

INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA

Vicente Iranzo

1 de septiembre de 2011

Índice general

1. Postulados básicos	4
1.1. Carácter macroscópico de la Termodinámica.	5
1.2. Conceptos y definiciones fundamentales	7
1.3. Estado, equilibrio y procesos	9
1.4. Temperatura y Principio Cero de la Termodinámica	10
1.5. Ecuaciones de estado	11
2. Trabajo, Calor, Energía interna y Primer Principio.	12
2.1. Trabajo.	13
2.1.1. Trabajo para procesos cuasiestáticos de gases ideales.	14
2.2. Primer Principio. Energía interna.	16
2.2.1. Energía interna.	16
2.2.2. Primer principio de la Termodinámica.	16
2.3. Calor.	17
2.3.1. Capacidades caloríficas y calores específicos.	18
2.3.2. Entalpía y procesos a presión constante.	19
2.3.3. Introducción a la calorimetría	20
2.4. Procesos no cuasiestáticos. Algunos ejemplos	22
3. El Segundo Principio de la Termodinámica.	24
3.1. El problema básico de la Termodinámica	25
3.2. Entropía	26
3.3. Condiciones de equilibrio térmico y mecánico	27
3.4. Expresiones para la variación de entropía en algunos procesos cuasiestáticos	29
3.5. Variación de entropía en un proceso irreversible: Ejemplos	30
3.6. Procesos reversibles. Teorema del trabajo máximo	32
3.6.1. Ejemplos de dos procesos que en teoría pueden considerarse reversibles	32
3.6.2. Flujo de calor: sistemas acoplados e inversión de procesos	33
3.6.3. El teorema del trabajo máximo	34
3.6.4. Consecuencias del teorema del trabajo máximo.	36
3.6.5. Otra forma mejor de resolver los problemas por el método del trabajo máximo	36
3.6.6. Ejemplos	37
3.7. Cálculo de rendimientos	40
3.7.1. Definiciones	40
3.7.2. Ejemplos	41
3.8. Ciclo de Carnot	41
3.8.1. Ciclo de Carnot irreversible.	43
4. Transmisión de calor	45
4.1. Transmisión de calor: diversos mecanismos	46
4.2. Propagación de calor por conducción.	46
4.2.1. Régimen estacionario.	47

4.2.2. Resistencia térmica de un conductor cilíndrico.	47
4.2.3. Resistencia térmica de un conductor esférico.	47

Capítulo 1

Postulados básicos

1.1. Carácter macroscópico de la Termodinámica.

La Termodinámica es la parte de la Física que estudia los procesos macroscópicos relacionados con el intercambio de calor. Sistemas físicos, formados por muchas partículas, se describen mediante las denominadas variables de estado (presión, volumen, temperatura y composición), que en sistemas en equilibrio se relacionan entre sí mediante las ecuaciones de estado sin tener en cuenta los procesos microscópicos que puedan ocurrir.

Los conceptos centrales de la Termodinámica, como energía, trabajo, calor y entropía, así como las relaciones entre ellos se establecen a través de los principios de la Termodinámica.

Muchos de estos conceptos son familiarmente intuitivos. Si se cepilla una madera, se realiza un trabajo mecánico, que aparentemente solo sirve para arrancar virutas. Si se toca el cepillo, se ve que está caliente. Así, una parte de este trabajo se ha convertido en otro tipo de energía, *calor*, que se nota a través de la *temperatura*. Nadie en su sano juicio espera que al dejar quieto el cepillo caliente sobre la madera, este se mueva de alguna forma, se enfríe y las virutas vuelvan a su posición inicial. El sentido común nos indica qué procesos pueden no ser *reversibles*.

Por etéreas que puedan ser estas observaciones, señalan una clara diferencia entre la Termodinámica y las demás ramas de la Física. Dos prototipos de estas ramas son la Mecánica y el Electromagnetismo. La primera se centra en la dinámica de partículas sobre las que actúan fuerzas y para ella se formulan unas leyes específicas, las de **Newton**. La segunda en la dinámica de los campos que ejercen las fuerzas, el electromagnetismo tiene sus propias leyes formuladas en **las ecuaciones de Maxwell y la fuerza de Lorentz**.

La Termodinámica es bastante diferente. No tiene un dominio específico de sistemas sobre los que actúa, ni introduce unas nuevas ecuaciones análogas a las de Newton o Maxwell. Su ámbito es la generalidad. El primer significado de esta generalidad es que la Termodinámica se puede aplicar a todo tipo de sistemas macroscópicos y el segundo es que la Termodinámica, en muchas de sus aplicaciones, no predice valores numéricos específicos para las magnitudes observables. La Termodinámica, en esas aplicaciones, pone límites, *desigualdades*, y establece relaciones entre propiedades que aparentemente no están relacionadas entre sí. Por ejemplo, mediante la combinación del primer principio y su ecuación de estado se pueden calcular las variables termodinámicas de un gas ideal que se expande cumpliendo unas ciertas condiciones, aquí sí predice valores. Pero la indicación sobre la posibilidad o imposibilidad de un proceso o sobre su carácter reversible o irreversible viene dada por otro principio, el segundo, y el signo de la variación de una función denominada *entropía*.

La Termodinámica no se basa en ninguna nueva ley particular de la Naturaleza, refleja una característica común de todas las leyes. La Termodinámica estudia las restricciones sobre las posibles propiedades de la materia como consecuencia de las propiedades de simetría de las leyes fundamentales de la Física.

La Termodinámica se va a aplicar únicamente a sistemas macroscópicos, formados por un gran número de partículas, a los que se aplican unos principios sorprendentes, que permiten describir estos sistemas mediante unos pocos observables como *presión, volumen, temperatura,...*, pese al gran número de grados de libertad fenomenológicos que tienen.

Toda la teoría se basa en los **Principios de la Termodinámica**, a los que se refieren todas las demás afirmaciones. Los principios son:

- **Principio cero:** Postula la existencia de una temperatura.
- **Primer Principio:** Considera el calor como una forma de energía y formula la conservación de la energía.
- **Segundo Principio:** Establece los criterios para la reversibilidad e irreversibilidad de los procesos.

- **Tercer Principio:** Establece la inaccesibilidad del cero absoluto de temperatura.

1.2. Conceptos y definiciones fundamentales

- **Sistema Termodinámico:** Es un sistema macroscópico formado por un gran número de constituyentes elementales (átomos, moléculas, iones, ...). Tiene un gran número de grados de libertad, pero sus microestados (descripción detallada en función de las partículas que lo forman) no interesan en Termodinámica.
- **Sistema simple:** Sistema macroscópicamente homogéneo, isótropo y sin carga eléctrica, que es suficientemente grande para poder desprestigiar los efectos de la superficie y sobre el que no actúan campos eléctricos, magnéticos ni gravitatorios. Un sistema simple tiene una composición química definida.
- **Tipos de sistemas según sus paredes:** Los intercambios posibles entre un sistema y su entorno vienen determinados por el tipo de paredes del sistema.

- **Sistema aislado:** No intercambia materia ni energía con su entorno.
- **Sistema cerrado:** No intercambia materia con su entorno, puede intercambiar energía.
- **Sistema abierto:** Puede intercambiar materia y energía con su entorno.
- **Ejemplo 1: Intercambio de calor.** Tiene lugar hasta que se igualan las temperaturas del sistema y su entorno. Cuando el entorno se puede considerar como un sistema muy grande, su temperatura no cambia prácticamente por intercambio de una cantidad finita de calor. La temperatura final es la del entorno.

Si un sistema está térmicamente aislado se dice que sus paredes son adiabáticas. Los procesos que tienen lugar en este sistema se denominan procesos adiabáticos.

- **Ejemplo 2: Intercambio de trabajo.** Mediante trabajo ejercido por (sobre) el sistema sobre (por) su entorno cambian algunas propiedades del sistema. El trabajo puede ser mecánico, electromagnético, químico, etc.

Aquí sólo se va a considerar el trabajo mecánico debido a compresión y dilatación de sustancias, principalmente gases encerrados en cilindros con émbolos.

- **Variables de estado:** Son observables macroscópicas características, cuyos valores describen un sistema termodinámico. Algunos de los criterios para elegir las variables de estado pueden ser:
 - facilidad para medirlas.
 - que sean magnitudes observables independientemente.
 - que puedan dar una descripción completa y detallada del sistema.

Por una descripción completa con las magnitudes independientes de estado se entiende que todas las demás variables termodinámicas del sistema se puedan representar como funciones de estas variables. Es típico de la Termodinámica que se logre la descripción de un sistema con pocas variables de estado a pesar de sus muchos grados de libertad. La causa es que la estructura atómica o molecular del sistema no interesa.

No todas las variables de estado son independientes, existen relaciones entre ellas. Se distingue entre las dependientes y las independientes. Las dependientes se denominan **funciones de estado**.

- **Ejemplo: Gas ideal.** Presión p , volumen V , número de partículas N , entropía S , energía interna U , masa del sistema m .
- Las variables de estado pueden ser:

Extensivas: son proporcionales a la masa del sistema. Son aditivas cuando se juntan sistemas. Ejemplos: V , m , U , ...

Intensivas: Son independientes de la masa del sistema. Ejemplos: T , p , masa molecular M , densidad $\rho = m/V$.

- **Ejemplo de magnitudes extensivas e intensivas:** Sean dos sistemas simples idénticos, caracterizados por las variables extensivas $V, \{N_i\}_{i=1\dots l}$. Si consideramos los dos sistemas juntos como si fueran un sistema único, el volumen del sistema compuesto es doble del volumen de un solo subsistema, lo mismo ocurre con el número de moles de cada uno de los componentes, en el sistema compuesto son el doble que en cada uno de los subsistemas. Estas variables, que en el sistema compuesto son la suma de sus valores en cada subsistema, son las *variables extensivas*. Sin embargo la temperatura y la presión tienen el mismo valor en el sistema compuesto que en cada uno de los subsistemas, son *variables intensivas*.

En Termodinámica se trabaja prácticamente con estados dependientes exclusivamente de las variables extensivas o intensivas.

1.3. Estado, equilibrio y procesos

- **Estado:** Describir el estado termodinámico de un sistema es dar un conjunto determinado de valores de sus variables de estado independientes, a partir del cual se pueden calcular todas las demás variables. Ejemplo: un mol de gas ideal a unas T y p dadas.
- **Espacio de estados:** Es el espacio desarrollado por un conjunto completo de valores de sus variables de estado independientes. Un estado se puede considerar como un punto del espacio de estados, caracterizado por los valores de las variables de estado independientes en una descripción completa dada. Ejemplo: un mol de gas ideal a todas las temperaturas y presiones a las que se comporta como tal.
- **Equilibrio:** Estado en el que los valores de las variables de estado básicas no cambian con el tiempo.

La experiencia demuestra que cada sistema aislado va espontáneamente hacia un estado que no cambia con el tiempo. Este es por tanto un **estado de equilibrio**. El tiempo necesario para alcanzar el estado de equilibrio se llama **tiempo de relajación del sistema**. Este tiempo puede cambiar mucho de un sistema a otro. En Termodinámica, si no se dice nada explícitamente, se entiende por estado un **estado de equilibrio**.

- **Proceso:** es una sucesión de estados, por los que pasa el sistema para evolucionar de un estado a otro. Si el estado inicial es de equilibrio, el proceso sólo se puede iniciar variando las condiciones exteriores.
- **Proceso cuasiestático:** Es uno que transcurre tan lentamente, comparado con el tiempo de relajación, que se puede considerar como *una sucesión de estados de equilibrio*. Los procesos cuasiestáticos describen una curva en el espacio de estados.
- **Proceso reversible:** es una sucesión de estados de equilibrio entre el sistema y el medio ambiente, que puede cambiar el sentido de su evolución. Si se hace un cambio de sentido temporal de las condiciones exteriores el sistema experimenta una inversión temporal de los estados recorridos. Para que un proceso sea reversible es necesario que se pueda invertir su sentido sin que cambie nada. Más adelante se verá que lo que no debe cambiar es la entropía del universo.
- **Proceso irreversible:** es un proceso que no es reversible.
- **Proceso cíclico:** es un proceso en el que *todas las variables de estado* y no sólo las independientes repiten sus valores periódicamente.
- **Aclaración** *En la naturaleza no existen ni procesos cuasiestáticos ni tampoco reversibles*, estos son una idealización como el plano sin rozamiento, la partícula puntual con masa o la partícula puntual con carga.

Por ejemplo, se va a calcular cómo calentar un litro de agua de 5°C hasta 20°C mediante un proceso aproximadamente cuasiestático. Se pone el litro de agua con una sucesión de fuentes de calor cuya temperatura varíe muy poco ε de una a otra y se espera que alcance el equilibrio, para ello empleará cada vez un cierto tiempo de relajación τ . Cuanto menor sea ε , más cerca se estará de un proceso cuasiestático. El tiempo total invertido en calentar el agua es $t = \tau \frac{20 - 5}{\varepsilon}$. Si se toma $\varepsilon = 10^{-5}^{\circ}\text{C}$ y $\tau = 1\text{s}$, el tiempo empleado será $t = 1,5 \times 10^6 \text{s} \approx 20$ días. Este proceso no es estrictamente cuasiestático y pese a ello es casi irrealizable en la práctica.

- Un proceso teórico cuasiestático puede no ser reversible. El criterio de cuasiestático implica que el sistema está continuamente en estados de equilibrio, pero no dice nada sobre su relación con el medio exterior. El concepto de reversibilidad implica una sucesión de estados de equilibrio del sistema con su medio exterior. El ejemplo del agua es un sistema que evoluciona de una forma no cuasiestática e irreversible.

1.4. Temperatura y Principio Cero de la Termodinámica

Para el estudio de los estados y los procesos termodinámicos, se pueden tomar los conceptos y métodos de medida de la mayoría de los observables de otras ramas de la Física, aquí sólo se considerará la Mecánica, de donde se pueden tomar el volumen, la presión, la densidad, etc ... El concepto de temperatura y las formas de medirla deben ser introducidos en Termodinámica.

El concepto de temperatura se lleva asociado de forma natural, desde que se nace, con la sensación de frío y calor. Por una parte se trata de un concepto elemental. Por otra parte, se sabe que las sensaciones de frío y calor son muy subjetivas y por tanto no son reproducibles. Por esta razón no es trivial que se pueda considerar la temperatura como una magnitud física. *Hay que postular su existencia.*

Principio Cero de la Termodinámica:

1. Cada sistema macroscópico posee una temperatura T . Se trata de una variable intensiva, que en un sistema aislado abandonado a sí mismo, toma el mismo valor en todos los puntos, es decir tiende a un valor valor de equilibrio homogéneo.
2. T se determina mediante un número y una unidad, es una *magnitud escalar*.
3. Dados dos sistemas, A y B, que cada uno se encuentra en su estado de equilibrio, se puede afirmar:

$$T_A > T_B \text{ ó } T_B > T_A \text{ ó } T_A = T_B$$

4. Dados tres sistemas termodinámicos A, B y C, se cumple

$$T_A \geq T_B \text{ y } T_B \geq T_C \implies T_A \geq T_C.$$

5. Si los sistemas A y B están en contacto térmico y el sistema total $A \cup B$ está aislado térmicamente, se verifica:

$$T_A = T_B = T_{A \cup B}.$$

6. Si para dos sistemas, inicialmente separados, se cumple $T_A^o < T_B^o$, en este caso

$$T_A^o \leq T_B^o \implies T_A^o \leq T_{A \cup B} \leq T_B^o$$

depués de ponerlos en contacto y alcanzar el equilibrio térmico.

Para los criterios de medida se utiliza la manifestación de la variación de la temperatura sobre otras magnitudes observables. Cada propiedad física, que varíe de forma monótona y biyectiva con la temperatura, puede servir para la construcción de un termómetro. Por ejemplo: volumen (termómetro de mercurio), presión (termómetro de gas ideal), resistencia eléctrica (termómetro de resistencia), etc...

Las medidas de temperaturas se basan en la propiedad 5. Los termómetros deben tener una sensibilidad termométrica mucho menor que la del sistema, de esta forma, el error debido a la propiedad 6 será prácticamente despreciable.

Para termómetros del tipo de los de mercurio se verifica:

$$m_{ter} \ll m_S \implies T_{fin} = \frac{m_{ter}T_{i,ter} + m_S T_{i,S}}{m_{ter} + m_S} \approx T_{i,S}$$

1.5. Ecuaciones de estado

Las ecuaciones de estado son relaciones funcionales entre ciertas magnitudes extensivas e intensivas del sistema, que se representan por $\{Z_i\}_{i=1\dots n}$.

Una ecuación de estado es de la forma $f(Z_1, Z_2, \dots, Z_n) = 0$. Todas las variables se deben poder despejar de forma unívoca. Con las ecuaciones de estado las variables dependientes e independientes pueden cambiarse entre sí.

Las ecuaciones de estado sólo describen estados de equilibrio del sistema.

Las ecuaciones de estado, que se usan en Termodinámica, se toman basándose en hechos experimentales probados, sin deducirlas teóricamente. En general son consecuencia de modelos sencillos basados en propiedades de los sistemas físicos.

Los cuatro ejemplos más importantes son: gas ideal, gas de Van der Waals, sustancia paramagnética ideal y modelo de Weiss del ferromagnetismo. Aquí sólo se va a considerar la ecuación del gas ideal.

Ecuación de los gases ideales.

Por gas ideal se entiende aquel gas cuyas moléculas son partículas puntuales (no tienen estructura), no ejercen interacciones entre sí, salvo choques, y entre dos choques consecutivos se mueven en línea recta.

La ecuación para n moles de un gas ideal, en un volumen V , a una temperatura absoluta (Kelvin) T y a una presión p es:

$$pV = nRT$$

El número de moles se puede calcular de dos formas, a partir de la masa de gas y su masa molecular, o bien a partir del número de moléculas de gas y del número de moléculas en un mol, número de Avogadro, $\left(N_A = 6,02 \times 10^{23} \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}}\right)$. Su valor es $n = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A}$.

R es la constante de los gases, se mide en unidades de energía divididas por mol y por Kelvin. Según las unidades sus valores son: $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$.

La ecuación de van der Waals para gases ideales es mucho más complicada de manejo y al nivel de este curso no aporta novedades conceptuales de interés.

Para todos los efectos se supone que en todo proceso de equilibrio se pueden despejar las variables de estado en función de una independiente, ya que un proceso de equilibrio es una línea en el espacio de estados.

Capítulo 2

Trabajo, Calor, Energía interna y Primer Principio.

2.1. Trabajo.

En este curso sólo se va a considerar el trabajo de expansión/compresión de sistemas. Éste es la energía intercambiada entre el sistema y su entorno cuando entre ambos se ejerce una fuerza, que en muchos casos será originada por la presión debida a un gas ideal.

Como se sabe el trabajo mecánico depende de la trayectoria, que en este caso es el tipo de proceso. El trabajo infinitesimal realizado por el sistema, cuando se trata de un gas encerrado en un cilindro con una tapa móvil de masa despreciable y sección S , en un proceso cuasiestático

$$\text{vale: } \delta w = \vec{F} \cdot d\vec{l} = pSdl = pdV$$

Donde

- δ indica que no se puede pasar al trabajo finito por integración si no se conoce el proceso.
- \vec{F} es la fuerza ejercida por el medio sobre el sistema.
- $d\vec{l}$ es el elemento de longitud en la dirección y sentido del vector tangente a la trayectoria.
- p es la presión ejercida por el medio sobre el cilindro.
- dV es la variación de volumen del cilindro.
- $p \geq 0 \implies \text{signo}(\delta w) = \text{signo}(dV)$. El trabajo es positivo si $p \neq 0$ y $dV > 0$, el trabajo lo realiza el sistema.
- El trabajo es negativo si $p \neq 0$ y $dV < 0$, el trabajo se realiza sobre el sistema.
- Si $p = 0$ no hay intercambio de energía entre el sistema y el medio. *En ninguna expansión contra el vacío se realiza trabajo.*

Cuando se conoce el proceso, el trabajo finito realizado por el sistema es:

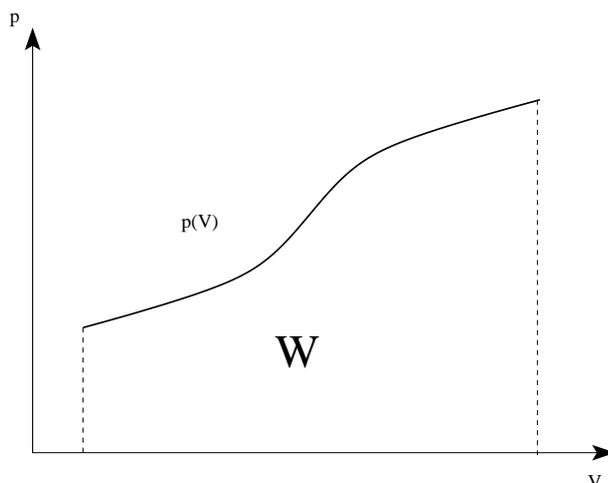
$$w = \int_{\Gamma, a}^b pdV = \int_{V(a)}^{V(b)} p(V)dV$$

Donde

- Γ , en la primera integral, indica que ésta debe calcularse sobre el proceso.
- En la segunda integral se expresa p en función de V , que es la ecuación del proceso, y se elimina por tanto Γ de la integral, ya que ha sido sustituida por su ecuación.

Hasta ahora no se ha dicho nada sobre el espacio en que se trabaja. Por comodidad se va a hacer en el plano pV . El eje y representa la presión y el eje x el volumen. Sólo se considera el primer cuadrante, ya que ambas variables deben ser positivas o nulas.

En el plano pV el trabajo realizado por un proceso cuasiestático es el área encerrada entre la curva $p(V)$ y el eje V , como se puede ver en la figura.



Para procesos que no son cuasi estáticos la curva $p(V)$ no se puede definir y por consiguiente el trabajo no admite esta interpretación geométrica.

2.1.1. Trabajo para procesos cuasiestáticos de gases ideales.

- **Proceso a volumen constante:** $dV = 0 \implies w = 0$.
- **Proceso a presión constante:** $\delta w = p dV \implies w = \int_a^b p dV = p(V_b - V_a) = nR(T_b - T_a)$.
Este proceso viene representado por un rectángulo de altura p y base $V_b - V_a$. Si $V_b > V_a$ el trabajo lo realiza el sistema y es positivo. Si $V_b < V_a$ el trabajo se realiza contra el sistema y es negativo.
- **Proceso isotérmico:** Es un proceso a temperatura constante.

$$\delta w = p dV \implies \delta w = \frac{nRT}{V} dV \implies w = \int_{V(a)}^{V(b)} \frac{nRT}{V} dV \implies \boxed{w = nRT \ln \frac{V(b)}{V(a)} = nRT \ln \frac{p(a)}{p(b)}}$$

- **Proceso adiabático:** Es un proceso en el que no hay intercambio de calor entre el sistema y su medio exterior. Para un gas ideal viene dado por la ecuación $pV^\gamma = p_i V_i^\gamma$. Donde el subíndice i significa estado inicial, es decir, el producto pV^γ permanece constante a lo largo de todo el proceso y es igual a su valor inicial.

$$\delta w = p dV \implies \delta w = \frac{p_i V_i^\gamma}{V^\gamma} dV \implies w = \int_{V_i}^{V_f} \frac{p_i V_i^\gamma}{V^\gamma} dV \implies \boxed{w = \frac{p_i V_i - p_f V_f}{\gamma - 1} = \frac{nR(T_i - T_f)}{\gamma - 1}}$$

El significado de la última expresión se verá más adelante. la constante γ vale $\frac{5}{3}$ para los gases ideales monoatómicos y $\frac{7}{5}$ para los diatómicos. Más adelante se justificarán estos valores.

- **Proceso politrópico:** Viene dado por la ecuación $pV^\alpha = p_i V_i^\alpha$. Donde el subíndice i significa estado inicial, es decir, el producto pV^α permanece constante a lo largo de todo el proceso e igual a su valor inicial. El valor de α determina el tipo de proceso.

- $\alpha = 1 \implies$ isotérmico.
- $\alpha = 0 \implies$ a presión constante.
- $\alpha = \infty \implies$ a volumen constante. En efecto: $V' = V \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \left(\frac{P}{P'} \right)^{\frac{1}{\alpha}} = V'$

- $\alpha = \gamma \implies$ **adiabático**.

Así se han recuperado todos los procesos vistos antes. Para valores de $\alpha \neq 1$, el trabajo vale:

$$\delta w = pdV \implies \delta w = \frac{p_i V_i^\alpha}{V^\alpha} dV \implies w = \int_{V_i}^{V_f} \frac{p_i V_i^\alpha}{V^\alpha} dV \implies \boxed{w = \frac{p_i V_i - p_f V_f}{\alpha - 1} = \frac{nR(T_i - T_f)}{\alpha - 1}}.$$

2.2. Primer Principio. Energía interna.

Es extraordinariamente difícil introducir el calor de una forma correcta en el marco de una termodinámica fenomenológica.

La primera afirmación sobre la naturaleza del calor, se hace en el Primer Principio de la Termodinámica. **El calor es una forma de energía.** Esta forma de energía del sistema varía cuando se varía la temperatura del sistema sin que éste produzca o absorba trabajo. La teoría cinética de los gases interpreta el calor como la energía debida al movimiento de la moléculas gaseosas. La diferencia entre el movimiento del sistema macroscópico y el molecular está en el *desorden*. Por ejemplo, si se mueve un globo lleno de gas, la energía de movimiento del centro de masas se interpreta como la energía cinética del sistema macroscópico. Aquí no se considera para nada el movimiento totalmente desordenado de las moléculas en el interior del globo, que se considera calor. Una característica de esta forma de energía es por tanto el desorden, por esta razón sólo se puede definir para sistemas formados por muchas partículas.

Si se considera un sistema macroscópico como un conglomerado de un gran número de núcleos y electrones, interaccionando entre sí con fuerzas complejas pero que cumplen el principio de conservación, es lógico concluir que *los sistemas macroscópicos tienen energías definidas y precisas, que cumplen un principio de conservación definido.*

2.2.1. Energía interna.

Esta justificación es distinta del desarrollo histórico de la Termodinámica, que empezó mucho antes que la teoría atómica se desarrollara.

A cualquier escala, las diferencias de energía tienen sentido físico, en vez de los valores absolutos de energía. Por esta razón, se elige un estado del sistema, *estado de referencia*, en el que la energía se toma como cero. La energía del sistema en otro estado cualquiera, respecto al estado de referencia se denomina *energía interna del sistema* en ese estado y se designa por la letra U . Esta energía interna es una magnitud extensiva. La energía interna es, por definición, una función de estado del sistema. **Su variación entre dos estados dados sólo depende del estado final y del inicial y es independiente del proceso seguido.** Como consecuencia: *la variación de energía interna en cualquier proceso cíclico es siempre cero, los estado final e inicial coinciden.*

2.2.2. Primer principio de la Termodinámica.

El primer principio es el principio de conservación aplicado a sistemas macroscópicos y considerando el calor transferido y la variación de energía interna del sistema. Aquí sólo se van a considerar, salvo que se diga lo contrario, sistemas cerrados. Es decir *aquellos en que la masa no varía y la composición tampoco.*

Para procesos infinitesimales en sistemas cerrados, el Primer Principio viene dado por:

$$\delta q = dU + \delta w$$

Para procesos finitos en sistemas cerrados el Primer Principio viene dado por:

$$Q = \Delta U + W$$

Para gases ideales, tomando como estado de referencia el cero absoluto, la energía interna, debida a la translación y rotación de las moléculas, vale:

- Gas monoatómico: $U = \frac{3}{2}RT$.

- Gas diatómico: $U = \frac{5}{2}RT$.
- Gas con moléculas grandes: $U = 3RT$.

Para que esta función de energía interna tenga significado en la práctica debe poder ser controlada y medida macroscópicamente. Se va a ver que hay métodos prácticos para medir la energía y de esta forma se va a poder definir el calor de una forma que sea operativa cuantitativamente. Una de las condiciones para poder medir la energía interna es la existencia de contornos que no permitan el intercambio de calor, contornos adiabáticos. Otro tipo de contornos son los que no permiten el intercambio de calor ni trabajo, en este caso se tiene un sistema aislado.

Una combinación adecuada de paredes diatermanas, adiabáticas y contornos aislantes permite controlar el intercambio de energía entre el sistema y su medio ambiente.

Ahora se trata de ver cómo se puede medir la variación de energía del sistema. Si se tiene un sistema contenido en un recipiente adiabático, la única forma de energía que puede intercambiar con el medio ambiente es el trabajo. Se puede medir la diferencia de energía entre el estado final e inicial, a partir del trabajo intercambiado, de un sistema encerrado en un recipiente adiabático, si se pueden unir ambos estados por algún proceso adiabático. *El trabajo realizado es la diferencia de energía entre ambos estados.* este trabajo siempre se puede medir por métodos mecánicos.

Ahora hay que ver si dado un sistema en un recipiente adiabático y un estado cualquiera de equilibrio, cualquier otro estado arbitrario es accesible mediante un proceso adiabático. Joule demostró que *para un sistema contenido en un recipiente adiabático dos estados cualesquiera, con el mismo número de moles $\{N_i\}_{i=1,\dots,l}$ se pueden unir mediante un proceso adiabático.* Para este tipo de procesos se cumple:

$$\delta w_{adiab} + dU = 0$$

Esta ecuación, *definida para procesos cuasiestáticos exclusivamente*, indica que si el trabajo es positivo (negativo), la energía interna del sistema disminuye (aumenta).

Joule también observó que dados dos estados A, B , uno solo de los procesos $A \rightarrow B$ o $B \rightarrow A$ es posible. De esta forma se introdujo el concepto de *irreversibilidad*.

2.3. Calor.

Como se ha visto antes el calor es una forma de energía. Esta forma de energía sólo se pone de manifiesto cuando se transfiere de un sistema a otro, cosa que espontáneamente ocurre de uno a mayor temperatura a otro a menor. No tiene sentido hablar del calor de un sistema, sino del calor intercambiado entre sistemas. Los procesos en los que no hay intercambio de calor son los *adiabáticos*.

En un proceso adiabático el trabajo realizado es igual a la variación de la energía interna cambiada de signo. En un proceso cuasiestático no adiabático y en el que el número de moles no varía, el calor intercambiado cumplirá:

$$\delta w + dU = \delta q$$

El flujo de calor a través del contorno de un sistema, cuyo número de moles permanece constante, es simplemente la suma del trabajo realizado y la variación de energía interna del sistema.

El símbolo δ indica que para calcular el intercambio finito a partir del infinitesimal es necesario conocer el proceso para poder integrar. Por calor se entiende siempre el calor intercambiado entre dos sistemas, por ejemplo entre un sistema y su entorno, que al fin y al cabo es otro sistema.

Es obvio que el calor, por ser una forma de energía, se mide en *unidades de energía*.

Nota- El criterio de signos para el calor es el siguiente. El calor es positivo si lo absorbe el sistema y negativo si lo cede.

2.3.1. Capacidades caloríficas y valores específicos.

La capacidad calorífica de un sistema da una idea de cual es su reacción ante una variación infinitesimal de temperatura. Como el calor intercambiado depende del proceso, hay que indicar para qué tipo de proceso se define la capacidad calorífica.

- **Capacidad de calorífica de un sistema para un proceso dado X .** Es el calor absorbido por el sistema para aumentar un grado su temperatura a lo largo de ese proceso.

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

La capacidad calorífica de un sistema depende del proceso y de la temperatura del sistema. Se expresa en *energía/K* o en *energía/°C*. Ambas unidades coinciden ya que la diferencia de temperaturas es la misma en grados centígrados y en Kelvin. El calor total intercambiado en este proceso X , cuando su temperatura varía $T_i \rightarrow T_f$, es:

$$Q_X = \int_{T_i}^{T_f} C_X(T) dT$$

Si la capacidad calorífica es constante en todo el proceso, la integral se reduce a

$$Q_X = C_X(T_f - T_i)$$

- **Calor específico de un sistema para un proceso dado X .** Es el calor absorbido por unidad de masa del sistema para aumentar un grado la temperatura de la unidad de masa a lo largo de ese proceso.

$$c_X(T) = \left(\frac{\delta Q}{M dT} \right)_X (T)$$

El calor total intercambiado en este proceso X , cuando su temperatura varía $T_i \rightarrow T_f$, es:

$$Q_X = \int_{T_i}^{T_f} M c_X(T) dT$$

Si el calor específico es constante en todo el proceso, la integral se reduce a

$$Q_X = M c_X(T_f - T_i)$$

- **Calor específico de un gas ideal para un proceso dado X , también capacidad calorífica molar de un gas ideal para un proceso X .** Es la cantidad de calor absorbida por un mol para aumentar un grado su temperatura a lo largo de ese proceso.

$$C_{X,mol}(T) = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_X (T)$$

- **Calor específico de un gas ideal a volumen constante.** A volumen constante se verifica

$$\delta w = 0 \implies \delta Q_V = dU \implies C_V = \frac{1}{n} \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$$

Como se puede ver *para un gas ideal la variación de energía interna coincide con el calor intercambiado en los procesos a volumen constante, siempre que el número de moles permanezca constante.*

Teniendo en cuenta las definiciones de la energía interna de diversos gases ideales, según el número de átomos de sus moléculas, se obtienen los siguientes valores de sus calores específicos molares:

- **Gas ideal monoatómico:** $C_v = \frac{3}{2}R$
- **Gas ideal diatómico:** $C_v = \frac{5}{2}R$
- **Gas con moléculas grandes:** $C_v = 3R$
- **Calores específicos de sólidos y líquidos:** Sobre los sólidos y los líquidos la presión apenas influye. *Por esta razón se considerará un solo calor específico, que no será por mol, sino por unidad de masa. P.ej.: $\frac{J}{kg}$*
- Como aquí sólo se considera el trabajo de expansión, se puede generalizar el resultado anterior a : *para todo sistema, en el que solamente se pueda realizar trabajo de expansión, el calor intercambiado a volumen constante es igual a la variación de su energía interna, siempre que el número de moles permanezca constante.*

2.3.2. Entalpía y procesos a presión constante.

Para un mol de gas ideal, que varía su volumen contra una presión constante p , se verifica:

$$\delta Q_P = dU + p dV \implies Q_P = C_v(T_f - T_i) + p(V_f - V_i) \implies Q_P = C_v(T_f - T_i) + R(T_f - T_i) \implies$$

$$Q_P = (C_v + R)(T_f - T_i) = C_p(T_f - T_i) \implies \boxed{C_p = C_v + R}$$

Esta relación, llamada relación de Mayer es muy importante para simplificar cálculos en procesos de gases ideales.

Otra relación importante es $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$. Ella y la relación de Mayer implican $\boxed{C_v(\gamma - 1) = R}$.

Entalpía : Para un sistema cualquiera se define la función de estado entalpía mediante la relación: $\boxed{H = U + pV}$. *Esta relación vale para cualquier sistema y no sólo para gases ideales.*

Para un gas ideal en un proceso a presión constante se verifica:

$$Q_P = \Delta U + p(V_f - V_i) = (U_f + pV_f) - (U_i + pV_i) \implies Q_P = H_f - H_i \implies \boxed{Q_P = \Delta H}$$

Para un gas ideal, el calor intercambiado en un proceso a presión constante es igual a la variación de entalpía, siempre que el número de moles sea constante.

Este resultado también se puede generalizar a sistemas en los que únicamente se pueda realizar trabajo de expansión. El enunciado general es: *para todo sistema, en el que únicamente se realice trabajo de expansión, el calor intercambiado en un proceso a presión constante es igual a la variación de su entalpía, siempre que el número de moles permanezca constante.*

2.3.3. Introducción a la calorimetría

La calorimetría se ocupa de medir el calor intercambiado entre sistemas en procesos termodinámicos. Para estudiarla hay que añadir algunas definiciones y una única consideración, sólo se van a considerar procesos en los que no interviene el trabajo mecánico.

En muchas ocasiones uno de los subsistemas es un **foco calorífico**, también llamado **fente térmica**. Es un subsistema capaz de intercambiar calor con el subsistema considerado, sin que varíe su temperatura. Esto se puede conseguir con sistemas cuya capacidad calorífica sea mucho mayor que la del subsistema considerado, de forma que el calor intercambiado con dicho subsistema produzca en el foco una variación de temperatura prácticamente nula. Se designa por δQ el calor intercambiado por el subsistema y δQ_F el del foco, suponiendo que ambos constituyen un sistema aislado de verifica:

$$\delta Q + \delta Q_F = 0 \Rightarrow |\Delta T_F| = \left| -\frac{\delta Q}{C_F} \right| = \left| \frac{C_s}{-C_F} \right| \Delta T_s \approx 0.$$

Sin embargo para el subsistema, por ser $C_F \gg C_s$, se cumple:

$$\delta Q + \delta Q_F = 0 \Rightarrow |\Delta T_s| = \left| \frac{\delta Q}{C_s} \right| = \left| -\frac{C_F}{C_s} \right| |\Delta T_F| \gg |\Delta T_F|.$$

Es decir, *su variación de temperatura no tiene por qué ser despreciable.*

Muchos procesos tienen lugar en recipientes adiabáticos, **calorímetros**. En estos casos la temperatura del recipiente también puede variar y por comodidad se suele indicar la capacidad calorífica del calorímetro, en $\frac{J}{K}$, o bien su equivalente en agua líquida, que coincide con la capacidad calorífica cuando el calor se mide en calorías. En esta unidad $c_{H_2O,l} = 1 \frac{cal}{g \text{ } ^\circ C}$ y la capacidad calorífica es igual a la masa de agua.

Además en los procesos de intercambio de calor, algún subsistema puede experimentar cambios de estado. Por esta razón es necesario definir el calor latente de cambio de estado.

1. **Calor latente de fusión (solidificación) a una temperatura dada:** Es el calor absorbido (cedido) por unidad de masa del sólido (líquido) para pasar a líquido (sólido) a una temperatura dada sin variarla.
2. **Calor latente de evaporación (condensación) a una temperatura dada:** Es el calor absorbido (cedido) por unidad de masa del líquido (gas) para pasar a gas (líquido) a una temperatura dada sin variarla.
3. **Calor latente de sublimación (solidificación) a una temperatura dada:** Es el calor absorbido (cedido) por unidad de masa del sólido (gas) para pasar a gas (sólido) a una temperatura dada sin variarla.

Ejemplos:

1. En un calorímetro, de capacidad calorífica C , se tiene una masa de hielo, m_h , a una temperatura $t_{ih} < 0 \text{ } ^\circ C$. Calcular la cantidad de agua líquida, m_l , a una temperatura $100 \text{ } ^\circ C > t_{il} > 0 \text{ } ^\circ C$ que se debe añadir, para que al final quede solamente agua a $t_f = 0 \text{ } ^\circ C$. Datos: calor específico del agua líquida c_l , calor específico del hielo $c_h = \frac{c_l}{2}$ y calor latente de fusión del hielo L_f .

El sistema, que es un sistema aislado, está compuesto por tres subsistemas. El hielo inicial, el calorímetro y el agua inicial. No puede recibir calor desde el exterior, el calorímetro es adiabático, por tanto:

$$\delta Q_h + \delta Q_C + \delta Q_l = 0 \Rightarrow c_h m_h (t_f - t_{ih}) + m_h L_f + C(t_f - t_{ih}) + m_l c_l (t_f - t_{il}) = 0$$

Sustituyendo t_f por su valor y haciendo unas operaciones elementales se tiene:

$$m_l = \frac{(m_h c_l + 2C)|t_{ih}| + 2m_h L_f}{2c_l t_{il}}$$

2. ¿Cuánto valdrá la temperatura final del ejemplo anterior, si se añade una masa de agua líquida doble?

Las cantidades de calor, intercambiadas por cada subsistema, son:

$$\delta Q_h = m_h c_h (t_f - t_{ih}) + m_h L_f + m_h c_l (t - t_f)$$

$$\delta Q_C = C(t - t_{ih})$$

$$\delta Q_l = 2m_l c_l (t - t_{il})$$

Se llama $2m_l$ a la masa de agua líquida para poder aprovechar el ejemplo anterior. Para los tres subsistemas se cumple:

$$\delta Q_h + \delta Q_C + \delta Q_l = 0 \implies$$

$$m_h c_h (t_f - t_{ih}) + m_h L_f + m_h c_l (t - t_f) + C(t - t_{ih}) + 2m_l c_l (t - t_{il}) = 0 \implies$$

$$t = t_{il} \frac{m_l c_l}{2m_l c_l + C + m_h c_l} \implies t = \frac{t_{il}}{2} \frac{|t_{ih}|(m_h c_h + 2C) + 2m_h L_f}{|t_{ih}|(m_h c_h + 2C) + 2m_h L_f + (C + m_h c_l)t_{il}}$$

2.4. Procesos no cuasiestáticos. Algunos ejemplos

Ejemplos de procesos no cuasiestáticos

1. **Ejemplo:** Un gas está encerrado en un cilindro adiabático, que tiene un émbolo móvil también adiabático. Inicialmente hay n moles de gas a una temperatura T_i y una presión p_i . Suponiendo el número de moles constante y el émbolo sin masa ni rozamiento, calcular:

- El estado final de equilibrio, si se deja expandir contra una presión exterior constante $\frac{p_i}{2}$.
- El trabajo realizado.
- La variación de energía interna.

Solución:

a) El estado inicial tiene como variables termodinámicas p_i, T_i, n . El volumen inicial es $V_i = \frac{nRT_i}{p_i}$.

El estado final tiene, en principio, como variables de estado $\frac{p_i}{2}, n$. Hay que calcular su temperatura y volumen finales.

No se puede aplicar la ecuación de estado de los gases ideales porque no es un proceso cuasiestático. El trabajo realizado es igual a la variación de energía interna cambiada de signo. De esta igualdad sale el estado final.

$$W = -\Delta U \Rightarrow \frac{p_i}{2}(V_f - V_i) = nC_v(T_i - T_f) \Rightarrow nR\left(T_f - \frac{T_i}{2}\right) = nC_v(T_i - T_f) \Rightarrow$$

$$(C_v + R)T_f = T_i \frac{2C_v + R}{2} \Rightarrow \boxed{T_f = T_i \frac{\gamma + 1}{2\gamma}}$$

$$\text{El volumen final es: } V_f = \frac{nRT_f}{p_f} \Rightarrow nRT_i \frac{\gamma + 1}{2\gamma} \frac{2}{p_i} \Rightarrow \boxed{V_f = V_i \frac{\gamma + 1}{\gamma}}$$

b) El trabajo realizado es:

$$W = \frac{p_i}{2} V_i \left(\frac{\gamma + 1}{\gamma} - 1 \right) \Rightarrow \boxed{W = \frac{p_i V_i}{2\gamma} = \frac{nRT_i}{2\gamma}}$$

c) La variación de energía interna vale:

$$\Delta U = nC_v(T_f - T_i) = nC_v T_i \left(\frac{\gamma + 1}{2\gamma} - 1 \right) \Rightarrow \boxed{\Delta U = -\frac{nRT_i}{2\gamma}}$$

2. **Ejemplo:** Un gas está encerrado en un cilindro adiabático, que tiene un émbolo móvil también adiabático. Inicialmente hay n moles de gas a una temperatura T_i y una presión p_i . Suponiendo el número de moles constante y el émbolo sin masa ni rozamiento, calcular:

- El estado final si se deja expandir contra el vacío hasta que la presión interior es $\frac{p_i}{2}$.
- El trabajo realizado.
- La variación de energía interna.

Solución:

a) Por ser una expansión contra el vacío $\boxed{W=0}$ y por ser adiabática $Q=0$, por lo tanto $\boxed{\Delta U=0} \Rightarrow \boxed{T_f=T_i}$.

El volumen final verifica $V_f = 2V_i$.

- b) Contestada en el apartado a).
c) Contestada en el apartado a).

3. **Ejemplo:** Un gas está encerrado en un cilindro adiabático, que tiene un émbolo móvil también adiabático. El cilindro está en posición vertical. Suponiendo el número de moles constante y el émbolo con masa, m , y sin rozamiento, calcular:

- a) El estado final si se deja expandir contra el vacío hasta que alcance el equilibrio.
b) El trabajo realizado.
c) La variación de energía interna.

Solución:

- a) El estado final de equilibrio se alcanza cuando $p_f = \frac{mg}{S}$, siendo S la superficie transversal del cilindro y por tanto la del émbolo. El gas cumple:

$$W = -\Delta U \Rightarrow \frac{mg}{S} (V_f - V_i) = nC_v(T_i - T_f) \Rightarrow$$

$$nRT_f - \frac{mgnRT_i}{p_i S} = nC_v T_i - nC_v T_f \Rightarrow T_f = \frac{T_i}{\gamma} \left(1 + \frac{mg(\gamma - 1)}{Sp_i} \right)$$

Para calcular el volumen final se usa la ley de los gases ideales y se tiene:

$$V_f = V_i \left(1 - \frac{1}{\gamma} + \frac{p_i S}{mg\gamma} \right)$$

$$b) W = p_{exterior}(V_f - V_i) \Rightarrow W = \frac{p_i V_i}{\gamma} \left(1 - \frac{mg}{Sp_i} \right) \Rightarrow W = \frac{nRT_i}{\gamma} \left(1 - \frac{mg}{Sp_i} \right)$$

$$c) \Delta U = nC_v(T_f - T_i) \Rightarrow \Delta U = \frac{nRT_i}{\gamma} \left(\frac{mg}{p_i S} - 1 \right). \text{ Es inmediato ver que en este proceso } W + \Delta U = 0.$$

Capítulo 3

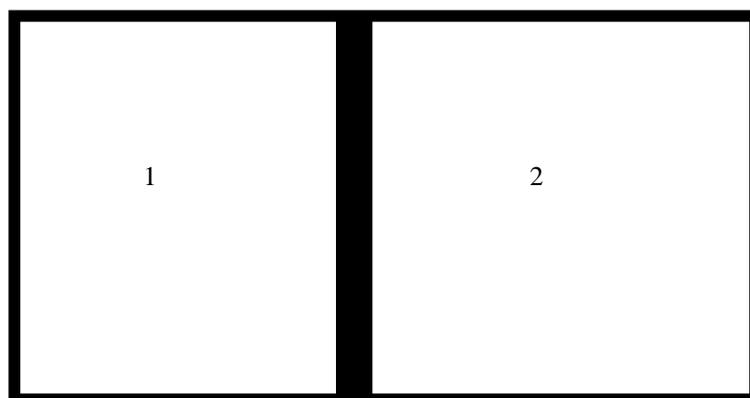
El Segundo Principio de la Termodinámica.

3.1. El problema básico de la Termodinámica

La distinción entre las coordenadas macroscópicas y las coordenadas atómicas marcan la diferencia entre calor y trabajo. La completitud de las coordenadas termodinámicas macroscópicas define los estados de equilibrio. Las coordenadas termodinámicas proporcionan el marco para la resolución del problema central de la Termodinámica, del que salen todos los resultados de la Termodinámica.

Definición: *El único problema, que incluye todos en Termodinámica, es la determinación del estado de equilibrio que aparece eventualmente después de la supresión de ligaduras internas de un sistema compuesto aislado.*

Ejemplo: Sea el sistema compuesto por los subsistemas 1 y 2, separados entre sí por una pared rígida adiabática y encerrado todo él en un cilindro formado por paredes rígidas adiabáticas. En estas condiciones cada subsistema se encuentra en su propio estado de equilibrio, independiente del otro.



Sistema compuesto por los subsistemas 1 y 2.

Si ahora se cambia la pared rígida adiabática, que separa entre sí los dos subsistemas, por una pared rígida diatermana, ambos subsistemas intercambiarán calor entre sí, aunque no se transmita nada al exterior. Los dos subsistemas evolucionarán hacia un nuevo estado de equilibrio, cuya determinación es el problema básico de la Termodinámica. Si una vez cambiada la pared separatriz adiabática por la diatermana, ambas fijas, se permite a la nueva pared separatriz diatermana moverse a lo largo del cilindro, los subsistemas evolucionarán espontáneamente hacia otro estado de equilibrio diferente, caracterizado visualmente por una nueva posición de la separatriz. Este será el nuevo estado de equilibrio a determinar. La eliminación de una ligadura en cada caso (pared adiabática, pared fija,...) produce la aparición de proceso espontáneo hacia un nuevo estado de equilibrio del sistema. El problema básico de la Termodinámica es calcular los valores de las variables termodinámicas en el equilibrio.

Este ejemplo se puede generalizar. Dados dos o más sistemas simples, el conjunto se puede considerar como un sistema compuesto. El sistema compuesto se dice que está aislado si no puede variar su volumen, dejar pasar materia ni intercambiar energía con el exterior. Los subsistemas individuales de un sistema aislado no tienen por qué ser aislados ni cerrados. Las ligaduras, que impiden el intercambio de materia, energía o la variación de volumen de los subsistemas, se llaman *ligaduras internas*. Si un sistema aislado sometido a unas ciertas ligaduras internas está en equilibrio y se suprime alguna de ellas, procesos, que antes estaban prohibidos, son posibles ahora. Estos procesos llevan al sistema a un nuevo estado de equilibrio, cuya predicción es el problema central de la Termodinámica.

3.2. Entropía

Para resolver el problema básico de la Termodinámica se van a usar una serie de postulados, que se justificarán a posteriori en vez de a priori. Estos postulados constituyen el camino más natural a seguir para obtener la solución formal más simple del problema básico que se puede concebir. Meramente sobre esta base se podría haber resuelto el problema. Por experiencia con otras teorías físicas, se sabe que la forma más simple y económica en esfuerzo para encontrar un criterio de equilibrio suele ser un principio de extremo de alguna función o funcional. Con este criterio se puede anticipar que los valores de las variables extensivas en el equilibrio son los que maximizan o minimizan cierta función. Se puede esperar que esta hipotética función cumpla algunas propiedades matemáticas particularmente sencillas, escogidas ad hoc para garantizar la simplicidad de la teoría resultante. La solución propuesta se desarrolla en una serie de postulados, los dos primeros de los cuales constituyen el *Segundo Principio de la Termodinámica*.

1. **Postulado:** *Existe una función de estado (llamada entropía S) de las variables extensivas de todo sistema compuesto, que está definida para todos los estados de equilibrio y cumple la siguiente propiedad: Los valores de las variables extensivas en ausencia de ligaduras internas son aquellos que maximizan la entropía en el conjunto de los estados de equilibrio con ligaduras.*

Antes de seguir, se va a ver un ejemplo (más adelante se justificará matemáticamente). Se quiere saber el valor de las coordenadas termodinámicas de un gas ideal encerrado en el recipiente de la figura pero con la pared separatriz diatermana y además móvil. Las condiciones iniciales, supuesta la pared adiabática y fija, serían $\{n_1, V_0, p_{10}, T_{10}\}$ en el lado 1 y $\{n_2, V_0, p_{20}, T_{20}\}$ en el lado 2. Ahora se elimina la primera ligadura, se supone la pared fija y diatermana, el sistema evoluciona espontáneamente (maximizando la entropía) hacia un estado en que la temperatura es la misma en los dos lados, sea $T_{intermedia} = T_i$.

Por las características del sistema se cumple: $w_1 = w_2 = 0$, $Q_1 + Q_2 = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$.

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 = 0 \implies n_1 C_v (T_i - T_{10}) + n_2 C_v (T_i - T_{20}) = 0 \implies T_i = \frac{n_1 T_{10} + n_2 T_{20}}{n_1 + n_2}$$

A continuación se permite que la separación diatermana pueda resbalar sin rozamiento a lo largo del cilindro. La temperatura final, T_f , será la misma a ambos lados así como la presión final, p_f . Se cumple: $Q_1 + Q_2 = \Delta U_1 + \Delta U_2 + w_1 + w_2 = 0$ y además por la naturaleza del sistema $w_1 \neq 0$, $w_2 \neq 0$ y $w_1 + w_2 = 0$.

$$Q_1 + Q_2 = \Delta U_1 + \Delta U_2 + w_1 + w_2 = 0 \text{ y } w_1 + w_2 = 0 \implies$$

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 = n_1 C_v (T_f - T_i) + n_2 C_v (T_f - T_i) = 0 \implies T_f = T_i = \frac{n_1 T_{10} + n_2 T_{20}}{n_1 + n_2}$$

La temperatura final es la misma del caso anterior. Habrán variado los volúmenes de cada gas y al final cumplirán (por ser ambas presiones y temperaturas iguales):

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2} \text{ y } V_1 + V_2 = 2V_0 \implies V_1 = V_0 \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \text{ y } V_2 = V_0 \frac{2n_2}{n_1 + n_2}$$

Un cálculo simple conduce al valor de la presión p_f :

$$p_f = \frac{R(n_1 T_{10} + n_2 T_{20})}{2V_0}$$

Los valores de la presión, la temperatura y los volúmenes en el sistema con la separación móvil y diatermana son los que corresponderían a una pared fija y adiabática al eliminar una a una cada una de las ligaduras. Aquí no sólo se han obtenido los valores de las variables

extensivas V_1 , y V_2 sino también, usando la ecuación de estado de los gases ideales, los de las variables intensivas p_f , y T_f .

2. **Postulado:** *La entropía de un sistema compuesto es aditiva sobre los subsistemas que lo forman. La entropía es una función continua, diferenciable y monótonamente creciente de la energía interna.*

Si un sistema compuesto está formado por varios subsistemas simples, n_s , la entropía total cumple:

$$S = \sum_{\alpha=1}^{\alpha=n_s} S^{(\alpha)}$$

La condición de que la entropía es una función continua, diferenciable y monótona de la energía interna implica que se puede despejar la energía interna de la expresión de la entropía de forma única:

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_r) \implies U = U(S, V, N_1, \dots, N_r)$$

Considerando un sistema simple con un solo componente y procesos reversibles, en los que el número de moles no varíe, se verifica:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \implies dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} \implies \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T} \geq 0$$

En esta expresión ∂ y $()_V$ indican que se deriva la entropía respecto a la energía interna y se trata el volumen como si fuera una constante, es lo que se llama derivada parcial respecto a una variable. Se deriva la función respecto a esa variable y las demás se tratan como si fueran constantes. Aquí se ha definido la temperatura como el inverso de la derivada parcial de la entropía respecto a la energía interna. Por ser la entropía una función monótona creciente de la energía interna, $T > 0$, es decir se postula la temperatura como no negativa. El caso $T = 0$ podría ser conflictivo pero queda resuelto por el postulado siguiente.

3. **Postulado:** *La entropía de todo sistema se anula cuando $T = 0 K$, es decir en el cero absoluto.* Este postulado se conoce con el nombre de *Tercer Principio de la Termodinámica*.

Del tercer principio se deduce que el cero absoluto de temperatura es inaccesible. Este tercer principio establece un límite a la entropía, pero no es tan importante como los anteriores para el desarrollo de un curso de Termodinámica elemental.

3.3. Condiciones de equilibrio térmico y mecánico

Se van a ver, a partir de las condiciones de máxima entropía, las condiciones de equilibrio térmico en primer lugar y a continuación las de equilibrio mecánico.

Para un sistema simple con un solo componente, cuyo número de moles no varía, es decir un sistema cerrado, se ha visto antes, se cumple:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} \implies \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T} \text{ y } \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}$$

1. **Equilibrio térmico. Temperatura:** Se va a usar el principio de máxima entropía para encontrar la condición de equilibrio en un sistema aislado compuesto por dos subsistemas simples cerrados, separados por una pared diatermana fija.

Los volúmenes de ambos subsistemas permanecen constantes, por tanto el trabajo realizado por cada uno de ellos es nulo y se tiene:

$$dS = dS^{(1)} + dS^{(2)} \text{ y } dU^{(1)} + dU^{(2)} = 0 \implies dS = \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V_1} dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V_2} dU^{(2)} = 0$$

$$dS = \frac{dU^{(1)}}{T^{(1)}} + \frac{dU^{(2)}}{T^{(2)}} = \frac{dU^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{dU^{(1)}}{T^{(2)}} = 0 \implies \frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}} \implies \boxed{T^{(1)} = T^{(2)}}.$$

El equilibrio térmico se alcanza cuando ambos subsistemas tienen la misma temperatura, como se había visto anteriormente. Además, como se va a ver, concuerda con el hecho experimental de que el calor pasa espontáneamente del subsistema a mayor temperatura al de menor.

Se supone $T^{(1)} > T^{(2)}$, pero no muy distintas para simplificar la resolución sin recurrir a integrales, y se supone el sistema en equilibrio con una separación adiabática. Cuando la ligadura interna de la separación adiabática se cambia por una diatermana, el sistema deja de estar en equilibrio y pasa calor de un subsistema a otro. Se cumple:

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} \implies \Delta S \approx \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) \Delta U^{(1)} > 0.$$

En esta expresión $T^{(1)}$ y $T^{(2)}$ son las temperaturas iniciales. $T^{(1)} > T^{(2)} \implies \Delta U^{(1)} < 0$. Es decir el calor pasa del subsistema a mayor al de menor temperatura y aumenta la entropía, tal y como era de esperar.

2. **Equilibrio mecánico:** Ahora se considera un sistema compuesto formado por dos subsistemas separados por una pared móvil diatermana, ambos tienen un número de moles constante.

Pueden variar $U^{(1)}$ y $U^{(2)}$ pero su suma debe permanecer constante y lo mismo ocurre con los volúmenes $V^{(1)}$ y $V^{(2)}$ por razones obvias. Se debe cumplir:

$$dS = \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V_1} dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} \right)_{U_1} dV^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V_2} dU^{(2)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}} \right)_{U_2} dV^{(2)}$$

Teniendo en cuenta: $dU^{(1)} = -dU^{(2)}$ y $dV^{(1)} = -dV^{(2)}$, se obtiene:

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} + \left(\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}} \right) dV^{(1)} = 0$$

Estas ecuaciones implican:

$$\boxed{T^{(1)} = T^{(2)}} \text{ y } \boxed{p^{(1)} = p^{(2)}}.$$

que son las condiciones para que el sistema compuesto esté en un estado de equilibrio mecánico.

3. **Aplicación de estos dos resultados al ejemplo previo:**

- Cuando se cambie la separación adiabática por una separación diatermana fija, la condición de equilibrio térmico conduce a la igualdad de la temperatura a ambos lados de la separación. En este primer paso se verifica: $T_{1i} = T_{2i} = T_i$.

Esta es la predicción que puede hacer el Principio de la entropía máxima. El cálculo de T_i se debe hacer por el primer principio. Como se ha visto antes, se verifica:

$$Q_1 + Q_2 = \Delta U_1 + \Delta U_2 + w_1 + w_2 = 0 \text{ y } w_1 = w_2 = 0 \implies \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0 \implies$$

$$n_1 C_v (T_i - T_{10}) + n_2 C_v (T_i - T_{20}) = 0 \implies \boxed{T_i = \frac{n_1 T_{10} + n_2 T_{20}}{n_1 + n_2}}$$

- Cuando se permita al émbolo diatermano deslizarse a lo largo del cilindro, la condición de equilibrio mecánico, dada por el Principio de máxima entropía implica la igualdad de presión y temperatura a ambos lados del émbolo. El cálculo de sus valores se debe hacer recurriendo al Primer Principio y a la aditividad de los volúmenes.

$$Q_1 + Q_2 = \Delta U_1 + \Delta U_2 + w_1 + w_2 = 0, \quad w_1 \neq 0, \quad w_2 \neq 0 \quad \text{y}$$

$$w_1 + w_2 = 0 \Rightarrow \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0 \Rightarrow T_f = T_i = \frac{n_1 T_{10} + n_2 T_{20}}{n_1 + n_2}$$

Por otra parte:

$$p_f V_{1f} = n_1 R T_f, \quad p_f V_{2f} = n_2 R T_f \quad \text{y} \quad V_{1f} + V_{2f} = 2V_0 \Rightarrow p_f = \frac{R(n_1 T_{10} + n_2 T_{20})}{2V_0}$$

Estos resultados coinciden con los obtenidos previamente.

3.4. Expresiones para la variación de entropía en algunos procesos cuasiestáticos

Aunque la expresión $dS = \frac{\delta Q}{T}$ sólo es válida para procesos reversibles, por ser la entropía una función de estado, siempre se puede suponer que cada parte de un sistema compuesto ha recorrido un proceso reversible pero que al acoplar los procesos entre sí el proceso global resulta ser no reversible y la entropía total aumenta. Por esta razón, se van a calcular algunas expresiones para la variación de entropía de algunos procesos.

1. **Proceso isotérmico:** En este caso $dS = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_{T,i}^f \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} Q_{T,i \rightarrow f}$.

$Q_{T,i \rightarrow f}$ representa el calor intercambiado en el proceso isotérmico entre los estados inicial y final. Por ejemplo, para un cambio de estado a temperatura constante:

$$Q_{T,i \rightarrow f} = L_{T, \text{cambio de estado}}$$

2. **Calentamiento de un sólido o un líquido sin cambio de estado:** Para sólidos y líquidos la presión suele tener poca o nula influencia en su volumen y en su comportamiento térmico, por esta razón se considera un calor específico c_e sin indicar el proceso. La expresión general para la variación de entropía cuando se calientan desde una temperatura inicial T_i a una final T_f es:

$$dS = \frac{m c_e(T)}{T} dT \Rightarrow \Delta S = m \int_{T_i}^{T_f} \frac{c_e(T)}{T} dT$$

Siendo m la masa y $c_e(T)$ el calor específico que puede depender de la temperatura.

3. **Proceso cuasiestático cualquiera para un gas ideal:** Para un gas ideal, por ser S una función de estado, la variación de entropía cuando pasa de un estado inicial a uno final mediante cualquier proceso cuasiestático se puede expresar en función del número de moles y dos variables termodinámicas de cada estado. Por ejemplo:

$$dS = \frac{n C_v dT}{T} + \frac{p dV}{T} = n C_v \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V} \Rightarrow$$

$$\Delta S = n C_v \ln \frac{T_f}{T_i} + n R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Si se trata de un proceso isotérmico se tiene:

$$\Delta S = n R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Teniendo en cuenta la posibilidad de sustituir las relaciones entre $\frac{V_f}{V_i}$, usando la forma $\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f}$ de las ecuaciones de estado, la igualdad anterior se puede escribir de las dos maneras siguientes:

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{p_i}{p_f}$$

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{V_f}{V_i} + nC_v \ln \frac{p_f}{p_i}$$

3.5. Variación de entropía en un proceso irreversible: Ejemplos

1. **Expansión isotérmica cuasiestática de un gas ideal que toma calor de un foco a una temperatura mayor que la suya.** Se tiene un gas ideal que va permanecer a una temperatura T_g y se va a expandir desde un volumen V_i a uno V_f mediante un proceso cuasiestático. Para ello va a tomar calor de un foco a temperatura constante $T_{foco} > T_g$.

El proceso se descompone en dos partes. La primera el gas que se expande y la segunda el foco que cede calor. Se calcula la variación de entropía de cada una, como si se tratara de un proceso reversible, al fin y al cabo en la variación de entropía de un subsistema sólo cuentan sus estados inicial y final. Luego se suman ambas variaciones y ésta es la variación total de entropía, también llamada variación de entropía del universo, cuyo valor debe ser no negativo.

Si hay n moles de gas, su variación de entropía vale:

$$\Delta S_g = nR \ln \frac{V_f}{V_i} > 0$$

La variación de entropía del foco vale:

$$\Delta S_{foco} = -\frac{Q_{T_g}}{T_{foco}} = -nR \frac{T_g}{T_{foco}} \ln \frac{V_f}{V_i} < 0$$

La variación total de entropía es:

$$\Delta S = \left(1 - \frac{T_g}{T_{foco}}\right) nR \ln \frac{V_f}{V_i} > 0$$

como era de esperar ya que el proceso es irreversible. No se puede esperar que el gas expandido se contraiga espontáneamente y pase calor a una fuente térmica a mayor temperatura.

2. **Expansión adiabática de un gas ideal contra el vacío.** Se tienen n moles de un gas ideal con unas condiciones iniciales p_i, V_i, T_i y se expanden adiabáticamente contra el vacío hasta un volumen final V_f . Se quiere calcular la variación de entropía del universo, que debe ser positiva porque este es un proceso típicamente irreversible.

Este es un proceso no cuasiestático, pero se puede calcular la variación de entropía una vez que se conozca el estado final del gas ya que la entropía es una función de estado.

Por tratarse de un expansión adiabática: $Q = 0$, por expandirse el gas contra el vacío:

$W = 0$, por tanto: $\Delta U = 0 \implies T_i = T_f \implies \Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} > 0$. Evidentemente es un proceso irreversible.

3. **Fusión del hielo por contacto con agua líquida a otra temperatura:** En un calorímetro adiabático, de capacidad calorífica despreciable, se mezclan m' gramos de hielo a su temperatura de fusión, T_f , con m gramos de agua líquida a una temperatura inicial $T_i > T_f$. Encontrar la relación entre m' y m para que al final se tenga agua líquida a la temperatura de fusión del hielo. Demostrar que el proceso no puede ser reversible.

Cuando ambos se mezclan se verifica:

$$m' L_f + mc(T_f - T_i) = 0 \implies m' = (T_i - T_f) \frac{mc}{L_f}$$

La variación de entropía del sistema es:

$$\Delta S = \frac{m' L_f}{T_f} + mc \ln \frac{T_f}{T_i} \implies \Delta S = mc \left(\frac{T_i}{T_f} - 1 - \ln \frac{T_i}{T_f} \right)$$

Haciendo $x = \frac{T_i}{T_f}$ y teniendo en cuenta que, por el principio del aumento de entropía, $\Delta S(x)$ debe ser una función creciente se tiene:

$$\Delta S(x) = mc(x - 1 - \ln x) \implies \frac{d\Delta S}{dx}(x) = mc \frac{x-1}{x} > 0 \implies x = \frac{T_i}{T_f} > 1 \implies$$

$$\boxed{\Delta S = mc \left(\frac{T_i}{T_f} - 1 - \ln \frac{T_i}{T_f} \right) > 0}$$

3.6. Procesos reversibles. Teorema del trabajo máximo

3.6.1. Ejemplos de dos procesos que en teoría pueden considerarse reversibles

1. **Ejemplo:** Un sistema está formado por un número constante de moles y su volumen no puede variar. Por lo tanto, no se puede realizar trabajo por ni contra el sistema. La capacidad calorífica del sistema es constante e igual a C . La ecuación fundamental del sistema es:

$$S = S_0 + \ln \frac{U}{U_0}$$

La expresión de la energía interna es: $U = CT$.

Se tienen dos sistemas iguales, a distintas temperaturas iniciales, $T_{10} < T_{20}$, y se quiere construir un motor que saque calor del sistema 2, entregue una parte al sistema 1 y la diferencia la transforme en energía mecánica para hacer funcionar un ascensor.

$$Q = Q_1 + Q_2 = 0 \implies \Delta U = -W = C(T_f - T_{10}) + C(T_f - T_{20}) \implies$$

$$W = C(T_{10} + T_{20} - 2T_f)$$

La variación de entropía del sistema viene dada por:

$$\Delta S = \ln \frac{T_f}{T_{10}} + \ln \frac{T_f}{T_{20}}$$

El trabajo alcanza un máximo cuando T_f alcanza un mínimo, este mínimo debe ser compatible con una variación de entropía, que sólo puede ser positiva o nula. En este caso:

$$\Delta S = 0 \implies \boxed{T_f = \sqrt{T_{10}T_{20}}}$$

El trabajo realizado es:

$$\boxed{W = C \cdot \left(\sqrt{T_{20}} - \sqrt{T_{10}} \right)^2}$$

2. **Ejemplo:** Se tienen tres sistemas como los del ejemplo anterior. Las temperaturas iniciales respectivas son 300 K, 350 K y 400 K. Se quiere elevar la temperatura de uno de los sistemas hasta su máximo valor posible, independientemente de la temperatura de los otros dos y sin cambiar ningún sistema exterior. ¿Cuanto vale la máxima temperatura alcanzable?

Por la conservación de la energía se verifica:

$$U_i = U_f \implies C(T_1 + T_2 + T_3) = C(T_M + 2T_r) \implies T_M + 2T_r = 1050\text{K}$$

Donde T_M es la temperatura máxima y T_r la inferior, que en principio es la temperatura de los sistemas más fríos.

Que no cambie ningún sistema exterior implica que el trabajo realizado sea cero y la variación de entropía positiva o nula. Se verifica:

$$\Delta S = \ln \frac{T_M T_r^2}{T_1 T_2 T_3} \geq 0 \implies T_M T_r^2 \geq T_1 T_2 T_3$$

Como: $T_r = \frac{1050 - T_M}{2}$, se verifica que las temperaturas vienen dadas por la función:

$$T_M \left(525 - \frac{T_M}{2} \right)^2$$

Para simplificar los cálculos se toma como nueva unidad de temperatura absoluta 100K. Las temperaturas son $T_1 = 3$, $T_2 = 3,5$ y $T_3 = 4$.

Las ecuaciones son ahora, haciendo $T_M = T$ en la nueva unidad de temperatura:

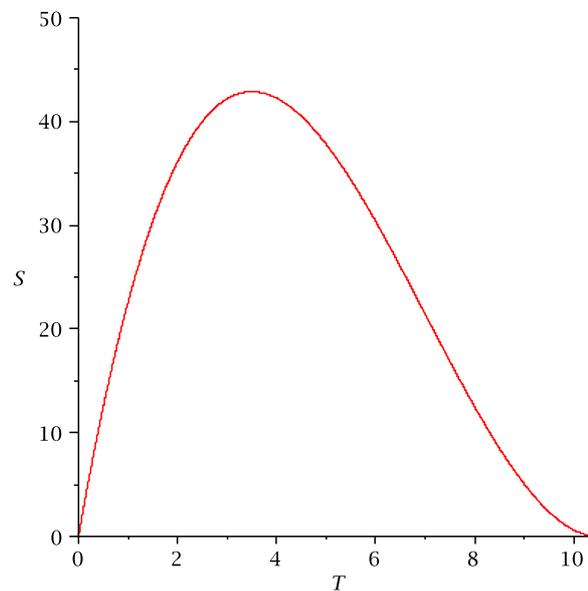
$$T_r = \frac{10,5 - T}{2}$$

y

$$T \left(5,25 - \frac{T}{2} \right)^2 \geq 42$$

Esta última ecuación nos da la franja de posibles valores de T .

La representación de la función de la curva de T es:



La condición $T \left(5,25 - \frac{T}{2} \right)^2 \geq 42$ se cumple para $2,94 \leq T \leq 4,94$. El valor máximo lo alcanza la función para $T_M = 350\text{K}$, en este caso las tres temperaturas son iguales y la variación de entropía es máxima. Cuando la temperatura máxima vale 494K , las dos otras temperaturas valen 320K . En este caso la variación de entropía es nula y el proceso es reversible, al menos sobre el papel. Este proceso, como todos los reversibles, no se puede hacer realidad. Por el principio de entropía máxima, el sistema tiende a evolucionar al estado con las tres temperaturas iguales.

3.6.2. Flujo de calor: sistemas acoplados e inversión de procesos

1. **Ejemplo:** Posiblemente, el proceso termodinámico más característico es la transferencia cuasiestática de calor entre dos sistemas. Por esta razón se va a analizar con un cierto cuidado.

El caso más simple es el de un sistema, a temperatura T , que cede calor, δQ , a otro sistema a la misma temperatura. En este caso se cumple:

Calor cedido: δQ ; calor absorbido: $-\delta Q$. Variación total de entropía: $dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{-\delta Q}{T} = 0$.

El proceso es reversible.

Ahora se consideran dos subsistemas, cuyos volúmenes permanecen constantes, cuyas temperaturas iniciales son diferentes, T_{10} y T_{20} , y cuyas capacidades caloríficas son constantes, C_1 y C_2 . En este proceso el sistema más caliente cede calor al más frío.

El primer principio de la termodinámica implica que:

$$Q = \Delta U = C_1(T_f - T_{10}) + C_2(T_f - T_{20}) = 0 \implies T_f = \frac{C_1 T_{10} + C_2 T_{20}}{C_1 + C_2}$$

La variación de entropía vale:

$$\Delta S = C_1 \ln \frac{T_f}{T_{10}} + C_2 \ln \frac{T_f}{T_{20}} \implies \Delta S = C_1 \ln \frac{C_1 T_{10} + C_2 T_{20}}{T_{10}(C_1 + C_2)} + C_2 \ln \frac{C_1 T_{10} + C_2 T_{20}}{T_{20}(C_1 + C_2)}$$

Se hace $x = \frac{T_{20}}{T_{10}}$, la variación de entropía en función de x es:

$$\Delta S(x) = C_1 \ln \frac{C_1 + C_2 x}{C_1 + C_2} + C_2 \ln \frac{C_1 + C_2 x}{x(C_1 + C_2)} \implies$$

$$\Delta S(x) = (C_1 + C_2) \ln(C_1 + C_2 x) - C_2 \ln x - (C_1 + C_2) \ln(C_1 + C_2)$$

Derivando $\Delta S(x)$ respecto a x , se tiene:

$$\frac{d\Delta S}{dx}(x) = C_1 C_2 \frac{x - 1}{x(C_1 + C_2 x)}$$

Esta derivada se anula para $x = 1$, que corresponde a las dos temperaturas iguales, caso en el que la transferencia de calor es evidentemente reversible.

Cuando:

$$\begin{aligned} x > 1; \quad \frac{d\Delta S}{dx}(x) > 0 &\implies \Delta S(x) > 0 \\ x < 1; \quad \frac{d\Delta S}{dx}(x) < 0 &\implies \Delta S(x) > 0 \end{aligned}$$

Hay algunos hechos en este ejemplo que conviene resaltar:

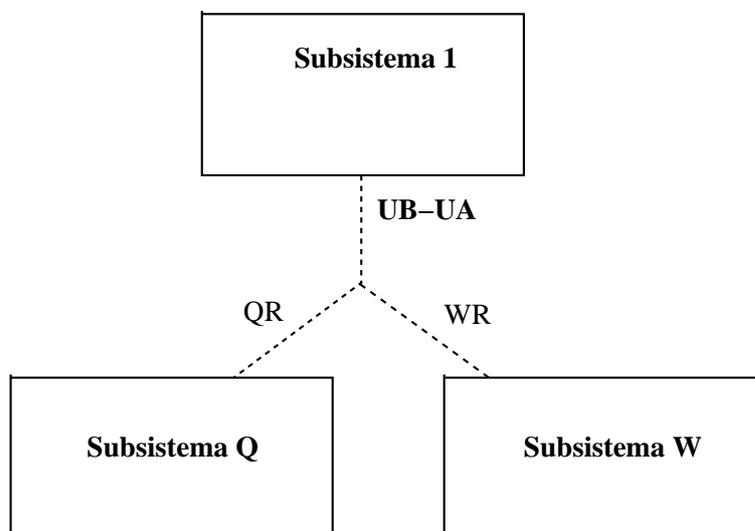
1. El proceso, que es evidentemente cuasiestático, es irreversible si $x \neq 1$.
2. Este proceso se puede asociar con un intercambio espontáneo de calor de un sistema a mayor a otro a menor temperatura. Para ello debe cumplirse: que la pared diatermana, que separa a ambos sistemas, se pueda considerar tan delgada como para tener masa despreciable. Además el flujo de calor debe ser lo suficientemente lento para que en todo el proceso la temperatura de ambos subsistemas conserve su homogeneidad espacial.
3. La entropía de un subsistema disminuye mientras la del otro aumenta. *Es posible que la entropía de un sistema cualquiera disminuya, siempre que esta disminución esté asociada a un aumento mayor de otro sistema.*

3.6.3. El teorema del trabajo máximo

El aumento de entropía de los sistemas físicos se puede aplicar para producir trabajo mecánico. Todas estas aplicaciones cumplen el teorema del trabajo máximo.

Teorema. *Para todos los procesos con los mismos estados inicial y final el trabajo realizado es máximo y el calor cedido es mínimo para aquellos procesos que son reversibles. Además el trabajo realizado y el calor cedido son iguales para todos los procesos reversibles que unen estos extremos.*

Demostración: Se va a considerar un sistema compuesto por tres subsistemas. Un subsistema principal, subsistema 1, que puede pasar de un estado inicial A a un estado final B . Otro subsistema, subsistema Q , con el que el subsistema principal puede intercambiar calor de forma reversible, es decir, que cumple $\delta Q = TdS$ y un tercer subsistema, subsistema W , con el que el subsistema principal puede intercambiar trabajo de forma reversible.



Se consideran estos tres subsistemas porque forman el conjunto más simple que es capaz de generar intercambios entre trabajo, calor y energía interna de forma reversible.

Las fuentes reversibles de calor son sistemas encerrados por paredes impermeables, que tardan muy poco en alcanzar su estado de equilibrio y por tanto todos los procesos, que ocurren en su interior, se pueden considerar cuasiestáticos. El calor intercambiado entre ellas y el subsistema principal se indica con Q_R o δq_R . En este último caso se cumple $\delta q_R = T_R dS$. En la figura la única fuente reversible de calor es el subsistema Q .

Las fuentes reversibles de trabajo son sistemas encerrados por paredes adiabáticas impermeables, que tardan muy poco en alcanzar su estado de equilibrio, por lo que todos los procesos, que ocurren en su interior, se pueden considerar como cuasiestáticos. El trabajo, intercambiado entre ellas y el subsistema principal, se designa como W_R o bien δw_R . En la figura, la única fuente reversible de trabajo es el subsistema W . Desde el punto de vista de la Termodinámica, todo sistema mecánico conservativo se puede considerar como una fuente reversible de trabajo. En este caso las paredes impermeables adiabáticas equivalen a considerar la masa constante y que el sistema mecánico no intercambia calor porque no hay disipación de energía mecánica en forma de calor.

El subíndice “ R ” se refiere al subsistema con el que el principal intercambia calor de manera reversible, cuando aparece en calor, entropía y temperatura y al subsistema que intercambia con el principal trabajo de forma reversible, cuando aparece debajo del trabajo.

Por el primer principio se verifica: $\delta Q_R = dU + \delta w_R$.

Si la variación de entropía del subsistema 1 es dS , la variación total de entropía de todo el sistema sólo puede ser positiva o nula, ello implica que:

$$dS_{Total} = dS - \frac{\delta Q_R}{T_R} \geq 0 \Rightarrow T_R dS \geq \delta Q_R \Rightarrow \boxed{\delta w_R \leq T_R dS - dU}$$

El máximo trabajo corresponde al signo igual, que a su vez corresponde a $dS_{Total} = 0$. Es decir a un proceso reversible. Así queda demostrado el teorema del trabajo máximo. Las cantidades dS y dU están bien especificadas, al igual que T_R . En particular, dS y dU son las variaciones de entropía y de energía interna del subsistema principal 1, entre sus estados final e inicial en un proceso cuasiestático infinitesimal.

3.6.4. Consecuencias del teorema del trabajo máximo.

A partir de la ecuación del trabajo máximo se va a calcular éste. Partiendo de la ecuación anterior:

$$\delta w_{R,max} = T_R dS - dU$$

Si se extrae del subsistema Q una cantidad de calor δQ , que se cede reversiblemente al subsistema 1 a una temperatura T , se verifica:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \delta w_{R,max} = \left(\frac{T_R}{T}\right) \delta Q - dU$$

y, por el Primer Principio de la Termodinámica, este calor está relacionado, con el trabajo intercambiado por el subsistema 1 con el subsistema W y la variación de la energía interna del subsistema 1, por la expresión:

$$-dU = \delta w - \delta Q \implies (\text{sustituyendo } dU \text{ en el trabajo infinitesimal máximo})$$

$$\delta w_{R,max} = \left(1 - \frac{T_R}{T}\right) (-\delta Q) + \delta w$$

Por tanto, *en un proceso infinitesimal reversible el trabajo máximo que se puede entregar al subsistema W es la suma del trabajo realizado directamente por el subsistema principal 1 y una fracción $\left(1 - \frac{T_R}{T}\right) (-\delta Q)$ del calor cedido directamente por el subsistema principal 1 al subsistema Q .*

La fracción $\left(1 - \frac{T_R}{T}\right)$ del calor extraído, $-\delta Q$, del subsistema 1, que se puede transformar en trabajo, se denomina rendimiento del motor termodinámico y como se verá más adelante es máximo.

3.6.5. Otra forma mejor de resolver los problemas por el método del trabajo máximo

En general es mejor emplear los cambios globales de energía interna y entropía del subsistema principal, para resolver los problemas por el método del trabajo máximo.

Para un proceso no infinitesimal el primer principio es:

$$\Delta U_{sp} + W_R = Q_R$$

y la condición de reversibilidad es:

$$\Delta S_{Total} = \Delta S_{sp} - \int \frac{\delta Q_R}{T_R} = 0$$

donde el subíndice “ sp ” indica que pertenece al subsistema principal y el subíndice “ R ”, como en el párrafo anterior, se refiere al subsistema con el que el principal intercambia calor de manera reversible, cuando aparece en calor, entropía y temperatura y al subsistema que intercambia con el principal trabajo de forma reversible, cuando aparece debajo del trabajo.

Para calcular $\int \frac{\delta Q_R}{T_R}$ es necesario conocer $C_R(T) = \frac{\delta Q_R}{dT_R}(T)$. De esta forma se puede calcular la integral y también el calor neto transferido δQ_R , así se calcula finalmente W_R .

El problema se simplifica si se tiene una fuente térmica reversible, a una temperatura T_R . En este caso el principio de reversibilidad es:

$$\Delta S_{Total} = \Delta S_{sp} - \frac{Q_R}{T_R} = 0 \Rightarrow Q_R = T_R \Delta S_{sp} \Rightarrow \boxed{W_R = T_R \Delta S_{sp} - \Delta U_{sp}}$$

3.6.6. Ejemplos

1. **Ejemplo:** Un mol de un gas ideal monoatómico está encerrado en un cilindro de volumen 10^{-3}m^3 a una temperatura de 400 K. El gas pasa a un estado final cuyo volumen es $2 \times 10^{-3} \text{m}^3$ y su temperatura 400 K. Se tiene una fuente reversible de trabajo a 300 K.

¿Cuánto vale el trabajo máximo que se le puede entregar?

Solución

La condición de reversibilidad implica: $Q_R = T_R \Delta S_{sp}$.

La conservación de la energía implica: $W_R = Q_R = T_R \Delta S_{sp} \Rightarrow \boxed{W_R = 300R \ln 2}$.

2. **Ejemplo:** El gas del ejemplo anterior se expande primero adiabáticamente, por tanto isoentrópicamente, hasta una temperatura de 300 K. El gas se expande a continuación en contacto térmico con el foco térmico. Finalmente, se comprime adiabáticamente hasta que su volumen y temperatura valen respectivamente $2 \times 10^{-3} \text{m}^3$ y 400 K.

- Dibujar los tres pasos de este proceso en un diagrama $T - V$, dando la ecuación de cada curva y las coordenadas de cada vértice.
- ¿Hasta qué volumen se debe expandir en la segunda etapa para obtener el estado indicado en la última compresión?
- Calcular el trabajo y el calor intercambiados en cada etapa del proceso y comparar los resultados globales con los del ejemplo anterior.

Solución:

- a) Antes de nada se calculan las coordenadas de cada vértice, solamente la temperatura T y el volumen V . Se trabaja en el plano $T - V$ y no hacen falta más coordenadas.

- Paso de a a b , adiabático: $\gamma = \frac{5}{3} \Rightarrow \frac{1}{\gamma - 1} = \frac{3}{2} = 1,5$

$$T_a V_a^{\gamma-1} = T_b V_b^{\gamma-1} \Rightarrow V_b = V_a \left(\frac{T_a}{T_b} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \Rightarrow V_b = 10^{-3} \left(\frac{4}{3} \right)^{1,5} \Rightarrow \boxed{V_b \approx 1,54 \times 10^{-3} \text{m}^3}.$$

- Paso de b a c , isotérmico.

No se puede hacer nada porque el volumen de c no está determinado.

$T = 300 \text{K}$ es la ecuación del proceso.

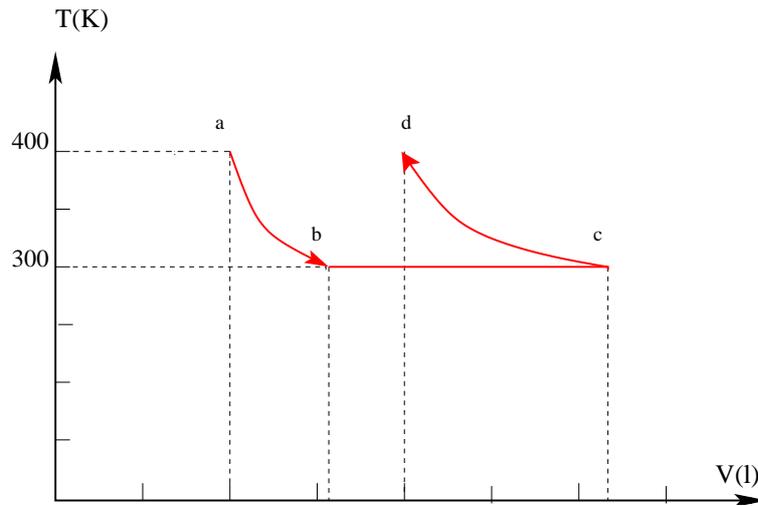
- Paso de c a d , adiabático:

$$T_c V_c^{\gamma-1} = T_d V_d^{\gamma-1} \Rightarrow V_c = V_d \left(\frac{T_d}{T_c} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \Rightarrow V_c = 2 \times 10^{-3} \left(\frac{4}{3} \right)^{1,5} \Rightarrow \boxed{V_c \approx 3,08 \times 10^{-3} \text{m}^3}.$$

- Las coordenadas de los vértices son:

$$\boxed{(10^{-3}, 400), (1,54 \times 10^{-3}, 300), (3,08 \times 10^{-3}, 300), (2 \times 10^{-3}, 400)} \text{ m}^3 \times \text{K}.$$

El gráfico de los procesos es el de la figura.



$$b) V_c = 2 \times 10^{-3} \left(\frac{4}{3}\right)^{1,5} \Rightarrow V_c \approx 3,08 \times 10^{-3} \text{ m}^3.$$

c) El calor y trabajo intercambiados en cada etapa son:

▪ Etapa $a \rightarrow b$

$$W_{a \rightarrow b} = -\Delta U_{a \rightarrow b} = C_V(T_a - T_b) = 150R$$

$$Q_{a \rightarrow b} = 0$$

▪ Etapa $b \rightarrow c$

$$W_{b \rightarrow c} = Q_{b \rightarrow c} = T_R \Delta S = 300 R \ln 2$$

▪ Etapa $c \rightarrow d$

$$W_{c \rightarrow d} = -\Delta U_{c \rightarrow d} = C_V(T_c - T_d) = -150R$$

$$Q_{c \rightarrow d} = 0$$

▪ El trabajo y el calor global intercambiados serán la suma de los intercambiados en cada etapa.

$$W_{Total} = W_{a \rightarrow b} + W_{b \rightarrow c} + W_{c \rightarrow d} = 300 R \ln 2$$

$$Q_{Total} = Q_{a \rightarrow b} + Q_{b \rightarrow c} + Q_{c \rightarrow d} = 300 R \ln 2$$

Los resultados son los mismos que los del primer ejemplo, como se podía esperar a partir del principio del trabajo máximo. Todos los procesos reversibles que unen dos puntos fijos dados intercambian el mismo calor y el mismo trabajo.

3. **Ejemplo:** El gas de los ejemplos anteriores se puede hacer ir al mismo punto final mediante una expansión libre.

a) Calcular el trabajo realizado.

b) Calcular el calor intercambiado.

c) Analizar la compatibilidad de estos resultados con el teorema del trabajo máximo.

Solución:

a) Por tratarse de una expansión contra el vacío, el gas no intercambia trabajo. $W = 0$.

b) Por tratarse de un proceso a temperatura constante, la energía interna del gas no varía, $\Delta U = 0$. $Q = \Delta U + W = 0$. Este proceso no intercambia calor ni trabajo.

c) El teorema del trabajo máximo no se le puede aplicar porque se trata de un proceso irreversible. En efecto:

$$\Delta S_{Total} = \Delta S - \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \Delta S_{Total} = \Delta S \Rightarrow \Delta S_{Total} = R \ln \frac{V_f}{V_i} \Rightarrow$$

$\Delta S_{Total} = R \ln 2 > 0$

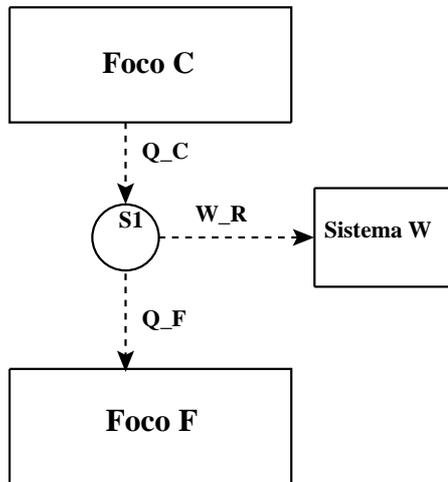
3.7. Cálculo de rendimientos

3.7.1. Definiciones

Si se tiene un proceso infinitesimal reversible, en el que intervienen una fuente térmica reversible a temperatura alta T_C , una fuente térmica reversible a temperatura baja T_F , un foco reversible de trabajo y un sistema principal, S1, que describe un proceso cíclico, se verifica:

$$\delta Q_C + \delta Q_F = \delta W_R$$

por el principio de conservación de la energía.



por la condición de reversibilidad, la variación de entropía cumple:

$$dS_{Total} = dS_C + dS_F = \frac{\delta Q_C}{T_C} + \frac{\delta Q_F}{T_F} = 0$$

En este proceso el trabajo liberado es un máximo algebraico, máximo en valor absoluto si es positivo y mínimo en valor absoluto, si es negativo.

El foco caliente puede ser un horno o un calentador que produzca vapor. El foco frío reversible puede ser la atmósfera o, en el caso de una planta grande, un río o un lago.

Rendimiento de un motor: *Fracción del calor extraído del foco caliente, que se transforma en trabajo (General).*

$$\eta_M = \frac{\delta W_R}{\delta Q_1}$$

Rendimiento de un refrigerador: *Cantidad de calor extraída del foco frío por cada unidad de energía que se emplea (General).*

$$\eta_F = \frac{|\delta Q_2|}{|\delta W_R|}$$

Rendimiento de una bomba de calor: *Cantidad de calor cedida al foco caliente por cada unidad de energía que se emplea (General).*

$$\eta_B = \frac{|\delta Q_1|}{|\delta W_R|}$$

3.7.2. Ejemplos

1. Una temperatura de 10^{-3} K es asequible en los laboratorios de bajas temperaturas con un esfuerzo moderado. El precio de la energía eléctrica es $0,115 \text{ €/kwh}$. ¿Cual sería el mínimo precio para sacar un wat-hora de calor del sistema a 10^{-3} K?. El sistema a temperatura alta es el medio ambiente a 300 K.

Solución:

$$\eta_F = \left| \frac{\delta Q_2}{\delta W_R} \right| = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \Rightarrow |\delta W_R| = 3 \times 10^5 \text{ w}\cdot\text{h} \Rightarrow 300 \times 0,115 = 34,5 \text{ €}$$

es el precio mínimo.

2. Una casa se quiere mantener a 25°C , cuando la temperatura exterior es 10°C . Hay dos métodos: uno es una calefacción eléctrica que transforme la energía eléctrica directamente en calor. El otro es una bomba de calor que use la energía eléctrica para su motor. ¿Qué método es más rentable?

Solución: se va a calcular la relación de costes entre ambos métodos. El primero tiene un coste, igual al de la energía eléctrica consumida $15 \cdot C \text{ €}$. Donde C es el precio de calentar la casa un grado centígrado.

El segundo sólo pagará la energía eléctrica consumida por el motor de la bomba de calor. Teniendo en cuenta:

$$|Q_1| = 15 \cdot C = W_R \times \eta_B \Rightarrow \text{Coste} = 15 \cdot C \frac{15}{298} = \frac{225 \cdot C}{298} \text{ €}$$

El cociente entre el coste eléctrico y el de la bomba de Carnot es:

$$\frac{\text{Coste}_{el}}{\text{Coste}_{Bomba}} = \frac{298}{15} \approx 19,9$$

El coste de la calefacción eléctrica es unas veinte veces mayor que el de la bomba de calor.

3.8. Ciclo de Carnot

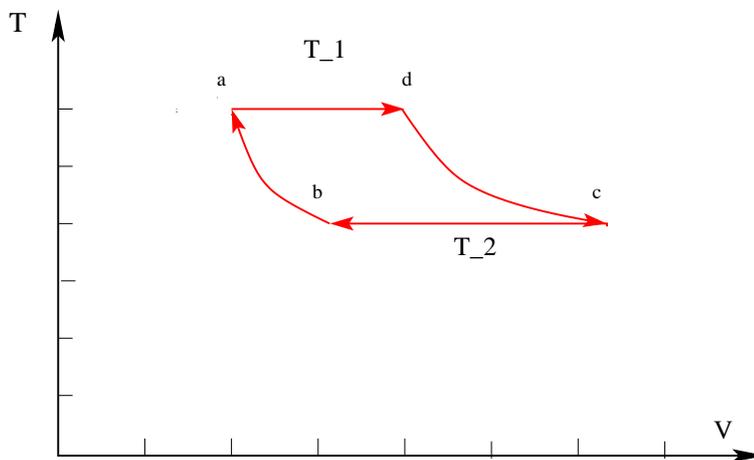
Hasta ahora no se ha hecho caso a casi ningún proceso específico, para poner de manifiesto que el **principio del trabajo máximo es una propiedad general de todos los sistemas reversibles**. De todos los procesos reversibles hay uno que conviene resaltar *el ciclo de Carnot*, por dos razones. Primera, aclara determinados comportamientos generales y segunda porque ha jugado un papel clave en el desarrollo histórico de la Termodinámica.

Un sistema debe ir de un determinado estado inicial a un estado final, mientras intercambia calor y trabajo con fuentes reversibles de calor y trabajo. Para describir uno particular, no basta con dar la trayectoria del sistema en su espacio de estados. *Las partes fundamentales del proceso se refieren a la forma en que el calor y trabajo extraídos/absorbidos se transportan a/de las fuentes reversibles de calor y trabajo.*

Un sistema termodinámico cualquiera, p.ej. un gas en un cilindro con un pistón, se puede usar como sistema auxiliar. La única exigencia es que este sistema auxiliar vuelva a su estado inicial al final del proceso. *El sistema auxiliar no debe ser tenido en cuenta en los cálculos de entropía.* En este caso el sistema auxiliar es el ciclo de Carnot.

Se va a suponer que el sistema primario es un foco térmico reversible a temperatura alta, *foco caliente*, y el segundo un foco térmico reversible a temperatura baja, *foco frío*. Esta restricción permite trabajar con intercambios finitos en lugar de considerar procesos infinitesimales.

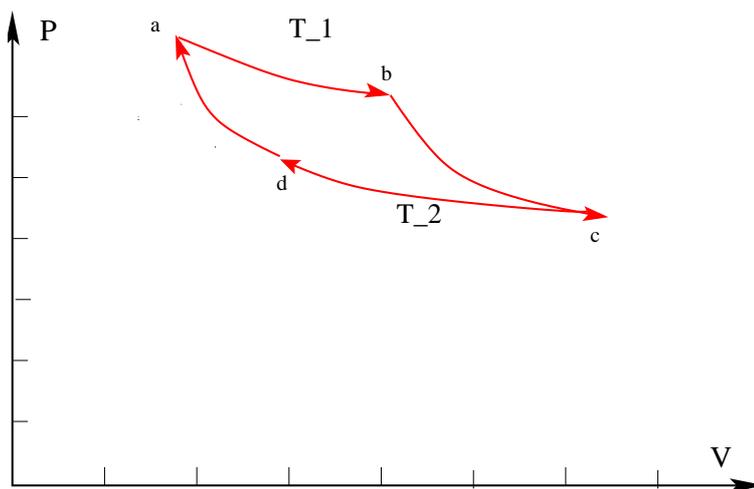
El ciclo de Carnot está formado por dos isotermas y dos adiabáticas. Por tanto, sólo intercambia calor con dos fuentes a temperatura constante. La suma de los calores intercambiados es igual al trabajo intercambiado.



Ciclo de Carnot en un diagrama T-V.

Generalmente el diagrama más empleado es el $p - V$. El ciclo de Carnot, en este diagrama, sigue estando formado por dos isotermas y dos adiabáticas pero ahora las isotermas son hipérbolas, de la forma $pV = C_T$. La C_T , que equivale a nRT , toma un valor diferente a cada temperatura. Las adiabáticas son curvas decrecientes, de la forma $pV^\gamma = C_Q$, C_Q es el valor inicial $p_i V_i^\gamma$. Se puede demostrar que una isoterma y una adiabática siempre se cortan en un solo punto y que en él la adiabática es más inclinada que la isoterma.

Ejercicio 1: Demostrar que una isoterma y una adiabática se cortan en un punto único y que la adiabática tiene una pendiente negativa cuyo valor absoluto es γ veces mayor que la de la isoterma. (Solución en la página final del tema)



Ciclo de Carnot en un diagrama p-V.

Ahora se va a calcular el rendimiento de un ciclo de Carnot reversible. Por el principio de conservación de la energía:

$$Q_1 + Q_2 = W_R \Rightarrow nRT_1 \ln \frac{V_b}{V_a} + nRT_2 \frac{V_d}{V_c} = W_R$$

el rendimiento es:

$$\eta_{Carnot} = \frac{W_R}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{T_2 \ln \frac{V_d}{V_c}}{T_1 \ln \frac{V_b}{V_a}}$$

Ahora teniendo en cuenta las igualdades: $T_1 V_a^{\gamma-1} = T_2 V_d^{\gamma-1}$ y $T_1 V_b^{\gamma-1} = T_2 V_c^{\gamma-1}$ se obtiene:

$$\ln \frac{V_b}{V_a} = -\ln \frac{V_d}{V_c} \implies \boxed{\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

Este es el máximo rendimiento posible de un ciclo de Carnot, que trabaja reversiblemente entre dos fuentes a temperaturas máxima, T_1 , y mínima T_2 . Como se va a demostrar.

3.8.1. Ciclo de Carnot irreversible.

Se va a considerar un ciclo de Carnot en el cual hay un salto de temperaturas entre el ciclo y los focos. El ciclo del gas funciona entre las temperaturas extremas del apartado anterior, T_1 y T_2 , mientras que las fuentes térmicas están a las temperaturas $T_1 + \delta$, el foco caliente, y $T_2 - \delta$ el frío, siendo δ positivo y no infinitesimal (por supuesto, $0 < \delta < T_2$). Si el conjunto fuese reversible el rendimiento sería: $\eta_R = 1 - \frac{T_2 - \delta}{T_1 + \delta}$. De acuerdo con el principio del trabajo reversible, éste sería su rendimiento máximo. El ciclo es el mismo del apartado anterior se cumple:

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \quad \text{y} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \implies \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Ahora hay que comparar rendimientos. Es trivial ver que se cumple:

$$\eta_R > \eta \iff \frac{T_2}{T_1} > \frac{T_2 - \delta}{T_1 + \delta}$$

Como se ve, la segunda fracción tiene el denominador mayor y el numerador menor que la primera. Es decir: *El rendimiento del ciclo de Carnot reversible es el mayor de todos los rendimientos de máquinas térmicas que trabajan entre dos temperaturas dadas.*

Solución al Ejercicio 1.

- Antes de nada se va a ver que se cortan en un punto y que éste es único. Se supone que se cortan en un punto a . En él se verifican las ecuaciones:

$$pV^\gamma = p_a V_a^\gamma \text{ y } pV = p_a V_a \Rightarrow V^{(\gamma-1)} = V_a^{(\gamma-1)} \Rightarrow \boxed{V = V_a}$$

por ser $1 < \frac{4}{3} \leq \gamma \leq \frac{5}{3} < 2$.

Despejando se obtiene: $\boxed{p = p_a}$ y $\boxed{T = T_a}$.

Por tanto el punto de corte es único para cada par isoterma adiabática.

- Ahora se van a comparar sus pendientes en el punto de corte (p_a, V_a) .

La isoterma cumple:

$$pV = p_a V_a \quad p = \frac{p_a V_a}{V} \Rightarrow \left(\frac{dp}{dV} \right) (V_a) = -\frac{p_a}{V_a} \Rightarrow \boxed{m_T = -\frac{p_a}{V_a}}$$

Siendo m_T la pendiente de la isoterma en el punto a . Como se puede ver es una curva decreciente.

La adiabática cumple:

$$pV^\gamma = p_a V_a^\gamma \Rightarrow p = p_a \left(\frac{V_a}{V} \right)^\gamma \Rightarrow \left(\frac{dp}{dV} \right) (V_a) = -\gamma \frac{p_a}{V_a} \Rightarrow \boxed{m_Q = -\gamma \frac{p_a}{V_a}}$$

Siendo m_Q la pendiente de la adiabática en el punto a . Comparando ambas pendientes resulta:

$$m_Q = \gamma m_T < 0.$$

Capítulo 4

Transmisión de calor

4.1. Transmisión de calor: diversos mecanismos

El calor puede pasar de un cuerpo a mayor a otro a menor temperatura por conducción, convección y radiación. Por convección y conducción el calor es transportado mientras haya materia, por radiación la materia no interviene en el transporte de calor. Así el calor solar llega a la Tierra a través de $1,5 \times 10^{11}$ km de espacio vacío. La radiación es interesante desde el punto de vista teórico y práctico, pero queda fuera del alcance de este curso.

Una corriente de convección está originada por un flujo de fluido que gana calor en un punto y lo pierde en otro. Si el flujo está originado por la diferencia de densidad, que acompaña a las variaciones de temperatura, la convección es natural. Si el fluido se mueve debido a una bomba o a un ventilador, la convección es convección forzada. La convección es interesante tanto a nivel teórico como aplicado pero queda fuera del alcance de este curso.

Aquí se va a centrar la atención en la propagación de calor por conducción.

4.2. Propagación de calor por conducción.

Cuando se mantienen a temperaturas diferentes dos partes de una sustancia material y se mide la temperatura de cada elemento de volumen pequeño en el interior de la sustancia, la experiencia demuestra que se obtiene una distribución continua de temperaturas. Se llama *conducción del calor* al transporte de energía entre elementos de volumen contiguos, originado por la diferencia de temperatura entre ellos.

La ley fundamental de conducción del calor es la generalización de los resultados experimentales del flujo lineal de calor a través de una barra perpendicular a la superficie. Una pieza del material se corta en forma de barra, de longitud Δx , y de superficie S . Los experimentos se repiten con otras barras del mismo material pero con longitudes y superficies diferentes. Al final se obtiene que el flujo de calor es:

$$\dot{Q} \propto S \frac{\Delta T}{\Delta x} \implies \dot{Q} = K(x, T) \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

$K(x, T)$ es la conductividad y puede depender del material, el punto y la temperatura. Si el material es homogéneo e isotrópico y K es independiente de la temperatura, la ley toma la forma:

$$\dot{Q} = -KS \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

El signo menos indica que el flujo de calor va en el sentido de las temperaturas decrecientes. La temperatura es función de la posición y el tiempo. Cuando se considera una región de conductor infinitesimal, la expresión del flujo en neto que atraviesa entre x y $x + \Delta x$ es:

$$\dot{Q} = \dot{Q}(x) - \dot{Q}(x + \Delta x) = -KS \frac{\partial T}{\partial x}(x, t) + KS \frac{\partial T}{\partial x}(x + \Delta x, t) \approx KS \Delta x \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}(x, t)$$

La diferencia entre el flujo entrante y el saliente se emplea en calentar el conductor. Se verifica:

$$\dot{Q} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t}(x, t) S \Delta x$$

con ρ densidad volúmica de masa del conductor y c calor específico del conductor, que se supone constante.

Se igualan las dos expresiones de \dot{Q} y se obtiene:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t}(x, t) S \Delta x = K S \Delta x \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}(x, t) \implies \frac{\partial T}{\partial t}(x, t) = \frac{K}{\rho c} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}(x, t) \implies \boxed{\frac{\partial T}{\partial t}(x, t) = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}(x, t)}$$

esta es la ecuación de conducción del calor en una dimensión.

4.2.1. Régimen estacionario.

La resolución de la ecuación del calor queda fuera del nivel e interés de un curso elemental de introducción a la Termodinámica. Aquí sólo se va a considerar el régimen estacionario. Éste aparece cuando la temperatura es independiente del tiempo y solamente depende de la posición. La ecuación del calor se reduce a:

$$\boxed{\frac{d^2 T}{dx^2}(x) = 0} \implies T(x) = Ax + B \implies \frac{dT}{dx}(x) = A, \forall x$$

Si el flujo entra en el conductor en $x = x_1$, a una temperatura T_1 , y sale en $x = x_2 > x_1$, a una temperatura $T = T_2 < T_1$; se cumple:

$$T_1 = \frac{dT}{dx} x_1 + B \quad \text{y} \quad T_2 = \frac{dT}{dx} x_2 + B \implies T_2 - T_1 = (x_2 - x_1) \frac{dT}{dx}$$

El flujo de calor es:

$$\dot{Q} = -KS \frac{\Delta T}{\Delta x} = -KS \frac{dT}{dx} \implies \boxed{\dot{Q} = KS \frac{T_1 - T_2}{x_2 - x_1}}$$

El flujo de calor es constante en todas las secciones del conductor perpendiculares a la dirección de propagación del calor.

Se define la resistencia térmica del conductor como:

$$R_T = \frac{x_2 - x_1}{KS}$$

Con esta definición $\dot{Q} = \frac{T_1 - T_2}{R_T}$ es una expresión análoga a la ley de Ohm para corriente continua. Para calcular el flujo de calor a través de una pared basta conocer la diferencia de temperaturas entre el interior y el exterior y la resistencia térmica de la pared.

La expresión obtenida para R_T solamente es válida para paredes planas. Para obtener la resistencia de paredes cilíndricas y esféricas, el proceso es algo diferente.

4.2.2. Resistencia térmica de un conductor cilíndrico.

Un conductor cilíndrico de radio interior R_i , radio exterior R_e y longitud L se comporta como un conductor plano para la conducción paralela a su eje, pero lo hace de forma diferente para conducción radial. Usando la expresión y considerando la superficie lateral del cilindro como S se tiene:

$$\dot{Q} = -KS \frac{dT}{dr} \implies \dot{Q} = -K 2\pi r L \frac{dT}{dr} \implies \frac{dr}{r} = -K 2\pi L \frac{1}{\dot{Q}} dT \implies \ln \frac{R_e}{R_i} = 2K\pi L (T_i - T_e) \frac{1}{\dot{Q}} \implies$$

$$\dot{Q} = \frac{T_i - T_e}{R_T} \quad \text{con} \quad \boxed{R_T = \frac{1}{2\pi K L} \ln \frac{R_e}{R_i}}$$

4.2.3. Resistencia térmica de un conductor esférico.

Se considera una esfera hueca de radio interior R_i y exterior $R_e > R_i$. La conducción es radial.

En este caso $S = 4\pi r^2$ y:

$$\dot{Q} = -K4\pi r^2 \frac{dT}{dr} S \Rightarrow \dot{Q} = \frac{T_i - T_e}{R_T} \quad \text{con} \quad \boxed{R_T = \frac{1}{4\pi K} \frac{R_e - R_i}{R_e R_i}}$$

Si $\delta = R_e - R_i \ll R_i \Rightarrow R_i \approx R_e \approx R$ y la resistencia vale:

$$\boxed{R_T \approx \frac{1}{4\pi K} \frac{\delta}{R^2}}$$

Ejercicio: Calcular las expresiones para las asociaciones de resistencias térmicas en serie y en paralelo.