

CAPÍTULO 3. TERMODINÁMICA

En este capítulo terminamos el estudio de los sistemas termodinámicos. Para ello, comenzamos definiendo la condición de equilibrio térmico y enunciando el principio cero de la Termodinámica. Tras introducir el concepto de trabajo, formulamos el primer principio de la Termodinámica para lo que necesitaremos los conceptos de energía interna y de calor definidos en los capítulos anteriores. El primer principio los usaremos para calcular las capacidades caloríficas de distintos procesos en gases ideales, así como para estudiar los procesos adiabático cuasiestáticos. Finalmente, abordamos el estudio de las máquinas térmicas, incluyendo la de Carnot. En esta última parte, presentaremos varios enunciados del segundo principio de la Termodinámica.

3.1. Contacto térmico y equilibrio térmico

Dos cuerpos están en *contacto térmico* si pueden intercambiar energía debido a diferencias de temperatura entre ellos. En el tema anterior vimos ejemplos de este tipo de intercambios de energía.

El *equilibrio térmico* es una situación en la que dos objetos no intercambian energía si se ponen en contacto. La temperatura se define como la propiedad que determina si un objeto está en equilibrio térmico con otro. Así, dos cuerpos están en equilibrio térmico si están a la misma temperatura.

El *principio cero* de la Termodinámica asegura que si ponemos en contacto térmico dos cuerpos, éstos alcanzan el equilibrio térmico.

En Termodinámica, se describe el *estado macroscópico* de un sistema mediante variables como la presión, el volumen, la temperatura y la energía interna. Estas cantidades reciben el nombre de *variables de estado* porque en cualquier configuración del sistema se puede encontrar su valor. Para ello, es necesario que el sistema esté en equilibrio interno, es decir, que cada parte del sistema esté en equilibrio con el resto. Por ejemplo, en un gas hace falta que cada parte del gas esté a la misma presión y temperatura.

En general, la Termodinámica estudia los estados de equilibrio de un sistema y cómo se pasa de uno a otro. El paso de un estado de equilibrio a otro se llama *proceso termodinámico*. En un proceso, las variables de estado de un sistema pueden cambiar, pero este cambio es independiente del proceso mismo, y tiene

en cuenta sólo los estados inicial y final. A menudo, los estados de un sistema se representan mediante puntos en un diagrama pV (o en diagramas pT , TV , etc) y los procesos como trayectorias en estos diagramas.

Una segunda categoría de variables en Termodinámica es la de *variables de transferencia*. Estas variables son nulas a menos que ocurra un proceso en que se transfiera energía a través de la frontera del sistema. Por tanto, no están asociadas a un estado dado del sistema, sino a un cambio. Ejemplos de variables de transferencia son el calor y el trabajo.

3.2. Trabajo de deformación

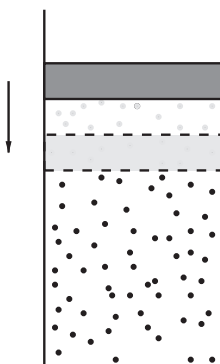
El trabajo realizado por una fuerza $\mathbf{F}$ sobre una partícula que se desplaza entre los puntos A y B a lo largo de la trayectoria C se define como

$$W(\mathbf{F}, C) = \int_A^B \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r},$$

donde $d\mathbf{r}$ es el desplazamiento infinitesimal a lo largo de la trayectoria C . Por tanto, excepto en el caso particular en que la fuerza $\mathbf{F}$ sea conservativa, el trabajo depende explícitamente de la trayectoria a lo largo de la cual cambia la posición de la partícula.

Consideremos, por su uso frecuente en Termodinámica, el caso del trabajo realizado sobre un sistema deformable (un gas, por ejemplo). Para verlo, supongamos un gas contenido en un cilindro equipado con un pistón móvil como el de la figura 3.1.

Figura 3.1 : Esquema de un cilindro con pistón móvil que contiene un gas.



En equilibrio, el gas ocupa un volumen V y ejerce una presión p sobre las paredes del recipiente. Si el pistón tiene una sección transversal de área S ,

la fuerza ejercida por el gas sobre él es $F = pS$. Supongamos que el pistón comprime el gas *cuasiestáticamente*, es decir, con suficiente lentitud para permitir que el gas esté en equilibrio en todo momento. Si el pistón es empujado mediante una fuerza $\mathbf{F} = -F \mathbf{j}$ hacia abajo, el desplazamiento infinitesimal es $d\mathbf{r} = dy \mathbf{j}$, de modo que el trabajo infinitesimal, definido como $dW = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$, es

$$dW = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = -F dy = -pS dy = -pdV.$$

Para calcular el trabajo total realizado sobre el gas, hay que integrar la expresión anterior entre el volumen inicial V_1 y el volumen final V_2 ,

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (3.1)$$

Necesitamos conocer cómo varía p con V para calcular la integral. Esto es un reflejo de que el trabajo depende de los detalles del proceso y no sólo de los estados inicial y final, pues es una variable de transferencia.

Ejemplo 3.2.1 Cuando la presión se mantiene constante (proceso isobárico), es fácil calcular el trabajo mediante la expresión anterior, pues podemos sacar p de la integral, resultando

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

Usemos este resultado para calcular el trabajo realizado sobre un cubo metálico de 5 cm de arista y $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ de coeficiente de dilatación lineal, cuando lo calentamos a una presión constante de 1 atm desde 15°C hasta 150°C .

Sol. Para calcular el trabajo W necesitamos la variación de volumen $V_2 - V_1$. Usando la ley de dilatación térmica con $\beta = 3\alpha$ y V_1 el volumen inicial, llegamos a

$$V_2 - V_1 = V_1 \beta \Delta T = (5 \cdot 10^{-2})^3 \cdot 3 \cdot 12 \cdot 10^{-6} \cdot (150 - 15) \simeq 6,08 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3.$$

Ahora, el trabajo resulta

$$W = -p\Delta V \simeq -101 \cdot 10^3 \cdot 6,08 \cdot 10^{-7} \simeq -0,0614 \text{ J}.$$

Es decir, el exterior realiza trabajo negativo sobre el cubo (el trabajo realizado por el cubo es, entonces, $W_{\text{sist}} = -W \simeq 0,0614 \text{ J}$).

3.3. Procesos termodinámicos

En general, la variación de la energía de un sistema es igual a la suma de todas las transferencias de energía que ocurren a través de la frontera del sistema. La primera ley de la Termodinámica es un caso especial de la afirmación anterior, que incluye variaciones de la energía interna del sistema y transferencias de energía por calor y trabajo. Esta ley se puede aplicar a muchos procesos y proporciona un enlace entre las visiones microscópica y macroscópica.

Consideremos el cambio de un sistema entre un estado inicial, que supondremos caracterizado por las variables de estado (p_i, V_i, T_i), y otro estado final (p_f, V_f, T_f). Durante este cambio, se realiza transferencia de energía al sistema mediante calor Q y trabajo W . Se verifica:

- *Primer/a ley/principio de la Termodinámica*: La cantidad $Q + W$ es independiente de la trayectoria seguida por un proceso termodinámico, y coincide con la variación de la energía interna del sistema, es decir,

$$\Delta U = Q + W. \quad (3.2)$$

Si el sistema experimenta un *cambio de estado infinitesimal* en el que se le aplica un calor dQ y se realiza sobre él un trabajo dW , su energía interna sufrirá una variación dU . Podemos escribir la primera ley en versión infinitesimal como

$$dU = dQ + dW.$$

Hay que hacer un comentario sobre esta ecuación. En ella aparece la variable de estado U , de manera que dU tiene el significado de cambio de pequeña magnitud, pero dQ y dW no implican el cambio de ninguna variable de estado, sino transferencias infinitesimales. Por ello se dice a veces que dQ y dW son *diferenciales inexactas*. No usaremos esta terminología en este curso por no ser estrictamente necesaria: ya hemos dejado claro que el calor y el trabajo no son variables de estado y ya sabemos que no tiene ningún sentido escribir cosas como ΔQ ni ΔW .

Se puede considerar la primera ley de la Termodinámica como una ecuación de conservación de la energía. Veamos algunos casos:

- Consideremos primero un *sistema aislado*, es decir, uno que no interacciona con su entorno. En este caso, el calor transmitido al sistema es cero y el trabajo realizado sobre él también. Como consecuencia, $Q + W = 0$ y $\Delta U = 0$.
- Otro caso es el de un *ciclo*, que es un proceso que empieza y acaba en el mismo estado. Como la energía interna es una variable de estado, en un ciclo ha de ser

$\Delta U = 6$, por lo que $Q = -W$. En un diagrama pV , un ciclo aparece como una curva cerrada.

- Un *proceso adiabático* es uno en el que no se transfiere calor al sistema, de manera que $Q = 0$ y $\Delta U = W$. Un proceso así se puede conseguir, por ejemplo, aislando térmicamente las paredes del sistema.
- Un *proceso isobárico* es uno que ocurre a presión constante en todo momento, como en el ejemplo 3.3.1.
- Un *proceso isocórico* ocurre a volumen constante. En este caso, el trabajo sobre el sistema ha de ser nulo, $W = 0$, de modo que $\Delta U = Q$.
- Un proceso que ocurre a temperatura constante se llama *proceso isotérmico*. En el caso de un gas ideal, como la energía interna depende sólo de la temperatura, un proceso isotérmico implica que $\Delta U = 0$, por lo que $Q = -W$. Este proceso no es necesariamente un ciclo.

Ejemplo 3.3.1 Retomando el ejemplo 3.2.1, calculemos la variación de energía interna del cubo de hierro. Para ello, admitamos que el bloque pesa 2 kg y que su calor específico vale 445 J/(kg · K).

Sol. Para calcular ΔU sólo necesitamos conocer Q , el calor absorbido por el bloque, pues el trabajo realizado sobre el bloque, W , ya lo habíamos obtenido. Usando los resultados del tema anterior,

$$Q = C\Delta T = mc\Delta T = 2 \cdot 445 \cdot (150 - 15) = 1,20 \times 10^5 \text{ J}.$$

Así, la variación de energía interna del cubo es

$$\Delta U = Q + W = 1,20 \times 10^5 - 0,0614 = 1,20 \times 10^5 \text{ J}.$$

El resultado ilustra la razón por la que, en la mayoría de situaciones, podemos despreciar la contribución del trabajo de deformación en la variación de energía interna de sólidos y líquidos.

3.4. Capacidades caloríficas de los gases ideales

Nos preguntamos cómo calcular el calor para un proceso de gas ideal con un cambio dado de temperatura. En el tema anterior vimos que el calor absorbido por una sustancia se puede escribir $Q = C \Delta T$, donde C es la capacidad calorífica. En el caso de un gas ideal, es muy útil definir las capacidades caloríficas de un par de procesos especiales: el isocórico y el isobárico. En un proceso isocórico, el calor será

$$Q_{(V=cte)} = C_V \Delta T, \quad (3.3)$$

donde C_V es la *capacidad calorífica del gas a volumen constante*. De forma análoga, en un proceso isobárico,

$$Q_{(p=cte)} = C_p \Delta T, \quad (3.4)$$

siendo C_p la *capacidad calorífica del gas a presión constante*. Calculemos C_V y C_p para un gas ideal.

Consideremos primero el proceso a volumen constante y, para empezar, supongamos que el gas es monoatómico. Ya estudiamos la energía interna de un gas monoatómico y vimos que $U = \frac{3}{2}nRT$. Su variación es

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T.$$

Si este gas realiza un proceso isocórico, su volumen no varía, de manera que $W_{(V=cte)} = 0$. De aquí, el calor a volumen constante $Q_{(V=cte)}$ debe cumplir

$$\frac{3}{2}nR\Delta T = C_V \Delta T,$$

con lo que la *capacidad calorífica a volumen constante* de un gas ideal monoatómico es

$$C_V = \frac{3}{2}nR. \quad (3.5)$$

De manera análoga, para un gas diatómico,

$$C_V = \frac{5}{2}nR. \quad (3.6)$$

y, para un gas poliatómico,

$$C_V = 3nR. \quad (3.7)$$

Pasemos ahora a un proceso a presión constante p_0 . En este caso, como vimos en el ejemplo 3.2.1, el trabajo es

$$W_{(p=cte)} = -\int p_0 dV = -p_0 \Delta V.$$

Usando la ley de los gases ideales en la forma $p_0 V = nRT$, como p_0 es constante podemos hacer una variación en ambos lados de la igualdad y obtener $p_0 \Delta V = nR \Delta T$. De aquí,

$$W_{(p=cte)} = -nR \Delta T.$$

Si tenemos en cuenta que la variación de energía interna para un gas monoatómico es $\Delta U = \frac{3}{2} nR \Delta T$ y que el calor es $Q_{(p=cte)} = C_p \Delta T$, la primera ley de la Termodinámica da lugar a

$$\frac{3}{2} nR \Delta T = C_p \Delta T - nR \Delta T,$$

con lo que la *capacidad calorífica a presión constante* de un gas ideal monoatómico es

$$C_p = C_v + nR = \frac{5}{2} nR.$$

Igualmente, para un gas diatómico,

$$C_p = C_v + nR = \frac{7}{2} nR,$$

y, para un gas poliatómico,

$$C_p = C_v + nR = 4nR.$$

El cociente entre capacidades caloríficas de un gas ideal es una cantidad adimensional γ que se denomina *coeficiente adiabático* del gas (veremos por qué se llama así en el siguiente apartado). Para un gas monoatómico,

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} \quad 1,67. \quad (3.8)$$

Para un gas diatómico,

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5} \quad 1,40. \quad (3.9)$$

Para un gas poliatómico,

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{4}{3} \quad 1,33. \quad (3.10)$$

Los valores obtenidos para C_v , C_p y γ están en excelente acuerdo con los datos experimentales de gases monoatómicos, pero difieren de ellos en el caso de gases más complejos. Usaremos las expresiones obtenidas a pesar de estas diferencias.

Finalmente, en el caso de *sólidos* y *líquidos*, cuando se calientan a presión constante el trabajo realizado sobre ellos es muy pequeño, debido a que el cambio de volumen lo es. En consecuencia, para sólidos y líquidos podemos tomar $C_p \simeq C_v$.

Ejemplo 3.4.1 *Un recipiente contiene 0,5 m³ de un gas ideal monoatómico a 25 °C y 1 atm. El sistema se calienta a volumen constante hasta alcanzar una temperatura de 35 °C. Determinemos el calor absorbido por el gas, el trabajo realizado sobre él y su variación de su energía interna.*

Sol. *Dado que el proceso es a volumen constante, el trabajo realizado sobre el gas es cero. Por tanto,*

$$\Delta U = Q + W = Q = C_v \Delta T = \frac{3}{2} nR \Delta T.$$

En la última igualdad, hemos usado que el gas es monoatómico, por lo que $C_v = (3/2)nR$. Nos hace falta el número de moles, que obtenemos de la ecuación de los gases ideales aplicada al estado inicial,

$$nR = \frac{p_1 V_1}{T_1}.$$

Con esto,

$$\Delta U = Q = \frac{3}{2} \frac{p_1 V_1}{T_1} (T_2 - T_1) = \frac{3 \cdot 101 \cdot 10^3 \cdot 0,5}{2 \cdot (273,15 + 25)} \cdot (35 - 25) \quad 2540 \text{ J}.$$

3.5. Procesos adiabáticos de los gases ideales

Supongamos que un gas ideal experimenta un proceso adiabático, por lo que $Q = 0$ y $\Delta U = W$. En su forma infinitesimal, la ecuación anterior se escribe $dU = dW$.

La energía interna es una variable de estado, por lo que su variación no depende del proceso sino sólo de los estados inicial y final. No obstante, para calcular la variación de energía interna de un gas ideal, conviene tomar el proceso isocórico que produce la misma variación de temperatura, pues como $W = 0$ y $Q_V = C_V \Delta T$, tenemos

$$\Delta U = C_V \Delta T, \quad (3.11)$$

o, en su forma infinitesimal, $dU = C_V dT$.

Por su parte, el trabajo infinitesimal en cualquier proceso es $dW = -pdV$. Usándola con la ecuación infinitesimal del proceso adiabático $dU = dW$ se llega a

$$C_V dT + p dV = 0.$$

Si combinamos la ecuación anterior con la ley de los gases ideales $pV = nRT$, llegaremos a

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

Integrando, tenemos que en un *proceso adiabático y cuasiestático de un gas ideal* entre un estado inicial 1 y un estado final 2, se cumple la ecuación

$$p_2 V_2^\gamma = p_1 V_1^\gamma, \quad (3.12)$$

o, usando de nuevo la ecuación del gas ideal, en términos de la temperatura y el volumen,

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}. \quad (3.13)$$

Notemos que, al haber usado la ecuación del gas ideal, en la fórmula anterior las temperaturas deben expresarse en Kelvin.

De estas expresiones (3.12) y (3.13) podemos obtener algunas conclusiones. Primero, si el gas realiza una compresión adiabática, el volumen decrece, así que la temperatura crece y, por tanto, lo hace la energía interna. El trabajo es

positivo en este caso. Segundo, si el gas realiza una expansión adiabática, el volumen crece y la temperatura y la energía interna decrecen, de modo que el trabajo es negativo, lo que es lo mismo que decir que el gas realiza trabajo en una expansión adiabática sin calentar el exterior, algo que es muy útil en las aplicaciones.

La curva de un proceso adiabático en un diagrama pV es similar a la de un proceso isotérmico, pero tiene un descenso más pronunciado debido a que su ecuación es $pV^\gamma = \text{constante}$, con $\gamma > 1$, en lugar de la isotérmica $pV = \text{constante}$.

Ejemplo 3.5.1 *Un gas ideal monoatómico se comprime adiabática y cuasiestáticamente desde un volumen inicial de 1ℓ hasta un volumen final de 0,1ℓ. Calculemos la temperatura final sabiendo que la inicial vale 40 °C.*

Sol. La temperatura final T_2 la podemos obtener usando la ecuación (3.13), pues conocemos la temperatura inicial T_1 , los volúmenes inicial V_1 y final V_2 y el coeficiente adiabático $\gamma = 5/3$:

$$T_2 = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} T_1 = \left(\frac{1}{0,1} \right)^{\frac{2}{3}} (273,15 + 40) = 1450 \text{ K} = 1180^\circ \text{C}.$$

3.6. Máquinas térmicas

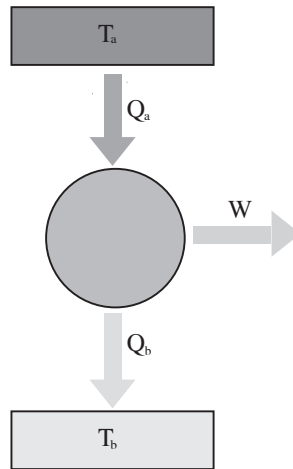
La primera ley de la Termodinámica es una aplicación de la conservación de la energía. Expresa que el cambio de energía interna de un sistema puede ocurrir por aplicar calor sobre el sistema, por realizar trabajo sobre él, o por ambos, de manera que el calor y el trabajo tienen el mismo resultado. Pero en las aplicaciones hay una diferencia fundamental entre calor y trabajo que no se vislumbra en la primera ley. Veamos esta diferencia.

Una *máquina térmica* es un aparato que adquiere energía al transferírsele calor y, operando cíclicamente, es capaz de transformar parte de esta energía y transferirla en forma de trabajo. Las máquinas térmicas utilizan *baños térmicos*, que son sistemas con una capacidad calorífica enorme, de manera que su temperatura no varía cuando se ponen en contacto con la sustancia de trabajo de las máquinas. Un recipiente bien grande y lleno de agua puede funcionar como baño térmico en muchas ocasiones.

Toda máquina térmica tiene cierta *sustancia de trabajo* que realiza un proceso cíclico. El proceso es tal que (1) la sustancia de trabajo absorbe cierta energía

por transferencia de un calor Q_a al ponerla en contacto con un baño térmico de alta temperatura T_a , (2) la máquina realiza un trabajo W , y (3) la sustancia expulsa el resto de la energía previamente ganada al transferir un calor Q_b a un baño térmico de baja temperatura T_b . La figura 3.2 que vemos a continuación muestra un esquema de este funcionamiento. En estas cantidades, se considera siempre el valor absoluto de calores y trabajos, ignorando el signo negativo que deberíamos escribir cuando los realiza el sistema.

Figura 3.2: Esquema de máquina térmica que trabaja entre un foco térmico caliente a temperatura T_a y otro frío a T_b . En cada ciclo, la máquina absorbe un calor Q_a del foco caliente, cede un calor Q_b al foco frío y realiza un trabajo W .



Por ejemplo, en una máquina de vapor, la sustancia de trabajo es agua. En una caldera, el agua absorbe calor de la combustión de un carburante y se convierte en vapor. Este vapor realiza trabajo por expansión al empujar un émbolo. Después, el vapor se enfría y condensa. El agua líquida se hace regresar a la caldera y el ciclo se repite.

Si observamos la figura 3.2, notaremos que se cumple la igualdad $Q_a = W + Q_b$. De aquí, el *trabajo neto* realizado por la máquina en cada ciclo es

$$W = Q_a - Q_b.$$

Se define la *eficiencia o rendimiento* e de una máquina térmica como el cociente entre el trabajo neto y el calor absorbido del baño caliente, es decir,

$$e = \frac{W}{Q_a} = \frac{Q_a - Q_b}{Q_a} = 1 - \frac{Q_b}{Q_a}. \quad (3.14)$$

Se puede interpretar la eficiencia de una máquina térmica como el cociente entre lo que produce (el trabajo) y lo que absorbe (el calor del baño térmico caliente). En la práctica, las máquinas térmicas producen como trabajo sólo una fracción de la energía que absorben como calor, de manera que su eficiencia es siempre menor del 100 %. Por ejemplo, los motores de gasolina suelen tener eficiencias del 20 % y los diesel del 40 %. La ecuación de la eficiencia muestra que un valor del 100 % sólo sería posible si la sustancia de trabajo no transfiriese calor al baño térmico frío, es decir, si $Q_b = 0$, con lo que $W = Q_a$. Esto no ocurre nunca, como se indica en el siguiente enunciado:

- *Segunda/o ley/principio de la Termodinámica (enunciado de Kelvin-Planck):* Es imposible construir una máquina térmica que, operando en un ciclo, no produzca otro efecto más que la realización de una cantidad de trabajo a partir de la entrada de la misma cantidad de energía por calor desde un baño.

Ejemplo 3.6.1 *Calculemos la eficiencia de una máquina térmica que recibe 1 kJ de calor del baño caliente y transfiere 500 J de calor al baño frío.*

Sol. *Usando la fórmula (3.14), la eficiencia es*

$$e = \frac{W}{Q_a} = \frac{Q_a - Q_b}{Q_a} = \frac{1 - 0,5}{1} = 0,5.$$

También podemos calcular el trabajo que realiza la máquina en un ciclo es

$$W = Q_a - Q_b = 1000 - 500 = 500 \text{ J},$$

y con éste el trabajo en un número de ciclos, por ejemplo en 10 resulta

$$W_{10} = 10W = 10 \cdot 500 = 5 \text{ kJ}.$$

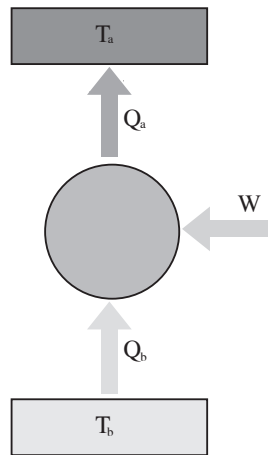
3.7. Bombas térmicas y frigoríficos

El papel de una máquina térmica es procesar la energía extraída del baño caliente para realizar trabajo útil, de tal manera que el flujo de energía va en el sentido natural: del baño caliente al baño frío. Podemos pensar si es posible construir una máquina en la que el flujo de energía vaya en sentido opuesto, dirigiéndose del baño frío al baño caliente. Obviamente, como no es el sentido natural hará falta alimentar energéticamente la máquina para que haga esto. Las máquinas que se comportan de este modo se llaman *bombas térmicas* o

frigoríficos. Una de ellas es el aparato de aire acondicionado, que extrae calor del interior frío de una casa y lo transfiere al exterior caliente.

En la figura 3.3 vemos un esquema energético de un frigorífico o una bomba térmica. La máquina extrae un calor Q_b de un baño a baja temperatura T_b y transfiere un calor Q_a a un baño a alta temperatura T_a . Esto sólo se puede lograr si se realiza un trabajo W sobre la máquina.

Figura 3.3: Esquema de máquina frigorífica que trabaja entre un foco térmico caliente a temperatura T_a y otro frío a T_b . En cada ciclo, la máquina absorbe un calor Q_b del foco frío, cede un calor Q_a al foco caliente y absorbe un trabajo W .



No ocurre nunca que un frigorífico o una bomba térmica funcionen sin aplicar un trabajo, y así lo establece el siguiente enunciado, totalmente equivalente al de Kelvin-Planck:

- *Segunda/o ley/principio de la Termodinámica (enunciado de Clausius)*: Es imposible construir una máquina cíclica cuyo único efecto sea la transferencia de energía por calor, desde un objeto hasta otro a mayor temperatura, sin la entrada en la máquina de energía por trabajo.

Los frigoríficos usan como sustancia de trabajo un fluido refrigerante tal como el R15, que ha reemplazado al Freón por sus efectos perjudiciales para el medio ambiente. Este fluido refrigerante tiene una temperatura de vaporización cercana a la ambiental cuando está sometido a presiones altas, pero a bajas presiones su temperatura de vaporización es inferior a 0°C .

El fluido refrigerante en estado líquido y a baja presión entra en los tubos de enfriamiento del interior del frigorífico y absorbe calor de los alimentos mientras se evapora. El gas fluye entonces hacia un compresor, donde supresión se

eleva por medio de un pistón. Este gas a alta presión circula entonces hacia los tubos de condensación exteriores, situados en la parte de atrás del frigorífico y expuestos al aire de la cocina. Allí, el gas se condensa transfiriendo calor al aire. Finalmente, el líquido a alta presión pasa a través de una válvula de expansión y su presión se reduce hasta la del inicio del ciclo para volver a entrar en los tubos de enfriamiento.

Las *bombas térmicas* se usan para calentar casas y edificios. Una bomba térmica contiene dos juegos de tubos metálicos que pueden intercambiar calor con el entorno: un juego en el exterior del edificio, en contacto con el aire, y el otro en el interior. En el modo de calefacción, el fluido que circula por los tubos exteriores absorbe calor de la atmósfera y lo libera en el interior del edificio desde los tubos interiores. El fluido está frío y a baja presión cuando está en los tubos exteriores, donde absorbe calor del aire. El resultante fluido caliente se comprime entonces y entra en los tubos interiores como fluido caliente y de alta presión, y libera energía en el aire interior. Como vemos, el funcionamiento es muy similar al del frigorífico, pero con los tubos intercambiados.

Un *aparato de aire acondicionado* es simplemente una bomba térmica con los tubos exteriores e interiores con los papeles intercambiados, de modo que opera en modo de enfriamiento igual que un frigorífico. El fluido circulante en los tubos interiores de la casa absorbe calor y, después de ser comprimido, transfiere calor al medio a través de los tubos exteriores.

La efectividad de una bomba térmica está descrita en términos del *coeficiente de operación* (COP). En el modo de calefacción, el COP es el cociente entre el calor Q_a transferido al baño térmico caliente y el trabajo W necesario para que opere, es decir,

$$\text{COP (modo de calefacción)} = \frac{Q_a}{W}. \quad (3.15)$$

Dado que se suele cumplir que Q_a es mayor que W , el coeficiente de operación suele ser mayor que 1. De hecho, si la temperatura exterior es más alta que unos -4°C , el valor del COP para una bomba térmica es del orden de 4; esto implica que la cantidad de calor transferida al edificio es unas 4 veces mayor que el trabajo realizado por el motor de la bomba. Sin embargo, si la temperatura exterior es más baja, el COP desciende porque se hace más difícil extraer calor del aire. Para temperaturas exteriores por debajo de unos -9°C , el COP puede ser incluso menor que 1, lo que indica que el uso de bombas térmicas no es lo más apropiado en climas con temperaturas tan bajas.

En el modo de enfriamiento, el COP hace referencia a su uso, y por tanto se define como el cociente entre el calor Q_b extraído del baño frío y el trabajo W necesario para que funcione,

$$\text{COP (modo de enfriamiento)} = \frac{Q_b}{W}, \quad (3.16)$$

que es del orden de 5 en un frigorífico.

Ejemplo 3.7.1 Calculemos el calor Q_b extraído del baño frío en un ciclo por un frigorífico que tiene un COP de 5 sabiendo que en cada ciclo necesita 100 J de energía en forma de trabajo.

Sol. A partir del COP de enfriamiento del frigorífico y el trabajo W , podemos obtener el calor Q_b :

$$\text{COP}_{\text{enf}} = \frac{Q_b}{W} \Rightarrow Q_b = \text{COP}_{\text{enf}} W = 5 \cdot 100 = 500 \text{ J}.$$

3.8. Máquina de Carnot

Vamos a estudiar la máquina térmica teórica que, operando entre dos focos térmicos, es la más eficiente posible. Para ello, antes hemos de entender el significado de procesos reversibles e irreversibles. Supongamos que un sistema experimenta cierto proceso caracterizado por una trayectoria dada en un diagrama pV . Si es posible devolver al sistema a sus condiciones iniciales mediante exactamente la misma trayectoria en el diagrama pV pero recorrida en sentido inverso, sin producir ningún cambio sobre el entorno (resto del universo), entonces se trata de un *proceso reversible*. En caso contrario, se trata de un *proceso irreversible*. Un ejemplo: cuando dos cuerpos a diferentes temperaturas entran en contacto, el flujo de calor va desde el cuerpo más caliente al más frío, no al revés. Este proceso es irreversible, en general, pues ocurre de manera natural sólo en un sentido y es necesario hacer trabajo o inyectar energía en forma de calor para invertirlo.

En la naturaleza, todos los procesos son irreversibles, pero algunos son *casi* reversibles. Una condición necesaria para que esto ocurra, aunque no suficiente, es que el proceso sea cuasiestático: proceso muy lento, de manera que el sistema esté siempre muy cerca de un estado de equilibrio. Por ejemplo, consideremos la expansión de un gas en un recipiente que tiene un pistón y unas paredes térmicamente aisladas pero que su base permite el contacto con

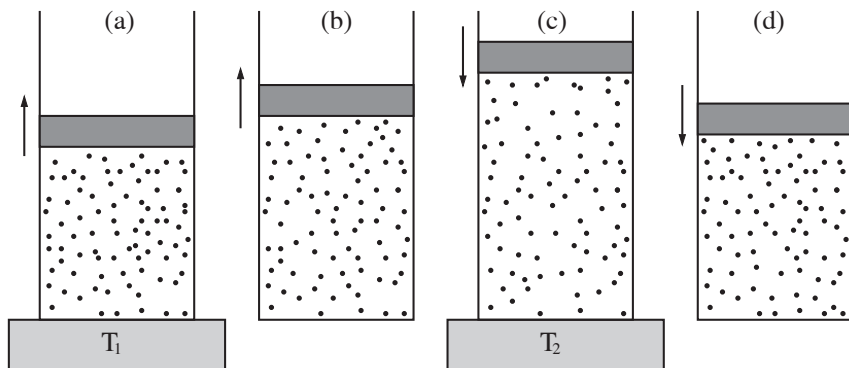
un baño térmico a temperatura dada. Si el gas se comprime muy lentamente y el pistón no tiene fricción con el recipiente, en principio el proceso es tal que el sistema a cada paso está muy cerca del equilibrio, dado que además la temperatura del gas es siempre la del baño térmico. Es un proceso casi reversible porque puede invertirse separando el pistón con la misma lentitud con la que se empujó. En general, un proceso casi reversible no puede presentar efectos disipadores que conviertan energía mecánica en energía interna, como el rozamiento o la turbulencia, ya que estas conversiones no se pueden revertir.

La *máquina de Carnot* opera en un ciclo ideal reversible entre dos baños térmicos, que se llama *ciclo de Carnot*. Se cumple:

- *Teorema de Carnot*: Ninguna máquina térmica real que opere entre dos baños térmicos puede ser más eficiente que una máquina de Carnot que opere entre los dos mismos baños.

Para describir el ciclo de Carnot que tiene lugar entre las temperaturas T_1 (alta) y T_2 (baja), supondremos que la sustancia de trabajo es un gas ideal contenido en un recipiente provisto de un pistón en su parte superior. Las paredes del recipiente y el pistón son aislantes térmicos, pero la base del recipiente permite poner en contacto el gas con un baño térmico. El ciclo de Carnot está formado por los cuatro procesos reversibles de la figura 3.4.

Figura 3.4: Ciclo de Carnot de un gas ideal: (a) expansión isoterma a la temperatura T_1 , (b) expansión adiabática, (c) compresión isoterma a la temperatura T_2 y (d) compresión adiabática.



1. *Expansión isotérmica a alta temperatura*. Ponemos la base del recipiente en contacto con el baño térmico a temperatura alta T_1 , lo que mantiene el gas a esta temperatura. El gas se expande desde un volumen V_1 a un volumen mayor V_2 . Durante la expansión, el gas absorbe un calor $|Q_1|$ del baño y lo convierte en trabajo que realiza sobre el pistón.

2. *Expansión adiabática.* La base del recipiente se separa del baño y se aísla térmicamente. El gas continúa su expansión de manera adiabática, aumentando su volumen de V_2 a V_3 y disminuyendo su temperatura de T_1 a T_2 , momento en que paramos el pistón.
3. *Compresión isotérmica a baja temperatura.* Ponemos la base del recipiente en contacto con el baño térmico a temperatura baja T_2 . Comenzamos a empujar el pistón, comprimiendo el gas isotérmicamente desde un volumen V_3 hasta un volumen menor V_4 . Durante este proceso, el gas transmite un calor $|Q_2|$ al baño a partir del trabajo realizado por el pistón.
4. *Compresión adiabática.* La base del recipiente se separa del baño y se aísla térmicamente. Continuamos la compresión del gas de manera adiabática, desde un volumen V_4 hasta el volumen inicial V_1 . La temperatura del gas en este proceso aumenta de T_2 a T_1 . Se completa así el ciclo.

Habíamos definido la eficiencia e de una máquina térmica como el cociente entre el trabajo neto y el calor absorbido del baño caliente, es decir,

$$e = \frac{W}{|Q_1|} = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|}.$$

En la segunda igualdad de la ecuación anterior hemos usado que en un ciclo la energía interna del gas no cambia, por lo que $W = |Q_1| - |Q_2|$. Se puede demostrar que, en un ciclo de Carnot, $|Q_2|/|Q_1| = T_2/T_1$, donde las temperaturas han de medirse en Kelvin. De aquí, la *eficiencia de una máquina de Carnot* es

$$e_{\text{carnot}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (3.17)$$

y, por tanto, todas las máquinas de Carnot que operen entre las mismas temperaturas tienen la misma eficiencia. Además, también se puede demostrar que esta eficiencia es independiente de la sustancia de trabajo de la máquina.

Una máquina de Carnot que funcione *a la inversa* constituye la bomba térmica más efectiva posible, y determina el máximo coeficiente de operación (COP) para una combinación dada de temperaturas. Este valor máximo de COP en modo de calefacción es

$$\text{COP (modo de calefacción)}_{\text{carnot}} = \frac{|Q_1|}{W} = \frac{|Q_1|}{|Q_1| - |Q_2|} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}, \quad (3.18)$$

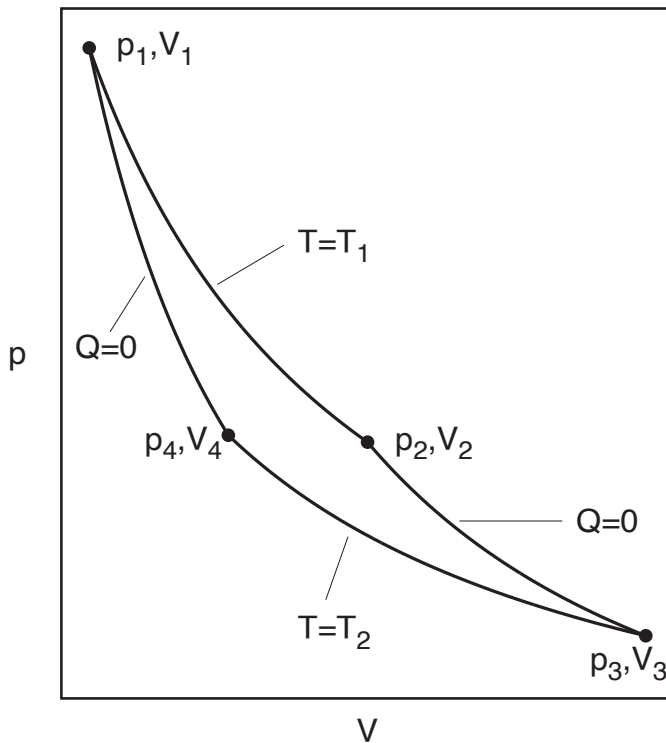
y en modo de enfriamiento,

$$\text{COP} (\text{modo de enfriamiento})_{\text{carnot}} = \frac{|Q_2|}{W} = \frac{|Q_2|}{|Q_1| - |Q_2|} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (3.19)$$

Como vemos, a medida que la diferencia de temperaturas entre los dos baños se aproxima a cero, el COP teórico máximo se aproxima a infinito. En la práctica, la baja temperatura de los tubos de enfriamiento y la alta temperatura del compresor limitan el COP máximo a valores del orden de 10.

Podemos representar también el ciclo de Carnot en un diagrama pV , compuesto por dos isotérmicas y dos adiabáticas, como en la figura 3.5. El sentido de recorrido del ciclo determina si se trata de una máquina térmica (sentido horario) o un frigorífico o bomba térmica (sentido antihorario).

Figura 3.5: Ciclo de Carnot en el diagrama pV .



Ejemplo 3.8.1 Calculemos el rendimiento de una máquina de Carnot que trabaja con un foco caliente a 50 °C y un foco frío a 25 °C.

Sol. Usando la fórmula (3.17)

$$e_{\text{carnot}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{273,15 + 25}{273,15 + 50} = 0,0774.$$

Si mantenemos la misma temperatura para foco frío y queremos duplicar el rendimiento anterior, necesitamos una fuente caliente con una temperatura T'_1 igual a

$$1 - \frac{T_2}{T'_1} = 2 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \Rightarrow T'_1 = \frac{T_2}{2 \frac{T_2}{T_1} - 1} = \frac{273,15 + 25}{2 \frac{273,15 + 25}{273,15 + 50} - 1} \approx 353 \text{ K} \approx 79,6^\circ \text{C}.$$

3.9. Tabla resumen

Fórmula/ magnitud	Definición	Ecuación
$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$	Trabajo de deformación sobre el gas	(3.1)
p	Presión del gas	
V	Volumen del gas	
V_1	Volumen en el estado 1	
V_2	Volumen en el estado 2	
$\Delta U = Q + W$	Primer principio de la Termodinámica	(3.2)
ΔU	Variación de energía interna	
Q	Calor absorbido	
$Q_{(V = \text{cte})} = C_V \Delta T$	Calor absorbido en proceso isócoro	(3.3)
C_V	Capacidad calorífica a volumen constante	
ΔT	Variación de temperatura	
$C_V = (3/2) nR$	Gas ideal monoatómico	(3.5)
$C_V = (5/2) nR$	Gas ideal diatómico	(3.6)
$C_V = 3nR$	Gas ideal poliatómico	(3.7)
$Q_{(p = \text{cte})} = C_p \Delta T$	Calor absorbido en proceso isobárico	(3.4)
C_p	Capacidad calorífica a presión constante	
$C_p = C_V + nR$	Gases ideales	

Fórmula/ magnitud	Definición	Ecuación
$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$	Coeficiente adiabático	
$\gamma = 5/3$	Gas ideal monoatómico	(3.8)
$\gamma = 7/5$	Gas ideal diatómico	(3.9)
$\gamma = 4/3$	Gas ideal poliatómico	(3.10)
$\Delta U = C_v \Delta T$	Proceso adiabático cuasiestático	(3.11)
$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$		(3.12)
$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$		(3.13)
$e = \frac{W}{Q_a}$	Eficiencia de una máquina térmica	(3.14)
W Q_a	Trabajo hecho por la máquina en cada ciclo Calor absorbido en cada ciclo	
$\text{COP} = \frac{Q_a}{W}$	Coeficiente de operación máquina térmica	(3.15)
Q_a W	Calor cedido a la fuente caliente Trabajo sobre la máquina	
$\text{COP} = \frac{Q_b}{W}$	COP enfriamiento	(3.16)
Q_b W	Calor absorbido del foco frío Trabajo sobre la máquina	
$e_{\text{carnot}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$	Eficiencia máquina de Carnot	(3.17)
T_1	Temperatura de la fuente caliente	
T_2	Temperatura de la fuente fría	
$\text{COP} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$	COP Carnot calefacción	(3.18)
$\text{COP} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$	COP Carnot enfriamiento	(3.19)

3.10. Problemas resueltos

1. A la presión atmosférica, 5 m³ de aire se calienta debido a la radiación solar y al contacto con el suelo, de modo que su temperatura aumenta desde 300 K a 330 K. Calcula:
 - a) El calor absorbido por el gas.

- b) El aumento de la energía interna del aire.
- c) El volumen que ocupa el aire en el estado final.
- d) El trabajo realizado sobre el aire.
- e) Comprueba que se cumple el primer principio de la termodinámica.

Sol. Nos hará falta el número de moles de aire, que podemos calcular con la ecuación de los gases ideales para el estado inicial 1:

$$p_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{101 \cdot 10^3 \cdot 5}{8,31 \cdot 300} \approx 203 \text{ mol.s}$$

- a) La capacidad calorífica a presión constante del aire, considerado gas ideal diatómico, es $C_p = C_v + nR = (5/2) nR + nR = (7/2) nR$. Con esto, el calor absorbido por el aire a presión constante resulta

$$Q = C_p \Delta T = \frac{7}{2} \cdot 203 \cdot 8,31 \cdot (330 - 300) = 177 \text{ kJ.}$$

- b) El cambio de energía interna de un gas ideal diatómico, en cualquier proceso, es

$$\Delta U = C_v \Delta T = \frac{5}{2} \cdot 203 \cdot 8,31 \cdot (330 - 300) = 126 \text{ kJ.}$$

- c) El volumen final puede calcularse con la ecuación de los gases ideales. Dado que la presión y el número de moles se mantienen constantes en este proceso,

$$\frac{V_2}{T_2} = \frac{V_1}{T_1} \Rightarrow V_2 = V_1 \frac{T_2}{T_1} = 5 \frac{330}{300} = 5,5 \text{ m}^3.$$

- d) Con el resultado anterior, el trabajo realizado sobre el gas es

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p \, dV = -p(V_2 - V_1) = -101 \cdot 10^3 \cdot (5,5 - 5) = -50,5 \text{ kJ.}$$

- e) Con los resultados de los apartados (a) y (d) anteriores,

$$Q + W \approx 177 \text{ kJ} - 50,5 \text{ kJ} \approx 126 \times \text{kJ.}$$

Esto coincide con el cambio de energía interna calculado en el apartado (b).

2. En el estado inicial, 0,5 mol de un gas ideal monoatómico ocupa 5 l a una temperatura de 300 K. Luego, el gas triplica su temperatura manteniendo su volumen constante. Acto seguido, el gas duplica su volumen manteniendo su presión constante. Calcula:

- a) El trabajo realizado por el gas en cada proceso y el trabajo total.
- b) El calor absorbido por el gas en cada proceso y el calor total.
- c) La variación de la energía interna del gas.

Sol. Necesitaremos la presión inicial del gas, que es

$$p_1 = \frac{nRT_1}{V_1} = \frac{0,5 \cdot 8,31 \cdot 300}{5 \cdot 10^{-3}} = 249 \text{ kPa.}$$

- a) Durante el primer proceso, a volumen constante, el trabajo es cero porque no hay variación de volumen, de modo que $W_1 = 0$. La presión tras este primer proceso puede obtenerse de la ecuación de los gases con número de moles y volumen constantes,

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \Rightarrow p_2 = p_1 \frac{T_2}{T_1} = 3p_1 = 748 \text{ kPa.}$$

El segundo proceso es a presión constante. El trabajo en este proceso, que es también el trabajo total, resulta

$$W = W_2 = - \int_{V_1}^{V_2} p_2 dV = -p_2 (V_2 - V_1) \\ = -748 \cdot 10^3 (2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}) = -3,74 \text{ kJ.}$$

El trabajo realizado por el gas es, pues, $W_{\text{gas}} = -W \simeq 3,74 \text{ kJ}$.

- b) Dado que el gas ideal es monoatómico, el calor en el primer proceso (a volumen constante) está dado por

$$Q_1 = C_V \Delta T = \frac{3}{2} nR \Delta T = \frac{3}{2} \cdot 0,5 \cdot 8,31 \cdot (900 - 300) = 3,74 \text{ kJ.}$$

Para calcular el calor en el segundo proceso, necesitaremos la temperatura final. Este segundo proceso es a presión (y número de moles) constante, de manera que

$$\frac{V_2}{T_2} = \frac{V_3}{T_3} \Rightarrow T_3 = T_2 \frac{V_3}{V_2} = 2T_2 = 1800 \text{ K.}$$

Con esto,

$$Q_2 = C_p \Delta T = \frac{5}{2} nR \Delta T = \frac{5}{2} \cdot 0,5 \cdot 8,31 \cdot (1800 - 900) = 9,35 \text{ kJ.}$$

El calor total absorbido por el gas es

$$Q = Q_1 + Q_2 \simeq 13,1 \text{ kJ.}$$

c) La variación de la energía interna del gas es

$$\Delta U = W + Q \simeq 9,35 \text{ kJ.}$$

También se puede calcular así:

$$\Delta U = C_V \Delta T = \frac{3}{2} n R \Delta T = \frac{3}{2} \cdot 0,5 \cdot 8,31 \cdot (1800 - 300) = 9,35 \text{ kJ.}$$

3. Cuando el volumen de un gas ideal es de 50 cm^3 , su presión es de 3 atm. Si este mismo gas duplica su volumen a temperatura constante, calcula el trabajo hecho sobre el mismo, el trabajo que absorbe y la variación de su energía interna.

Sol. En un gas ideal, la energía interna depende solo de la temperatura. Por eso, en un proceso isotérmico de un gas ideal, $\Delta U = 0$. De aquí, el calor aplicado y el trabajo realizado sobre el gas están relacionados según

$$\Delta U = 0 = Q + W \Rightarrow Q = -W.$$

Para determinar el trabajo, hemos de calcular la siguiente integral definida:

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

Como el proceso es a temperatura constante, se escribe la presión en términos de la temperatura y volumen usando la ecuación de los gases ideales, con lo que

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right).$$

Volviendo a utilizar la ecuación de los gases ideales, $nRT = p_1 V_1$, tenemos

$$W = -p_1 V_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = -3 \cdot 101 \cdot 10^3 \cdot 50 \cdot 10^{-6} \ln 2 = -10,5 \text{ J.}$$

Y, de aquí, $Q = -W \simeq 10,5 \text{ J}$.

4. Un cilindro provisto de un pistón contiene 0,5 mol de helio a la presión atmosférica, 101 kPa. Manteniendo la temperatura en 310 K, el pistón se mueve hasta que la presión del gas alcanza los 80 kPa. Determina el trabajo realizado por el gas durante la expansión.

Sol. El trabajo sobre el gas en un proceso isotérmico es

$$\begin{aligned} W &= -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV \\ &= -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right). \end{aligned}$$

Para calcularlo, necesitaremos el cociente de volúmenes V_2/V_1 . Dado que la temperatura y el número de moles se mantienen constantes durante la expansión, de la ley de los gases obtenemos

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}.$$

Introduciendo esto en la expresión del trabajo,

$$\begin{aligned} W &= -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -nRT \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) \\ &= -0,5 \cdot 8,31 \cdot 310 \cdot \ln\left(\frac{101}{80}\right) = -300 \text{ J}. \end{aligned}$$

El trabajo realizado por el gas es, por tanto, $W_{\text{gas}} = -W \simeq 300 \text{ J}$.

5. Calcula el calor necesario para duplicar el volumen de 1 mol de gas ideal si mantiene su temperatura en 300 K.

Sol. En la expansión isotérmica de un gas ideal, $\Delta U = 0$. Por tanto,

$$Q = -W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right).$$

Dado que $V_2 = 2 V_1$, resulta

$$Q = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 1 \cdot 8,31 \cdot 300 \cdot \ln 2 = 1730 \text{ J}.$$

6. Un mol de gas ideal se mantiene en contacto con un baño térmico a 400 K. Calcula su volumen sabiendo que ha absorbido 100 J y que su volumen inicial era de 0,005 m³.

Sol. Dado que el proceso es isotérmico y el sistema es un gas ideal, se cumple $\Delta U = 0$. De aquí,

$$Q = -W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right).$$

El calor es un dato, así que se despeja de la ecuación anterior el volumen final V_2

$$\frac{Q}{nRT} = \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \Rightarrow e^{Q/nRT} = \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow V_2 = V_1 e^{Q/nRT}.$$

Con los datos del problema,

$$V_2 = V_1 e^{Q/nRT} = 0,05 e^{100/(1,8,31 \cdot 400)} = 0,0515 \text{ m}^3.$$

7. Una mezcla de gases se comprime de forma adiabática y cuasiestática, desde un volumen inicial de 500 cm^3 hasta un volumen final de 50 cm^3 . Teniendo en cuenta que el coeficiente adiabático es $\gamma = 1,37$ y que la temperatura inicial de la mezcla es de 50°C , calcula la temperatura final.

Sol. Dado que tenemos datos de temperatura y volumen, podemos escribir la ecuación del proceso adiabático como $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$, de modo que

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = (273,15 + 50) \cdot \left(\frac{500}{50}\right)^{1,37-1} = 758 \text{ K}.$$

8. Mientras se expanden adiabática y cuasiestáticamente, 10 g de gas de hidrógeno H_2 realizan 10^3 J de trabajo. Calcula la variación de temperatura del gas.

Sol. Dado que la masa molar del H_2 es $M_m = 2 \text{ g/mol}$, el número de moles de este gas en el sistema que se expande es

$$n = \frac{m}{M_m} = \frac{10}{2} = 5 \text{ mol}.$$

En un proceso adiabático, se cumple que $Q = 0$. Por tanto, $\Delta U = W$. Pero el dato que tenemos es el trabajo que realiza el gas, que es $W_{gas} = -W$. Como consecuencia,

$$W_{gas} = -\Delta U.$$

Ahora, dado que se tiene un gas diatómico como H_2 , llegamos a

$$\begin{aligned} W_{gas} = -\Delta U &= -\frac{5}{2}nR\Delta T \\ \Rightarrow \Delta T &= \frac{-2W_{gas}}{5nR} = \frac{-2 \cdot 10^3}{5 \cdot 5 \cdot 8,31} \quad -9,63K. \end{aligned}$$

Un gas realiza trabajo y disminuye su temperatura en una expansión adiabática.

9. Dos moles de oxígeno O_2 se expande adiabática y cuasiestáticamente, desde 300 K de temperatura y 1 atm de presión, hasta triplicar su volumen. Calcula su presión final y el trabajo que realiza.

Sol. Para calcular la presión final, podemos usar la ecuación del proceso adiabático $pV^\gamma = \text{constante}$, con $\gamma = C_p / C_v = 7/5 = 1,4$ dado que el oxígeno es diatómico:

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \quad \Rightarrow \quad p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = 101 \text{ kPa} \cdot \left(\frac{V_1}{3V_1} \right)^{1,4} \approx 21,7 \text{ kPa}.$$

La temperatura final será

$$T_1 V_1^\gamma = T_2 V_2^\gamma \quad \Rightarrow \quad T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 300 \cdot \left(\frac{V_1}{3V_1} \right)^{0,4} \approx 193 \text{ K}.$$

El trabajo se puede obtener del cambio de energía interna, dado que el calor, en un proceso adiabático, es cero,

$$W = \Delta U = C_v \Delta T = \frac{5}{2}nR\Delta T = \frac{5}{2} \cdot 2 \cdot 8,31 \cdot (193 - 300) \quad -4430 \text{ J}.$$

Por tanto, el trabajo realizado por el gas es

$$W_{gas} \simeq 4430 \text{ J}.$$

10. Se tienen 0,5 moles de gas ideal monoatómico. Inicialmente, el gas tiene una temperatura $T_i = 300$ K y un volumen inicial desconocido V_i . Realiza entonces los siguientes pasos. Primero, sufre un proceso isocórico hasta que su temperatura llega hasta 900 K. Seguidamente, realiza una expansión isotérmica hasta que su volumen inicial se duplica. Determina el calor total transferido al gas y el trabajo total realizado sobre el gas.

Sol. Calculemos el calor absorbido por el gas y el trabajo que realiza en ambos procesos. El primero es a volumen constante:

$$Q_1 = C_v \Delta T = \frac{3}{2} n R \Delta T_1 = \frac{3}{2} 0,5 \cdot 8,31 \cdot (900 - 300) = 3,74 \text{ kJ},$$

$$W_1 = 0 \text{ J}.$$

El segundo proceso es isoterma:

$$\Delta U_2 = 0 \Rightarrow Q_2 = -W_2 = \int_{V_i}^{V_f} p dV = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\simeq \frac{0,5 \cdot 8,31}{900} \ln 2 \simeq 2,59 \text{ kJ}.$$

Así, el calor total transferido al gas es

$$Q = Q_1 + Q_2 \simeq 6,33 \text{ kJ}.$$

El trabajo realizado sobre el gas es

$$W = -W_1 - W_2 \simeq 2,59 \text{ kJ}.$$

11. Tenemos 100 cm^3 de aire a la presión atmosférica y a 310 K de temperatura dentro de un recipiente.
- Lo comprimimos adiabática y cuasiestáticamente hasta reducir su volumen a la mitad. Calcula el cambio de energía interna del aire.
 - Luego, ponemos el aire comprimido en contacto con un baño térmico a 310 K, sin cambiar su volumen. Calcula el calor absorbido por el aire y su energía interna final.

Sol. Necesitaremos el número de moles de aire en el sistema, que podemos calcular a partir de los datos del estado inicial,

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{101 \cdot 10^3 \cdot 100 \cdot 10^{-6}}{8,31 \cdot 310} = 3,92 \cdot 10^{-3} \text{ mol}.$$

- a) La temperatura a la que llega el aire tras la compresión adiabática, usando que el coeficiente adiabático del aire, tomado como gas ideal diatómico, es $\gamma = C_p/C_v = 7/5 = 1,4$ resulta, usando $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$,

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 310 \cdot \left(\frac{100}{50} \right)^{0,4} = 438 \text{ K.}$$

El cambio de energía interna en la compresión es

$$\begin{aligned} \Delta U_{12} &= C_v \Delta T = \frac{5}{2} n R \Delta T \\ &= \frac{5}{2} \cdot 3,29 \cdot 10^{-3} \cdot 8,31 \cdot (438 - 310) = 8,07 \text{ J.} \end{aligned}$$

- b) El segundo proceso es isocórico. Dado que el volumen es constante, el trabajo en este proceso es cero, de manera que

$$\begin{aligned} Q_{23} &= \Delta U_{23} = C_v \Delta T = \frac{5}{2} n R \Delta T \\ &= -\Delta U_{12} = -8,07 \text{ J.} \end{aligned}$$

Es decir, el gas desprende calor hacia el exterior en este proceso mientras reduce su temperatura a volumen constante.

Debido a los dos procesos anteriores, la energía interna del gas U_3 es la misma que tenía inicialmente U_1 (pues la temperatura final es igual a la inicial). Así,

$$U_3 = U_1 = C_v T_1 = \frac{5}{2} n R T_1 = \frac{5}{2} \cdot 3,29 \cdot 10^{-3} \cdot 8,31 \cdot 310 = 33,3 \text{ J.}$$

12. Disponemos de un frigorífico con un COP de 4 que está consumiendo 5 W. Esta potencia la está empleando en enfriar y congelar 100 g de agua a 20°C que hemos colocado en la parte del congelador. Estima el tiempo que tardará el frigorífico en congelar el agua a 0°C, teniendo en cuenta que el calor específico del agua es $c = 4187 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$ y que el calor latente de fusión es $L_f = 3,34 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$.

Sol. El calor necesario para enfriar el agua hasta los 0°C es

$$Q_1 = mc \Delta T,$$

donde asumimos que, cuando el agua está a punto de congelar, está en "equilibrio" a 0 °C. Esto no es cierto, pues está dentro de un congelador a menor temperatura, aunque resulta una buena aproximación en general. Además, cuando el agua se congela, absorbe el siguiente calor:

$$Q_2 = mL_s = -mL_f,$$

donde m es la masa de agua y L_s el calor de solidificación. En total, el agua absorbe:

$$Q = Q_1 + Q_2 = 0,1 \cdot 4187 \cdot (0 - 20) - 0,1 \cdot 3,34 \cdot 10^5 = -42,0 \text{ kJ},$$

que al ser negativo implica que es el frigorífico el que absorbe calor. Si Q_b es dicho calor, tenemos

$$Q_b = -Q \simeq 42,0 \text{ kJ}.$$

A partir del COP de enfriamiento del frigorífico, podemos obtener el trabajo que éste tiene que realizar para hacerlo:

$$COP_{enf} = \frac{Q_b}{W} \Rightarrow W = \frac{Q_b}{COP_{enf}} = \frac{42,0 \cdot 10^3}{4} \simeq 10,5 \text{ kJ}.$$

Si toda la potencia del frigorífico se emplea en realizar este trabajo, tendremos

$$P = \frac{W}{t} \Rightarrow t = \frac{W}{P} = \frac{10,5 \cdot 10^3}{5} \simeq 2,10 \cdot 10^3 \text{ s}.$$

13. Una máquina térmica realiza un ciclo de Carnot utilizando 10 moles de gas ideal monoatómico como sustancia de trabajo. Un ciclo de la máquina está formado por cuatro procesos: $A \rightarrow B$ expansión isoterma a temperatura T_1 hasta duplicar su volumen, $B \rightarrow C$ expansión adiabática hasta duplicar su volumen, $C \rightarrow D$ compresión isoterma a la temperatura T_2 y $D \rightarrow A$ compresión adiabática. En el estado A, la presión del gas es 101 kPa y ocupa 1 m³.

- (a) Calcula las temperaturas T_1 y T_2 .
 (b) Calcula el rendimiento de la máquina.

Sol.

- (a) Usando la ecuación de los gases ideales

$$T_1 = \frac{p_A V_A}{nR} = \frac{101 \cdot 10^3 \cdot 1}{10 \cdot 8,31} = 1220 \text{ K}.$$

Para calcular T_2 , consideramos el proceso $B \rightarrow C$:

$$T_2 V_C^{\gamma-1} = T_1 V_B^{\gamma-1}$$

donde $V_C = 2V_B$ y $\gamma = \frac{5}{3}$. Así,

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_B}{V_C} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{2^{\frac{2}{3}}} = 766 \text{ K.}$$

(b) Usando los resultados del apartado anterior, el rendimiento de la máquina de Carnot es

$$e = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - 2^{-\frac{3}{2}} = 0,370.$$

14. Una casa está refrigerada con una máquina que aproximaremos por una máquina de Carnot inversa. Determina la potencia consumida por la máquina si ésta extrae, en una hora, 10^5 J de calor del interior de la casa, a 26°C , estando el exterior a 36°C .

Sol. La máquina de Carnot es el dispositivo (ideal) más eficiente para refrigerar o calentar una vivienda. Si el aire acondicionado es una máquina de Carnot inversa, su COP de enfriamiento se puede calcular con sólo las temperaturas interior y exterior de la casa:

$$COP_{enf} = \frac{Q_b}{W} = \frac{Q_b}{Q_a - Q_b} = \frac{T_b}{T_a - T_b} = \frac{273,15 + 26}{36 - 26} = 29,9.$$

A partir de este valor, y con el dato de calor extraído de la vivienda en una hora, podemos calcular el trabajo que realiza la máquina de Carnot cada hora,

$$COP_{enf} = \frac{Q_b}{W} \Rightarrow W = \frac{Q_b}{COP_{enf}} = \frac{10^5}{29,9} \approx 3340 \text{ J/hora.}$$

La potencia de la máquina es

$$P = 3340 \frac{\text{J}}{\text{hora}} \frac{1 \text{ hora}}{3600 \text{ s}} = 0,929 \text{ W.}$$