

Cuadernos de COU y  
**Selectividad**

# FISICA



## Termodinámica

---

J. J. LOZANO LUCEA y J. L. VIGATÁ CAMPO



Alhambra Longman

Cuadernos de COU y  
**Selectividad**

J. J. Lozano Lucea  
J. L. Vigatá Campo

8

Termodinámica

**FÍSICA**



Alhambra Longman

---

Producción editorial:

Dirección: José Luis Ferrer

Coordinación: Óscar García

Diseño: Gentil Andrade

---

© ALHAMBRA LONGMAN, S. A., 1992  
- Fernández de la Hoz, 9. 28010 Madrid.

© J. J. Lozano Lucea y J. L. Vigatá Campo

ISBN 84-205-2210-4

Depósito legal: M. 20.869-1992

Quedan rigurosamente prohibidas, sin la autorización escrita de los titulares del «Copyright», bajo las sanciones establecidas en las leyes, la reproducción total o parcial de esta obra por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, y la distribución de ejemplares de ella mediante alquiler o préstamo públicos, así como su exportación e importación.

**Impreso en España - Printed in Spain**

---

Gráficas Rógar, S. A. - León, 44. Pol. Ind. Cobo Calleja - Fuenlabrada (Madrid)

## Contenido

	<i>Págs.</i>
<b>Conocimientos previos</b> .....	5
<b>Recordatorio</b> .....	5
Sistemas. Sistema termodinámico .....	5
Variables termodinámicas. Ecuaciones de estado ...	6
Equilibrio termodinámico .....	6
Procesos reversibles e irreversibles .....	6
Calor y trabajo en Termodinámica .....	7
Convenio de signos para el calor y el trabajo .....	7
Ecuivalencia calor-trabajo .....	7
Energía interna .....	7
Primer Principio de la Termodinámica .....	8
Diagramas <i>P-V</i> .....	9
Transformación isobárica .....	9
Transformación isocórica .....	9
Transformación isotérmica .....	9
Trabajo de expansión de un gas .....	10
Procesos cíclicos .....	11
Entalpía .....	11
Capacidades caloríficas de un gas ideal. Relación de Mayer .....	12
Procesos adiabáticos .....	15
Espontaneidad .....	16
Entropía .....	16
Segundo Principio de la Termodinámica .....	17
Entalpía libre (Función de Gibbs) .....	18
Transformaciones de calor en trabajo .....	19
Máquinas térmicas. Otros enunciados del Segundo Principio .....	20
Ciclo de Carnot. Rendimiento de las máquinas térmicas .....	21
<b>Cuestiones</b> .....	24
Soluciones a las cuestiones propuestas.....	26
<b>Ejercicios resueltos</b> .....	27
<b>Ejercicios propuestos</b> .....	42



## Conocimientos previos

- Leyes de los gases ideales.
- Temperatura de un gas y energía cinética de sus moléculas.
- Escalas termométricas.
- Capacidad calorífica y calor específico.
- Medida de calores específicos.
- Calores latentes.

## Recordatorio **Sistemas. Sistema termodinámico**

Llamamos *sistema* a una porción del universo que separamos, mental o realmente, del resto para someterla a estudio. Cuando el estudio se hace desde el punto de vista de la Termodinámica hablamos de *sistema termodinámico*. A la parte del universo, próxima a nuestro sistema, con la que éste puede interactuar la denominamos *alrededores* o *entorno*.

Las interacciones entre el sistema y el entorno pueden reducirse a intercambios de materia y energía, y desde este punto de vista podemos clasificar los sistemas como:

- *Aislados*: No intercambian materia ni energía con el entorno.
- *Térmicamente aislados*: No intercambian materia ni calor con el entorno, aunque pueden intercambiar energía no térmica.
- *Cerrados*: No intercambian materia con el entorno.
- *Abiertos*: Pueden intercambiar materia y energía con el entorno.

### Variables termodinámicas. Ecuaciones de estado

Para describir el estado de un sistema termodinámico se recurre a expresar los valores de ciertas magnitudes macroscópicas que están referidas a todo el sistema y podemos medir con facilidad, como presión, volumen, temperatura, etc. A estas magnitudes se las denomina *variables termodinámicas* o *variables de estado*.

Las variables de estado están interrelacionadas de modo que unas puedan expresarse en función de las otras (con un criterio más operativo que intrínseco se denomina a las primeras funciones de estado). Las variables termodinámicas gozan de la propiedad de ser funciones de punto, es decir que su variación entre dos estados sólo depende de cuáles sean dichos estados y no de la forma en que se ha pasado de un estado al otro. Desde el punto de vista matemático, decimos que las diferenciales de las funciones de punto de diferenciales exactas. A las relaciones matemáticas que ligán entre sí a las variables de estado, expresando las relaciones funcionales entre las mismas, se las denomina *ecuaciones de estado*.

### Equilibrio termodinámico

Cuando un sistema presenta simultáneamente valores constantes para todas las variables termodinámicas, decimos que está en equilibrio termodinámico. Este equilibrio implica que el sistema debe encontrarse simultáneamente en equilibrio térmico, en equilibrio mecánico y en equilibrio químico.

Cuando un sistema modifica el valor de una o más de sus variables termodinámicas, decimos que evoluciona o que sufre una transformación o proceso.

### Procesos reversibles e irreversibles

En Termodinámica, llamamos *transformaciones reversibles* de un sistema a procesos de transición de un estado a otro que tienen lugar de modo que

- transcurren en forma infinitamente lenta;
- basta una modificación infinitamente pequeña de las condiciones externas para que pueda invertirse el sentido de evolución;

- el sistema evoluciona a través de una sucesión de infinitos estados de equilibrio (transformación cuasiestática).

A los procesos no reversibles se les denomina *procesos irreversibles*. Aunque pueden conseguirse buenas aproximaciones a la reversibilidad, todos los procesos reales son termodinámicamente irreversibles.

### Calor y trabajo en Termodinámica

Consideramos el *calor* como una forma de energía de tránsito. El calor es la energía transmitida de un sistema a otro en virtud de una diferencia de temperaturas, de modo que pasa energía del que se encuentra a mayor temperatura al que se encuentra a temperatura más baja.

Consideramos el *trabajo*, en Termodinámica, como la energía transmitida de un sistema a otro cuando la causa de la transferencia no es una diferencia de temperaturas.

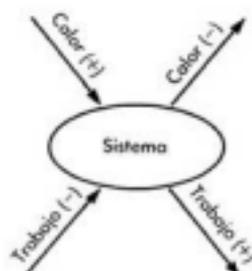


Fig. 1

### Convenio de signos para el calor y el trabajo

De las varias posibles combinaciones de criterios de signos para calor y trabajo en Termodinámica, parece más razonable la basada en el funcionamiento normal de las máquinas térmicas: Consideraremos positivo el calor absorbido por el sistema y negativo el desprendido del mismo. En cuanto al trabajo, consideraremos como positivo el trabajo realizado por el sistema y como negativo el realizado sobre el mismo (fig. 1).

### Equivalencia calor-trabajo

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

o también

$$1 \text{ J} = 0,239 \text{ cal}$$

### Energía interna

Todos y cada uno de los sistemas termodinámicos tienen un contenido energético. Este contenido energético, al que denominamos *energía interna del sistema* y representamos por  $U$ , está

constituido por la suma de todas las energías que poseen las partículas constituyentes del sistema (átomos, moléculas o iones): energía cinética de traslación, energía cinética de rotación, energía cinética de vibración, energía potencial eléctrica, energía nuclear, etc.

A cada estado de un sistema le corresponde una determinada energía interna, y decimos, por eso, que la energía interna es una función de estado. Como consecuencia, en una transformación, la variación de energía interna sólo depende de los estados inicial y final, y no del camino seguido en la transformación.

Gracias al contenido en energía interna, un sistema puede realizar un trabajo, a costa de la misma, sin necesidad de recibir un aporte energético del exterior. El valor absoluto de la energía interna de un sistema no podemos determinarlo, pero, como veremos, somos capaces de medir sus variaciones.

### Primer Principio de la Termodinámica

El Primer Principio de la Termodinámica no es más que una reformulación del Principio de conservación de la energía. Establece que si a un sistema se le suministra una cierta cantidad de calor,  $Q$ , éste se invierte en parte en realizar un trabajo exterior,  $W$ , y el resto en incrementar la energía interna del sistema en una cantidad  $\Delta U$ . De modo que

$$Q = W + \Delta U \quad \text{Primer Principio}$$

Por lo tanto, cuando el calor que recibe un sistema es mayor que el trabajo que realiza, el sistema incrementa su energía interna.

El Primer Principio, escrito en forma diferencial, podemos expresarlo como

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

en donde los signos diferenciales significan respectivamente que  $U$  es función de estado (admite diferencial exacta) y que  $Q$  y  $W$  no son funciones de estado (su diferencial es inexacta).

### Diagramas P-V

En Termodinámica estudiamos con mucha frecuencia sistemas gaseosos, cuyo estado queda bien definido describiendo los valores de las variables de estado  $P$ ,  $V$  y  $T$ . Para un sistema gaseoso concreto, basta con expresar los valores de dos de las variables, que vendrán ligadas a la tercera por medio de una ecuación de estado (por ejemplo, la ecuación de estado de los gases ideales). Si elegimos como variables la presión y el volumen, los distintos estados del sistema podrán representarse por puntos situados en un diagrama  $P$  vs.  $V$  (diagrama de Clapeyron). Cualquier transformación que sufra el sistema implicará una variación de la presión, del volumen o de ambas magnitudes simultáneamente, y, por consiguiente, sobre el diagrama  $P$ - $V$  la transformación (sucesión de diferentes estados) vendrá representada por una línea (línea de transformación).

Casos particulares de procesos tipo frecuentes en el estudio de la Termodinámica son:

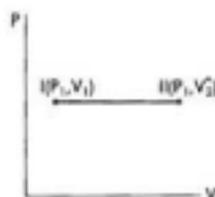


Fig. 2

#### Transformación isobárica

La presión permanece constante y la transformación viene representada por una recta horizontal en el diagrama de Clapeyron (fig. 2).

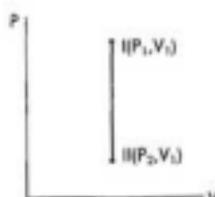


Fig. 3

#### Transformación isocórica

El volumen permanece constante y la transformación viene representada por una recta vertical en el diagrama de Clapeyron (fig. 3).

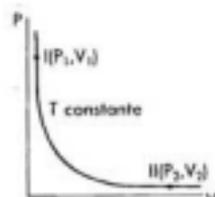


Fig. 4

#### Transformación isotérmica

La temperatura permanece constante y, en el caso de que el sistema esté constituido por un gas ideal, la línea de transformación (isoterma) viene representada por una rama de hipérbola equilátera (fig. 4).

Si representamos en un diagrama  $P$ - $V$  una transformación en que un sistema gaseoso pase de un estado I a un estado II, el trabajo realizado en la transformación viene representado por el

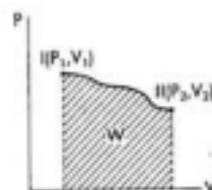


Fig. 5

valor del área encerrada entre el eje de abscisas, la línea de transformación y las dos rectas paralelas al eje de ordenadas que pasen por los puntos representativos de los estados I y II (fig. 5).

Podemos observar que el trabajo no es una función de estado, pues el paso del estado I al estado II puede hacerse en muchas formas diferentes, y en cada una de ellas el valor del trabajo depende del camino seguido en la transformación, por lo que no es una propiedad cuya variación dependa exclusivamente de los estados inicial y final. Como consecuencia de lo antedicho, y teniendo en cuenta el Primer Principio, llegamos a la conclusión de que tampoco el calor puesto en juego en una transformación es, con carácter general, función de estado, pues siendo

$$\Delta U = Q - W$$

si  $\Delta U$  es la variación de una función de estado, también debe serlo la diferencia  $Q - W$ , y ello no es posible si una de estas magnitudes es función de estado y la otra no.

### Trabajo de expansión de un gas

Cuando un gas se expande, realiza un trabajo (fig. 6) que viene dado por la expresión

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

en consonancia con lo indicado en el punto anterior.

En el caso de una transformación isobárica, al ser constante la presión,

$$W = P (V_2 - V_1)$$

y si la expansión tiene lugar contra el vacío, como la presión que debe vencerse es nula, el trabajo resulta ser también nulo. El análisis de la expansión de un gas ideal contra el vacío lleva a la conclusión, conocida como *Ley de Joule*, de que la energía interna de un gas ideal es una magnitud que no depende de la presión ni del volumen, sino que es exclusivamente función de la temperatura absoluta.

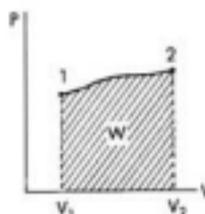


Fig. 6

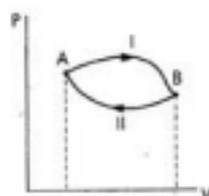


Fig. 7

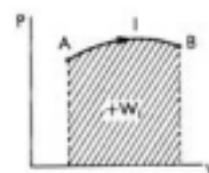


Fig. 8

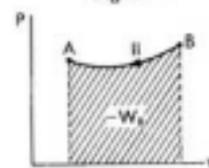


Fig. 9

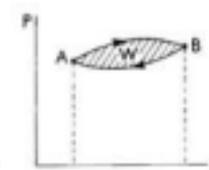


Fig. 10

### Procesos cíclicos

Cuando un sistema evoluciona de modo que vuelve al mismo estado inicial, sin pasar por los mismos estados intermedios, decimos que lo hace cíclicamente o que la transformación es una *transformación cerrada*.

Sea la transformación en la figura 7, en la que el sistema, partiendo de un estado *A* y evolucionando por una vía *I* llega al estado *B*, del que retorna al estado *A*, por la vía *II*. El trabajo realizado por el sistema al evolucionar según la vía *I* es un trabajo de expansión (positivo), pues el volumen aumenta al pasar del estado *A* al estado *B*, y el trabajo lo realiza el sistema (fig. 8); mientras que el trabajo, al pasar de *B* a *A* por la vía *II*, es un trabajo de compresión (negativo), pues el volumen disminuye al pasar del estado *B* al estado *A*, y el trabajo lo realizan las fuerzas exteriores (fig. 9).

Por lo tanto, el trabajo neto realizado en el proceso cíclico

$$W = W_I - W_{II}$$

vendrá representado por el área encerrada por la curva correspondiente a la transformación completa (fig. 10).

$$W = \int P dV = \text{Área encerrada por el ciclo}$$

Esto nos confirma que el trabajo no es función de estado, pues al salir de *A* y volver a *A*, las variables de estado repiten sus valores, mientras que en un proceso cíclico ordinario el trabajo puesto en juego no es nulo.

### Entalpía

Si aplicamos el Primer Principio a una transformación isobárica en la que el trabajo realizado sea exclusivamente trabajo de expansión, tendremos

$$Q_p = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P$$

y como

$$\Delta P = 0$$

nos quedará

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)$$

Reordenando el segundo miembro

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

La expresión contenida en cada uno de los paréntesis es función de estado, pues es una combinación lineal de variables de estado, se le denomina *entalpía* y se representa por  $H$ . Podemos expresar la entalpía como

$$H = U + PV$$

Físicamente representa una función cuya variación, en una transformación, se identifica con la suma de la variación de energía interna y el trabajo de expansión para esa transformación:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

y, como hemos podido ver, su variación para una transformación isobárica entre dos estados se identifica, asimismo, con el calor puesto en juego cuando el trabajo sea trabajo mecánico de expansión:

$$Q_p = (\Delta U)_p + (\Delta PV)_p = \Delta U + P\Delta V = \Delta H$$

es decir

$$\Delta H = Q_p$$

Análogamente a lo que ocurría con la energía interna, no podemos conocer el valor absoluto de la entalpía para un determinado estado de un sistema, pero sí podemos determinar su variación para una transformación entre dos estados de un sistema.

### Capacidades caloríficas de un gas ideal.

#### Relación de Mayer

De acuerdo con la definición de capacidad calorífica molar de un sistema, podemos poner

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

Al no ser el calor, con carácter general, función de estado, la capacidad calorífica molar,  $C$ , no será, en general, una propiedad termodinámica del sistema. Existen dos situaciones en que el calor puesto en juego en una transformación sufrida por un gas ideal sí que es función de estado:

#### *Transformación isobárica*

En tal caso hemos visto

$$Q_p = \Delta H$$

y, por lo tanto, al ser  $Q_p$  función de estado, también lo será la capacidad calorífica molar, que podemos representar por  $C_p$  y queda definida por

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p$$

$C_p$  recibe la denominación de *capacidad calorífica molar a presión constante*.

Para una transformación isobárica sufrida por un mol de un gas ideal

$$dH = C_p dT$$

Si la transformación la sufren  $n$  moles de un gas ideal

$$dH = nC_p dT$$

#### *Transformación isocórica*

En esta ocasión, y aplicando el Primer Principio, vemos que como el volumen es constante

$$W = \int P dV = 0$$

$$Q_v = (\Delta U)_v + W = \Delta U$$

es decir,  $Q_v$  es función de estado y también lo será la capacidad calorífica molar:

$$C_v = \frac{dQ_v}{dT} = \left( \frac{dU}{dT} \right)_v$$

recibiendo  $C_v$  la denominación de *capacidad calorífica molar a volumen constante*.

Para una transformación isocórica sufrida por un mol de un gas ideal

$$dU = C_v dT$$

Si la transformación la sufren  $n$  moles de un gas ideal

$$dU = nC_v dT$$

Si ahora partimos de

$$H = U + PV$$

y expresamos la variación de la entalpía con la temperatura para nuestro sistema constituido por un mol de un gas ideal

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(PV)}{dT}$$

Teniendo en cuenta que para ese mol de gas ideal

$$PV = RT$$

podemos poner

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{dRT}{dT}$$

en donde se reconocen las expresiones de las capacidades caloríficas molares a presión constante y a volumen constante respectivamente, con lo que sustituyendo llegamos a

$$\boxed{C_p - C_v = R} \quad \text{Relación de Mayer}$$

es decir, que la diferencia entre las capacidades caloríficas molares es de 2 cal/K mol.

### Procesos adiabáticos

Llamamos *procesos adiabáticos* a los que tienen lugar de modo que el sistema no intercambia calor con el entorno. Desde el punto de vista del Primer Principio

$$\Delta U = -W$$

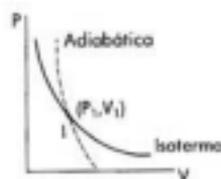
por lo tanto, en un proceso adiabático la variación de energía interna y el trabajo realizado (por o sobre el sistema) son iguales y de signo opuesto.

En una transformación adiabática reversible sufrida por un mol de un gas ideal se cumple que

$$PV^\gamma = \text{constante}$$

en donde  $\gamma$  (coeficiente adiabático) vale

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$



Como  $\gamma$  es siempre mayor que 1, ya que  $C_p > C_v$  (véase relación de Mayer), la pendiente, en un diagrama de Clapeyron, de la gráfica correspondiente a una transformación adiabática de un sistema, que inicialmente se encuentra en cierto estado, es siempre mayor que la pendiente de la gráfica correspondiente a una transformación isoterma sufrida por el mismo sistema partiendo del mismo estado inicial (fig. 11).

La expansión adiabática de un gas ideal va acompañada de un descenso de temperatura del gas. En el caso de que la transformación adiabática sufrida por el gas sea un proceso de compresión, el gas sufre un incremento de temperatura. Estos fenómenos se producen porque, en procesos adiabáticos, la temperatura aumenta al aumentar la energía interna del sistema y disminuye al disminuir la energía interna.

En las transformaciones adiabáticas de un gas ideal también podemos ver que se cumple que

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante}$$

### Espontaneidad

Llamamos *procesos espontáneos* a aquellos que, una vez iniciados, transcurren sin la intervención de agentes externos y de modo que, si se desea invertir el sentido de evolución, es preciso actuar desde el exterior sobre el sistema.

El Primer Principio impone a las transferencias de energía la condición de que la energía total se conserve.

En la naturaleza podemos observar que procesos permitidos por el Primer Principio tienen lugar espontáneamente en un determinado sentido y, naturalmente, esto implica que las transformaciones inversas sean procesos no espontáneos. A título de ejemplo podríamos considerar que el calor siempre fluye espontáneamente desde los sistemas de mayor temperatura hacia los de menor temperatura; por el contrario, para transferir energía, en forma de calor, desde un sistema hacia otro que se encuentra a mayor temperatura, es preciso realizar un aporte de energía exterior sobre el conjunto.

### Entropía

La búsqueda de una magnitud termodinámica para la que el análisis de la relación entre el valor de sus variaciones y el tipo de proceso estudiado, condujese a una predicción del sentido de evolución de la transformación espontánea, llevó a la introducción de la entropía,  $S$ .

La *entropía* es una magnitud cuyo comportamiento es diferente para el conjunto sistema-alrededores según que los cambios que tienen lugar correspondan a procesos reversibles o a procesos irreversibles. La entropía es una función de estado, cuya variación para una transformación sufrida por un sistema, entre un estado inicial  $I$  y un estado final  $F$ , podemos expresarla como

$$\Delta S = \int_I^F \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

en donde  $T$  es la temperatura a la que tiene lugar la transformación y  $Q_{rev}$  es el calor puesto en juego en el paso del estado  $I$  al estado  $F$  por vía reversible.

Para un proceso irreversible, entre dos estados  $I$  y  $F$  de un sistema, la variación de entropía es la misma que la que habría en una transformación entre los mismos estados del mismo sistema por vía reversible. Por lo tanto, para calcular la variación de entropía sufrida por un sistema en un proceso que tiene lugar por vía irreversible, hemos de calcular la variación de entropía que tendría lugar, para el mismo sistema y entre los mismos estados, si la transformación ocurriese por vía reversible. Esto era de esperar, pues, al ser la entropía una función de estado, sus variaciones sólo dependen de los estados inicial y final y son independientes de la vía seguida en la transformación.

### Segundo Principio de la Termodinámica

El Segundo Principio de la Termodinámica va a explicar algunas restricciones a la evolución de los sistemas de las cuales no puede dar cuenta el Primer Principio, que todo lo que exige es que la energía se conserve. El Segundo Principio admite varios enunciados; uno, de los enunciados de Clausius, podemos expresarlo a través de la definición anteriormente expuesta sobre la entropía, completada con las siguientes afirmaciones.

- En un proceso irreversible, la entropía del universo aumenta.

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} = \Delta S_{\text{universo}} > 0$$

- En un proceso reversible o en situación de equilibrio, la entropía del universo permanece constante.

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} = \Delta S_{\text{universo}} = 0$$

- En un sistema aislado, la entropía aumenta (cuando el sistema experimenta una transformación por vía irreversible), o bien permanece constante (cuando el sistema permanece en equilibrio o evoluciona a través de una sucesión de estados de equilibrio). Esto es una consecuencia de que

si un sistema está aislado sus cambios no afectan al entorno (resto del universo). En resumen, para un sistema aislado:

Proceso irreversible:	$\Delta S_{\text{sistema}} > 0$
Proceso reversible o sistema en equilibrio:	$\Delta S_{\text{sistema}} = 0$

*La entropía, a través de sus variaciones, nos indica cuál es el sentido en que están permitidas las transformaciones en un sistema aislado y además nos permite identificar el final de las transformaciones, pues cuando el sistema vuelva a alcanzar el equilibrio la entropía dejará de aumentar.*

Desde el punto de vista microscópico, la entropía nos da una medida del grado de desorden de un sistema, de modo que cuando aumenta el desorden aumenta la entropía, y recíprocamente.

Puede, en consecuencia, enunciarse el Segundo Principio diciendo: *La entropía del universo no puede ser destruida, pero sí ser creada.*

$$\Delta S_{\text{universo}} \geq 0$$

### Entalpía libre (Función de Gibbs)

Las observaciones sobre las formas de evolución de los sistemas termodinámicos invitaron a los físico-químicos a emitir hipótesis que permitieran predecir el sentido de evolución espontánea de los sistemas. Así, se pensó que:

- Los cambios tienen lugar espontáneamente en el sentido en que se libera más calor, es decir, en el sentido en que resultan más exotérmicos (Principio de Berthelot).
- Los cambios tienen lugar espontáneamente, de modo que la entropía del sistema aumenta.

Ambas afirmaciones pueden ser objetadas, pues:

- Existen procesos espontáneos que son endotérmicos.
- Existen procesos espontáneos que son endoentrópicos (para el sistema).

Resulta útil la introducción de una nueva función termodinámica, la función de Gibbs o *entalpía libre*,  $G$ , que se define como

$$G = H - TS$$

y cuya variación para un proceso a temperatura y presión constantes viene dado por

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

El conocimiento de las variaciones de esta función para la transición entre dos estados de un sistema tiene mucho interés porque:

- Para situaciones de equilibrio o para procesos reversibles

$$\Delta G_{T, p} = 0$$

- Para procesos irreversibles que transcurren de modo espontáneo

$$\Delta G_{T, p} < 0$$

- Para procesos irreversibles que transcurren de modo no espontáneo

$$\Delta G_{T, p} > 0$$

### Transformaciones de calor en trabajo

El trabajo puede ser íntegramente convertido en calor sin más que un sistema que produzca trabajo y otro que reciba, transferida como calor, la cantidad correspondiente de energía. Es decir, si

$$W \Rightarrow Q \quad W = Q$$

El calor no puede, sin embargo, convertirse íntegramente en trabajo. Para transformar calor en trabajo hacen falta: un sistema que transforme el calor en trabajo (sistema activo); un sistema que reciba energía en forma de trabajo; un sistema (foco caliente) que ceda calor al sistema activo, y un sistema de baja temperatura (foco frío) que reciba calor del sistema activo. Para estas transformaciones

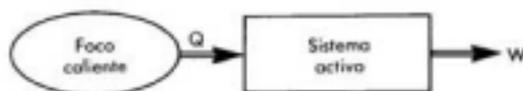
$$Q \Rightarrow W \quad W < Q$$

Si se desea transformar calor en trabajo de una forma continuada, el sistema activo deberá funcionar según un proceso cíclico. En este proceso debe haber: una etapa en la que el sistema activo reciba calor del foco caliente; una etapa en la que el sistema activo realice trabajo; una etapa en la que el sistema activo ceda calor al foco frío (refrigerante), y las etapas adicionales necesarias para que el sistema activo recupere el estado inicial.

### Máquinas térmicas. Otros enunciados del Segundo Principio

Los dispositivos en que se llevan a cabo transformaciones de calor en trabajo de forma cíclica se denominan, en general, *máquinas térmicas*.

La máquina térmica perfecta tomaría calor de cualquier foco térmico y lo transformaría íntegramente en trabajo.

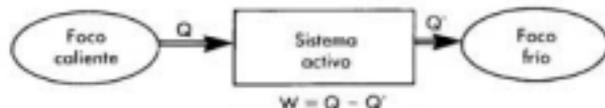


*Máquina térmica perfecta*

El enunciado de lord Kelvin para el Segundo Principio dice:

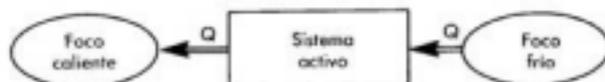
*Es imposible el funcionamiento cíclico de una máquina térmica que produzca trabajo intercambiando calor con un solo foco.*

Por consiguiente, una máquina térmica real necesita intercambiar calor con dos focos a distinta temperatura.



*Máquina térmica real*

El refrigerador térmico perfecto tomaría calor del foco frío y lo cedería al foco caliente sin recibir aporte de trabajo exterior.

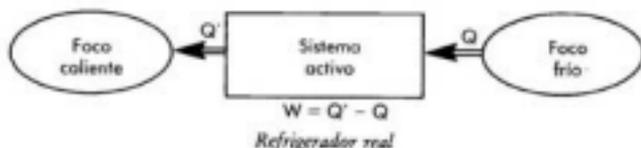


*Refrigerador térmico perfecto*

Un enunciado de Clausius del Segundo Principio dice:

*Es imposible el funcionamiento cíclico de un refrigerador que transporte calor de un foco frío a otro de mayor temperatura sin recibir un aporte de trabajo externo.*

Por lo tanto, un refrigerador real necesita un trabajo exterior para llevar continuamente calor desde un foco frío hasta un foco a mayor temperatura.



### Ciclo de Carnot. Rendimiento de las máquinas térmicas

El ciclo teórico más importante para el estudio de las máquinas térmicas es el ciclo de Carnot. El ciclo de Carnot es una transformación cíclica, de carácter reversible, dividida en cuatro etapas. Normalmente, la sustancia que sufre la transformación cíclica es un gas. El ciclo podemos describirlo como sigue:

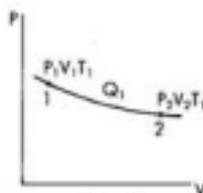


Fig. 12

*Expansión isotérmica desde el estado 1 al estado 2 (fig. 12)*

El foco caliente cede en esta etapa un calor  $Q_1$  a la máquina térmica, que, al mantenerse la temperatura constante, no puede variar la energía, y realiza un trabajo  $W_1$ , de modo que  $Q_1 = W_1$ , y para esta etapa

$$\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1}$$

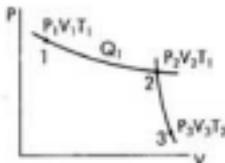


Fig. 13

*Expansión adiabática desde el estado 2 al estado 3 (fig. 13)*

El gas se expande sin intercambiar calor (adiabáticamente) hasta alcanzar la temperatura  $T_2$ . Como ahora  $Q = 0$ , para esta etapa, se cumplirá que

$$\Delta S = 0$$

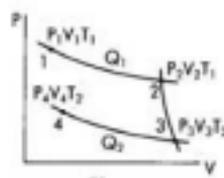


Fig. 14

*Compresión isotérmica desde el estado 3 al estado 4 (fig. 14)*

La máquina térmica cede en esta etapa un calor  $Q_2$  al refrigerante, a temperatura constante, con lo que no cambia la energía interna del sistema, y las fuerzas exteriores realizan un trabajo de compresión  $W_2$  sobre el sistema, de manera que, teniendo en cuenta el convenio de signos  $-Q_2 = -W_2$ , y para esta etapa

$$\Delta S_2 = -\frac{Q_2}{T_2}$$

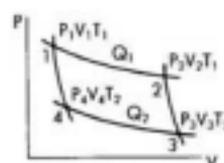


Fig. 15

*Compresión adiabática desde el estado 4 al estado 1 (fig. 15)*

En esta etapa la máquina térmica, sin intercambiar calor, vuelve a alcanzar las condiciones iniciales. Como también ahora  $Q = 0$ , para este paso tendremos que

$$\Delta S = 0$$

El trabajo neto realizado durante el ciclo es

$$W_1 - W_2 = Q_1 - Q_2$$

y, por ser un proceso cíclico, la variación de entropía es nula

$$(\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0)$$

por lo tanto,

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

de donde

$$\boxed{\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}}$$

Pese a que las máquinas reales no pueden trabajar con ciclos reversibles (como el de Carnot), el ciclo que acabamos de describir es una buena aproximación para las máquinas térmicas más usuales (máquinas de vapor, motores de explosión, etc.).

Llamamos *rendimiento de una máquina térmica* al cociente entre el trabajo que la máquina desarrolla en un ciclo y la energía que, en el mismo ciclo, ha recibido del foco caliente en forma de calor.

$$R = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Una máquina que funcione según un ciclo de Carnot presenta un rendimiento que no depende de la naturaleza del sistema activo, sino de las temperaturas de los focos caliente y frío. El rendimiento de una máquina térmica nunca puede ser del 100 por 100, pues ello exigiría que la temperatura del foco frío fuese de 0 K, y el cero absoluto es inaccesible (Tercer Principio de Termodinámica). En el caso de un refrigerador, que funciona al revés que una máquina térmica, también puede establecerse el concepto de rendimiento, que se define como el cociente entre el calor,  $Q_2$ , que el refrigerador cede al foco caliente y la energía, en forma de trabajo que ha de recibir del exterior el refrigerador para poder trabajar cíclicamente. Como en esta ocasión el valor del rendimiento puede ser superior al 100 por 100, se prefiere emplear el término *eficiencia*,  $E$ . De manera que

$$E = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

en donde  $Q_1$  es el calor que el refrigerador extrae del foco frío.

## Cuestiones

1. Algunos procesos reales pueden transcurrir reversiblemente desde el punto de vista termodinámico.  V  F
2. El calor específico es una magnitud que sólo está definida para sustancias puras.  V  F
3. De la definición de caloría podemos concluir que el calor específico del agua entre 14,5 y 15,5°C es de 1 cal g<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>.  V  F
4. El papel amortiguador de las oscilaciones térmicas que desempeña el mar se explica por el elevado valor del calor específico del agua.  V  F
5. Si un sistema realiza un trabajo superior al calor que recibe (única fuente de energía), la energía interna del sistema no puede permanecer constante.  V  F
6. Si dos masas iguales de diferentes materiales se encuentran inicialmente a la misma temperatura y les suministramos cantidades iguales de calor, podemos afirmar que alcanzarán la misma temperatura al final del proceso.  V  F
7. La presión es una magnitud extensiva.  V  F
8. La densidad es una magnitud extensiva.  V  F
9. La entalpía es una magnitud extensiva.  V  F
10. El hielo no puede pasar directamente al estado de vapor.  V  F
11. A presión suficientemente baja puede ocurrir que por mucho que se caliente un sólido, éste no origine un líquido por fusión.  V  F
12. La energía interna es una función de estado cuya variación para un sistema sólo está definida a volumen constante.  V  F
13. La variación de entalpía sufrida por un sistema que evoluciona entre dos estados I y II es la

- misma si la transformación tiene lugar por vía reversible que si tiene lugar por vía irreversible.  V  F
14. Disponemos de un cilindro que contiene un gas, conectado con otro, en el que inicialmente se ha hecho el vacío, mediante una llave de paso. Se abre la llave y el gas fluye hacia el segundo cilindro. En este proceso no se realiza trabajo exterior.  V  F
15. Cuando un gas sufre una transformación a volumen constante, no se realiza trabajo mecánico.  V  F
16. Si un sistema pasa de un estado I a un estado II, el trabajo realizado es independiente del camino utilizado en la transformación.  V  F
17. Si un sistema absorbe calor, y su energía interna disminuye, necesariamente debe realizar trabajo.  V  F
18. Cuando comemos sopa la entropía del universo aumenta.  V  F
19. Cuando bebemos agua fresca la entropía del universo aumenta.  V  F
20. Disponemos dos gases en recintos separados por un tabique. Retiramos el tabique y los gases se difunden recíprocamente. En el proceso descrito la entropía del universo disminuye.  V  F
21. En un proceso cíclico la variación de la energía interna depende del sentido en que es recorrido el ciclo.  V  F
22. En un proceso cíclico la variación de entalpía del sistema es nula.  V  F
23. En un proceso cíclico el calor neto absorbido por el sistema se identifica con el trabajo realizado por el mismo.  V  F
24. Podemos refrigerar una habitación cerrada conectando un refrigerador (nevera) y dejándolo funcionar a puerta abierta.  V  F
25. A temperatura determinada, la capacidad calorífica molar a presión constante para un gas es

- siempre mayor que la correspondiente capacidad calorífica molar a volumen constante.  V  F
26. Para una masa definida de un gas ideal, la entalpía es sólo función de la temperatura.  V  F
27. El Primer Principio de la Termodinámica exige que la energía total de cualquier sistema se conserve.  V  F
28. El Segundo Principio de la Termodinámica exige que para cualquier proceso real el cambio de entropía del sistema sea mayor o igual a cero.  V  F
29. Si un sistema sufre un proceso adiabático reversible, la entropía del sistema no varía.  V  F
30. La variación de entropía es una medida de la variación del grado de orden, de forma que una disminución del grado de orden está asociada a un aumento de entropía. Cuando una sal cristaliza, sus iones adoptan una disposición muy ordenada. Por consiguiente, cuando una sal cristaliza, la entropía del universo disminuye.  V  F
31. El Segundo Principio de la Termodinámica admite la posibilidad de que la variación de entropía de un sistema sea positiva, negativa o nula.  V  F

### Soluciones a las cuestiones propuestas

1	F	9	V	17	V	25	V
2	V	10	F	18	V	26	V
3	V	11	V	19	V	27	F
4	V	12	F	20	F	28	F
5	V	13	V	21	F	29	V
6	F	14	V	22	V	30	F
7	F	15	V	23	V	31	V
8	F	16	F	24	F		

## Ejercicios resueltos

*Salvo afirmación en contrario, consideraremos todos los gases que aparezcan en estos ejercicios como de comportamiento ideal.*

1. Un cuerpo de 250 g de masa que se lanza verticalmente y hacia abajo con velocidad de  $40 \text{ m s}^{-1}$  desde 2.000 m de altura, choca con el suelo. Considerando nulos los rozamientos con el aire, y supuesto que la energía cinética adquirida se transforme en el choque totalmente en calor, determinar la cantidad de agua que, con el mismo, podríamos calentar de 30 a  $35^\circ\text{C}$ .

*Resolución*

La energía cinética que posee el móvil en el momento del choque se identifica con la suma de la energía potencial inicial y la energía cinética inicial, ya que la energía mecánica total ha de conservarse, pues no actúan más fuerzas exteriores que el peso, y la energía potencial en el momento del choque es nula (el cuerpo llega al suelo). Por consiguiente,

$$E_{cf} = E_{ci} + E_{pi}$$

siendo

$$E_{ci} = \frac{1}{2} mv_i^2 = 0,5 \cdot 0,250 \cdot 1 \cdot 600 \text{ J} = 200 \text{ J}$$

$$E_{pi} = mgh_i = 0,250 \cdot 9,8 \cdot 2.000 \text{ J} = 4.900 \text{ J}$$

por consiguiente,

$$E_{cf} = 5 \cdot 100 \text{ J} = 5 \cdot 100 \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ cal}}{4,18 \text{ J}} = 1,22 \cdot 10^3 \text{ cal}$$

y ahora, como

$$Q = m_s \cdot c_{es} \cdot (T_f - T_i)$$

tendremos

$$m_a = \frac{Q}{c_{ea} \cdot (T_f - T_i)} = \frac{1,22 \cdot 10^5 \text{ cal}}{1 \cdot 5 \text{ cal g}^{-1}} = 244 \text{ g de agua}$$

**2.** Un bloque de hielo de  $600 \text{ cm}^3$  que se encuentra inicialmente a  $0^\circ\text{C}$  se calienta y funde bajo presión de  $1 \text{ atm}$ . El agua producida seguimos calentándola hasta que alcanza la temperatura de  $4^\circ\text{C}$ . Determinar el aumento habido en la energía interna del sistema.

(Densidad de hielo a  $0^\circ\text{C}$ :  $0,917 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $1 \text{ atm} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ; calor latente de fusión del hielo:  $80 \text{ cal g}^{-1}$ .)

*Resolución*

El Primer Principio establece que

$$\Delta U = Q - W$$

por lo tanto, determinaremos en primer lugar el calor absorbido por el sistema:

$$Q = m_h l_h + m_h c_{ea} \cdot (t_f - 0)$$

en donde hemos de determinar previamente el valor de la masa inicialmente presente

$$m_h = 600 \text{ cm}^3 \cdot 0,917 \text{ g cm}^{-3} = 550 \text{ g}$$

y sustituyendo valores

$$Q = (550 \cdot 80 + 550 \cdot 1 \cdot 4) \text{ cal} = 4,62 \cdot 10^4 \text{ cal}$$

El trabajo vendrá dado por

$$W = P (V_f - V_i)$$

en donde  $V_i$  es  $600 \text{ cm}^3$ , y  $V_f$  lo calcularemos teniendo en cuenta que la densidad del agua es máxima a  $4^\circ\text{C}$  y de valor  $1,00 \text{ g cm}^{-3}$

$$V_f = 550 \text{ g} / 1,00 \text{ g cm}^{-3} = 550 \text{ cm}^3$$

Por lo tanto,

$$W = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot (550 - 600) \text{ cm}^3 = -5,0 \text{ J} = -1,2 \text{ cal}$$

y entonces

$$\Delta U = 4,62 \cdot 10^4 \text{ cal} + 1,2 \text{ cal} = 4,62 \cdot 10^4 \text{ cal}$$

Como podemos observar, la contribución del trabajo mecánico a la variación de la energía interna está por debajo de la apreciación de los datos que nos han suministrado.

**3.** Calcular la cantidad de calor necesaria para que 2.000 l de oxígeno que se encuentran inicialmente a 20 °C pasen a ocupar, a presión constante de 1,20 atm, un volumen de 5.000 l.

(P. at. O: 16,0; para gases biatómicos  $C_p = 7 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ; constante de los gases,  $R = 0,082 \text{ atm l K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

*Resolución*

Para un proceso isobárico

$$Q = Q_p = \Delta H = n \cdot C_p \cdot \Delta T$$

El número de moles de gas que tenemos podemos calcularlo a través de la ecuación general de estado de los gases ideales.

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,20 \cdot 2.000}{0,082 \cdot 293} \text{ mol} = 99,9 \text{ mol}$$

Para calcular la variación de temperatura, hemos de determinar previamente el valor de la temperatura final del gas, y a este valor podemos llegar por aplicación de la primera ley de Charles-Gay Lussac (la transformación es isobárica).

$$T_f = \frac{T_i V_f}{V_i} = \frac{5.000}{2000} 293 \text{ K} = 732 \text{ K}$$

y de aquí

$$T = T_f - T_i = 439 \text{ K}$$

Sustituyendo ahora los valores que hemos obtenido llegamos a

$$\begin{aligned} Q_p = \Delta H = n \cdot C_p \cdot \Delta T &= 99,9 \text{ mol} \cdot 7 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 439 \text{ K} = \\ &= 3,0 \cdot 10^5 \text{ cal} \end{aligned}$$

4. Una muestra de nitrógeno de 50,0 g que se encuentra a una temperatura inicial de 100 °C sufre una expansión adiabática en la que se duplica su volumen. Determinar la variación de la energía interna del gas.

(Para gases biatómicos  $C_v = 5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ; P. at. N: 14,0.)

*Resolución*

Estamos ante un proceso adiabático, para el que se cumplirá

$$T_i \cdot V_i^{\gamma-1} = T_f \cdot V_f^{\gamma-1}$$

Para calcular el valor de  $\gamma$  utilizaremos la expresión

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

y el valor de  $C_p$  podemos deducirlo por medio de la relación de Mayer

$$C_p = C_v + R$$

Por lo tanto,

$$C_p = 5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 2 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 7 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 1,4$$

Ahora podemos calcular la temperatura final, pues

$$T_i = T_1 \left( \frac{V_1}{V_i} \right)^{\gamma - 1} = 373 \cdot (0,5)^{2,4} \text{ K} = 283 \text{ K}$$

y a partir de ella

$$\Delta T = (283 - 373) \text{ K} = -90 \text{ K}$$

La variación de energía interna será

$$\Delta U = n \cdot C_v \cdot \Delta T$$

por consiguiente, ya sólo nos falta determinar el número de moles de gas que constituyen la muestra:

$$50,0 \text{ g N}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol N}_2}{28,0 \text{ g N}_2} = 1,78 \text{ mol de N}_2$$

Finalmente,

$$\Delta U = 1,78 \text{ mol} \cdot 5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (-90) \text{ K} = -8,0 \cdot 10^{-2} \text{ cal}$$

Como vemos, la energía interna del sistema ha disminuido, ya que, al tratarse de un proceso adiabático, el trabajo de expansión se ha realizado a su costa.

**5.** Un mol de gas diatómico se somete a una transformación adiabática de forma que su volumen inicial de 10 l se reduce a la mitad. En el supuesto de que el gas estuviese inicialmente sometido a la presión de 3 atm, ¿cuáles serían la presión y la temperatura finales?

(Para un gas diatómico  $C_p = 7 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .)

*Resolución*

Como la transformación es adiabática, se cumplirá que

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad (1)$$

Por otra parte

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

y siendo el nuestro un gas ideal diatómico

$$C_p = 7 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

y como

$$C_p - C_v = R$$

llegamos a

$$C_v = 5 \text{ cal K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

por lo que

$$\gamma = \frac{7}{5} = 1,4$$

y aplicando (1)

$$2 \text{ atm} \cdot (10 \text{ l})^{1,4} = P_2 (5 \text{ l})^{1,4}$$

$$P_2 = 2 \text{ atm} \cdot (10/5)^{1,4} = 5,27 \text{ atm}$$

Como en cada instante de la transformación

$$P \cdot V = n R T$$

y conocidos  $P_2$ ,  $n_2$  y  $V_2$

tendremos

$$5,27 \text{ atm} \cdot 5 \text{ l} = 1 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} T_2$$

por lo que, despejando,

$$T_2 = 321,8 \text{ K}$$

**6.** El calor específico a volumen constante para el anhídrido carbónico es de  $0,153 \text{ cal } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ g}^{-1}$ . Determinar el calor específico a presión constante para el anhídrido carbónico.

(P. at. C: 12,0; P. at. O: 16,0; constante de los gases,  $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ; equivalente mecánico del calor,  $J = 4,18 \text{ J cal}^{-1}$ .)

### Resolución

No tenemos más que aplicar la relación de Mayer

$$C_p = C_v + R$$

tras determinar los valores de  $R$  y  $C_v$  en las unidades adecuadas. En primer lugar haremos, pues,

$$R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \frac{1 \text{ cal}}{4,18 \text{ J}^{-1}} \approx 2 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_v = c_v \cdot M = 0,153 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 44 \text{ g mol}^{-1} = 6,7 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Supuesto que el gas cumple la relación de Mayer,

$$C_p = 6,7 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 2 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,7 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Como, por otra parte, debe cumplirse que

$$c_p = \frac{C_p}{M} = \frac{8,7 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{44 \text{ g mol}^{-1}} = 0,197 \text{ cal } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

(Nótese la sustitución de K por  $^\circ\text{C}$ : el valor de ambos grados considerados como intervalos es el mismo.)

**7.** Un mol de nitrógeno se encuentra a  $56 \text{ }^\circ\text{C}$  y ocupa un volumen de  $9,0 \text{ l}$  a  $3,0 \text{ atm}$  de presión. Se comprime lentamente (en forma reversible) hasta ocupar un volumen de  $4,5 \text{ l}$ .

- Determinar la temperatura final y el trabajo realizado si la compresión tiene lugar isotérmicamente.
- Determinar la temperatura final y el trabajo realizado si la compresión tiene lugar isobáricamente.

(Constante de los gases,  $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $1 \text{ atm} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .)

*Resolución*

a) Si la compresión es isotérmica, la temperatura inicial y la temperatura final tienen que ser iguales.

Por lo tanto,  $T_i = 329 \text{ K}$ .

En cuanto al trabajo,

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_i}^{V_f} P dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = \\ &= 1 \cdot 8,31 \cdot 329 \cdot \ln \frac{4,5}{9,0} \text{ J} = -1,89 \cdot 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

b) Para un proceso isobárico, la presión permanece constante, y la temperatura final podemos calcularla a través de la segunda ley de Charles-Gay Lussac:

$$\frac{V_i}{T_i} = \frac{V_f}{T_f}$$

$$T_f = T_i \frac{V_f}{V_i} = 329 \frac{4,5}{9,0} \text{ K} = 164,5 \text{ K}$$

En cuanto al trabajo, al permanecer  $P$  constante,

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_i}^{V_f} P dV = P \int_{V_i}^{V_f} dV = P (V_f - V_i) = 3,0 \text{ atm} \cdot 4,5 \text{ l} = \\ &= 13,5 \text{ atm} \cdot \text{l} = -1,37 \cdot 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

**8.** Mezclamos 500,0 g de agua a 70 °C con 300,0 g de agua a 30 °C. Determinar la variación de entropía que sufre el sistema desde el momento en que se realiza la mezcla hasta que se alcanza el equilibrio térmico.

*Resolución*

La transformación es isobárica y

$$Q_{\text{rec}} = nC_p dT = \frac{m}{M} C_p dT = mc_p dT$$

siendo  $M$  la masa molecular y  $c_p$  el calor específico a presión constante.

La variación de entropía al variar la temperatura, cuando podemos considerar como constante a  $c_p$ , es

$$\Delta S = mc_p \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = mc_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

Calorimétricamente podemos determinar la temperatura de equilibrio del sistema:

$$m_2 (t_2 - t_e) = m_1 (t_e - t_1)$$

es decir

$$500,0 (70 \text{ }^\circ\text{C} - t_e) = 300,0 (t_e - 30 \text{ }^\circ\text{C})$$

de donde deducimos que

$$t_e = 55 \text{ }^\circ\text{C} \qquad T_e = 328 \text{ }^\circ\text{K}$$

El aumento de entropía del agua que se calienta valdrá

$$\Delta S_1 = m_1 c_p \ln \frac{T_{f1}}{T_{i1}} = 300,0 \cdot 1 \cdot \ln \frac{328}{303} \text{ cal K}^{-1} = 23,8 \text{ cal K}^{-1}$$

y la disminución de entropía del agua que se enfría valdrá

$$\Delta S_2 = m_2 c_p \ln \frac{T_{f2}}{T_{i2}} = 500,0 \cdot 1 \cdot \ln \frac{328}{343} \text{ cal K}^{-1} = -22,3 \text{ cal K}^{-1}$$

Por lo que la variación total habida en la entropía del sistema es

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = (23,8 - 22,3) \text{ cal K}^{-1} = 1,5 \text{ cal K}^{-1}$$

9. Calcular la variación total de entropía que sufre una masa de 27,0 g de agua que inicialmente se encuentra como hielo a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se calienta bajo una presión constante de 1,00 atm hasta llegar a vapor de agua a  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

( $c_p$  hielo =  $0,5\text{ cal g}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ;  $c_p$  agua =  $1,0\text{ cal g}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ;  $c_p$  vapor agua =  $0,47\text{ cal g}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ; calor latente de fusión del hielo:  $80\text{ cal g}^{-1}$ ; calor latente de ebullición del agua:  $540\text{ cal g}^{-1}$ .)

### Resolución

Conforme el sistema va absorbiendo calor, se va incrementando su entropía. A efectos de cálculo podemos desglosar el proceso en cinco etapas:

1) *Calentamiento del hielo desde  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$*

$$\Delta S_1 = mc_{p1} \ln \frac{T_{f1}}{T_{i1}} = 27,0 \cdot 0,5 \cdot \ln \frac{273}{253} \text{ cal K}^{-1} = 1,0 \text{ cal K}^{-1}$$

2) *Fusión del hielo*

Ahora el calor puesto en juego será

$$Q_{\text{rev}2} = m \cdot l_f = 27,0 \cdot 80 \text{ cal} = 2.160 \text{ cal}$$

y la variación de entropía

$$\Delta S_2 = \frac{Q_{\text{rev}2}}{T_2} = \frac{2.160 \text{ cal}}{273 \text{ K}} = 7,9 \text{ cal K}^{-1}$$

3) *Calentamiento del agua desde  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$*

$$\Delta S_3 = mc_{p3} \ln \frac{T_{f3}}{T_{i3}} = 27,0 \cdot 1 \cdot \ln \frac{373}{273} \text{ cal K}^{-1} = 8,4 \text{ cal K}^{-1}$$

4) *Vaporización del agua a la temperatura de ebullición*

Ahora el calor puesto en juego será

$$Q_{\text{rev}4} = m \cdot l_e = 27,0 \cdot 540 \text{ cal} = 14.580 \text{ cal}$$

y la variación de entropía

$$\Delta S_4 = \frac{Q_{rev}}{T_4} = \frac{14 \cdot 580 \text{ cal}}{373 \text{ K}} = 39,1 \text{ cal K}^{-1}$$

5) *Calentamiento del vapor desde 100 °C hasta 140 °C*

$$\Delta S_5 = mc_p \ln \frac{T_6}{T_5} = 27,0 \cdot 0,47 \cdot \ln \frac{413}{373} \text{ cal K}^{-1} = 1,3 \text{ cal K}^{-1}$$

Por lo tanto, la variación total de entropía sufrida por el sistema en el proceso de calentamiento será

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 = 57,7 \text{ cal K}^{-1}$$

**10.** En el experimento de Joule-Thomson, al poner en comunicación dos recipientes iguales, uno con un mol de gas y el otro vacío, y abrir la llave, el gas se expande y se alcanza un equilibrio sin modificación de temperatura. Calcular la variación que sufre la entropía del gas.

(Constante de los gases,  $R = 2 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .)

*Resolución*

Para un mol de gas perfecto la variación de entropía, vale

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

y como nos dicen que la temperatura no cambia,

$$T_1 = T_2 \Rightarrow C_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = 0$$

y por lo tanto,

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 \frac{\text{cal}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot \ln \frac{2V}{V}$$

$$\Delta S = 1,38 \text{ cal}^\circ\text{K}^{-1} \cdot 4,18 \text{ J} \cdot \text{cal}^{-1} = 5,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

11. Disponemos en un gasómetro de  $20,0 \text{ m}^3$  de  $\text{H}_2$ , en condiciones estándar ( $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ ) y lo calentamos en forma reversible de modo que la presión permanece constante, hasta alcanzar  $225^\circ\text{C}$ . Calcular:

- Calor suministrado.
  - Variación de la energía interna del sistema.
  - Trabajo de expansión.
  - Variación de la entropía del gas.
- (Para un gas diatómico  $C_p = 7 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .)

*Resolución*

Hallemos primero el número de moles de gas,

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 2 \cdot 10^4 \text{ l}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}} = 818 \text{ mol}$$

- a) Para hallar el calor suministrado a presión constante,

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_p dT = n C_p (T_2 - T_1)$$

$$Q_p = 818 \text{ mol} \cdot 7 \text{ cal K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} (498 - 298) \text{ K} = 1,145 \cdot 10^6 \text{ cal}$$

- b) La variación de la energía interna vale

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_v \cdot dT = n C_v (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = 818 \text{ mol} \cdot 5 \text{ cal K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} (498 - 298) \text{ K}$$

$$\Delta U = 8,18 \cdot 10^5 \text{ cal}$$

- c) Para hallar el trabajo de expansión aplicamos el Primer Principio:

$$\Delta U = Q - W$$

$$W = Q - \Delta U = (1,145 \cdot 10^6 - 0,818 \cdot 10^6) \text{ cal}$$

$$W = 3,27 \cdot 10^5 \text{ cal} \cdot \frac{4,18 \text{ J}}{1 \text{ cal}} = 13,6 \cdot 10^5 \text{ J}$$

d) Al ser un proceso que transcurre a presión constante,

$$\Delta S = \frac{dQ_p}{T} = \int_{T_1}^{T_2} n C_p \frac{dT}{T} = n C_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = 818 \text{ mol} \cdot 7 \text{ cal K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \ln \frac{498}{298}$$

$$\Delta S = 2,94 \cdot 10^3 \text{ cal K}^{-1}$$

**12.** Una masa de 112,0 g de nitrógeno describe, de modo reversible, un ciclo de Carnot. La temperatura del foco caliente es de 400 °C, y el trabajo durante la expansión adiabática, de 10.000 J. Determinar el rendimiento del ciclo.

(P. at. N: 14,0; para un gas diatómico  $C_v = 5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .)

*Resolución*

En una expansión adiabática

$$W = -\Delta U = n C_v (T_1 - T_2)$$

es decir,

$$10.000 \text{ J} = 4 \text{ mol} \cdot 5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (673 - T_2) \text{ K} \cdot \frac{4,18 \text{ J}}{1 \text{ cal}}$$

de aquí deducimos que la temperatura del foco frío es de 553 K. Y el rendimiento del ciclo vendrá dado por

$$R = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{553}{673} = 0,18$$

**13.** Una máquina frigorífica produce 1.800 kg de hielo por hora y trabaja, según un ciclo reversible, entre 0 °C y 18 °C. Determinar la energía que consume la máquina para formar un kg de hielo en las condiciones descritas, la potencia del frigorífico y su eficiencia.

(Calor latente de fusión del hielo: 80 cal g<sup>-1</sup>; 1 cal = 4,18 J.)

*Resolución*

Por cada kg de hielo fabricado se libera una cantidad de calor

$$Q_2 = 1.000 \text{ g} \cdot 80 \text{ cal g}^{-1} = 80,0 \cdot 10^3 \text{ cal}$$

y se extraen del foco caliente

$$Q_1 = Q_2 \frac{T_1}{T_2} = 80 \cdot 10^3 \frac{291}{273} \text{ cal} = 85,3 \cdot 10^3 \text{ cal}$$

La energía consumida, en forma de trabajo, por cada kilogramo de hielo fabricado será, por lo tanto,

$$W = Q_1 - Q_2 = 5,3 \cdot 10^3 \text{ cal} \cdot \frac{4,18 \text{ J}}{1 \text{ cal}} = 2,2 \cdot 10^4 \text{ J}$$

Como esto ocurre cada

$$1 \text{ kg hielo} \frac{3.600 \text{ s}}{1.800 \text{ kg hielo}} = 2 \text{ s}$$

la potencia valdrá

$$P = \frac{2,2 \cdot 10^4 \text{ J}}{2 \text{ s}} = 1,1 \cdot 10^4 \text{ w} \approx 15 \text{ C.V.}$$

y la eficiencia

$$E = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{273}{291 - 273} = 15,1$$

**14.** En una máquina de vapor condensan 3.704 g de vapor de agua a 100 °C cada 3 s. La temperatura final del agua condensada es de 22 °C. Si el rendimiento de la máquina de vapor es de 18 por 100, determinar la potencia que desarrolla.

*Resolución*

La energía total desprendida podemos desglosarla en dos términos:

- Energía desprendida en la condensación ( $Q_1$ ).
- Energía desprendida en el enfriamiento del agua ( $Q_2$ ).

$$Q_1 = ml_c = 3.704 \text{ g} \cdot 540 \text{ cal g}^{-1} = 2,00 \cdot 10^6 \text{ cal}$$

$$Q_2 = m \cdot c_e \cdot (t_1 - t_2) = 3.704 \cdot 1 \cdot 78 \text{ cal} = 2,9 \cdot 10^5 \text{ cal}$$

y en consecuencia,

$$Q = Q_1 + Q_2 = 2,29 \cdot 10^6 \text{ cal}$$

La potencia desarrollada (potencia útil) será

$$P_u = \frac{W}{t} R = \frac{2,29 \cdot 10^6 \text{ cal}}{3 \text{ s}} \cdot 0,18 = 1,37 \cdot 10^5 \text{ cal s}^{-1} =$$

$$= 5,7 \cdot 10^5 \text{ W} \approx 77,5 \text{ C.V.}$$

## Ejercicios propuestos

*Salvo afirmación en contrario, consideraremos todos los gases que aparezcan en estos ejercicios como de comportamiento ideal.*

1. Determinar a qué temperaturas coincidirán las escalas Celsius y Fahrenheit.

*Solución*

Cuando el termómetro Celsius marque  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , el termómetro Fahrenheit marcará  $-40\text{ }^{\circ}\text{F}$ .

2. En un recipiente de paredes adiabáticas se introducen tres cuerpos de las siguientes características y condiciones:

Cuerpo	Masa (g)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Calor específico ( $\text{cal g}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )
a	20,0	25,0	0,821
b	50,0	80,0	0,730
c	120,5	470,0	0,015

Determinar la temperatura en el interior del recipiente cuando se alcance el equilibrio.

*Solución*

76,4  $^{\circ}\text{C}$ .

3. Determinar la cantidad de agua a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  que hay que añadir a 300 g de hielo que se encuentran a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  para que en el sistema en equilibrio que se obtenga haya doble cantidad de agua líquida que de hielo.

(Calor específico del hielo:  $0,5\text{ cal g}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , calor latente de fusión de hielo:  $80\text{ cal g}^{-1}$ ).

Solución

251,5 g.

4. Un proyectil de plomo de 50 g de masa que se desplaza con una velocidad de  $530 \text{ m s}^{-1}$  es detenido bruscamente cuando su temperatura es de  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Suponiendo que la energía cinética que poseía se transforma íntegramente en calor, y que éste se invierte exclusivamente en calentar el plomo, determinar si el proyectil llegará a fundirse totalmente.

(Calor específico del plomo:  $0,031 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ; calor latente de fusión del plomo:  $5,74 \text{ cal g}^{-1}$ ; temperatura de fusión del plomo:  $327,4 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Solución

Sí, se fundirá totalmente.

5. Con un calentador eléctrico de  $500 \text{ W}$  de potencia útil se calienta durante 30 min una masa de 400 g, que inicialmente es de hielo y se encuentra a  $-8 \text{ }^\circ\text{C}$ . Describir el estado del sistema al cabo de los 30 min.

(Calor específico del hielo:  $0,5 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ; calor latente de ebullición del agua:  $540 \text{ cal g}^{-1}$ ; calor latente de fusión de hielo:  $80 \text{ cal g}^{-1}$ ).

Solución

El sistema estará constituido por 137,5 g de agua líquida a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  y 262,5 g de vapor de agua a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

6. Calcular la cantidad de calor necesaria para calentar a presión constante de 3,00 atm 100,0 g de  $\text{SO}_2$  desde  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ .

(P. at. S: 32,0; P. atm O: 16,0;  $C_p = 8 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .)

*Solución*

$$1,37 \cdot 10^3 \text{ cal.}$$

7. 3,50 l de oxígeno, inicialmente a 60 °C, se calientan a presión constante de 2,5 atm hasta que el volumen final es de 5,30 l. Determinar el calor que ha sido necesario comunicar al gas y el incremento de energía interna sufrido por el mismo.

(Constante de los gases,  $R = 0,082 \text{ atm l K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $C_v = 5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $C_p = 7 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ).

*Solución*

$$Q = 383,5 \text{ cal; } \Delta U = 273,9 \text{ cal.}$$

8. Una masa de 200 g de argón se encuentra a 25 °C de temperatura y  $2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  de presión. Se produce una expansión adiabática hasta que el gas duplica su volumen inicial. Calcular la temperatura y la presión finales, así como la variación de energía interna sufrida por el gas.

(Para gases monoatómicos  $C_v = 3 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ; P. at. Ar: 39,9;  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ Nm}^{-2}$ ).

*Solución*

La presión final es de  $3,16 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ ; la temperatura final es de 188,6 K, y la variación de energía interna es de -1.645 cal.

9. Una masa constituida por 48,0 g de oxígeno a 220 °C se expande isotérmicamente hasta que su volumen se triplica. Posteriormente se expansiona adiabáticamente hasta que la temperatura desciende a 100 °C. Determinar el calor y el trabajo totales puestos en juego.

(P. at. O: 16,0; para un gas biatómico  $C_v = 5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ; constante de los gases perfectos,  $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ).

*Solución*

El calor absorbido será de  $3,23 \cdot 10^3$  cal, y el trabajo total es de  $5,03 \cdot 10^3$  cal.

**10.** Se someten 2,00 g de hidrógeno a una transformación adiabática de forma que su presión se incrementa de 2 a 10 atm. Si inicialmente el volumen era de 15 l, ¿cuáles serán el volumen final y la temperatura final?

(Para un gas diatómico  $C_v = 5 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .)

*Solución*

$$V_{\text{final}} = 1,55 \text{ l}; T_{\text{final}} = 190 \text{ K.}$$

**11.** Un mol de nitrógeno considerado gas ideal ocupa el volumen de 1 l a la presión de 1 atm y sufre un proceso, de forma que su entropía se incrementa en  $23,02 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$ , y simultáneamente su presión aumenta hasta alcanzar 10 atm. Calcular el nuevo volumen que ocupará el gas.

(Para un gas diatómico  $C_v = 5 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .)

*Solución*

$$V_2 = 5,17 \text{ l.}$$

**12.** Se ponen en contacto 200 g de hielo fundente con 500 g de agua a  $20^\circ\text{C}$ . Suponiendo que el sistema esté térmicamente aislado, determinar la variación de entropía sufrida por el sistema desde el momento de la mezcla hasta que se alcanza el equilibrio térmico.

(Calor latente de fusión del hielo:  $80 \text{ cal g}^{-1}$ .)

*Solución*

$$1,28 \text{ cal K}^{-1}.$$

**13.** Una máquina térmica ideal funciona según un ciclo reversible de Carnot. El ciclo completo tiene un periodo de 2 s y la potencia de la máquina es de 6.000 W. El foco frío se encuentra a 20 °C. El foco caliente cede a la máquina 8.000 cal en cada ciclo. Calcular el rendimiento de la máquina y la temperatura a la que se encuentra el foco caliente.

(1 cal = 4,18 J).

*Solución*

El rendimiento es de 0,358, y la temperatura del foco caliente, 456 K.

**14.** Determinar la temperatura a la que se encuentran 4,20 g de nitrógeno cuando ocupando un volumen de 6,125 l ejercen una presión de 526,3 mm Hg.

(P. at. N: 14,0; constante de los gases,  $R = 0,082 \text{ atm l K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .)

*Solución*

345 K.

**15.** Una masa de 160,0 g de oxígeno se encuentra a 70 °C y 6 atm de presión. El gas sufre una expansión isoterma y reversible hasta triplicar su volumen inicial. Calcular el trabajo de expansión y determinar la variación de entropía del sistema y la del universo.

(P. at. O: 16,0; constante de los gases,  $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .)

*Solución*

El trabajo de expansión es de  $1,56 \cdot 10^4 \text{ J}$ ; la variación de entropía del universo es nula por tratarse de un proceso reversible y la variación de entropía del sistema es de  $10,9 \text{ cal K}^{-1}$ .

16. Se calientan reversiblemente 1.500,0 g de aluminio desde 18 °C hasta 100 °C. Determinar la variación de entropía que sufre el aluminio.

( $c_e$  Aluminio = 0,22 cal g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>).

Solución

$$81,9 \text{ cal K}^{-1}.$$

17. Se calientan, por vía reversible, 300 l de gas nitrógeno que se encuentra inicialmente a 2,00 atm y 27 °C, manteniendo la presión constante hasta alcanzar 600 K.

Calcular:

- Calor que debemos suministrar al gas para elevar su temperatura.
- Trabajo realizado en la expansión.
- Variación de la entropía del gas.

(Para un gas diatómico  $C_v = 5 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .)

Solución

- a)  $Q = 5,12 \cdot 10^4 \text{ cal}$ ; b)  $W = 2,68 \cdot 10^4 \text{ cal} = 1,12 \cdot 10^5 \text{ J}$ ;  
c)  $\Delta S = 118 \text{ cal K}^{-1}$ .

Cuadernos de COU y  
**Selectividad**

Esta colección tiene como objetivo presentar material que, a la vez que valioso pedagógicamente sirva de excelente guía práctica para preparar los temas de COU y Selectividad, tanto en el aspecto de conocimientos como en lo referente a ejercicios prácticos. Por ello, la colección está concebida en forma de cuadernos, para que cada profesor o alumno trabaje aquellos temas que considere más adecuados a sus intereses.

Cada cuaderno ofrece la siguiente estructura:

- Recordatorio de puntos fundamentales.
- Cuestiones de autoevaluación.
- Ejercicios resueltos.
- Ejercicios propuestos, con su solución.

# FISICA

## INDICE DE TÍTULOS

1. Cálculos con vectores.
2. Cinemática.
3. Dinámica.
4. Ondas.
5. Trabajo y energía.
6. Campos gravitatorio y electrostático.
7. Corriente alterna.
8. Termodinámica.

ISBN 84-205-2210-4



Alhambra Longman