

UNIDAD 13

La naturaleza del calor y su relación con el trabajo mecánico

Medida del calor: capacidad calorífica y calor específico

Medida del trabajo en los procesos termodinámicos

El primer principio de la termodinámica

Algunas consecuencias del primer principio

Restricciones al primer principio: el segundo principio de la termodinámica

ESTRATEGIAS DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

ACTIVIDADES DE CONSOLIDACIÓN Y SÍNTESIS

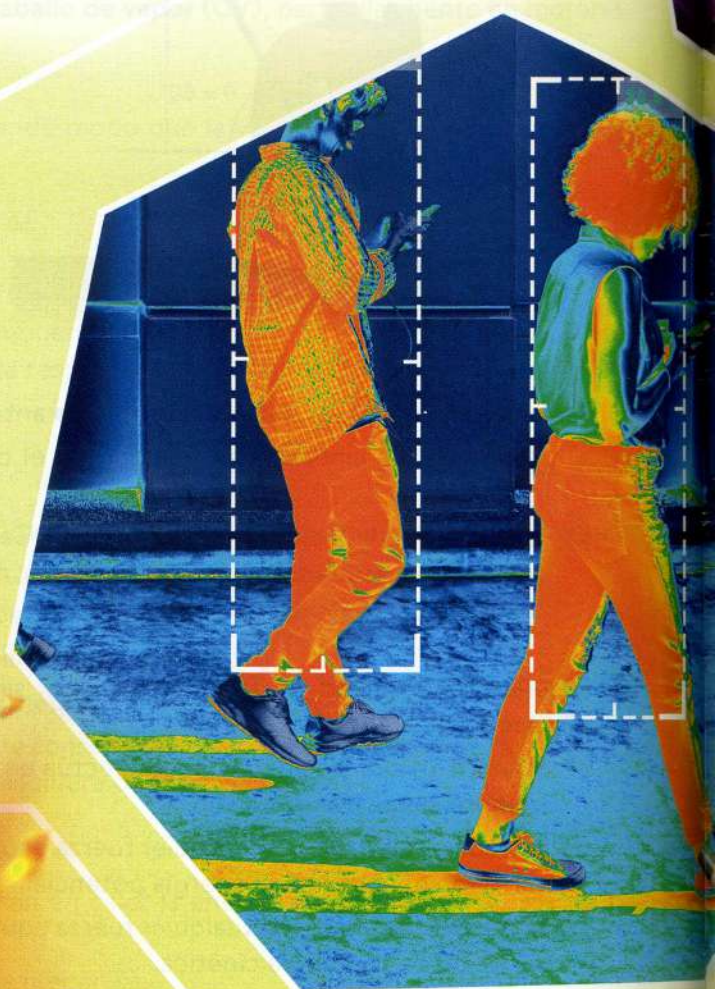
FÍSICA, TECNOLOGÍA, SOSTENIBILIDAD SA

El viento y las nubes en las tormentas: una aproximación termodinámica a la meteorología

TÉCNICAS DE TRABAJO EXPERIMENTACIÓN Pequeñas investigaciones termodinámicas

CONOCIMIENTOS BÁSICOS. EVALUACIÓN

Calor y termodinámica





Enfoques

Una extraña fórmula se halla grabada en la lápida de una sepultura. Corresponde a una persona que decidió poner fin a su vida en 1906, en el transcurso de lo que fueron sus últimas vacaciones en Duino, cerca de Trieste (Italia).

¿Qué fórmula es esa? ¿Quién era el personaje?

La filmación de un derribo, vista al revés, hace que un edificio emerja de sus ruinas como por arte de magia. Cuando el edificio derribado cae con estrépito, toda su energía almacenada, junto con la energía química de los explosivos, se transforma finalmente en calor y sonido.

Pero ¿acaso prohíbe el principio de conservación que la energía transferida al ambiente en forma de calor y sonido se reúna de nuevo moldeando el edificio con el «cemento de la energía potencial»? Realmente no. Sin embargo, sabemos que eso no ocurre.

El principio de conservación de la energía no está reñido con la magia; sí lo está, sin embargo, el llamado «segundo principio de la termodinámica», según el cual todo el trabajo mecánico puede convertirse en calor, pero no todo el calor puede convertirse en trabajo, como enunció **Sadi Carnot** en el siglo XIX. Más tarde, **Ludwig Boltzmann** daría una interpretación molecular del mismo: todo proceso espontáneo evoluciona hacia un mayor desorden molecular interno aumentando la entropía. Este principio está en el origen del calentamiento global al que nos enfrentamos en la actualidad.

Ludwig Boltzmann se suicidó en Duino. Y la degradación de su cuerpo bajo la sepultura constituye una demostración póstuma del significado de la fórmula de su lápida. Era la fórmula de su entropía.



- 1** Los escépticos contra el cambio climático arguyen que las alteraciones provocadas por el ser humano son nimias en comparación con las emisiones producidas por erupciones volcánicas, las posibles variaciones en la irradiación solar u otros efectos naturales. Buscad información y formad vuestra propia opinión al respecto.
- 2** La temperatura media de la Tierra (como sistema termodinámico) viene determinada por tres factores: «la cantidad de flujo radiante» que recibimos del Sol; el «efecto invernadero» producido por ciertos gases en nuestra atmósfera, y el «albedo superficial terrestre», que mide la cantidad de radiación solar reflejada al espacio exterior por la superficie terrestre. ¿Sobre qué factor o factores creéis que tenemos capacidad de actuar para frenar el calentamiento global del planeta?

1 La naturaleza del calor y su relación con el trabajo mecánico

Observa las fotografías. En un vaso de batidora se ha vertido agua cuya temperatura inicial, medida con una cámara térmica, es de $18,8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Después de batir el agua durante un minuto, su temperatura resulta ser de $20,6\text{ }^{\circ}\text{C}$. ¿Cuál crees que es el agente físico que ha hecho posible dicho aumento de temperatura?

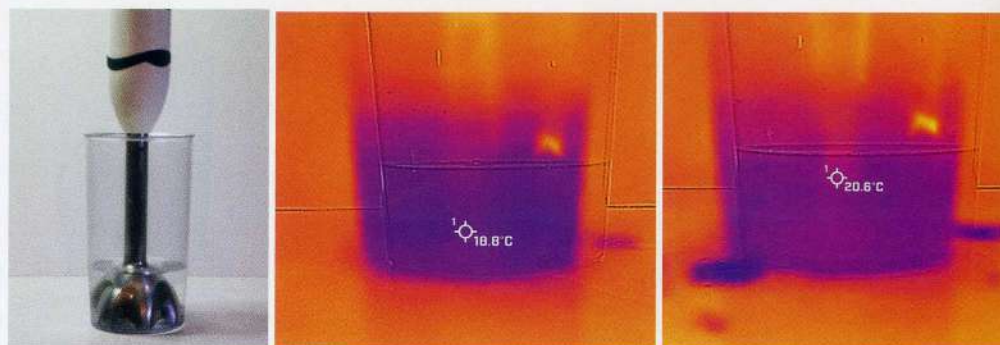


Figura 13.1.

En la unidad anterior apareció el concepto de calor relacionado con la actuación de fuerzas de fricción o no conservativas. Sin embargo, una conclusión importante a la que se llegó es que **el calor era el medio por el que un sistema perdía energía mecánica**. Es posible que esta idea nos ayude finalmente a comprender el concepto de calor.

Ya en la primera mitad del siglo XVIII se comprobó que, cuando se ponían en contacto dos cuerpos de diferente temperatura, **la «cantidad de calor» que uno cedía era igual a la «cantidad de calor» que el otro absorbía, hasta llegar al equilibrio térmico** (figura 13.2). Este hecho recordaba el comportamiento de los fluidos líquidos en el célebre principio de los vasos comunicantes, según el cual un líquido fluye del vaso de mayor nivel al de menor nivel hasta igualar ambos. De ahí que tuviera éxito entonces la idea del calor como un fluido invisible e imponderable que se transmitía de los cuerpos más calientes a los más fríos y que se denominó «calórico».

Sin embargo, esta idea del calórico quedó en desuso en el siglo XIX gracias a los resultados de las investigaciones de **R. J. Mayer** y **J. P. Joule**, quienes establecieron la primera relación directa entre el trabajo mecánico y el calor.

1.1. El equivalente entre trabajo mecánico y calor

James Prescott Joule diseñó un dispositivo que permitía efectuar medidas muy precisas de la equivalencia entre trabajo mecánico y calor (figura 13.3). En él, las pesas, al descender, hacían girar unas paletas móviles que estaban introducidas en una cubeta térmicamente aislada del exterior. Dentro de la cubeta había también otras paletas fijas cuyo objetivo era aumentar la agitación del agua con el movimiento de las móviles. El número total de paletas se ajustó con objeto de que las pesas cayeran con velocidad constante, de modo que únicamente variase su energía potencial.

El giro de las paletas debido a la caída de las pesas (trabajo mecánico) provocaba un aumento de temperatura en el agua agitada. Joule determinó cuál era la cantidad de calor que se requería para producir ese incremento de temperatura. Puesto que la causa última de esa cantidad de calor era la caída de las pesas, Joule pudo llegar a establecer lo que hoy conocemos como el **equivalente mecánico del calor**, que relaciona la caloría con el julio, como unidad de trabajo o energía:

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J} \quad \text{o bien} \quad 1 \text{ J} = 0,24 \text{ cal}$$

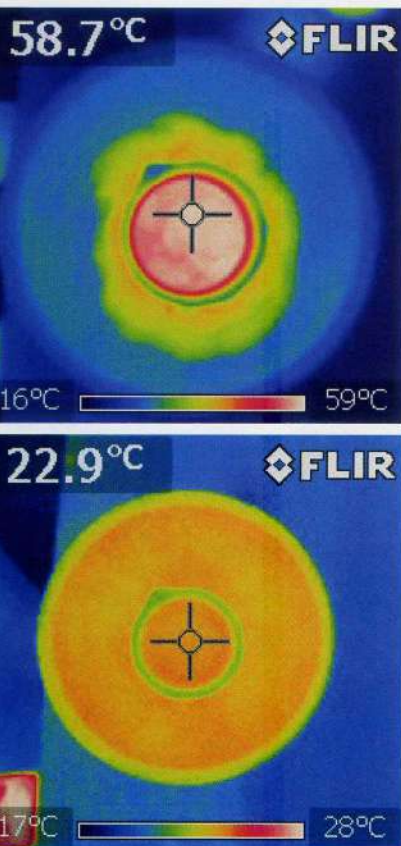


Figura 13.2. Vista superior, fotografiada con una cámara térmica, de un vaso con agua caliente introducido en una cubeta con agua fría (imagen superior). Al cabo de un tiempo se alcanza el equilibrio térmico (imagen inferior).

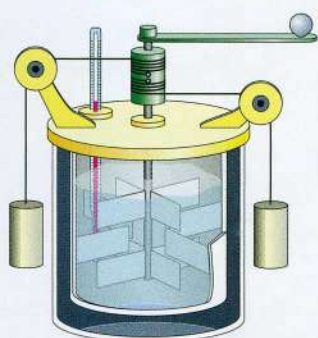


Figura 13.3. La caída de las pesas produce la fricción interna en el agua que hace aumentar su temperatura.

Definición de caloría

Una caloría (1 cal) es la cantidad de calor que es necesario transferir a 1 g de agua para elevar $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ su temperatura.

1.2. Precisiones sobre calor y trabajo mecánico

La relación entre calor y trabajo mecánico formulada en la equivalencia anterior desvela finalmente la naturaleza energética del calor. Sin embargo, es preciso aclarar algunos equívocos frecuentes relativos a ambos conceptos, y más en particular al de calor. Por ejemplo:

- ¿Contienen los cuerpos calor almacenado, como almacenan energía potencial?
- ¿Es el calor una «forma de energía», como lo es la energía cinética o la potencial?

Aclaremos estas preguntas:

- **Los cuerpos no contienen calor.** La energía que contienen los cuerpos, cuya medida da la temperatura, se denomina **energía térmica** y no es otra cosa que la **energía cinética media de su movimiento molecular (o atómico) interno, \bar{E}_c** .

Como recordarás de la UNIDAD 2, la energía térmica (energía cinética media) y la temperatura absoluta se relacionan según la expresión:

$$\bar{E}_c = \frac{3}{2} k_B T$$

donde k_B es la constante de Boltzmann a escala atómica (igual a R/N_A), que relaciona las unidades de temperatura y energía, de modo que un incremento de 1 °C corresponde a un aumento de $1,38 \cdot 10^{-23}$ J de la energía cinética molecular media.

- **El calor es la transferencia de energía térmica entre dos cuerpos que tienen diferente temperatura.** Cuando hablamos de «calentar un cuerpo», en realidad nos referimos a transferir energía cinética a sus moléculas o átomos, que se moverán con mayor rapidez a partir de ese momento. Dos cuerpos que están a la misma temperatura tienen la misma energía térmica, por lo que no hay transferencia de energía entre ellos.

La diferencia entre energía térmica y calor es similar a la que hay entre aire y viento. El viento es movimiento o transferencia de aire entre dos puntos. Del mismo modo, el calor es transferencia de energía térmica entre dos cuerpos en desequilibrio térmico. Así pues:

El calor no es una forma de energía; es un método para transferir energía.

En la UNIDAD 12 vimos que, cuando sobre un objeto se realiza un trabajo, su energía mecánica varía. Así pues, podemos afirmar también que:

El trabajo no es una forma de energía; es un método para transferir energía.

Por consiguiente, **calor y trabajo son dos formas de transferir energía a un sistema.** Esta es la formulación de la **primera ley de la termodinámica**, como veremos más adelante. Pero antes, veremos cómo pueden medirse el calor y el trabajo en función de los efectos producidos.

Actividades

1 Si suponemos que la cubeta de Joule contiene 3 L de agua y una sola pesa de 25 kg, que se deja caer desde una altura total de 5 m, ¿cuánto aumentará la temperatura del agua? ¿Qué pesa deberíamos usar para aumentar medio grado la temperatura?

S: 0,098 °C; 128 kg

2 Detalla las transformaciones de energía que tienen lugar en la experiencia de Joule.

3 ¿Qué masa total debería colgarse en el dispositivo de Joule si deseamos aumentar en un grado la temperatura de 5 L de agua y la altura de caída es de 10 m?

S: 213,5 kg

4 ¿Cuál es el incremento en la velocidad media de los átomos de helio de una bombona de este gas si su temperatura se ha incrementado en 100 °C?

S: $\Delta v = 789,6$ m/s



Figura 13.4. La misma cantidad de colorante se ha vertido en un vaso de agua fría (secuencia superior) y en un vaso con agua caliente (secuencia inferior). La mayor rapidez de disolución en el segundo caso es una muestra experimental de la mayor agitación molecular en el caso del agua a mayor temperatura.

2 Medida del calor: capacidad calorífica y calor específico

Recuerda

El calor no siempre hace que se eleve la temperatura: en los cambios de estado, el calor no produce aumento de temperatura mientras dura la transición. El calor necesario para que la unidad de masa cambie de estado se denomina **calor latente del cambio de fase**:

$$Q = m L$$

donde L es el calor latente correspondiente al cambio de estado que experimenta la sustancia.

Se pone en un fuego un trozo de metal y en otro idéntico un vaso con agua (figura 13.5). ¿Crees que ambas sustancias alcanzan la misma temperatura en el mismo tiempo?

En tu opinión, ¿qué es lo que sucede?

¿Se te ocurre alguna manera de definir la respuesta de una sustancia al calor suministrado?

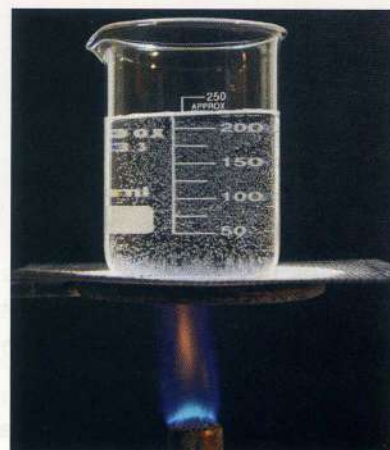
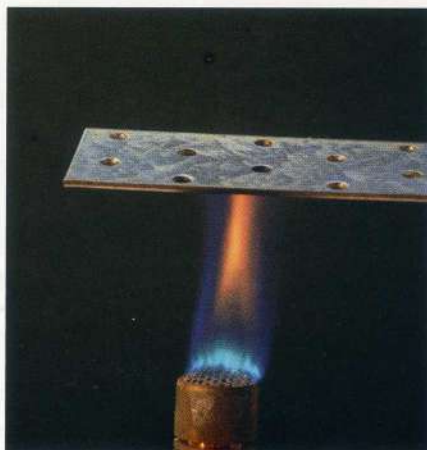


Figura 13.5. Si llevas a cabo la experiencia descrita, comprobarás que, cuando el metal ya no se puede tocar, el agua solo está templada.

En los dos fuegos idénticos ponemos ahora sendos cazos con 0,1 L y 3 L de agua, respectivamente. ¿Empezarán a hervir a la vez?

En la mayoría de los casos, cuando añadimos una cantidad de calor a un cuerpo, se produce una variación de temperatura.

La capacidad específica

Alrededor de 1760, **Joseph Black**, médico y profesor de Química en Glasgow, estudió las distintas respuestas de las sustancias frente al calor agregado o extraído y definió lo que hoy conocemos como «capacidad calorífica».

- La **capacidad calorífica, C** , de una sustancia es la relación entre el calor agregado a un cuerpo y la variación de temperatura que produce en el mismo:

$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

13.1

- La unidad de capacidad calorífica en el sistema internacional es el **julio por kelvin (J/K)**, si bien suele emplearse con mucha frecuencia la **caloría por grado centígrado (cal/°C)**.

Si has reflexionado sobre las cuestiones que hemos propuesto al principio de este epígrafe, habrás llegado seguramente a la conclusión de que no todas las sustancias varían por igual su temperatura al administrarles la misma cantidad de calor. Es también muy probable que hayas comprobado alguna vez que tarda menos en hervir un cazo con poca cantidad de agua que otro con mucha cantidad.

Así pues, la capacidad calorífica depende de dos factores:

- La naturaleza de la sustancia.
- La masa considerada de dicha sustancia.

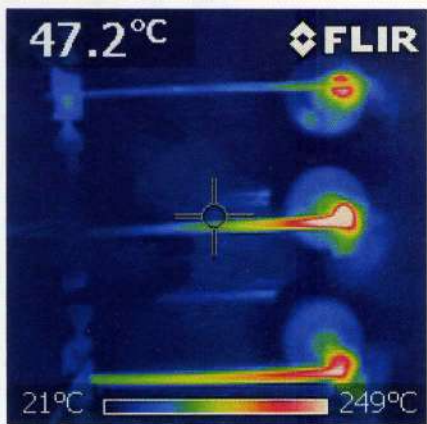


Figura 13.6. La respuesta térmica de diferentes materiales es distinta frente a la misma cantidad de calor agregado, como puede apreciarse en la termografía, donde se observa que la energía térmica se transmite más rápidamente en la barra inferior.

El calor específico

El hecho de que la capacidad calorífica depende de la masa hace que no sea una magnitud especialmente operativa, pues tendríamos que indicar siempre la masa del cuerpo cuya capacidad calorífica se ofrece. Para evitar este inconveniente, se define la capacidad calorífica por unidad de masa: el **calor específico**.

- El **calor específico, c** , de una sustancia es la capacidad calorífica por unidad de masa:

$$c = \frac{C}{m} \quad \text{13.2}$$

- La unidad de calor específico en el sistema internacional es el **julio por kilogramo y kelvin (J/kg K)**, aunque también se emplea mucho la **caloría por gramo y grado centígrado (cal/g °C)**.

Así pues, el calor específico solo depende de la sustancia y es independiente de la cantidad de sustancia que consideremos.

El conocimiento de los calores específicos de las sustancias permite tener un instrumento operativo para determinar o medir el calor agregado o extraído de un cuerpo en función de su variación de temperatura. Dado que:

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \Rightarrow Q = C \Delta T$$

Teniendo en cuenta la definición de calor específico, cabe concluir que:

$$Q = mc \Delta T \quad \text{13.3}$$

Debemos matizar que en esta expresión se da por supuesto que c es un valor constante. Sin embargo, **el calor específico de toda sustancia varía con la temperatura**. No obstante, siempre hay un rango moderado de temperaturas en el que puede considerarse constante.

Ejercicio resuelto

- 1 Un bloque de aluminio de 0,5 kg está inicialmente a 15 °C. Si le agregamos 40 kJ, ¿cuál será su temperatura final? Dato: calor específico del Al = 0,216 cal/g °C

En este caso, lo único que debemos tener en cuenta es la compatibilidad de las unidades que se ofrecen. Dado que el calor específico está expresado en cal/g °C, debemos pasar la masa a gramos y la energía agregada a calorías:

$$Q = 40 \text{ kJ} = 40\,000 \text{ J} = 40\,000 \text{ J} \cdot (0,24 \text{ cal/1 J}) = 9\,600 \text{ cal}$$

$$Q = mc \Delta T = mc (T_f - T_0) \Rightarrow T_f = \frac{Q}{mc} + T_0 = 103,88 \text{ °C}$$

Actividades

- 5 Un cuerpo tiene el triple de masa y calor específico que otro. ¿Cómo serán en comparación las variaciones de temperatura si agregamos a ambos el mismo calor?
- 6 Para calentar 300 g de cierta sustancia desde 15 °C hasta 35 °C, se requieren 25 000 cal. ¿Cuál es el calor específico de dicha sustancia? S: 4,16 cal/g °C
- 7 ¿Cuánto calor debe agregarse a 10 g de plata a 22 °C para fundirlos completamente? Expresa el resultado en calorías y en julios. Datos: calor latente de fusión de la plata, $L = 21,1 \text{ cal/g}$; $T_f(\text{plata}) = 961 \text{ °C}$ S: 736,8 cal
- 8 La tabla siguiente muestra los calores específicos de algunas sustancias.

Sustancia	c (cal/g °C)	Sustancia	c (cal/g °C)
Agua	1,0	Cobre	0,093
Berilio	0,470	Plata	0,056
Aluminio	0,216	Mercurio	0,033
Hierro	0,113	Plomo	0,031

Transforma los valores al SI.

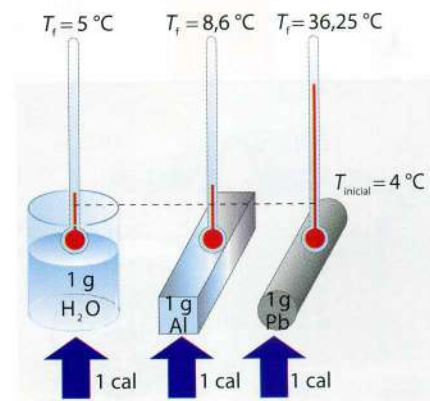


Figura 13.7. La respuesta de las distintas sustancias frente a la misma cantidad de calor es muy diversa. Al agregar 1 cal a 1 g de agua, 1 g de aluminio y 1 g de plomo que se encuentran inicialmente a 4 °C, las temperaturas que alcanzan (T_f) son muy distintas.

Capacidad calorífica molar

En muchas ocasiones, particularmente cuando las sustancias son gaseosas, resulta conveniente elegir el mol como unidad de masa. En ese caso, se define la capacidad calorífica molar como:

$$c = \frac{C}{n}$$

donde n es el número de moles de sustancia gaseosa.

3 Medida del trabajo en los procesos termodinámicos

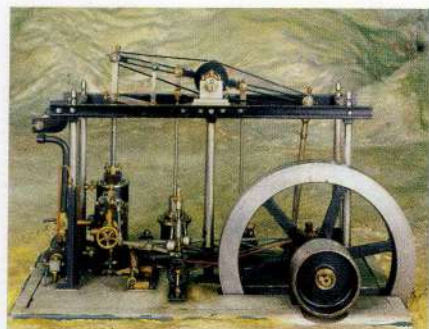


Figura 13.8. Máquina de Watt. La expansión del vapor de agua era capaz de poner en funcionamiento este ingenio y realizar un trabajo.

La importancia histórica de la **máquina de Watt** (figura 13.8), así como la de las demás máquinas de vapor, radica en el hecho de que empleaban vapor de agua para realizar trabajo. El agua era calentada en una caldera, y el vapor de agua, en su expansión, era capaz de elevar el pistón móvil del cilindro que contenía el vapor. El movimiento de ese pistón era el mecanismo que ponía en movimiento la máquina. Este mecanismo es básicamente el mismo que emplean los motores de explosión. Parece claro, pues, que la expansión del vapor era capaz de realizar un trabajo. La cuestión que vamos a plantear aquí es cómo medir dicho trabajo.

Imaginemos un gas encerrado en un cilindro que consta de un pistón móvil que se expande. Cuando el gas se expande es porque la fuerza que ejerce este sobre el pistón es mayor que la que ejerce la atmósfera. En el caso de los gases, es preferible referirse a la presión mejor que a la fuerza, al tratarse de una magnitud fácil de medir.

$$p = \frac{F}{S} \Rightarrow F = pS$$

donde S es el área del pistón móvil. Ahora bien, a medida que el gas se expande y aumenta de volumen, su presión disminuye y la fuerza varía, por lo que medir el trabajo realizado en la expansión resulta algo complicado para los conocimientos matemáticos correspondientes a este curso. ¿Podemos imaginar, como aproximación, una expansión en la que F (y por tanto p) se mantengan constantes? La respuesta es afirmativa, siempre que consideremos la expansión como una secuencia de **«procesos cuasiestáticos»**.

Imagina que sobre el pistón hubiese un pequeño montón de arena en el estado inicial del gas (figura 13.9). Al ir quitando grano a grano, el resultado final sería una expansión, pero el proceso de quitar un grano sería un proceso cuasiestático en el que p no habría variado en comparación con la presión exterior. Así pues, podemos considerar que p se ha mantenido constante durante toda la expansión y que el pistón móvil se ha desplazado con velocidad constante.

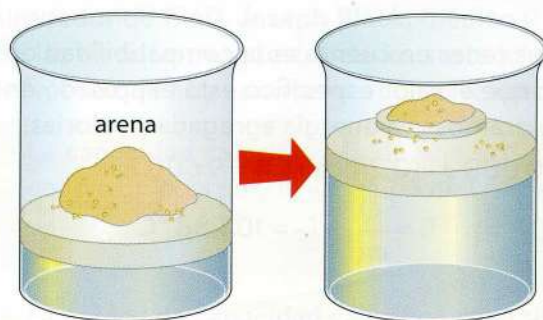


Figura 13.9. Un hipotético y lentísimo proceso en el que fuésemos quitando grano a grano la arena que está sobre el pistón posibilitaría la expansión cuasiestática del gas.

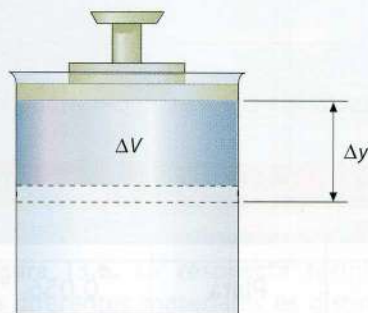


Figura 13.10.

Si, como vemos en la figura 13.10, el pistón se ha desplazado una altura Δy , el trabajo realizado por el gas sobre el pistón en la expansión será:

$$W = F \Delta y = p S \Delta y$$

Ahora bien, el producto del área del pistón por la altura, $S \Delta y$, es justamente la variación de volumen (ΔV) que ha experimentado el gas, por lo que:

$$W = p \Delta V = p (V_f - V_0)$$

Es decir, en una expansión considerada como una secuencia de procesos cuasiestáticos, el trabajo resulta de multiplicar la presión del gas por la variación de volumen que experimenta. Esto mismo es aplicable a la compresión, aunque en este caso la variación de volumen sería negativa.

3.1. Medida del trabajo mediante diagramas presión-volumen

En la UNIDAD 12 se vio que el trabajo realizado podía calcularse gráficamente en un diagrama fuerza-desplazamiento, en el que el trabajo resultaba ser el área encerrada bajo la gráfica. En nuestro caso, hemos llegado a la conclusión de que el producto $p \Delta V$ es equivalente al producto $F \Delta y$, por lo que podremos determinar el trabajo realizado utilizando un diagrama presión-volumen en lugar de un diagrama fuerza-desplazamiento (figura 13.11).

Supongamos que se quiere calcular el trabajo realizado en una expansión isoterma. Recordarás de la UNIDAD 2 que Boyle estableció la ley que cumplían los gases en este proceso y cómo eran las gráficas que resultaban en esas transformaciones. Si el estado inicial del gas se caracteriza por los valores p_0 y V_0 , y el final, por los valores p_f y V_f , entonces la gráfica de la figura 13.12.a, que representa una expansión isoterma (temperatura constante), ilustra la transformación que experimenta el gas. Pues bien:

El área encerrada bajo la gráfica p-V entre los valores del volumen inicial y final representa el trabajo realizado en el proceso.

Con estos diagramas podemos comprobar fácilmente que **el trabajo realizado depende del tipo de transformación a que sea sometido el gas**, aunque la variación de volumen sea la misma.

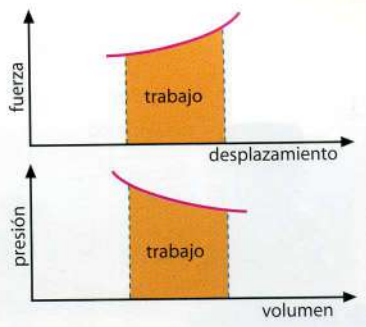


Figura 13.11. Al igual que ocurría en los diagramas fuerza-desplazamiento, en los diagramas presión-volumen el área sombreada representa el trabajo realizado.

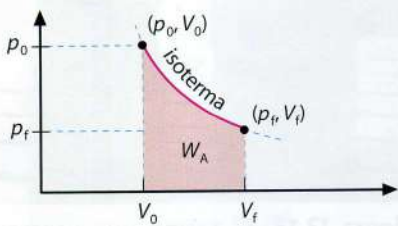


Figura 13.12.a.

Observa el proceso que se ilustra en la figura 13.12.b. Primero, se enfría el gas a volumen constante hasta que la presión vale p_f ; después, se calienta el gas, dejando que se expanda a presión constante hasta que alcanza el volumen final, V_f . Gráficamente, el trabajo realizado en el proceso B es: $W_B = p_f (V_f - V_0)$

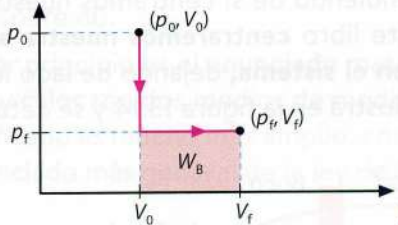


Figura 13.12.b.

Ahora bien, si la transformación ocurre como se ilustra en la figura 13.12.c, es decir, si se calienta primero el gas, dejando que se expanda a presión constante hasta el volumen V_f , y luego se enfría, manteniendo el volumen constante hasta que su presión disminuye a p_f , el trabajo realizado en este proceso C es: $W_C = p_0 (V_f - V_0)$

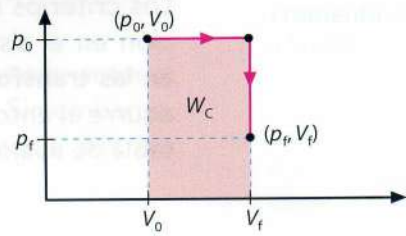


Figura 13.12.c.

Es decir, con solo invertir el orden en que se lleva a cabo la transformación, el trabajo resulta ser distinto. Decimos, por ello, que **el trabajo es una función de la trayectoria**, pues su valor no viene dado únicamente por los estados inicial y final. Con el calor ocurre lo mismo: es también una función de la trayectoria.

Actividades

- 9 Si 3 L de gas se calientan a una presión constante de 1,5 atm hasta que su volumen se duplica, ¿cuál es, en julios, el trabajo realizado por el gas? **S:** 455,85 J
- 10 Un gas ideal ocupa un volumen de 10 L a una temperatura de 300 K. Si se aumenta la temperatura hasta 450 K a una presión constante de 2 atm, ¿cuál es el trabajo realizado por el gas en la expansión? Representalo en un diagrama p-V. **S:** 1013 J
- 11 Sometemos 10 L de un gas que se halla inicialmente a una presión de 4 atm al siguiente proceso cíclico:

1. Se calienta a presión constante hasta que el volumen se duplica.
2. Se enfría a volumen constante hasta que la presión es de 2 atm.
3. Se comprime por enfriamiento a presión constante hasta que el volumen se iguala al inicial.
4. Se calienta a volumen constante hasta que la presión aumenta y alcanza el valor inicial.

Calcula por métodos gráficos el trabajo realizado en todo el proceso.

3.2. Definiciones termodinámicas y criterio de signos para el calor y el trabajo

Hemos comentado al principio de la unidad que calor y trabajo son dos maneras de transferir energía. Estamos asumiendo, pues, la existencia de dos cuerpos que se transfieren energía por uno u otro procedimiento. Al medio material en el que centraremos nuestro estudio lo denominamos **sistema**, mientras que a todo aquello que lo rodea lo denominamos **entorno** o **ambiente**. Dependiendo de si la energía se transfiere hacia o desde el sistema, asignaremos un signo u otro.

Se denomina **sistema termodinámico** al ente material cuyas transformaciones estudiamos a través del intercambio de materia y/o energía con el entorno que lo rodea.

Tipos de sistemas

Atendiendo a si transfiere materia y/o energía, un sistema puede ser:

- **Abierto.** Puede intercambiar materia y energía con el entorno. Por ejemplo, una reacción en un tubo de ensayo abierto.
- **Cerrado.** No puede intercambiar materia, pero sí energía. Por ejemplo, una reacción en un tubo de ensayo cerrado o un radiador de calefacción.
- **Aislado.** No puede intercambiar ni materia ni energía. Por ejemplo, un termo «perfecto», como los que se usan para mantener las bebidas a una temperatura constante.
- **Adiabático.** No puede intercambiar materia ni calor con el entorno, pero sí transferir energía por medio del trabajo. Por ejemplo, un termo cuya tapa permitiera reducir su volumen.

Criterio de signos para el calor y el trabajo

Los criterios de signos pueden variar dependiendo de si centramos nuestra atención en el sistema o en el entorno. En este libro **centraremos nuestra atención en las transformaciones que tienen lugar en el sistema**, dejando de lado lo que le ocurre al entorno. El criterio empleado se ilustra en la figura 13.14 y se detalla en la tabla de abajo:

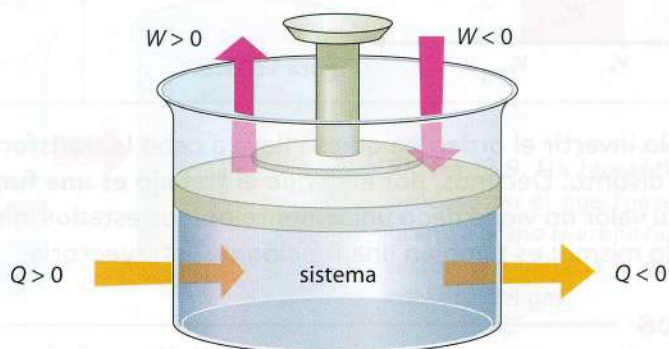


Figura 13.14.

CRITERIO DE SIGNOS DE TRABAJO Y CALOR

Trabajo positivo

- La variación de volumen del sistema (ΔV) es positiva, es decir, **el sistema realiza una expansión**.
- El sistema realiza un trabajo sobre el entorno.

Trabajo negativo

- La variación de volumen del sistema es negativa, es decir, **el sistema sufre una compresión**.
- El entorno realiza un trabajo sobre el sistema.

Calor positivo

- Se transfiere hacia el sistema (suele decirse que lo absorbe el sistema).
- Suele ir acompañado (aunque no siempre) de **aumento de temperatura**.

Calor negativo

- Se transfiere desde el sistema hacia el entorno (suele decirse que lo cede el sistema).
- Suele ir acompañado de una **disminución de temperatura**.

4 El primer principio de la termodinámica

En la UNIDAD 12 vimos que la energía potencial de un muelle, por ejemplo, podía aumentar a costa del trabajo de compresión que se ejercía sobre él. En esta unidad hemos ampliado nuestras miras e incorporado la posibilidad de aumentar la energía de un sistema mediante el calor.

Ahora bien, un sistema está compuesto por infinidad de partículas en movimiento, como recordarás de la teoría cinética de la materia. Todas esas partículas tienen una energía cinética cuyo valor medio permite definir la temperatura desde el punto de vista físico. Pero, además, las partículas tienen, en un momento dado, ciertas posiciones relativas y, por tanto, energía potencial. Si son moléculas, pueden rotar, y sus átomos, vibrar. En consecuencia, cabe hablar de varias formas de energía en el interior del sistema. Pues bien, **el conjunto de energías que puede haber en el interior de un sistema se denomina energía interna, U** , del sistema.

En la mayoría de las ocasiones, la energía interna resulta ser aproximadamente la energía cinética media del sistema, de modo que habrá una clara relación entre energía interna y temperatura. En cualquier caso, **la energía interna** depende de las variables de estado (p , V y T), por lo que **es una función de estado**.

Pues bien, en 1850, **Rudolph Clausius** publicó en uno de sus trabajos lo que conocemos como **primera ley de la termodinámica**, que enunciamos así:

La **energía interna de un sistema** puede aumentarse transfiriendo calor al sistema, realizando un trabajo sobre él o mediante ambos procedimientos a la vez.

Considerando el criterio de signos establecido, expresaremos dicho principio:

$$\Delta U = Q - W$$

13.4

En el caso de un gas (figura 13.15), esto significa que es posible aumentar su energía interna calentándolo (transfiriéndole energía) o comprimiéndolo (ejerciéndolo un trabajo sobre él).

El primer principio es el enunciado matemático de lo que ya habíamos comentado: trabajo y calor son dos medios de modificar la energía de un sistema. Sin embargo, su significado es mucho más amplio, como vamos a detallar a continuación: se trata del enunciado más general de la **ley de conservación de la energía**.

El primer principio y la conservación de la energía

Hemos definido como sistema aislado aquel que no intercambia materia ni energía con el entorno. Dado que no hay transferencias de energía, tanto Q como W son cero, lo que implica que:

La energía interna de un **sistema aislado** permanece constante.

$$\Delta U = 0$$

Dado que hemos englobado bajo el nombre de energía interna todas las formas posibles de energía que existen en el interior del sistema, el enunciado anterior equivale al de la **ley de conservación de la energía**.

El universo en su totalidad constituye un sistema aislado, por lo que el primer principio permite afirmar que **la energía del universo permanece constante**.

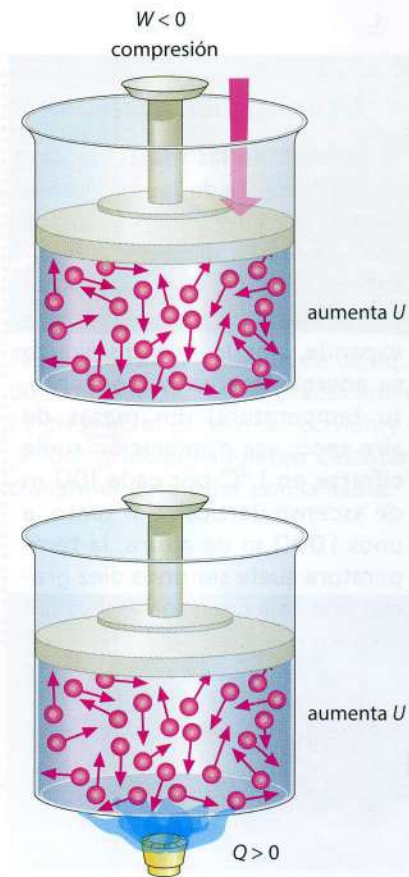


Figura 13.15. Comprimiendo o transfiriendo calor al sistema, aumenta su energía interna. Esta también se incrementa al realizar ambos procesos a la vez.

Actividades

12 ¿Qué tipo de sistema es el cuerpo humano? ¿Y la atmósfera? ¿Y el universo considerado como un todo?

13 ¿Qué ocurre desde el punto de vista termodinámico cuando nos frotamos las manos para calentárnoslas?

5 Algunas consecuencias del primer principio

Vamos a ilustrar a continuación cómo se cumple este principio en numerosos ejemplos cotidianos que involucran distintos tipos de procesos.

5.1. El primer principio en procesos adiabáticos

- ¿Por qué se calienta la bomba de inflar las ruedas de la bicicleta cuando llevas un rato accionándola?
- ¿Por qué siempre nos parece que el desodorante en aerosol sale «helado»?
- ¿Por qué se enfría la bombona de camping gas cuando se nos escapa parte del gas al acoplarla al hornillo?
- ¿Notas alguna diferencia cuando exhalas aire sobre tu mano con la boca totalmente abierta y cuando lo expulsas soplando con la boca casi cerrada?

Un **proceso adiabático** es aquel en el que no se produce intercambio de calor con el exterior. En los procesos reales es difícil evitar dicho intercambio, pero **podemos considerar como procesos adiabáticos aquellos que tienen lugar de forma rápida**, de modo que apenas haya tiempo para que se produzca intercambio de calor.

Dado que $Q = 0$ tenemos que:

$$\Delta U = -W$$

Según el criterio de signos, esta expresión significa que:

Al comprimir un gas en un proceso adiabático, aumentamos su energía interna (y, por tanto, su temperatura).

Pero también podemos intercambiar los signos a ambos lados de la igualdad:

$$-\Delta U = W$$

Dado que el trabajo es positivo si lo realiza el gas (expansión), cabe concluir que:

Cuando un gas se expande en un proceso adiabático, su energía interna disminuye (y, por tanto, se enfría).

Son numerosos los ejemplos que ilustran lo que ocurre en los procesos adiabáticos; muchos de ellos seguramente los habrás experimentado con frecuencia. Veamos algunos de ellos.

- Cuando inflamos las ruedas de la bicicleta, estamos comprimiendo aire de forma rápida, por lo que ejercemos un trabajo sobre el aire, que se traduce en un aumento de su energía interna y, por consiguiente, de temperatura (figura 13.16). Por esta razón, podemos apreciar que la bomba está caliente al cabo de un rato.
- Sin embargo, cuando el gas se expande, se enfría, efecto que se percibe en el caso del aerosol (figura 13.17) o de la bombona de camping gas.
- Al exhalar aire con la boca abierta, sale a la temperatura a la que se encuentra en el interior del organismo, es decir, caliente.
- Sin embargo, al soplar, el aire se ve forzado a salir por un orificio muy pequeño (la boca casi cerrada) para luego expandirse, proceso en el que se enfría. Esta es la razón por la que, al soplar, notamos el aire frío.

Frío en las alturas

El ascenso de las masas de aire por las laderas de las montañas puede considerarse, en buena aproximación, un proceso adiabático. Al descender la presión con la altura, la masa de aire se expande, por lo que disminuye su energía interna (y, por tanto, su temperatura). En masas de aire seco, esa disminución suele cifrarse en 1°C por cada 100 m de ascenso vertical. Por tanto, a unos 1000 m de altura, la temperatura suele ser unos diez grados más baja que al nivel del mar.



Figura 13.16. El trabajo de compresión realizado al inflar una rueda provoca un aumento de temperatura que percibimos cuando se calienta la bomba.

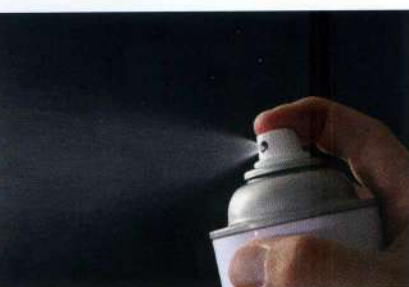


Figura 13.17. Al pulverizar un aerosol se puede comprobar cómo el bote se enfría a medida que se produce la expansión. Es un ejemplo de proceso casi adiabático.

5.2. El primer principio en los procesos a volumen constante (procesos isócoros)

En un proceso en el que el volumen permanezca constante —**proceso isócoro**—, el trabajo es cero, pues $W = p \Delta V$ y $\Delta V = 0$. En consecuencia, si no hay variación de volumen, la formulación del primer principio en procesos isócoros es:

$$\Delta U = Q$$

Expresión cuyo significado físico es evidente:

La única forma de aumentar la energía interna de un sistema cuyo volumen no varía es comunicándole calor.

Parece claro que no tiene mucho sentido intentar aumentar la temperatura de un vaso de leche comprimiendo la leche, dado que los sólidos y los líquidos son prácticamente incompresibles. De ahí que, como se deduce del primer principio de la termodinámica y nos dicta el sentido común, lo más sensato sea calentar la leche (figura 13.18).

Por otra parte, el enunciado de la primera ley es igualmente válido si consideramos ambas magnitudes con signo negativo, de modo que:

$$-\Delta U = -Q$$

Esto quiere decir que la única manera de reducir la energía interna de un sistema cuyo volumen no varía es haciendo que el sistema ceda calor. Este es el principio que aplicamos cuando introducimos una botella de bebida (volumen constante) en una cubitera llena de hielo (figura 13.19) con el objetivo de que el contenido líquido se enfríe. Al hacerlo, el sistema (botella) cede calor al entorno (cubitos de hielo). Como resultado, el sistema disminuye su temperatura a costa del aumento de la misma que sufre el entorno. El hecho de que la botella tarde en enfriarse nos da idea de que el proceso de transferencia del calor es muy lento, lo que da validez a la suposición que hacíamos de que los procesos rápidos pueden considerarse adiabáticos.

Procesos isócoros en los gases

Al hablar de los calores específicos, dijimos que su valor dependía del tipo de sustancia. Además, en el caso de los gases, su valor es distinto según que la medición se efectúe en un proceso a presión constante o en un proceso a volumen constante. Así, llamamos c_v al calor específico del gas medido a volumen constante. Dado que la forma de medir el calor transferido es mediante la expresión $Q = mc \Delta T$, en las transformaciones de un gas a volumen constante se cumplirá que:

$$\Delta U = m c_v \Delta T$$

Esto proporciona un método operativo para medir la variación de la energía interna de un sistema gaseoso, que, como vemos, es directamente proporcional a la variación de la temperatura.

Actividades

14 ¿Por qué es recomendable abrigarse después de haber hecho ejercicio?

15 Una oblea de silicio de 5 g de la celda de un panel solar, expuesta al Sol, aumenta su temperatura desde 20 °C hasta 110 °C a la presión atmosférica. Si se desprecian los efectos de dilatación, ¿qué tipo de proceso tiene lugar? ¿Cuál es la variación, en julios, de la energía interna?

Dato: calor específico del silicio = 0,168 cal/g °C

16 Se calienta una bombona que contiene 1,5 kg de helio, de modo que su temperatura pasa de 10 °C hasta 60 °C.

- ¿Qué tipo de proceso se ha llevado a cabo?
- ¿Cuál es la variación de la energía interna del sistema, expresada en julios y calorías?
- ¿Crees que podría considerarse un proceso a presión constante? Razona tu respuesta.

Dato: c_v (He) = 12,5 J/mol·K

S: b) $\Delta U = 234\,375$ J



Figura 13.18. El volumen de un líquido como la leche es prácticamente invariable. El sentido común y el primer principio sugieren calentarla transfiriéndole calor con la llama.



Figura 13.19. La única forma de reducir la energía interna (y, por tanto, la temperatura) del contenido de estas botellas es haciendo que transfieran calor a los cubitos.

Calores específicos a presión constante y a volumen constante

El calor específico de un gas a presión constante se representa como c_p , y a volumen constante, como c_v .

5.3. El primer principio en los procesos a presión constante (procesos isobáricos)

La mayoría de los procesos o transformaciones que se llevan a cabo en un laboratorio son procesos en los que la presión se mantiene constante mientras dura la transformación. Es el caso, por ejemplo, de las reacciones químicas que involucran reactivos o productos gaseosos.

En esas condiciones, el trabajo es igual a $p\Delta V$, es decir, $p(V_2 - V_1)$, donde el 1 y el 2 indican los estados inicial y final, respectivamente. Así pues, en este tipo de procesos, la aplicación del primer principio quedaría:

$$\Delta U = Q - W \quad \Rightarrow \quad U_2 - U_1 = Q - p(V_2 - V_1)$$

Por tanto, el calor transferido en este tipo de procesos es:

$$Q = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1)$$

Expresión que podemos reorganizar agrupando las funciones de cada estado:

$$Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

En esta expresión, se observa que el calor transferido es igual a la variación de una nueva magnitud ($U + pV$) entre el estado final y el inicial. Al término entre paréntesis, propio de cada estado, se le denomina **entalpía** (H), y es una **función de estado**. Así pues, cabe concluir que:

En los procesos en los que la presión se mantiene constante, **el calor transferido solo depende de cuáles sean los estados inicial y final, y es igual a la variación de entalpía** que experimenta el sistema:

$$Q = \Delta H$$

5.4. El primer principio en los procesos a temperatura constante (procesos isotérmicos)

Realizar transformaciones a temperatura constante —**proceso isotérmico**— no es fácil ni habitual, pero puede conseguirse si se pone en contacto un sistema con un *depósito calorífico*, que es un entorno de gran masa cuya temperatura apenas cambia aunque se transfieran cantidades importantes de calor. Al no modificarse la temperatura, $\Delta U = 0$, por lo que $Q = W$. Es decir:

Si un sistema gaseoso es sometido a una transformación a temperatura constante, todo el calor que se transfiere al sistema se emplea en un trabajo de expansión (figura 13.20):

$$Q = W$$

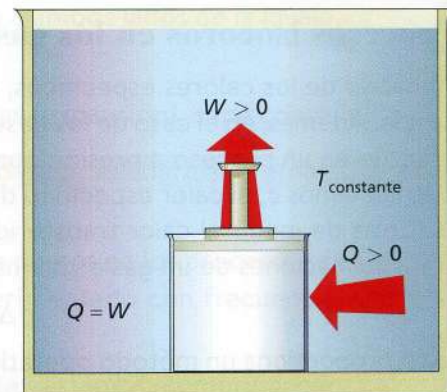


Figura 13.20. Un gas en un recipiente sumergido en un depósito calorífico a temperatura constante realizará un trabajo de expansión igual al calor absorbido.

Un buen ejemplo de depósito calorífico lo proporciona el mar. La temperatura del mar se mantiene prácticamente constante día y noche, a diferencia de la temperatura en tierra.

Durante la noche, el aire que se encuentra sobre el mar (más caliente que la tierra) se expande, haciéndose menos denso, con lo que se eleva. El aire más frío, procedente de la tierra, ocupa su lugar. Durante el día tiene lugar el proceso contrario. Estas **corrientes de convección** dan lugar a las brisas (figura 13.21).



Figura 13.21. El comportamiento del mar como depósito calorífico, manteniendo su temperatura constante durante el día y la noche, determina el fenómeno de la circulación de las brisas marinas.

5.5. Calores específicos molares de los gases ideales

El calor específico, en el caso de los gases ideales, puede tener dos valores distintos dependiendo de si el proceso al que se somete el gas es a presión o a volumen constante. Supongamos que tenemos 1 mol de un gas ideal y le transferimos cierta cantidad de calor, Q , en un **proceso a presión constante**. Por el primer principio:

$$\Delta U = Q - W \quad \Rightarrow \quad Q = \Delta U + W$$

Esto significa que el calor transferido al gas a presión constante es empleado por este en aumentar su energía interna y en realizar un trabajo (positivo) de expansión. Ahora bien, el calor transferido a presión constante es $Q = n c_p \Delta T$, donde n es el número de moles y c_p el **calor específico molar a presión constante**.

Por otra parte, sabemos que ΔU equivale al calor que sería transferido en un proceso a volumen constante: $\Delta U = n c_v \Delta T$, donde c_v es el **calor específico molar a volumen constante**.

Como, además, se produce una expansión, $W = p \Delta V$. Al tratarse de gases ideales, se puede aplicar su ecuación de estado, $p \Delta V = n R \Delta T$. Teniendo en cuenta estas igualdades, a partir de la formulación del primer principio aplicado a este proceso en un gas ideal, se cumple:

$$Q = \Delta U + W \quad \Rightarrow \quad n c_p \Delta T = n c_v \Delta T + n R \Delta T$$

Expresión que permite obtener la relación que cumplen los calores específicos molares a presión y volumen constante en un gas ideal.

$$c_p - c_v = R$$

Donde R es la constante de Boltzmann que, en unidades SI, vale $8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, lo que equivale, aproximadamente, a $2 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$.

Ejercicio resuelto

I Se aumenta la temperatura de 3 kg de oxígeno desde 20°C hasta 80°C manteniendo constante la presión. Calcula:

a) El calor transferido en el proceso (calor específico del oxígeno a presión constante, $c_p = 0,217 \text{ cal/g}\cdot^\circ\text{C}$).

$$Q = m c_p \Delta T = 3000 \text{ g} \cdot 0,217 \text{ cal/g}\cdot^\circ\text{C} \cdot 60^\circ\text{C} = 39060 \text{ cal} = 163427 \text{ J}$$

b) La variación de energía interna (calor específico del oxígeno a volumen constante, $c_v = 0,155 \text{ cal/g}\cdot^\circ\text{C}$).

Equivale al calor que se transfiere a volumen constante:

$$\Delta U = m c_v \Delta T = 3000 \text{ g} \cdot 0,155 \text{ cal/g}\cdot^\circ\text{C} \cdot 60^\circ\text{C} = 27900 \text{ cal} = 116733,6 \text{ J}$$

c) El trabajo realizado por el gas.

$$W = Q - \Delta U = 163427 \text{ J} - 116733,6 \text{ J} = 46693,4 \text{ J}$$

Actividades

17 Calcula la variación de energía interna del sistema en los siguientes casos:

a) Se suministran 5000 cal al sistema, y este realiza un trabajo de 32340 J.

b) Se disminuye la temperatura de 1,5 kg de agua líquida desde 20°C hasta 4°C .

c) El sistema absorbe 3000 cal, pero su temperatura se mantiene constante.

S: a) -11420 J ; b) -100416 J ; c) 0 J

18 La temperatura de una muestra de 600 g de helio se aumenta en 80 grados, manteniendo constante la presión. Determina, en julios y calorías:

a) La variación de energía interna en el proceso.

b) El calor transferido en el proceso.

c) El trabajo, en julios, realizado por el gas.

Dato: $c_v(\text{He}) = 12,5 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

S: a) $150000 \text{ J} = 36000 \text{ cal}$;

b) $249720 \text{ J} = 59933 \text{ cal}$; c) 99720 J

c_p y c_v

En el caso de los sólidos y los líquidos, la diferencia entre c_p y c_v es prácticamente inexistente, dada la pequeña compresibilidad y dilatación que experimentan las sustancias en estos estados. Por tanto, para sólidos y líquidos se emplea un único valor de calor específico.

La constante de Boltzmann

En la UNIDAD 2 la constante de Boltzmann aparecía formando parte de la ecuación de estado del gas ideal, siendo su valor:

$$R = 0,082 \text{ atm L/mol K}$$

Puesto que $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$ y $1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, se obtiene el valor de R en unidades SI que se menciona en este apartado.

Cuando se aborde el concepto de entropía en el marco de la segunda ley de la termodinámica, se hará uso de la «constante de Boltzmann a escala atómica», k_B , en lugar de la constante molar. La relación entre ambas es:

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

6

Restricciones al primer principio: el segundo principio de la termodinámica



Figura 13.22. El primer principio no impide que el edificio vuelva a resurgir de sus ruinas. El segundo, sí.

Observa los siguientes procesos y piensa si podrían tener lugar a la inversa:

- Una piedra cae al fondo del agua. Toda su energía mecánica se ha convertido en calor transferido al agua. ¿Podría, una vez en el fondo, absorber calor del agua para transformarlo en trabajo y salir a la superficie?
- Un péndulo deja finalmente de oscilar: su trabajo o energía mecánica se ha transferido al aire en forma de calor. ¿Puede el péndulo, una vez en reposo, absorber calor del aire para transformarlo en trabajo y comenzar a oscilar de nuevo?
- ¿Puede transferirse de forma espontánea el calor desde un cuerpo frío a otro más caliente?

El primer principio dice que es posible aumentar la energía interna de un sistema transfiriéndole calor o realizando un trabajo sobre él. Así, el primer principio no establece diferencia real alguna entre trabajo y calor como formas de transferir energía; dicho de otro modo, a la luz del primer principio, trabajo y calor son intercambiables sin ninguna limitación. Ahora bien, ¿es esto realmente cierto? ¿Puede un trabajo convertirse íntegramente en calor? Y a la inversa, ¿puede el calor convertirse íntegramente en trabajo?

A la luz de los ejemplos anteriores, habrás reparado en una diferencia que no se deriva del primer principio:

Todo el trabajo mecánico puede convertirse en calor, pero no todo el calor puede convertirse en trabajo mecánico.

Es evidente, pues, que la naturaleza establece una clara dirección en los procesos, que no está contemplada en el primer principio, de modo que solo ciertas transformaciones de energía son factibles de manera espontánea. Es necesario, por tanto, un **segundo principio de la termodinámica** que explique cuál es el mecanismo que permite distinguir la espontaneidad de un proceso.

6.1. El ejemplo de las máquinas térmicas

El hecho citado de la imposibilidad de convertir todo el calor en trabajo tiene una importancia fundamental en el caso de las llamadas *máquinas térmicas*.

Una **máquina térmica** es un dispositivo que convierte energía térmica en otras formas útiles de energía, como la mecánica o la eléctrica.

Su principio de funcionamiento se basa en que una «sustancia de trabajo» (agua en una máquina de vapor o una mezcla de combustible y aire en un motor de combustión interna) realiza un **proceso cíclico** de manera continuada.

Por tanto:

$$\Delta U = 0$$

En el caso de la máquina de vapor, el agua (sustancia de trabajo) realiza el siguiente ciclo:

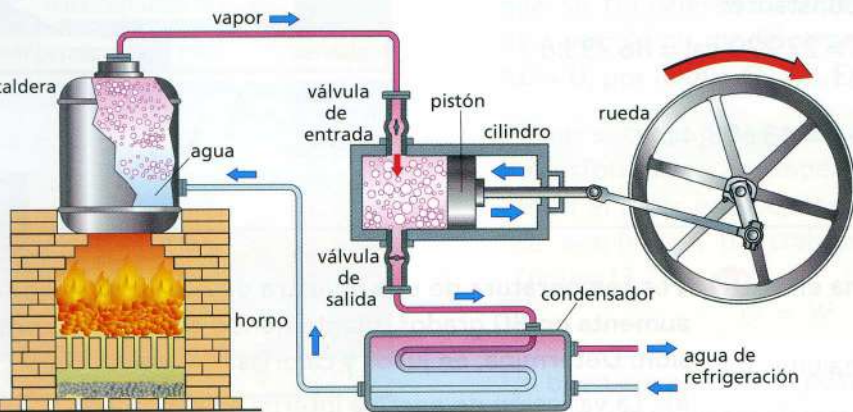


Figura 13.23. Esquema de una máquina de vapor.



Proceso cíclico de una máquina térmica

De un modo general, puede esquematizarse el proceso cíclico para cualquier máquina térmica de la siguiente manera:

- Un depósito caliente (caldera), a temperatura T_c , transfiere una cantidad de calor Q_c a la máquina.
- Parte de ese calor es empleado por la máquina para realizar un trabajo, W (movimiento de un pistón, por ejemplo).
- El resto, Q_f , se transfiere a un depósito frío (por ejemplo, un circuito de refrigeración) a una temperatura T_f (siempre inferior a T_c).

Dado que el proceso es cíclico ($\Delta U = 0$), en condiciones óptimas, **el trabajo W realizado por la máquina es igual al calor neto que se transfiere**. Es decir:

$$W = Q_c - Q_f$$

Expresión que permite definir la «**eficiencia o rendimiento de una máquina térmica**» de la siguiente manera:

La **eficiencia térmica** (o **rendimiento**) de una máquina, e , es la relación entre el trabajo que realiza la máquina y el calor que se transfiere al principio de cada ciclo (es decir, la relación entre lo que se obtiene y lo que se ha aportado). Por tanto:

$$e = \frac{W}{Q_c} = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} \quad \text{13.5}$$

Es evidente que una máquina térmica perfecta ($e = 1$ o rendimiento del 100 %) sería aquella que invirtiera todo el calor absorbido en trabajo y, por tanto, $Q_f = 0$. Sin embargo, esta posibilidad queda desechada, como veremos, por la segunda ley de la termodinámica. Los mejores motores diésel actuales pueden alcanzar un rendimiento del 50 %, mientras que los de gasolina tienen eficiencias de alrededor del 30 %. El problema, como se explica en el siguiente apartado, no es de «impotencia técnica» sino de «imposibilidad física».

6.2. El segundo principio de la termodinámica

En 1824, **Sadi Carnot** concluía su obra *Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego* diciendo: «En la práctica, no se debe esperar poder aprovechar toda la potencia motriz de los combustibles». Según esto, el rendimiento de una máquina nunca podría llegar al 100 %. En 1852, **William Thomson** (lord Kelvin) recogía las conclusiones de Carnot en el denominado **enunciado de Kelvin del segundo principio** de la termodinámica:

No es posible ningún proceso que, absorbiendo una cantidad de calor, realice una cantidad igual de trabajo.

Al poco tiempo, **Clausius** añadió otro posible enunciado de la segunda ley basado en el estudio de las máquinas refrigerantes:

No es posible proceso alguno cuyo único resultado sea transferir calor desde un cuerpo frío a otro más caliente.

Actividades

19 Un pistón cilíndrico de 25 cm^2 de base dispone de un émbolo que se desplaza 50 cm en cada ciclo expansivo, operando a una presión constante de $1,2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Si la eficiencia de la máquina térmica de la que forma parte es del 45 %, determina:

a) El trabajo realizado en cada ciclo expansivo.

b) La cantidad de calor que absorbe en cada ciclo.

S: a) 0,15 J; b) 0,33 J

20 Una máquina térmica realiza 120 J de trabajo con una eficiencia del 35 %. ¿Cuánto calor se absorbe en cada ciclo de la operación? ¿Cuánto calor se expelle?

S: 342,86 J; 222,86 J

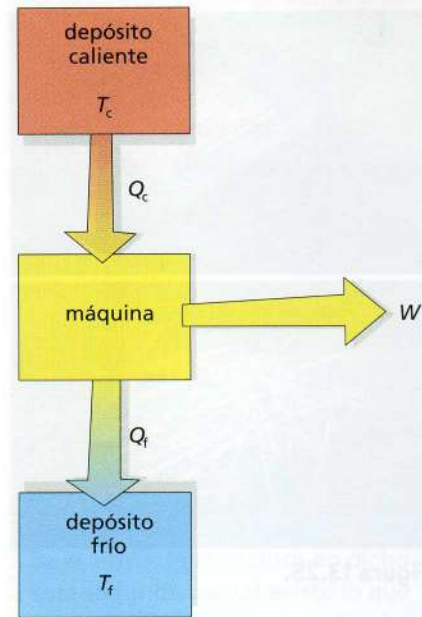


Figura 13.24. Esquema de una máquina térmica.

Refrigeradores y acondicionadores de aire

Los refrigeradores son máquinas térmicas que funcionan por ciclo inverso; es decir, se absorbe calor Q_f de un depósito frío y, a costa de realizar un W sobre el sistema, se transfiere calor Q_c a un depósito más caliente. El refrigerador ideal sería aquel en el que el proceso se llevara a cabo sin realizar trabajo ($W = 0$), lo que en la práctica significaría que el calor fluye espontáneamente del cuerpo más frío al más caliente, aspecto impedido por la segunda ley y que, de forma gráfica, algunos constatan en la factura eléctrica del aire acondicionado.

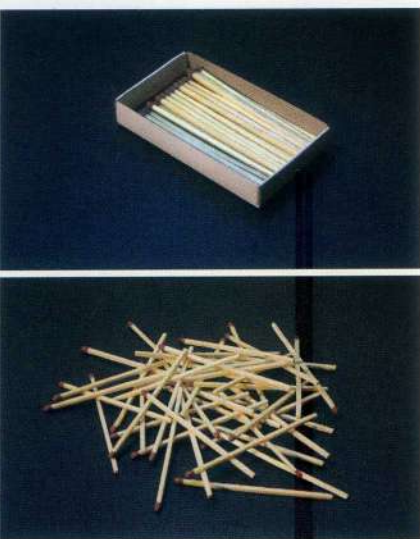


Figura 13.25.

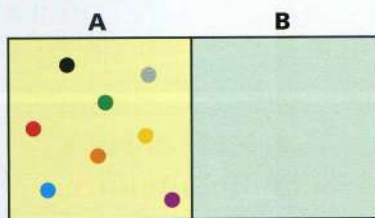


Figura 13.26. En el estado inicial, ocho moléculas ocupan el volumen A, mientras que el volumen B está vacío.

6.3. Entropía y segunda ley de la termodinámica

Los dos enunciados anteriores son en realidad enunciados de «impotencia», que no explican por qué eso es así y no de otra manera. Fue **Ludwig Boltzmann** quien, en 1878, dio la clave para entender en qué dirección avanzaban espontáneamente los procesos naturales. Dicha clave se relaciona con la distribución molecular interna del sistema. Ilustremos algunos ejemplos:

- Si coges un puñado de cerillas y las dejas caer (figura 13.25), lo más probable es que caigan en completo desorden, y lo menos probable, que caigan alineadas.
- Cuando una sal se disuelve en agua, sus iones se esparcen al azar por toda la disolución de un modo espontáneo y no en una sola dirección.
- Cuando se deja que un gas se expanda libremente, sus moléculas o átomos se esparcen al azar en todas direcciones, de modo que la presión es la misma en cualquier región del gas. La distribución menos probable es aquella en la que todas las moléculas se mueven en la misma dirección.

Por tanto, la dirección espontánea de un proceso y el aumento del desorden parecen ser sucesos parejos. Cabe afirmar, pues, que:

Los procesos naturales espontáneos evolucionan hacia un mayor desorden molecular interno.

Boltzmann asoció la probabilidad de los distintos estados a una magnitud denominada **entropía, S**, de forma que a los estados más probables les corresponde una mayor entropía.

Aclaremos esto mediante el siguiente ejemplo:

Supongamos que tenemos dos volúmenes idénticos de un gas, A y B, separados por una pared. En el estado inicial, ocho moléculas de gas se encuentran en el volumen A y ninguna en B (figura 13.26). Por tanto, solo hay un estado posible correspondiente a esta situación. Si ahora retiramos la pared, permitiendo que las moléculas se desplacen libremente, podemos encontrarnos con las siguientes posibles distribuciones de las ocho moléculas en los dos volúmenes:

A	B	A	B	A	B	A	B
El número de estados posibles en que una de las ocho moléculas se encuentra en B y el resto en A es el resultado de las combinaciones de 8 elementos tomados de 1 en 1, es decir: n.º de estados posibles = 8		El número de estados posibles en que dos de las ocho moléculas se encuentran en B y el resto en A es el resultado de las combinaciones de 8 elementos tomados de 2 en 2, es decir: n.º de estados posibles = 28		El número de estados posibles en que tres de las ocho moléculas se encuentran en B y el resto en A es el resultado de las combinaciones de 8 elementos tomados de 3 en 3, es decir: n.º de estados posibles = 56		El número de estados posibles en que cuatro de las ocho moléculas se encuentran en B y el resto en A es el resultado de las combinaciones de 8 elementos tomados de 4 en 4, es decir: n.º de estados posibles = 70	

Puede apreciarse en el ejemplo que, si consideramos las demás posibilidades (cinco moléculas en B y tres en A, etc.), nos iremos encontrando con situaciones idénticas a las ya descritas.

Queda claro en este ejemplo que la configuración más probable es aquella correspondiente a una distribución idéntica de las moléculas entre los dos volúmenes, resultado que está de acuerdo con la evidencia experimental de que la presión es la misma en todas las regiones de un gas dentro de un recipiente.

Boltzmann relacionó la entropía S con el número de estados posibles de un sistema determinado de partículas, Ω , según la expresión:

$$S = k_B \ln \Omega \quad \text{13.6}$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann, denominada así posteriormente en su honor, cuyo valor es $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K. Dado que el número de estados es adimensional, **la unidad SI de entropía es J/K.**

Haciendo uso de esta magnitud, podemos enunciar la segunda ley del siguiente modo:

Los procesos naturales evolucionan espontáneamente hacia un aumento de entropía.

Así, puede establecerse que, en un sistema aislado, la entropía del sistema solo puede mantenerse constante o aumentar. Es decir:

$$\Delta S_{\text{sistema aislado}} \geq 0$$

El ejemplo de las moléculas sirve también para ilustrar por qué dos cuerpos a distinta temperatura, cuando se ponen en contacto, alcanzan el equilibrio térmico. Podríamos considerar que, en lugar de las moléculas, el cuerpo A tiene una mayor energía térmica que B en el estado inicial; al ponerlos en contacto, la distribución más probable es aquella en la que la energía térmica está finalmente distribuida por igual entre los dos cuerpos, situación que corresponde al equilibrio térmico que mencionamos al principio de la unidad.

Tercer principio de la termodinámica

El tercer principio de la termodinámica determina el valor mínimo de entropía estableciendo que:

A medida que la temperatura tiende al cero absoluto, la entropía tiende a un valor mínimo S_0 .


Entropía y degradación de la energía

La energía térmica es una forma más de energía, pero con la peculiaridad que hemos discutido: no es reconvertible íntegramente en otras formas de energía «útiles». Por esa razón suele decirse que es una **energía degradada**.

Cuando se queman carbón o petróleo y sus derivados, se obtiene el trabajo necesario para mantener las actividades humanas, pero la quema de esos combustibles genera más calor que trabajo. A medida que nuestra civilización quema a ritmo creciente sus recursos, se degrada también la calidad de la energía y reduce su capacidad para producir trabajo. No estamos, pues, ante ninguna crisis energética, sino ante una **crisis entrópica irreversible** y de final seguro.

Es necesario que nuestra sociedad evolucione con una menor producción de entropía. Debemos potenciar una conciencia contraria al derroche energético, a la ingente producción de residuos no reciclables, consecuencia del hábito de «usar y tirar». Cuando tiras plásticos, envoltorios, pilas, o derrochas luz, combustible, etc., estás acelerando el aumento de entropía. Y contra el segundo principio de la termodinámica no hay antídoto. Tengamos presente el aforismo de los indios quechua: «La tierra no es una herencia de nuestros padres, sino un préstamo de nuestros hijos».

Actividades

21  Considera un ejemplo similar al expuesto en este apartado en el que en el volumen A hay 12 partículas y 0 en el volumen B. Haciendo uso de la «calculadora combinatoria» que puedes encontrar en la página web referenciada, calcula los números de estados posibles

cuando en B hay 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 y 11 moléculas. Representa los resultados estadísticos obtenidos en un diagrama de barras y saca tus conclusiones.

<https://inicia.oupe.es/21fq1b001>

En el presente texto hemos optado por representar el número de estados posibles mediante la letra Ω , en lugar de W , como aparece en la lápida de Boltzmann, para evitar posibles confusiones con la magnitud «trabajo».

Tercera ley y mecánica cuántica

A medida que nos aproximamos al cero absoluto, todo sistema tiende a su estado fundamental de energía. Pero incluso en dicho estado fundamental existe lo que se denomina «degeneración del estado», asociada, por ejemplo, a la existencia de diversos estados de orientaciones diferentes del «spin nuclear». De ahí que se considere que el valor S_0 no sea cero, excepto en los denominados sólidos cristalinos perfectos.

De ese modo, la forma más correcta de expresar la segunda ley en términos de la entropía, sería:

$$S - S_0 = k_B \ln \Omega$$



Figura 13.27. Cada bosque que se quema acelera el aumento de entropía y con ello... el fin de la especie humana.

Estrategias de resolución de problemas

Naturaleza y medida del calor: equivalente mecánico

- 1 Al calentar 200 g de cierta sustancia, su temperatura asciende de 25 °C a 40 °C. Si el proceso ha requerido 26 500 J, ¿cuál es el calor específico de dicha sustancia?

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN

Hay que tener en cuenta que el calor específico mide la relación entre el calor transferido y el aumento de temperatura que se produce:

$$Q = mc \Delta T \Rightarrow c = \frac{Q}{m \Delta T}$$

Debemos considerar en qué unidades expresar el calor específico. Es común hacerlo en cal/g °C. En este caso, tendremos que transformar en calorías el calor transferido:

$$Q = 26\,500 \text{ J} \cdot 0,24 \text{ cal/J} = 6\,360 \text{ cal}$$

Por lo que:

$$c = \frac{6\,360 \text{ cal}}{200 \text{ g} \cdot (40 - 25) \text{ °C}} = 2,12 \text{ cal/g °C}$$

Comentario. Cuando no se especifica en qué unidades se ha de expresar el resultado, es posible hacerlo en las unidades que se desee, siempre y cuando se reflejen claramente en el resultado.

- 2 ¿A qué velocidad debemos lanzar contra un muro una bola de plomo de 5 g cuya temperatura en el momento del impacto es de 25 °C, si deseamos que se funda completamente por efecto del impacto?

Datos: $c(\text{Pb}) = 0,03 \text{ cal/g °C}$; $T_{\text{fus}}(\text{Pb}) = 326 \text{ °C}$;
 $L_{\text{fus}}(\text{Pb}) = 5,8 \text{ cal/g}$

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN

Suponemos que toda la energía cinética de la bola se transforma en calor, que se invierte en un doble proceso: primero, en aumentar la temperatura del plomo de 25 °C a 326 °C, y luego, en fundir completamente los 5 g de plomo. El calor total necesario será:

$$Q_{\text{total}} = mc \Delta T + m L_{\text{fus}} = 5 \text{ g} \cdot 0,03 \text{ cal/g °C} \cdot 301 \text{ °C} + 5 \text{ g} \cdot 5,8 \text{ cal/g} = 74,15 \text{ cal} = 310,24 \text{ J}$$

Como ese calor proviene de la energía cinética:

$$\frac{1}{2} mv^2 = 310,24 \text{ J} \Rightarrow v = 352,27 \text{ m/s}$$

Comentario. En este problema se ha considerado que todo el calor —generado por la pérdida de energía mecánica— ha sido transferido por completo a la bola. Eso supone que no se ha transferido calor ni al muro ni al ambiente, lo cual, lógicamente, es mucho suponer. En consecuencia, la velocidad debería ser mayor que el valor calculado.

- 3 Un bloque de hierro de 500 g se deja caer desde 20 m de altura. Si el 60 % de la energía mecánica perdida se transfiere al hierro en forma de calor, ¿en cuánto aumenta la temperatura del bloque?

Dato: $c(\text{Fe}) = 0,113 \text{ cal/g °C}$

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN

El 60 % de la energía potencial inicial del bloque ($0,6 E_p$) se transfiere al hierro en forma de calor con el consiguiente aumento de temperatura. Es decir, $0,6 E_p = Q$. Por tanto:

$$0,6 m g h = mc \Delta T \Rightarrow \Delta T = \frac{0,6 g h}{c}$$

Es preciso tener especial cuidado con las unidades, pues si g se expresa en m/s^2 , y h , en m, el calor específico debe expresarse en J/kg °C . Por tanto:

$$c = 0,113 \cdot 4,184 \cdot 10^3 \text{ J/kg °C} = 472,8 \text{ J/kg °C}$$

$$\Delta T = \frac{0,6 g h}{c} = \frac{0,6 \cdot 9,8 \text{ m/s}^2 \cdot 20 \text{ m}}{472,8 \text{ J/kg °C}} = 0,25 \text{ °C}$$

Medida del trabajo

- 4 Tenemos 2,3 mol de cierto gas ideal que se encuentran a una presión de 870 mmHg y a una temperatura de 21 °C. Si su temperatura se eleva hasta los 150 °C manteniendo constante la presión, ¿qué trabajo se realiza? Expresa el resultado en julios.

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN

Al aumentar la temperatura del gas, el volumen varía. Como la presión se mantiene constante en el proceso, el trabajo realizado viene dado por:

$$W = p \Delta V = p (V_f - V_0)$$

Los datos ofrecidos permiten calcular el volumen inicial que ocupa el gas ideal. Dado que:

$$p V_0 = n R T_0 \Rightarrow V_0 = \frac{n R T_0}{p}$$

Si consideramos $R = 0,082 \text{ atm L/mol K}$, debemos expresar p en atmósferas y T en kelvin:

$$p = 870 \text{ mmHg} \cdot (1 \text{ atm}/760 \text{ mmHg}) = 1,14 \text{ atm}$$

$$T_0 = 21 + 273 = 294 \text{ K}; T_f = 150 + 273 = 423 \text{ K}$$

$$V_0 = \frac{2,3 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm L/mol K} \cdot 294 \text{ K}}{1,14 \text{ atm}} = 48,63 \text{ L}$$

Como la transformación es a presión constante, podemos aplicar la ley de Charles y Gay-Lussac para obtener el volumen final:

$$\frac{V_0}{T_0} = \frac{V_f}{T_f} \Rightarrow V_f = \frac{V_0 T_f}{T_0} = 69,96 \text{ L}$$

Para obtener W en julios, pasamos las unidades al SI:
 $W = p (V_f - V_0) = 115\,962 \text{ Pa} \cdot 21,33 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 2\,473,5 \text{ J}$

Criterios de signos para el calor y el trabajo mecánico

5 Razona qué signos tienen el calor y el trabajo en los siguientes procesos termodinámicos:

- Una esfera metálica rígida a 100 °C se introduce en agua a 0 °C (la esfera es el sistema).
- Una cinta de caucho es estirada bruscamente.
- El gas de una botella a presión se emplea para inflar un balón de paredes aislantes.

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN

a) En este caso, la esfera transfiere calor al agua. Sin embargo, al ser rígida, no se realiza ningún trabajo de expansión ni contracción. Así pues:

$$Q < 0 ; W = 0$$

b) Al ser un proceso brusco o instantáneo, podemos considerarlo adiabático, por lo que no hay transferencia de calor. Sin embargo, al estirar la cinta, realizamos un trabajo contra el sistema. Por tanto:

$$Q = 0 ; W < 0$$

c) En la expansión del gas, prácticamente instantánea, no hay transferencia de calor. Sin embargo, el gas realiza un trabajo de expansión, por lo que:

$$Q = 0 ; W > 0$$

El primer principio en distintos procesos

6 Un recipiente contiene 10 L de gas ideal a 25 °C. En la parte superior del recipiente hay un pistón móvil libre de rozamiento. La presión exterior durante la experiencia se mantiene a un valor constante de 740 mmHg. Si se eleva la temperatura hasta 200 °C, determina:

- El trabajo realizado en el proceso.
- La variación de energía interna.
- El calor transferido.

Datos: $c_v = (5/2)R$; $R = 8,31 \text{ J/mol K}$

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN

a) Al ser un proceso a presión constante, el trabajo será: $W = p(V_f - V_0)$. Para calcular el volumen final, aplicamos la ley de Charles y Gay-Lussac:

$$V_f = \frac{V_0 T_f}{T_0} = \frac{10 \text{ L} \cdot 473 \text{ K}}{298 \text{ K}} = 15,87 \text{ L}$$

Por lo que, expresando la presión en pascuales y el volumen en m^3 , tendremos:

$$W = p(V_f - V_0) = 98\,634,2 \text{ Pa} \cdot (15,87 - 10) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$W = 579 \text{ J}$$

b) Como sabemos, la variación de energía interna coincide con el calor transferido en un proceso a volumen constante: $\Delta U = n c_v \Delta T$. Podemos determinar la cantidad del gas, en mol, a partir de la ecuación de los gases ideales:

$$n = \frac{pV_0}{RT_0} = 0,39 \text{ mol}$$

Por tanto:

$$\Delta U = 0,39 \text{ mol} \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,31 \text{ J/mol K} \cdot 175 \text{ K} = 1\,417,9 \text{ J}$$

c) Aplicando el primer principio, podemos calcular el calor transferido: $Q = \Delta U + W = 1\,996,9 \text{ J}$

7 El calor específico del oxígeno a volumen constante, c_v , es 0,155 cal/g °C. ¿Cuánto vale su calor específico a presión constante? Dato: $R = 2 \text{ cal/mol K}$

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN

No debemos olvidar que la relación obtenida entre c_p y c_v es válida únicamente para capacidades caloríficas molares y no para calores específicos. Ahora bien, dado que la capacidad calorífica molar y el calor específico se relacionan según: $c_{v \text{ molar}} = c_v M$, donde M es la masa molar de la sustancia, cabe deducir que la capacidad calorífica molar del oxígeno es:

$$c_v = 0,155 \text{ cal/g °C} \cdot 32 \text{ g/mol} = 4,96 \text{ cal/mol °C}$$

Ahora sí estamos en disposición de calcular la capacidad calorífica molar a presión constante:

$$c_p - c_v = R \Rightarrow c_p = 4,96 + 2 = 6,96 \text{ cal/mol °C}$$

El calor específico del oxígeno a presión constante será:

$$c_p = \frac{c_{p \text{ molar}}}{M} = \frac{6,96 \text{ cal/mol °C}}{32 \text{ g/mol}} = 0,217 \text{ cal/g °C}$$

Máquinas térmicas

8 Cierta motor es capaz de elevar 5 000 kg de agua hasta 20 m de altura. Para ello, debe quemar 3 kg de combustible cuyo poder calorífico es de 300 kcal/kg. ¿Cuál es el rendimiento del motor?

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN

Al quemar los 3 kg de combustible, se libera una cantidad de calor, Q , igual a:

$$Q = 300 \text{ kcal/kg} \cdot 3 \text{ kg} = 900 \text{ kcal} = 3\,765,6 \text{ kJ}$$

El rendimiento del motor viene dado por la relación entre el trabajo realizado y el calor que le ha sido suministrado. Es decir, $r = W/Q$. En este caso:

$$W = mgh = 980\,000 \text{ J} = 980 \text{ kJ}$$

Por tanto, el rendimiento es:

$$r = \frac{980 \text{ kJ}}{3\,765,6 \text{ kJ}} = 0,26; \text{ expresado en porcentaje: } 26 \%$$

Actividades de consolidación y síntesis

Naturaleza y medida del calor

1. ¿Es el calor una forma de energía como lo es la energía potencial o cinética?
2. ¿Qué altura deberían descender dos pesas de 30 kg cada una en el dispositivo de Joule, si la cubeta contiene 0,75 L de agua y se desea elevar su temperatura en 1 °C?
S: 5,3 m
3. Al calentar 800 g de cierta sustancia, la temperatura se eleva de 15 °C a 35 °C. Si el proceso ha requerido 11 200 cal, ¿cuál es el calor específico de dicha sustancia? ¿Y la capacidad calorífica de esos 800 g?
S: 0,7 cal/g °C; 560 cal/°C
4. Un bloque de Cu de 5 kg se mueve con una velocidad inicial de 5 m/s sobre una superficie horizontal rugosa. A consecuencia de la fricción acaba parándose. Si el 85 % de su $E_{\text{cinética inicial}}$ es transferido al bloque en forma de calor, ¿cuánto aumentará su temperatura? ¿Qué pasa con la energía restante?
S: 0,027 °C
5. ¿A qué velocidad deberíamos lanzar contra un muro de hormigón un trozo de plomo de 3 g que está a una temperatura de 60 °C en el momento del choque, si deseamos que se funda completamente por efecto del impacto? Datos: $c(\text{Pb}) = 0,03 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$; $T_{\text{fusión}}(\text{Pb}) = 326 \text{ } ^\circ\text{C}$; $L_{\text{fus}}(\text{Pb}) = 5,8 \text{ cal/g}$
S: 339,5 m/s
6. Un calentador eléctrico de 2,5 kW calienta el agua de un depósito de 100 L de los 10 °C a los 50 °C. ¿Qué tiempo necesita para ello si el rendimiento de la transformación de energía eléctrica en térmica es del 95 %?
S: 7 047 s
7. Un objeto de 1 kg de masa cae desde 1000 m de altura, partiendo del reposo, sobre un recipiente que contiene 10 L de un líquido cuyo calor específico es 0,24 kcal/kg °C a una temperatura de 15 °C y que se encuentra al nivel del suelo. Si toda la energía cinética del objeto se invierte en calentar el líquido, determina la temperatura final de este. Datos: $g = 9,8 \text{ m/s}^2$; $\rho_{\text{liquido}} = 0,98 \text{ g/cm}^3$
S: 16 °C

Medida del trabajo: diagramas p-V

8. Cuando un sistema pasa de un estado inicial a otro final, ¿depende el trabajo realizado solo de cuáles son dichos estados? Pon ejemplos que ilustren tu respuesta.
9. Un mol de gas ideal es sometido a un proceso reversible en tres etapas: 1. Compresión isotérmica. 2. Calentamiento a presión constante. 3. Enfriamiento a volumen constante hasta el estado inicial. Representa el proceso en un diagrama p-V y razona tu respuesta.

10. Un mol de gas perfecto se somete a las transformaciones: a) expansión isotérmica; b) calentamiento isobárico; c) compresión isotérmica hasta el volumen final de la etapa a); d) enfriamiento isobárico hasta el estado inicial. Representa, razonándolo, el proceso global en un diagrama p-V.
11. Un gas ideal ocupa un volumen de 32 L a una temperatura de 310 K y una presión de 1,8 atm. ¿Qué trabajo se realiza si se aumenta la temperatura hasta 390 K, manteniendo constante la presión?
S: 1506,13 J
12. Tenemos 0,75 mol de gas ideal que se encuentran a una presión de 960 mmHg y a una temperatura de 20 °C y. ¿Qué trabajo se realiza al aumentar la temperatura hasta 50 °C, manteniendo constante la presión?
S: 186,8 J

Aplicaciones del primer principio

13. ¿Por qué el aire que escapa por el pinchazo de una colchoneta parece más frío que el ambiental?
14. ¿Puede existir un proceso desde un estado inicial hasta otro final distinto, no cíclico, que sea a la vez adiabático e isócoro? ¿Y si fuese cíclico? Razona tu respuesta.
15. ¿Qué tipo de proceso tiene lugar en una olla a presión? ¿Qué fundamento puede tener la válvula de la olla?
16. ¿De qué modo podemos aumentar la temperatura de un gas ideal encerrado en un recipiente con un émbolo móvil?
17. A la luz del primer principio, indica lo que sucede cuando damos cuerda a una caja musical. Razona lo que ocurre cuando la caja suena hasta que se para. ¿Qué tipo de proceso es?
18. ¿Por qué motivo presentan los climas costeros menos variación de temperatura entre el día y la noche?
19. Cuando un gas se dilata adiabáticamente, ¿realiza trabajo? Si es así, ¿de qué energía dispone para ello? ¿Qué ocurre en consecuencia?
20. En cierto proceso se transfieren a un sistema 750 cal, al tiempo que se realiza sobre él un trabajo de 306 J. ¿Cuál es la variación de energía interna del sistema?
S: 3 444 J
21. En una experiencia similar a la de Joule, una masa de 5 kg desciende una altura de 1,2 m. Si la cubeta es un termo que contiene 0,5 mol de oxígeno gaseoso, ¿cuál es el aumento de temperatura que se produce? ¿Qué tipo de proceso ha tenido lugar?
Dato: c_v del $\text{O}_2 = 5,04 \text{ cal/mol } ^\circ\text{C}$
S: 5,6 °C

22 Al agitar el agua de una cubeta con una rueda de paletas, se realiza un trabajo de 16 kJ. Si se extraen a la vez 7 000 cal del sistema, ¿cuál es la variación de energía interna que experimenta el agua? **S:** -13 288 J

23 Un cilindro contiene 1 mol de oxígeno a una temperatura de 27 °C y a una presión de 1 atm. Se calienta el gas a presión constante hasta que su temperatura es de 127 °C:

- Dibuja el proceso en un diagrama p - V .
- ¿Qué trabajo realiza el gas en este proceso?
- ¿Cuál es la variación de energía interna del gas?
- ¿Qué calor se le ha transferido?

Dato: c_v del $O_2 = 5,04$ cal/mol °C

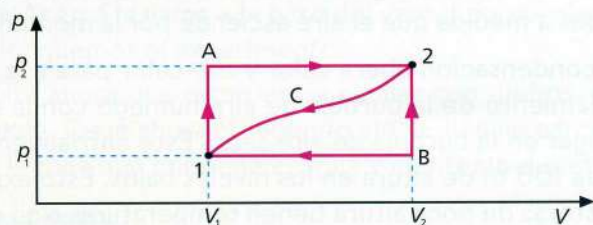
S: b) 830,66 J; c) 2 108,7 J; d) 2 939,4 J

24 Un cilindro con un pistón móvil sin rozamiento contiene 10^{-3} m³ de un gas ideal a 0 °C. La presión atmosférica es de 730 mmHg. Si se eleva la temperatura hasta 300 °C, calcula el trabajo realizado en el proceso, el cambio de energía interna y el calor transferido.

Datos: 1 atm = 101 300 Pa; $c_v = (5/2) R$; $R = 8,31$ J/mol K

S: 106,83 J; 268 J; 374,83 J

25 Cuando un sistema pasa del estado 1 al 2 siguiendo la trayectoria A de la figura, le son transferidas 500 cal y realiza un trabajo de 800 J, mientras que, siguiendo la trayectoria B, le son transferidas 360 cal.



- ¿Cuánto vale el trabajo en el recorrido B?
- Si en la transformación inversa de 2 a 1 a través de C se realiza sobre el sistema un trabajo de 400 J, ¿cuánto vale el calor transferido en este proceso?

S: a) 214,24 J; b) -1692 J

26 Un mol de gas ideal, que se halla a una temperatura de 400 K y a una presión de 0,3 atm, se enfría a presión constante hasta que su temperatura es de 250 K. Calcula:

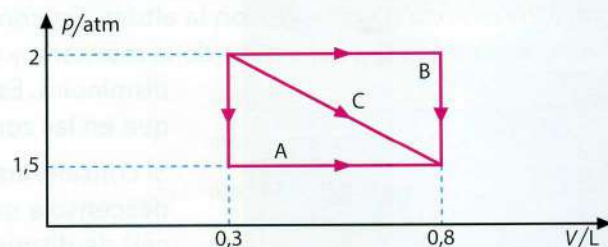
- El volumen final del gas.
- El trabajo realizado.
- La variación de energía interna en el proceso.
- El calor transferido en el proceso.

Dato: $c_v = (5/2)R$; $R = 8,31$ J/mol K

S: a) 0,068 3 m³; b) -1246 J; c) -3116,25 J; d) -1870,25 J

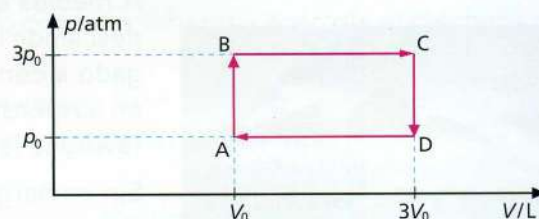
27 Un mol de CO se calienta desde 15 °C a 20 °C, a volumen constante. Si $c_v = 0,18$ cal/g °C, calcula el calor suministrado, el trabajo realizado por el gas y el incremento de energía interna. **S:** 25,2 cal; 0; 25,2 cal

28 Un mol de gas que está inicialmente a 2 atm y ocupa un volumen de 0,3 L tiene una energía interna de 91 J. En su estado final, la presión es de 1,5 atm, el volumen es de 0,8 L y su energía interna es de 182 J. Calcula, para las tres trayectorias (A, B y C) definidas en la figura, el trabajo realizado y el calor transferido en el proceso.



S: $W_A = 75,975$ J; $W_B = 101,3$ J; $W_C = 88,63$ J;
 $Q_A = 166,97$ J; $Q_B = 192,3$ J; $Q_C = 179,63$ J

29 Un gas ideal, que se halla inicialmente a la presión p_0 , a la temperatura T_0 y a un volumen V_0 , es sometido a un proceso cíclico como el que se muestra en la figura.



Calcula:

- El trabajo neto realizado por el gas en cada ciclo.
- El calor transferido al sistema en cada ciclo.
- Obtén un valor numérico para el trabajo realizado por ciclo, para 2 mol de gas inicialmente a 10 °C.

S: a) $W = 4 p_0 V_0$; b) $Q = 4 p_0 V_0$; c) 18 813,8 J

El segundo principio: máquinas térmicas

30 Una máquina térmica absorbe 80 cal y realiza un trabajo de 20 J en cada ciclo. Calcula el rendimiento de la máquina y el calor expelido en cada ciclo.

S: 5,9 %; 75,2 cal

31 Una máquina térmica tiene una potencia de salida de 5 kW y opera con un rendimiento del 30 %. Si la máquina expelle 2 000 cal en cada ciclo, calcula el calor absorbido en cada ciclo y el tiempo que dura cada ciclo.

S: 2 857 cal; 0,72 s

Frío y nubes en las alturas: una aproximación termodinámica a la meteorología

En la atmósfera, los movimientos ascendentes y descendentes de masas de aire ocurren con cierta rapidez, por lo que podemos considerar que no se producen intercambios efectivos de calor con las masas de aire circundantes. Dicho movimiento de masas de aire puede, pues, considerarse un proceso adiabático. Esto significa que no hay intercambio de calor y que, por tanto, el primer principio se traduce en:

$$\Delta U = -W \quad \text{o bien} \quad -\Delta U = W$$

Es decir, la compresión del gas produce un aumento de temperatura (ligada a la energía interna), mientras que **la expansión del gas conlleva una disminución de su temperatura.**

Cuando las masas de aire se topan con pendientes montañosas, son forzadas a ascender. Sin embargo, sabemos que la presión atmosférica disminuye con la altura. En consecuencia, si consideramos la masa de aire como si fuese una «burbuja gaseosa», al ascender por la ladera de la montaña y disminuir la presión, empezará a expandirse, por lo que su temperatura disminuirá. Esa es la razón por la que en las cumbres montañosas suele hacer más frío que en las zonas bajas.

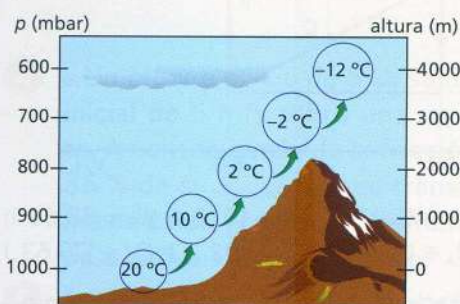


Figura 13.28. Variación de la temperatura con la altura.



Figura 13.29. Formación de nubes en laderas montañosas.

Si consideramos una «burbuja de aire seco» (con muy poco vapor de agua), se cifra su descenso a medida que asciende en aproximadamente 1°C cada 100 hPa (hectopascal) de disminución (recuerda: $1\text{ atm} = 1013\text{ hPa}$), lo que viene a equivaler a una disminución de 1°C cada 100 m de ascenso. Por tanto, cada 1000 m de ascenso vienen a suponer 10°C de disminución de la temperatura.

Pero ¿qué pasa si el aire es húmedo, como suele suceder en zonas costeras? En esas condiciones debemos considerar otro factor adicional para entender lo que ocurre durante el ascenso: la variación de la presión del vapor del agua con la temperatura. A medida que la «burbuja húmeda» asciende, su temperatura disminuye y, con ella, desciende la presión de vapor, lo que significa que el exceso de vapor de agua es obligado a condensarse. Si, además, existen núcleos de condensación (como partículas en suspensión, etc.), se comienzan a formar gotitas sobre esos núcleos. Este hecho favorece la formación de nubes a medida que el aire asciende por la montaña.

Sin embargo, el proceso de condensación libera calor y ese calor pasa a la burbuja. Como consecuencia, el enfriamiento de la burbuja de aire húmedo con la altura es más lento que el que tiene lugar en la burbuja de aire seco. Este enfriamiento es de aproximadamente $0,5^\circ\text{C}$ cada 100 m de altura en los niveles bajos. Esto explica por qué las zonas montañosas costeras de poca altura tienen temperaturas algo más suaves que las interiores.



Desarrollo de competencias



Tras leer el texto, realizad la tarea en grupo. El objetivo de la tarea es entender distintos fenómenos meteorológicos a partir de procesos termodinámicos y conocer cómo afectaría el calentamiento global terrestre.

- 1 A partir de lo explicado en el presente texto acerca de la consideración del ascenso y descenso de masas de aire como procesos cuasi-adiabáticos, buscad información y redactad un informe acerca de por qué se producen importantes fenómenos tormentosos en zonas costeras (particularmente mediterráneas) a comienzos del otoño.
- 2 ¿Cómo crees que afecta el calentamiento global a la mayor o menor virulencia de los fenómenos que se plantean en la actividad anterior?
- 3 En ocasiones es frecuente observar desde montañas elevadas el fenómeno del «mar de nubes», como en la fotografía. Buscad información de por qué se produce este hecho, a partir de lo aprendido en el presente texto.



Pequeñas investigaciones termodinámicas

En esta sección te proponemos un par de pequeñas investigaciones termodinámicas que podrás llevar a cabo tanto en los laboratorios del centro como en tu propia casa. Para ello usarás materiales muy sencillos, que probablemente encuentres en casa o puedas adquirir a muy bajo precio.

Objetivos

- Verificar de un modo simple los conceptos de transmisión del calor, capacidad calorífica y los procesos adiabáticos.

Materiales

- Dos vasos de cartón.
- Dos globos.
- Mechero Bunsen, encendedor o una vela.
- Una cinta de goma o caucho plana de cierto grosor.



Figura 13.30.

Procedimiento

Primera parte

1. Sitúate cerca de un recipiente con agua, coge un vaso de cartón vacío con unas tenazas y acércale el mechero durante un rato. Comprobarás que el vaso se quema en poco tiempo.
2. A continuación, sigue el mismo proceso, pero ahora con un vaso de cartón lleno de agua hasta la mitad o un poco más. Acerca la llama a la base del vaso y comprobarás que el fondo se ennegrece, pero el vaso no se quema, aunque prolonguemos el experimento.
3. Repite ahora una experiencia similar con globos. Infla un globo y exponlo al calor. Comprobarás que rápidamente explota. Coge ahora el segundo globo, llénalo parcialmente con agua y acaba de inflarlo. Acércalo a la fuente de calor por la zona que contiene el agua y mantenlo durante un rato (figura 13.30). *¿Por qué razón ahora no explota?*

Segunda parte

Coge la goma por sus extremos y, sin estirla, pégala a tu frente para percibir su temperatura. A continuación, estírala bruscamente y con rapidez pégala de nuevo a tu frente. *¿Qué ha ocurrido con su temperatura?* Si dispones de termómetro de infrarrojos y actúas con cierta rapidez, podrás comprobar lo que ha sucedido.

Análisis de los resultados

- 1 Graba en vídeo tus experiencias e incorpóralo a una presentación con diapositivas.
- 2 Para la primera parte, elabora un informe de uno o dos folios, que puedes acompañar con fotografías de las experiencias, explicando en términos físicos lo que sucede.

Centra tu investigación en los siguientes aspectos: propiedades térmicas del cartón y del caucho, capacidad calorífica, transmisión del calor y conductividad térmica.

- 3 Para la segunda parte, redacta un resumen de un folio, que puedes acompañar con imágenes, explicando lo que sucede en virtud del tipo de proceso termodinámico que crees que ha tenido lugar. Puedes ampliar tu investigación con otros materiales elásticos o reflexionando sobre otras posibles experiencias que funcionen según el mismo principio y lo constaten.

El calor

- La concepción del calor como una manifestación energética empezó a gestarse a partir de las observaciones de **B. Thompson**, de las experiencias de **H. Davy** y de los estudios de **R. J. Mayer**. **J. P. Joule** fue el primero en establecer una relación cuantitativa entre cantidad de calor transferida y trabajo mecánico realizado, en lo que se conoce como **equivalente mecánico del calor**: $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$
- El calor no es una forma de energía, sino un método para transferir energía sin intervención de fuerzas. Cuando se transfiere en procesos en que la temperatura cambia, puede determinarse por la expresión: $Q = mc \Delta T$ (c = calor específico). Cuando se transfiere en procesos en que hay un cambio de estado y la temperatura no cambia, puede determinarse por la expresión: $Q = mL$ (L = calor latente del proceso)
- Se considera con signo positivo si es absorbido por el sistema y negativo si es expelido por el sistema.

El trabajo

- No es una forma de energía, sino un método para transferir energía mediante la intervención de fuerzas.
- En los procesos en los que la presión se ha mantenido esencialmente constante, puede determinarse por la expresión: $W = p \Delta V$. En general, puede determinarse a partir de los diagramas p - V , como el área encerrada bajo la gráfica, lo que demuestra que su valor depende del tipo de proceso llevado a cabo; por tanto, no es una función de estado.
- Se considera con signo positivo si lo realiza el sistema (conlleva expansión) y negativo si se realiza contra el sistema (conlleva compresión).

Primer principio de la termodinámica

Establece que la energía interna de un sistema puede aumentarse transfiriendo calor al sistema, realizando trabajo sobre él o por ambos procedimientos a la vez.

$$\Delta U = Q - W$$

- En los **sistemas aislados**, tanto Q como W son cero, por lo que: $\Delta U = 0$
- En los **procesos adiabáticos**, $Q = 0$, por lo que: $\Delta U = -W$ o bien $-\Delta U = W$
- En los **procesos isócoros** (a volumen constante), $W = 0$, por lo que: $\Delta U = Q$
- En los **procesos isobáricos** (a presión constante), el calor se convierte en función de estado, llamada **entalpía**: $Q = \Delta H$
- En los **procesos isotérmicos**, $\Delta U = 0$, por lo que: $Q = W$

Las máquinas térmicas

Se define **eficiencia térmica** de una máquina térmica la relación entre el trabajo que es capaz de realizar y el aporte de calor que ha recibido: $e = W/Q$

Segundo principio de la termodinámica

- No es posible ningún proceso en el que el calor se transforme íntegramente en trabajo mecánico.
- No es posible ningún proceso en el que el calor fluya espontáneamente de un cuerpo más frío a otro más caliente.
- Los procesos espontáneos evolucionan siempre hacia un aumento de la **entropía**, asociada al desorden molecular interno.

GLOSARIO

Elabora un glosario de términos científicos asociados a esta unidad: caloría, capacidad calorífica, calor específico, proceso isócoro, proceso isobárico, proceso isoterma, proceso adiabático, máquina térmica, eficiencia de una máquina térmica, entropía. Añade alguno más que consideres necesario.

- 1 Razona la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:
- El calor es la energía interna que tienen los cuerpos en función de su temperatura.
 - La temperatura es la medida del calor contenido en un cuerpo.
 - La cantidad de calor necesaria para elevar un grado la temperatura de 10 kg de agua es la misma que la que necesitaríamos con 1 kg.
- 2 ¿Qué proceso crees que requiere más cantidad de calor, fundir un kilogramo de hielo a 0 °C o aumentar 50 °C la temperatura de 1 kg de agua?
 Datos: $L_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{O}) = 334,4 \text{ kJ/kg}$; $c(\text{H}_2\text{O}) = 4184 \text{ J/kg } ^\circ\text{C}$
- 3 ¿Sabrías citar dos maneras de comprimir un gas? ¿Y dos maneras de expandirlo?
- 4 Razona si las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas:
- Cuando un sistema pasa de un estado inicial A a otro final B, la cantidad de calor transferida en el cambio es siempre la misma, independientemente del proceso seguido.
 - Cuando un sistema pasa de un estado inicial A a otro final B, el trabajo realizado en la transformación es siempre el mismo, independientemente del proceso seguido.
 - Cuando un sistema pasa de un estado inicial A a otro final B, la variación de energía interna es siempre la misma, independientemente del proceso seguido.
- 5 Un mol de gas ideal cuyas condiciones iniciales son $p_0 = 5 \text{ atm}$, $V_0 = 2 \text{ L}$ y $U_0 = 512 \text{ J}$ es sometido al siguiente proceso:
- Expansión a presión constante hasta que su volumen es de 5 L.
 - Enfriamiento a volumen constante hasta una presión final de 3 atm.
- Si la energía interna final U es de 975 J:
- Dibuja el proceso total en un diagrama p - V .
 - Determina el trabajo realizado en el proceso, especificando quién lo realiza (el gas o el entorno).
 - Calcula el calor transferido en el proceso, indicando si el gas lo absorbe o lo desprende.
- 6 Lanzamos una pequeña esfera de plomo de 2 g de masa contra una roca. Si la esfera se encuentra a la temperatura ambiente de 20 °C, ¿a qué velocidad debería ser lanzada para fundirla por completo?
 Datos: $c(\text{Pb}) = 0,03 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$; $T_{\text{fusión}}(\text{Pb}) = 326 \text{ } ^\circ\text{C}$; $L_{\text{fus}}(\text{Pb}) = 5,8 \text{ cal/g}$
- 7 Un cubito de hielo de 15 g resbala por un plano de 10 m de longitud, inclinado 20°. Si durante el deslizamiento la temperatura ambiental se mantiene a 0 °C, calcula la cantidad de hielo que se funde por fricción si el coeficiente de rozamiento tiene un valor de 0,07 y toda la energía mecánica disipada se transfiere al hielo en forma de calor.
 Dato: $L_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{O}) = 334,4 \text{ kJ/kg}$
- 8 100 g de helio se encuentran encerrados en un recipiente de 60 L con un émbolo susceptible de moverse sin fricción a una temperatura de 20 °C. Desde ese estado se aumenta su temperatura hasta 200 °C manteniendo constante la presión inicial. Determina:
- El trabajo realizado expresado en julios.
 - Si la variación de energía interna U ha sido de 93 487,5 J, ¿qué cantidad de calor se ha transferido durante el proceso? Exprésala en J y en calorías.
- 9 En el momento de empezar a hervir, 10 g de agua ocupan un volumen de 10 cm³ a la presión atmosférica. Al convertirse dicha cantidad de agua en vapor, su volumen pasa a ser de 17 000 cm³. Determina:
- El trabajo realizado en este proceso.
 - El calor transferido en el mismo.
 - El cambio de energía interna que tiene lugar.
- Dato: $L_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) = 540 \text{ cal/g}$
- 10 Dos volúmenes, A y B, están separados por una pared. En el estado inicial, 20 moléculas se encontraban en A y ninguna en B. Haciendo uso de la «calculadora combinatoria» que puedes encontrar en la página web indicada, calcula los números de estados de cada posible distribución de las moléculas en los dos volúmenes. Representa los resultados estadísticos obtenidos (n° de estados, Ω , frente a número de moléculas en B) haciendo uso de un diagrama de barras y saca tus conclusiones.
<https://inicia.oupe.es/21fq1b001>