



VNIVERSIDAD  
D SALAMANCA

*Física I. Curso 2010/11*

*Departamento de Física Aplicada. ETSII de Béjar. Universidad de Salamanca*

*Profes. Alejandro Medina Domínguez y Jesús Ovejero Sánchez*

## Tema 8. TERMODINÁMICA

### Índice

<b>1. Conceptos básicos</b>	<b>3</b>
1.1. Sistemas termodinámicos . . . . .	3
1.2. Interacciones termodinámicas . . . . .	4
1.3. Estados de equilibrio . . . . .	4
1.4. Variables termodinámicas . . . . .	5
1.5. Procesos termodinámicos . . . . .	6
<b>2. Temperatura</b>	<b>6</b>
2.1. Equilibrio térmico. Principio Cero . . . . .	6
2.2. Escala de temperaturas del gas ideal . . . . .	7
2.3. Gas ideal . . . . .	8
<b>3. Primer Principio</b>	<b>10</b>
3.1. Trabajo termodinámico . . . . .	10
3.2. Trabajo disipativo y procesos cuasiestáticos . . . . .	11
3.3. Interpretación geométrica del trabajo cuasiestático . . . . .	12
3.4. Experimentos de Joule . . . . .	15
3.5. Trabajo adiabático y energía interna . . . . .	15
3.6. Calor y Primer Principio de la Termodinámica . . . . .	16
3.7. Capacidades caloríficas . . . . .	18

<b>4. Segundo Principio de la Termodinámica</b>	<b>21</b>
4.1. Máquinas termodinámicas . . . . .	21
4.2. Enunciados del Segundo Principio . . . . .	22
4.3. Procesos reversibles e irreversibles . . . . .	23
4.4. Ciclo y teorema de Carnot . . . . .	23
<b>5. Problemas</b>	<b>26</b>

Es usual identificar la Termodinámica como aquella rama de la Física en la que se estudian los fenómenos relacionados con el calor y la temperatura. En realidad, una definición de Termodinámica debería contemplar los principios en que se basa, sus fines y métodos y su campo de aplicación. Este capítulo está destinado justamente a precisar algunos de estos aspectos de una manera muy breve.

## 1. Conceptos básicos

### 1.1. Sistemas termodinámicos

Por *sistema termodinámico* entendemos una región cualquiera del espacio con su contenido. La descripción de un sistema se puede hacer, en general, de dos formas: *macroscópica* y *microscópica*. La Termodinámica es un ejemplo de teoría macroscópica. En ella se hace énfasis en aquellas magnitudes macroscópicas que tienen relación con aspectos internos al sistema. Estas magnitudes se denominan *magnitudes termodinámicas*. Por tanto, son aquéllas que describen macroscópicamente el estado interno de un sistema. Como para todo sistema físico, la definición de un sistema termodinámico requiere precisar su extensión espacial. Esto, a su vez, exige precisar sin ambigüedad la superficie geométrica que lo delimita, que recibe el nombre de *frontera* o *contorno*, que puede ser real o imaginaria. La región fuera de la frontera se suele llamar *medio exterior* o *entorno* y el sistema total formado por el sistema en estudio y su medio exterior, *universo termodinámico*.

Los sistemas termodinámicos, respecto a la naturaleza de sus fronteras, se pueden clasificar del siguiente modo:

- Sistema *aislado*: sistema con fronteras que impiden el intercambio de materia y energía con su medio exterior.
- Sistema *cerrado*: sistema con fronteras que permiten el intercambio de energía con su medio exterior, pero impiden el de materia.
- Sistema *abierto*: sistema con fronteras que permiten el intercambio tanto de energía como de materia con su medio exterior.

Se entiende por *componentes* de un sistema termodinámico a las diferentes especies químicas independientes que lo forman. Los sistemas pueden ser *monocomponentes* o *multicomponentes*.

Se llama *fase* a un sistema físicamente homogéneo, es decir, un sistema cuyas propiedades son invariantes bajo traslaciones del sistema de referencia.

## 1.2. Interacciones termodinámicas

Experimentalmente se observa que dos o más sistemas termodinámicos pueden interactuar. Esta *interacción* se pone de manifiesto al observarse que cambios en los valores de las magnitudes termodinámicas en uno de ellos provocan inequívocamente cambios en las magnitudes termodinámicas de los otros. Tipos básicos de interacción:

- Interacción *mecánica*: caracterizada por un intercambio de energía mecánica (se puede describir totalmente en términos de conceptos provenientes de la Mecánica).
- Interacción *térmica*: caracterizada por un intercambio de energía térmica.
- Interacción *material*: caracterizada por un intercambio de materia y/o por un cambio de composición debido a la existencia de reacciones químicas. Esta interacción siempre va acompañada de interacciones térmica y mecánica.

Se denomina *pared* a aquel ente conceptual mediante el que se permite o impide el establecimiento de interacciones entre sistemas. Se dice que la pared es *adiabática* si impide la interacción térmica. Una buena aproximación a una pared adiabática es la que constituye un *aislante térmico* como la madera, la lana, etc. Una pared *diatérmica*, como una pared metálica por ejemplo, es aquella que permite la interacción térmica. Se denominan *ligaduras* termodinámicas al conjunto de paredes que impiden las interacciones termodinámicas y pueden ser *externas* si son restrictivas respecto a la interacción de un sistema con su medio exterior o *internas* si son restrictivas respecto a la interacción entre subsistemas.

## 1.3. Estados de equilibrio

Se denomina *estado* de un sistema al conjunto de valores de las magnitudes termodinámicas que lo caracterizan. Se dice que dos sistemas han alcanzado un estado de *equilibrio mutuo* respecto a una cierta interacción cuando, estando en contacto con una pared permisiva a dicha interacción, sus magnitudes termodinámicas tienen valores constantes en el tiempo. Se pueden distinguir tantos tipos de equilibrio como de interacciones: equilibrio mecánico, equilibrio térmico y equilibrio material. Un sistema se dice que está en *equilibrio termodinámico* si se

cumplen simultáneamente los equilibrios mecánico, térmico y material, tanto externos como internos. Dicho de otro modo, cuando sus magnitudes termodinámicas permanecen invariables en el tiempo si no se modifican las paredes y si al aislarlo no se producen cambios.

## 1.4. Variables termodinámicas

Se denominan *variables termodinámicas* a aquellas magnitudes termodinámicas asociadas a un sistema en equilibrio termodinámico. Según su procedencia pueden ser de tres tipos:

- *Variables de composición*: especifican la cantidad de cada uno de los componentes. Por ejemplo, la masa de cada uno o el número de moles.
- *Variables mecánicas*: son aquellas que proceden de una interacción mecánica, como presión, volumen, pero también aquellas que proceden de otras ramas de la Física como el Electromagnetismo (intensidad del campo eléctrico o magnético, etc.).
- *Variables térmicas*: son las que surgen de los postulados propios de la Termodinámica o combinaciones de éstas con variables mecánicas.

Las variables pueden ser *extensivas* o *intensivas*. Las extensivas son globales, es decir, dependen del tamaño del sistema y son aditivas. Ejemplos son el volumen, la masa, el número de moles, etc. Las variables intensivas son locales (están definidas en cada parte del sistema y son, por lo tanto, independientes de su tamaño) y no son aditivas, como por ejemplo, la temperatura, la presión, etc. Las variables extensivas pueden convertirse en *específicas* cuando se establecen por unidad de masa o *molares* cuando se expresan por unidad de mol. Las variables específicas y molares son intensivas.

La experiencia muestra que no todas las variables termodinámicas son independientes entre sí y, además, que las variables de dos sistemas en equilibrio mutuo están relacionadas entre sí. La primera idea nos lleva al concepto de *variables de estado*, que es el conjunto de variables termodinámicas independientes en términos de las cuales se pueden especificar todas las demás. Se denominan *funciones de estado* a las variables que no se consideran independientes sino que son función de las variables de estado y que tienen un valor único en cada estado de equilibrio. Se denomina *sistema simple* a un sistema cerrado que necesita únicamente dos variables como variables de estado. Por ejemplo, si las variables son la presión,  $P$ , y el volumen,  $V$ , se dice que el sistema es *hidrostático*.

## 1.5. Procesos termodinámicos

Un *proceso termodinámico* es el camino que conecta dos estados termodinámicos diferentes. Si el estado inicial y final están infinitesimalmente próximos se dice que el cambio de estado es infinitesimal y cualquiera de los caminos que los une es un *proceso infinitesimal*. Si los estados inicial y final coinciden se dice que el proceso es *cíclico*. Un proceso se dice que es *cuasiestático no disipativo* o *reversible* cuando es secuencia continua de estados de equilibrio. Son procesos ideales de modo que al invertirlos y regresar al estado inicial, tanto el sistema como el resto del universo vuelven a sus respectivos estados de partida sin ningún cambio. Se denomina proceso *irreversible* a todo aquel que no es reversible. Cualquier proceso real es irreversible. En algunos tipos de procesos alguna variable permanece constante: *isotermo*, temperatura constante; *isóbaro*, presión constante; *isócoro*, volumen constante, etc.

## 2. Temperatura

### 2.1. Equilibrio térmico. Principio Cero

En Termodinámica la *temperatura* es un concepto esencial, y su medida constituye una de sus principales actividades prácticas. Pero su definición correcta es complicada. Si consideramos un trozo de aluminio y otro de madera en una misma habitación, ambos están en equilibrio térmico, pero, sin embargo, al tocarlos, el de aluminio se siente más frío. Luego la sensación fisiológica frío/caliente no puede dar una base sólida para fundamentar el concepto de temperatura.

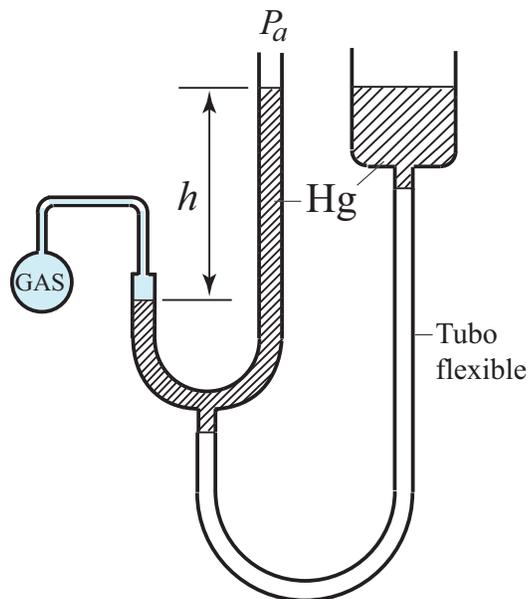
Supónganse dos bloques de un mismo metal, que inicialmente, al tacto, están uno más caliente que el otro. Si los ponemos en contacto en un recinto aislado tiene lugar una interacción térmica entre ellos. Al cabo de un tiempo ambos bloques producen la misma sensación al tacto. Se dice que han alcanzado un estado de equilibrio común que hemos denominado antes equilibrio térmico. El *Principio Cero de la Termodinámica* se formula, con una base experimental, del siguiente modo:

1. Dos sistemas en contacto a través de una pared diatérmica un tiempo suficiente alcanzan el equilibrio térmico.
2. Dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero se encuentran en equilibrio térmico entre sí.

Este principio permite introducir el concepto de *temperatura empírica*,  $\theta$ , como aquella propiedad que tienen en común todos los sistemas que se encuentran en equilibrio térmico entre sí. El conjunto de estados que tienen la misma temperatura empírica se denomina *isoterma*. Establecer valores numéricos a las distintas isotermas se denomina establecer una *escala termométrica* y conlleva elegir un *termómetro* y una *variable termométrica*,  $X$ , es decir, escoger la variable que va a cambiar con la temperatura,  $\theta = \theta(X)$ .

## 2.2. Escala de temperaturas del gas ideal

Es un hecho comprobado experimentalmente que todos los gases a baja presión presentan un comportamiento muy similar. Por ello se utiliza el *termómetro de gas a volumen constante* como un sistema termométrico independiente del gas elegido. La figura adjunta esquematiza este termómetro. El volumen del gas se mantiene constante ajustando el mercurio con el tubo en forma de U de manera que se encuentre siempre en el mismo punto de la rama en contacto con el gas. La presión se mide entonces a partir de la diferencia de altura  $h$  entre las dos ramas,  $P = P_a + \rho gh$  y es la variable termométrica.



La escala de *temperaturas del gas ideal* se elige a partir de la siguiente ecuación:

$$\theta^{\text{g.i.}}(P) = 273,16 \lim_{P_{\text{pta}} \rightarrow 0} \frac{P}{P_{\text{pta}}}$$

donde  $P_{\text{pta}}$  es la presión del gas cuando el termómetro se encuentre en equilibrio térmico con un sistema a la temperatura del punto triple del agua (aquel estado en que coexisten las fases

sólida, líquida y gaseosa).

Sin embargo, la forma más universal de definir una escala de temperaturas surge a partir del Segundo Principio de la Termodinámica, es la *escala absoluta de temperaturas* y en ella la temperatura del punto triple del agua vale  $T_{\text{pta}} = 273,16$  K. Esta escala también se denomina Kelvin y es la unidad de temperatura en el S.I.

Existe otra escala muy utilizada habitualmente que es la *Celsius* que se define como:

$$t(^{\circ}\text{C}) \equiv T(\text{K}) - 273,15$$

donde 273,15 es la temperatura de fusión del hielo a la presión de 1,013 bar. Obsérvese que la escala Kelvin y la Celsius no son iguales pero sus incrementos sí, es decir,  $\Delta t(^{\circ}\text{C}) = \Delta T(\text{K})$ .

El Principio Cero permite introducir la temperatura y demuestra que para sistemas hidrostáticos en equilibrio termodinámico debe existir entre las variables  $P$ ,  $V$  y  $T$  una relación funcional del tipo:  $f(P, V, T) = 0$  que se denomina *ecuación empírica de estado*. La determinación de una ecuación concreta para un sistema particular no es objeto en sí de la Termodinámica, si no que se obtiene experimentalmente en el laboratorio o por medio de métodos microscópicos (Física Estadística).

### 2.3. Gas ideal

El químico inglés Robert Boyle (1627-1691) puso de manifiesto experimentalmente en 1660 que para gases a alta temperatura y/o baja presión se verifica que a temperatura constante:

$$PV = \text{constante} \quad (\text{a } T \text{ constante})$$

Tiempo después (1802) el físico y químico francés Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) comprobó que en las mismas condiciones, si se mantiene constante la presión, el volumen varía de forma proporcionalmente inversa a la temperatura:

$$T/V = \text{constante} \quad (\text{a } P \text{ constante})$$

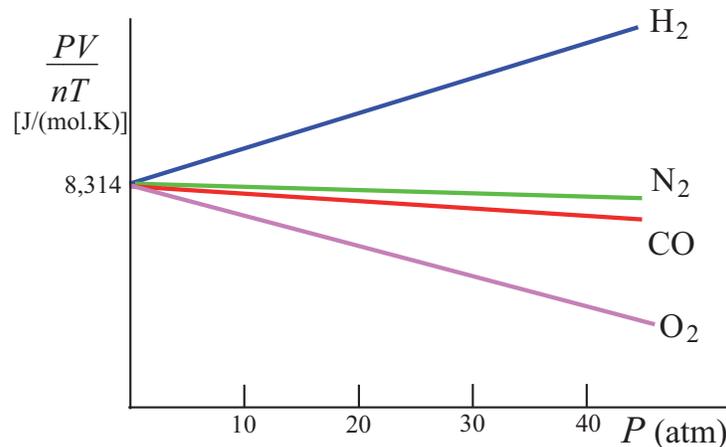
Estas dos ecuaciones se pueden combinar en otra:  $PV = CT$ . Se comprobó también que la constante  $C$  es proporcional al número de moles de gas,  $n$ , y se puede expresar así,  $C = nR$  donde:

$$R \approx 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \approx 0,082 \frac{\text{atm.l}}{\text{mol.K}} \approx 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol.K}}$$

es la *constante universal de los gases*. Y se puede entonces escribir:

$$PV = nRT$$

Esta ecuación se denomina *ecuación de estado del gas ideal*, da buenos resultados para gases reales a bajas presiones y/o bajas densidades y altas temperaturas. Nótese que es independiente del tipo de gas que se considere.



## 2.1 EJEMPLO

¿Qué volumen ocupa 1,0 mol de gas ideal a una temperatura de 0,0°C y una presión de 1,0 atm.

A partir de la ecuación de estado del gas ideal:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1,0 \text{ mol})[0,082 \text{ (atm.l)/(mol.K)}](273,15 \text{ K})}{1,0 \text{ atm}} = 22,4 \text{ l}$$

## 2.2 EJEMPLO

Un gas tiene un volumen de 2,0 l, una temperatura de 30°C y una presión de 1,0 atm. Se calienta a 60° y al mismo tiempo se comprime hasta un volumen de 1,5 l. ¿Cuál es su nueva presión?

Como la cantidad de gas es constante,

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

Despejando  $P_2$ ,

$$P_2 = \frac{V_1 T_2}{T_1 V_2} P_1$$

Poniendo las temperaturas en K resulta,  $P_2 = 1,47 \text{ atm}$ .

## 3. Primer Principio

### 3.1. Trabajo termodinámico

El concepto de trabajo proviene originalmente de la Mecánica. Se define el trabajo mecánico infinitesimal que la fuerza  $\vec{f}$  hace para desplazar una partícula un trayecto  $d\vec{\ell}$  como:

$$\delta W = \vec{f} \cdot d\vec{\ell}$$

donde  $\delta$  significa que, en general, el trabajo depende de la trayectoria elegida y no sólo de los estados inicial y final.

En Termodinámica se define el *trabajo termodinámico* en un proceso dado como el trabajo realizado por las fuerzas que durante el proceso los alrededores ejercen sobre el sistema,  $\vec{F}_{\text{ext}}$ . De este modo:

$$\delta W > 0 \quad \text{si es realizado sobre el sistema}$$

$$\delta W < 0 \quad \text{si es realizado por el sistema}$$

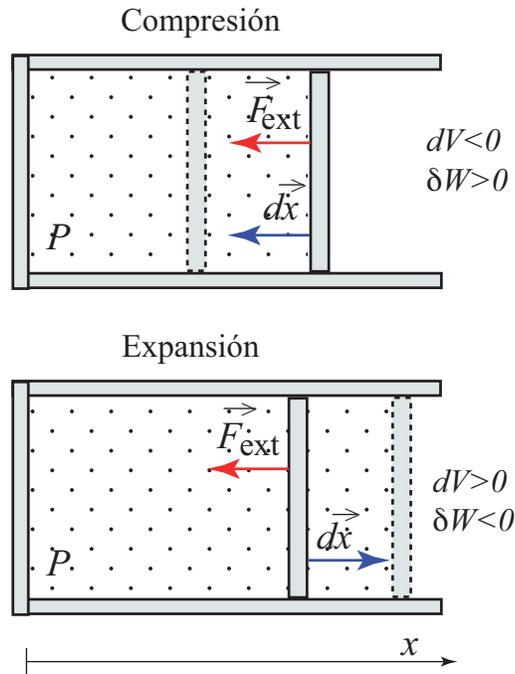
Se dice que el criterio de signos utilizado es un criterio *egoísta*.

El objetivo ahora será tratar de expresar el trabajo termodinámico en un proceso en función de las variables macroscópicas propias de la Termodinámica. Supondremos un proceso infinitesimal tal que los estados inicial y final están muy próximos y los estados intermedios son de equilibrio. Consideraremos además únicamente sistemas cerrados, sin intercambio de materia.

Comencemos como ejemplo con un gas contenido en un sistema cilindro-pistón. La fuerza que ejerce el gas sobre el pistón será  $\vec{F} = PA\vec{i}$ , o de otro modo, la fuerza que el pistón ejerce sobre el gas es  $\vec{F}_{\text{ext}} = -PA\vec{i}$ , entonces

$$\delta W = \vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{x} = -PA dx = -PdV$$

siendo  $dV$  la variación infinitesimal del volumen del cilindro. De este modo hemos expresado el trabajo en términos de una variable macroscópica intensiva ( $P$ ) y otra extensiva ( $V$ ). Si el trabajo es de expansión,  $dV > 0 \rightarrow \delta W < 0$  (realizado por el sistema) y si es de compresión,  $dV < 0 \rightarrow \delta W > 0$  (realizado sobre el sistema).



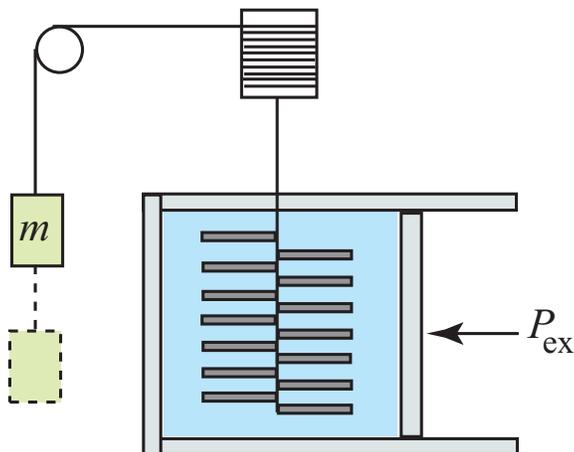
Los sistemas en que el trabajo se puede expresar de esa forma se denominan *expansivos*. La notación  $\delta$  indica que el trabajo no se puede expresar directamente como la variación de una coordenada termodinámica, sino que depende del camino recorrido. Se dice que es una *diferencial inexacta*. En un proceso finito,

$$W_c = \int_c \delta W$$

### 3.2. Trabajo disipativo y procesos cuasiestáticos

Además del trabajo asociado a la variación de las coordenadas de trabajo siempre es posible ejercer otro tipo de trabajo. Por ejemplo, la figura adjunta representa una polea de la que cuelga una masa y está conectada a unas paletas en el interior de un fluido. Este trabajo no está directamente asociado a la variación de ninguna coordenada de trabajo. Aparece en fenómenos de rozamiento, histéresis, etc. En un sistema expansivo simple, el trabajo total se puede expresar así:

$$\delta W = -PdV + \delta W_{\text{dis}}$$



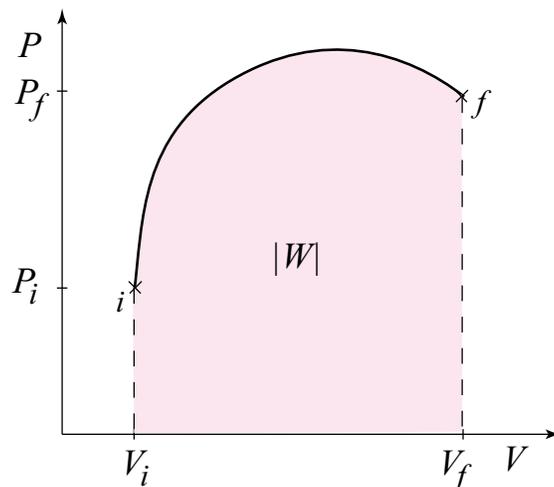
Se define un *proceso cuasiestático* como aquella sucesión de procesos infinitesimales en los que no se realiza trabajo disipativo, los estados intermedios son de equilibrio

### 3.3. Interpretación geométrica del trabajo cuasiestático

En el espacio termodinámico de un sistema cualquiera sólo pueden representarse mediante curvas los procesos cuasiestáticos, en que los estados intermedios son de equilibrio. En el caso de un sistema expansivo simple, el espacio  $P - V$  se denomina *diagrama de Clapeyron*. El trabajo en un proceso cualquiera representa el área encerrada bajo la curva correspondiente (salvo signos):

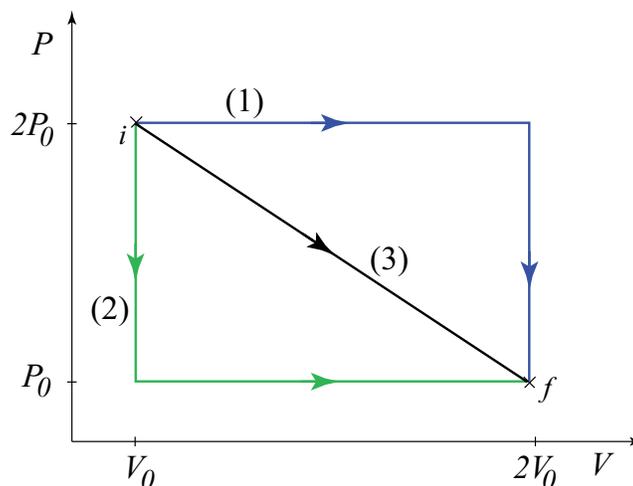
$$W = - \int_{c,i}^f P dV = - \int_{c,i}^f f(V) dV$$

Un proceso es *cíclico* si los estados inicial y final coinciden.



## 3.1 EJEMPLO

Cálculense los trabajos necesarios para expandir el sistema desde  $i$  hasta  $f$  a lo largo de los tres caminos señalados, geoméricamente y calculando las integrales correspondientes.



Geoméricamente:

$$(1) \longrightarrow W_1 = -2P_0V_0 + 0$$

$$(2) \longrightarrow W_2 = -P_0V_0$$

$$(3) \longrightarrow W_3 = -\frac{3}{2}P_0V_0$$

Integrales<sup>1</sup>:

$$(1) \longrightarrow W_1 = -\int_{V_0}^{2V_0} P dV = -2P_0V_0$$

$$(2) \longrightarrow W_2 = 0 - \int_{V_0}^{2V_0} P_0 dV = -P_0V_0$$

$$(3) \longrightarrow W_3 = -\int_{V_0}^{2V_0} P dV = -\int_{V_0}^{2V_0} \left( \frac{-P_0}{V_0}V + 3P_0 \right) dV = -\frac{3}{2}P_0V_0$$

<sup>1</sup>Ecuación de la recta que pasa por los puntos  $(x_1, y_1)$  y  $(x_2, y_2)$ :

$$\frac{x - x_1}{x_2 - x_1} = \frac{y - y_1}{y_2 - y_1}$$

## 3.2 EJEMPLO

Considérese un proceso por el que un gas ideal pasa de un estado inicial  $i$  a otro final  $f$ . Calcula el trabajo termodinámico si el proceso es: a) isóbaro, b) isócoro y c) isoterma.

a) Isóbaro

Si la presión es constante,

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P(V) dV = P(V_i - V_f)$$

que se corresponde, en módulo con el área encerrada en el rectángulo que se muestra en la figura.

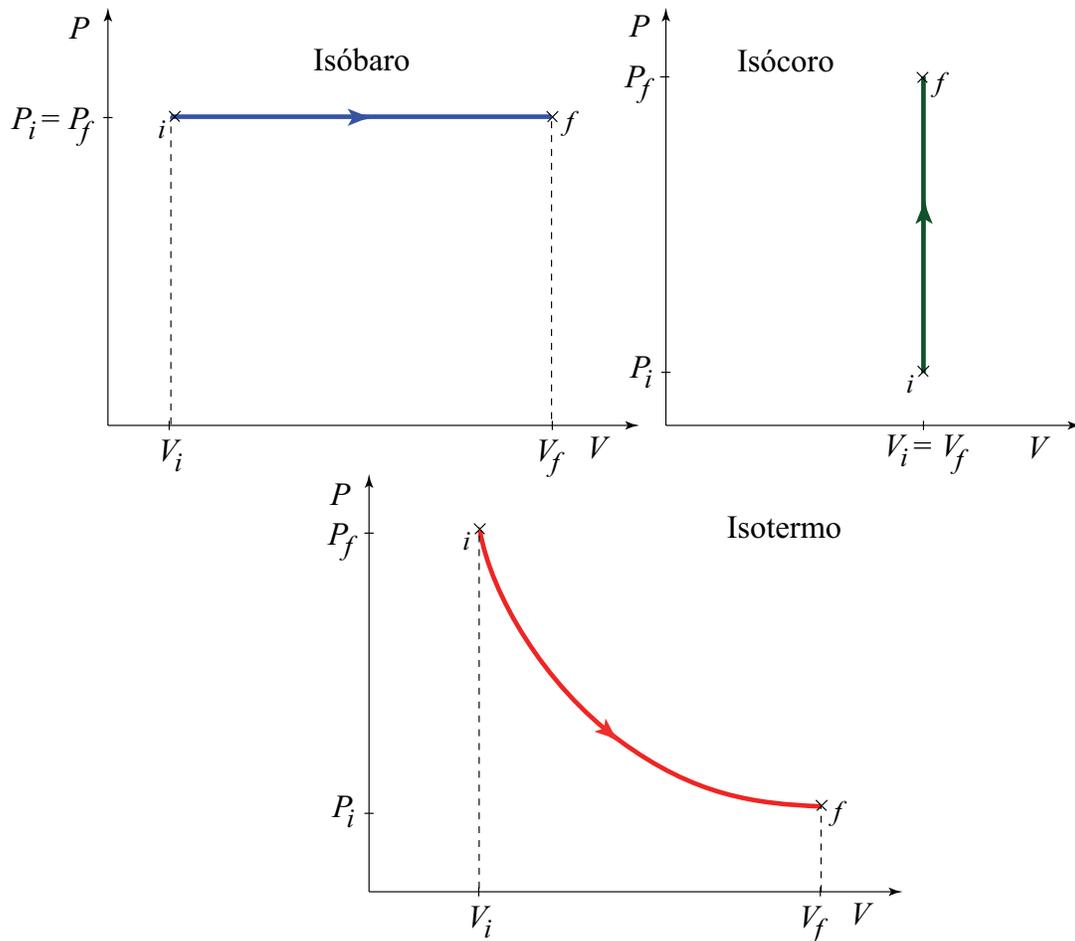
b) Isócoro

Si en el proceso se mantiene el volumen constante, el trabajo realizado por el sistema es nulo,  $W = 0$ .

c) Isoterma

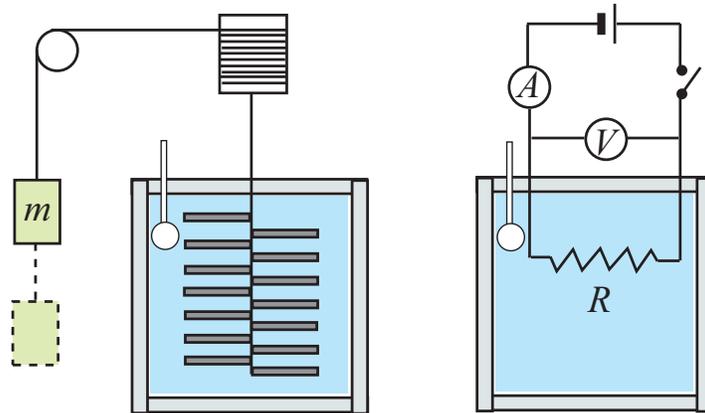
Utilizando la ecuación de estado del gas ideal:

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P(V) dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_i}{V_f}$$



### 3.4. Experimentos de Joule

Entre 1840 y 1845 el físico inglés J.P. Joule realizó una serie de experimentos intentando establecer la cantidad de trabajo requerido para producir un determinado incremento de la temperatura en una masa conocida de agua. En la figura adjunta se esquematizan algunos de los experimentos. En ellos un recipiente de paredes *adiabáticas* (la temperatura en el interior no está correlacionada con la del exterior) contiene un líquido sobre el que se efectúa un trabajo, bien con unas paletas conectadas a una polea ( $W_{\text{ad}} = mgh$ ) o directamente un trabajo eléctrico con una resistencia ( $W_{\text{ad}} = Vit$ ).



Joule demostró que, en condiciones adiabáticas, para pasar de un mismo estado inicial al mismo estado final se requiere la misma cantidad de trabajo, independientemente de las particularidades del proceso. Obtuvo además que la relación entre el trabajo ejercido y el calor<sup>2</sup> requerido viene dado por:

$$|W_{if}^{\text{ad}}| = J|Q_{if}|$$

La constante  $J$  se denominó *equivalente mecánico del calor* y Joule obtuvo para ella un valor muy similar al aceptado hoy en día:  $J = 4,186 \text{ J/cal}$ .

### 3.5. Trabajo adiabático y energía interna

Los resultados experimentales de Joule se pueden generalizar de forma empírica en los siguientes postulados:

- i) Dados dos estados de equilibrio cualquiera, de un sistema cerrado, siempre es posible alcanzar uno a partir del otro a través de un proceso adiabático.
- ii) El trabajo que se requiere para llevar un sistema rodeado de paredes adiabáticas desde un estado inicial a otro final depende únicamente de dichos estados.

Matemáticamente, estos postulados llevan a que, cuando  $i$  y  $f$  son dos estados de un sistema conectados mediante un proceso adiabático, existe una función termodinámica (que llamaremos *energía interna*) tal que<sup>3</sup>,

$$W_{if}^{\text{ad}} = U_f - U_i = \Delta U$$

<sup>2</sup>Aunque más adelante analizaremos la definición rigurosa de calor, considérese aquí en el sentido clásico, hasta el s. XVIII, según el cuál el calor es la forma de energía capaz de elevar la temperatura de un cuerpo.

<sup>3</sup>Este razonamiento es análogo en Mecánica al concepto de energía potencial para fuerzas conservativas, aunque en Mecánica hace falta hacer la hipótesis de que las interacciones entre partículas son conservativas y en Termodinámica no es necesario ninguna hipótesis microscópica.

Como el trabajo necesario para pasar de un estado a otro depende del tamaño del sistema (masa, número de moles, etc.), la energía interna es una función de estado extensiva. Se puede expresar siempre en términos de las variables independientes del sistema.

### 3.6. Calor y Primer Principio de la Termodinámica

Hemos visto que para un sistema cerrado cualquiera es posible pasar de un estado inicial a otro final realizando un trabajo adiabático,  $W_{if}^{\text{ad}}$ . Se puede comprobar también experimentalmente que el trabajo necesario para alcanzar  $f$  desde  $i$  no es el mismo que si la pared es diaterma,  $W_{if}$ . Se define el calor absorbido por el sistema como la diferencia entre ambos trabajos, es decir,

$$Q_{if} = W_{if}^{\text{ad}} - W_{if} = \Delta U - W_{if}$$

O expresado de otro modo,

$$\Delta U = Q + W$$

Esta expresión se conoce como *Primer Principio de la Termodinámica: las sumas de las cantidades de energía comunicadas a un sistema cerrado en forma de calor y de trabajo es igual a la variación de su energía interna.*

- Puesto que  $W_{if}$  no sólo depende de los estados, si no del camino recorrido y  $U$  es una función de estado,  $Q_{if}$  depende del camino, no es una función de estado. En forma infinitesimal es una diferencial inexacta,  $\delta Q$ .
- Si en un proceso sólo hay interacción mecánica,  $Q_{if} = 0 \rightarrow \Delta U = W_{if}$ .  
Si sólo hay interacción térmica,  $W_{if} = 0 \rightarrow \Delta U = Q_{if}$ .
- Si  $Q > 0$  el sistema absorbe calor y si  $Q < 0$ , lo cede al exterior.
- Expresiones del Primer Principio para procesos infinitesimales (cuasiestáticos):

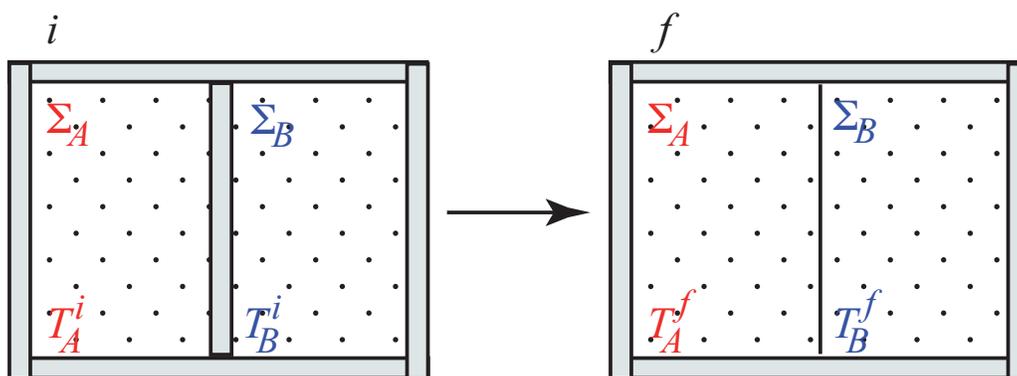
$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$dU = \delta Q - PdV \quad (\text{Para un sistema hidrostático simple})$$

- En un proceso cíclico,  $i = f$ , por lo tanto,  $\Delta U = 0$ .
- En un sistema aislado,  $U = \text{cte.}$ , puesto que  $Q = 0$  y  $W = 0$ .

## 3.3 EJEMPLO

Supongamos un sistema  $\Sigma$ , aislado del exterior y dividido en dos subsistemas,  $\Sigma_A$  y  $\Sigma_B$ , inicialmente a temperaturas diferentes,  $T_A^i$  y  $T_B^i$ , y separados por una pared adiabática y rígida. En determinado momento la pared adiabática se transforma en diaterma de modo que se permite el contacto térmico entre ambos. Veremos cuál es el calor transferido de uno a otro subsistema durante el proceso.



Considerando primero como sistema sólo  $\Sigma_A$ ,  $U_f^A - U_i^A = Q_{if}^A$ .

Y si el sistema es sólo  $\Sigma_B$ ,  $U_f^B - U_i^B = Q_{if}^B$ .

Para el sistema total,  $\Sigma$ :  $(U_f^A + U_f^B) - (U_i^A + U_i^B) = 0$  por estar el sistema aislado. Entonces, comparando las ecuaciones debe ser,

$$Q_{if}^A = -Q_{if}^B$$

Esta ecuación se denomina ecuación fundamental de la calorimetría. Cuando dos sistemas se ponen en contacto térmico, el calor absorbido por uno es igual al cedido por el otro.

## 3.7. Capacidades caloríficas

Cuando un sistema absorbe o cede calor a lo largo de un proceso pueden ocurrir dos cosas: 1) que varíe su temperatura, ó 2) que tenga lugar una transición de fase manteniéndose la temperatura constante. En el primer caso, la variación de temperatura asociada a una cierta transferencia de calor se mide con un coeficiente termodinámico denominado *capacidad calorífica*:

$$C_X = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_X$$

donde el subíndice  $X$  indica que la variación de calor está asociada al proceso  $X$ . En el SI se expresa en J/K, aunque también es usual expresarlo en cal/K (1 J= 0,24 cal). Las capacidades caloríficas son magnitudes extensivas. En sustancias puras se pueden expresar por mol,  $c_X = C_X/n$ , denominándose *capacidad calorífica molar* o por unidad de masa,  $\bar{c}_X = C_X/m$ , llamándose entonces *calor específico*.

A partir de su definición, es fácil conocer el calor transferido en un proceso conocida como dato la capacidad calorífica,

$$Q_X^{if} = \int_i^f C_X(T) dT$$

En principio, sería necesario conocer la dependencia de  $C_X$  con la temperatura, pero normalmente no se comete demasiado error considerando que es aproximadamente constante. En ese caso el calor transferido en el proceso  $X$  entre el estado  $i$  y el  $f$  será:

$$Q_{if} = C_x(T_f - T_i) = nc_X(T_f - T_i) = m\bar{c}_X(T_f - T_i)$$

En el caso de un sistema expansivo, si se trata de un proceso a volumen constante,  $X = V$ , se tiene la capacidad calorífica a volumen constante y si es a presión constante,  $X = P$ , es la capacidad calorífica a presión constante. Se puede demostrar que siempre  $C_P \geq C_V > 0$  porque  $C_P = C_V + nR$ .

Las capacidades caloríficas molares de un gas ideal dependen del número de grados de libertad microscópicos que tenga:

$$\begin{array}{lcl} \text{Monoatómico} & \longrightarrow & c_V = \frac{3}{2}R \quad c_P = \frac{5}{2}R \\ \text{Diatómico} & \longrightarrow & c_V = \frac{5}{2}R \quad c_P = \frac{7}{2}R \end{array}$$

El calor específico del agua líquida vale:  $c_{\text{agua}} = 1 \text{ cal}/(\text{g.K}) = 1 \text{ kcal}/(\text{kg.K}) = 4,184 \text{ kJ}/(\text{kg.K})$ .

### 3.4 EJEMPLO

*Para medir el calor específico del plomo, se calientan 600 g de perdigones de este metal a 100°C y se colocan en un calorímetro de aluminio de 200 g de masa, que contiene 500 g de agua inicialmente a 17,3°C. Si la temperatura final del sistema es de 20°C, ¿cuál es el calor específico del plomo? (Dato: calor específico del aluminio, 0,900 kJ/(kg.K))*

$$Q_{\text{cedido}} = Q_{\text{absorbido}} \longrightarrow Q_{Pb} = Q_{H_2O} + Q_{Al}$$

$$Q_{Pb} = m_{Pb}c_{Pb}|\Delta T_{Pb}|$$

$$Q_{H_2O} = m_{H_2O}c_{H_2O}\Delta T_{H_2O}$$

$$Q_{Al} = m_{Al}c_{Al}\Delta T_{Al}$$

$$m_{Pb}c_{Pb}|\Delta T_{Pb}| = m_{H_2O}c_{H_2O}\Delta T_{H_2O} + m_{Al}c_{Al}\Delta T_{Al}$$

Y despejando  $c_{Pb}$ :

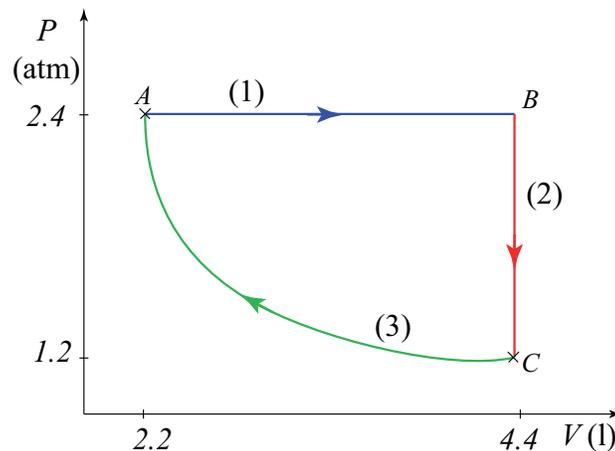
$$c_{Pb} = 0,13 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$$

### 3.5 EJEMPLO

Un sistema formado por 0,32 moles de un gas ideal monoatómico con  $c_V = \frac{3}{2}R$ , ocupa un volumen de 2,2 l a una presión de 2,4 atm (punto A de la figura). El sistema describe un ciclo formado por tres procesos:

1. El gas se calienta a presión constante hasta que su volumen en el punto B es de 4,4 l.
2. El gas se enfría a volumen constante hasta que la presión disminuye a 1,2 atm (punto C).
3. El gas experimenta una compresión isoterma y vuelve al punto A.

a) ¿Cuál es la temperatura en los puntos A, B y C? b) Determina  $W$ ,  $Q$  y  $\Delta U$  para cada proceso y para el ciclo completo.



a) A partir de la ecuación de los gases ideales determinamos las temperaturas de los puntos A, B y C:

$$T_C = T_A = \frac{P_A V_A}{nR} = 201 \text{ K}$$

$$T_B = \frac{P_B V_B}{nR} = \frac{2P_A V_A}{nR} = 2T_A = 402 \text{ K}$$

b) El proceso (1) es isóbaro, luego:

$$W_1 = -P_A \Delta V = -P_A (V_B - V_A) = -0,53 \text{ kJ}$$

$$Q_1 = C_P \Delta T = (C_V + nR) \Delta T = \frac{5}{2} nR \Delta T = 1,3 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_1 = W_1 + Q_1 = 0,80 \text{ kJ}$$

En el proceso (2):

$$W_2 = 0$$

$$Q_2 = C_V \Delta T = \frac{3}{2} nR \Delta T = -0,80 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_2 = W_2 + Q_2 = -0,80 \text{ kJ}$$

El proceso (3) es isotermo, luego  $\Delta U_3 = 0$ :

$$W_3 = nRT_A \ln \frac{V_A}{V_C} = 0,37 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_3 = W_3 + Q_3 \quad \longrightarrow \quad Q_3 = -W_3 = -0,37 \text{ kJ}$$

Para el ciclo total:

$$W_t = W_1 + W_2 + W_3 = -0,16 \text{ kJ}$$

$$Q_t = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0,16 \text{ kJ}$$

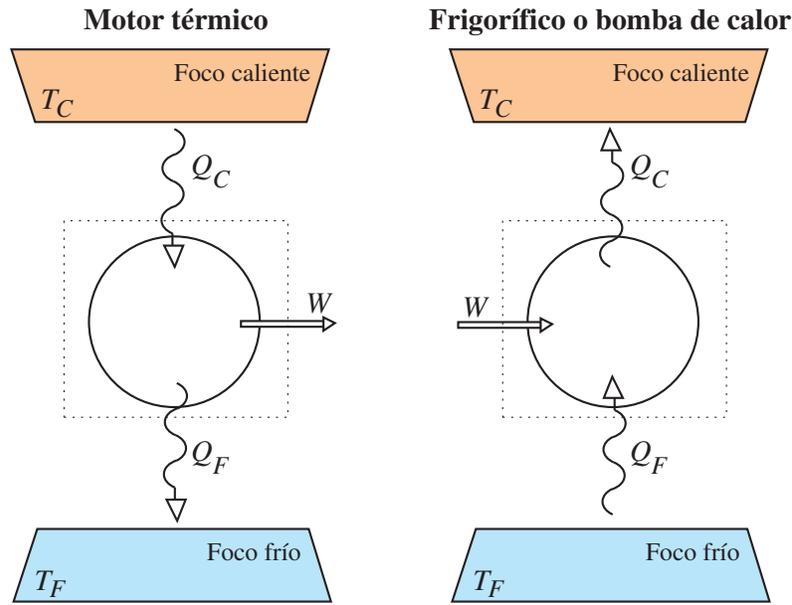
$\Delta U_t = 0$  por ser un proceso cíclico y  $U$  una función de estado.

## 4. Segundo Principio de la Termodinámica

### 4.1. Máquinas termodinámicas

Desde un punto de vista práctico es muy interesante la existencia y diseño de dispositivos capaces de convertir, al menos parcialmente, calor en trabajo o trabajo en calor. Antes de definir desde un punto de vista termodinámico estos dispositivos es necesario introducir un concepto nuevo:

- *Fuente de calor*: es un sistema tal que sólo puede interactuar con otro comunicándole o absorbiendo energía en forma de calor, de manera que sus parámetros intensivos, y en particular, su temperatura permanecen constantes (por ejemplo, la atmósfera, el mar, etc).



Se denomina *máquina térmica* a un dispositivo de funcionamiento cíclico que transfiere calor y trabajo con su entorno. Las más simples intercambian calor con sólo dos fuentes de calor.

1. *Motor térmico*: máquina térmica que proporciona un trabajo,  $|W|$ , absorbiendo un calor,  $|Q_C|$  ( $> |W|$ ), de una fuente caliente a temperatura,  $T_C$ , y cediendo un calor,  $|Q_F|$ , a una fuente fría a temperatura  $T_F$ .
2. *Bomba de calor*: máquina térmica que tiene por objeto proporcionar un calor,  $|Q_C|$ , absorbiendo energía en forma de trabajo,  $|W|$  ( $< |Q_C|$ ), y absorbiendo un calor,  $|Q_F|$ .
3. *Refrigerador*: máquina térmica que tiene por objeto extraer energía en forma de calor,  $|Q_F|$ , de una fuente fría, absorbiendo un trabajo,  $|W|$ , y cediendo un calor, ( $< |Q_C|$ ) a una fuente caliente.

De una forma general se define el *rendimiento* de una máquina termodinámica como el cociente entre la energía que se desea obtener y la que es necesario suministrar. Se tiene entonces

que,

$$\begin{array}{ll}
 \text{Motor térmico} & \longrightarrow \quad \eta = \frac{|W|}{|Q_C|} = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|} \quad (0 \leq 1) \\
 \text{Bomba de calor} & \longrightarrow \quad \nu = \frac{|Q_C|}{|W|} = \frac{|Q_C|}{|Q_C| - |Q_F|} \quad (\geq 1) \\
 \text{Refrigerador} & \longrightarrow \quad \epsilon = \frac{|Q_F|}{|W|} = \frac{|Q_F|}{|Q_C| - |Q_F|} \quad (\geq 0)
 \end{array}$$

#### 4.1 EJEMPLO

En cada ciclo un motor térmico absorbe 200 J de calor de un foco caliente, realiza un trabajo y cede 160 J a un foco frío. ¿Cuál es su rendimiento?

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_C|} = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|} = 1 - \frac{160}{200} = 0,20$$

Es decir, el rendimiento del motor es del 20 %.

#### 4.2. Enunciados del Segundo Principio

El *Segundo Principio de la Termodinámica* se desarrolló en el s. XIX durante la revolución industrial, en pleno desarrollo de máquinas capaces de producir trabajo mecánico. Basados en consideraciones experimentales, en 1850 y 1851, Clausius y Kelvin (y más tarde Planck) formularon los siguientes enunciados:

- Enunciado de Clausius: *es imposible construir un dispositivo que funcionando cíclicamente no produzca otro efecto más que la transferencia de calor de una fuente a otra de mayor temperatura.*
- Enunciado de Kelvin-Planck: *es imposible construir un dispositivo que funcionando cíclicamente no produzca otro efecto más que extraer calor de una fuente y convertirlo íntegramente en trabajo.*

Se puede demostrar que ambos enunciados son equivalentes. Es importante resaltar que no es imposible convertir íntegramente calor en trabajo, pero sí lo es si el proceso es cíclico, es decir, si el sistema vuelve a su estado inicial. Si el proceso es cíclico necesariamente para

producir un trabajo se ha de ceder una fracción del calor a una fuente fría, el rendimiento del motor no puede ser la unidad ( $0 \leq \eta < 1$ ). Y en el caso de un frigorífico, si se pretende extraer un calor de una fuente fría es imprescindible realizar un trabajo, no puede ser el rendimiento infinito ( $0 \leq \epsilon < \infty$ ). Es decir, el Segundo Principio proporciona unas cotas superiores para el rendimiento de las máquinas térmicas.

### 4.3. Procesos reversibles e irreversibles

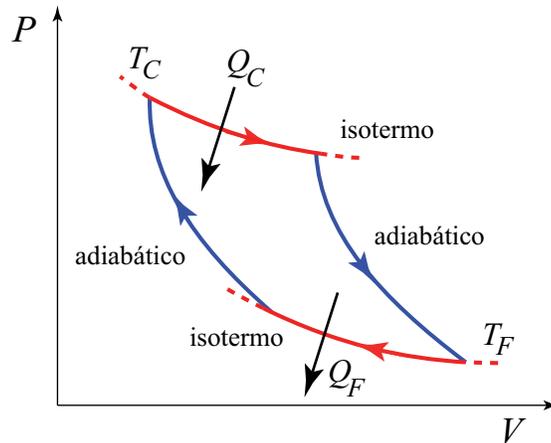
Formalmente se dice que un proceso termodinámico es *reversible* si se puede invertir de modo que el proceso cíclico resultante, tanto para el sistema como para el entorno, no viole el Segundo Principio. Proceso *irreversible* es aquel que no es reversible. Desde un punto de vista más práctico, un proceso reversible debe reunir al menos las siguientes condiciones:

1. No debe haber transformaciones de energía mecánica en térmica por medio de fricciones, o de otro tipo de fuerzas disipativas.
2. Las transferencias de energía como el calor sólo pueden suceder cuando las diferencias de temperatura entre los objetos son infinitesimalmente pequeñas.
3. El proceso debe ser cuasiestático, de modo que el sistema siempre se encuentre en un estado de equilibrio termodinámico.

Cualquier proceso real en la naturaleza es irreversible, realmente los procesos reversibles son idealizaciones, que en la realidad se pueden conseguir aproximadamente, pero nunca de forma completa.

### 4.4. Ciclo y teorema de Carnot

En 1824 el ingeniero francés Sadi Carnot publicó un trabajo esencial sobre cómo podría obtenerse trabajo a partir del calor absorbido de un foco térmico. Diseñó un proceso reversible ideal, denominado hoy *ciclo de Carnot* realizado por un sistema hidrostático en contacto con dos fuentes de calor, con las siguientes etapas (véase la figura adjunta):



1. Proceso isoterma reversible a la temperatura del foco caliente  $T_C$  en el que el sistema absorbe un calor  $Q_C$ .
2. Proceso adiabático reversible hasta que el sistema alcanza la temperatura de la fuente fría,  $T_F$ .
3. Proceso isoterma reversible en el que el sistema está en contacto con la fuente fría  $T_F$  y absorbe un calor  $Q_F$ .
4. Proceso adiabático reversible de modo que la temperatura del sistema aumente de  $T_F$  hasta  $T_C$ , recuperando su estado inicial.

Una vez expuestos los procesos que forman el ciclo de Carnot, éste demostró que *ningún motor que funcione entre las temperaturas de las fuentes dadas puede tener un rendimiento superior al de un motor de Carnot que funcione entre esas fuentes*. Este enunciado se denomina *Teorema de Carnot* y no lo demostraremos aquí. Un corolario de este teorema es que *todos los motores de Carnot operando entre las mismas fuentes tienen el mismo rendimiento*. Otra consecuencia fundamental del Teorema de Carnot y de su corolario es que permite formalmente definir una *escala absoluta de temperaturas*, denominada *temperatura termodinámica*.

El rendimiento de Carnot en esta escala viene dado por la ecuación:

$$\eta_C = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

Entonces, cualquier motor termodinámico que opere entre dos fuentes de calor tiene un rendimiento,  $\eta$  que verifica:

$$\eta \leq \eta_C$$

El teorema de Carnot también es válido para frigoríficos y bombas de calor, es decir, que se debe verificar:

$$\nu \leq \nu_C = \frac{T_C}{T_C - T_F} \quad \text{para bombas de calor}$$

$$\epsilon \leq \epsilon_C = \frac{T_F}{T_C - T_F} \quad \text{para frigoríficos}$$


---

#### 4.2 EJEMPLO

Una máquina térmica extrae 200 J de un foco caliente a una temperatura de 373 K, realiza 48 J de trabajo y cede 152 J al entorno, que se encuentra a 273 K. ¿Cuánto trabajo se pierde debido a las irreversibilidades del proceso?

El trabajo perdido se calcula comparando con una máquina reversible de Carnot que opere entre las mismas fuentes:

$$W_{\text{perdido}} = W_{\text{máx}} - W$$

El trabajo máximo es el que realizaría el motor de Carnot:

$$W_{\text{máx}} = \eta_C Q_C \quad \longrightarrow \quad W_{\text{perdido}} = \eta_C Q_C - W$$

Y como:

$$\eta_C = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

$$W_{\text{perdido}} = \left(1 - \frac{T_F}{T_C}\right) Q_C - W = 5,6 \text{ J}$$


---

## 5. Problemas

1. Calcular el trabajo realizado sobre un gas ideal que efectúa una expansión adiabática cuasiestática desde un estado  $(P_0, V_0)$  a otro estado  $(P_1, V_1)$ , sabiendo que en un proceso de ese tipo se verifica la relación:

$$PV^\gamma = \text{cte.}$$

donde  $\gamma$  es una constante<sup>4</sup>.

$$(\text{Respuestas: } W = \frac{P_1V_1 - P_0V_0}{\gamma - 1})$$

2. Una cantidad dada de  $N_2$ , suponiendo que se comporta como un gas ideal, se encuentra inicialmente en un estado  $i$ , en el que ocupa un volumen de 0,5 l a 2 atm de presión. Pasa a un estado final  $f$  en el que ocupa un volumen de 2 l, siguiendo tres caminos diferentes:
  - a) Expansión adiabática desde el estado  $i$  al  $f$ .
  - b) Expansión isoterma hasta el volumen de 2 l, seguida de una variación de presión a volumen constante hasta alcanzar el estado final  $f$ .
  - c) Una reducción de presión a volumen constante hasta que la presión sea la misma que la que corresponde al estado  $f$ , seguida de una expansión a presión constante hasta el estado final  $f$ .

Dibujar en un diagrama  $P - V$  los tres procesos anteriores y calcular el trabajo realizado por el  $N_2$  en cada uno de ellos ( $\gamma = 1,4$ ).

$$(\text{Respuestas: a) } W_a = -107,5 \text{ J; b) } W_b = -140,0 \text{ J; c) } W_c = -43,6 \text{ J})$$

3. Se consideran dos moles de  $O_2$ , considerado como gas ideal, los cuales pueden pasar cuasiestáticamente del estado inicial  $A : (P_A, V_A, T_A)$  al estado final  $B : (P_B = 3P_A, V_B, T_A)$  por tres caminos distintos: A1B: transformación isoterma, A2B: recta en el diagrama  $P - V$ , A3B: compresión isocora hasta  $3P_A$  seguida de una disminución de volumen a  $P$  constante hasta  $V_B$ . Calcula los trabajos y las cantidades de calor puestas en juego durante las transformaciones, en función de  $R$  y  $T_A$ .

$$(\text{Respuestas: a) } W_1 = 2RT \ln \left( \frac{V_A}{V_B} \right); \quad \text{b) } W_2 = \frac{8}{3}RT_A; \quad \text{c) } W_3 = 4RT_A)$$

---

<sup>4</sup>Se define el *coeficiente adiabático*,  $\gamma$ , como  $C_P/C_V$ . Para un gas ideal monoatómico su valor aproximado es  $5/3 \approx 1,67$  y para uno diatómico  $7/5 = 1,4$ .

4. En un recipiente de paredes adiabáticas se colocan en contacto térmico tres cuerpos de masas,  $m_1, m_2, m_3$ , calores específicos a presión constante  $c_1, c_2$  y  $c_3$ , y temperaturas  $t_1 = 10^\circ\text{C}$ ,  $t_2 = 50^\circ\text{C}$ ,  $t_3 = 100^\circ\text{C}$ , respectivamente, verificándose la relación:

$$m_1 = \frac{m_2}{2} = \frac{m_3}{3} \quad \text{y} \quad \frac{c_1}{5} = \frac{c_2}{4} = \frac{c_3}{6}$$

Calcula la temperatura final de equilibrio.

(Respuestas:  $t_f = 72,6^\circ\text{C}$ )

5. Un gas que cumple la ecuación  $P(V - 1) = 0,3T$  describe un ciclo formado por dos isotermas y dos isocoras. La relación entre los volúmenes extremos  $V_1$  y  $V_2$  es tal que:

$$\frac{(V_2 - 1)}{(V_1 - 1)} = \sqrt{e}$$

y la relación entre las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  de las isotermas es

$$\frac{T_1}{T_2} = 2$$

El trabajo realizado en este ciclo es de 65 J. Calcúlense las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ .

(Respuestas:  $T_1 = 867,0$  K;  $T_2 = 433,5$  K)

6. Un recipiente contiene  $600 \text{ cm}^3$  de helio gaseoso a 2 K y  $1/36$  atm. Tómese el cero de energía interna para el helio en este punto.

a) Se eleva la temperatura a volumen constante hasta 288 K. Suponiendo que el helio se comporta como gas monoatómico perfecto, ¿qué cantidad de calor ha absorbido y cuál es la energía interna del helio? ¿Puede considerarse esta energía como calor o trabajo almacenados?

b) Se expande ahora el helio adiabáticamente hasta 2 K. ¿Qué trabajo se ha realizado y cuál es la nueva energía interna? ¿Se ha convertido calor en trabajo sin compensación, contradiciendo así el Segundo Principio?

c) Se comprime ahora el helio isotérmicamente hasta su volumen inicial. ¿Cuáles son las cantidades de calor y trabajo que intervienen en este proceso? ¿Cuál es el rendimiento del ciclo? Trácese un diagrama  $P - V$ .

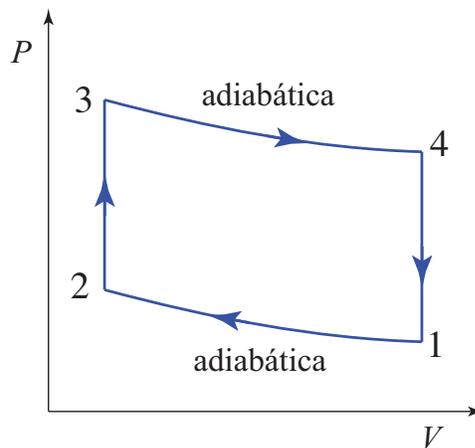
(Respuestas: a)  $\Delta U = Q_{12} = 362$  J; b)  $W_{23} = -362$  J; c)  $W_{31} = 12,36$  J;  $Q_{31} = -12,36$  J;  $\eta = 97\%$ )

7. Un congelador se debe mantener a una temperatura de  $-40^{\circ}\text{C}$  en un día de verano cuando la temperatura ambiente es de  $27^{\circ}\text{C}$ . Para mantener el congelador a esa temperatura se necesita extraer de él un calor de  $17,650 \text{ cal/min}$ . ¿Cuál es la máxima eficiencia posible del congelador y cuál es la mínima energía que debe suministrarse al congelador?

(Respuestas:  $\epsilon = 3,48$ ;  $W_{\min} = 5072 \text{ cal/min}$ )

8. Un gas ideal ( $c_P = 7/2 R$ ) describe el ciclo de la figura. Conocidos los siguientes datos:  $P_1 = 1 \text{ atm}$ ,  $T_1 = 80^{\circ}\text{C}$ ,  $P_2 = 25 \text{ atm}$  y  $T_3 = 3000^{\circ}\text{C}$ , calcúlense los calores y trabajos puestos en juego durante el ciclo (discútase si son absorbidos o cedidos). Obténgase asimismo su rendimiento.

(Respuestas:  $W_{12} = 11060 \text{ J/mol}$ ;  $Q_{23} = 49588 \text{ J/mol}$ ;  $W_{34} = -40881 \text{ J/mol}$ ;  $Q_{41} = -19766 \text{ J/mol}$ ;  $\eta = 0,60$ )



9. Una barra de metal de  $30 \text{ cm}$  de longitud se dilata  $0,075 \text{ cm}$  cuando su temperatura se aumenta de  $0^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}$ . Una barra de material diferente y de la misma longitud se dilata  $0,045 \text{ cm}$  para el mismo incremento de temperatura. Una tercera barra de  $30 \text{ cm}$  construida con dos trozos de los metales anteriores unidos por sus extremos, se dilata  $0,065 \text{ cm}$  entre  $0^{\circ}\text{C}$  y  $100^{\circ}\text{C}$ . Hallar la longitud de cada una de las porciones de la barra compuesta.
- (Respuestas:  $l_1 = 20 \text{ cm}$ ;  $l_2 = 10 \text{ cm}$ )
10. Un bloque de hielo que pesa  $10 \text{ kg}$  se encuentra a  $-8^{\circ}\text{C}$ . Determinar la cantidad de agua que hay que añadir suponiendo que ésta se encuentra a  $50^{\circ}\text{C}$ , para obtener al establecerse

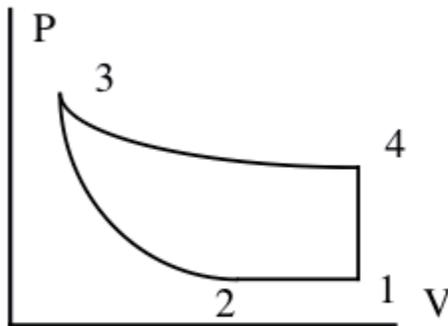
el equilibrio una mezcla de hielo y agua por partes iguales. Calor específico del hielo: 0,5 cal/(g.K); calor específico del agua : 1 cal/(g.K) ; calor latente de fusión : 80 cal/g.

(Respuestas:  $m = 4888,89$  g)

11. Calcular la variación de energía interna correspondiente a la transformación de 1 kg de hielo a  $0^{\circ}\text{C}$  y 3 atm en agua líquida a  $4^{\circ}\text{C}$  y a la misma presión. Densidad del hielo a  $0^{\circ}\text{C}$  :  $0,917$  g/cm<sup>3</sup>. Calor latente de fusión del hielo: 80 cal/g.

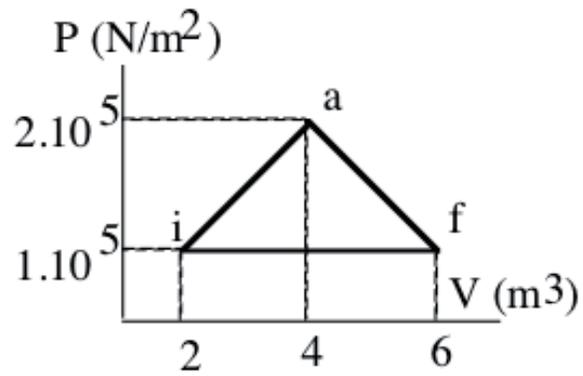
(Respuestas:  $\Delta U = 351,7$  kJ)

12. La figura adjunta representa el ciclo seguido por 2 moles de un gas ideal, del que se conocen los siguientes datos:  $P_1 = 1$  atm ,  $T_1 = 5^{\circ}\text{C}$ ;  $T_2 = -6^{\circ}\text{C}$  ,  $P_3 = 20$  atm ,  $\gamma = 1,4$ . Calcular: a) Las coordenadas termodinámicas de todos los puntos del ciclo. b) Variación de la energía interna en el proceso 2 – 3. c) Trabajo realizado en el proceso 3 – 4.



13. Un gas se expande desde un volumen de  $2\text{m}^3$  hasta uno de  $6\text{m}^3$ , a lo largo de dos trayectorias diferentes, como indica la figura 4. El calor absorbido por el gas en la trayectoria *iaf* es igual a  $4 \cdot 10^5$  cal. Hallar: a) El trabajo efectuado por el gas a lo largo de la trayectoria *iaf*. b) El trabajo efectuado a lo largo de la trayectoria *if*. c) El cambio de energía interna del gas. d) El calor transferido en el proceso a lo largo de la trayectoria *if*.

(Respuestas: a)  $W_{iaf} = 6,10^5$  J; b)  $W_{if} = 4,10^5$  J; c)  $\Delta U = 1,1,10^6$  J; d)  $Q_{if} = 1,5,10^6$  J)



14. Una máquina de Carnot absorbe calor de una fuente a temperatura de  $120^\circ\text{C}$  y entrega calor a otra fuente a temperatura de  $10^\circ\text{C}$ . Si la máquina absorbe  $150\text{ J}$  de la fuente caliente, hállese el trabajo que realiza, el calor que cede y su rendimiento.

(Respuestas:  $W = 41,97\text{ J}$  ;  $Q = 108\text{ J}$  ;  $\eta = 27,98\%$ )