

TEMPERATURA, DILATACIÓN TÉRMICA Y GASES IDEALES

Dos cuerpos están en **equilibrio térmico** entre sí, si tienen la misma temperatura.

La ley cero de la termodinámica afirma que si los cuerpos A y B están por separado en equilibrio térmico con un tercer cuerpo, C, entonces A y B están en equilibrio térmico entre sí.

La unidad SI de la temperatura termodinámica es el kelvin, el cual se define como la fracción $1/273.16$ de la temperatura del punto triple del agua.

Cuando se calienta una sustancia, por lo general se dilata. La dilatación lineal de un objeto se caracteriza por un **coeficiente promedio de dilatación**, α definido por

$$\alpha = \frac{1}{\ell} \frac{\Delta \ell}{\Delta T}$$

donde ℓ es la dimensión lineal inicial del objeto y $\Delta \ell$ es el cambio en la dimensión lineal para un cambio en la temperatura ΔT . El **coeficiente promedio de expansión volumétrica**, β , para una sustancia es igual a 3α .

Un **gas ideal** es aquel que obedece la *ecuación de estado*,

$$PV = nRT$$

donde n es igual al número de moles del gas, V es su volumen, R es la constante universal de los gases ($8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$) y T es la temperatura absoluta en kelvins.

Un gas real se comporta aproximadamente como un gas ideal si se encuentra lejos de la licuefacción. En un termómetro de gas a volumen constante, con el cual se define la escala de temperatura absoluta en kelvin, la sustancia de trabajo que se usa es un gas ideal. Esta temperatura absoluta T está relacionada a las temperaturas en la escala Celsius por medio de $T = T_C + 273.15$.

CALOR Y LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

El **flujo de calor** es una forma de transferencia de energía que se lleva a cabo únicamente como una consecuencia de una diferencia de temperaturas. La **energía interna** de una sustancia es una función de su estado y por lo general aumenta al aumentar su temperatura.

La **caloría** es la cantidad de calor necesario para elevar la temperatura de 1 g de agua de 14.5°C a 15.5°C . Se define el equivalente mecánico del calor como 4.186 J/cal .

La **capacidad calorífica**, C , de cualquier sustancia se define como la cantidad de

energía calorífica necesaria para elevar la temperatura de una sustancia en un grado Celcius. La cantidad de calor que se requiere para cambiar la temperatura de una sustancia en es

$$Q = mc \Delta T$$

donde m es la masa de la sustancia y c es el **calor específico** o capacidad calorífica por unidad de masa.

El calor requerido para cambiar la fase de una sustancia pura de masa m está dado por

$$Q = mL$$

El parámetro L se llama **calor latente** de la sustancia y depende de la naturaleza del cambio de fase y de las propiedades de la sustancia.

Un **proceso cuasiestático** es aquel que se desarrolla con la lentitud suficiente para que el sistema siempre esté en un estado de equilibrio.

El **trabajo realizado** por un gas al cambiar su volumen de un volumen inicial V_i hasta un volumen final V_f es

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

donde P es la presión, la cual puede variar durante el proceso. Para evaluar W se debe especificar la naturaleza del proceso –es decir, se deben conocer V durante cada paso del mismo. Como el trabajo realizado depende de los estados inicial, final e intermedios, en consecuencia depende de la trayectoria seguida entre los estados inicial y final.

De la **primera ley de la termodinámica** se ve que, cuando un *sistema* experimenta un cambio desde un estado a otro, el cambio en su energía interna, ΔU , está dado por

$$\Delta U = Q - W$$

donde Q es el calor transferido hacia adentro (o hacia afuera) del sistema y W es el trabajo realizado por (o sobre) el sistema. Aun cuando tanto Q como W dependen de la trayectoria seguida desde el estado inicial hasta el estado final, la cantidad ΔU es independiente de la trayectoria.

En un **proceso cíclico** (uno que se origina y termina en el mismo estado), $\Delta U = 0$, y por tanto $Q = W$. Es decir, el calor transferido hacia el sistema es igual al trabajo realizado por el sistema durante el ciclo.

Un **proceso adiabático** es aquél en el que no hay transferencia de calor entre el

sistema y los alrededores ($Q = 0$). En este caso, la primera ley da $\Delta U = -W$. Esto es, la energía interna cambia como consecuencia del trabajo realizado por (o sobre) el sistema.

En una **expansión libre adiabática** de un gas, $Q = 0$ y $W = 0$ y por lo tanto $\Delta U = 0$. Es decir, la energía interna del gas no cambia en este proceso.

Un proceso isobárico (o **isocórico**) es aquel que ocurre a volumen constante. No se realiza trabajo en este proceso.

Un proceso **isobárico** es aquel que ocurre a presión constante. El trabajo realizado en este proceso es simplemente $P \Delta V$.

Un proceso **isotérmico** es aquel que ocurre a temperatura constante. El trabajo realizado por un gas ideal durante un proceso isotérmico es

$$W = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

El calor se puede transferir por tres mecanismos fundamentales distintos: conducción, convección y radiación. El proceso de *conducción* se puede ver como un intercambio de energía cinética entre las moléculas que colisionan. La rapidez con la cual fluye calor por conducción a través de una placa de área A se obtiene de

$$H = -kA \frac{dT}{dx}$$

donde k es la **conductividad térmica** y $\frac{dT}{dx}$ es el **gradiente de temperatura**.

La *convección* es un proceso de transferencia del calor en el cual la sustancia calentada se mueve de un lugar a otro.

Todos los cuerpos irradian y absorben energía en la forma de ondas electromagnéticas. Un cuerpo que está más caliente que sus alrededores irradia más energía de la que absorbe, mientras que un cuerpo que está más frío que sus alrededores absorbe más energía que la que irradia. Un radiador ideal, o cuerpo negro, es aquel que absorbe toda la energía incidente sobre él; un radiador ideal emite tanta energía como es posible para un cuerpo de su tamaño, forma y temperatura.

TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES

La **presión** de N moléculas de un gas ideal contenido en un volumen V está dada por

$$p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left(\frac{1}{2} m \bar{v}^2 \right)$$

donde $\frac{1}{2} m \bar{v}^2$ es la energía cinética media por molécula.

La **temperatura** de un gas ideal está relacionada a la energía cinética media por molécula mediante la expresión

$$T = \frac{2}{3k} \left(\frac{1}{2} m \bar{v}^2 \right)$$

donde k es la constante de Boltzmann.

La **energía cinética media de traslación por molécula** de un gas es

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{2}{3} kT$$

Cada grado de libertad de traslación (x , y o z) tiene asociada una energía de $\frac{1}{2} kT$.

El **teorema de la equipartición de la energía** establece que la energía de un sistema en equilibrio térmico se divide por igual entre los grados de libertad.

La **energía total** de N moléculas (o n moles) de un gas ideal monoatómico es

$$U = \frac{2}{3} NkT = \frac{2}{3} nRT$$

El cambio en la energía interna para n moles de *cualquier* gas ideal que experimenta un cambio en la temperatura ΔT es

$$\Delta U = nC_v \Delta T$$

donde C_v es la capacidad calorífica **molar** a volumen constante.

La capacidad calorífica molar de un gas ideal monoatómico a volumen constante es $C_v = \frac{2}{3} R$; la capacidad calorífica molar a presión constante es $C_p = \frac{5}{2} R$. La razón de las capacidades caloríficas es $\gamma = C_p / C_v = 5/3$.

Un **proceso adiabático** es aquel en el que no se tiene transferencia de calor entre el sistema y sus alrededores.

Si un gas ideal experimenta una **expansión o compresión adiabática**, la primera ley de la termodinámica junto con la ecuación de estado, $PV = nRT$, muestra que

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

La rapidez del sonido en un gas de densidad ρ y a una presión P es

$$v = \sqrt{\frac{\gamma P}{\rho}}$$

La *distribución más probable de velocidades* de N moléculas de un gas a una temperatura T está dada por la **función de distribución de velocidades de Maxwell**:

$$N_v = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}$$

Utilizando esta expresión, se puede encontrar la velocidad rms, v_{rms} , la velocidad media, \bar{v} , y la velocidad más probable, v_{mp} :

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad v_{\text{mp}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Las moléculas de un gas experimentan colisiones entre sí miles de millones de veces cada segundo en condiciones normales. Si el gas tiene una densidad volumétrica n_v y se supone que cada molécula tiene un diámetro d , la distancia media entre colisiones, o **trayectoria libre media**, ℓ , se obtiene de

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n_v}$$

Además, el número de colisiones por segundo, o **frecuencia de colisiones**, f , es

$$f = \sqrt{2}\pi d^2 \bar{v} n_v = \frac{\bar{v}}{\ell}$$

MÁQUINAS TÉRMICAS, ENTROPÍA Y LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

La primera ley de la termodinámica es una generalización de la ley de la conservación de la energía que incluye la transferencia de calor en cualquier proceso.

Los procesos reales se realizan en una dirección regida por la segunda ley de la termodinámica.

Una máquina térmica es un dispositivo que convierte la energía térmica en otras

formas útiles de energía. El trabajo neto realizado por una máquina térmica al llevar una sustancia a través de un proceso cíclico $\Delta U = 0$ es

$$W = Q_h - Q_c$$

donde Q_h es el calor absorbido de una fuente caliente y Q_c es el calor cedido a una fuente fría.

La **eficiencia térmica**, e , de una máquina térmica se define como la razón del trabajo neto al calor absorbido por ciclo.

$$e = \frac{W}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}$$

La **segunda ley de la termodinámica** se puede enunciar de diferentes maneras:

1. Ninguna máquina térmica que opera en un ciclo puede absorber energía térmica de una fuente y realizar una cantidad igual de trabajo (enunciado de Kelvin - Planck).
2. No se puede construir una máquina de la segunda clase con un movimiento perpetuo.
3. Es imposible construir una máquina cíclica cuyo único efecto sea transferir calor continuamente de un cuerpo a otro con mayor temperatura (enunciado de Clausius).

Un proceso es **reversible** si el sistema pasa del estado inicial al estado final a través de una sucesión de estados de equilibrio. Un proceso sólo puede ser reversible si ocurre cuasiestáticamente.

Un **proceso irreversible** es aquel en el que el sistema y sus alrededores no pueden regresar a sus estados iniciales. En tales procesos, el sistema pasa de un estado inicial a uno final a través de una serie de estados de no equilibrio.

La *eficiencia de una máquina térmica* que opera en un **ciclo de Carnot** está dada por

$$e_c = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

donde T_c es la temperatura absoluta de la fuente fría y T_h es la temperatura absoluta de la fuente caliente.

Ninguna máquina térmica real (irreversible) que opera entre las temperaturas T_c y T_h puede ser más eficiente que una máquina que opera reversiblemente en un ciclo de Carnot entre las mismas dos temperaturas.

La segunda ley de la termodinámica establece que cuando un proceso real (irreversible) ocurre, el grado de desorden en el sistema aumenta. Cuando un proceso ocurre en un sistema aislado, la energía ordenada se convierte en energía desordenada. La medida del desorden de un sistema se llama **entropía**, S .

El **cambio en la entropía**, dS , de un sistema que se mueve cuasiestáticamente entre dos estados de equilibrio está dada por

$$dS = \frac{dQ_r}{T}$$

El cambio en la entropía en un sistema que se mueve reversiblemente entre dos estados de equilibrio es

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ_r}{T}$$

El valor de ΔS es el mismo para todas las trayectorias reversibles que conectan los estados inicial y final.

El cambio en la entropía para cualquier proceso cíclico reversible es cero.

En cualquier proceso reversible, la entropía del universo permanece constante.

La entropía de un sistema es una función de estado, es decir, depende del estado del sistema. El cambio en la entropía para un sistema que sigue un proceso real (irreversible) entre dos estados de equilibrio es el mismo que el de un proceso reversible entre los mismos estados.

En un proceso irreversible, la entropía total de un sistema aislado aumenta. En general, la entropía total (y el desorden) siempre aumentan en cualquier proceso irreversible. Además, el cambio en la entropía del universo es mayor que cero en cualquier proceso irreversible.