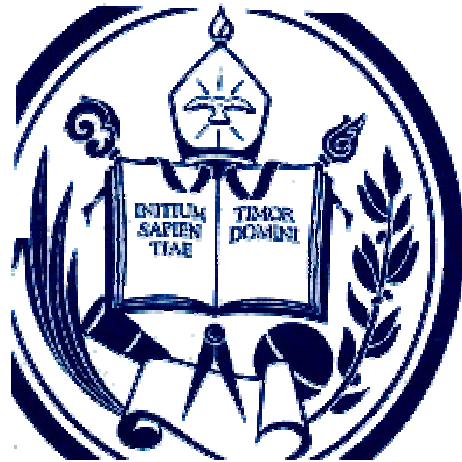


Curso de Física 21



**Departamento de Física
Facultad de Ciencias
Universidad de Los Andes**

PARTE I

TERMODINÁMICA

Dr. Braulio Fernández

Profesor Titular
Departamento de Física
Facultad de Ciencias
U.L.A.

Primera edición 2002
Todos los derechos reservados

CONTENIDO

Capítulo I.1. Conceptos Fundamentales de la Termodinámica	1
I.1.a. Dinámica y Termodinámica: Analogías, Variables Físicas y Coordenadas de Estado.	1
I.1.b. Concepto de Temperatura. Equilibrio Térmico. Ley Cero de la Termodinámica.	2
I.1.c. Variables y Escalas Termométricas. Tipos de Termómetros.	4
Preguntas Capítulo I.1	11
Problemas Capítulo I.1	12
Capítulo I.2. Dilatación y Expansión Térmica	13
Preguntas Capítulo I.2	21
Problemas Capítulo I.2	22
Capítulo I.3. Calor como forma de energía.	24
I.3.a. Capacidad Calórica y calor Específico. Calorimetría. Mezclas Calorimétricas.	24
I.3.b. Calor y Trabajo. Calor y Energía Mecánica. Equivalente Mecánico del calor.	28
I.3.c. Sistemas Termodinámicos. Transformación Termodinámica. Magnitudes Termodinámicas. Primera ley de la Termodinámica.	29
Preguntas Capítulo I.3	34
Problemas Capítulo I.3	36
Capítulo I.4. Transferencia del calor	39
I.4.a. Conducción	39
I.4.b. Convección	41
I.4.c. Radiación	42
Preguntas Capítulo I.4	46
Problemas Capítulo I.4	48
Capítulo I.5. Leyes de los gases ideales. Ecuación de Estado. Trabajo realizado en la expansión y compresión de un gas ideal. Transformaciones termodinámicas en un gas ideal.	51
I.5.a. Concepto de gas ideal	51
I.5.b. Gas a Temperatura Constante	52
I.5.c. Gas a Presión Constante	53
I.5.d. Gas a Volumen Constante	55
I.5.e. Ecuación de Estado	56
I.5.f. Trabajo realizado en la expansión y compresión de un gas ideal	59
I.5.g. Transformación isovolumétrica.	61
I.5.h. Transformación isobárica	62
I.5.i. Transformación isotérmica	63
I.5.j. Transformación adiabática	63
Preguntas Capítulo I.5	67
Problemas Capítulo I.5	68
Capítulo I.6. Teoría cinética de los gases.	70
I.6.a. La naturaleza y constitución atómica-molecular de la materia	70
I.6.b. Dinámica molecular de un gas ideal	73

I.6.c. Distribución de las velocidades moleculares-Ley de Maxwell.	78
I.6.d. Gases poli-atómicos. El teorema de equipartición de la energía	82
I.6.e. Teoría del calor específico al nivel microscópico. Calor específico de gases y sólidos	85
<i>i.</i> Sólidos Cristalinos	86
Preguntas Capítulo I.6	88
Problemas Capítulo I.6	89
Capítulo I.7. Procesos o transformaciones reversibles e Irreversibles. El ciclo de Carnot. Segunda ley de la termodinámica. Entropía. Tercera ley de la Termodinámica.	91
I.7.a. Procesos reversibles e irreversibles	92
I.7.b. El ciclo de Carnot.	95
I.7.c. Máquinas térmicas reales y otros ciclos térmicos ideales	102
<i>i.</i> Ciclo ideal Stirling	103
<i>ii.</i> Ciclo ideal De Rochas-Otto	104
<i>iii.</i> Ciclo ideal Diesel	106
I.7.d. La segunda ley de la termodinámica	107
I.7.e. Desorden, caos y entropía	108
I.7.f. Escala de temperaturas termodinámica y la tercera ley de la termodinámica	112
Preguntas Capítulo I.7	116
Problemas Capítulo I.7	117

Capítulo I.1. Conceptos Fundamentales de la Termodinámica

I.1.a. Dinámica y Termodinámica: Analogías, Variables Físicas y Coordenadas de Estado.

El estudio y la explicación desde un punto de vista macroscópico de una amplia gama de fenómenos de origen intrínsecamente dinámicos conocidos como efectos térmicos o fenómenos caloríficos, los cuales se relacionan con cambios espontáneos o inducidos por el calor y que además no pueden ser explicados mediante la dinámica, es lo que se conoce como Termodinámica. La palabra termodinámica se deriva de los términos griegos *therme*=calor y *dynamis*=fuerza. Como una parte de la ciencia, la termodinámica que se verá en este curso se relaciona o trata con sistemas que están o que tienden a un equilibrio estable por lo cual se le denomina Termodinámica del equilibrio o Clásica. El estudio de sistemas físicos en estados fuera del equilibrio es asunto de la Termodinámica Estadística. El origen fundamental de los fenómenos térmicos y otros relacionados conlleva a un estudio microscópico, es decir al nivel de los átomos y moléculas. Para esto es necesario la aplicación de la Mecánica Clásica y Cuántica para muchos cuerpos, área de la Física que se conoce como Mecánica Estadística de la cual forma parte la Termodinámica Estadística. Este estudio está fuera del alcance de esta obra; no obstante, el desarrollo de la termodinámica ha progresado mucho sin necesidad de entrar en detalle en la estructura microscópica del sistema físico en estudio. Los pilares de la termodinámica los constituyen sus cuatro leyes: cero, primera, segunda y tercera ley, las cuales se presentarán y desarrollarán a lo largo de la primera parte de esta serie.

La termodinámica al igual que la dinámica hace uso de las mismas tres variables fundamentales: longitud, masa y tiempo y de algunas derivadas como la energía, presión y volumen; sin embargo, para la descripción de la mayoría de sus fenómenos se requiere una cuarta variable fundamental: la temperatura, y con la cual estaremos relacionados a todo lo largo de este capítulo. En el desarrollo de esta parte veremos como el concepto de temperatura está íntimamente ligado a la ley cero de la termodinámica, en tanto que variables derivadas como el calor y la entropía se derivan de la primera y segunda ley respectivamente. Por razones que quedarán claras en el transcurso de este capítulo y a fin de establecer un enlace entre la Termodinámica y la Mecánica Estadística, se acostumbra denominar a las variables físicas de la Termodinámica: variables o coordenadas de estado.

En la dinámica se presenta como caso particular o sub-área la Estática definida como equilibrio de fuerzas, Asimismo, en la termodinámica se encuentra el equilibrio térmico, el cual corresponde equivalentemente a un equilibrio de temperaturas. En la sección siguiente se discute este equilibrio en detalle. En la Fig. I.1-1 se presenta esquemáticamente la analogía entre las dos ciencias, en las secciones siguientes de este capítulo se presentarán en mayor detalle otras analogías.

Una de las grandes diferencias entre la mecánica y la termodinámica que veremos en el desarrollo de este curso es que según la primera toda la energía se puede convertir en trabajo, pero de acuerdo a la segunda sólo una pequeña parte de la energía se convierte en trabajo. Esta es la gran realidad que percibimos en la vida diaria.

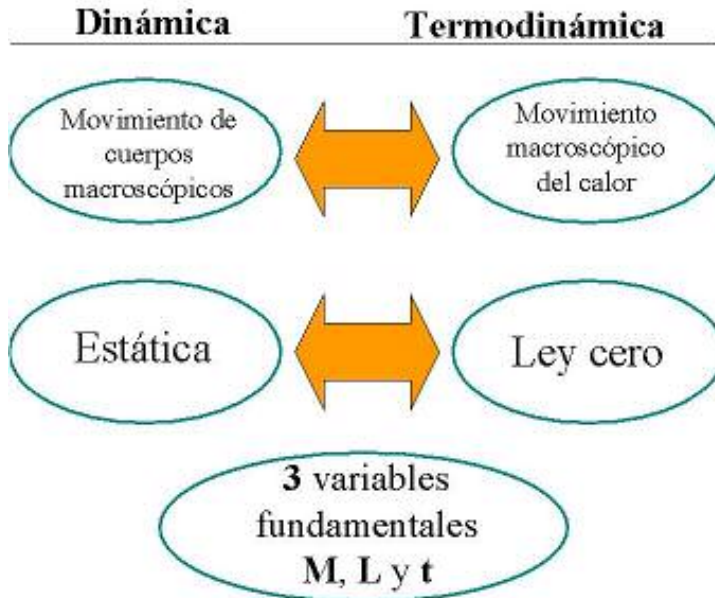


Fig. I.1-1. Analogías entre la Dinámica y la Termodinámica.

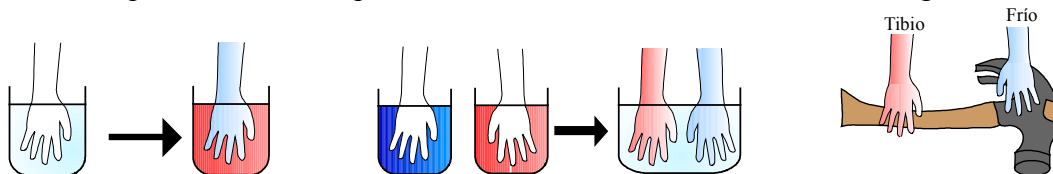
I.1.b. Concepto de Temperatura. Equilibrio Térmico. Ley Cero de la Termodinámica.

El concepto de temperatura y calor están tan fuertemente arraigados en el argot popular de forma que su uso conduce a confusiones entre ellos. Parte de esta confusión se origina del hecho de que ambos están íntimamente relacionados de una forma cualitativa. Confusiones similares se presentan en otras áreas de la física tales como ocurre con fuerza y aceleración, volumen y nivel de agua, etc., esto es, en general una confusión entre variable fundamental y derivada o entre causa y efecto. Desde tiempos ancestrales el ser humano conoce dos extremos térmicos o límites de la naturaleza: el fuego y el hielo y utiliza el tacto para asociar a los objetos un grado o sensación de calor cuando usa el primer extremo y de frío cuando usa el segundo. Con estas sensaciones el ser humano utiliza el tacto como un instrumento de medición y la magnitud de la medida la denomina con grados como caliente, tibio, fresco, frío y con los cuales por costumbre popular asocia a los cuerpos una cantidad de calor o simplemente “calor”. Sin embargo es evidente que el calor como propiedad depende de la cantidad de cuerpo y por lo tanto no es una variable física fundamental. Supongamos que usamos el tacto como instrumento de medida, es decir, para establecer un patrón denominamos al tacto termómetro y a la magnitud medida: Temperatura, la cual aumenta a medida que el objeto se hace mas caliente. Dado que en el simple acto de tocar un objeto caliente o frío están involucrados no solo fenómenos fisiológicos sino también varios termodinámicos, los cuales conoceremos mas adelante, entonces la medida del grado de caliente o frío por el tacto se torna subjetivo, no confiable y puede conducir a errores de medida o interpretación. Para entender como ocurre esto veamos los siguientes experimentos. En el

Exp. I.1-1 una persona introduce la mano en un recipiente de agua normal y luego la retira y la introduce rápidamente en otro recipiente con agua caliente. La primera sensación que siente la persona es de frío. Luego de un cierto tiempo sentirá el agua más caliente. Esto

indica que la mano puede conducir a interpretaciones erróneas. En el segundo experimento

Exp. I.1-2 ahora la persona introduce la mano izquierda en un recipiente con agua caliente y la derecha en un recipiente con agua fría. Luego coloca ambas manos en un tercer recipiente a la temperatura del ambiente. La primera sensación de la persona es de frío en la mano izquierda y calor en la derecha. De esta forma la persona tiene dos medidas diferentes de la misma variable física lo cual es inaceptable científicamente. En el tercer experimento Exp. I.1-3 una persona toca un objeto parte de metal y parte de madera como un martillo colocado sobre una mesa en una mañana bien fría. Su percepción del metal es que está más frío que la madera cuando ambos deberían estar iguales de fríos.



Exp. I.1-1 Experimento E1.1

Exp. I.1-2 Experimento E1.2

Exp. I.1-3 Experimento E3

A fin de formular una teoría del calor es imperativo expresar de una manera cuantitativa, es decir mediante una fórmula, el grado de caliente o frío dado por nuestros sentidos. No obstante, en este grado no está claro aún cual es la variable fundamental y cual la derivada. Similarmente a la manera como se determina la masa de un cuerpo mediante el equilibrio de fuerzas, la cual es una variable derivada, en termodinámica también se recurre a un equilibrio y a variables derivadas o relacionadas para determinar la variable fundamental temperatura, en la sección siguiente veremos esto en detalle en forma cuantitativa. La experiencia nos indica que los cuerpos calientes se enfrían y los fríos se calientan cuando están en contacto o cercanos, esto indica que por lo menos existe un intercambio de energía por lo cual por asociación con fenómenos mecánicos con desprendimiento de calor, decimos que existe un intercambio de calor. El concepto más primitivo de equilibrio implementado por el hombre se puede expresar de la forma:

“Todos los cuerpos expuestos al mismo ambiente finalmente adquieren el mismo grado de caliente o frío a pesar de cualquier evidencia contraria de los sentidos”.

Científicamente se puede establecer que todos los fenómenos físicos macroscópicos encontrados en la naturaleza asociados al calor tienden a un equilibrio en el cual los cambios mecánicos y térmicos cesan. Postulamos entonces que si la variable fundamental de los dos cuerpos es igual, la energía permanece constante o que el intercambio de calor cesa. Tenemos entonces, al igual que en la Estática, el concepto de temperatura intrínsecamente arraigado en un equilibrio, el cual denominaremos *“Equilibrio Térmico”* y en consecuencia enunciamos que:

“La temperatura de un cuerpo o sistema es una propiedad que determina si éste se encuentra en equilibrio térmico con su entorno o el sistema que le rodea”.

Este principio se conoce como *Ley cero de la Termodinámica*.

Para medir la temperatura de un sistema necesitamos un instrumento (lo denominamos termómetro) que indique la temperatura, pero todo instrumento de medida altera el sistema, así que una forma equivalente de enunciar el principio cero de la termodinámica¹ y el cual toma en cuenta al termómetro es el siguiente:

¹ Enunciado inicialmente por R. H. Fowler pero puesto en esta forma por J. C. Maxwell.

“Dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero (el termómetro) están en equilibrio térmico entre sí”.

Como corolario de este principio se puede enunciar entonces que:

“Cuando dos sistemas están en equilibrio poseen la misma temperatura o bien que, dos cuerpos a temperaturas diferentes no están en equilibrio y en consecuencia intercambiarán calor”.

En resumen el concepto de temperatura y el principio cero de la termodinámica son en esencia lo mismo.

La magnitud de la temperatura es representada por un número puro, un escalar, y por lo tanto no posee propiedad vectorial o tensorial. Una variable que si posee propiedades vectoriales es el gradiente de temperatura ∇T , esta variable se tratará en el capítulo I.4.

I.1.c. Variables y Escalas Termométricas. Tipos de Termómetros.

En una gran variedad de actividad humana en la vida cotidiana el ser humano utiliza medios rudimentarios para obtener una medida tosca de la temperatura. Para que la temperatura tenga algún significado físico es preciso construir un instrumento para medirla y establecer una escala con su respectiva unidad. El instrumento con el cual se mide la temperatura lo denominaremos *Termómetro* y del cual se espera que proporcione una medida mensurable y reproducible; además, el termómetro debe ser duradero, conveniente y confiable. Para satisfacer estos requisitos desde un punto de vista termodinámico es indispensable que el termómetro cumpla las siguientes características:

1. - Variable termométrica y sensibilidad

Siendo la temperatura una variable fundamental, para su medida es esencial una propiedad física derivada que varíe con la temperatura y dependa de la misma en una forma proporcional preferiblemente. Esta propiedad física cuya variación conmensurable utilizaremos como medida de la temperatura se denomina propiedad termométrica en tanto que la variable física se denomina variable termométrica. Si se quiere una alta sensibilidad entonces la variable termométrica debe variar notablemente con la variación de la temperatura. Se acostumbra también denominar al material en el cual actúa la propiedad termométrica como sustancia termométrica. El ejemplo más conocido de propiedad termométrica cuya variación con la temperatura es apreciable en la vida diaria en algunos materiales es la expansión térmica, la variable termométrica mejor conocida es la columna de un líquido y la sustancia termométrica más común es el Mercurio. En la sección siguiente se presentará el efecto de la expansión térmica como un fenómeno termodinámico.

2. - Buena conductividad térmica y baja propiedad termométrica del encapsulamiento

Esta es una característica aplicable a los termómetros en los cuales se requiere de un recipiente o de un material para encapsular el elemento o sustancia termométrica. El recipiente o material debe poseer una buena conducción del calor y una baja propiedad termométrica. La conducción del calor se estudiará en la sección I.3.

3. - Reproducibilidad y Estabilidad

El termómetro debe proporcionar una magnitud de la variable termométrica que sea reproducible bajo las mismas circunstancias experimentales no solo durante la ejecución de la medida sino también en periodos largos de tiempo.

4. - Rapidez

En el proceso de uso de un termómetro queda implícito el cumplimiento del principio cero de la termodinámica, por ello es imperativo que el termómetro alcance el equilibrio con el objeto del cual se mide la temperatura en un tiempo mas corto que le pueda tomar al objeto en variar su temperatura por interacción con el medio ambiente que le rodea.

Una vez escogidas la propiedad y variable termométrica y satisfechos los requisitos anteriores queda por establecer la escala de temperatura y sus respectivas unidades. Para establecer una escala se requiere primero que exista una relación unívoca entre la temperatura y la variable termométrica con una relación funcional entre las dos, la cual para facilidad de uso del termómetro debe ser preferiblemente lineal; y segundo, deben conocerse por lo menos dos sistemas con puntos de temperatura en los cuales se tenga plena certeza de que la temperatura del termómetro permanece constante y que ésta sea independiente del termómetro o de su propiedad termométrica. Estos sistemas nos los proporciona la naturaleza y se conocen como sistemas de cambios de fase². Los dos mas conocidos son el punto de congelamiento del agua (hielo) y el punto de ebullición del agua. Sin embargo, los puntos de congelamiento y de ebullición de otras sustancias pueden servir también. Los puntos de cambio de fase los denominaremos por ahora puntos de referencia. Supongamos entonces una relación lineal entre temperatura y una variable termométrica y de la forma:

$$\text{Ec. I.1-1 } y(T) = c T$$

en donde la expresión funcional $y(T)$ significa que y es una función de T , es decir depende de T , y la constante de proporcionalidad c por lo general no es conocida. Si arbitrariamente asignamos a los puntos de referencia las temperaturas T_0 para el punto más frío y T_1 para el punto más caliente, entonces de la Ec. I.1-1 se obtiene que :

$$\text{Ec. I.1-2 } T = \left[\frac{(y_1 - y_0)}{(T_1 - T_0)} \right]^{-1} y$$

Existen en boga actualmente dos escalas termométricas basadas en el establecimiento arbitrario a los puntos de referencia, la primera es la escala Celsius establecida por Celsius en 188 y la cual fija los valores de 0 y 100 para los puntos de congelamiento y de ebullición del agua. Si la variable termométrica es la longitud de una columna de un líquido que se expande notoriamente con el incremento de la temperatura, tal como una solución de Mercurio, y si dividimos esta distancia en 100 partes iguales entonces se tiene la unidad de temperatura Celsius también conocida como grado Centígrado ($^{\circ}\text{C}$). La otra escala arbitraria es la Fahrenheit establecida por Fahrenheit en 177 asignando los valores de 32 y 212 a los mismos puntos de referencia. Este intervalo se divide en 180 partes y la unidad se denomina grado Fahrenheit ($^{\circ}\text{F}$). Una comparación entre las dos escalas arroja que cada

²Los cambios de fase son fenómenos presentes en la transformación de la materia entre sus tres estados fundamentales: sólido, líquido y gas. En esta obra no se indagará ni estudiarán cambios de fase aún cuando estos son parte substancial de la termodinámica en la materia. Para mayor información consultar la bibliografía.

grado Fahrenheit vale 9/5 de grado Centígrado, de forma tal que ambas escalas se relacionan mediante la expresión:

$$\text{Ec. I.1-3 } T(^{\circ}F) = 32 + \frac{9}{5}T(^{\circ}C)$$

Las escalas termométricas anteriores presentan el inconveniente de que los valores de los puntos de referencia son arbitrarios esto hace el origen de la escala también arbitrario. Sería muy conveniente para fines prácticos una escala que partiera del origen de la variable termométrica y para el cual la temperatura es verdaderamente cero. Por una parte esto requeriría solo un punto de referencia en el empleo de la Ec. I.1-1 para establecer una escala; pero, aún no se ha alcanzado en el laboratorio el punto de cero temperatura por lo cual seguiría siendo una escala arbitraria³. La definición de un cero absoluto de temperatura y la elaboración de una escala más fundamental independiente de la asignación arbitraria a los puntos de referencia es solo posible mediante el estudio de una propiedad física que también sea independiente de esta selección arbitraria. En el estudio de las propiedades térmicas de los gases ideales, el cual presentaremos en detalle en el capítulo I.7, se presenta una ecuación de la forma $Y(T) = c(T+\lambda)$. Supongamos que definimos una nueva temperatura denominada Kelvin ($^{\circ}K$), mediante la expresión:

$$\text{Ec. I.1-4 } T_K = T_C + \lambda$$

La temperatura T_C está dada en $^{\circ}C$, entonces si extrapolamos esta ecuación a $0^{\circ}K$, se obtiene que $\lambda = -273.16^{\circ}C$, un hecho corroborado por los resultados experimentales, de forma tal que el cero absoluto corresponde a $-273.16^{\circ}C$ y $0^{\circ}C$ a $273.16^{\circ}K$. Esta es la escala de temperaturas absolutas o escala Kelvin. En esta nueva escala el punto de referencia en el cual se encuentran en equilibrio hielo, agua líquida y vapor de agua, conocido como punto triple o crítico del agua, es de 273.16° . A esta temperatura en la cual coexisten tres fases es extraordinariamente reproducible, así la ecuación I.1-1 queda como:

$$\text{Ec. I.1-5 } T = 273.16 \frac{Y}{Y_0}$$

Celsius utilizó como punto de referencia el equilibrio entre dos fases: agua líquida y sólida. Aún cuando un grado centígrado es equivalente a un grado Kelvin el punto triple del agua está separado del punto $0^{\circ}C$ de Celsius por $0.01^{\circ}C$ ($^{\circ}K$). De forma tal que para convertir temperaturas entre las escalas Celsius y Kelvin se tiene la expresión:

$$\text{Ec. I.1-6 } T_C = T_K - 273.15$$

³ La inaccesibilidad del punto cero será presentada y discutida en el capítulo I.9.

En la Tabla I.1-1 se presentan algunos valores de temperatura representativos de algunos sistemas físicos.

Objeto Fuente o Fenómeno	Temperatura (°K)	Temperatura (°C)
Temperatura más baja en el laboratorio (año 2000)	1×10^{-10}	----
Helio Líquido	4.2 a P.A	-268.95
Nitrógeno líquido	75.5 en Mérida	-197.65 en Mérida
Fusión del Tungsteno (W)	3683.16	3410
Centro de la Tierra	7300	
Superficie Solar	5500-6000	
Corona Solar	$(1.5-1.6) \times 10^6$	--
Interior de las estrellas	$10^7 - 10^8$	--
Bomba de hidrógeno	$\geq 10^8$	--

Tabla I.1-1 Temperaturas en la naturaleza y en el laboratorio

En los párrafos precedentes se ha presentado toda la metodología para la construcción de un termómetro y su escala correspondiente. Normalmente esto no es lo que se realiza en un laboratorio de investigación sino la calibración de un elemento sensitivo a una propiedad termométrica, mejor conocido como sensor de temperatura, con fines de usarlo como termómetro. Este procedimiento se realiza por lo general usando como referencia o patrón otro termómetro ya calibrado o conocido y colocando los dos en buen contacto térmico a fin de que estén en equilibrio. También existen elementos o materiales cuyas propiedades de cambios de fase se pueden utilizar como puntos de referencia.

Describir un termómetro en detalle presentando la relación entre propiedad y variable termométrica es engorroso a este nivel si no se conocen aún los fenómenos físicos que lo rigen. En los capítulos siguientes se presentarán algunos de los fenómenos térmicos que conducen a la propiedad termométrica de interés. Por ahora nos limitaremos a presentar la clasificación y las características más resaltantes de los termómetros más conocidos. Los termómetros se pueden clasificar de acuerdo a la propiedad o a la variable termométrica que es sensible al estado térmico del cuerpo, a saber;

Termómetros de líquido: en estos la propiedad termométrica es la expansión lineal y la variable termométrica es la columna (longitud) de un líquido en un recipiente cerrado de vidrio. Este es el termómetro mas conocido, en la figura I.1-2 se muestra esquemáticamente un modelo típico y el procedimiento rutinario de calibración.

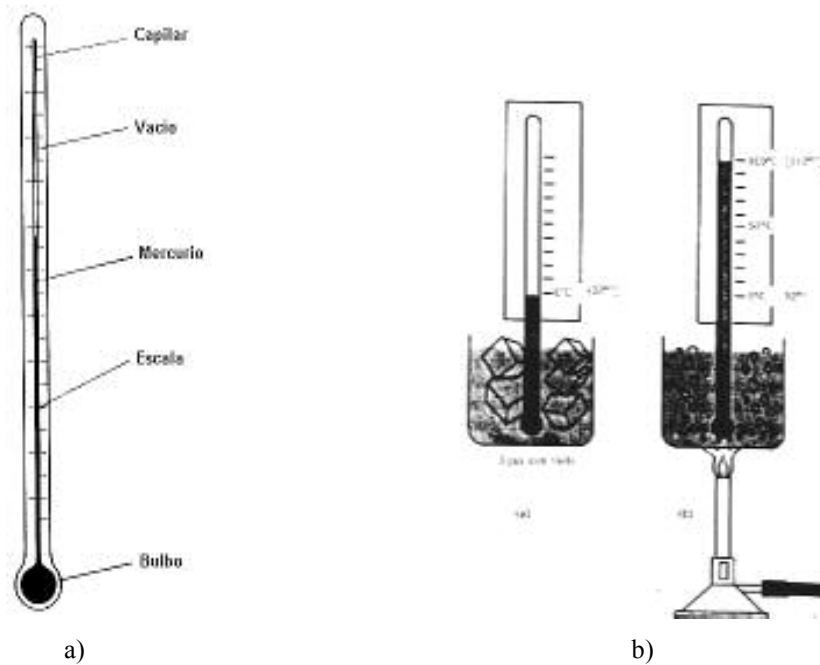
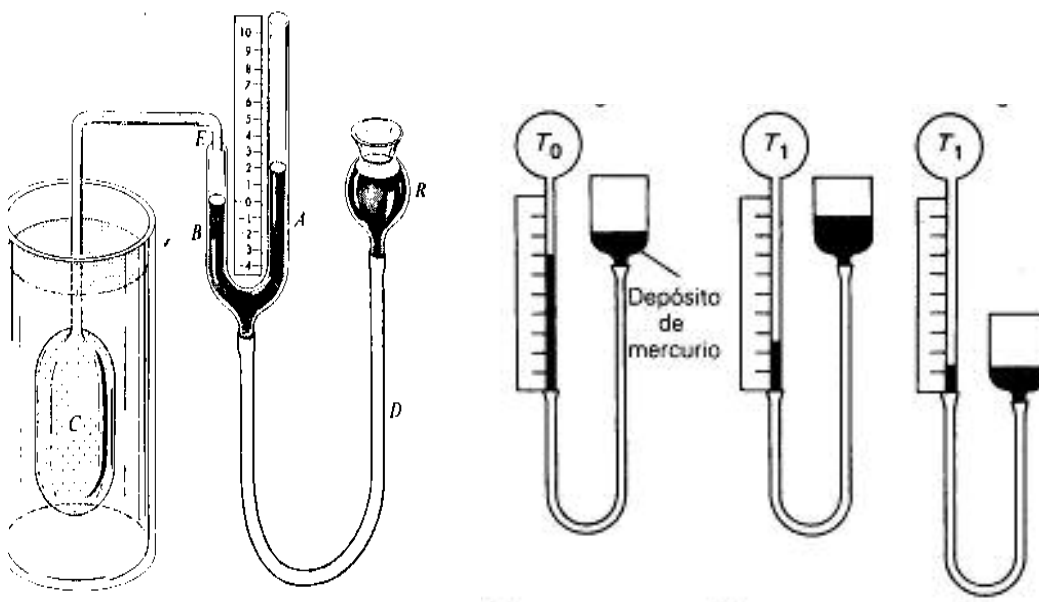


Fig. I.1-2. a) Termómetro de líquido o de mercurio en vidrio y b) calibración respectiva.

Termómetros de gas: Se emplea un gas como sustancia termométrica cuya propiedad termométrica es la expansión volumétrica, existen dos tipos: a volumen constante en donde la variable física es la presión de un gas y a presión constante en donde la variable física es el volumen de un gas. En la **a** **b**

Fig. I.1-3 se muestran dos termómetros de gas típicos. Estos termómetros son precisos pero voluminosos y de uso embarazoso. En el capítulo I.7 se estudiarán los principios físicos que rigen el funcionamiento de estos termómetros.



a**b**

Fig. I.1-3. Termómetros de gas a) volumen constante b) presión constante.

Termómetros resistivos: la propiedad física y la variable termométrica son respectivamente la resistividad y la resistencia eléctrica, los hay de carbón, Platino, Germanio, y otros materiales metálicos y semiconductores. En la figura I.1-4 se muestran varios termómetros de este tipo¹.



Fig. I.1-4. Termómetros resistivos.

Termopares o termómetros termoeléctricos: la propiedad termométrica y la variable termométrica son la potencia termoeléctrica y el voltaje o fuerza electromotriz, respectivamente. Estos termómetros, de los cuales se muestra un ejemplo típico en la figura I.1-5a en forma esquemática, consisten en dos uniones de dos metales diferentes, una unión se utiliza como referencia a una temperatura fija usualmente un baño de hielo y la otra a la temperatura del objeto en medida. Los pares de metales más usuales son Cobre-Constantano, Chromel-Alumel, Hierro-Constantano⁴ para los cuales la respuesta del termómetro es cercanamente lineal

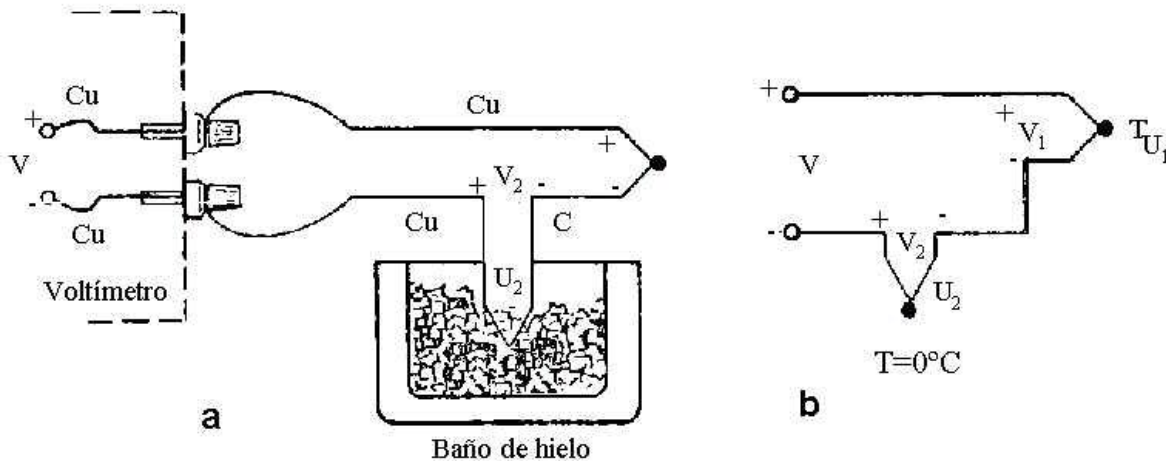


Fig. I.1-5. Termómetro termoeléctrico de Cobre-Constantano, a) montaje b) circuito equivalente.

⁴ Constantano, Chromel y Alumel son nombres genéricos de aleaciones.

Termómetros diodos: la propiedad termométrica es la diferencia en potenciales de Fermi⁵ de una unión de dos semiconductores de diferente tipo de conducción del mismo material, y la variable termométrica es el voltaje. En la Fig. I.1-6 se muestran varios tipos de estos termómetros de Silicio y GasAs-Al^{III}. En la figura del centro se puede apreciar detalles del montaje Semiconductor-contactos eléctricos.

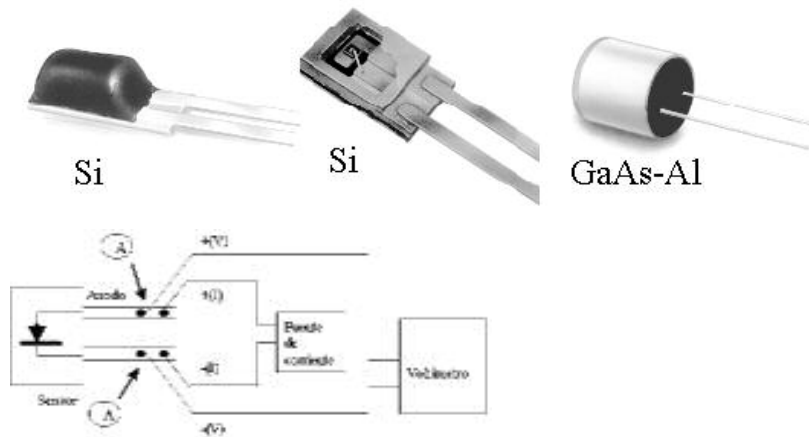


Fig. I.1-6. a) Termómetros diodos b) Circuito de empleo

⁵ La diferencia de potencial de Fermi determina el grado de libertad de los electrones en la conducción.

Preguntas Capítulo I.1

- 1) Pruebe la validez del principio cero de la termodinámica
- 2) ¿Porqué Fahrenheit escogió los valores 32 y 212 y no otros números mas fáciles de manipular?
- 3) ¿Qué significa equilibrio térmico?. Cuantos principios de la termodinámica están implícitos en el proceso en el cual se alcanza este tipo de equilibrio?
- 4) En el proceso de alcance del equilibrio entre dos cuerpos, ¿cuales efectos térmicos podrían estar presentes?. ¿Cuál de ellos puede ser el más importante para una diferencia de temperatura dada entre dos cuerpos?.
- 5) Explique mediante varios argumentos porqué el tacto no es un instrumento confiable para la medida del calor.
- 6) ¿Cómo debe ser la propiedad termométrica para que un termómetro posea una gran sensibilidad?
- 7) Si se quiere fabricar un termómetro de líquido encapsulado en un recipiente y que sea muy sensible. ¿Qué condición pondría usted sobre la características térmicas del líquido y del recipiente?.
- 8) En el termómetro de mercurio en vidrio y en el termómetro de Galileo visto en los videos, ¿cuál es la sustancia, propiedad y variable termométrica.

Problemas Capítulo I.1

A menos que se indique lo contrario se supone que en todos los enunciados de estos problemas los valores de las constantes físicas son conocidos y pueden ser obtenidos de las tablas en esta obra o en la bibliografía.

- 1) Deduzca la ec. I.1-2
- 2) Deduzca la ec. I.1-6
- 3) Determine grafica o analíticamente la temperatura a la cual coinciden los valores en las escalas: a) Celsius y Fahrenheit b) Fahrenheit y Kelvin. Resp.: - 40 °C o °F.
- 4) En la escala de temperatura Reaumur el punto de congelación y ebullición del agua están a 0 R y 80 R. Deduzca una fórmula de conversión a la Celsius, Fahrenheit y Kelvin.
- 5) La escala Rankine que se emplea en aplicaciones técnicas de Ingeniería se define mediante la relación $T_R = 9T_K/5$. Deduzca una expresión para la conversión de temperaturas °R → °C , °R → °F. Calcule en grados R los valores de 0 , 77 °K, 273.16 °K, 212 °F.
- 6) Deduzca una ecuación para la conversión entre la escala Celsius y la Rankine si los puntos de referencia son: de congelación 0 °C y 491.69 °R, ebullición del agua: 100 °C y 671.69 °R.

Capítulo I.2. Dilatación y Expansión Térmica

En esta sección comenzamos con una de las tantas propiedades térmicas de la materia. Adelantamos que la mayoría de estas propiedades son de origen complejo que requieren para su formal explicación un nivel microscópico con recursos mas avanzados de la termodinámica estadística o de teoría de sólidos. Siempre que sea posible de ahora en adelante intentaremos una breve explicación microscópica del fenómeno sin ahondar en detalles de estas áreas de la Física.

El fenómeno macroscópico

Desde la antigüedad se conoce por experiencia diaria que algunas sustancias y cuerpos sólidos se dilatan cuando se calientan y se contraen cuando se enfrían denominándosele genéricamente al efecto dilatación térmica. De hecho este fenómeno es una de las propiedades termométricas ampliamente usadas para la medida de la temperatura. Hoy día sabemos que la mayoría de los cuerpos sólidos, líquidos y gases presentan este fenómeno en todas direcciones en una u otra magnitud. Podemos hablar entonces en términos de la dilatación lineal o longitudinal de un cuerpo sólido y de la expansión volumétrica de un líquido o un gas siempre y cuando supongamos que la masa del cuerpo permanece invariable durante la manifestación de esta propiedad termométrica.

Consideremos primero la dilatación lineal de un cuerpo sólido que se encuentra a presión constante⁶ en una dirección x . Experimentalmente se conoce que todos los cuerpos sujetos a una variación de temperatura dentro de los límites normalmente encontrados en el laboratorio, se dilatan por una cantidad $\Delta x = x - x_0$ la cual es directamente proporcional a su dimensión inicial x_0 y a la variación $\Delta T = T - T_0$ de la temperatura. Así que podemos expresar este fenómeno de la forma:

$$\Delta x = \alpha_x(T) x_0 \Delta T \quad (I.2-1)$$

En donde $\alpha_x(T)$ representa el coeficiente de dilatación lineal en la dirección x y el cual depende ligeramente de la temperatura y de la dirección de dilatación. Los cambios de dimensión producidos en los sólidos por la variación de temperatura son usualmente muy pequeños, por lo tanto, matemáticamente es más apropiado usar el cálculo diferencial e integral y reemplazar las variaciones Δx y ΔT por diferenciales dx y dT e integrar entre los límites de dimensión x , x_0 y de temperatura T , T_0 para obtener que la longitud a cualquier temperatura T está dada por:

$$x(T) = x_0 \left(1 + \int_{T_0}^T \alpha_x(T) dT \right) \quad (I.2-2)$$

Esta expresión es un poco compleja y difícil de utilizar a menos que se conozca con certitud y de antemano la variación del coeficiente de dilatación lineal con la temperatura. Por lo general este coeficiente no varía mucho ni con la temperatura ni la dirección en el sólido, así que lo podemos considerar constante o por lo menos reemplazar por un valor promedio

⁶ El coeficiente de dilatación también depende de la presión sin embargo esta dependencia es menor que su dependencia con la temperatura y por lo tanto es un termino de tercer o cuarto orden.

entre los límites de variación ΔT . En particular, si el sólido es isotrópico, es decir, tiene las mismas propiedades en todas direcciones, entonces el coeficiente de dilatación lineal es el mismo en cualquier dirección. Si la dimensión la representamos como una longitud L y la dilatación como $\Delta L=L-L_0$ entonces la ecuación I.2-1 se puede poner como:

$$\Delta L = \bar{\alpha} L_0 \Delta T \quad (I.2-3)$$

En tanto que la ecuación I.2-2 queda de la forma:

$$L(T) = L_0 (1 + \bar{\alpha} \Delta T) \quad (I.2-4)$$

Si se desea conocer el coeficiente de dilatación, este se puede despejar de I.2-4 y expresar de la forma:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (I.2-5)$$

Se puede observar que la dilatación lineal representa el cambio fraccional de longitud por unidad de variación de la temperatura y sus unidades son $(\text{grados})^{-1}$ por lo cual su magnitud depende de las unidades de temperatura que no posean el mismo intervalo.

Ahora consideremos la expansión volumétrica, esto es la expansión en volumen de un cuerpo sólido y la cual denotaremos con el símbolo β . Mediante argumentos de la Física de sólidos se puede demostrar que para sólidos anisotrópicos, es decir cuerpos que poseen propiedades diferentes en diferentes direcciones como ocurre en los cristales, se puede demostrar que la expansión térmica volumétrica se puede expresar como:

$$\beta = \alpha_{\parallel} + 2 \alpha_{\perp} \quad (I.2-6)$$

en donde α_{\parallel} y α_{\perp} son los coeficientes de dilatación lineal en las direcciones paralela y perpendicular al eje de simetría del cristal, respectivamente. Es interesante notar que si el sólido es isotrópico entonces se cumple que $\bar{\alpha}_{\parallel} = \bar{\alpha}_{\perp} = \bar{\alpha}$ y así $\bar{\beta} = 3 \bar{\alpha}$. Para sólidos isotrópicos así como para líquidos y gases se puede deducir una expresión para la expansión térmica volumétrica a partir de la ecuación I.2-4. Supongamos un cuerpo o sustancia de volumen inicial $V_0=L_{ox}L_{oy}L_{oz}$ y que por acción de la expansión térmica sus coordenadas aumentan por ΔL_x , ΔL_y , ΔL_z y su volumen aumenta por una variación de volumen $\Delta V=V-V_0$ como se ilustra en la figura I.2-1. El cambio de longitud en cualquier dirección está dado por la ec. I.2-4 así que podemos escribir el volumen final como:

$$V = L_x L_y L_z = L_{ox} L_{oy} L_{oz} (1 + \bar{\alpha} \Delta T)^3 = V_0 \left[1 + 3\bar{\alpha} \Delta T + 3\bar{\alpha}^2 (\Delta T)^2 + \bar{\alpha}^3 (\Delta T)^3 \right] \quad (I.2-7)$$

Si consideramos que la magnitud del coeficiente de dilatación es muy pequeña (véase tabla I.2-2), entonces los términos cuadráticos y cúbicos en el producto $\alpha \Delta T$ son despreciables. En consecuencia podemos escribir la ecuación I.2-7 en la forma aproximada:

$$V = V_0 [1 + 3 \bar{\alpha} \Delta T] \quad (I.2-8)$$

Si ahora definimos: $\bar{\beta} = 3 \bar{\alpha}$, de nuevo obtenemos el coeficiente de expansión volumétrica proporcionado por la teoría de sólidos y podemos escribir la ecuación I.2-8 en la forma típica acostumbrada para la expansión térmica volumétrica en sólidos, líquidos y gases de la forma:

$$\Delta V = V_0 [\bar{\beta} \Delta T] \quad (I.2-9)$$

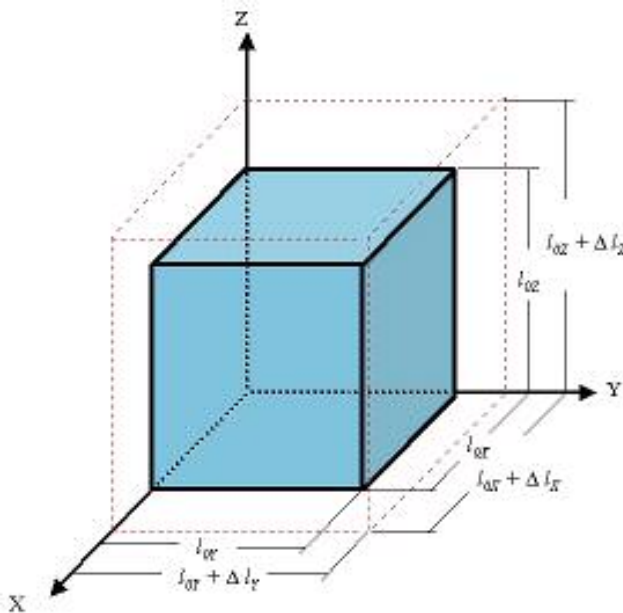


Fig. I.2-1. Expansión volumétrica de un sólido.

Es fácil demostrar que la expansión superficial, esto es la expansión de un sólido en dos dimensiones se puede expresar como:

$$\Delta A = \Delta A_0 [1 + 2 \bar{\alpha} \Delta T] \quad (I.2-10)$$

En la tabla I.2-2 se presentan algunos valores de coeficiente de dilatación lineal y de expansión volumétrica. Queda claro de esta tabla que los sólidos poseen un coeficiente menor que los líquidos y estos menor que la de los gases con ordenes de magnitud de 10^{-6} , 10^{-5} y 10^{-3} respectivamente. La mayoría de estos cuerpos poseen un coeficiente positivo a temperatura ambiente; sin embargo, unos pocos poseen un coeficiente negativo. En algunos sólidos cristalinos el coeficiente de dilatación disminuye con la temperatura en un poco por ciento aproximándose a cero a medida que desciende la temperatura y en algunos otros como los semiconductores ésta variación es de tal naturaleza que el coeficiente cambia de signo a temperaturas muy bajas (ver tabla de temperaturas). Sin embargo, los cambios en dimensiones asociados a los cambios en la magnitud del coeficiente de dilatación son más bajos que los cambios asociados a la variación de la temperatura.

Sustancia	Rango de temperatura	$\alpha \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$	Sustancia	Rango de temperatura	$\beta (\text{°C})^{-1} \times 10^{-3} a_{20 \text{ °C}}$
Aluminio	25-300K	0.5 – 212	Alcohol Etílico	27-50 °C	1.12
Cobre	25 – 300K	0.6 – 16.8	Eter	25 – 300 °K	1.656
Oro	50 – 300K	7.9 – 14.1	Mercurio	0 – 100 °K	0.18175
Invar (64%Fe,36%Ni)	0 - 100 °C	0 – 2	Agua	0 - 100 °C	0.207
Vidrio	0 – 100 °C	8.9 (promedio)			

Tabla I.2-2. Coeficientes de dilatación lineal y volumétrica (Tomado de: American Institute of Physics Handbook)

En cuerpos sólidos homogéneos de cualquier forma que poseen huecos o cavidades se presenta por efecto de la expansión volumétrica un fenómeno interesante. Cuando el cuerpo sólido se expande así también lo hace el hueco como si éste no existiera, equivalentemente se puede decir que el hueco se expande como si éste estuviera lleno del material del mismo sólido.

La dilatación o expansión térmica tiene una gran influencia sobre una diversidad de fenómenos en la vida diaria, sobre todo en el clima. También encontramos su manifestación en todos los objetos tecnológicos fabricados por el hombre tal como en el asfalto y concreto por donde ruedan a diario los vehículos de motor. Así por ejemplo, para evitar que su influencia los agriete por lo general se aplican o se unen las partes con elementos que compensen su efecto de expansión, o por lo menos se toma en cuenta la posible expansión dejando las brechas necesarias entre las partes. Esto lo podemos observar en las divisiones asfálticas en las aceras o en las uniones de los puentes con la carretera. Un efecto de compensación similar es utilizado en los países de clima frío para evitar el congelamiento y consecuente ruptura de las tuberías de agua. Si no se toman en cuenta estos efectos y las respectivas correcciones o compensaciones los materiales sólidos sufrirán grandes esfuerzos con la consiguiente falla mecánica del material. Pero, desde el punto de vista tecnológico una de las aplicaciones más interesante de la dilatación es en el termostato que encontramos en una gran diversidad de accesorios electrodomésticos. Este elemento consiste de una unión bimetálica, es decir la unión por ambos extremos de dos tiras metálicas de diferente coeficiente de dilatación. Cuando este accesorio sufre una variación de temperatura se dilata un metal mas que el otro, si el otro extremo de la unión está fijo la tira se flexiona hacia el lado del metal de menor coeficiente de dilatación (¿Por qué?). De esta manera el elemento serviría como un interruptor de corriente. Una aplicación similar se encuentra en los pequeños interruptores que sirven para producir luces intermitentes de navidad.

Inicialmente en esta sección supusimos que la masa no varía, entonces la variación en volumen de un cuerpo sólido o sustancia debido a la expansión volumétrica entraña una variación directa de la densidad con la temperatura. No es difícil demostrar que esta variación con la temperatura es de la forma:

$$\rho = \rho_0 [1 + \bar{\beta} \Delta T]^{-1} \quad (\text{I.2-11})$$

Supongamos el caso particular de las variaciones en densidad a partir de 0°C en cuyo caso la ec. I.2-11 queda en la forma más simple:

$$\rho = \rho_0 [1 + \bar{\beta} T]^{-1} \quad (\text{I.2-12})$$

Las ecuaciones I.2-11 y I.2-12 indican que cuando un cuerpo aumenta su volumen por aumento de la temperatura de acuerdo con la ecuación I.2-9, la densidad disminuye uniformemente. Este es un hecho experimental observado en la mayoría de los sólidos, líquidos y gases que poseen un coeficiente de expansión positivo y en los cuales es obvio notar que el sólido se hunde en el seno de su propio líquido. En la Fig. I.2-2 se muestra como sería la variación del volumen para el agua en donde se puede observar además que debido a la variación del coeficiente de dilatación con la temperatura, el comportamiento no es lineal. Paradójicamente, existen unos pocos materiales que no siguen esta regla alrededor del punto de fusión, entre esos tenemos: el agua, algunos metales como el Bismuto, Antimonio, Galio y semiconductores como el Germanio y el Silicio. En esos materiales también se observa que cuando el material se funde con el aumento de la temperatura el material se contrae en cualquier dirección, el volumen disminuye y en consecuencia la densidad aumenta; en tanto que con el descenso de la temperatura se observa el proceso inverso. Como resultado se observa experimentalmente que el cuerpo en estado sólido es menos denso que en estado líquido y por lo tanto el sólido flota en su propio líquido, ejemplo clásico: el agua. En el recuadro de la figura I.2-2 se muestra como es el comportamiento anómalo para el agua el cual ocurre entre 0 y 4 °C y que será explicado en los párrafos siguientes. Como consecuencia de este comportamiento el agua presenta un máximo en la densidad. Este máximo es de crucial importancia en el mantenimiento de la vida acuática en ríos y lagos. El comportamiento anormal de la dilatación en metales es de gran importancia para su aplicación en los procesos de fundición, particularmente tienen una gran aplicación en el proceso conocido como “Dye cast”.

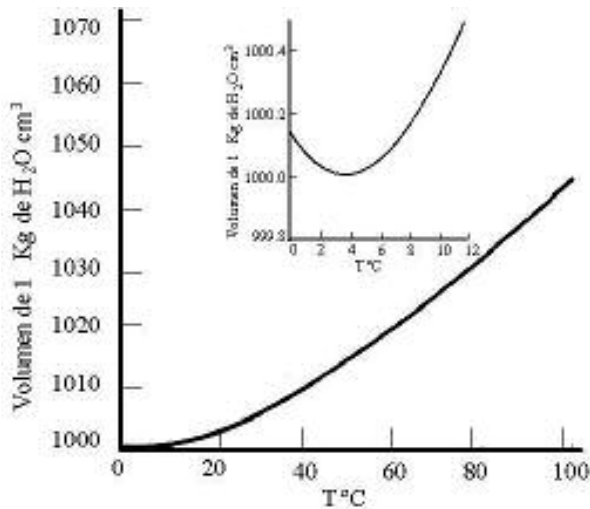


Fig. I.2-2. Expansión térmica del agua

Una explicación microscópica

Anteriormente se presentó el fenómeno tal como lo conocemos macroscópicamente, pero no podríamos terminar esta sección sin antes presentar una explicación, del origen y naturaleza de la dilatación térmica desde un nivel microscópico. Esto nos obliga una vez más a recurrir a herramientas fuera del alcance de este curso tal como la Física del Estado Sólido, la cual explica mediante herramientas cuánticas y estadísticas entre otras, las propiedades físicas de los cuerpos sólidos. Trataremos de ser lo menos abstracto posible.

La teoría atomística de la materia se conoce desde los tiempos de la cultura griega y hoy día se sabe con exactitud que la materia está constituida por átomos y moléculas unidos mediante interacciones algunas sencillas otras más complejas. Desde el siglo XVII se iniciaron las primeras teorías a fin de relacionar y explicar los efectos térmicos, particularmente la dilatación térmica, al movimiento de los átomos y moléculas. A comienzos de ese siglo P. Gassendi propone que “ todos los fenómenos de la materia son atribuibles al movimiento de los átomos”. En el siguiente siglo R. Hooke, G. H. Leibniz y otros mejoraron cuantitativamente esta hipótesis mediante el uso de la mecánica. La termodinámica estadística desarrollada por Gibbs y otros es la responsable de explicar a plenitud todos los fenómenos térmicos en el ámbito microscópico. Empezaremos por una explicación usando la ley de Hooke apoyándonos en conceptos de Física de Sólidos.

De acuerdo con la teoría de sólidos los átomos en la materia se disponen o arreglan en estructuras ordenadas y repetitivas denominadas estructuras o redes cristalinas. Estos sólidos se denominan cristales. Otros sólidos, se componen de conglomerados de estos cristales y se denominan poli-cristales. En estos cristales los átomos conforman una estructura determinada caracterizada, en el caso más simple, por una distancia interatómica r_0 de forma tal que el arreglo de átomos sería como se ilustra en la figura I.2-3a. Si suponemos como propone Hooke que los átomos y moléculas de la materia cristalina están unidos, o mejor dicho interactuando, mediante fuerzas directamente proporcionales a su separación de la posición de equilibrio, entonces se tendría que la energía potencial interatómica sería elástica o armónica y de la forma indicada por la curva discontinua de la figura I.2-3b. Este tipo de interacción conduce a un movimiento armónico que se caracteriza por vibraciones de amplitud A_0 alrededor de la posición de equilibrio o distancia intraatómica r_0 digamos a una temperatura T_0 . Si elevamos la temperatura de un cuerpo mediante la aplicación de calor y suponemos que este calor se convierte en energía cinética de los átomos y moléculas, entonces como consecuencia del movimiento armónico los átomos vibrarían a nuevas amplitudes $A_1 < A_2 < A_3$ correspondientes a las temperaturas $T_1 < T_2 < T_3$ pero con la característica primordial de que las vibraciones se siguen realizando alrededor de la misma posición de equilibrio a la cual se encontraba el cuerpo a la temperatura inicial T_0 . Por lo tanto, la distancia interatómica no ha variado y por lo explicado anteriormente acerca de sólidos, las dimensiones del cuerpo no variarían con la temperatura. En consecuencia, no habría dilatación térmica si la energía potencial de interacción interatómica es armónica.

En el desarrollo subsiguiente de la teoría de sólidos se ha tomado en cuenta la interacción determinada por todos los átomos vecinos y ha quedado clarificado que la interacción intraatómica es del tipo mostrado por la curva continua de la Fig. I.2-3b. Este tipo de interacción no-simétrica alrededor del punto de equilibrio, no es armónica razón por la cual se le conoce como inarmónica. La fuerza de interacción intermolecular se compone de fuerzas atractivas y repulsivas que poseen diferentes dependencias con la distancia intermolecular. La asimetría en el potencial intermolecular se debe a que las fuerzas de repulsión son más fuertes a distancias intermoleculares cortas en tanto que las de atracción son más fuertes a distancias mayores. Así que, como se muestra en la Fig. I.2-3b para las mismas temperaturas crecientes, esta interacción

conduciría no-solo a mayores amplitudes de vibración sino también a diferentes posiciones interatómicas $r_1 < r_2 < r_3$ y en consecuencia el volumen del cuerpo aumentaría con lo cual queda plenamente explicada la expansión térmica.

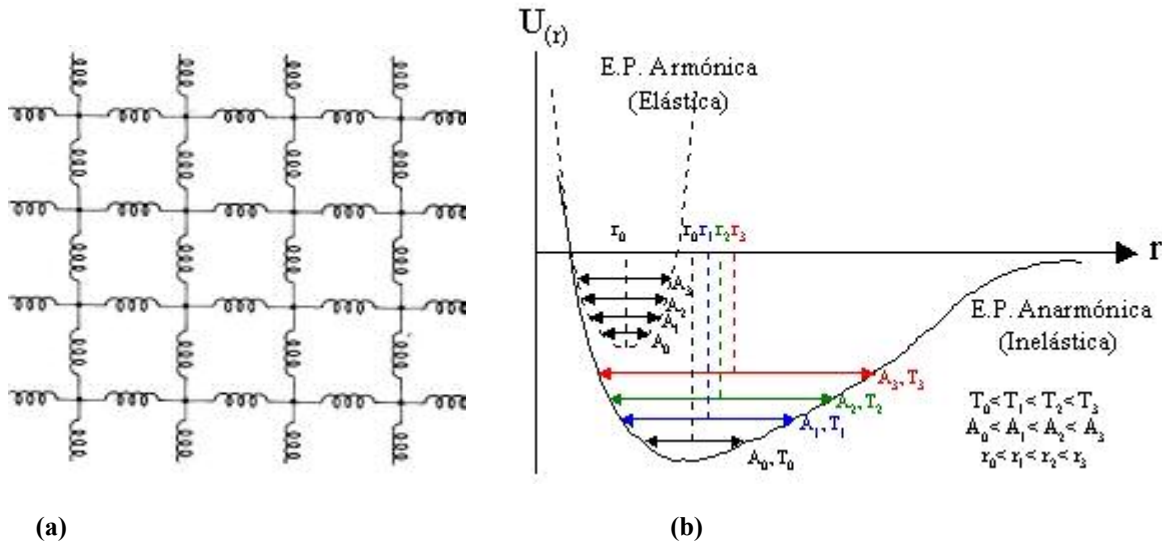


Fig. I.2-3. (a) Arreglo de átomos en un sólido y (b) energía potencial interatómica

Los líquidos y los gases se caracterizan por una interacción entre los átomos y moléculas no repetitiva, más débil pero de mayor alcance que la de los sólidos; esto explica por qué son menos densos. Sin embargo, la interacción sigue siendo del tipo asimétrica en los líquidos y por lo tanto presentan la misma variación de la distancia intraatómica con la temperatura. En los gases esta interacción es tan débil que los átomos recorren grandes distancias antes de interactuar y colisionar con los demás, dado que requieren de un recipiente para contenerlos ejercen presión sobre el mismo. El aumento de la temperatura conduce a un mayor camino de recorrido promedio de los átomos y en consecuencia a una mayor presión. Si el recipiente es libre de expandirse el gas también lo hará.

Comportamiento anormal del agua

En algunos materiales se presenta un cambio en la estructura cristalina que ocurre fundamentalmente en la fusión o solidificación, es decir, cuando cambian de fase sólida a líquida y viceversa, respectivamente, y la cual es responsable del comportamiento anormal de la dilatación. Sin entrar en muchos detalles analicemos el caso del agua. En la figura I.2-4 se presenta la estructura cristalina del agua sólida (hielo), esta estructura tiene la particularidad de que entre las uniones de las moléculas de agua queda mucho espacio. En términos de la Física del estado Sólido se dice que este sólido posee un *empaquetamiento bajo*. Cuando el sólido se funde se re-arreglan las moléculas a una nueva estructura en la cual se aprovechan mejor los espacios vacíos y en consecuencia disminuye el volumen y aumenta la densidad del cuerpo. Este aumento es progresivo hasta que se alcanza el máximo de aprovechamiento del espacio, punto en el cual la densidad alcanza un máximo. A partir de allí el líquido se comporta de la manera normal en la cual la densidad disminuye progresivamente con el aumento de la temperatura.

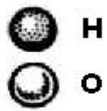
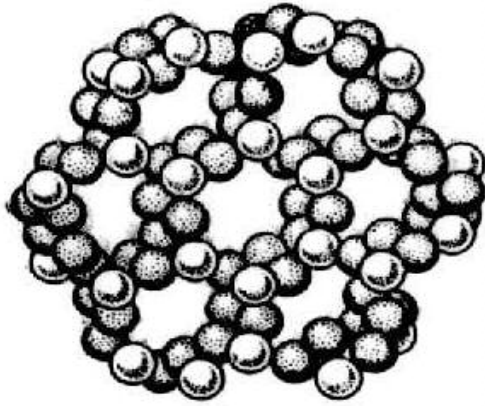


Fig. I.2-4. Estructura cristalina del agua (hielo).

Preguntas Capítulo I.2

- 1) Explique ¿porqué se calienta el aire en el interior de los globos aerostáticos para que estos se eleven. de la misma forma explique cómo el calentamiento de la atmósfera conduce a la creación de corrientes de aire termales?, ¿cómo los practicantes del parapentismo usan estas corrientes?.
- 2) Cuando se calienta agua en una olla, ¿qué efectos produce la dilatación del agua en el seno del líquido?
- 3) Explique detalladamente como el comportamiento anómalo del agua es de vital importancia para el mantenimiento de la vida acuática.
- 4) Explique porqué el comportamiento anormal de la dilatación en metales es importante en los procesos de fundición.
- 5) Explique por qué en el termostato o tira bimetálica la tira se flexiona hacia el lado del metal de menor coeficiente de dilatación cuando aumenta su temperatura. ¿Hacia cuál lado se flexionaría si disminuye su temperatura?.
- 6) Explique cómo en los países de clima muy frío se utiliza un efecto de compensación térmica para evitar ruptura de las tuberías (véase sección 1.1d) también explique porqué las tuberías se colocan a razonable profundidad del suelo.
- 7) Una pregunta capciosa:
Por lo general los metales que presentan un comportamiento anormal en la dilatación son metales pesados y con un bajo punto de fusión. ¿Podría usted encontrar una explicación a esta relación?.
- 8) Si un material no es mantenido a presión constante, ¿qué efecto tendría esto sobre la expansión térmica por el efecto de la temperatura?.
- 9) El coeficiente de dilatación lineal de un sólido es del orden de 10^{-6} , entonces ¿cómo explica usted que la dilatación del concreto en un puente o una carretera es un fenómeno altamente notable si el incremento de la temperatura no es tan elevado?.
- 10) Explique termodinámicamente por qué el agua es el líquido más usado para refrigerar equipos mediante intercambiadores de calor.
- 11) Es bien conocido que el mar se calienta menos que la tierra. Explique o justifique esto termodinámicamente.
- 12) ¿Se puede asociar un coeficiente de dilatación único a una tira bimetálica?. ¿De ser así como lo determinaría?.
- 13) Resuelva esta paradoja: Una cocinera calienta agua en una olla y encuentra que el agua en la superficie está ligeramente mas caliente que la del fondo, cómo es esto posible si el agua en el fondo esta mas cerca de la llama.

Problemas Capítulo I.2

A menos que se indique lo contrario se supone que en todos los enunciados de estos problemas los valores de las constantes físicas son conocidos y pueden ser obtenidos de las tablas en esta obra o en la bibliografía.

- 1) Deduzca la ecuación I.2-7 usando calculo diferencial de una manera similar a como se obtuvo la ecuación I.2-2.
- 2) Demuestre que la densidad de un cuerpo varia de la forma de la ec. I.2-11.
- 3) Demuestre que la ec. (I.2-11) También se puede escribir de la forma:

$$\Delta\rho = -\rho_o \beta \Delta T$$

Justifique las aproximaciones necesarias dentro de la precisión requerida en el cálculo

- 4) Se quiere construir un termómetro de Mercurio ($\beta = 1.82 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$) uniendo un bulbo y un capilar. Si se desea que un cambio de temperatura de $1 \text{ }^\circ\text{C}$ represente 1 mm en el capilar y se desprecia la dilatación del vidrio ¿qué diámetro debe poseer el capilar si se llena el bulbo con $\pi \text{ cm}^3$ de Mercurio hasta el nivel de partida del capilar a la temperatura inicial del intervalo. Resp. 0.85 mm.
- 5) Un recipiente de Aluminio de 250 cm^3 ($\alpha = 23.8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) se llena justo hasta el borde con alcohol etílico ($\beta = 75 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). a) Diga porqué o muestre analíticamente que el líquido se derrama para cualquier incremento de la temperatura, ¿existe algún líquido que no se derrame?, b) si la temperatura se eleva desde $22 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $42 \text{ }^\circ\text{C}$, calcule cuanto líquido se derramará. Resp. 3.39 cm^3
- 6) Se quiere determinar el coeficiente de expansión volumétrica β_L de un líquido llenando hasta el borde un recipiente de vidrio de volumen inicial V_0 y β_V conocidos y luego se procede a calentarlo desde una temperatura T_0 hasta una T_f y luego se mide el volumen V_d de líquido derramado. Deduzca una fórmula que le permita obtener β_L del líquido a partir de estos datos.

$$\text{Resp.: } \beta_L = \beta_V + \frac{V_d}{V_0 \Delta T}$$

- 7) Demuestre que en el problema anterior si se pesa la masa del líquido derramado m_d y se conoce la masa total en el recipiente m_0 a la temperatura inicial T_0 , el coeficiente de expansión volumétrica se puede determinar mediante:

$$\beta_L = \frac{m_d + m_0 \beta_V \Delta T}{(m_0 - m_d) \Delta T}$$

siendo $\Delta T = T_f - T_0$

- 8) En el laboratorio se realizó el experimento mostrado en las figuras a,b,c, en el cual una bola de acero ($\alpha = 1.05 \times 10^{-5}$) que pasa libremente por un anillo a temperatura ambiente (Fig. a) luego de calentarla (Fig. b), se traba (Fig. c). Suponga que el anillo posee un diámetro de 3 cm y la bola un diámetro de 2.998 cm a $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Calcule la temperatura mínima a la cual se debe calentar la bola para que ésta se trabe en el anillo, b) ahora suponga que el anillo es de latón ($\alpha=1.9 \times 10^{-5}$) y que en el proceso de calentamiento de la bola la temperatura ambiente disminuyó a 15°C . ¿cuál es la temperatura mínima para que se trabe la bola?.

Resp.: 83.6°C , 74.5°C .

- 9) El diámetro de los cilindros de un bloque de motor de hierro con un coeficiente de dilatación de $1.2 \times 10^{-5}^\circ\text{C}^{-1}$ es de 3.5 pulg a 20°C . El fabricante especifica que los pistones de aluminio con coeficiente de dilatación de $2.4 \times 10^{-5}^\circ\text{C}^{-1}$ pueden soportar hasta 420°C sin que rocen a los cilindros, a) Determine el diámetro máximo de los pistones a 20°C para que no rocen los cilindros a 420°C , b) Calcule la holgura entre cilindro y pistón a la temperatura de operación normal de 220°C .

Resps.: 3.467, 0.01338 pulgadas

- 10) Suponga que un globo aerostático posee forma esférica y tiene un diámetro de 8 mts, una masa de 120 kg y transporta un hombre de 80 kg. Utilice el principio de Arquímedes y el efecto de la temperatura en la densidad para determinar la temperatura mínima a la cual se debe calentar el aire en el globo para que éste comience a ascender desde el nivel del mar. Datos: ρ del aire a nivel del mar y temperatura ambiente = 1.25 kg/m^3 . β del aire = 0.04°C^{-1} Resp. = 29.6°C

- 11) Dos laminas de diferente coeficiente de dilatación α_1 , α_2 y diferentes longitudes a temperatura ambiente L_{01} , L_{02} son sometidas al mismo calentamiento. ¿Qué condiciones impondría usted en la relación entre los coeficientes de dilatación y longitud inicial para que a determinada temperatura las dos láminas tengan la misma longitud?. Deduzca una expresión para la temperatura?.

Resp.: $\frac{L_{02}}{L_{01}} > \frac{\alpha_1}{\alpha_2} > 1$, $\frac{L_{02}}{L_{01}} < \frac{\alpha_1}{\alpha_2} < 1$

- 12) Demuestre que el coeficiente de dilatación efectivo de una tira bimetálica consistente de dos metales de longitud y coeficiente de dilatación L_1, α_1 y L_2, α_2 es:

$$\alpha = \frac{L_1 \alpha_1 + L_2 \alpha_2}{L_1 + L_2}$$

¿Cuál es el coeficiente de dilatación de la tira bimetálica de longitud única?.

Capítulo I.3. Capacidad calórica. Calor como forma de energía.

I.3.a. Capacidad Calórica y calor Específico. Calorimetría. Mezclas Calorimétricas.

Para explicar los primeros fenómenos asociados al calor, desde comienzos del siglo XVII se desarrollaron varias teorías tales como la teoría del flogisto por G. E. Sthal en 1697 y la teoría del calórico por J. Black. Ambas teorías fueron posteriormente abatidas por el concepto de que el calor es una forma de energía. En la sección I.1 se discutió la aparente confusión cotidiana entre calor y temperatura. A pesar del fracaso de la teoría del calórico, considerada como un flujo de algo invisible, la distinción entre estas dos variables térmicas fue dejada en claro por Black en 1780. El principio cero de la termodinámica lleva implícito la distinción entre calor y temperatura. Pero la distinción más importante es que el calor es una forma de energía y la temperatura una medida de la cantidad de calor o de otra forma de energía presente en el cuerpo. Existen en la naturaleza lo que podemos denominar “fuentes infinitas de calor” tales como los océanos y las estrellas, pero la fuente más común es la combustión o consumo de un combustible o carburante por reacción química con el oxígeno del aire.

A partir del trabajo experimental pionero del conde Rumford (Benjamín Thonsom) y posteriormente por J. P. Joule, quedó plenamente establecido que el denominado *flujo de calor* es una transferencia de energía la cual puede ser transmitida de los átomos y moléculas de un cuerpo a las de otro cuerpo vecino. Por ello el concepto de “*flujo de calor*” debe manipularse con cautela y debe entenderse exclusivamente bajo estos términos. Posteriormente J. Mayer y J. P. Joule establecieron los fundamentos de la termodinámica al encontrar la relación entre el calor, el trabajo y otras formas de energía. Esto lo veremos en detalle en el capítulo I.5. Para determinar la cantidad de calor que puede ser absorbido o extraído de un cuerpo o sistema se requieren métodos cuantitativos, no obstante, no existe una manera directa de medir la cantidad de calor de un cuerpo. Supongamos entonces que mantenemos una variable de estado constante y que:

“Una transferencia de energía o flujo de calor tiene lugar debido a una diferencia de temperatura únicamente”

Podemos regresar al concepto de temperatura y utilizarla para determinar la cantidad de calor a partir de la diferencia en temperatura. Experimentalmente se sabe que la cantidad de calor que absorbe o entrega un cuerpo es directamente proporcional a la diferencia de temperatura que adquiere siendo el factor de proporcionalidad la capacidad del cuerpo en intercambiar calor. Esta capacidad la cual denominaremos *Capacidad Térmica* depende de la temperatura a la cual se encuentra el cuerpo. Así que la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de un cuerpo desde una temperatura inicial T_i hasta otra final T_f se puede expresar de la forma:

$$\Delta Q = \int_{T_i}^{T_f} C(T) dT \quad (I.3-1)$$

Excepto en situaciones de cambios de fase en los cuales pueden ocurrir variaciones importantes de la capacidad térmica $C(T)$ de un cuerpo o sustancia ésta depende ligeramente de la temperatura. Esta variación es aún más pequeña a temperaturas cercanas a

la temperatura ambiente y por lo tanto para fines prácticos se puede despreciar y considerar la capacidad térmica como una constante. Podemos entonces, escribir la ec. I.3-1 como:

$$\Delta Q = C_T \Delta T \quad (I.3-2)$$

en donde $\Delta T = T_f - T_i$ es la diferencia en temperatura. Obsérvese que en esta ecuación se emplean variaciones y por lo tanto una variación de temperatura siempre conlleva una transferencia de calor o viceversa, pero, no tiene sentido hablar de la cantidad de calor a una temperatura dada.

La capacidad térmica depende del tipo de cuerpo y su masa, por ello para definir un patrón o unidad de calor se debe emplear un cuerpo patrón. Se escoge para esto el agua a 15 °C pues su capacidad térmica a ésta temperatura varía muy poco. Entonces se ha llegado a establecer que: la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de un Kg de agua desde 14.5 °C hasta 15.5 °C se define como kilocaloría. Esta es una unidad de gran magnitud, usualmente se utiliza un submúltiplo de ésta unidad denominado caloría, 1 caloría 10^{-3} Kilocalorías. En el sistema Inglés se define una unidad equivalente escrita mediante grados Fahrenheit denominada BTU (unidad térmica británica) y que se define como: la cantidad de calor para elevar la temperatura de una libra de agua desde 64 a 65 °F. La unidad de conversión es 1 BTU = 252 cal = 0.252 Kcal.

Los fenómenos térmicos en la vida cotidiana lo indican y la experimentación científica lo confirma que la capacidad térmica es directamente proporcional (obviamente también la cantidad de calor) a la masa del cuerpo o sustancia; es decir:

$$C_T = c_e m \quad (I.3-3)$$

en donde la constante de proporcionalidad c_e se conoce como *calor específico* y sólo depende, despreciando la dependencia con la temperatura, de las características internas del cuerpo o sustancia, su composición y de las condiciones establecidas sobre las variables termodinámicas para la forma en la cual se transfiere el calor. Empleando la ec. I.3-3 la ec. I.3-2 se puede escribir de la forma:

$$\Delta Q = m c_e \Delta T \quad (I.3-4)$$

También se puede escribir una expresión equivalente para la ec. (I.3-1).

Mediante la ec. I.3-4 podemos definir el calor específico como la cantidad de calor por unidad de masa necesaria para elevar en un grado la temperatura de un cuerpo o sustancia. Despejando de la ec. I.3-4 se tiene que:

$$c_e = \frac{\Delta Q}{m \Delta T} \quad (I.3-5)$$

Así que una manera equivalente de definir la caloría es la siguiente: cantidad de calor por unidad de masa necesaria para elevar la temperatura del agua en el intervalo de temperatura de 14.5 °C hasta 15.5 °C. La unidad del calor específico es Kcal/(Kg-°K) o bien cal/(gr-°C) y tiene el mismo valor numérico en cualquiera de estas unidades. En la tabla 1.3 se dan los calores específicos de los principales materiales de interés térmico.

Gases		Líquidos		Sólidos	
		Agua a 20°C	1.0000	Cobre	0.0930
				Hierro	0.1097
				Plomo	0.0309
				Acero	0.113
				Vidrio	0.199
				Hielo 0 °C	0.505

Tabla I.3-1. Valor promedio de calores específicos en Cal/(g- °C) entre 0-100 °C.

Otras definiciones de importancia son;
la capacidad térmica molar definida como:

$$C_M = \frac{C_T}{n} = \frac{C_T M}{m} \quad (\text{I.3-6a})$$

en donde el numerador se conoce como capacidad térmica atómica. El calor específico molar o también conocido como calor atómico es definido mediante:

$$c_{em} = \frac{c_e}{n} = \frac{c_e M}{m} \quad (\text{I.3-6b})$$

donde n es el número de moles y M es el peso molecular. Las unidades respectivas son cal/mol-grado y cal/(gr-mol-grado).

Siendo el calor una forma de energía es obvio entender que el calor debe obedecer el principio de conservación de la energía. En el caso de un intercambio de calor puro sin otros cambios de energía asociados a la naturaleza del cuerpo⁷ podemos reformular este principio en términos de un principio de intercambio de calor de la forma:

En el proceso de intercambio de calor la cantidad de calor ganado por algunos cuerpos es igual a la cantidad de calor perdido por otros del mismo sistema.

En formulismo matemático:

$$\sum Q_g = \sum Q_p \quad (\text{I.3-7})$$

Como corolario de este principio el intercambio de calor continua hasta que se iguale la temperatura de todos los cuerpos.

Se entiende por calorimetría los principios de la metodología para medir el calor. En la investigación científica la cantidad de calor ganada o perdida por un cuerpo en el curso del intercambio de calor es medida con suficiente exactitud ($\approx 1\%$ error) mediante un instrumento denominado Calorímetro⁸. Este es un instrumento que en su forma más primitiva consiste de un recipiente con un líquido, un agitador y un termómetro; permite el

⁷ En el capítulo I.5 veremos que todo cuerpo tiene asociado a la cantidad de calor una cantidad de energía interna.

⁸ Etimológicamente significa “medir calorías”.

intercambio de calor entre un cuerpo colocado en el seno del líquido, usualmente agua, con un intercambio de calor despreciable con el medio ambiente. Para lograr esto último el material externo con el cual está construido el calorímetro es un buen aislante del calor, en tanto que las paredes internas están cubiertas de un material reflectante del calor⁹. En la fig. I.3-1a y en la fig. I.3-1b se muestra un calorímetro doble en forma esquemática y uno desarmado marca Cenco® respectivamente, el cual normalmente se utiliza para determinar capacidades térmicas o calores específicos de cuerpos sólidos mediante el método de las mezclas como se describe a continuación.. Se coloca un material sólido caliente a temperatura T_s , masa M_s y calor específico desconocido c_s en el calorímetro de masa M_c y calor específico c_c y cuyo líquido posee una masa M_l y calor específico c_l , los cuales se encuentran a una temperatura T_i . Es obvio por lo dicho anteriormente que ocurre un intercambio de calor entre el cuerpo y el calorímetro con el líquido, de forma tal que el primero se enfría y los segundos se calientan hasta que todo el conjunto cuerpo-calorímetro-líquido alcanza una temperatura de equilibrio T_e intermedia entre T_s y T_i . Si despreciamos el intercambio de calor con el medio ambiente, entonces el calor perdido por el cuerpo sólido es ganado por el calorímetro y sus partes más el líquido y en consecuencia se tiene de la ec. I.3-7 que:

$$M_s c_s (T_e - T_s) = M_l c_l (T_e - T_i) + c_c (T_e - T_i) \sum_i M_i \quad (I.3-8)$$

En esta ecuación la suma se ejecuta sobre las diferentes partes del calorímetro que están aisladas y en contacto térmico con el líquido, las cuales normalmente son el agitador y el recipiente interno construidos del mismo material, los cuales denotamos con masa M_c . Así que, si se miden experimentalmente todas las temperaturas, el calor específico del material se puede determinar mediante la ec. I.3-8. En los experimentos de calorimetría por el método de las mezclas, es preferible que la temperatura inicial esté por debajo de la temperatura ambiente tanto como la temperatura de equilibrio estará por encima (¿porqué?).

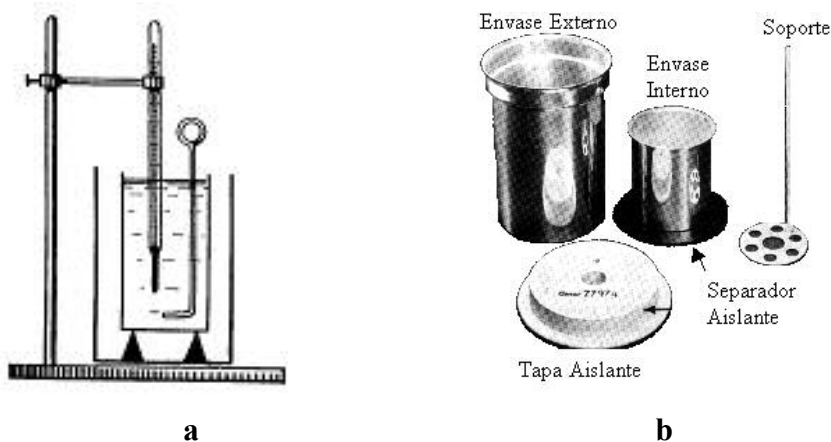


Fig. I.3-1. Calorímetro a) Esquema y montaje b) Despieceado marca Cenco®

⁹ En el capítulo siguiente se definirá el aislamiento térmico y efectos relacionados.

I.3.b. Calor y Trabajo. Calor y Energía Mecánica. Equivalente Mecánico del calor.

Se conoce por experiencia cotidiana desde inicios de la civilización que existe una estrecha relación entre calor y fricción, de hecho el hombre prehistórico descubrió el fuego gracias a esta relación. Alrededor de 1620 el filósofo F. Bacon lanza la hipótesis de que el calor proviene de las partes más pequeñas del cuerpo y vislumbró la posibilidad de generar calor por el movimiento relativo de las partes. Esto condujo a considerar que el calor es una forma de movimiento, como una forma microscópica de energía mecánica. Era aparente de los primeros experimentos de Benjamin Thompson (conde Rumford) en los cuales relacionaba calor y fricción, que existía una fuente ilimitada de calor por acción del trabajo mecánico, y generalizó un principio de equivalencia del calor a la energía mecánica que en forma simple se enuncia como:

“El calor es una forma de energía, denominada energía térmica, que en todas sus propiedades es equivalente a la energía mecánica”.

Los trabajos del Conde Rumford sobre el equivalente mecánico del calor, condujeron al abandono de la teoría del calórico, ya que si el calor fuera un fluido y no un tipo de energía, no podrían explicarse muchas de las experiencias de la transformación de la energía mecánica en energía térmica.

J. Mayer y J. P. Joule estudiaron e investigaron que relación cuantitativa existía entre calor y trabajo en los efectos térmicos y encontraron que hay una relación definida entre la cantidad de calor necesaria y la cantidad de trabajo implicada. En 1843 y 1849 J. P. Joule estableció con exactitud la relación entre la energía mecánica y la energía térmica encontrando que, antes de que se estableciera con certeza el principio de conservación de la energía, lo que hoy se denomina equivalencia del calor y el trabajo:

“La pérdida de energía mecánica en procesos de fricción o disipativos implica la aparición de una cantidad equivalente de calor”.

En la **Fig. I.3-2** se muestra el montaje experimental empleado por Joule en sus primeros experimentos. Este montaje consiste en un calorímetro lleno de un líquido con un eje central provisto de paletas como agitadores. Este eje va conectado mediante hilos a un sistema de poleas con pesas iguales laterales las cuales se pueden elevar con una manivela. El procedimiento experimental consiste en levantar al tope las pesas de masa m , dejarlas caer libremente, por el proceso de agitación del líquido ocurre un efecto de fricción y después de un cierto tiempo las masas caen a velocidad constante. Luego se mide simultáneamente el incremento en temperatura y la distancia recorrida por las pesas. El calor generado por fricción entre las paletas y el líquido es igual a la disminución en energía mecánica de las pesas de forma tal que si las paletas son de masa despreciable podemos escribir que:

$$\Delta U_p = 2 m g h = (c_L m_L + c_c m_c) \Delta T \quad (I.3-9)$$

en donde c_c , c_L y m_L , m_c , son el calor específico y la masa del líquido y del calorímetro respectivamente.

De forma que el incremento en temperatura se puede escribir como:

$$\Delta T = \frac{2 m g h}{c_L m_L + c_c m_c} \quad (\text{I.3-10})$$

El montaje experimental de Joule viene entonces a ser un instrumento para convertir trabajo o energía mecánica en calor mediante la fricción. En su primer experimento Joule empleó diferentes líquidos como agua y mercurio y en otros similares la fricción la generó entre dos discos sólidos. Dentro de un margen de error experimental razonable, todos los métodos empleados por Joule para convertir trabajo (W) en calor (Q) por medio de la fricción condujeron a establecer que siempre existía una relación del tipo:

$$W = \Delta E = J Q \quad (\text{I.3-11})$$

Los datos experimentales de Joule actualizados mediante medidas precisas contemporáneas arrojan que se necesitan $J = 778.2$ pie-lb de energía mecánica para elevar la temperatura de una 1 lb de agua a 60°F , en un 1°F , el cual lo denominó 1 BTU. En unidades del sistema métrico decimal se requieren 426.9 Kg-f o $4186.8 \text{ Kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2 = \text{Joules}$ para elevar la temperatura de un 1 Kg de agua a 14.5°C en 1°C . De manera que por comparación con las medidas calorimétricas de intercambio de calor se tiene que:

$$\begin{aligned} 1 \text{ Kcal} &= 426.9 \text{ Kg}\cdot\text{f} = 4186.8 \text{ Joules} \\ 1 \text{ BTU} &= 778.2 \text{ pie}\cdot\text{lb} = 0.252 \text{ Kcal} = 252 \text{ cal} \end{aligned}$$

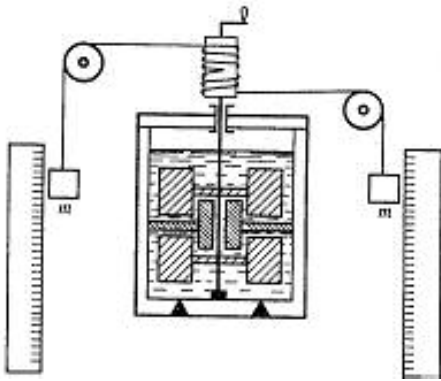


Fig. I.3-2. Representación esquemática del aparato de Joule.

I.3.c. Sistemas Termodinámicos. Transformación Termodinámica. Magnitudes Termodinámicas. Primera ley de la Termodinámica.

En este capítulo se establecerán y definirán conceptos fundamentales de la termodinámica que serán de importancia para el desarrollo posterior de ésta ciencia vista como aquella que estudia desde un carácter macroscópico las propiedades de un sistema de cuerpos interactuantes para explicar los procesos térmicos.

Un *sistema termodinámico* puede ser un cuerpo, un conjunto de objetos macroscópicos o cualquier colección de materia identificable y la cual está separada de un entorno o medio que le rodea por una frontera bien definida de forma tal que pueda intercambiar energía o materia con el medio que le rodea. Un sistema termodinámico puede ser *cerrado* si no hay intercambio de materia o masa, por el contrario si existe intercambio se define *abierto*. Un sistema *aislado* es aquél donde no existe intercambio de energía de cualquier clase con el entorno. Un sistema se denomina *adiabático* si no intercambia calor con el entorno. Por el contrario cuando el sistema intercambia solamente calor con el entorno se denomina *mecánicamente aislado*. Un sistema termodinámico *homogéneo* es aquél en el cual partes macroscópicas del mismo poseen las mismas propiedades y composición¹⁰. Por lo contrario en un sistema *heterogéneo* las propiedades difieren entre las partes y por lo general presenta interfaces entre estas partes.

El estado de un sistema termodinámico está representado por el conjunto de *variables termodinámicas o variables de estado* que en un instante dado de tiempo determinan las propiedades macroscópicas del sistema y las cuales obtenemos por medidas u observaciones en el sistema. Un sistema se encuentra en *equilibrio* si no varía en el tiempo debido a procesos de interacción con el medio externo. Los sistemas que se estudian en *termodinámica clásica* son aquellos que se encuentran o que no se apartan mucho del equilibrio, o bien cuando los estados inicial y final del sistema se encuentran en equilibrio, y por ello se le denomina también *termodinámica del equilibrio*. El estado de un sistema puede cambiar espontáneamente o como resultado de la interacción con el entorno. Los procesos que varían los estados de un sistema se denominan *procesos, interacciones o transformaciones termodinámicas*. Entre estas interacciones las de importancia para este curso son las térmicas y las que involucran trabajo. Una *función de estado* es una variable termodinámica que toma un valor único para cada estado del sistema y cuya variación cuando el sistema cambia de estado no depende de la transformación termodinámica asociada con el cambio de estado, ni de cómo el estado final es alcanzado; sólo depende de las variables de los estados inicial y final. Ejemplos de funciones de estado son la energía interna y la entropía. Si el estado de un sistema puede ser alterado por el medio se dice que se encuentra en *no-equilibrio*. La *termodinámica del no-equilibrio* se encarga de estudiar los sistemas que evolucionan en el tiempo en estas condiciones. El estudio de procesos responsables de este tipo de fenómenos no será objeto de análisis en este libro.

Las variables termodinámicas que describen el estado de un sistema están interrelacionadas, en consecuencia el estado de equilibrio del sistema solo puede ser representado por un número limitado de estas variables. Asimismo, sólo un número limitado de propiedades puede ser asociado con un estado y los valores de estas propiedades no todas pueden ser independientes unas de las otras. Las variables de estado más importantes son la temperatura, la presión, el volumen y el número de moles.

Los cambios o transformaciones que sufre un sistema que se encuentra en un determinado estado de equilibrio, se pueden representar como curvas o diagramas en los cuales los ejes están representados por las variables termodinámicas y se conoce como: *diagrama de estado*. El estado de un sistema puede ser representado tanto por un diagrama de estado como por una *ecuación de estado*, esta es, una ecuación que relaciona las diferentes variables termodinámicas en juego en el fenómeno termodinámico.

¹⁰ Este concepto no debe confundirse con un sistema cristalino el cual puede poseer propiedades diferentes en diferentes direcciones aun cuando la composición es la misma en todas direcciones.

En los albores del desarrollo de las diversas teorías del calor siempre se presentaba la inquietud “que se hacía el calor una vez alcanzado el equilibrio, dónde residía y cómo se acumulaba”. Posteriormente se presentaron interrogantes acerca de qué sucedía a los constituyentes elementales de la materia como: átomos y moléculas en particular. En la búsqueda de una respuesta a estas preguntas es cuando se encuentran fallas a la teoría del calórico y se reafirma la teoría molecular del calor. Según esta última, tal como ya lo introducimos en el capítulo I.3, se ha establecido con claridad que los átomos y moléculas poseen energía cinética tanto como energía potencial. La asociación del movimiento interno e interacción de las partículas constituyentes de la materia a una forma de energía interna fue primero considerada por varios científicos como C. Young, J. P. Joule y R. Clausius. Actualmente se tiene plenamente establecido que;

La suma de todas las formas de energía cinética microscópica (translación rotación y vibración) así como las energías potenciales de interacción de todas las partículas que constituyen el cuerpo material: moléculas y átomos con sus electrones y núcleos, se le denomina energía interna (U).

$$U = \sum_i K_{iT} + K_{iR} + K_{iV} + U_{iP} \quad (I.3-12)$$

En esta sumatoria se excluyen energías cinéticas y potenciales macroscópicas que el cuerpo pueda tener por interacción con su entorno como si el cuerpo estuviese en un estado de reposo macroscópico o en ausencia de fuerzas externas.

La energía interna de un cuerpo depende solamente de su estado termodinámico inicial y final sin importar cómo se alcanzó este estado y por ello la energía interna es una función de estado. En la ausencia de un intercambio de calor o de efectos externos que conduzcan a la realización de un trabajo la energía interna permanece constante. El valor absoluto de la energía interna de un cuerpo no puede ser determinado con exactitud excepto por un factor constante indeterminado, el cual no se puede estimar por métodos termodinámicos.

A partir de los experimentos de Joule, Von Mayer y Clausius ha quedado demostrado que la energía interna de un cuerpo varía como resultado del trabajo o del intercambio de calor con otros cuerpos. Por razones históricas, en los procesos donde ocurre solo intercambio de calor, la variación de la energía interna de un cuerpo se comenzó a denominar cantidad de calor ganada o perdida. Es decir, si debido a un proceso de intercambio de calor un cuerpo gana calor se dice que aumenta su energía interna y si lo pierde disminuye su energía interna. En pocas palabras el calor representa el cambio en energía interna de un cuerpo y ésta variación no depende del proceso de intercambio de calor. En los procesos de conversión de energía mecánica en calor también se dice que se ha convertido energía mecánica en energía interna. Así que, en los fenómenos térmicos las variaciones de la energía interna de un cuerpo se deben solamente a variaciones en las energías cinéticas y potenciales de las partículas constituyentes del cuerpo. Esto conduce a que sólo las variaciones de la energía interna son de interés práctico, su valor absoluto no tiene aplicaciones en un análisis termodinámico. Podemos concluir entonces que, las variaciones de la energía interna de un cuerpo se deben siempre a interacciones con otros cuerpos y la cual puede ser determinada por el calor perdido o ganado o mediante el trabajo por interacción con su entorno. Siendo entonces la energía interna una función de estado, cuando el sistema pasa de un estado 1 → 2 la variación es:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (\text{I.3-13})$$

Si el sistema ejecuta un ciclo, es decir, después de un proceso termodinámico el sistema regresa a su estado original, el cambio es nulo, entonces:

$$\oint dU = 0 \quad (\text{I.3-14})$$

La energía interna no sólo está estrechamente ligada al intercambio de calor sino también a la temperatura mediante el calor específico, como vimos en el Capítulo I.3. Por otra parte, la energía interna también está conectada con los diferentes estados de la materia y viceversa. Así, por ejemplo, se puede aseverar que la energía interna de un gas es mayor que la de un líquido y la de éste mayor que la de un sólido. Esta diferencia en energía interna de las diferentes fases explica el porqué ocurren cambios notorios en los cambios de fase.

Del análisis de los procesos mecánicos se conoce que la energía mecánica se conserva en la ausencia de procesos disipativos o de fricción entre partes mecánicas, pero, cuando éstos están presentes la variación en la energía mecánica es equivalente al trabajo hecho por las fuerzas de fricción es decir;

$$\Delta E = W_f \quad (\text{I.3-15})$$

Es bien sabido por todos que el trabajo de la fuerza de fricción es opuesto al movimiento y en consecuencia conduce a una disminución de la energía mecánica, de forma tal que la fricción siempre produce pérdida de la cantidad de movimiento y un calentamiento entre las partes en contacto. Por esto es que se denomina a las fuerzas de fricción procesos disipativos de energía.

El fracaso del ser humano en alcanzar el “movimiento perpetuo” esto es, su imposibilidad en construir una máquina que trabajando en un ciclo entregara más calor del que recibe de su entorno (o produjese más trabajo del que invierte en su movimiento) le condujo a la formulación de la conservación de la energía como una ley natural e universal. Esta máquina hipotética que se le denominaba *máquina de movimiento perpetuo de primera clase* podría servir como fuente inagotable de energía. Varios científicos como Young, Helmholtz, Gibbs y otros formularon esta ley de la forma:

“La construcción de una máquina de movimiento perpetuo de la primera clase es imposible”

Este enunciado también se presenta de la forma siguiente y se denomina principio de conservación de la energía:

“La energía de un sistema cerrado nunca desaparece ni se crea de la nada, ni se destruye, todo lo que ocurre son cambios o transferencia de energía entre los cuerpos”.

Todas las leyes universales de la naturaleza están basadas en esta ley.

En los procesos termodinámicos el principio de conservación de la energía debe ser extendido para incluir el calor, así que lo podemos enunciar en una forma equivalente conocida como *primera ley de la termodinámica*, y cuya primera versión es debido a R. Clausius;

La suma de la energía mecánica, el calor y la energía interna en un sistema es una constante.

Entonces, esto implica que la variación de la energía total del sistema es nula, esto es:

$$\Delta(E + Q + U) = 0 \quad (\text{I.3-16a})$$

Si consideramos, como se analizó anteriormente, que la variación en energía mecánica se debe a un trabajo hecho por o sobre el sistema es decir $\Delta E = W$, podemos escribir que:

$$\Delta U = - (\Delta Q + W) \quad (\text{I.3-16b})$$

en forma diferencial:

$$dU = - (dQ + dW) \quad (\text{I.3-17a})$$

$$dQ = - (dU + dW) \quad (\text{I.3-17b})$$

En la aplicación de esta ley a los procesos o transformaciones termodinámicas, una convención de signos en las variaciones es imperativa. Por convención entre la comunidad científica es aceptado en la primera ley de la termodinámica que: calor absorbido, aumento de energía interna y trabajo efectuado por el sistema, son positivos; en tanto que calor cedido, disminución de energía interna y trabajo efectuado sobre el sistema, son negativos.

Las ecs. I.3-16,17 representan la equivalencia en magnitud y signo entre las transformaciones de las diferentes energías y el trabajo. En lo sucesivo en esta obra se omitirá el signo menos quedando entendido que el signo de cada variable termodinámica resultará de la aplicación de la convención de signos antes señalada. Por motivo de que en los procesos termodinámicos la interrogante es por lo general el calor, entonces es costumbre aplicar la primera ley de la termodinámica de acuerdo a la formula I.3-17b. Este será el formulismo empleado en los capítulos sucesivos en la forma::

$$dQ = dU + dW \quad (\text{I.3-18a})$$

$$Q = \Delta U + \Delta W \quad (\text{I.3-18b})$$

Preguntas Capítulo I.3

- 1) A los esquíes se le aplica una capa de cera en la parte inferior, ¿ qué finalidad cumple esta capa de cera, qué pasaría si no se le aplicara esta capa?.
- 2) ¿ Por qué es preferible que el calorímetro con sus partes y el líquido estén a una temperatura inicial por debajo de la temperatura ambiente tanto como la temperatura de equilibrio de la mezcla estará por encima?. Explique cómo esto afectaría la precisión en la determinación del calor específico del material.
- 3) Se tienen tres cuerpos cuyos calores específicos se encuentran en la relación $C_{e1} > C_{e2} > C_{e3}$ y sus masas son iguales. Si se colocan en un recipiente con agua en ebullición, al retirar los cuerpos del recipiente, conteste y explique:
 - a. Cual cuerpo posee mayor capacidad térmica?.
 - b. ¿Cuál cuerpo adquiere mayor temperatura?
 - c. ¿Cuál cuerpo adquiere mayor cantidad de calor?
- 4) Los trucos de la abuela: Es conocido por los niños como la abuela destapa fácilmente el frasco de mermelada calentando la tapa metálica, bien con la llama directamente o mediante un baño maría. Por el contrario se puede cerrar herméticamente el frasco de mermelada cerrando el frasco a temperatura ambiente con la tapa caliente. Descifre mediante conceptos termodinámicos estos trucos.
- 5) Según la teoría del calórico “la cantidad de calor que absorbe o cede un cuerpo varía su masa”. Analice y discuta esta posibilidad.
- 6) Tres cuerpos de la misma masa están a temperatura ambiente uno de Aluminio, otro de Cobre y otro de acero reciben la misma cantidad de calor, ¿en cual cuerpo se eleva más la temperatura?. Explique
- 7) El calor específico del hielo es de $0.48 \text{ Cal}/(\text{g}\cdot^{\circ}\text{C})$. Si se tiene un pedazo de hielo a una temperatura por debajo de 0°C . Haga una curva de elevación de la temperatura del hielo hasta el punto de ebullición del agua. ¿En cuál se eleva más rápido la temperatura en el hielo o en el agua?.
- 8) Los obreros que trabajan con máquinas de vapor saben que el vapor de agua quema más que el agua líquida a la misma temperatura de ebullición. ¿Cómo le explicaría usted esto al obrero?.
- 9) ¿Cómo cree usted que las masas alcanzan una velocidad constante en el experimento de Joule?.
- 10) Un vehículo que se desplaza por una superficie horizontal frena y desliza hasta que se detiene, si el conductor detecta que los cauchos han aumentado de temperatura, aplique el principio de conservación de la energía y diga que relación energética se puede utilizar para determinar la temperatura de los cauchos. Si se encuentra que los cauchos se han calentado, ¿de donde proviene el calor?.
- 11) Mediante la primera ley de la termodinámica explique todos los procesos de conversión de energía en el frenado y final detención de un automóvil.
- 12) Explique porqué se recalientan los frenos de un automóvil y porqué estos se “alargan”.
- 13) Una conchita de mango: En el experimento de Joule, ¿qué se hace la energía cinética de las masas, por qué no aparece en la ec. I.43?.
- 14) Considere una cascada, debido a la caída del agua ¿en donde espera usted que sea más alta la temperatura del agua, en el tope o en el fondo?. Explique

- 15) ¿Bajo qué condiciones o circunstancias podemos decir que el calor es equivalente a la energía interna?
- 16) En un experimento de calorimetría tres metales: Aluminio, Plomo y acero de la misma masa, se colocan en un recipiente con agua en ebullición y luego separadamente se colocan en un vaso de anime con agua a temperatura ambiente que sirve como calorímetro. Conteste y justifique las siguientes preguntas:
- Como se compara la temperatura de los metales antes y después de colocarlos en el vaso de agua
 - Como es la temperatura del agua antes y después de la adición del metal. Es la variación de temperatura del agua igual o diferente, si son diferentes, para cual metal es mayor y para cual es menor.
- 17) Explique termodinámicamente por qué el agua es el líquido más usado para refrigerar equipos de la misma forma explique porqué el mar se calienta menos que la tierra.

Problemas Capítulo I.3

- 1) ¿Cuanta potencia se utiliza para llevar 200 gr de agua a 20 °C hasta el punto de ebullición en 10 minutos?. Resp.: 111.7 Vatios.
- 2) Se tienen tres líquidos A, B y C a temperaturas T_A , T_B y T_C respectivamente y de calores específicos diferentes. Cuando se mezclan masas iguales de A y B la temperatura de la mezcla resulta T_{AB} y cuando se mezclan masas iguales de B y C la temperatura es T_{BC} . Determine en función de estas 5 temperaturas solamente, la temperatura T_{AC} resultante de la mezcla de masas iguales de A con C.
- 3) Deduzca una ecuación para la temperatura de equilibrio alcanzada en un calorímetro de agua a temperatura T_i con masas y capacidades térmicas M_c , C_c y M_L , C_L respectivamente, cuando se introduce en el mismo un cuerpo caliente a temperatura T_s . De la ecuación obtenida determine el factor por el cual incrementa la temperatura inicial del calorímetro.
- 4) Un calorímetro de Aluminio cuyas partes poseen una masa total de 200 gr contiene 100 gr de agua a 20 °C. En un experimento de calorimetría se introducen 300 gr de un cuerpo sólido a 115 °C y la temperatura de equilibrio alcanza 30°C. Determine el calor específico del cuerpo y el posible material. Resp. : 0.056 Cal/(gr-°C) Plata.
- 5) Se quiere determinar con precisión el calor específico de un material del cual se tiene un valor aproximado de 0.22 Cal/(gr-°C). y para ello se utiliza un calorímetro con calor específico de 0.1 Cal/(gr-°C), de masa 200 gr y con 300 gr de agua a la temperatura ambiente de 25 °C. En el experimento se introducen 500 gr del cuerpo a 95 °C . ¿Si se quiere que para minimizar errores tanto la temperatura inicial como la temperatura de equilibrio del calorímetro estén equidistantes de la temperatura ambiente entonces, ¿ cuál es la temperatura inicial requerida del calorímetro?, ¿cuál es la temperatura de equilibrio?. Resp.: 14.73 °C, 35.27 °C.
- 6) Un estudiante se dispone a preparar una taza de café y mediante una cafetera que posee una potencia de calentamiento de 71.7 Cal/s debe calentar un vaso de agua (250 ml) desde temperatura ambiente (20 °C) hasta el punto de ebullición. Suponga que toda la potencia se utiliza para calentar el agua y que el proceso de colación una vez en ebullición el agua es de 5 min. Si el estudiante debe tomar el autobús en 15 min y estima que tardaría 6 min en tomarse el café y correr a la puerta del autobús, ¿tendrá tiempo suficiente para tomar el autobús?. ¿Cuál era la potencia de la cafetera en Vatios?. Resp.: No, 300 Vatios.
- 7) El calor específico de un cuerpo varía de la forma : $C(T)= a +DT^3$. Determine la cantidad de calor por unidad de masa absorbido por este cuerpo si su temperatura aumenta desde T_0 hasta T_1 .
- 8) Una dama se quiere bañar en una tina con 50 lts de agua a la temperatura de 149 °F según el termómetro del calentador importado. Como la dama quiere bañarse con el agua a 45 °C según su termómetro, decide enfriarla abriendo la llave del agua fría la cual se encuentra a 15 °C. Despreciando la capacidad térmica de la tina y las pérdidas de calor al medio ambiente ¿cuántos litros de agua fría necesitará para esto?. Resp: 33.33 lts.
¿Cuántos litros necesitaría si se toma en cuenta la tina de mármol de 80 Kg. a la misma temperatura inicial del agua caliente?.

- 9) Una ama de casa pretende “asar dos conejos al mismo tiempo”, es decir, quiere calentar el tetero del bebé con 0.5 lt de leche y tranquilizarlo a la misma vez, pero por descuido se le recalienta la leche a 70 °C, así que por el apuro decide colocarle unos cubitos de hielo de 45.8 grs cada uno. Si el tetero de vidrio funciona como un calorímetro de 200 gr. ¿cuantos cubos de hielo debe colocarle si desea que la temperatura de la leche sea de 39 °C para que el bebé no se quemé la boca?. No tome en cuenta la variación de calores específicos con la temperatura. Densidad promedio y calor específico de la leche = 1.02 kg/lt, 3992 J/(kg °C). Calor de fusión del hielo=79.71 Cal/gr. Resp: 3 cubos exactos.
- 10) Por un alambre de Aluminio de 100 m de longitud y de 1 cm de diámetro de un tendido eléctrico circula una corriente eléctrica que genera 1.38 MegaVatios de potencia. Si suponemos que toda la potencia se utiliza para calentar al alambre y que ésta sólo cambia la longitud, calcule la rapidez de aumento de la temperatura del alambre y el cambio fraccional de longitud por unidad de tiempo del alambre. Los ingenieros electricistas indican que la holgura del alambre no puede ser tal que éste quede a 6 m del suelo, estime cuánto tiempo le tomará al alambre alcanzar esta cota si el poste tiene una altura de 9 m. ¿Por qué cree usted que esto no ocurre en la práctica?. Resp.: $1.78 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 0.3 h.
- 11) ¿Cómo se modificaría la ec. I.3-9 si las masas no caen a velocidad constante?. ¿Que implicaría esto en la determinación del calor?.
- 12) En un experimento clásico de demostración del equivalente mecánico del calor se colocan perdigones de plomo en un tubo plástico cerrado provisto de un termómetro. El tubo de 1 m de longitud se voltea 10 veces. ¿cuál es el incremento en la temperatura de los perdigones si suponemos que todo el calor lo reciben los perdigones y despreciamos la pérdida de calor al medio ambiente?. Resp.: 0.76 °C.
- 13) Suponga que en el experimento de Joule se emplea un calorímetro de Cobre de 300 gr con 500 gr de agua, ¿si las paletas son de masa despreciable de qué altura se deben dejar caer las masas de 5 Kg para que la temperatura en el calorímetro aumente por 1 °C?. Repita el problema si las paletas son de aluminio y con una masa de 200 gr. Resp.: 22.1 m.
- 14) Un automóvil que pesa una tonelada y se desplaza a 100 Km/h se frena y se detiene. Si suponemos que todo el trabajo de frenado se invierte en calentar los cuatro discos de hierro de 20 Kg cada uno, determine la temperatura de calentamiento de los frenos si estos se encontraban inicialmente a 50 °C.
Resp.: 60.5 °C
- 15) Mediante consideraciones energéticas simples calcule el aumento en temperatura del agua al caer, por efecto de la gravedad y la fricción a velocidad constante, en el fondo del Salto Angel de 979 m de altura. Desprecie, viscosidad, turbulencia y evaporación.
- 16) Se quiere determinar la velocidad de salida de una bala de un arma de fuego. Para ello se dispara la bala de plomo de calor específico C_b y masa m_b hacia un blanco hecho de un material de calor específico C_m y masa m y aislado térmicamente, luego se mide el incremento de la temperatura del material y la bala después de penetrar y quedar en reposo dentro del blanco. Suponga que todo el calor es creado por la fricción y deduzca una expresión para la velocidad de la bala en términos del incremento de temperatura.

- 17) Suponga que en el experimento de Joule reemplazamos las paletas, manivela y las masas por un resorte del cual cuelga una masa M de forma tal que se estira el resorte hasta una distancia L con respecto a su posición normal no-elongada. Se libera la masa M hasta que por fricción con el medio viscoso la masa queda en reposo hasta una longitud d con respecto a la posición normal. ¿Cuál es la relación energética que me permitiría evaluar el incremento de temperatura en el calorímetro de Joule?

Capítulo I.4. Transferencia del calor

La transferencia o intercambio de calor puede tener lugar por tres métodos principales diferentes desde un punto de vista macroscópico pero que en esencia (microscópicamente) tienen el mismo origen, a saber, conducción, convección y radiación.

I.4.a. Conducción

Este proceso de transferencia de calor es el que ocurre cuando sin mediar transporte de materia o variación en el tiempo de la sustancia o cuerpo, se origina un flujo de calor entre diferentes partes del cuerpo o sistema las cuales se encuentran a diferentes temperaturas. Es el fenómeno que presentamos al comienzo de la sección I.2 e históricamente es el mejor conocido. El mismo fenómeno se presenta entre dos cuerpos diferentes en contacto térmico que también se encuentran a temperaturas diferentes. El calor siempre fluye desde las partes más calientes hasta las más frías y nunca en sentido contrario, decimos entonces que existe una conducción del calor y conceptualmente se define flujo de calor como la variación de la cantidad de calor en el tiempo es decir,

$$\Phi = \frac{dQ}{dt} = \dot{Q} \quad (\text{I.4-1})$$

A fin de encontrar una manera cuantitativa y simple de expresar el fenómeno de la conducción térmica, consideremos que se tiene un sólido homogéneo, de longitud L , sección transversal uniforme A y el cual se encuentra sometido en sus extremos a una diferencia de temperatura $\Delta T = T_c - T_f$ como se ilustra en la Fig. I.4-1. La temperatura T_c es la temperatura de la fuente de calor y T_f es la temperatura del extremo más frío del sólido el cual se denomina sumidero térmico. Si aplicamos el principio de intercambio de calor y definimos Φ_s el flujo de la fuente, ϕ_{st} el flujo de calor que conduce el sólido y recibe el sumidero térmico y ϕ_L el flujo por las caras laterales del sólido, entonces por la ec. I.26 y el principio de intercambio de calor se tiene que:

$$\Phi_s = \frac{dQ}{dt} = \phi_{st} + \phi_L \quad (\text{I.4-2})$$

La variación de la temperatura longitudinalmente a lo largo del cuerpo en la dirección x se representa matemáticamente como un gradiente de temperatura de la forma:

$$[\nabla T]_x = dT/dx \quad (\text{I.4-3})$$

Para simplificar este análisis supongamos que el flujo de calor que escapa por las caras laterales de éste sólido es despreciable (más adelante justificaremos esta aproximación) y que esperamos un tiempo suficientemente largo de forma tal que se alcance una situación en la cual la temperatura $T(x)$ en un punto x cualquiera del sólido permanece constante, es decir, la temperatura varía longitudinalmente en el cuerpo dada por la ec. (I.4-3), pero no varía en el tiempo. Cuando se cumple esta condición se dice que el cuerpo ha alcanzado la condición de estado estacionario. Bajo estas circunstancias es un hecho conocido

fenomenológicamente que el flujo de calor que conduce el sólido es directamente proporcional al gradiente de temperatura y a su sección transversal, así que para una pequeña rebanada del cuerpo de longitud dx podemos escribir que:

$$\frac{dQ}{dt} = \kappa(T) A [\nabla T]_x \quad (I.4-4)$$

Para el cuerpo anteriormente descrito decimos que existe conducción térmica longitudinal y en donde la constante de proporcionalidad $\kappa(T)$ representa el coeficiente de conductividad térmica, el cual depende ligeramente de la temperatura para la mayoría de los materiales. A temperaturas cercanas a la ambiente, por lo general se simplifican aún mas las cosas despreciando esta dependencia y considerando que si el sólido no es muy largo ni la variación de temperatura entre sus extremos no es muy grande podemos reemplazar los diferenciales por variaciones. Así que podemos escribir para el sólido de la figura I.4-1 que:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \kappa A \frac{\Delta T}{L} \quad (I.4-5)$$

Las unidades del coeficiente de conductividad térmica son $\text{Cal}/(\text{Longitud} \cdot \text{s} \cdot \text{grado}^\circ)$ en donde, se puede emplear cualquier unidad de longitud y de temperatura. Otras unidades muy utilizadas son $\text{Vatios}/(\text{m} \cdot \text{K})$, $\text{Vatios}/(\text{cm} \cdot \text{K})$, $\text{Btu}/(\text{pie} \cdot \text{hr} \cdot \text{F}^\circ)$. La relación entre calorías y vatios la veremos en el capítulo I.5. La equivalencia entre diversas unidades es: $1 \text{ Cal}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{C}^\circ) = 241.9 \text{ Btu}/(\text{pie}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{F}^\circ) = 418.4 \text{ Vatios}/(\text{m} \cdot \text{K})$

Cuando la temperatura en cualquier posición del cuerpo varía con el tiempo se presenta el proceso de conducción transitoria o no-estacionaria, en este caso las ecuaciones que representan el fenómeno así como sus respectivas soluciones, son más complejas.

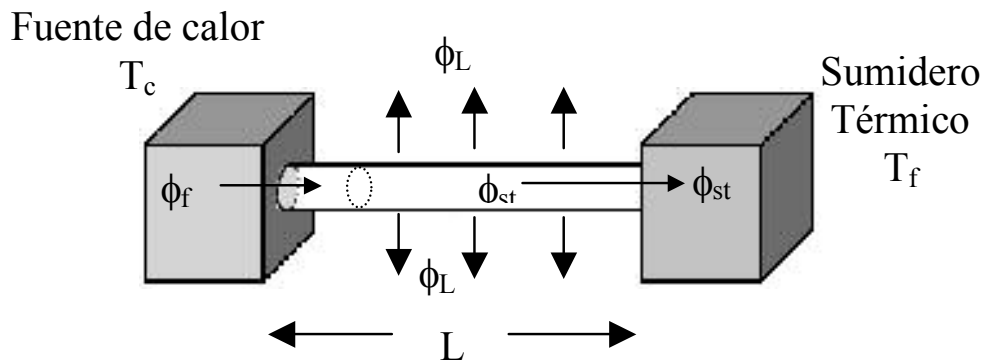


Fig. I.4-1. Conducción del calor en un sólido homogéneo.

En la tabla I.4-1 se presentan los valores para la conductividad térmica de algunos materiales sólidos, líquidos y gases en donde se puede observar que los materiales sólidos conducen más que los líquidos y estos más que los gases. Así que podemos suponer que en la conducción de calor en un sólido homogéneo rodeado de un fluido como el aire, el calor conducido por las caras laterales hacia el aire es despreciable. Si el sólido se coloca al vacío

la conducción por la caras laterales es nula. Por lo general se dice que entre materiales de una misma naturaleza los que poseen mayor coeficiente de conductividad térmica se denominan *buenos conductores del calor* y aquellos de bajo coeficiente se denominan *malos conductores o aislantes del calor*. Estos últimos se emplean por lo general para aislar un sistema es decir para evitar que el mismo intercambie calor con su entorno. Una aplicación de los aislantes térmicos la vimos en el calorímetro. Otra aplicación cotidiana la encontramos en los mangos de los utensilios de cocina que utilizamos a diario tales como sartenes y ollas. Una aplicación para casos extremos de alta temperatura la encontramos en las fibras de carbono con las cuales está cubierto el fuselaje frontal e inferior de los transbordadores espaciales con el fin de evitar su combustión por la fricción con la atmósfera terrestre.

Material	$\kappa(\text{Cal/cm}\cdot\text{grado}\cdot\text{seg})$	Material	$\kappa(\text{Cal/cm}\cdot\text{grado}\cdot\text{seg})$
Cobre	0.908	Asbestos	1.9×10^{-4}
Aluminio	0.480	Hielo	2.2×10^{-3}
Bronce	0.26		
Hierro	0.161		
Vidrio	0.025		
Madera \perp fibras	9×10^{-5}		
Madera fibras	3×10^{-4}		

Tabla I.4-1. Coeficientes de conductividad térmica de algunos materiales.

I.4.b. Convección

Este proceso de transferencia de calor se hace presente cuando ocurre un transporte de masa del material junto con el flujo de calor, en otros términos, el material caliente se desplaza del sitio de mayor a menor temperatura. Por lo general, la convección es nula o despreciable en sólidos pero se presenta notoriamente en líquidos, gases y en todo tipo de fluidos. Existen dos maneras de transporte de materia caliente por convección; convección libre o natural, cuando la materia fluye debido a efectos térmicos intrínsecos del fluido, tal como variación de la densidad por dilatación térmica. La segunda es la convección forzada cuando el fluido fluye por influencias externas, tales como medios mecánicos o hidrodinámicos.

La convección es un proceso más complejo de analizar y representar cuantitativamente, en parte porque los procesos de conducción y convección se interrelacionan en el fluido y en parte porque el fluido requiere un material sólido para contenerlo. Esto obliga a tomar en cuenta la conductividad térmica de la frontera sólido-fluido. Por otra parte hay que tomar en cuenta el tipo de flujo del fluido mismo, es decir si es laminar o turbulento, la viscosidad, densidad, etc. En resumen, es difícil expresar la convección en un formulismo analítico general sin emplear soluciones numéricas o empíricas.

Si obviamos las complicaciones anteriores y reducimos el problema de la convección a su más simple representación se puede escribir que el flujo de calor por

convección libre desde un fluido a una temperatura T_f hacia un sólido en contacto por una superficie de área A y a una temperatura T_s , es de la forma:

$$\dot{Q} = h A \Delta T \quad (\text{I.4-6})$$

En donde $\Delta T = T_f - T_s$ y h es el coeficiente local de convección.

La convección libre es un proceso que se presenta en diversos fenómenos naturales tal como en las corrientes termales que se originan en las vecindades de las montañas o en la vecindad del mar. Las primeras son causantes de vientos entre los valles y montañas y las segundas de las brisas marinas entre el mar y la playa. En el laboratorio la convección libre es de gran importancia en los fenómenos de difusión entre fluidos de diferentes densidades. De los dos tipos de convección la forzada es la más compleja; sin embargo, no sólo es la que más se encuentra en diversos sistemas de la naturaleza, por ejemplo la circulación de la sangre por bombeo del corazón; empero es la que más tiene aplicaciones tecnológicas siendo varios ejemplos los radiadores térmicos para la calefacción y el refrigerador electrodoméstico o nevera.

I.4.c. Radiación

Es bien apreciado por los seres vivientes en la tierra que el Sol es una fuente fundamental de calor. Pero, el Sol se encuentra no solamente muy lejos de la Tierra sino que está separado de ella por un inmenso espacio casi vacío. Podríamos decir con propiedad que no existe un medio material de transmisión del calor del Sol a la Tierra tal como lo hemos presentado en los procesos anteriores. Otro ejemplo de este particular caso de transferencia de calor es un bombillo. Es obvio que al acercar nuestra mano a un bombillo, sobre todo si es de alta potencia de luz, sentimos bastante calor. ¿Cómo es esto posible si el filamento del bombillo, el cual es la verdadera fuente de energía (eléctrica en este caso), se encuentra al vacío rodeado por el bulbo de vidrio?. En ambos ejemplos se dice que existe un nuevo tipo de transferencia de calor denominado radiación. Por lo contrario cuando acercamos la mano a un cuerpo muy frío sentimos pérdida de calor. Entonces definimos este tipo de transferencia de calor o radiación térmica cuando:

Cualquier objeto o sustancia que posea una temperatura mayor e menor a la del medio que lo rodea emite o absorbe energía, mayoritariamente térmica, sin mediar para ello ningún medio material de transmisión, es decir inclusive al vacío.

Esta radiación es característica del cuerpo y es emitida en todas direcciones desde la superficie total del cuerpo. La densidad de energía térmica (Energía/Volumen) emitida por un cuerpo a una temperatura T viene dada por la ley de Stefan:

$$\rho_T = a T^4 \quad (\text{I.4-7})$$

Si tomamos en cuenta la característica del cuerpo así como la posibilidad de emisión del cuerpo a temperatura T y la absorción por un medio que lo rodea a temperatura T_0 , entonces el flujo de energía térmica por unidad de área conocido como Emitancia (o Irradiancia) = ϕ/A , viene dada por la ley de Stefan-Boltzmann:

$$E = e\sigma (T^4 - T_0^4) \quad (\text{I.4-8})$$

en donde;

$$\sigma = \frac{ac}{4} = 5.67 \times 10^{-8} \frac{\text{Watts}}{\text{m}^2 \text{K}^4} \quad (\text{I.4-9})$$

es la constante de Stefan-Boltzmann y e es la emisividad que determina la característica del cuerpo en emitir o absorber energía.

Es un hecho experimental y fenomenológico que la radiación emitida por los cuerpos disminuye a medida que nos alejamos de la fuente de calor. Este fenómeno es característico de todas las leyes universales que varían con el inverso del cuadrado de la distancia entre fuente y receptor como lo son la ley de gravitación universal y la ley de Coulomb (se verá en la parte II). La radiación sigue esta misma ley así como la denominada ley del coseno, ambas expresadas en la ley de Lambert la cual determina la distribución de la energía emitida por una fuente de radiación térmica. Para expresar esta ley consideremos una fuente de radiación puntual de flujo $d\Phi$ y un observador a una distancia r de la fuente con área infinitesimal dA , con la cual el cono de radiación subtende el diferencial de ángulo sólido $d\Omega$ y como se ilustra en la Fig. I.4-2.

La intensidad de la radiación viene dada por;

$$I = \frac{d\Phi}{d\Omega} \quad (\text{I.4-10})$$

La emitancia de la fuente en el punto del observador es:

$$E = \frac{d\Phi}{dA} = I \frac{d\Omega}{dA} \quad (\text{I.4-11})$$

se sabe que geoméricamente existe la siguiente relación entre el ángulo sólido de un cono y el área que subtende a la distancia r :

$$d\Omega = \frac{dA \cos \alpha}{r^2} \quad (\text{I.4-12})$$

siendo α el ángulo plano subtendido entre la normal del elemento de área dA y la bisectriz del cono, de forma tal que $dA_0 = dA \cos \alpha$ es la proyección del elemento de área perpendicular a la bisectriz.

Reemplazando (I.4-12) en (I.4-11) se obtiene para la emitancia en el punto del observador la relación:

$$E = I \frac{\cos \alpha}{r^2} \quad (\text{I.4-13})$$

Esta es la primera ley del coseno de Lambert.

El elemento diferencial de flujo sería de la ec. (I.4-11) también dado por:

$$d\Phi = I dA = I \frac{\cos\alpha}{r^2} \quad (\text{I.4-14})$$

La intensidad total de la fuente de calor en la superficie del sólido viene dada por:

$$I_f = \frac{\Phi_f}{\Omega_f} = \frac{E_f A_f}{4\pi} \quad (\text{I.4-15})$$

donde E_f vendría dada por la ley de Stefan-Boltzmann.

Como dato curioso se sabe que el sol irradia sobre la superficie de la tierra entre $(3.124-3.339) \times 10^{-2} \text{ cal/cm}^2\text{-seg}$ equivalentes a $1.308-1.398 \text{ kW/m}^2$ sin tomar en cuenta el efecto de absorción de energía por la atmósfera terrestre. El valor aproximado de 1.4 kW/m^2 se conoce como constante solar.

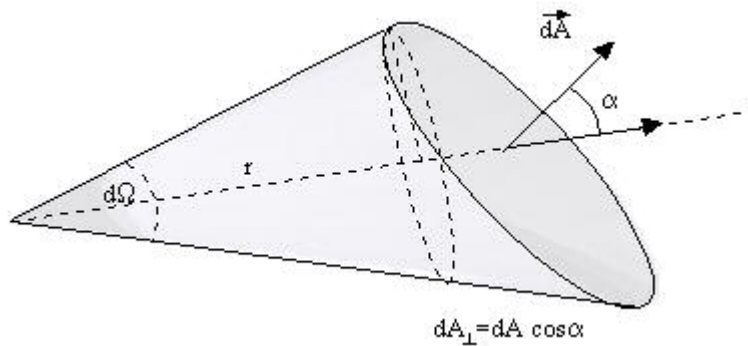


Fig. I.4-2. Emitancia de una fuente puntual

Teoría corpuscular o cuántica de la radiación

Diversos intentos de explicar la ley de Stefan-Boltzmann a partir de consideraciones microscópicas de los movimientos oscilatorios de los átomos resultaron infructuosos. A inicios del siglo XVII se tenía claro que la radiación no era mas que ondas electromagnéticas que se propagan a la velocidad de la luz ($c=299990 \text{ Km/seg}$) y que en consecuencia manifestaban un carácter ondulatorio. En 1899 Lummer y Pringsheim con la finalidad de determinar el origen de la radiación estudiaron el espectro de la densidad de energía emitida por un cuerpo cercanamente ideal, es decir un cuerpo que absorbiera y emitiera con máxima emisividad (igual a uno), a diferentes temperaturas. Este cuerpo es conocido como cuerpo negro¹¹. Se encontró que las curvas espectrales, esto es la densidad de energía en función de la frecuencia de la radiación emitida (o absorbida), mostraban máximos a frecuencias cada vez mayores a medida que aumentaba la temperatura de radiación del cuerpo como se puede apreciar en la Fig. I.4-3 en función de la longitud de onda. Este desplazamiento del máximo se conoce como ley de Wien y fenomenologicamente significa que a medida que un cuerpo se calienta su color pasa del espectro negro al rojo y finalmente al blanco cuando se hace incandescente. Físicamente se dice que el espectro del cuerpo pasa del infrarrojo al ultravioleta al aumentar su temperatura. Estas curvas espectrales fueron parcialmente explicadas mediante diversas teorías entre ellas la más notoria: la teoría clásica de Raleigh-Jeans. Según esta teoría, con argumentos de la óptica ondulatoria, se supone que la frecuencia de oscilación de los átomos es la misma y que el origen de la radiación es de carácter ondulatorio. Aún cuando estas teorías satisfacían la ley de Stefan-Boltzmann resultaron en fracasos a bajas frecuencias algo que se conoce como “catástrofe del ultravioleta”. En 1900 Max Planck postula ad hoc que:

“Cada oscilador o átomo puede emitir o absorber energía solamente en una cantidad proporcional a su frecuencia y esta energía está cuantizada en paquetes”

$$E = n h \nu \quad (\text{I.4-16})$$

en donde n es un número entero $n=1, 2, 3, \dots, \infty$, ν es la frecuencia del oscilador y la constante h conocida como constante de Planck tiene el valor de $6,26 \times 10^{-34} \text{ Joules/seg}$. Este postulado es el origen de la teoría corpuscular o cuántica de la materia y mediante el cual Planck sienta las bases para el desarrollo posterior de diversas teorías que hoy constituyen los

¹¹ Todo objeto de color negro o ennegrecido tiene una emisividad cercana a 1

que se conoce como Física Cuántica y Mecánica Cuántica. La confirmación de este carácter corpuscular de la radiación por Einstein entre otros, condujo a la postulación de que la materia posee manifestación dual de carácter ondulatorio y corpuscular. Un ejemplo patético de este fenómeno nos lo proporciona la radiación solar, ésta puede manifestarse bien en forma de ondas electromagnéticas o en forma de partículas. Las auroras boreales en los polos son una forma de visualización de la radiación en forma de partículas. La presencia o manifestación de un carácter u otro en determinado experimento o fenómeno es intrínseca al fenómeno mismo y de cómo ocurre la interacción de la radiación con la materia sea tanto a un nivel microscópico como macroscópico.

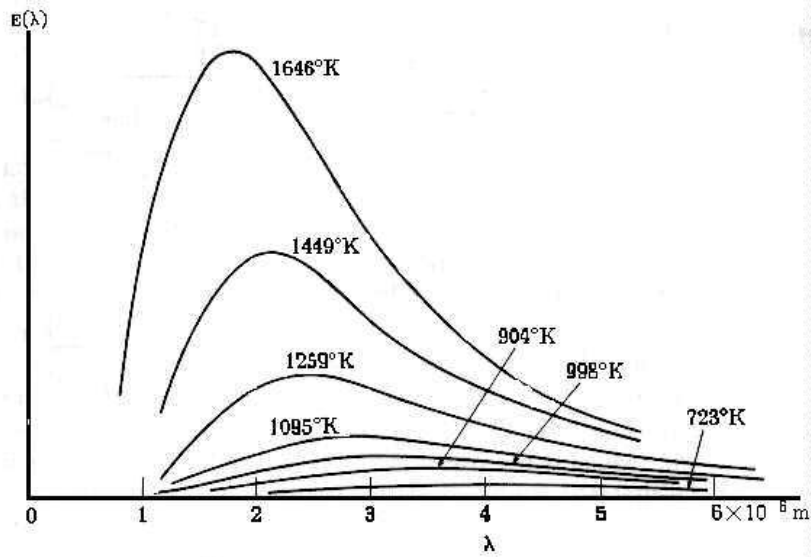


Fig. I.4-3. Curvas espectrales de la densidad de energía de la radiación de un cuerpo negro

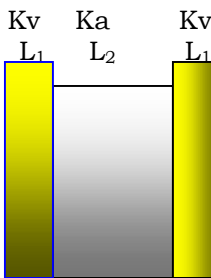
Preguntas Capítulo I.4

- 1) Usando argumentos de la transferencia del calor explique porqué a las personas que han estado a la intemperie a temperaturas bajas (por debajo de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$), sienten mas frío en las mejillas, lomos de las orejas, nariz y dedos, es decir sus partes corporales mas puntiagudas. Use sus conocimientos de fisiología humana y diga ¿porqué estas partes se enrojecen, porque se enrojecen aún más al entrar a un sitio con calefacción?. ¿Porqué se siente dolor en ese momento?.
 - 2) Si quiere calentar agua en un recipiente mediante un mechero ¿cuál procedimiento calienta el agua más rápidamente a) el mechero se coloca debajo del recipiente b) el mechero se coloca a un costado del recipiente?. Explique.
 - 3) Suponga que usted quiere enfriar la leche en un recipiente cerrado o el contenido de una lata sellada mediante un bloque entero de hielo el cual no puede desmenuzarse. Si usted desea enfriar el contenido lo más rápidamente posible ¿Dónde colocaría usted el recipiente o lata: arriba o debajo del bloque?. Explique
 - 4) Consolide o refute esta aseveración de un individuo con escasos conocimientos de Termodinámica: “Un abrigo o chaqueta da calor al cuerpo en los días fríos”
 - 5) Tome en cuenta todas las conductividades térmicas que puedan estar presentes en la vestimenta y entre su cuerpo y el medio ambiente y responda y explique ¿ cómo cree usted que debe llevarse puesta la ropa en climas muy fríos: ajustada u holgada?.
 - 6) En el fenómeno de conducción de calor longitudinal despreciamos el calor lateral en el cuerpo si éste se encuentra al vacío. En estas condiciones, ¿qué otro proceso de transferencia de calor podría ocurrir por la superficie lateral del cuerpo?. ¿ Cómo se tomaría en cuenta este proceso en el calor que es transferido desde el punto de alta temperatura hasta el de baja temperatura?.
 - 7) Una ama de casa cocina tres arepas del mismo peso y constitución en un budare (disco de aleación de Aluminio de aproximadamente 25 cm de diámetro y 1 cm de espesor) colocado sobre la hornilla de una cocina a gas. Explique y justifique cual de las siguientes situaciones térmicas es la más correcta:
 - a. Las arepas se encuentran a la misma temperatura
 - b. Las arepas reciben la misma cantidad de calor
 - c. Una combinación de las situaciones anteriores
 - 8) Ahora suponga que las tres arepas son hechas de diferentes materiales, responda la misma pregunta.
- Nota: No haga suposiciones mas allá de las implícitas en los fundamentes teóricos de la termodinámica.
- 9) Uno de los trucos mas conocidos de los Fakires u otros artistas de circos consiste en caminar sobre brasas ardientes sin quemarse los pies. ¿Cómo explicaría usted esto mediante argumentos termodinámicos?.
 - 10) Se tienen dos panes iguales en masa y forma, ¿Cuál pan se hornearía más rápido: el blanco o el negro?. Explique y justifique su respuesta.
 - 11) Si suponemos que la emitancia del sol sobre la tierra es la misma en cualquier punto del globo terráqueo, entonces, ¿ cuál parte recibe mas potencia de calor, los océanos o los continentes?. ¿En cual se eleva más la temperatura?. Justifique la respuesta.

- 12) Explique ¿por qué se sopla la sopa para enfriarla, por qué se trasvasa varias veces de una soper a la otra para alcanzar el mismo fin, cuál procedimiento es más efectivo en el proceso de enfriamiento?.
- 13) Un estudiante que madruga para ir a clases se levanta con los pies descalzos y nota que al pararse sobre la alfombra a los pies de su cama ésta se encuentra más tibia que el piso de baldosas alrededor. ¿Cómo explica usted esto si todo el dormitorio se encuentra a una sola temperatura?.
- 14) Explique por qué a una persona que tiene el cabello negro y que se encuentra en la playa se le calienta más la cabeza que el resto del cuerpo. De la misma forma explique porqué las personas en climas muy fríos se cubren la cabeza, las manos y las orejas con mas esmero que otras partes del cuerpo.
- 15) Explique en qué sentido sopla el viento entre los valles y las montañas durante el día y la noche.
- 16) Explique cómo se originan las corrientes termales en la vecindad de una montaña y cómo los parapentistas emplean estas corrientes.
- 17) Use sus conocimientos de efectos y transferencia del calor aprendidos en esta obra y explique porqué las brisas marinas soplan desde el mar hacia la playa durante el día y de tierra firme hacia el mar durante la noche.
- 18) Explique cómo se originan las corrientes de convección en una olla con agua al comenzar a calentarla.

Problemas Capítulo I.4

- 1) Se tienen dos barras cilíndricas de diferente material, una posee la mitad de la longitud y el doble del diámetro de la otra. Si por ellas entra el mismo flujo de calor en uno de sus extremos y son sometidas a la misma diferencia de temperatura entre sus extremos, ¿ cuál barra tendrá el mayor coeficiente de conductividad térmica?.
- 2) La pared de un termo consiste en dos capas de vidrio de espesor L_1 separadas por una brecha de longitud L_2 a la cual se le ha sustraído casi todo el aire como se ilustra en la figura. Si las conductividades térmicas del aire y del vidrio son K_a y K_v respectivamente, demuestre que la conductividad térmica del conjunto o sistema es:

$$K = \frac{2L_1 + L_2}{\frac{L_1}{K_v} + \frac{L_2}{K_a} + \frac{L_1}{K_v}}$$


¿Cómo se resuelve este problema y cual sería el resultado si suponemos que no hay nada de aire?.

- 3) Dos cuerpos de conductividades térmicas K_1 y K_2 y longitudes L_1 y L_2 respectivamente, pero de la misma sección transversal son colocados en serie como se ilustra en la figura, Demuestre que la conductancia térmica equivalente del sistema es:

$$C^{-1} = \left(\frac{K}{L}\right)^{-1} = \frac{L_1}{K_1} + \frac{L_2}{K_2} = C_1^{-1} + C_2^{-1}$$

y que la resistencia térmica equivalente es:

$$R = R_1 + R_2$$

- 4) Para el problema anterior deduzca una expresión para la conductividad térmica equivalente cuando los dos cuerpos tienen la misma longitud. Deduzca expresiones equivalentes para n cuerpos en serie de la misma sección transversal pero diferentes longitudes.
- 5) Dos cuerpos de conductividades térmicas K_1 y K_2 y áreas A_1 y A_2 respectivamente, pero de la misma longitud son colocados en paralelo como se ilustra en la figura, Demuestre que la resistencia térmica equivalente del sistema es:

$$R^{-1} = \left(\frac{L}{K}\right)^{-1} = \frac{1}{A_1 + A_2} \left[\frac{A_1}{R_1} + \frac{A_2}{R_2} \right]$$

y que la conductancia térmica equivalente es:

$$C = \frac{A_1 C_1 + A_2 C_2}{A_1 + A_2}$$

donde C_1, C_2, R_1, R_2 son las conductancias y resistencias de los cuerpos 1 y 2.

- 6) Para el problema anterior deduzca una expresión para la conductividad térmica equivalente cuando los dos cuerpos tienen la misma longitud. Deduzca expresiones equivalentes para n cuerpos en paralelo de la misma longitud pero diferentes secciones transversales.
- 7) Deduzca una expresión para la conducción del calor radialmente desde el centro de una fuente de calor esférica de radio R_1 y conductividad térmica κ hasta un radio R_2 .
- 8) Deduzca una expresión para la conducción del calor desde el centro de una fuente de calor cilíndrica de longitud L y conductividad térmica κ , la cual conduce el calor radialmente desde un radio R_1 hasta un radio R_2 .
- 9) Una cava de hielo con dimensiones de $50 \times 30 \times 30 \text{ cm}^3$ está construida de una capa aislante de poliuretano de 2 cm de espesor contenida entre 2 capas de plástico de 0.3 cm de espesor. Si suponemos que la cava está llena de hielo, la temperatura ambiente es de 20°C y no tomamos en cuenta la capacidad térmica del plástico, ¿en cuánto tiempo se derretirán 10 kg de hielo en la cava?
 $\kappa(\text{poliuretano}) = 0.25 \text{ W/mt-}^\circ\text{K}$ $\kappa(\text{plástico}) = 4 \times 10^{-3} \text{ W/cm-}^\circ\text{K}$ Resp.: 5.65 hrs.
- 10) Una ama de casa posee tres pedazos de material para fabricar el asa de una sartén, una barra de bakelita ($\kappa = 3.3 \times 10^{-4} \text{ W/cm-}^\circ\text{K}$) de 15 cm de longitud y 1 cm de diámetro, otro de madera de 10 cm de longitud y 3 cm de diámetro ($\kappa = 2.6 \times 10^{-4} \text{ cal/cm-}^\circ\text{seg-}^\circ\text{C}$) y un tercero de teflón de 20 cm de longitud y 2 cm de diámetro ($\kappa = 4 \times 10^{-3} \text{ W/cm-}^\circ\text{K}$). La señora le pide a un estudiante de Física que le aconseje sobre cuál pedazo debería utilizar como mango de forma tal que le calentaría menos la mano en el extremo opuesto a la sartén. Determine el pedazo adecuado.
 Resp: Bakelita conduce $1.73 \times 10^{-5} \text{ Watts/}^\circ\text{K}$.
- 11) Un criostato Dewar es construido de dos recipientes de vidrio con un espesor en la pared de cada uno de 2 mm. Las paredes internas de los recipientes están al vacío y son recubiertas con una capa de Plata con un espesor de $1 \mu\text{m}$. Calcule la conductancia y el coeficiente de conductividad térmica transversal entre los dos recipientes debido al vidrio y la plata.
 $\kappa_{\text{vidrio}} = 25 \times 10^{-4}$, $\kappa_{\text{Plata}} = 9.74 \times 10^{-1}$ en $\text{cal}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C})$
- 12) Un bombillo de 100W/120 V posee un filamento de tungsteno de 10 cm de longitud y 0.2 mm de diámetro con emisividad promedio de 0.31, calcule la temperatura del filamento si la temperatura ambiente es de 25°C . Ahora suponga que el bombillo posee forma esférica y un diámetro de 10 cm y que el filamento está en el centro del bombillo, calcule la emitancia en la superficie del bombillo. Si la masa del bombillo de vidrio es de 50 gr y despreciamos conducción del calor al aire o medio ambiente, calcule la variación de temperatura en la superficie del bombillo.
 Resp.: 3084.7°K , $3183,1 \text{ Watts/m}^2$, 2.4°C/seg
- 13) La temperatura interna del cuerpo es de 37.8°C en tanto que la temperatura ambiente es de 20°C , si el área promedio de un individuo es de 1 m^2 y la emisividad es la de un cuerpo negro, calcule la potencia radiada por el cuerpo humano. Con el dato de la emitancia del sol en la superficie de la tierra y tomando

en cuenta que la grasa del cuerpo actúa como un aislante de masa de 10 kg y calor específico de 0.83 kcal/kg-°C, calcule la velocidad de variación de la temperatura de la piel con respecto a la ambiente. Resp.: 111.4 W, 3.6 x10⁻² °C/seg.

- 14) Demuestre que la Emitancia E se relaciona con la densidad de radiación ρ_T emitida por una fuente puntual de la forma :

$$E = \frac{c \rho_T}{4}$$

en donde c es la velocidad de la luz.

- 15) En 1837 J. Hershel y C. Servais-Mathias estimaron que si los rayos verticales del sol fuesen totalmente absorbidos estos elevarían la temperatura de un recipiente de agua de 1.8 cm de profundidad en 1.1 °C/min. Verifique este resultado usando la emitancia del Sol en la Tierra.
- 16) Usando el valor de la constante solar calcule cual sería la temperatura de la superficie del Sol si éste posee un diámetro de 1.39 x10⁶ Km y se encuentra a 1.49 x10⁸ Km de la Tierra. Resp: ver tabla I.1-1
- 17) Se ha estimado que el cuerpo humano rodeado de agua fría se enfría treinta veces más rápido que en el aire seco. Determine de donde sale esta estimación.

Capítulo I.5. Leyes de los gases ideales. Ecuación de Estado. Trabajo realizado en la expansión y compresión de un gas ideal. Transformaciones termodinámicas en un gas ideal.

Los fenómenos físicos que observamos en la materia pueden ser de naturaleza compleja o sencilla. Cualquiera que sea esta dificultad es tarea del Físico, en primera instancia, hacer el análisis del sistema en estudio mediante leyes lo más sencillas posibles. En la búsqueda de una metodología simple el Físico hace numerosas aproximaciones para reducir el sistema a su más simple representación. Debido a estas aproximaciones podemos decir que la Física, es una ciencia de aproximaciones y suposiciones. En particular, en la termodinámica es donde se presentan con mayor notoriedad aproximaciones para el estudio de los fenómenos mediante leyes en la forma más simple.

El análisis por lo más simple que sea debe estar reafirmado y apoyado por el experimento, pero en la ejecución del mismo es imposible en la práctica para el experimentador tomar en cuenta todos los factores o efectos que influyen en el fenómeno en sí. Además, es también imposible reducir la fenomenología al cambio de un solo parámetro ya que en un proceso termodinámico varios o todos los parámetros de importancia están interrelacionados, es decir, el cambio de un parámetro trae como consecuencia la variación de otro(s). Es así como, sólo a partir del experimento y la práctica el experimentador puede inferir cuáles parámetros son de relevancia para el fenómeno en estudio; luego, de la magnitud de su variación determinar cuáles son importantes y cuáles son despreciables. A partir de esta clasificación el Físico realiza aproximaciones o idealizaciones de la situación real a fin de obtener una vista simple o ideal del fenómeno y en consecuencia del análisis teórico y las herramientas matemáticas a emplear para una explicación analítica. En conclusión, lo que busca el Físico es; *“Proponer un modelo ideal de la situación real que le permita predecir la evolución del fenómeno bajo condiciones controladas y variadas”*.

En la búsqueda de éste modelo idealizado que presente una relación entre los parámetros de importancia de un proceso termodinámico en un gas es lo que denominaremos *Leyes de los gases ideales*. A partir de estas leyes se pueden a posteriori derivar metodologías o desarrollar otros modelos generales para el estudio de los gases no-ideales, es decir los reales.

I.5.a. Concepto de gas ideal

Como se dijo anteriormente, el origen de los procesos termodinámicos es de naturaleza microscópica y reside en la interacción intraatómica o molecular así como en el movimiento de estos constituyentes fundamentales. Esta interacción es compleja pero vimos en el Capítulo I.2. una forma de simplificarla en la ley de Hooke. Una aproximación más drástica consiste en considerar una interacción nula o despreciable. Casualmente resulta que los gases a temperaturas y presiones normales se acercan a esta condición ideal. Una evidencia obvia de este hecho es que como consecuencia de la poca interacción y colisión que existen entre los átomos o moléculas del gas éstos pueden recorrer grandes distancias antes de colisionar y así los gases pueden ocupar todo el volumen del recipiente

que los contiene sin importar su tamaño. Podemos entonces aseverar con firmeza que en un gas en condiciones normales de temperatura y presión, es decir, que no se encuentre a temperaturas bajas o a altas presiones;

La interacción atómica y/o molecular es despreciable y por lo tanto sus átomos o moléculas se pueden considerar libres.

Esta es la aproximación fundamental en el estudio primario de las propiedades térmicas de la materia en forma gaseosa pero no es directamente aplicable en líquidos o sólidos¹².

Como consecuencia de esta aproximación se tiene que:

- Las propiedades de los gases no dependerán de su naturaleza y serán de carácter general.
- El volumen ocupado por las moléculas es despreciable comparado con el volumen ocupado por el gas, es decir, las moléculas se pueden considerar puntuales y partículas rígidas.

Es un hecho experimental que los gases normales a temperaturas altas y presiones bajas satisfacen esta condición de libertad y por lo tanto se le denominan *gases ideales*. Por el contrario, si el gas se encuentra a bajas temperaturas y altas presiones la interacción molecular aumenta drásticamente, se acerca a su punto de licuefacción o punto crítico y el material cambia de estado gaseoso al estado líquido; esto significa que el material deja de ser un gas y cambian sus propiedades. En breve, podemos enunciar con énfasis la condición de *gas ideal* como:

“ Un gas que se encuentra a temperaturas suficientemente altas o no muy bajas y a presiones no elevadas ”.

El gas que más se asimila a un gas ideal es el Helio.

Los tres parámetros o variables termodinámicas más importantes en las propiedades térmicas de un gas son: la temperatura, la presión y el volumen. Una variación en estas variables entraña el inicio de, o tiene lugar, un proceso termodinámico. A partir de los resultados experimentales acerca del comportamiento de los gases ideales se han encontrado relaciones bien definidas simples y unívocas entre dos de estas variables si una tercera de ellas se mantiene constante, lo cual conduce a tres situaciones diferentes: gas a temperatura constante, gas a presión constante y gas a volumen constante.

I.5.b. Gas a Temperatura Constante

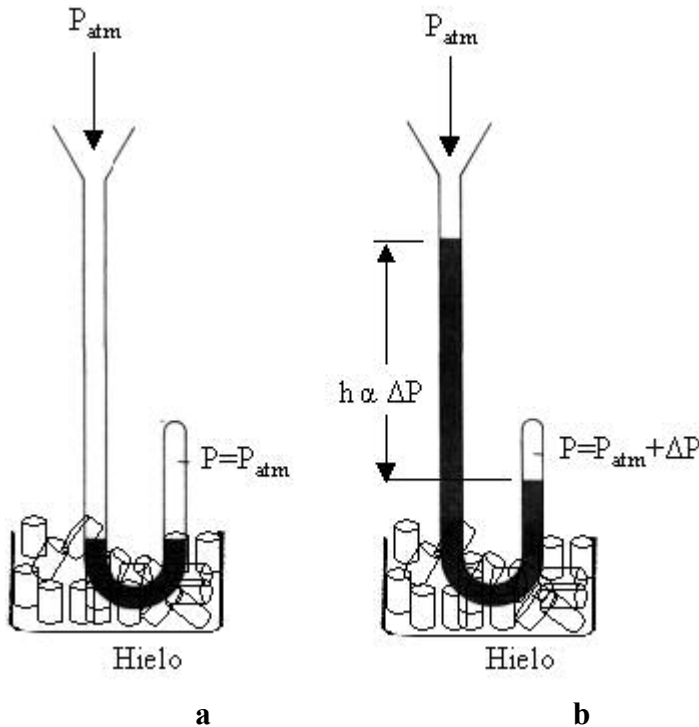
Se sabe experimentalmente que en los gases el volumen depende fuertemente de la presión, razón por la cual la presión influencia la densidad. En 16?? P. Boyle ejecutó un experimento para encontrar qué relación existirá entre la presión y el volumen para una cantidad fija de gas a temperatura constante. De acuerdo a su experimento supongamos que se tiene un gas en un tubo en U y encerrado por una columna de mercurio, el cual se mantiene a temperatura constante mediante un calorímetro cómo se ilustra en el Exp. I.4. En el Exp. I.4a se presenta el gas a presión atmosférica, lo cual se puede deducir por el mismo nivel del Mercurio en ambos brazos del tubo en U. Si aumentamos la presión en el brazo izquierdo del tubo en U agregando mas Mercurio, se observa en el Exp. I.4b que el volumen en el brazo derecho disminuye. Vemos así que existe una relación biunívoca entre presión y volumen en el sentido de que hay un volumen único para cada presión en forma

¹² En los sólidos cristalinos como los metales, se hace la aproximación del *electrón libre* para explicar fenómenos dominados por la abundancia de electrones, véase capítulo II.4 de esta serie .

inversamente proporcional. Si la temperatura se varía y se ejecuta de nuevo el experimento se encuentra la misma relación de la forma:

$$pV = \text{constante} \quad (\text{I.5-1})$$

En esta expresión la constante varía de acuerdo con la cantidad de gas. Esta relación se conoce como *Ley de Boyle* y es aplicable en un amplio rango de presión y volumen de gases ideales.



Exp. I.4 Experimento de Boyle.

I.5.c. Gas a Presión Constante

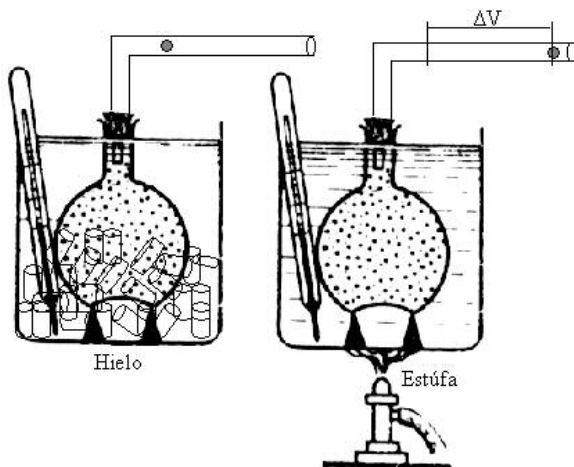
Consideremos ahora una cantidad fija de gas a presión constante en la cual la temperatura se varía mientras se observa la variación en su volumen por efecto de la expansión volumétrica. Una versión muy simple de éste experimento se muestra en el Exp. I.5 en donde un gas es confinado en un tubo horizontal mediante una gota de mercurio de forma tal que el gas siempre se encuentra encerrado a presión atmosférica. Un montaje similar lo vimos en el capítulo I.2 en donde se le denominó termómetro a presión constante. Entonces, a medida que se aumenta la temperatura indicada por el termómetro se observa un aumento proporcional del volumen indicado por el desplazamiento de la gota hacia la derecha. De nuevo existe una relación definida y biunívoca pero ésta vez entre la temperatura y el volumen, la cual experimentalmente se encuentra que es de la forma:

$$\frac{V}{T + 273.16} = \frac{V_0}{T_0 + 273.16} = \text{cons} \quad (\text{I.5-2})$$

Siendo V y V_0 los volúmenes a las temperaturas T y T_0 respectivamente. Usualmente esta relación se escribe de la forma:

$$V = V_{tp} \left[1 + \frac{T - T_{tp}}{273.16} \right] \quad (\text{I.5-3})$$

V_{tp} y T_{tp} son el volumen y la temperatura en el punto triple del agua. Esta relación se conoce como *Ley de Charles*, pero fue originalmente propuesta de forma semiempírica casi simultáneamente tanto por J. A. C. Charles como por J. L. Gay-Lussac en 17???. Si se representa esta variación en un diagrama $V-T_C$ como se muestra en la fig. I.5.1, se encuentra que la variación del volumen sigue una línea recta como lo predice la ec. I.53. A pesar de que a temperaturas bajas se observa una pequeña desviación de la línea recta debido a que el gas deja de ser ideal, el resultado de extrapolar a temperaturas bajas para otros gases muestra que todas las curvas se interceptan en el mismo punto a -273.16°C conocido también como punto de cero absoluto tal como se indicó en el capítulo I.1.



Exp. I.5. Experimento de Charles y Gay-Lussac.

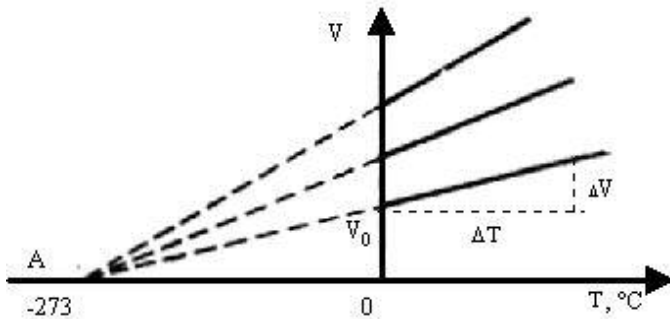


Fig. 1.7.1 Ley de Charles y Gay-Lussac

I.5.d. Gas a Volumen Constante

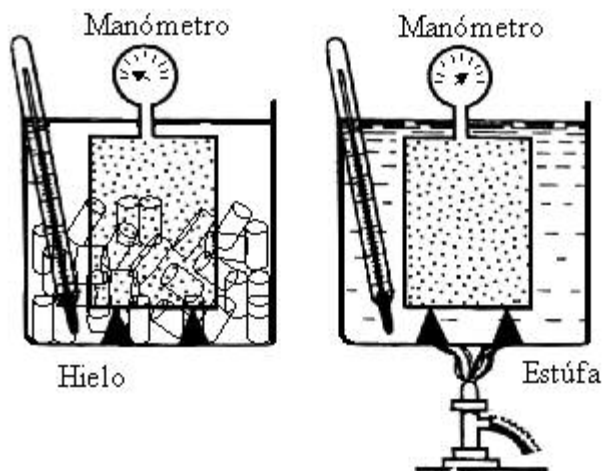
Como se ilustra en el Exp. I.6 consideremos un gas encerrado en un recipiente de paredes rígidas o matraz de vidrio, así que el gas se encuentra a volumen constante. Si medimos la presión a medida que se aumenta la temperatura de nuevo se encuentra una relación biunívoca esta vez entre la presión y la temperatura la cual se puede expresar de la forma:

$$\frac{P}{T + 273.16} = \frac{P_0}{T_0 + 273.16} = \text{cons} \quad (\text{I.5-4})$$

Esta expresión encontrada por J. A. C. Charles en 1787, también se puede escribir de la forma:

$$P = P_0 \left[1 + \frac{T}{273.16} \right] \quad (\text{I.5-5})$$

Una gráfica de P-vs-T vendría representada por una línea recta y si el experimento se repite con diferentes gases con masas diferentes, se encuentra que todas las rectas se interceptan a $-273.16 \text{ }^\circ\text{C}$ de nuevo el punto de cero absoluto como se observa en la fig. I.5-2.



Exp. I.6. Experimento de Charles

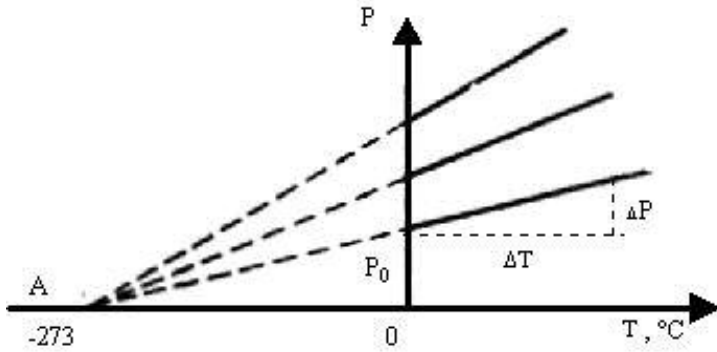


Fig. I.5-2 Ley de Charles

I.5.e. Ecuación de Estado

Las tres leyes de los gases ideales pueden ser combinadas en una sola ley simple que relaciona los tres parámetros temperatura, presión y volumen y se le denomina *Ley Combinada o Ecuación de Estado* de los gases ideales. Sin embargo, para la conjugación de estas leyes en una única ley que no dependa del tiempo es imperativo establecer el estado del sistema de forma rigurosa, es decir, que el sistema se encuentre en una situación de equilibrio total o equilibrio termodinámico para que éste no varíe en el tiempo debido a procesos de interacción con el medio externo (recuérdese que la termodinámica es el estudio de sistemas en equilibrio). El estado de equilibrio total del sistema, un gas ideal en este caso, se puede considerar sobre la base de la primera ley de la termodinámica en tres aspectos: térmico, mecánico y químico. En el equilibrio térmico se considera que la temperatura es uniforme en todo el gas e igual a la del recipiente que lo contiene. En el equilibrio mecánico las fuerzas externas ejercidas por el medio ambiente (el recipiente para un gas) deben ser iguales y opuestas a las fuerzas ejercidas por el gas. Finalmente en el equilibrio químico se considera que la estructura interna, composición y homogeneidad del gas no varían de un punto a otro dentro del gas.

A partir de medidas experimentales se ha encontrado que para una masa constante de gas la ecuación de estado se puede expresar de la forma:

$$\frac{PV}{T + 273.16} = \frac{P_0 V_0}{T_0 + 273.16} = \text{cons} \quad (\text{I.5-6a})$$

Se acostumbra expresar esta ecuación en la forma más manejable:

$$PV = c [T_c + 273.16] = c T_K \quad (\text{I.5-6b})$$

Es obvio que si la masa del gas aumenta entonces su volumen aumenta, pero si P y T permanecen constantes, esto implica de la ecuación de estado que la constante depende de la cantidad de gas. Si se tienen n moles de gas esta dependencia es de la forma $c = n \cdot R$. Así la ec. I.5-6 se puede escribir como:

$$PV = nRT \quad (I.5-7)$$

en donde hemos omitido el subíndice K en el contexto de que de ahora en adelante trabajaremos solamente con temperaturas Kelvin o absolutas.

Se ha determinado experimentalmente que la constante R es la misma para todos los gases ideales y tiene el valor de:

$$R = 8.3149 \frac{\text{Joules}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}} = 8.206 \times 10^{-2} \frac{\text{lt} \cdot \text{at}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}} = 1.986 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}}$$

Es fácil verificar mediante la ecuación de estado que:

“El volumen ocupado por 1 mol de cualquier gas ideal a presión atmosférica y a 0 °C es siempre de 22.416 litros”.

Este concepto es lo que se denomina gas en condiciones normales de temperatura y presión (PTN o NPT siglas en Inglés).

Es importante resaltar que la ecuación de estado aporta suficiente información para estudiar una diversidad de propiedades térmicas de los gases ideales, como veremos mas adelante en esta parte. Pero, no menos importante es saber que esta ecuación no puede ser deducida de las leyes de la termodinámica ni de ninguna consideración macroscópica sino de consideraciones microscópicas de las propiedades térmicas de la materia tal como veremos en el capítulo siguiente; en donde consideraremos la teoría cinética de los gases ideales. Esto justifica el porqué desde el punto de vista macroscópico las variables de estado P y V son variables fundamentales de la termodinámica pero no de la Física Estadística. En este momento es apropiado reconsiderar la definición de temperatura absoluta para notar que de la ecuación de estado se puede definir la escala de temperatura absoluta o cero absoluto como, la extrapolación del comportamiento de un gas ideal hacia el límite de presión o volumen cero de la forma:

$$T_K = \lim_{\substack{p \rightarrow 0 \\ V \rightarrow 0}} \frac{pV}{nR} \quad (I.5-8)$$

en donde el procedimiento de ejecutar el límite es la extrapolación de la línea recta de la relación P-T o V-T. Cualquiera que sea el gas ideal se obtiene siempre el mismo valor para la intersección con el eje de temperaturas; por lo cual se puede afirmar que el *“cero absoluto”* tiene el mismo valor en todos los experimentos con gases ideales y este valor es de -273.16 °C. Con el término *“absoluto”* se indica aquí solamente que no se requiere de un punto de referencia de baja temperatura arbitrario el cual varíe de acuerdo a una constante. Sin embargo, como detallaremos en la sección I.7.e la temperatura definida por la ec. I.5-8 no es estrictamente absoluta.

Además de su forma analítica, la ecuación de estado se puede representar en un diagrama P-V-T en el cual estas tres variables termodinámicas representan los ejes coordenados como se ilustra en la figura I.5.3a para un gas ideal y en la cual las relaciones entre dos variables corresponden a asíntotas.

Los gases reales no se rigen por la ecuación de estado para un gas ideal cuando se encuentran a temperaturas bajas o a presiones elevadas pues en estas condiciones aumenta la densidad y las distancias intermoleculares disminuyen. Esto trae como consecuencia que la interacción intermolecular se haga importante apareciendo una energía potencial de

interacción y una reducción en la energía cinética de las moléculas. Vemos así como un aumento en la densidad del gas conduce a que el gas ideal se comporte como gas real y finalmente se acerca al punto crítico o de licuefacción en el cual aparecen cambios de fase como se observa en la figura I.5-3b para la variación del volumen con la temperatura. En estas circunstancias es difícil construir un modelo matemático para deducir una ecuación de estado en los gases reales. Se han encontrado ecuaciones de estado para gases no ideales, inclusive para líquidos y sólidos, aplicables en rangos limitados de temperatura y presión. Por lo general, estas ecuaciones de estado no son simples y son más difíciles de manejar desde un punto de vista teórico-matemático. Aún cuando hasta el presente no ha sido posible formular de una manera precisa la interacción molecular la cual describe y explica todos los fenómenos térmicos de los gases reales, se han planteado modelos empíricos con los cuales se han logrado describir algunas propiedades térmicas de los gases en rangos restringidos de temperatura, volumen y presión. En 19xx Van der Waals mediante un modelo simple de interacción molecular deduce una ecuación de estado de la forma:

$$\left(P + \frac{a}{V_M^2} \right) (V_M - b) = RT \quad (I.5-9)$$

en donde $V_M = V/n$ es el volumen molar. Esta ecuación también se puede escribir de la forma:

$$P = \frac{RT}{V_M - b} - \frac{a}{V_M^2} \quad (I.5-10)$$

Esta ecuación difiere de la ecuación de estado para un gas ideal en dos aspectos:

1. En el primer término se reemplaza $V \rightarrow V_M - b$ y el cual representa el cambio en volumen de las moléculas por el efecto de la alta presión
2. Aparece un término adicional negativo $(-a/V_M^2)$ en la presión el cual toma en cuenta la disminución en la presión por el efecto de la interacción molecular, el cual aumenta a medida que disminuye la interacción molecular y por ende a medida que disminuye el volumen.

La ecuación de estado de Van der Waals predice satisfactoriamente las propiedades térmicas de los gases reales aún en la vecindad del punto de licuefacción. Bajo ciertas condiciones de aplicabilidad y sólo en algunos gases puede servir para describir cambios de fase vapor \leftrightarrow líquido.

La ecuación de estado también se puede emplear en transformaciones que no se alejen mucho de las situaciones de equilibrio. Esto es posible si la transformación tiene lugar en una sucesión de estados de equilibrio que no varían mucho entre sí, de esta manera el gas se encuentra en todo momento en una situación de casi-equilibrio por lo cual se le denomina a este estado *cuasi-estático*. El sistema está prácticamente en reposo (no absoluto) y por lo tanto en equilibrio mecánico. En la práctica esto se logra procurando que los cambios que sufre el gas durante la transformación ocurran de forma lenta garantizándose así no solo un equilibrio mecánico sino también una distribución uniforme de la temperatura. Rigurosamente esto requeriría tiempos muy largos o infinitos, pero afortunadamente muchos procesos térmicos que ocurren en los gases son tan lentos que podemos esperar lo

suficiente y suponer que se encuentran en equilibrio termodinámico después de cada modificación en el estado del gas.

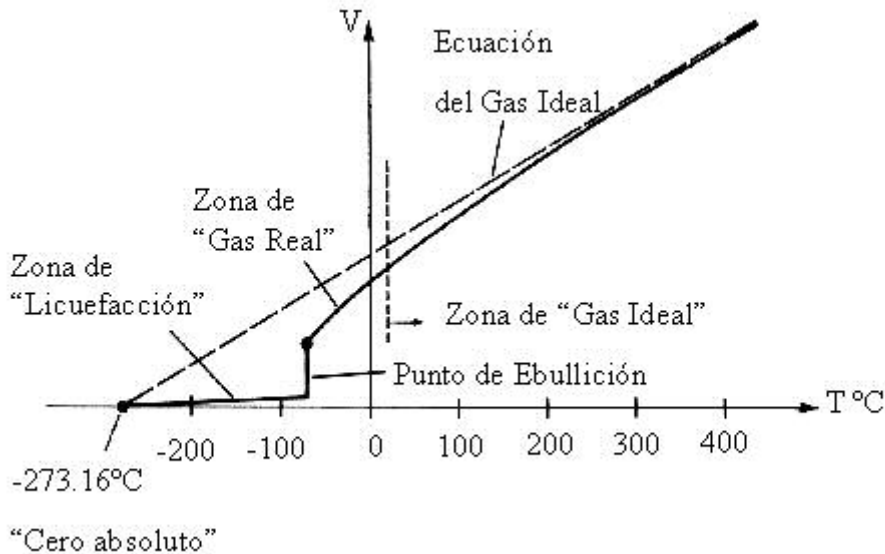


Fig. I.5-3 Gas ideal a) Diagrama de fase, b) Comportamiento a temperaturas bajas.

I.5.f. Trabajo realizado en la expansión y compresión de un gas ideal

La mayoría de los seres humanos en la vida cotidiana han experimentado en alguna oportunidad la dificultad en comprimir un gas y/o la facilidad o empuje que nos aporta la subsiguiente expansión del mismo. Esta experiencia indica desde un punto de vista físico que para comprimir un gas se requiere un trabajo y correspondientemente al expandirse éste puede ejecutar un trabajo. Estas cualidades de los gases han dado origen a una nueva área de la Física conocida como neumática y a una cantidad considerable de aplicaciones tecnológicas, la mas conocida son las bombas neumáticas como las bombas de bicicletas. Por experiencia los ciclistas también han podido apreciar que en el proceso de bombeo se genera calor, por lo cual se deriva que existe una relación entre el trabajo hecho sobre el gas y el calor generado.

Una condición mínima necesaria para que un sistema ejecute un trabajo es que exista un desplazamiento dx_i en los cuerpos externos que interactúan con el sistema mediante fuerzas F_i . Así que el trabajo hecho por el sistema sobre el medio ambiente es:

$$dW = \sum_i F_i dx_i \quad (I.5-11)$$

Es obvio que en la compresión o expansión de un gas esto equivale a una variación del volumen del recipiente que contiene al gas y por ende del volumen que ocupa el gas. Para poder determinar la relación entre las fuerzas externas y el volumen consideramos que el proceso de expansión o compresión ocurre en una situación de equilibrio mecánico, en la cual la fuerza ejercida por el medio externo es igual y de magnitud opuesta a la que el gas ejerce sobre el medio. Para lograr este objetivo el proceso se realiza lentamente reteniendo los cuerpos externos que se desplazan por una cantidad infinitesimal. Esta fuerza esta

determinada por la presión mediante la relación $dF_{\text{ext}}=P_{\text{ext}}\cdot dA$, entonces por la situación de equilibrio $F_{\text{ext}}=F_{\text{gas}}$ y en consecuencia de la ec. I.5-11 el gas ejecuta un trabajo a fuerza constante, positivo para un proceso de expansión y negativo para un proceso de compresión, que se puede escribir como:

$$W = \iint P dA dx = \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (\text{I.5-12})$$

en donde P es la presión del gas. De la ecuación I.5-12 se deduce que el trabajo realizado en la expansión de un gas viene representado en un diagrama P-V por el área bajo la curva, como se muestra en la fig. I.5-4. Esta área es positiva para un incremento de volumen proporcionando un trabajo positivo y negativa para un decremento de volumen proporcionando un trabajo negativo, todo esto en concordancia con lo expuesto anteriormente. Si la temperatura fuese constante esta curva representaría una asíntota a los ejes.

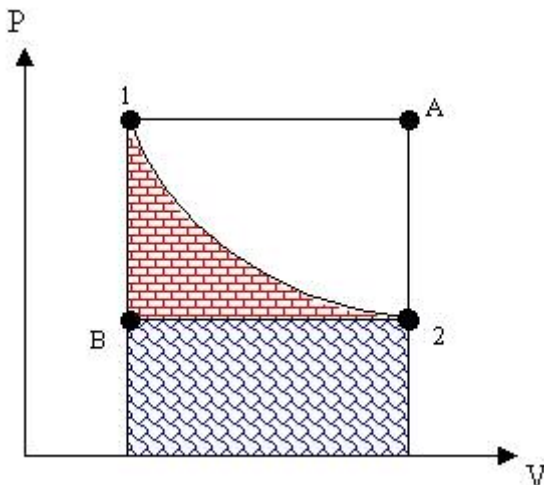


Fig. I.5-4. Trabajo en la expansión y compresión de un gas ideal.

La cantidad de trabajo efectuado en la compresión o expansión de un gas ideal así como la relación entre el trabajo y el calor generado depende de la forma como se obtiene la ecuación de estado, es decir, del proceso y de las condiciones de control bajo las cuales se realiza la compresión o expansión tales como: presión, temperatura y volumen constante, con o sin flujo de calor. Esto trae como consecuencia que primero, el trabajo dependerá de la forma o camino mediante el cual se lleva el gas desde el estado 1 al 2. Así por ejemplo, en la fig. I.5.4 se puede deducir por el área bajo las curvas respectivas que $W_{1\rightarrow A\rightarrow 2} > W_{1\rightarrow 2} > W_{1\rightarrow B\rightarrow 2}$. Segundo, en la aplicación de la ecuación de estado y la primera ley de la termodinámica esto da origen a los siguientes procesos o transformaciones termodinámicas en un gas ideal: isobárica, isotérmica, adiabática e isovolumétrica y los cuales se detallarán a continuación. Para derivar qué relaciones simples existen entre el trabajo y la variación de las variables de estado consideremos por ejemplo un gas ideal encerrado en un recipiente cilíndrico provisto de un pistón que se puede desplazar libremente y sin fricción.

I.5.g. Transformación isovolumétrica.

Este proceso tiene lugar cuando el volumen del sistema o gas ideal permanece constante, por esto a esta transformación se le denomina también isocórica. Como consecuencia de la variación nula del volumen y por la ecuación I.5-12 el gas ideal no ejecuta ni recibe trabajo, de aquí que por aplicación de la primera ley de la termodinámica se tenga que para cambios diferenciales:

$$dQ = dU \quad \text{I.5-13}$$

Si integramos esta expresión desde 0 hasta Q y desde U_1 hasta U_2 , se tiene que:

$$Q = \Delta U = U_2 - U_1 \quad \text{I.5-14}$$

Según estas ecuaciones todo el calor del proceso se utiliza para la variación de la energía interna, de forma tal que una absorción de calor conduce a un incremento y una emisión corresponde a una disminución de la energía interna. Podemos considerar que el calor transferido en el proceso sigue la misma ley o expresión de la ecuación I.3-4 según la cual la cantidad de calor transferido se acumula en el seno del gas y es directamente proporcional a su capacidad térmica molar¹³, así que mediante la ec. I.5-14 queda plenamente establecida la variación de la energía interna. Siguiendo otro camino de análisis por consideraciones microscópicas y puesto que se está considerando un gas ideal, entonces su energía interna depende solamente de la temperatura y sigue la misma expresión de la ec. I.3-4 quedando así determinado la cantidad de calor transferida. Sin embargo en las expresiones para las definiciones de las capacidades térmicas molares dadas en el capítulo I.3 no se especificó, en cuanto a las variables de estado, las condiciones de las mismas bajo las cuales ocurrió el proceso de transferencia de calor. Dado que el proceso se realiza a volumen constante empleamos entonces la capacidad térmica molar a volumen constante C_{Mv} , de forma tal que el calor y correspondientemente la variación en energía interna de un proceso isocórico vienen dados por:

$$Q = \Delta U = n C_{Mv} \Delta T \quad \text{I.5-15}$$

donde n es el número de moles del volumen de gas ideal.

De la ecuación de estado es evidente que podemos escribir la variación de la presión en función de la temperatura de la forma:

$$P = \left(\frac{nR}{V_0} \right) T \quad \text{I.5-16}$$

Con lo cual queda claro que la presión sigue una dependencia de proporcionalidad directa con la temperatura. La representación de un proceso isocórico en un diagrama P-T es una línea recta de pendiente nR/V_0 que intersecta el eje de temperaturas absolutas en cero, pero

¹³ Por razones que quedarán claras después del estudio de la teoría cinética de los gases, es más conveniente analizar las expresiones en las transformaciones termodinámicas en términos molares.

en un diagrama V-T es una línea recta paralela al eje de temperaturas como se muestra en la fig. I.5-5. En cualquier caso la recta se denomina isócora.

I.5.h. Transformación isobárica

Este tipo de transformación tiene lugar a presión constante. Analicemos la situación más simple en la cual el pistón se desplaza en contra de la presión atmosférica y ésta la tomamos constante. En consecuencia en el proceso de expansión el gas ejecuta un trabajo positivo a fuerza constante dada por la presión externa, la atmosférica en este caso, por lo cual la presión del gas es igual a la presión atmosférica. El trabajo viene de la ec. I.5-12 dado por $W=P\cdot\Delta V =V_2-V_1$. Si el gas se comprime el trabajo viene a ser negativo es decir realizado sobre el gas. La curva en el diagrama P-V vendría representada por una línea recta paralela al eje de volúmenes como se puede apreciar en la fig. I.5-5, pero la representación de este proceso en un diagrama P-V no es de mucho interés. De la ecuación de estado se deduce que en el proceso de expansión o de compresión de un gas a presión constante debería haber una relación biunívoca entre la variación del volumen y la temperatura de la forma:

$$V = \left(\frac{nR}{P_0} \right) T \quad \text{I.5-17}$$

es decir directamente proporcional a la temperatura, tal como lo señala la ley de Charles. Así que un diagrama V-T sería más adecuado para representar esta transformación y la curva sería una línea recta con pendiente nR/P_0 que intersecta al eje de temperaturas en el cero absoluto. La curva a presión constante se denomina isóbara.

De la primera ley de la termodinámica y de la ec. I.5-12 para el trabajo realizado se obtiene:

$$dQ = dW + dU = PdV + dU \quad \text{I.5-18}$$

Si diferenciamos la ecuación de estado a presión constante obtenemos que $P\cdot dV= n\cdot R\cdot dT$ y si consideramos que para un gas ideal la energía interna depende solo de la temperatura y que su variación viene dada por la ec. I.5-15 se tiene que el calor entregado (negativo) o recibido (positivo) por el gas en el proceso de expansión o compresión respectivamente, viene dado por:

$$dQ = n \left(C_{Mv} dT + R dT \right) = n \left(C_{Mv} + R \right) dT \quad \text{I.5-19}$$

Si integramos esta ecuación desde $0 \rightarrow Q$ y desde $T_1 \rightarrow T_2$ se obtiene que:

$$Q = n \left(C_{Mv} + R \right) \Delta T = n C_{MP} \Delta T \quad \text{I.5-20}$$

Obsérvese que se ha definido una capacidad térmica molar a presión constante C_{MP} . Este resultado se pudo obtener directamente de la ecuación I.3-4 tomando en cuenta que el

proceso se realiza mediante una capacidad térmica molar a presión constante . Entonces de la ec. I.5-19 y I.5-20 se tiene que:

$$C_{M p} = C_{M v} + R \quad \text{I.5-21a} \quad \text{o bien que: } R = C_{M p} - C_{M v} \quad \text{I.5-21b}$$

Para fines de comparación con la teoría cinética de los gases se acostumbra definir la razón entre las dos capacidades térmicas como:

$$\gamma = \frac{C_{M p}}{C_{M v}} = \frac{C_{M v} + R}{C_{M v}} = 1 + \frac{R}{C_{M v}} > 1 \quad \text{I.5-22}$$

I.5.i. Transformación isotérmica

En este proceso térmico la temperatura del sistema o gas ideal permanece constante durante la transformación. De acuerdo con la ec. I.5-15 la energía interna del gas ideal depende directamente de la variación en la temperatura, entonces la energía interna debe también permanecer constante y su variación debe ser nula. Si el gas no es ideal la energía interna ya no depende solamente de la temperatura y puede depender del volumen y en este caso la energía interna no es constante. La primera ley de la termodinámica arroja que:

$$dQ = dW \quad \text{I.5-23}$$

Esta ecuación indica que el calor se convierte totalmente en trabajo y viceversa. Más adelante veremos mediante la segunda ley de la termodinámica que esto no es totalmente cierto. De la ecuación de estado se deduce que si la temperatura permanece constante entonces $PV=\text{constante}$, así que ambos la presión y el volumen deben variar de forma inversamente proporcional uno del otro. Por lo tanto una transformación isotérmica vendría representada en un diagrama P-V por una curva $P \propto 1/V$, es decir una hipérbola asíntota a los ejes. Pero en un diagrama T-V o T-P vendría representada por una línea recta perpendicular al eje de temperaturas. En cualquier diagrama este tipo de curva se denomina isoterma.

El trabajo realizado en este tipo de proceso lo podemos determinar considerando el caso de un gas ideal en expansión en un pistón desde un volumen inicial V_0 hasta un volumen V . Despejando la presión de la ecuación de estado, reemplazando en la ecuación I.5-12 para el trabajo e integrando se obtiene que:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = n \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = n RT \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = n RT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad \text{I.5-24}$$

I.5.j. Transformación adiabática

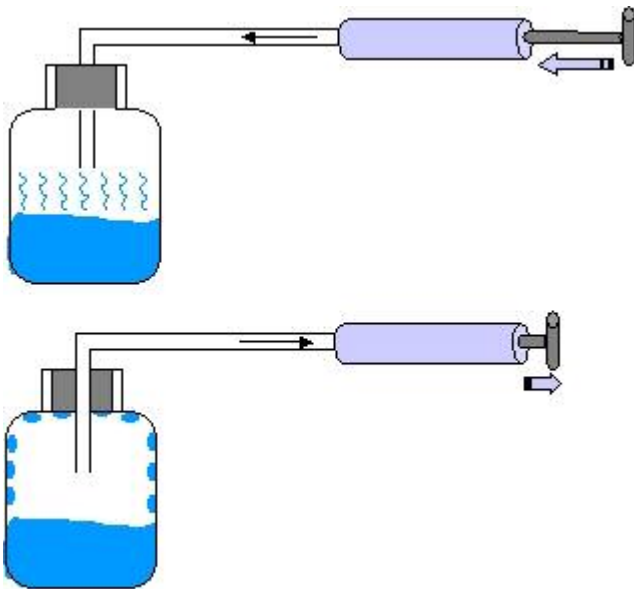
Una transformación que ocurre sin intercambio de calor entre el sistema y el medio ambiente se denomina *adiabática* o proceso *adiabático*. El término se deriva del griego *adiabatos*= *impermeable al calor*. Entonces la variación del calor es nula $dQ=0$ y de la primera ley de la termodinámica se tiene que:

$$dW + dU = 0 \quad \text{I.5-25a}$$

$$\text{o bien que: } dW = -dU \quad \text{I.5-25b}$$

Esta ecuación indica que en un proceso adiabático se ejecuta trabajo proveniente de una variación en la energía interna. Así, por ejemplo, si el gas ejecuta el trabajo éste es positivo y correspondientemente la energía interna debe disminuir. De la ecuación I.5-12 se deduce que el gas debe expandirse y de la ec. I.5-15 que el gas debe enfriarse. Por el contrario, si el medio ambiente es el que realiza el trabajo, éste es negativo y en consecuencia la energía interna del gas debe aumentar. Por las mismas ecuaciones se deduce esta vez que el gas debe comprimirse y su temperatura debe aumentar.

Los procesos adiabáticos no se pueden realizar en la práctica en una forma rigurosa pues no existe ningún material que sea un aislante perfecto como para que el intercambio de calor sea nulo durante la ejecución del proceso en una condición de equilibrio, es decir, de forma lenta. Sin embargo, dado que normalmente el proceso de conducción del calor es lento, el proceso adiabático se puede alcanzar, o simular sus condiciones, realizando el proceso en una situación de desequilibrio ejecutándolo rápidamente a fin de que no haya tiempo para la conducción del calor. Así, de esta forma no ocurre intercambio de calor con el medio ambiente. Por ello, los procesos de expansión y compresión de un gas que se realizan rápidamente son procesos adiabáticos que respectivamente conducen a un notorio enfriamiento o calentamiento del gas. Este efecto tiene una aplicación muy importante en gases volátiles en los procesos de combustión interna de los motores de inyección a gasolina y diesel. En el experimento I.5 se muestra el proceso de enfriamiento y calentamiento adiabático.



Exp. I.7 Calentamiento y enfriamiento adiabático de un gas.

De la ecuación de estado se puede fácilmente inferir que en la transformación adiabática todas las variables de estado varían, esto requeriría un diagrama de estado en tres dimensiones. Sin embargo, con ayuda de la primera ley de la termodinámica se puede deducir una relación entre dos variables para presentarlas en un diagrama en dos dimensiones, como veremos a continuación. La curva correspondiente a una transformación adiabática se denomina adiabata y se muestra en la figura I.5-5.

Utilizando las expresiones I.5-12 y I.5-15 para el trabajo y la energía interna se obtiene de I.5-25b:

$$n C_{Mv} dT = -p dV \quad \text{I.5-26}$$

De la ecuación de estado se puede eliminar la presión y re-arreglando términos la ec. I.5-26, se puede escribir como:

$$C_{Mv} \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V} \quad \text{I.5-27}$$

Integrando ambos términos entre $T_0 \rightarrow T$ y $V_0 \rightarrow V$:

$$C_{Mv} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = -R \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} \Rightarrow \quad \text{Ln } T \Big|_{T_0}^T = -\frac{R}{C_{Mv}} \text{Ln } V \Big|_{V_0}^V \Rightarrow$$

$$\text{Ln} \left(T V^{\frac{R}{C_{Mv}}} \right) = \text{Ln} \left(T_0 V_0^{\frac{R}{C_{Mv}}} \right) \Rightarrow \quad T V^{\frac{R}{C_{Mv}}} = T_0 V_0^{\frac{R}{C_{Mv}}} \quad \text{I.5-28}$$

De la ecuación I.5-22 se deduce que:

$$\frac{R}{C_{Mv}} = \gamma - 1 \quad \text{I.5-29}$$

Con lo cual la ecuación I.5-28 se escribe de la forma:

$$T V^{\gamma-1} = T_0 V_0^{\gamma-1} \quad \text{I.5-30a} \quad \text{o bien que:} \quad T V^{\gamma-1} = \text{cons} \quad \text{I.5-30b}$$

La ecuación I.5-30 representa la ecuación de estado para una transformación adiabática en la forma de una relación T-V. En este diagrama la curva sigue una relación $T \propto (1/V)^{\gamma-1}$ si suponemos que $\gamma-1 < 1$ se deduce que la adiabata en este diagrama sigue una dependencia menos pronunciada que la de una asíntota.

La ecuación I.5-30 también se puede representar en una forma de una relación V-T, para ello elevamos ambos miembros de la ec. I.5-30 al exponente $1/(\gamma-1)$ para obtener:

$$V T^{\frac{1}{\gamma-1}} = V_0 T_0^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad \text{I.5-31a} \quad \text{o bien en la forma:} \quad V T^{\frac{1}{\gamma-1}} = \text{cons} \quad \text{I.5-31b}$$

De nuevo dado que $\gamma-1 < 1 \Rightarrow (\gamma-1)^{-1} > 1$ y se puede notar que la curva adiabata posee una dependencia mas pronunciada que una asíntota en este diagrama V-T.

La ecuación de estado para una transformación adiabática también se puede colocar en la forma de una relación P-V, a fin de lograr esto despejamos la temperatura de la ecuación original de estado (ec.I.5-7) y la reemplazamos en la ec. I.5-30 para obtener:

$$P V^\gamma = P_0 V_0^\gamma \quad \text{I.5-32a} \quad \text{o bien que:} \quad P V^\gamma = \text{Cons} \quad \text{I.5-32b}$$

En esta forma es fácil identificar la diferencia en la ecuación de estado con respecto al proceso isotérmico. Debido a que $\gamma > 1$ la gráfica de un proceso adiabático en un diagrama P-V sería una curva $P \propto 1/V^\gamma$, la cual decae más rápidamente que la asíntota correspondiente a la isoterma del proceso isotérmico. Por ello el proceso adiabático es mas pronunciado que el isotérmico en este tipo de diagrama.

Usando una vez más la ecuación de estado se puede despejar el volumen y reemplazarlo en I.5-32 para representar la transformación adiabática como una relación T-P de la forma:

$$T P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_0 P_0^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad \text{I.5-33a} \quad \text{o bien que} \quad T P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{cons} \quad \text{I.5-33b}$$

o también como una relación P-T :

$$P T^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = P_0 T_0^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} \quad \text{I.5-34a} \quad \text{o bien que} \quad P^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} T = \text{cons} \quad \text{I.5-34b}$$

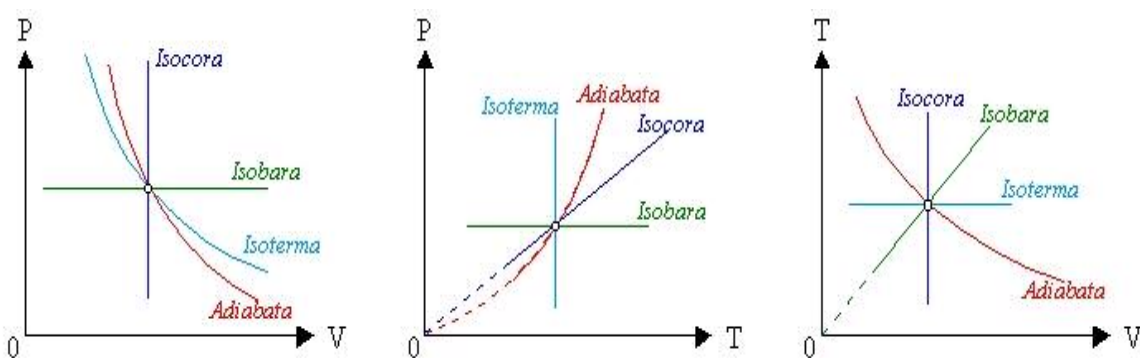


Fig. I.5-5. Transformaciones termodinámicas en un gas ideal, diagrama a) P-V, b) P-T, c) T-V.