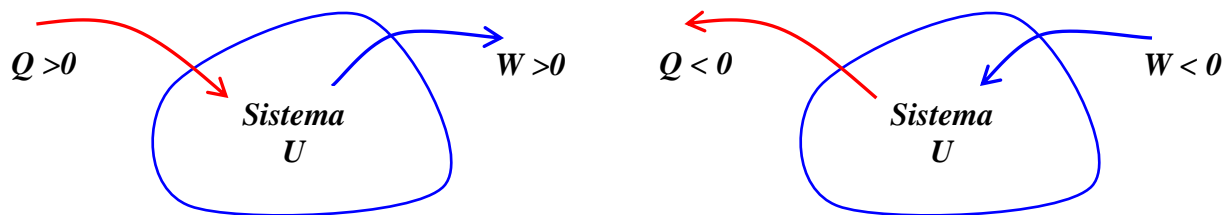
La energía se conserva, o sea que si se entrega calor  $Q$  a un sistema, esta energía se invertirá en aumentar su energía interna  $U$  y en realizar trabajo, esto es:

$$U_{inicial} + Q = U_{final} + W \quad (xx.57)$$

o bien

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (xx.58)$$

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



**Figura xx.5.** Convención de signos para las magnitudes  $W$  y  $Q$ .

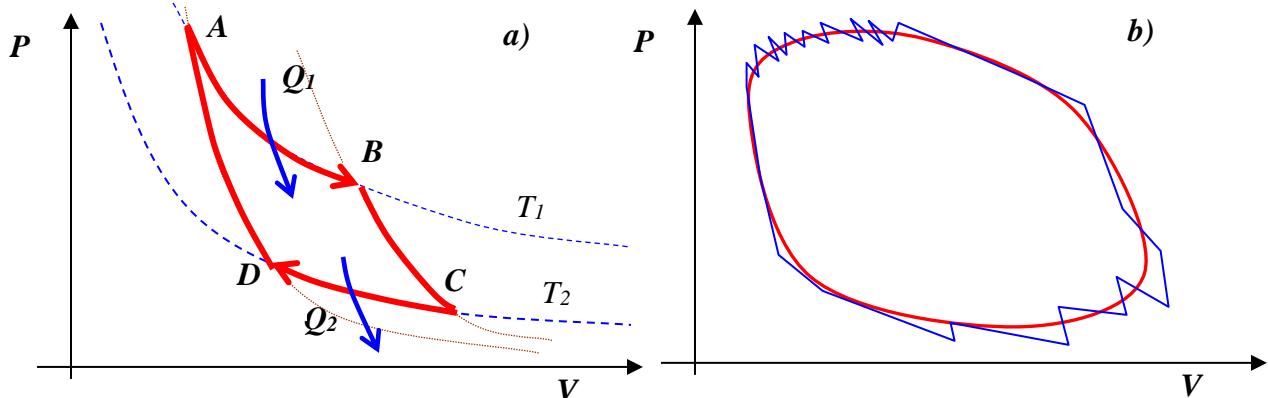
La convención de signos es:  $\delta Q$  entregado al sistema es *positivo* y al igual que el trabajo  $\delta W$  realizado por el sistema. En la última expresión se usó un símbolo distinto para representar el

incremento diferencial de calor y trabajo ( $\delta$ ) 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  $\delta Q$  y  $\delta W$  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  $\delta Q$  y  $\delta W$  son diferenciales inexactas (no existen funciones  $Q$  y  $W$  que son funciones del estado del sistema). El trabajo realizado por un sistema en una expansión viene dado por:

$$\delta W = P \cdot dV \quad (\text{xx.59})$$

Gráficamente este trabajo viene dado por el área bajo la curva en el diagrama  $P$ - $V$  (Figura 3). 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  $\delta W$  sea negativo ( $dV < 0$ ), mientras que en una expansión ( $dV > 0$ )  $\delta W$  sea positivo. Un sistema recorre un ciclo, cuando el estado final coincide con su estado inicial. En un diagrama termodinámica, 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  $W_{ciclo} = \oint P \cdot dV$ . Se dice que el sistema realiza un *ciclo directo*, si el trabajo realizado en el ciclo es positivo, o sea  $W_{ciclo} > 0$ . 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,  $W_{ciclo} < 0$ . 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 5



**Figura xx.6.** 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  $D \rightarrow A$ . 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.

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

$$\eta = \frac{W_{ciclo}}{Q_{entregado}} \quad (xx.60)$$

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

$$\eta = \frac{W_{ciclo}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (xx.61)$$

De donde obtenemos que:

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

por lo tanto:

$$\oint \frac{dq}{T} = 0. \quad (xx.63)$$

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 solamente es una enunciación incompleta de la termodinámica, por ejemplo el calor siempre fluye desde el objeto más caliente al 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 maquina térmica que tenga 100% de eficiencia.

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

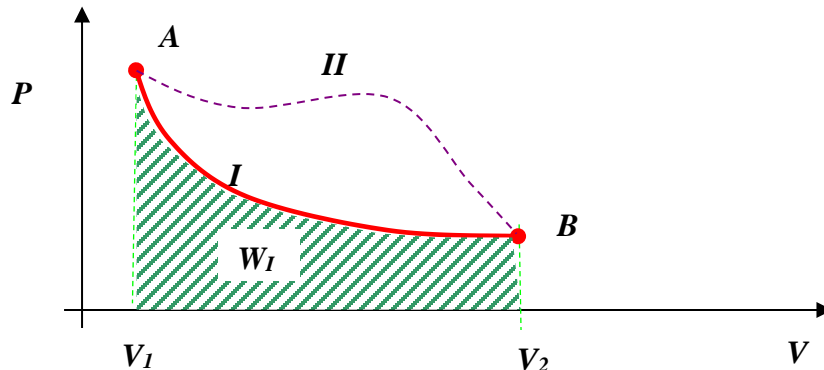
- la entropía  $S$  del universo permanece constante o aumenta, esto es:

$$\Delta S \geq 0 \quad (\text{xx.64})$$

El cambio de entropía entre dos estado **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:

$$\Delta S_{AB} = \int_A^B \left[ \frac{dQ}{T} \right]_{\text{Reversible}} \quad (\text{xx.65})$$

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*.

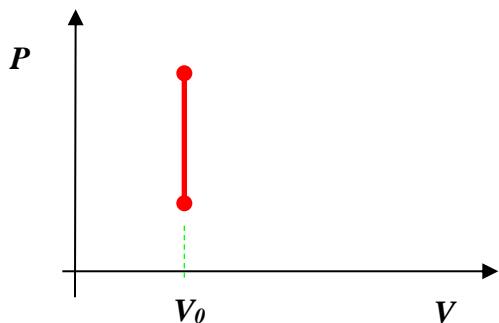


**Figura xx.7:** Trabajo realizado por el sistema para ir del estado **A** a otra **B** por dos trayectoria distintas I y II. Se ve que el trabajo para ir de **A** a **B** depende de la trayectoria. Por lo tanto el trabajo, al igual que el calor, no son variables de estado.

**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  $\Delta S_{AB}$  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  $\Delta S_{AB}$  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)



$$\delta W = 0$$

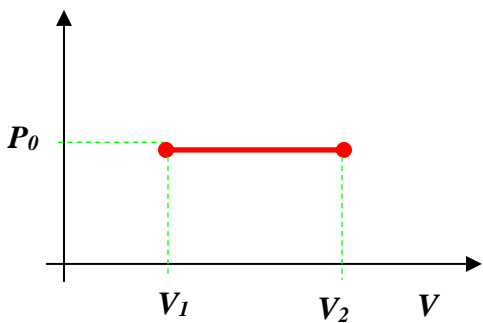
$$\delta Q = dU = m \cdot c_v \cdot dT$$

$$dS = m \cdot c_v \cdot \frac{dT}{T} = n \cdot C_v \cdot \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = n \cdot C_v \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = n \cdot C_v \cdot \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) \quad (\text{xx.66})$$

Figura x.8: Proceso Isocórico.

### 2. Procesos Isobárico: (Presión constante)



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

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

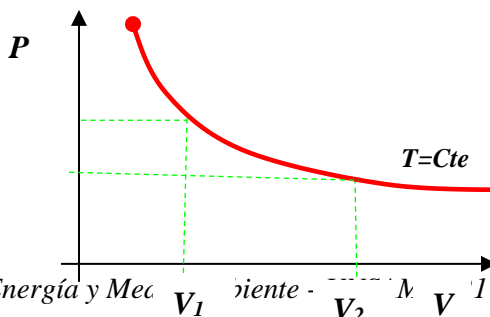
$$dU = m \cdot c_v \cdot dT$$

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

$$\Delta S = n \cdot C_p \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = n \cdot C_p \cdot \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad (\text{xx.67})$$

Figura xx.9: Proceso Isobárico.

### 3. Procesos Isotérmico: (Temperatura constante)



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

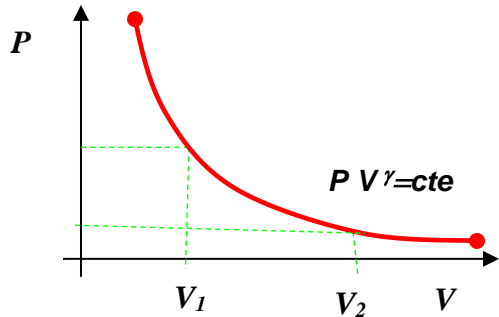
$$dU = 0$$

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

$$\Delta S = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{P_i}{P_f}\right) \quad (\text{xx.68})$$

Figura xx.10: Proceso Isotérmico.

**Procesos Adiabático o Isoentrópico:** (Sin intercambio de calor)



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

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

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

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

$$\Delta W_{rev} = n \cdot \frac{R \cdot T_{ini}}{\gamma - 1} \cdot \left[ 1 - \left( \frac{P_{fin}}{P_{ini}} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} \right] \quad (\text{xx.69})$$

Figura xx.11: Proceso adiabático.

## Maquinas térmicas - Teoremas de Carnot

Una de las consecuencias de la segunda ley es que no es posible fabricar una maquina térmica con una sola fuente de calor, por lo tanto para operar una máquina térmica 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:

$$W = Q_c - Q_f \quad (\text{xx.70})$$

Sadi Carnot, demostró a principios del siglo XIX los siguientes teoremas que dan los límites teóricos de la eficiencia de las maquinas térmicas. La eficiencia de una maquina térmica se define como:

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

➤ **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:

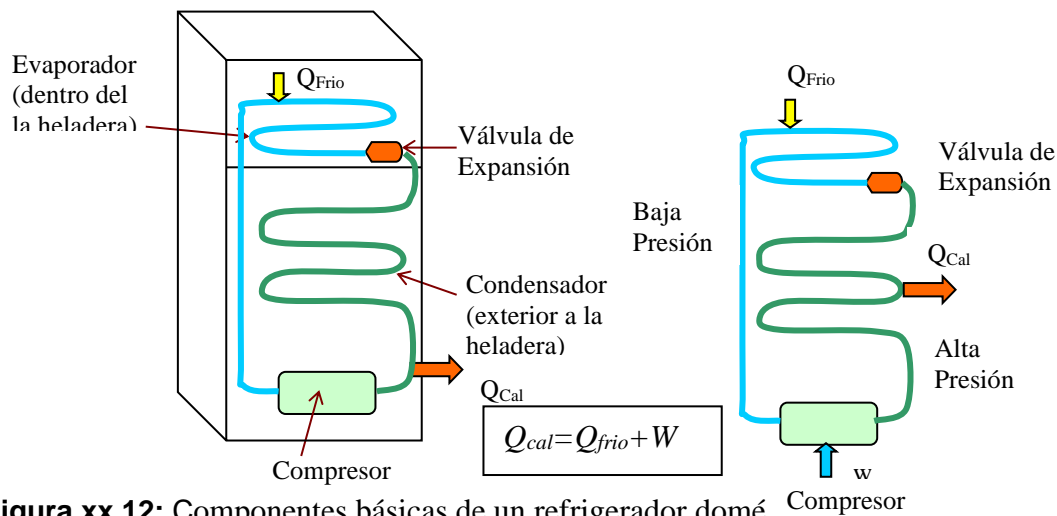
$$\eta = \frac{T_c - T_f}{T_c} \quad (\text{xx.72})$$

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

$$\eta_{irr} \leq \eta_{rev} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \quad (\text{xx.73})$$

## Refrigeradores

Uno de los dispositivos más útiles y convenientes que se desarrollaron en las postrimerías del siglo XIX fue sin duda el refrigerador. Este invento tuvo particular importancia para el desarrollo de la moderna ganadería e industria frigorífica en la República Argentina hacia fines del siglo XIX y le permitió uno de los desarrollos económicos más vertiginosos que conoció la historia. La idea básica de cómo funciona un refrigerador la podemos comprender fácilmente cuando nos aplicamos desodorante en aerosol en las axilas. Aun cuando el tubo de desodorante esté a temperatura ambiente, al aplicarnos el mismo indefectiblemente sentiremos una sensación característica de frío. La razón de esta caída de temperatura se debe a que el gas en el tubo está presurizado, al salir a exterior (junto con el líquido desodorante) el mismo sufre una expansión, al pasar de una presión mayor (interior) a otra menor (exterior). 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.12:** Componentes básicas de un refrigerador doméstico

El efecto Joule-Thomson toma en cuenta las características fundamentales de este proceso. En forma esquemática, un compresor comprime un gas (vapor), el vapor (usualmente Freón o amoníaco) como consecuencia de la compresión, se calienta y aumenta su presión. El mismo pasa por un circuito que está fuera del recinto de la heladera, el condensador, donde se enfría, cediendo calor al medio ( $Q_{cal}$ ). Durante este proceso el vapor al enfriarse se condensa a su fase líquida, pero mantiene la presión alta. Al final de condensador hay una válvula de expansión, que está dentro de la heladera. Al pasar por la *válvula de expansión*, el gas o vapor se expande y enfría. Luego pasa al

circuito del evaporador, también dentro de la heladera. Este circuito evaporador, formado por un tubo más grueso que el del condensador, que generalmente rodea al congelador. El circuito del evaporador termina en el compresor. En la válvula de expansión el líquido sufre una fuerte descompresión, pasando de unas 5 a 10 At a 1 At 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.

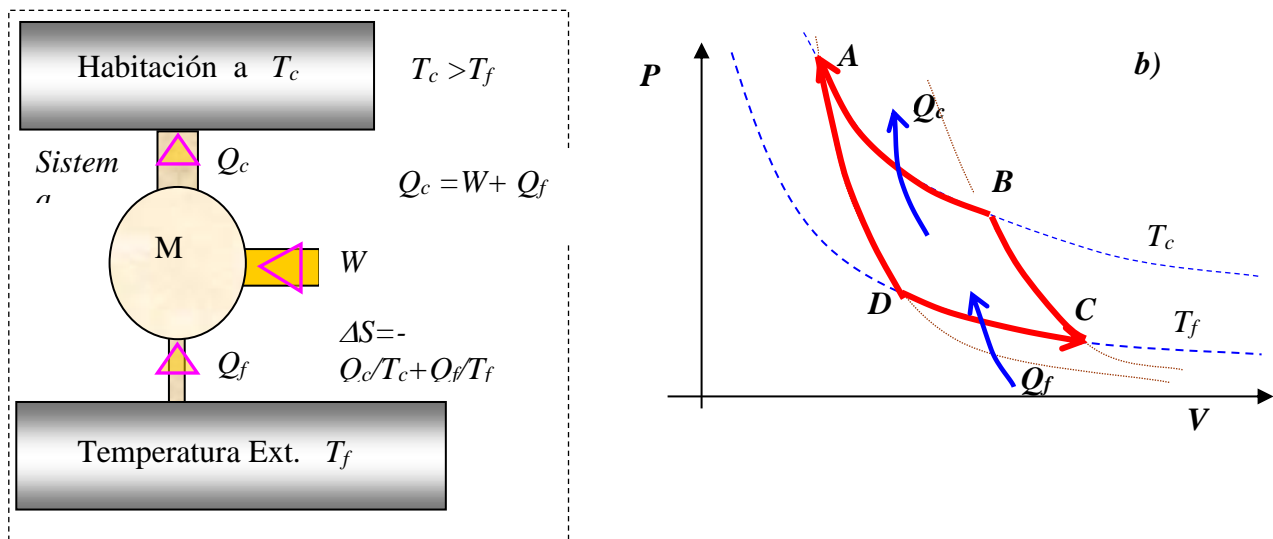


Fig. xx.13- Bomba de calor operando con dos fuentes térmicas.

**Bombas de calor:** las bombas de calor, los acondicionadores de aire y los refrigeradores utilizan la transferencia de calor de frío a caliente. Son máquinas térmicas que funcionan al revés, es decir a diferencia de una máquina térmica que busca transformar calor en trabajo. En estas máquinas lo que hacemos es transformar trabajo en calor, pero en un modo peculiar. Aquí buscamos que el calor fluya de la fuente fría a la caliente.

La gran ventaja de usar una bomba de calor (BC) para calentar una habitación, es que en lugar de quemar combustible, donde la eficiencia de calentamiento puede ser a lo sumo del 100%. Referido a la Figura xx. 13, en una bomba de calor  $Q_c = Q_f + W$ . Dato que  $Q_c > W$ , la eficiencia de calentamiento que llamamos coeficiente de rendimiento o performance ( $COP = Q_c/W$ ), tenemos que claramente  $COP > 1$ , pero claramente se viola la primera ley de la 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.

Los componentes básicos de una bomba de calor en su modo de calefacción se muestran en la Figura xx.13. Más detalles consultar la Ref. [4] y [4].

## 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: [2], [3]

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

$$T = \left( \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial S} \right)_V \quad \text{y} \quad P = - \left( \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial V} \right)_S \quad (\text{xx.66})$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad (\text{xx.67})$$

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 asociado a cada componente se definen como:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V} \quad (\text{xx.68})$$

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

$$H(S, P, N) = E(S, V, N) - P \cdot V \quad (\text{xx.69})$$

$$T = \left( \frac{\partial H(S, P, N)}{\partial S} \right)_P \quad \text{y} \quad V = - \left( \frac{\partial H(S, P, N)}{\partial P} \right)_T \quad (\text{xx.70})$$

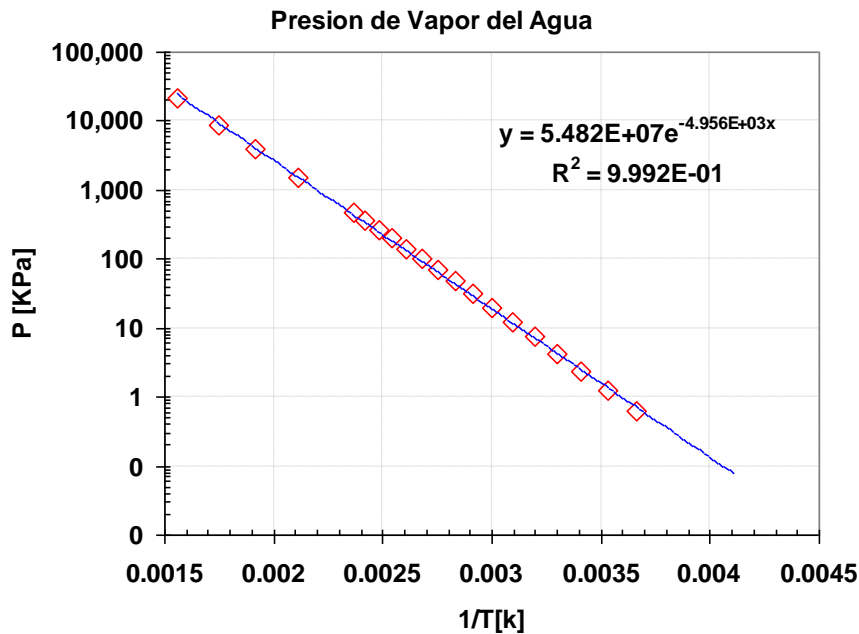
$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = - \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad (\text{xx.71})$$

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:

$$F(T, V, N) = E(S, V, N) - T \cdot S \quad (\text{xx.72})$$

$$S = - \left( \frac{\partial F(T, V, N)}{\partial T} \right)_V \quad \text{y} \quad P = - \left( \frac{\partial F(T, V, N)}{\partial V} \right)_T \quad (\text{xx.73})$$



**Figura xx.9:** Presión de vapor del agua en KPa como función de  $1/T$ [K], para temperaturas comprendidas entre  $0^{\circ}\text{C}$  y  $370^{\circ}\text{C}$ . 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).

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (\text{xx.74})$$

Cuando se aplica esta última expresión a una transición de fases como la curva líquido-vapor, ver figura 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:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{L_v}{T_e \cdot \Delta V} \quad (\text{xx.75})$$

donde  $L_v$  es el calor latente molar de la transición (evaporación) y  $\Delta V$  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:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{L_v \cdot P}{R \cdot T^2}, \quad (\text{xx.76})$$

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.

$$P_{H_2O}^{(sat)} = P_{vapor}(T) = P_0 \times \text{Exp} \left\{ \frac{L_v}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \quad (\text{xx.77})$$

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

## 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) [4] [5] 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.77).

Es decir:

$$HR = \frac{P_{vapor\_agua}^{(parc)}}{P_{vapor\_agua}^{(Saturada)}} = \frac{P_{H_2O}^{(parc)}(T)}{P_{H_2O}^{(sat)}(T)} \quad , \quad (\text{xx.78})$$

donde la  $P_{H_2O}^{(sat)}(T)$  a cada temperatura se puede calcular con la Ec.(xx.77)

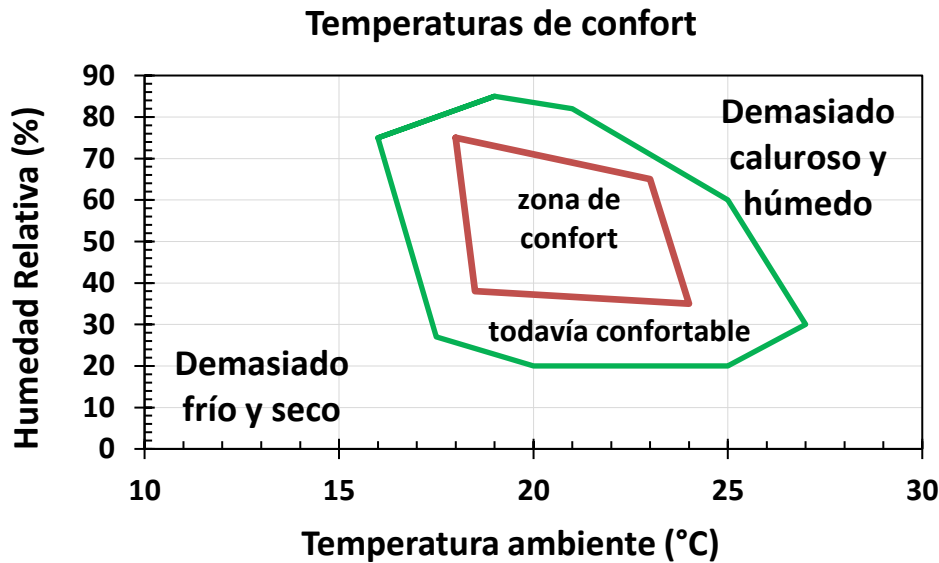
La humedad relativa depende de la temperatura ambiente. La misma cantidad de vapor de agua produce una mayor humedad relativa en el aire frío que en el aire caliente.

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.78). 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:

$$HR = \frac{P_{vapor\_agua}^{(parc)}}{P_{vapor\_agua}^{(Saturada)}} = \frac{P_{H_2O}^{(sat)}(T_{rocio})}{P_{H_2O}^{(sat)}(T)} \quad , \quad (\text{xx.79})$$

donde la  $P_{H_2O}^{(sat)}(T)$  a cada temperatura se puede calcular con la Ec.(xx.77).

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/>) [6]



**Figura xx-10.** Zonas de confort térmico. El rectángulo de aristas naranja 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

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

$$G(T, P, N) = H(S, P, N) - T \cdot S = E(S, V, N) - P \cdot V - T \cdot S \quad (\text{xx.78})$$

A veces son útiles las siguientes relaciones:

$$S = -\left(\frac{\partial G(T, P, N)}{\partial T}\right)_P \quad \text{y} \quad V = \left(\frac{\partial G(T, P, N)}{\partial P}\right)_T \quad (\text{xx.79})$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (\text{xx.80})$$

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.<sup>3,7</sup>

**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 maquinas 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 Thomson<sup>13</sup>  $\mu_{JT}$  como:

$$\mu_{JT} = \left[ \frac{\partial T}{\partial P} \right]_H = -\frac{1}{C_P} \cdot \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \quad (\text{xx.81})$$

Si  $\mu_{JT} > 0$ , el gas puede usarse como refrigerante. Se puede probar<sup>13</sup> que

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_P} \cdot \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial P} \right)_T + \left( \frac{\partial(PV)}{\partial P} \right)_T \right] \quad (\text{xx.82})$$

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

$$\left( P + n^2 \cdot \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T \quad (\text{xx.83})$$

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:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \cdot \left( 1 + \frac{9}{128} \cdot \frac{P \cdot T_c}{P_c \cdot T} \cdot \left( 1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2} \right) \right) = n \cdot z \cdot R \cdot T \quad (\text{xx.84})$$

donde<sup>13</sup>:

$$a = \frac{16}{3} P_c \cdot V_c^2 \cdot T_c \quad b = \frac{1}{4} V_c \quad R = \frac{32}{3} \cdot \frac{V_c P_c}{T_c} \quad (\text{xx.85})$$

Los parámetros  $T_c$ ,  $V_c$  y  $P_c$  se conocen como temperatura, volumen (molar) y presión críticas, 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:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_P} \cdot \left( \frac{2a}{RT} - b - \frac{3 \cdot a \cdot b}{R^2} \cdot \frac{P}{T^2} \right) \approx \frac{1}{C_P} \cdot \left( \frac{2a}{RT} - b \right) = \frac{3}{8} \cdot \frac{R}{C_P} \cdot \frac{T_c}{T} \cdot \left( \frac{T_c}{T} - \frac{1}{4} \right) \quad (\text{xx.86})$$

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.

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<sup>9</sup>, sino de la *mecánica*

estadística<sup>6,7,15,16</sup>. Para establecer esta conexión es útil introducir el concepto de *Incerteza*<sup>10,16</sup>,  $S(A)$ , 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 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  $n$ .

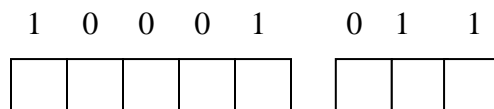
Es decir a mayor número de resultados posibles mayor será nuestra incerteza, esto lo sabemos intuitivamente cuando participamos de un sorteo que tiene  $n$  números, a medida que  $n$  aumenta más incierto es el resultado. Por el contrario si  $n=1$  existe certeza en el resultado.

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:

$$S(A.B) = S(A) + S(B) \tag{xx.87}$$



**Figura 9:** Número binario de  $n$  dígitos

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

$$S = k \cdot \ln n \tag{xx.88}$$

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  $10^{12}$  discos rígidos de 75 GB! Si calculamos la entropía termodinámica,  $E_c(47)$ , necesaria para

calentar un mol de un sólido, digamos aluminio, desde  $T_i=300\text{k}$  a  $T_f=1.25.T_i= 375 \text{ k}$ , ésta será aproximadamente  $\Delta S=3N_A k_b \ln(T_f/T_i)=3 .N_A.\ln(1.25) \approx 5.5\text{J/k} \approx 7.5 \times 10^{13} \text{ GB}$ . 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  $100^\circ\text{C}$ , 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:  $S_{AB}=k.\ln(n \times m) = k.\ln(n) + k.\ln(m) = S_A + S_B$ . 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 expresión (78) se generaliza en:

$$S = -k \cdot \sum_{i=1}^N (p_i \cdot \ln p_i), \quad (\text{xx.89})$$

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  $S= k.\ln(n)$ , 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:

$$I(\text{mensaje}) = \text{Información} = S_{\text{despues}} - S_{\text{antes}}. \quad (\text{xx.90})$$

Esta definición de información de un mensaje fue introducida inicialmente por C.E. Shannon en la década de 1940<sup>14,16</sup>. 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<sup>ra</sup> carta: 2 de espada, 2<sup>da</sup>

carta: 7 de copa, 3<sup>ra</sup> 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<sup>16</sup>. 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 sea aquella que maximice:

$$L = -k \cdot \sum_{i=1}^N (p_i \cdot \ln p_i) - \alpha \cdot \sum_{i=1}^N p_i \quad (\text{xx.91})$$

donde  $\alpha$  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:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^N E_i \cdot p_i \quad \text{y} \quad \sum_{i=1}^N p_i = 1 \quad (\text{xx.92})$$

Entonces la función a maximizar será:

$$L = -k \cdot \sum_{i=1}^N (p_i \cdot \ln p_i) - \alpha \cdot \sum_{i=1}^N p_i - \beta \cdot \sum_{i=1}^N E_i \cdot p_i \quad (\text{xx.93})$$

Resolviendo este problema de máximos con dos multiplicadores de Lagrange:  $\alpha$  y  $\beta$ , obtenemos<sup>7,16</sup>:

$$p_i = \frac{1}{Z} \cdot \exp(-\beta \cdot E_i) \quad \text{con} \quad Z = \sum_{i=1}^N \exp(-\beta \cdot E_i) \quad (\text{xx.94})$$

Donde  $\beta$  se elige de modo de satisfacer la condición:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^N E_i \cdot p_i = \frac{1}{Z} \cdot \sum_{i=1}^N E_i \cdot \exp(-\beta \cdot E_i) \quad (\text{xx.95})$$

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<sup>7,16</sup>. El parámetro  $\beta$  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<sup>6,7,16</sup>.

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

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^N E_i \cdot p_i \quad , \quad \sigma_E^2 = \sum_{i=1}^N (E_i - \langle E \rangle)^2 \cdot p_i \quad \text{y} \quad \sum_{i=1}^N p_i = 1 \quad (\text{xx.96})$$

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

$$p_i = \frac{1}{\xi} \cdot \exp(-\beta \cdot E_i - \gamma \cdot E_i^2) \quad \text{con} \quad \xi = \sum_{i=1}^N \exp(-\beta \cdot E_i - \gamma \cdot E_i^2) \quad (\text{xx.97})$$

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

$$p(x) = \frac{1}{Z} \cdot \exp(-\beta \cdot x - \gamma \cdot x^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \cdot e^{-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{xx.98})$$

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 sesgada 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 demonio de Maxwell 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<sup>2,10,14</sup>.

## Apéndice A- Ejemplos de aplicación de la Termodinámica

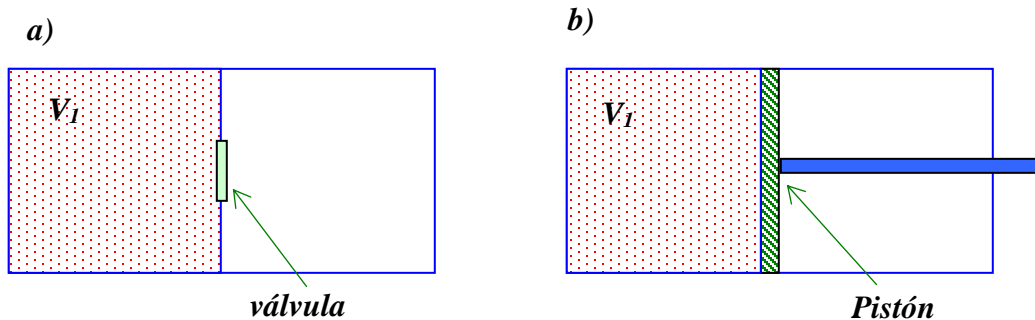
1) **Física del inflador:** cuando se usa un inflador de bicicleta para presurizar un neumático, es común percibir que el extremo por donde sale el aire se calienta. ¿Cómo se puede entender este fenómeno?

- a) 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 realizada 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.
- b) 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:

$$\Delta U = -\Delta W = -P \cdot \Delta V. \quad (\text{xx.99})$$

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 el expansión libre, debemos buscar un camino reversible que nos lleve del mismo estado inicial al final.



**Fig. xx.10-** Expansión libre de un gas ideal. a) Proceso irreversible, el gas originalmente esta 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.

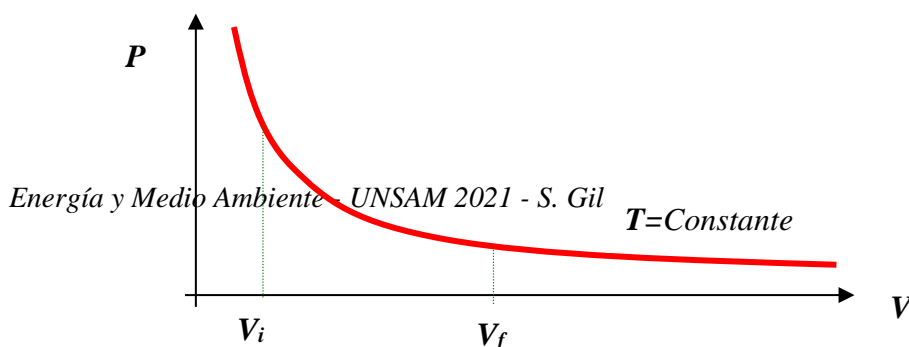
Para ello, imaginemos que con el dispositivo ilustrado en Fig.A1.b) llevamos el sistema, por un camino isotérmico, del volumen inicial  $V_i$  al volumen final  $V_f$ . (En este caso  $V_f > V_i$ ). En la Fig A2 se ilustra el proceso isotérmico.

El cambio de entropía para este camino reversible será:

$$\Delta S_{if} = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \int_i^f \frac{PdV}{T} = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nR \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) = N \cdot k_B \cdot \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) \quad (\text{xx.100})$$

que indica que: a) si  $V_f > V_i$  el cambio de expropria será positivo. b) si  $V_f < V_i$  el cambio de expropria 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:

$$\Delta S_{if} = k_B \cdot \ln \left( \frac{\text{Prob}_f}{\text{Prob}_i} \right), \quad (\text{xx.101})$$



**Fig. xx.11-** Expansión reversible, isotérmica, de un gas ideal.

donde  $Prob_i$  y  $Prob_f$  denotan las probabilidades de ocurrencia espontánea del estado  $i$  y  $f$  respectivamente. Por lo tanto:

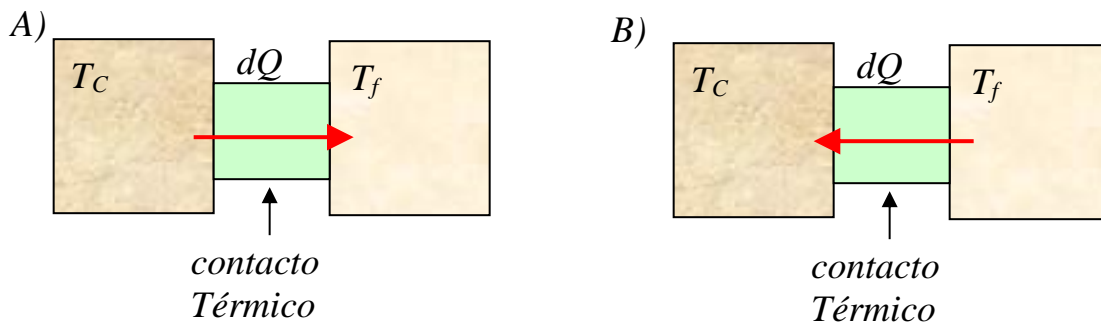
$$Prob_f = Prob_i \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{if}}{k_B}\right). \quad (\text{xx.102})$$

Combinado estas últimas expresiones tenemos:

$$Prob_f = Prob_i \cdot \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N. \quad (\text{xx.103})$$

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 calentara a su vez. Claramente esto no ocurre en la naturaleza espontáneamente.



**Fig. xx.12-** 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.12.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:

$$dS(A) = -\frac{dQ}{T_c} + \frac{dQ}{T_f} = dQ \cdot \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c} \right). \quad (\text{xx.104})$$

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:

$$dS(B) = +\frac{dQ}{T_c} - \frac{dQ}{T_f} = -dQ \cdot \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c} \right). \quad (\text{xx.105})$$

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 maquina 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:

$$\Delta S = \frac{-Q_c}{T_c} = -\frac{W}{T_c} < 0, \quad (\text{xx.106})$$

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

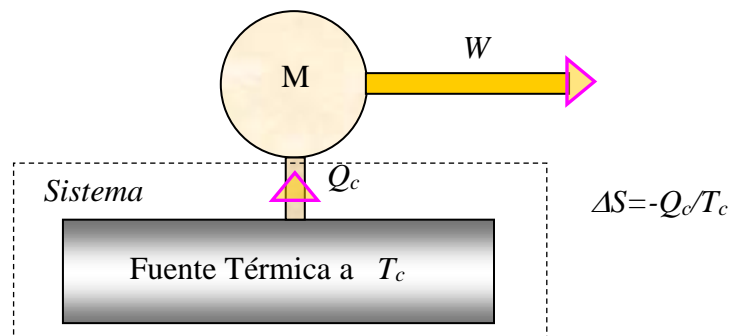
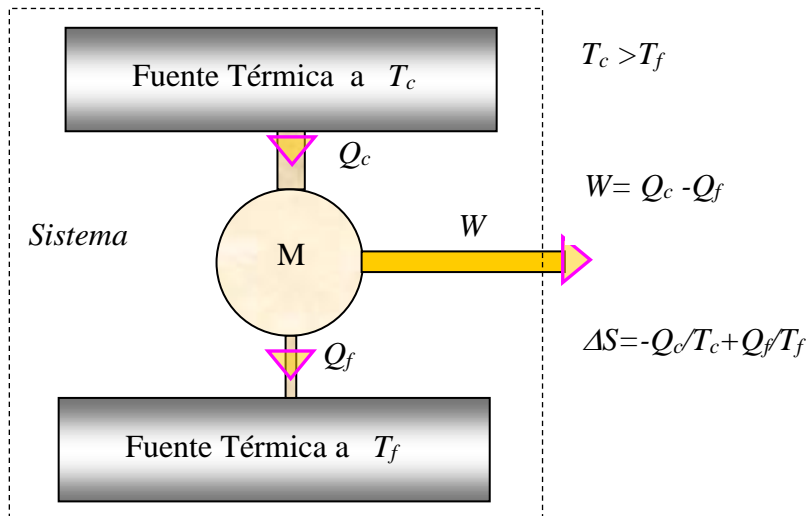


Fig. xx.14- Maquina térmica operando con una sola fuente térmica.

#### 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:

$$\Delta S = \frac{Q_f}{T_f} - \frac{Q_c}{T_c} \quad (\text{xx.107})$$



**Fig. xx.14-** 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

$$\frac{Q_f^0}{Q_c^0} k = \frac{Q_f}{Q_c} \text{ con } 0 < k < 1 \quad (\text{xx.108})$$

por lo tanto:

$$\Delta S = \frac{Q_f}{T_f} - \frac{Q_c}{T_c} = \frac{Q_f}{T_f} \left( 1 - \frac{T_f}{Q_f} \frac{Q_c}{T_c} \right) = \frac{Q_f}{T_f} \left( 1 - \frac{T_f}{T_c} k \frac{Q_c^0}{Q_f^0} \right) \quad (\text{xx.109})$$

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

$$\Delta S = \frac{Q_f}{T_f}(1-k) > 0. \quad (\text{xx.110})$$

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 maquina 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.*”

## Maquinas frigoríficas y Bombas de calor

En preparación, Ver Ref. [7](<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>)

## 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 estas 4 bolas en las dos cajas. Definimos el "macroestado" o *configuración macroscópica*, como el número de bolas a cada caja, sin distinguir que bola esta en cada caja o la caja. Por otro lado definimos los estados microscópicos o *configuración microscópica* o *microestado*, como el estado caracterizado con todos sus detalles, es decir que bola está en que caja. En la tabla A1 siguiente se ilustran los distintos estados y el número de ellos.

Vemos que el número de *microestados*,  $W$ , compatibles con un dado macroestado, caracterizado digamos por el número de bolas en la caja derecha,  $n_D$  se puede escribir como:

$$W(n_D, N_B) = \binom{N_T}{n_D} = \frac{N_T!}{(N_T - n_D)!n_D!}, \quad (\text{xx.111})$$

donde  $N_T$  representa el número total de bolas. Esta expresión tiene dos casos limites sencillos, una cuando  $N_T$  es pequeña y otra cuando es grande y es posible usar la aproximación de Stirling para calcular los factoriales. Para  $N$  pequeña es posible usar el algoritmo del triángulo de Tartaglia para obtener  $W$ :

N						1					
T					1		1				
2				1		2		1			
3			1		3		3		1		
4		1		4		6		4		1	

(xx.112)

5		1		5		10		10		5		1	
6	1		6		15		20		15		6		1

Para valores grandes de  $N_T$ , usando la aproximación de Stirling ( $n! \approx \sqrt{2\pi n} \cdot n^n e^{-n}$ ) tenemos:

$$W(n_D, N_B) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{N_T^{N_T}}{n^n \cdot (N_T - n)^{N_T - n}}, \quad (\text{xx.113})$$

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.<sup>9</sup>

No es difícil demostrar que esta última expresión de  $W$  tiene un máximo cuando  $n \approx N_T/2$ , lo cual también es evidente para pequeños valores de  $N_T$  como se ve en la expresión (A-9). Es claro que un sistema de este tipo, en el que se lo deja evolucionar espontáneamente, llegara a un equilibrio compatible con este resultado. Una realización práctica sería tomar una caja con  $N_T=10$  monedas, el número de caras y sellos corresponde a lo que antes llamábamos caja derecha e izquierda.  $n$  es

en este caso en número de caras. Si la caja se agita vigorosamente y se abre después, encontraremos que el estado de equilibrio (más probable) será el que corresponda aproximadamente a  $n \approx N_T/2$ . Este resultado será tanto más probable cuanto más grande sea  $N_T$ , ya que las desviaciones de este resultado es proporcional a  $1/\sqrt{N_T}$ .<sup>6,7</sup>

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

$$S = k \cdot \ln(W(n_D, N_B)) \approx k \cdot \ln\left(\frac{N_T^{N_T}}{n^n \cdot (N_T - n)^{N_T - n}}\right), \quad (\text{xx.114})$$

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 imparten 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:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{in} = \frac{1}{6} \cdot A \cdot \rho_{vapor} \cdot \bar{v}_{vapor} = \frac{1}{6} \cdot A \cdot \frac{P_p \cdot M}{R \cdot T} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}}. \quad (\text{xx.115})$$

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:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dm}{dt}\right)_{Net} &= \left(\frac{dm}{dt}\right)_{iout} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{in} = \frac{A}{6} \cdot (\rho_{vapor} \cdot \bar{v}_{vapor} - \rho_{parcial} \cdot \bar{v}_{vapor}) = \\ &= \frac{2A}{3} \cdot (P_{vapor} - P_p) \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi \cdot M \cdot R \cdot T}} \end{aligned} \quad (\text{xx.116})$$

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

$$P(v > v_0) = \int_{v_0}^{\infty} \frac{dN}{dv} \cdot dv = t_0^2 \cdot \frac{Exp(-t_0^2)}{\sqrt{\pi}} + Ferc(t_0) \quad \text{con} \quad t_0 = \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \frac{v_0}{v_{RMS}}, \quad (\text{xx.117})$$

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

$$P(v > v_0) \approx \frac{e^{-t_0^2}}{6\sqrt{\pi}} \cdot \left[ t_0^2 + \frac{1}{t_0} - \frac{1}{2t_0^3} + \dots \right], \quad \text{si} \quad t_0 \ll 1 \quad (\text{xx.118})$$

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] M. Zemansky, Calor y termodinámica, Bilbao: Aguilar, 1964.
- [2] F. Z. M. y. F. R. Sears, Física universitaria, México: Addison Wesley Longman, 1999.
- [3] C. Yunus, Termodinámica, vol. 8ª Edición, Mexico: McGraw Hill, 2014.
- [4] Mini Physics, «Heat Pumps,» 2021. [En línea]. Available: <https://www.miniphysics.com/uy1-heat-pumps.html>.
- [5] REAL WORLD PHYSICS, «How Heat Pumps Work,» 2021. [En línea]. Available: <https://www.real-world-physics-problems.com/how-heat-pumps-work.html>.
- [6] Georgia State University, «HyperPhysics,» 2019. [En línea]. Available: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Kinetic/relhum.html>.
- [7] Wikipedia, «Wikipedia - Humedad Relativa,» 2019. [En línea]. Available: [https://es.wikipedia.org/wiki/Humedad\\_relativa](https://es.wikipedia.org/wiki/Humedad_relativa).
- [8] Wikipedia, «Wikipedia - Confort Térmico,» 2019. [En línea]. Available: [https://es.wikipedia.org/wiki/Confort\\_higrot%C3%A9rmico](https://es.wikipedia.org/wiki/Confort_higrot%C3%A9rmico).
- [9] C. Tanides y a. et., «La calefacción en el sector residencial argentino.,» n° Febreo, pp. 55-60, Febrero 2014.
- [10] «ENARGAS, Eficiencia energética,» [En línea]. Available: <https://www.enargas.gov.ar/secciones/eficiencia-energetica/eficiencia-energetica.php>. [Último acceso: Mayo 2018].
- [11] «toptenargentina,» [En línea]. Available: [https://toptenargentina.org/private/products/calef\\_GN](https://toptenargentina.org/private/products/calef_GN).
- [12] «NAG-315 - “Artefactos de calefacción independientes por convección que utilizan combustibles gaseosos”,» [En línea]. Available: <http://www.enargas.gov.ar/secciones/normativa/pdf/normas-tecnicas/NAG-315.pdf>.
- [13] «Ruinas de Quilmes,» [En línea]. Available: [https://es.wikipedia.org/wiki/Ruinas\\_de\\_Quilmes](https://es.wikipedia.org/wiki/Ruinas_de_Quilmes).
- [14] «BASF Argentina,» [En línea]. Available: <https://www.basf.com/ar/es.html>.
- [15] L. M. Iannelli, S. Gil y J. Fiora, «La tierra como acondicionador de aire,» Petrotecnia, Buenos Aires, 2013.

## Apéndice A – Calefactores a domésticos

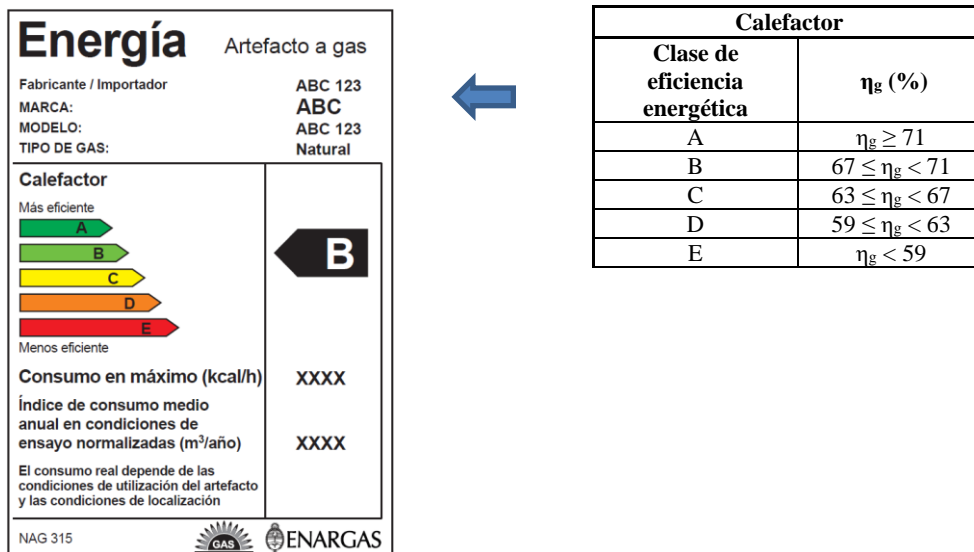
En la República Argentina los calefactores más usados son los siguientes con sus eficiencia características:

- ✓ Estufas a gas Tiro Balanceado ( $\epsilon \approx 70\%$ )
- ✓ Estufas a gas cámara abierta ( $\epsilon \approx 100\%$ )
- ✓ Estufas Eléctricas Resistencia (Infreroja) ( $\epsilon \approx 100\%$ )
- ✓ Estufas Eléctricas Resistencia (Placa) ( $\epsilon \approx 100\%$ )

- ✓ Estufas Eléctricas Resistencia (Caloventor) ( $\epsilon \approx 100\%$ )
- ✓ Bomba de calor -Aire ( $\epsilon \approx 320\%$ )
- ✓ Estufa a leña ( $\epsilon \approx 60\%$ )
- ✓ Loza radiante + caldera ( $\epsilon \approx 85\%$ )
- ✓ Radiadores + caldera ( $\epsilon \approx 85\%$ )

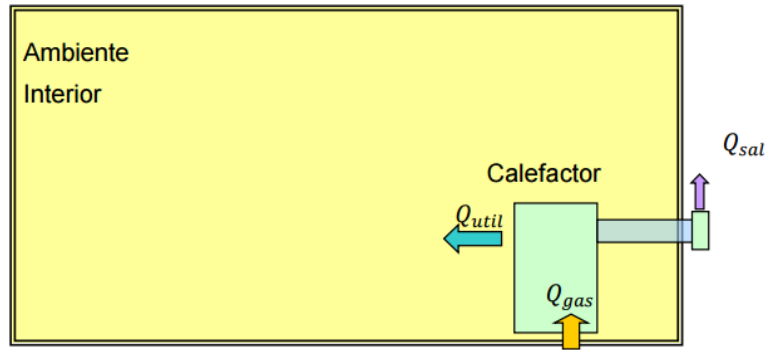
### Eficiencia en el calefactor a gas

El etiquetado de eficiencia energética en gasodomésticos [8] [9] es una herramienta muy efectiva para promover un uso eficiente de la energía. El etiquetado permite a los usuarios elegir equipos de menor consumo. En respuesta a esta demanda, los fabricantes producen equipos más eficientes, generando un círculo virtuoso que mejora la calidad de los productos, promueve un desarrollo tecnológico y económico. La etiqueta se califica a través de un sistema comparativo compuesto por cinco clases de valores de eficiencia identificadas mediante las letras A, B, C, D y E para el caso del calefactor, donde la letra A corresponde a los artefactos más eficientes y la letra E a los menos eficientes. Como se puede observar en la **Error! Reference source not found.**, el porcentaje de Eficiencia no figura en la Etiqueta de eficiencia energética, por lo tanto, sólo se ve representado por la letra que indica su clase. Se establece que los calefactores más eficientes deben tener una eficiencia superior al 71%



**Fig. xx.15-** Izquierda, Etiqueta de Eficiencia Energética, derecha clase de eficiencia energética de los calefactores [10].

En la Figura xx.16 se observa un esquema del funcionamiento del calefactor:



**Fig. xx.16-** Esquema de funcionamiento de calefactores.  $Q_{gas}$  es el calor entregado por el gas al calefactor, parte se queda en el ambiente como  $Q_{útil}$  y parte se entrega al medio exterior en forma de  $Q_{sal}$  [10].

Para el cálculo de eficiencia y consumo medio anual de cada calefactor se realiza un ensayo en condiciones normalizadas, según NAG-315. Para ello fue necesario establecer un protocolo de consumo, que simula el uso promedio del artefacto. Se toma como base un calefactor de tiro balanceado o tiro natural, instalado en una habitación. Por su parte  $Q_{sal}$  es la cantidad de calor que sale al exterior durante el mismo intervalo de tiempo que dura el ensayo: este calor tiene dos partes, el calor que se llevan los productos de combustión y el calor de vaporización del agua, suponiendo que dicho calor latente no es recuperado por el equipo. La diferencia del calor entregado por el gas al calefactor menos el calor que se entrega al medio exterior es el calor útil que queda en el ambiente ( $Q_{útil}=Q_{gas}-Q_{sal}$ ).

Los consumos de los pilotos son significativos y estos están presente en los sistemas de calefacción a gas.

## 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  $20^\circ\text{C}$ : Si la caja se cierra y se calienta a  $180^\circ\text{C}$ , ¿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:  $c(\text{Pb})=0.128\text{J/g}\cdot\text{K}$
- 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  $100^\circ\text{C}$ . a) Determine la temperatura final de la mezcla b) en que estado se encuentra la mezcla (Vapor , Liq. Sólido).  $C_R=c(\text{cu})=397\text{ J/kg}\cdot^\circ\text{C}$ ,  $C_A=c(\text{agua})= 4,180\text{ J/kg}\cdot^\circ\text{C}$ ,  $C_H=c(\text{Hielo})= 2,090\text{ J/kg}\cdot^\circ\text{C}$ ,  $L_f=L_{\text{fusión}}(\text{hielo})= 334,400\text{J/Kg}\cdot^\circ\text{C}$ , y  $L_v=L_{\text{ebullición}}(\text{agua})= 2,257,200\text{J/Kg}\cdot^\circ\text{C}$

## 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  $\Delta U_{BD}$ ?

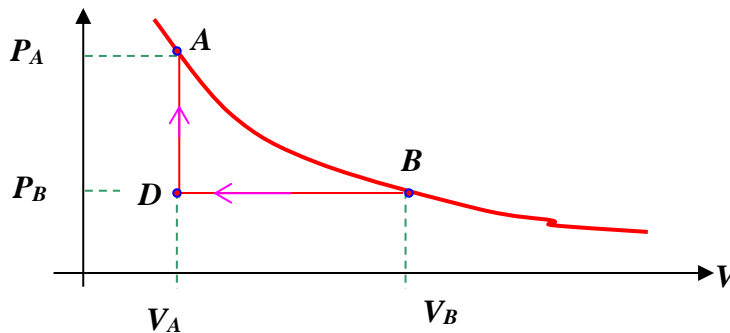


Figura xx.15

- (I) Trace un diagrama PV de los procesos siguientes:  $2.0\text{ l}$  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  $1350\text{ J}$  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  $400\text{ ml}$  a  $710\text{ ml}$  a un presión constante de  $5.0\text{ atm}$ . 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  $2.2\text{ atm}$  a  $1.5\text{ atm}$ . Luego el gas se expande a presión constante, desde un volumen de  $6.8\text{ l}$  hasta  $10.0\text{ l}$ , 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.

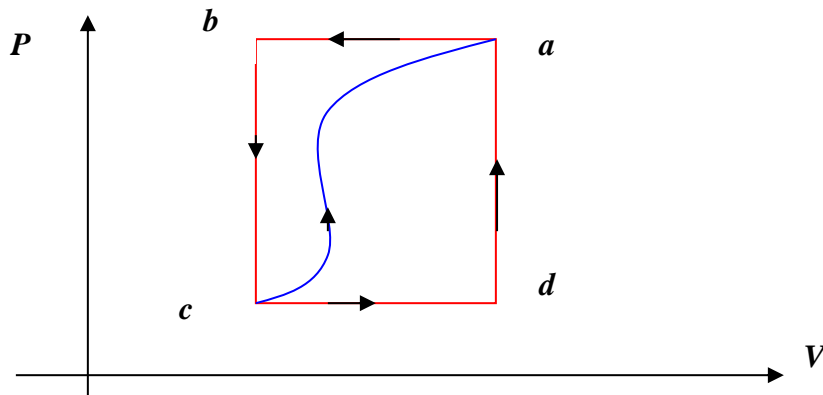


Figura xx.16

- (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:

$$\begin{aligned} Q_{a \rightarrow c} &= -80 \text{ J} & U_a - U_b &= -10 \text{ J} \\ W_{a \rightarrow c} &= -55 \text{ J} & P_a &= 2.5 P_d \\ W_{cda} &= 38 \text{ J} \end{aligned}$$

- 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 está 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  $2.8 \times 10^7$  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 m<sup>3</sup> 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 cómo 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 cuántas 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 refrigerador 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 3.

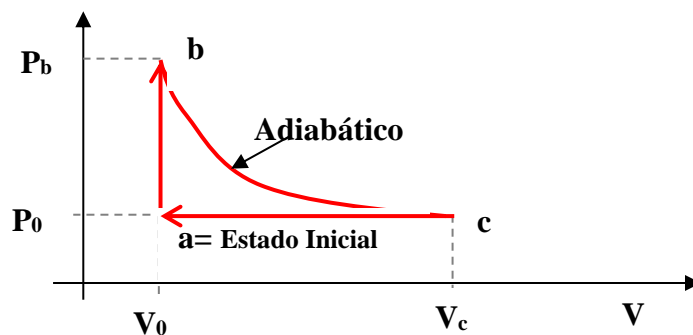


Figura xx.17

- 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  $P_c$

- e) El trabajo  $W$  total realizado en el ciclo y la eficiencia de la maquina térmica.  
 f) 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.18.

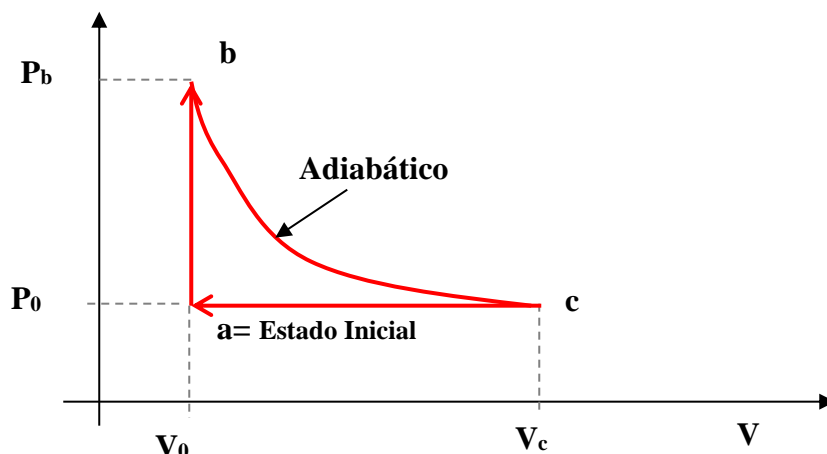


Figura xx. 18  
Caso A)

- 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  $\Delta U$ ,  $\Delta W$ ,  $\Delta Q$  y  $\Delta S$  para cada uno de los procesos indicados.

	$\Delta U$ [J]	$\Delta W$ [J]	$\Delta Q$ [J]	$\Delta S$ [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.18 es isotérmico.

### Respuestas a problemas selectos

1. Presión final = 1,546 At y Fuerza final sobre las paredes =  $1,98 \times 10^4 \text{ N}$

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:  $v=145 \text{ m/s}=521 \text{ km/h}$

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

8. El diagrama PV es:

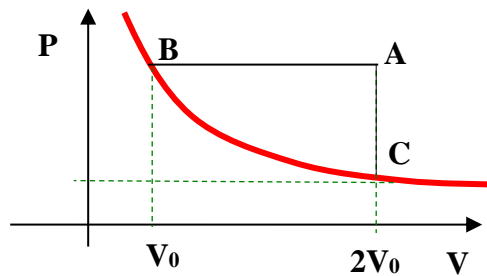


Figura xx.17

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

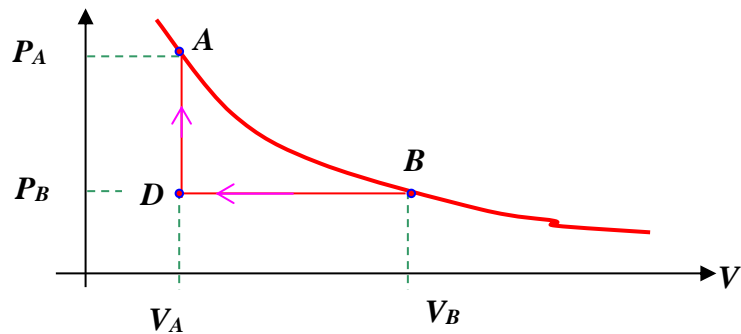


Figura xx.18

El diagrama PV es el siguiente:

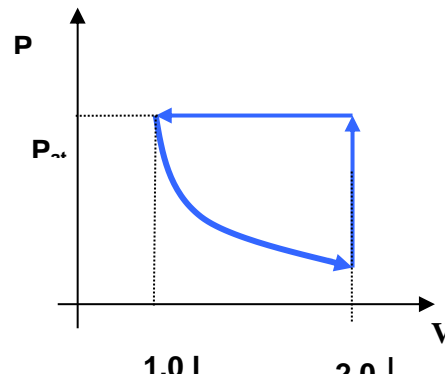


Figura xx.18

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  $\Delta S = 9,32 \frac{J}{K} > 0$
30. a)  $T_f = (M_{Al} \cdot c_{Al} \cdot T_i(Al) + M_{a.c.a.} \cdot T_i(\text{agua})) / (M_{Al} \cdot c_{Al} + M_{a.c.a.}) = 28,18 \text{ °C}$ ,  
 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)  $\Delta S_{universo} = 0,193 \frac{J}{K}$ , (c)  $\Delta S_{universo} = 0 \frac{J}{K}$
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)  $\Delta S = n \cdot R \cdot \ln(V_f/V_i)$  d)  $\Delta q = n \cdot c \cdot dT$  y  $\Delta S = n \cdot C_p \cdot \ln(V_f/V_i) = n \cdot C_p \cdot \ln(T_f/T_i)$  e)  $\Delta S = N \cdot k_B \ln 2$  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.

