

Termodinámica: Parte I

Modelos, Estados y Procesos. Primer Principio.

Tabla de Contenidos

1- Nuevos modelos para nuevas interacciones.....	2
2- Modelos termodinámicos.....	2
3- Procesos cuasiestáticos.....	5
4- Variables intensivas y extensivas.....	6
5- La Temperatura y la Entropía.....	6
6- Procesos termodinámicos.....	8
6.1- Trabajo termodinámico.....	8
6.2- Calor.....	9
6.3- Trabajo químico.....	11
6.4- Sobre las fronteras.....	11
7- Procesos y cambios de estado: el Primer Principio de la Termodinámica.....	12
8- Más sobre modelos termodinámicos.....	14
8.1 Modelizando la interacción térmica I: Calores específicos.....	14
8.2 Modelizando la interacción térmica II: Calores latentes.....	16
8.3 Modelo de fluido con transición de fase.....	18
8.4 Simplificación: modelo de gas ideal.....	20

1- Nuevos modelos para nuevas interacciones

Pensemos en las experiencias de la primer clase de termo. En particular, pensemos en el frasco con globo. Se vio que si se lo pone en agua caliente el globo “se infla”. ¿Cómo podemos entender físicamente lo que pasó? Usemos hasta donde podamos las herramientas adquiridas: digamos que el aire encerrado es el objeto de estudio. Su estado cambia, pero ese cambio no puede estudiarse si se usa el modelo de partícula con masa: tenemos que considerar el volumen, y que este cambia. Es decir que se trata de un fluido compresible. Hay interacciones con el entorno: el globo hace fuerza sobre cada parte de la superficie del gas (y sobre el globo hace fuerza el aire). Como el globo se expande, en la expansión hay un desplazamiento de la frontera en contra de la fuerza, de modo que el globo hace sobre el aire encerrado un trabajo negativo.

¿Puede ese trabajo ser el único proceso presente? Claramente no: si en vez de poner el frasco en agua caliente lo hubiéramos puesto en agua natural no hubiera cambiado el volumen del gas, y si lo hubiéramos puesto en agua helada hubiéramos visto un “desinflamiento”. O sea que hay una acción del entorno que no es una fuerza, y que está vinculada de alguna manera a lo térmico. Si bien esa acción no es mecánica, sí tiene una relación porque en este ejemplo esa acción provocó a su vez un trabajo. Un globo que se expande puede mover cosas, modelizadas como partículas. Eso es de hecho lo que hacen los motores de vapor.

A la mente vienen varias palabras para explicar (o al menos describir) lo que está pasando. Algunas de esas expresiones son puramente coloquiales (por ejemplo, “hay una transferencia de temperatura”) y no tienen cabida en una teoría científica. Otras pueden entrar en marcos científicos obsoletos (como “hay una transferencia de calor”); aunque en algunos contextos su uso puede ser correcto o por lo menos útil, no tienen sentido en el contexto de la termodinámica contemporánea. En este apunte vamos a usar el lenguaje de la termodinámica contemporánea, pero en algunos apartados vamos a presentar otras modelizaciones (explicitándolo) y mostrando su utilidad y fallos.

En síntesis: la termodinámica es una rama de la física en que los objetos de estudio se modelizan como objetos extendidos deformables (ya veremos más detalles) y con propiedades térmicas. Y su estado puede ser modificado desde el entorno mediante procesos de trabajo (análogos al trabajo mecánico) y procesos de **calor**, que son un tipo de interacción nuevo, propio de la termodinámica.

2- Modelos termodinámicos

Objetos (de estudio)

Hagamos en primer lugar una aclaración de terminología. Nuestros objetos de estudio. Es decir los objetos cuyo estado caracterizaremos según el valor de ciertas variables de estado en el contexto de un modelo, y cuyo estado cambia por acciones del entorno, con frecuencia son llamados en la bibliografía (y en este apunte nos plegamos a ese uso) como **sistemas**. Muchas veces la palabra sistema hará referencia a un objeto hecho de partes inhomogéneas, como dos gases separados por un tabique, o a veces a una sustancia homogénea. Como sea, el sentido es el mismo que le hemos dado a la expresión

“objeto de estudio” en el resto del curso: se trata de una porción del universo con una frontera y un entorno, que aislamos mentalmente para estudiarla. En lo que sigue hablaremos de los modelos usados para el estudio de sistemas termodinámicos.

No hay un único modelo termodinámico. En el contexto de la termodinámica pueden incluirse fluidos, objetos elásticos, cuerpos rígidos, sustancias que pasan de sólido a líquido, de líquido a gas, mezclas de sustancias que reaccionan químicamente, cristales y otros muchos. Para muchos problemas termodinámicos uno no hace un modelo completo, sino que se concentra en aspectos particulares (como la cantidad de calor que hay que hacer para cambiar la temperatura del sistema). Dependiendo de los detalles, esos modelos son caracterizados por variables diversas conectadas entre sí.

El párrafo anterior puede resultar agobiante. ¿Puede ser cualquier cosa el modelo? ¿Cómo sabe uno qué modelo tiene que usar? Bueno, a no desesperar. Por lo pronto no, no puede ser cualquier cosa. Todos los modelos usados en termodinámica tienen puntos en común, a saber:

- Todos son **modelos macroscópicos**: cualquier porción de materia que describamos la describiremos con un número acotado de variables sin importarnos “de qué está hecho” el material. En ningún momento pensaremos en átomos, moléculas, quarks, fotones ni demás entes inencajables en nuestros marcos teóricos. De hecho, pensar en esos términos a veces nos puede llevar a las remotas regiones de los tomates y hacer razonar... muy lejos del recipiente. Puede establecerse una conexión con modelos microscópicos, y en la última sección vamos a abordar el asunto y contar un poco sobre los potenciales peligros.
- **El tamaño importa**: los sistemas termodinámicos son sistemas materiales que pueden fraccionarse, pensarse por pedazos, sean de masa, de volumen o ambos.
- Todos son modelos que **involucran lo térmico**, es decir que **admiten procesos de calor** que cambian su estado. Cualquier modelo en el que el proceso de calor no tenga sentido no es un modelo termodinámico.

Aún moviéndonos en estos límites, la cantidad de modelos termodinámicos posibles marea. Pero en este apunte nos vamos a limitar a la llamada “termodinámica de equilibrio”, que tiene la ventaja de simplificar enormemente los modelos y la desventaja de que la mayoría abrumadora de los sistemas interesantes para estudiar no son “de equilibrio”. Esta frase lapidaria suena más terrible de lo que es: la termodinámica de equilibrio sirve como punto de partida para planteos más avanzados e interesantes, como vamos a mostrar en el apartado 11. Pasemos a explicar qué queremos decir con “termodinámica de equilibrio”.

La idea de equilibrio se vincula con la de ausencia de cambios: si un sistema está en equilibrio significa que su estado no cambia al pasar el tiempo. Cuando introducimos la idea de procesos (al hablar de impulso y trabajo) la motivación era vincular el proceso total sobre un objeto con un cambio de estado del objeto. Queremos usar esa idea en termodinámica, pero entonces aparece un problema: ¿Es necesario en general un proceso **del entorno** para cambiar el estado del sistema? No en general. Pensemos por ejemplo en una garrafa perfectamente rígida y aislada térmicamente encerrando un gas (nuestro objeto de estudio), e imaginemos un estado de ese gas que consista en que todo el gas se encuentra en el fondo de la garrafa. El entorno (el universo fuera de la garrafa) no puede hacerle nada al gas debido a la frontera rígida y aislada, y sin embargo el estado del gas seguro va a cambiar: el gas va a revolverse y agitarse de un lado a otro hasta desparramarse por la garrafa y, después de un tiempo,

quedar quieto y homogéneo. El estado inicial del gas es muy difícil de describir: cada punto del gas tiene una densidad, una presión y una velocidad, y suena a pesadilla la idea de tratar de predecir cómo va a evolucionar. El estado final, en cambio, es extremadamente simple: el gas ocupa un volumen, tiene una presión uniforme, una temperatura ídem. Este estado, en ausencia de procesos del entorno, no cambia en el tiempo. Por eso lo vamos a llamar **estado de equilibrio interno**.

Un sistema (objeto) de estudio está en un estado de equilibrio interno si en ausencia de procesos del entorno ese estado no cambia en el tiempo. Los estados de equilibrio interno están descritos por un número acotado de variables homogéneas para todo el sistema. **Una transformación entre estados de equilibrio interno sólo puede producirse por procesos del entorno.**

Lo que acabamos de llamar “estado de equilibrio interno” suele llamarse por brevedad “estado de equilibrio” a secas, lo que puede llevar a algún equívoco: si nuestro sistema de estudio está en un estado de equilibrio interno todavía puede evolucionar por acciones del entorno, y eso es precisamente lo que nos interesa estudiar. Un objeto de estudio en mecánica (una partícula con masa) siempre está en equilibrio interno porque por definición no tiene partes. Puede estar o no en equilibrio con el entorno, y sus cambios de estado se deben a procesos del entorno. Por analogía vamos a razonar de esa manera en termodinámica. A partir de ahora, cada vez que hablemos de estado de equilibrio nos vamos a referir a un estado de equilibrio interno.

Entonces, en la **termodinámica de equilibrio**, los modelos tienen, aparte de las características que ya mencionamos, la siguiente:

- Los estados del modelo son estados de equilibrio (interno), o sea que están descritos por variables que describen al sistema como un todo (es decir, son homogéneas).

Entorno

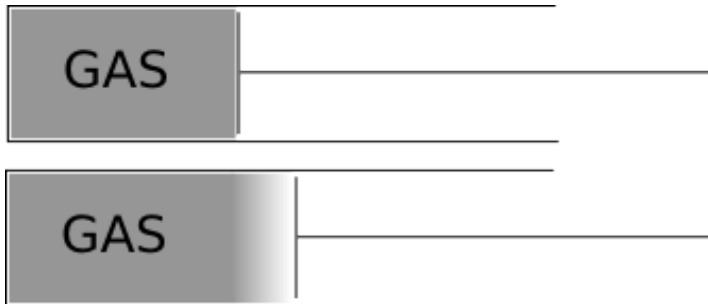
El entorno de un sistema (objeto) termodinámico consiste en más objetos termodinámicos, mecánicos o combinación de ambos. Pero, si los propios sistemas de estudio con frecuencia se modelizan solo parcialmente, más aún lo será el entorno. Con frecuencia, el entorno será algo que le hace a nuestro sistema procesos (termodinámicos o mecánicos) y por lo tanto recibe de éste los procesos opuestos. Como sea, siempre debería estar claro que el entorno consiste en otros objetos que a su vez son modelizables termodinámicamente, aunque no se expliciten sus detalles.

Frontera

La frontera del sistema (objeto) de estudio ha tenido una importancia marginal en lo que va del curso: simplemente debe ser lo bastante precisa para permitir definir el sistema (objeto) sin ambigüedad. En termodinámica, en cambio, adquieren una relevancia enorme. Como el entorno (o incluso el propio sistema) no siempre se modelizan en forma completa, a veces “delegamos” parte de la modelización en la frontera. Podemos, por ejemplo, modelizar nuestra frontera como deformable o indeformable, como adiabática (que impide procesos de calor) o como diatérmica (que los permite), como permeable o impermeable. Es importante dejar claras las suposiciones que hagamos sobre las fronteras porque eso determina los procesos que pueden o no actuar sobre nuestro sistema de estudio, lo que a su vez determina las transformaciones que pueden o no ocurrirle.

3- Procesos cuasiestáticos

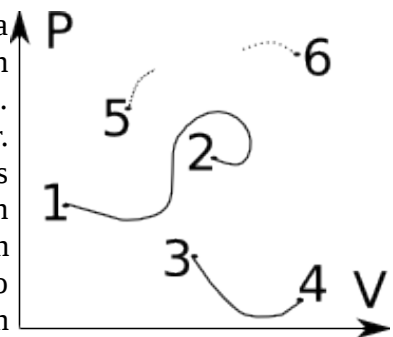
En el apartado anterior hablamos de estados de equilibrio (interno). Por supuesto se trata de idealizaciones, como todo concepto vinculado a modelos. Ningún sistema interesante puede mantenerse en un estado de equilibrio estricto ni puede aislarse perfectamente. En lo que sigue vamos a hacer una idealización todavía más drástica.



Pensemos ahora en los procesos que llevan a un sistema de estudio de un estado a otro. Si el sistema cambia de estado es porque no está en equilibrio con el entorno. En la figura de la izquierda se muestra un gas encerrado en un émbolo (o sea, la “tapa” puede moverse para comprimir o descomprimir al gas). En la parte superior se muestra el estado inicial

(que es un estado de equilibrio). Más abajo se muestra lo que ocurre al desplazar el émbolo a la derecha: en un primer momento hay menos gas cerca del émbolo, y el gas de la izquierda empieza a desplazarse hacia la derecha. Ese estado ya no es más de equilibrio interno. Después de un rato, cuando el gas deje de agitarse y vuelva a ser uniforme, alcanzará un estado de equilibrio interno.

En general un proceso que lleva a un sistema de un estado de equilibrio a otro es como el que mostramos arriba: los estados intermedios no son estados de equilibrio. Si el proceso puede ocurrir se le llama espontáneo. En general se trata de procesos difíciles de analizar o incluso de describir. En la figura de la derecha se muestra un diagrama de los posibles estados de equilibrio de una masa fija de cierto gas. Cada punto representa un estado de equilibrio, dado por el volumen ocupado y la presión (uniforme) a la que se encuentra el gas. Los estados de no equilibrio (interno) no pueden representarse en ese plano: si el gas se amontona en una región del volumen total (la presión depende de la posición) o está agitado ¿Qué valores pueden atribuirse a P y V ? Ninguno. Supongamos que un proceso espontáneo genérico lleva al sistema del estado 5 al 6. No hay manera de hacer “el camino” de un estado al otro, porque los estados intermedios, al no ser de equilibrio, no son puntos del plano.



Algo diferente pasa con los procesos mostrados conectando los estados 1 y 2 y los estados 3 y 4: en todos los momentos intermedios los estados son de equilibrio, y por lo tanto pueden mostrarse en el plano. Para que esto sea así el proceso debe ser extremadamente lento, para evitar en todo momento agitaciones e inhomogeneidades. Ese tipo de procesos, obviamente idealizados, se conocen como procesos **cuasiestáticos**, o sea sistemas “casi estáticos”, sistemas que cambian tan lento que parecen estáticos.

A primera vista los procesos cuasiestáticos pueden parecer cuasiinútiles, porque los procesos “de

verdad” están lejos de ser cuasiestáticos. Pero hay una buena razón para que sean más que útiles, imprescindibles: por definición el cambio de una función de estado no depende del proceso por el cual se pasa de un estado al otro. En particular, los procesos cuasiestáticos son tan buenos como cualquier otro para calcular tales cambios. Con la diferencia de que los procesos cuasiestáticos admiten una descripción en el contexto de la termodinámica de equilibrio. O sea, mientras que los procesos espontáneos genéricos son inmanejables, los cuasiestáticos son no sólo manejables, sino sencillos.

4- Variables intensivas y extensivas

Supongamos que mezclamos un kilogramo de agua a 25 grados centígrados con medio kilogramo de agua a 50 grados centígrados. ¿Qué resulta de la mezcla? Pues su masa será de un kilo y medio, pero su temperatura no será 75 grados centígrados sino algo intermedio entre 25 y 50.

Estas dos variables (masa y temperatura) son ejemplos paradigmáticos de variables, respectivamente, extensivas e intensivas.

- **Variable extensiva:** es un tipo de variable que depende proporcionalmente con la extensión del objeto. También se les llama variables aditivas, porque si se “ensambla” un sistema a partir de dos, la variable resultante es la suma de ambas constituyentes. Ejemplos de variable extensiva son la masa, el volumen y otras que veremos en este apunte.
- **Variables intensivas:** son variables cuyo valor es independiente de la extensión del sistema. Si se mezclan dos sistemas idénticos en el mismo estado, el sistema resultante tiene, para el total, el mismo valor que para cada parte. Ejemplos de variable intensiva son: la temperatura, la presión, la densidad y la concentración química de un componente.

Para sistemas en estados de equilibrio las variables intensivas son homogéneas en todo el sistema, y se puede atribuir valores concretos a las extensivas. En este caso, de la división entre dos variables extensivas se obtiene una variable intensiva (aconsejamos a los lectores verificar esta afirmación). Por ejemplo, el cociente entre la masa del sistema y el volumen que ocupa es su densidad.

5- La Temperatura y la Entropía

Ahora entremos en el nudo de lo que es la característica principal de todo modelo termodinámico: la existencia de interacciones térmicas (procesos de calor).

La variable térmica más evidente es la temperatura. La temperatura es una variable intensiva, como se ve fácilmente con el ejemplo presentado en el primer párrafo del apartado anterior. O más claramente: si en un vaso de agua a 25 grados centígrados se agrega más agua a 25 grados centígrados el agua resultante seguirá a 25 grados centígrados.

Una idea habitual (y errónea) es que siempre que cambia la temperatura es porque hay procesos de calor y vice-versa. Pero en las experiencias de la primera clase ya vimos que no es verdad: la

temperatura de un sistema puede cambiar también mediante trabajo. Más adelante vamos a ver que si se comprime un gas manteniendo la temperatura constante hay un proceso de calor que es no nulo, mientras que si se comprime un gas en ausencia de procesos de calor su temperatura aumenta. Por lo tanto, para entender en qué consiste el calor no alcanza con estudiar la temperatura. Otra desventaja de la temperatura es que es una variable intensiva, y es claro que se requiere de un proceso de calor más intenso para elevar en un grado la temperatura del Nahuel Huapi que para hacérselo al agua de un vaso. Es decir, necesitamos de alguna variable de estado **extensiva**.

En el siglo XVIII se postuló la existencia de una cantidad conservada que “entra” en los objetos que se calientan y “sale” de los objetos que se enfrían. A esa cantidad se la llamó **calor**. Según esa concepción (hoy superada) los objetos “tienen” calor en su interior, y ganan o pierden cantidades adicionales por ciertos procesos. Postularon que para que un gramo de agua eleve su temperatura en un grado centígrado debía “agregársele” una caloría, definiendo de esta manera la unidad de medición de esa cantidad. Pero a lo largo del siglo XIX esa concepción entró en crisis. Un ejemplo de por qué no puede funcionar (que vamos a mostrar más adelante para un gas) es que puede hacerse un proceso por el cual el sistema parta de un estado y llegue al mismo estado, y sin embargo en el proceso “absorbió” calor. Si es el mismo estado y el calor es función de estado, tiene que tener el mismo calor antes y después, y entonces la “absorción” sería nula. Solución: los cuerpos no “guardan” el calor, el calor es un proceso análogo al trabajo (si el entorno hace trabajo sobre un sistema el sistema no “acumula” trabajo). Pero la idea del calor como algo que entra y sale de objetos, y por lo tanto fluye, tiene de todos modos utilidad en la resolución de muchos problemas, para los que de hecho esa forma de pensar es más simple y útil. No es incorrecto si se dan ciertas condiciones. Más abajo volvemos a esto.

Por lo pronto, la conclusión del párrafo anterior es que nos hemos quedado huérfanos de función de estado extensiva vinculada a las interacciones térmicas. Nuestro sentido común nos dice que si ponemos una olla al fuego acumula alguna cosa, y si no es el calor ¿Entonces qué? Pero ojo: el hecho de que el calor, tal como se lo definió en el siglo XVIII, no sea una buena función de estado, no quiere decir que no pueda definirse otra. En la termodinámica moderna hay una variable de estado extensiva que aumenta si el entorno hace un calor positivo, que disminuye si el entorno hace un calor negativo, y que no cambia por ningún proceso distinto del calor. Esa variable, por lo tanto, es una genuina forma de medir el “contenido térmico” de los objetos, y ha recibido un nombre pomposo y desconcertante: **entropía**.

La entropía S es la variable de estado extensiva que cambia únicamente por procesos de calor. En el contexto de la termodinámica de equilibrio (enfoque macroscópico) esta es la única interpretación que admite.

Probablemente lo más molesto de la entropía es que sea tan abstracta. En rigor, la fuerza y la energía son igual de abstractas pero como hay ideas coloquiales que comparten la misma palabra uno siente que intuye qué son. La palabra “entropía”, en cambio, sólo se concibe en un diálogo cotidiano en un libreto para The Big Bang Theory, seguramente en boca de Sheldon. Pero eso puede ser más bien una ventaja: las ideas supuestamente intuitivas de fuerza o energía tienden a ser incorrectas. Si uno se atiene a la idea abstracta de entropía como cantidad extensiva que mide el “contenido térmico” de las cosas, y que cambia solamente cuando ocurren procesos de calor, difícilmente uno razone erróneamente. Lamentablemente, como la idea de trabajar con una cantidad estrictamente abstracta genera cierta ansiedad y hasta angustia, muchas veces se asocia la entropía con palabras cotidianas. Lo que se logra

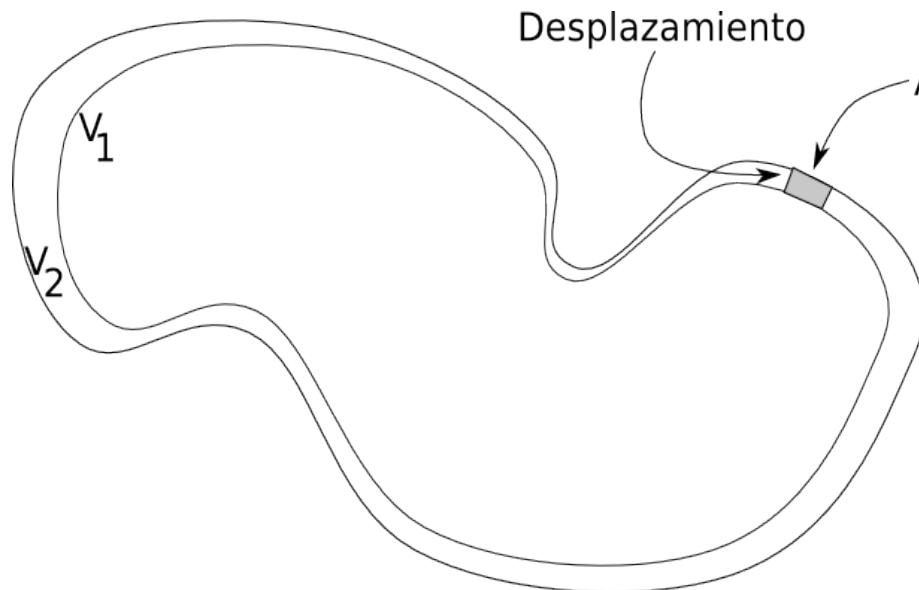
por lo general es que la gente se haga de imágenes tranquilizadoras pero caricaturescas sobre la entropía, que al emplearlas en razonamientos la lleve a errores groseros. Ejemplos de esas asociaciones son las palabras “información” y “desorden”. En la última sección vamos a discutir brevemente por qué siquiera pasó por la cabeza de alguien semejantes asociaciones, pero en general recomendamos al lector o lectora que se abstenga de esos falsos atajos, so pena de equivocarse sistemáticamente.

6- Procesos termodinámicos

A continuación vamos a profundizar en el estudio de los procesos que el entorno puede hacer sobre sistemas modelizados como fluidos termodinámicos. No hay un único fluido termodinámico, pero en general un fluido en equilibrio puede caracterizarse por su masa, el volumen que ocupa y la presión a la que se encuentra. Cualquier otra variable de interés termodinámico puede ponerse en función de estas variables, pero esa función es distinta para cada modelo de fluido (por ejemplo, gas ideal).

6.1- Trabajo termodinámico

En un fluido en estado de equilibrio (no hay movimiento relativo entre elementos de volumen) la única interacción mecánica entre éste y su frontera está determinada por la presión: el entorno hace sobre el sistema una fuerza perpendicular a la frontera y apuntando hacia adentro.



La figura de la izquierda representa la forma de un sistema que cambia de volumen, bien del V_1 al V_2 o bien del V_2 al V_1 . La diferencia está magnificada, pero suponemos que la diferencia de volumen es tan pequeña que la presión no cambia. Concentrémonos en el cambio infinitesimal de volumen marcado de gris, que expone un área A al entorno; en el cambio de

volumen la frontera avanza (o retrocede) en un desplazamiento L normal al área, muy corto. Lo que queremos es partir de la definición de trabajo mecánico del entorno sobre ese pedazo de frontera: vamos a definir el trabajo termodinámico como la suma de los trabajos mecánicos sobre todas las partes de la frontera. Supongamos que el sistema pasa del volumen V_2 al V_1 . El volumen en ese caso disminuye. La frontera hace sobre el elemento marcado de gris una fuerza hacia adentro (o sea en la dirección del desplazamiento) y cuyo módulo es la presión por el área. El trabajo que el entorno hace sobre el pedacito de frontera resaltado es entonces (usando la definición de trabajo mecánico para un desplazamiento muy pequeño)

$$w = AP L = (AL) P \quad (1)$$

que en este caso es positivo. (AL) es el valor absoluto del volumen del elemento gris, pero en este caso el cambio de volumen es negativo. Si se pasa de V_1 a V_2 La fuerza está en contra del movimiento:

$$w = (-AP) L = (-AL) P \quad (2)$$

es decir que (2) tiene el signo opuesto que 1. Pero en este caso el cambio de volumen es positivo. Entonces, aunque (1) y (2) tienen signos opuestos, ambos pueden escribirse de la misma manera:

$$w = -PdV \quad (3)$$

Si se suman los trabajos del entorno sobre toda la frontera, y se supone que la presión es la misma en todo el sistema (es un estado de equilibrio) entonces el trabajo (infinitesimal) que el entorno hace sobre el sistema al deformarlo es menos la presión por el cambio de volumen (infinitesimal).

Si ahora no consideramos un cambio infinitesimal sino finito, debe tenerse en cuenta que la presión va cambiando a medida que transcurre el proceso:

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P(V) dV \quad (\text{DEFINICIÓN DE TRABAJO TERMODINÁMICO})$$

El trabajo termodinámico es un proceso no nulo si y sólo si **cambia el volumen** del sistema. Por eso si la frontera del sistema es **indeformable** el trabajo termodinámico es cero en cualquier proceso.

Algunas aclaraciones vienen bien:

- Reiteremos: la definición anterior sólo es válida para procesos **cuasiestáticos**.
- La función $P(V)$ a usar depende tanto del modelo de fluido que se use como del proceso por el cual evoluciona el sistema.
- El trabajo que el sistema hace sobre el entorno es menos el trabajo que el entorno hace sobre el sistema. Esto surge de la tercera ley de Newton.
- El trabajo que el sistema hace sobre cada parte del entorno puede ser también termodinámico (otro sistema material cuyo volumen está cambiando) o bien **mecánico** (por ejemplo puede levantarse una piedra). Esto permite conectar el trabajo termodinámico con el concepto de energía, como veremos en el apartado sobre el primer principio.

6.2- Calor

Estudiemos la estructura de la expresión $w = -PdV$ que relaciona un trabajo infinitesimal con el cambio infinitesimal del volumen de un fluido. Hay una variable intensiva (en este caso, $-P$) multiplicada por el cambio infinitesimal de la variable que cambia bajo el proceso (en este caso el volumen). En el caso del calor, hemos postulado que la variable extensiva que cambia bajo procesos de calor es la entropía S : si se hace un calor positivo la entropía aumenta, y vice-versa. La variable intensiva asociada a lo térmico es la temperatura, por lo que en un primer ensayo podríamos pensar en una expresión para el calor infinitesimal en la forma $q = t dS$, donde t es la temperatura.

Esa expresión tiene un problema: ¿Qué pasa si la temperatura es bajo cero? Entonces un calor positivo provocaría un cambio negativo de la entropía. Pero no hay nada esencialmente diferente entre una

temperatura sobre cero y bajo cero, porque la temperatura cero es una convención humana. Por ejemplo, las escalas Centígrada y Fahrenheit tienen ceros diferentes. Entonces ¿Cuál es la escala correcta de temperaturas?

Volviendo a la expresión para el trabajo, la presión es una cantidad siempre positiva (de lo contrario los fluidos harían “fuerza hacia adentro” y colapsarían), de modo que si queremos que una expresión del tipo $q=TdS$ tenga sentido debería existir una escala de temperatura que sea siempre positiva. Eso implica la existencia de una temperatura mínima posible, que recibió el sugerente nombre de “cero absoluto”. Una manera de sugerir su existencia es la siguiente: una masa fija de gas ocupando un volumen fijo tiene menor presión cuanto menor sea la temperatura. Una hipotética temperatura a la que ese gas alcance presión cero sería el “cero absoluto”. Extrapolando de acuerdo al comportamiento de varios gases se estimó que esa temperatura corresponde a 273,16 grados centígrados bajo cero, lo que motiva la siguiente definición de temperatura absoluta:

$T = t + 273,16$ DEFINICIÓN DE TEMPERATURA ABSOLUTA EN KELVINS (K)
 donde t es la temperatura en grados centígrados

Obsérvese que de acuerdo a esta definición, un cambio de temperatura en kelvins es numéricamente igual al correspondiente cambio en grados centígrados (o sea, el kelvin tiene el mismo “tamaño” que el grado centígrado) pero una temperatura en kelvins es 273,16 “grados” más grande que la correspondiente en grados centígrados. Así, el agua pura a presión atmosférica se congela a 273,16 K y hierve a 373,16 K.

Con esta definición, entonces, el calor infinitesimal que debe hacerse para cambiar un infinitésimo la entropía del sistema será

$$q = TdS \quad (4)$$

Al hacer un calor finito, en general, T cambia. Por lo tanto, el calor total es la suma de todos los infinitésimos:

$$Q = \int_{S_i}^{S_f} T(S) dS \quad (\text{DEFINICIÓN DE CALOR})$$

El calor es un proceso no nulo si y sólo si **cambia la entropía** del sistema. Las fronteras que permiten cambios de entropía se llaman **diatérmicas**. Las que lo impiden, **adiabáticas**.

Algunas aclaraciones vienen bien:

- Es necesario poder atribuir una temperatura uniforme a todo el sistema, por lo que la definición anterior sólo es válida para procesos **cuasiestáticos**.
- La función $T(S)$ a usar depende tanto del modelo que se use como del proceso por el cual evoluciona el sistema.
- El calor que el sistema hace sobre el entorno es menos el calor que el entorno hace sobre el sistema. A diferencia del trabajo esto no surge de la tercera ley de Newton (no hay fuerzas involucradas). En la concepción en las que el calor es algo que pasa de un cuerpo a otro esta propiedad es inmediata, pero cuando se considera al calor como proceso se necesita postular esta propiedad adicional.

6.3- Trabajo químico

Hay todavía una tercer variable extensiva que puede cambiar en un fluido: la cantidad de sustancia (medida en moles). Por ejemplo, si el objeto de estudio es el agua contenida en una célula, puede haber cambios en la cantidad de agua por interacciones con la membrana celular. O si el objeto de estudio es el carbonato de potasio contenido en una mezcla, si hay ácidos presentes la cantidad de carbonato irá cambiando a medida que avance la reacción química. El proceso que modifica la cantidad de sustancia del sistema es el llamado **trabajo químico**.

Por analogía con las expresiones (3) y (4), postulamos que para cambiar en un infinitésimo la cantidad de sustancia se debe hacer sobre el sistema un trabajo químico infinitesimal de la forma

$$w_{chem} = \mu dn \quad (5)$$

donde n es el número de moles de la sustancia considerada y μ es una variable intensiva, ligada a la concentración de la sustancia y llamada “potencial químico”. El potencial químico en un proceso cuasiestático finito irá cambiando, así que el trabajo químico es:

$$W_{quim} = - \int_{n_i}^{n_f} \mu(n) dn \quad (\text{DEFINICIÓN DE TRABAJO QUÍMICO})$$

El trabajo químico es un proceso no nulo si y sólo si **cambia el número de moles** del sistema. Por eso si la frontera del sistema es **impermeable** el trabajo químico es cero en cualquier proceso.

6.4- Sobre las fronteras

Al definir los tres procesos termodinámicos se aludió a las fronteras (a las que a veces se alude como “paredes”) del objeto de estudio, y en particular a sus propiedades: deformables o indeformables, permeables o impermeables, diatérmicas o adiabáticas. A veces esto lleva a confusiones porque se piensa en las fronteras como objetos físicos que limitan al sistema (básicamente el “tacho” en que se pone al objeto de estudio). Pero cuidado: la frontera es simplemente lo que divide al objeto de estudio de su entorno, que puede no corresponder a un objeto físico, y a veces ni siquiera a uno geométrico. Veamos un par de ejemplos.

Ponemos agua en una cubetera de titanio en el congelador. El objeto de estudio es el agua y nos preguntamos por los procesos del entorno durante el congelamiento. Sin duda la frontera es diatérmica: el entorno logra “enfriar” (es decir, disminuir la entropía mediante un calor negativo) del agua. ¿Es rígida o deformable? La primera reacción de uno es afirmar que una cubetera de titanio es rígida como pocas, pero si lo pensamos, la cubetera no rodea por completo al agua: la parte de arriba está libre para moverse como le plazca. De hecho es sabido que el hielo ocupa más que el agua, que se puede reventar una botella llena al tope y puesta en el congelador, así que el proceso es a presión constante, no a volumen constante: la frontera es deformable aunque el titanio de la cubetera no lo sea.

Cuando se habla de una frontera “permeable” casi nunca se habla de algo como una membrana porosa.

Si ponemos agua en la pava (digamos de acero) y la dejamos, eventualmente se evapora por completo, así que si el sistema de estudio es el agua dentro de la pava claramente la frontera es permeable, aunque el acero de la pava no lo sea en absoluto. Un caso más extremo ocurre si el objeto de estudio es un reactivo en una mezcla durante una reacción en un recipiente. En ese caso no existe una superficie (ni real ni imaginaria) que separe al objeto de estudio de su entorno, que coexiste en el espacio con el objeto. Por hermético que sea el recipiente, la frontera del objeto de estudio es de lo más permeable que hay.

Al hablar de una frontera adiabática uno piensa con facilidad en un termo o en una plancha de telgopor, pero ese no es necesariamente el caso. Basta con que en la frontera (real o imaginaria) por la razón que sea pueda despreciarse el proceso de calor del entorno sobre el objeto. Un ejemplo extremo es la propagación del sonido, que consiste en la vibración del aire. Durante esa propagación hay porciones de aire que se comprimen y dilatan con rapidez, de modo que hay posibles cambios de temperatura. Si se supone una frontera diatérmica (cosa que parece lógica ya que nada separa las distintas partes del aire) se obtiene una predicción para la velocidad del sonido bastante distinta de la que se obtiene de la suposición de que la frontera es adiabática (suposición justificable sobre la base de que los procesos son muy rápidos y no hay tiempo para que el calor actúe). La velocidad medida del sonido en aire está mucho más cerca de la predicción basada en fronteras adiabáticas, así que se impone la cautela y el recuerdo de que la física maneja modelos.

7- Procesos y cambios de estado: el Primer Principio de la Termodinámica

(esta es una de las secciones centrales del apunte)

Como dijimos, la motivación para definir procesos es vincularlos con cambios de estado. Nosotros definimos tres, y los tres implican desde la definición cambios de estado: el calor implica cambios de entropía, el trabajo cambios de volumen y el trabajo químico cambios de las cantidades de sustancia. Pero ningún proceso sería interesante si no permitiera establecer relaciones más allá de la definición. En mecánica, la conexión entre procesos (impulso y trabajo) y variables de estado la da la segunda ley de Newton, y las relaciones tienen la forma de “teoremas” (se demuestran a partir de los principios, o sea las leyes de Newton). En el caso de la termodinámica todavía no dimos los principios. Precisamente eso es lo que vamos a empezar a hacer en esta sección. El primer principio de la termodinámica es, justamente, una relación entre los tres procesos termodinámicos de los que acabamos de hablar.

Observemos, para empezar, que si un sistema mecánico hace trabajo termodinámico sobre nuestro objeto de estudio, este hace sobre aquel un trabajo mecánico que es el opuesto del primero. Como resultado, su energía mecánica cambia en ese valor. Si el proceso es cuasiestático se puede hacer el proceso inverso, de modo que el sistema mecánico “recupere” su energía. Entonces parece natural suponer que se puede inventar una función de estado que sea una “energía termodinámica”, que aumente cuando sobre el sistema se haga un trabajo termodinámico positivo. A esa función de estado la llamamos **energía interna** del sistema termodinámico.

Pero el trabajo no puede ser el único proceso capaz de cambiar la energía interna: como vimos en el

caso del frasco y el globo en la primer experiencia de termo. El calor también cambia la energía interna. Y también el trabajo químico.

El llamado “primer principio de la termodinámica” tiene dos partes. Una relaciona la nueva variable de estado que hemos llamado **energía interna** con los tres procesos que contribuyen a modificarla: calor, trabajo termodinámico y trabajo químico. La otra afirma la “conservación de la energía”.

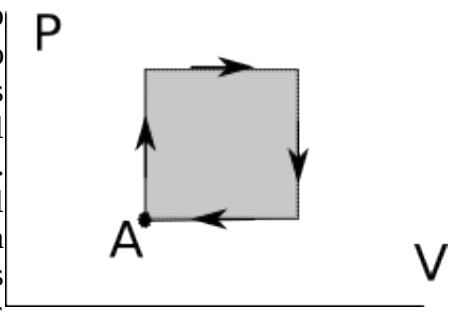
Primer Principio de la Termodinámica:

1 $\Delta(U+E_M)=0$ en sistemas aislado¹ (alias “la energía se conserva”)

2 $\Delta U=Q+W+W_{chem}$ donde U es la energía interna del objeto de estudio (OE), y los procesos son los totales que el entorno le hacen al OE.

Algunas aclaraciones:

- Si la energía mecánica del sistema no varía, la parte 1 del Primer Principio surge de la parte 2: subdividamos nuestro sistema aislado (o cerrado) en dos subsistemas, a los que llamamos A y B. Como el sistema es aislado (o cerrado) los procesos del entorno sobre A son los que B le hace a A, y recíprocamente. El calor que A le hace a B es menos el calor que B le hace a A. Lo mismo para ambos trabajos. Usando la parte 2 del Primer Principio para ambos sistemas nos queda entonces $\Delta U_A = -\Delta U_B$, por lo tanto la energía interna total no cambia, y se deduce la parte 1. Pero...
- Si se permiten trabajos mecánicos aparte de los procesos termodinámicos, la parte 1 pasa a ser relevante. De hecho esa es la parte que permite conectar la termodinámica con la dinámica, y la única razón válida para llamarle “energía” a U.



- Ya estamos en condiciones de mostrar por qué el calor no puede pensarse como una variable de estado, es decir como una cantidad “contenida” por el objeto de estudio. Pensemos en un fluido rodeado por una frontera impermeable sobre el que se hace el proceso cuasiestático mostrado en la figura. Se parte de y se termina en el estado A, por lo tanto el cambio en U deberá ser cero. El trabajo químico es cero (la frontera es impermeable), y el trabajo termodinámico es (salvo el signo) el área marcada de gris (en este caso es negativo). Es una buena idea que verifiquen esta afirmación a partir de la definición de trabajo termodinámico. Entonces, por la parte 2 del Primer Principio, tenemos $Q=-W$ (¡verifíquelo!). Si en el estado A el fluido “tenía” un calor Q_0 , luego del ciclo “tendrá” Q_0+Q , que es distinto de Q_0 . Pero es el mismo estado, así que llegamos a una contradicción. Entonces no tiene sentido que el fluido “tenga” calor, el calor es algo que el entorno le hace al fluido. Lo que sí “tiene” el fluido (siempre de acuerdo a la termodinámica) es energía interna y entropía.

¹ Diremos que un sistema es aislado si no tiene ninguna interacción con el entorno. Puede usarse “cerrado” como sinónimo de aislado.

Veamos un ejemplo de uso del primer principio que requiere de ambas partes: supongamos que un bloque desliza sobre una superficie horizontal, inicialmente moviéndose con cierta rapidez, hasta que se detiene. ¿Qué procesos aparecen? Despreciemos la interacción con el aire y supongamos que la interacción con la superficie se modeliza como roce cinético. Modelizando al bloque como partícula con masa sabemos que la energía mecánica varía (la energía potencial no cambia y la cinética pasa de la inicial a cero). Esa variación se debe al trabajo de la fuerza que la superficie le hace al bloque. Ahora, usando la primer parte del primer principio, consideremos el sistema aislado (o cerrado) constituido por el plano y el bloque; la energía mecánica del plano no varía y la del bloque disminuye, por lo tanto la energía interna de ambos aumenta de modo que la suma no varíe. No podemos, por ahora, calcular por separado el cambio de U del plano y el del bloque. Ahora usemos la segunda parte del primer principio: si nuestro objeto de estudio es el sistema bloque + plano, el cambio de U es positivo (ya calculado con la primer parte del principio). Ese cambio es igual a la suma de los tres procesos termodinámicos, pero el trabajo químico es cero (no cambia la cantidad de sustancia ni del bloque ni del plano) y el trabajo termodinámico también es cero si suponemos que ni el plano ni el bloque se deforman. Por lo tanto, hay un proceso de calor sobre el sistema, que podemos calcular en este problema, y en particular es positivo. Vemos entonces que el primer principio en su versión completa da cuenta del fenómeno de “calentamiento” cuando hay roce, que conocemos de cuando nos frotamos las manos para calentarlas. Como ejercicio, miren (a partir de la definición de calor) qué pasa con la entropía del sistema en este proceso.

En el caso que analizamos las dos partes del primer principio son fundamentales, debido a la aparición de trabajo mecánico. Es el tipo de análisis que habrá que hacer para analizar el funcionamiento de una máquina de vapor, de un cohete y de no pocos sistemas biológicos. Pero si, por la razón que sea, podemos despreciar los trabajos mecánicos sobre nuestro sistema, con la segunda parte del primer principio nos va a alcanzar. Por razones de comodidad expositiva, llamaremos a la primera parte del primer principio simplemente “conservación de la energía”, y reservaremos la expresión “primer principio de la Termodinámica” para la segunda, como hacen muchos libros de texto.

Convención:

A la primer parte del primer principio le llamaremos “**conservación de la energía**”.

A la segunda parte del primer principio le llamaremos “**primer principio**”, a secas

Aunque **en rigor ambos deben ser considerados en su conjunto como el primer principio**.

8- Más sobre modelos termodinámicos

8.1 Modelizando la interacción térmica I: Calores específicos

La definición que dimos de calor probablemente haya dejado en ascuas a casi todos. Muy bonita pero... ¿Cómo sabe uno cuánto vale la entropía en cada estado? Bueno, eso depende del objeto de estudio, que debe ser modelizado termodinámicamente. Podríamos, por ejemplo, si se trata de un fluido, postular una función $S(P,V,n)$ de modo que a cada estado de equilibrio del fluido le corresponda un valor de la entropía.

Históricamente no fue ese el camino elegido, y la historia dejó huellas en la forma en que se usa de hecho la termodinámica. Lo que se hace es definir cuánto calor debe hacerse sobre un gramo de agua para elevar su temperatura en un grado centígrado, a presión constante. A esa cantidad de calor se le llamó “caloría”, y luego, cuando el primer principio estuvo más claro, se determinó que esa cantidad equivale a 4.2 joules. Comparando el cambio de temperatura de distintos materiales en interacción térmica únicamente con una masa conocida de agua, puede determinarse cuánto calor debe hacerse por gramo de sustancia para cambiar en un grado centígrado su temperatura, bajo el proceso X². A esa cantidad se le llama **calor específico bajo el proceso X**.

$$q = mC_X dT \quad (\text{DEFINICIÓN DE CALOR ESPECÍFICO BAJO PROCESO X})$$

donde q es el calor infinitesimal que se hace para cambiar la temperatura en dT . Si conocemos el calor específico (que, recordemos, podemos medir) podemos deducir la función entropía, porque recordando la definición de calor: $q = TdS$

$$dS = mC_X \frac{dT}{T} \quad (\text{CÁLCULO PRÁCTICO DE LA FUNCIÓN ENTROPÍA})$$

por lo que conocer los calores específicos equivale a conocer la función S. Por supuesto, si el cambio no es infinitesimal, los cálculos anteriores deben hacerse mediante integrales:

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} m C_X(T) dT \quad (\text{USO DEL CALOR ESPECÍFICO PARA CALCULAR CALOR})$$

Esto **no significa** que tenga que cambiar la temperatura para que haya calor ni que si el calor es cero la temperatura no cambie.

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} m \frac{C_X(T)}{T} dT \quad (\text{USO DEL CALOR ESPECÍFICO PARA CALCULAR CAMBIO DE S})$$

Muchas veces se modeliza parcialmente un sistema para su tratamiento termodinámico. Consideremos por ejemplo el siguiente problema:

Problema 1: El calor específico del cobre es de $0.385 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$. El calor específico del

² Proceso X como: a presión constante, a volumen constante o algún otro. Como el calor es un proceso depende del camino, y por lo tanto para distintos procesos el calor específico es diferente.

agua es de $2,4 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Si 250 gramos de cobre a 95 grados centígrados se colocan en contacto térmico con 100 gramos de agua a 25 grados centígrados ¿Cuál es la temperatura final del sistema? ¿En cuánto cambia la entropía del cobre? ¿En cuánto cambia la entropía del agua? ¿En cuánto varía la entropía del Universo?

Acá no tenemos una modelización termodinámica completa ni del cobre ni del agua: ¿Cómo es el trabajo termodinámico sobre el cobre? (elasticidad) ¿Cómo se relacionan la presión, el volumen, la temperatura y el número de moles? (ecuación de estado). No lo sabemos. Sólo sabemos que tenemos agua y cobre, separados por una frontera diatérmica. Podemos hacer la suposición (debemos hacerla si pretendemos ser capaces de resolver algo) de que entre el sistema agua+cobre y el resto del Universo la frontera es adiabática e impermeable. Si es o no rígida no importa mucho, porque no nos preguntan nada en lo que debemos involucrar el trabajo termodinámico; lo único que es claro es que el calor específico que nos dan debe corresponder al proceso que permita esa frontera. Y, sobre cada material, el calor que se hace sobre él corresponde al que se calcula debido al cambio de temperatura. ¿Cómo se llama ese modelo? Bueno, no tiene nombre. Si cada situación tuviese nombre la lista sería infinita. Saber modelizar no es poner “Modelo = pirulito con masa” sino en tener claro qué condiciones imponer para poder aplicar las herramientas. De acuerdo a todo lo que se dijo en el párrafo (que corresponde a la modelización del sistema) resulta:

$$C_{\text{agua}} m_{\text{agua}} (T_f - 297 \text{ K}) = -C_{\text{cobre}} m_{\text{cobre}} (T_f - 368 \text{ K}) \quad (\text{Planteo del problema 1})$$

donde T_f es la temperatura (absoluta) final que alcanza el sistema. Es fundamental que vean por qué todo lo dicho en el párrafo anterior implica el planteo antedicho: eso es modelizar en termodinámica. Una vez planteado, es directo despejar la temperatura final y resolver el problema. Dejamos a ustedes el problema de plantear el cambio de entropía tanto del agua como del cobre. La última pregunta suena esotérica y misteriosa, pero como es un lenguaje que suele aparecer en libros de texto lo vamos a discutir brevemente. Cuando uno habla de “universo” en termodinámica no piensa en las galaxias remotas, sino en una porción que a los fines del problema uno pueda considerar cerrada. En este caso, el “universo” es el agua y el cobre, porque al no haber calor entre ese sistema y el exterior, la entropía del exterior no cambia a causa de acciones del sistema. Es cierto que en Andrómeda algún ser puede estar, al mismo tiempo que nosotros, tirando un pedazo de cobre caliente en agua o cualquier otra cosa que cambie la entropía en Andrómeda, pero cuando hablamos del cambio de cierta función de estado del “universo” nos referiremos al cambio total debido a los procesos que estamos considerando. En el caso de este problema, ese cambio es la suma de los cambios de la entropía del agua y del cobre. Recomendamos fuertemente a los lectores que hagan el cálculo y constaten que la entropía del cobre baja, la del agua sube y la del universo sube, o sea que la entropía no es una cantidad conservada. Más sobre esto cuando hablemos del segundo principio de la Termodinámica.

8.2 Modelizando la interacción térmica II: Calores latentes

Acabamos de ver cómo se relaciona el calor con cambios de temperatura, a través del “calor específico”. La definición de calor específico suele llevar a una confusión seria: creer que hay calor si y sólo si hay cambio de temperatura. **No es así:** el calor lo que provoca es cambio de entropía. Veremos más adelante que sobre un gas que se expande a temperatura constante actúa un calor positivo, mientras que si un gas que se expande adiabáticamente (es decir, si el entorno hace un calor nulo) su temperatura

disminuye. **El calor específico es simplemente una herramienta que posibilita hacer mediciones de calor** y por lo tanto, indirectamente, de cambios de entropía.

Veamos ahora otro ejemplo de procesos de calor que se producen a temperatura constante: las transiciones de fase. Las transiciones de fase son lo que en la escuela suelen llamar “cambios de estado” (fíjense que en física “cambio de estado” es otra cosa, bastante diferente), es decir, fusión, derretimiento, evaporación, condensación, sublimación o volatilización. En esos procesos, que se verifican a presión constante, están caracterizados por un cambio brusco de alguna característica macroscópica de la sustancia. Hay ciertas temperaturas a las que ambas fases pueden coexistir en equilibrio. El caso más conocido es el del agua: a presión atmosférica y cero grados centígrados el agua líquida y el hielo coexisten. Si uno hace calor cuasiestáticamente la temperatura no cambia, pero sí cambia la cantidad de masa en cada fase: si se hace un calor positivo parte del hielo pasará a ser agua líquida, y lo opuesto si se hace un calor negativo.

La cantidad de calor necesario para que cambie de fase una masa m de sustancia es proporcional a la masa que transiciona:

$$Q = -L_{fus} \Delta m \quad \text{(DEFINICIÓN DEL CALOR LATENTE DE FUSIÓN)}$$

donde m es la masa de sustancia en fase sólida, y L_{fus} es el “calor latente de fusión”

$$Q = -L_{vap} \Delta m \quad \text{(DEFINICIÓN DEL CALOR LATENTE DE VAPORIZACIÓN)}$$

donde m es la masa de sustancia en estado líquido, y L_{vap} es el “calor latente de vaporización”

En ambos casos, Q es el calor que el entorno le hace al sistema. En ambos procesos la temperatura permanece constante e igual a las temperaturas de fusión y de ebullición, respectivamente.

Algunas aclaraciones importantes:

- Los calores latentes de fusión y de vaporización son positivos. Eso significa, analizando las definiciones, que si el proceso es de fusión (la masa en estado sólido es menor al final) el calor que hace el entorno es positivo, y si el proceso es de solidificación ($\Delta m > 0$) el calor que hace el entorno es negativo.
- En los libros suele no figurar el signo menos delante de las fórmulas anteriores, ni el delta (consideran “la masa que cambia de estado”). Eso puede deberse a que consideran el calor que el sistema hace sobre el entorno, o bien porque se refieren al valor absoluto, y dejan al lector asignar el signo que corresponda según el proceso y la convención que elija. Es importante recordar que el calor tiene un signo.

En estos procesos es fácil calcular los cambios de entropía: como T permanece constante ese cambio es simplemente el calor dividido T (¡Verifiquen!).

Al igual que en el caso del calor específico, se trata de una modelización parcial. El problema típico involucrando calor incluye tanto cambios de temperatura como transiciones de fase, en cuyo caso deben considerarse ambos procesos. Consideremos por ejemplo el siguiente problema:

Problema 2: Un cubo de 10g de hielo a 253 K (el calor específico del hielo es de $2,31 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$) se echa en un vaso conteniendo 250 cm^3 de agua a 293 K. Despreciando la interacción térmica con el entorno ¿Cuál es la temperatura final del sistema?

Nuestro “universo” es entonces el cubo de hielo y el agua líquida, ambos modelizados parcialmente a través de sus interacciones térmicas (el calor específico y el latente de fusión). El calor que el agua le hace al hielo es menos el calor que el hielo le hace al agua, porque no se hace calor desde fuera. Pero sobre el cubito hay tres procesos de calor: el que lleva al cubito de 253K a 273K, el que lleva al derretimiento de toda la masa de hielo a temperatura constante de 273K, y el que lleva al ex cubito de 273K a la temperatura final, desconocida. El agua, en cambio, sólo tiene sobre ella un proceso de calor: el que la lleva de los 293K iniciales a la temperatura final. Resulta entonces, para este caso:

$$C_{\text{hielo}} m_{\text{hielo}} (273\text{K} - 253\text{K}) + L_{\text{fus}} m_{\text{hielo}} + C_{\text{agua}} m_{\text{hielo}} (T_f - 273\text{K}) = -C_{\text{agua}} m_{\text{agua}} (T_f - 293\text{K})$$

(Planteo del problema 2)

Recomendamos, otra vez, al lector que revise el planteo de arriba a la luz de lo expuesto en el párrafo y que complete el problema. ¿Qué significaría si la temperatura final resultase menor a 273K? (Con las masas de agua y hielo planteadas eso no pasaría, pero si intercambian esas masas sí tendrían ese resultado). ¿Cuál sería entonces el planteo correcto?

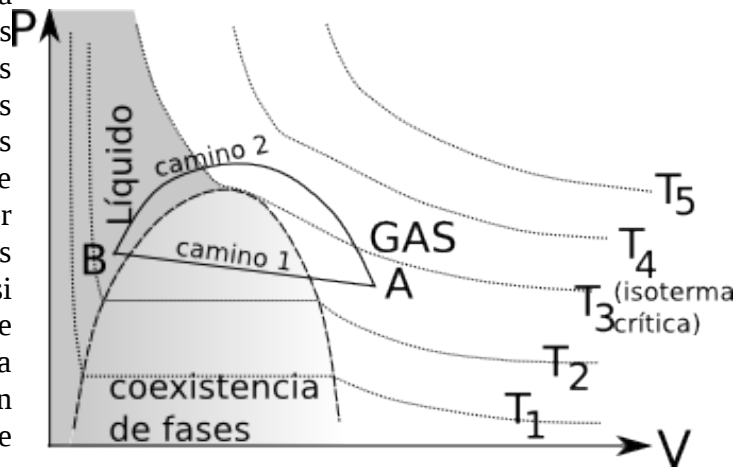
8.3 Modelo de fluido con transición de fase

Ya comentamos que un fluido puede caracterizarse por tres variables: su presión P , su volumen V y su número de moles n . Es típico fijar el número de moles y representar los estados del gas como puntos en un diagrama P - V . Pero para dar un modelo termodinámico completo del fluido deben conocerse dos funciones de estado: $U(P,V,n)$ (la energía interna) y $S(P,V,n)$ (la entropía).

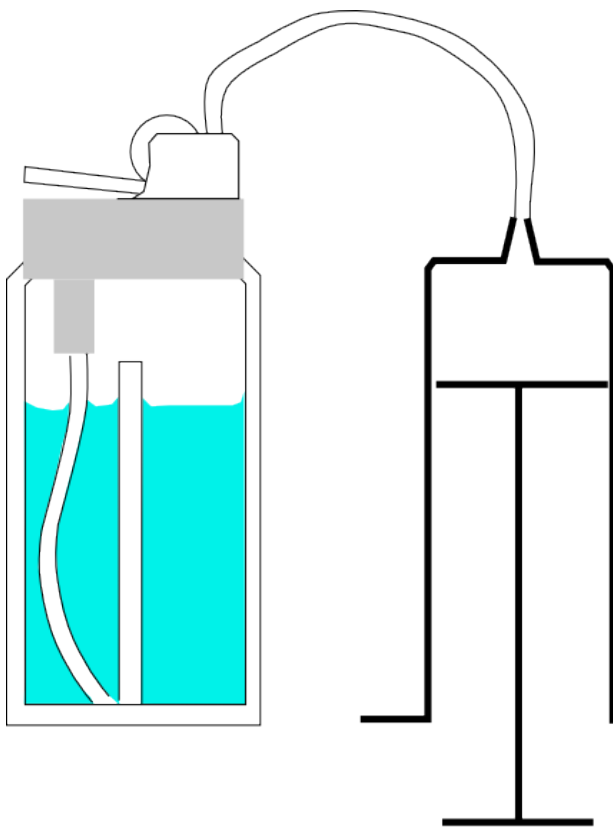
Es habitual una modelización parcial de un fluido a través de lo que se llama la “función de estado”, que en rigor es el conocimiento de la función $T(P,V,n)$. Salvo para los casos más sencillos, esa función no puede darse en forma analítica; lo más habitual es graficarla.

¿Cómo se puede graficar una función de más de una variable? Cuando se trata de una función de una variable se grafica el valor del argumento en el eje horizontal (el “eje x”, le llaman muchas veces) y el valor de la función en cada argumento en el eje y. Si tenemos una función en dos variables, todo el plano es de argumentos, y el valor de la función en cada punto habría que graficarlo en una tercera dimensión. El problema es similar al que encuentra un cartógrafo que quiere indicar en un mapa la altitud respecto del nivel del mar, o la cantidad de lluvia que cae por año, de cada lugar en el mapa. Estos son dos ejemplos de funciones en dos variables (la latitud y longitud). La solución es graficar “curvas de nivel”, es decir los puntos donde la función alcanza un cierto valor. A veces se usan códigos de color, pero lo relevante son las líneas en las que la función toma ciertos valores.

Apliquemos esto a la función $T(P,v,n)$. En primer lugar, fijamos n y graficamos la función en términos de P y V (para cada valor de n tendremos un “mapa” distinto). Las “curvas de nivel” en este caso son las llamadas **isotermas**, es decir la colección de estados que se encuentran a la misma temperatura. Supongamos que lo que queremos es conocer la ecuación de estado del gas butano (el gas de los encendedores). Podemos poner un mol de gas butano en un émbolo rodeado por agua mantenida a cierta temperatura por un termostato (“baño térmico”). Si lentamente cambiamos el volumen ocupado por el gas moviendo el pistón, y esperamos lo suficiente para que el butano quede a la temperatura del baño de agua, podemos ir midiendo la presión que le corresponde a cada volumen a esa temperatura. El butano y varias otras sustancias tienen una ecuación de estado como la que se muestra en la figura (no graficamos el sector que correspondería a la sustancia en fase sólida), donde las isotermas son las líneas de puntos indicadas según sus temperaturas, que son mayores para las isotermas altas. Hay una fase que llamamos “gaseosa”, que es la que está por encima de cierta isoterma que llamamos crítica. Por debajo de la isoterma crítica las isotermas tienen un comportamiento muy particular: si al sistema se lo comprime isotérmicamente llega a un volumen en el que se empiezan a formar gotas de la sustancia y la presión permanece constante. En esa región (que encerramos con una línea cortada) lo que ocurre es que la sustancia coexiste en fase gaseosa y líquida (en rigor al “gas” por debajo de la isoterma crítica se le llama “vapor”); cuanto más a la izquierda, mayor el porcentaje de fase líquida, hasta que la totalidad de la sustancia es líquida. A partir de ese volumen, pequeñas disminuciones de volumen (siempre manteniendo la temperatura) provocan grandes aumentos de la presión, como se espera para un líquido.



ocurre es que la sustancia coexiste en fase gaseosa y líquida (en rigor al “gas” por debajo de la isoterma crítica se le llama “vapor”); cuanto más a la izquierda, mayor el porcentaje de fase líquida, hasta que la totalidad de la sustancia es líquida. A partir de ese volumen, pequeñas disminuciones de volumen (siempre manteniendo la temperatura) provocan grandes aumentos de la presión, como se espera para un líquido.



Para entender mejor lo que ocurre en la zona de coexistencia de fases, imaginemos el butano dentro de un encendedor. Pero en vez de quemar o simplemente dejar escapar el gas, vamos a pensar en un dispositivo en el que el gas que se va del encendedor se queda en el interior de una jeringa, como se muestra en la figura de abajo.

Supongamos que T_2 es la temperatura ambiente, de modo que si hacemos todo lo bastante lentamente y en contacto térmico con el aire el proceso será isotérmico, sobre esa isoterma (ver diagrama PV). El sistema de estudio es el butano encerrado, y su volumen es el volumen interior del encendedor más el volumen variable de la jeringa

más el volumen (posiblemente despreciable) de la manguera. La situación mostrada en la figura es de coexistencia de fases, o sea que el estado del butano en ese momento es algún punto en el tramo horizontal de la isoterma T_2 . Si lentamente (de modo que haya los procesos de calor con el ambiente necesarios para que el butano se mantenga a temperatura ambiente) vamos bajando el émbolo de la jeringa (aumentando V) el estado se irá moviendo horizontalmente hacia la derecha y el nivel de líquido del encendedor irá bajando, pero la presión se va a mantener constante. Cuando no quede nada de butano líquido en el encendedor habremos llegado al final del tramo horizontal, todo el butano es vapor, y si seguimos aumentando el volumen la presión bajará. Supongamos ahora que nos movemos en la otra dirección, disminuyendo el volumen de la jeringa. Nos movemos entonces hacia la izquierda sobre el tramo horizontal, y el nivel de líquido sube hasta que todo el interior del encendedor, de la jeringa y de la manguera es líquido. A partir de ese punto, si queremos seguir comprimiendo el butano tendremos que aumentar mucho la presión, y por eso la isoterma se vuelve casi vertical.

Las fases líquida y gaseosa no son tan diferentes como parece. Consideremos por ejemplo los estados A (100% vapor) y B (100% líquido) mostrados en la figura. Se muestran también dos posibles procesos cuasiestáticos para ir de A a B. Ninguno de los dos procesos es isotérmico: se cortan distintas isotermas a lo largo del proceso (¡asegúrense de entender esto!). ¿Puede realmente hacerse procesos como el camino 1 o el 2? Ciertamente sí. ¿Cómo? Bueno, imaginemos el dispositivo del encendedor y la jeringa con butano sumergidos en agua mantenida a temperaturas controladas por termostato. Entonces, a medida que achicamos (lentamente) el volumen subiendo el émbolo, vamos ajustando el termostato para ir llevando al butano a la isoterma que corresponda. De esa manera, pacientemente, podemos “mover” el estado del butano por cualquier curva en el diagrama P-V que nos propongamos. Ahora, si vamos por el camino 1 vamos a atravesar una zona de coexistencia de fases y va a ser aparente que pasamos de vapor a líquido, pero si vamos por el camino 2 no atravesamos ninguna zona de coexistencia. Veremos simplemente un fluido homogéneo cambiando suavemente de densidad y de presión hasta llegar al estado B.

Si conocemos (o mejor dicho modelizamos) la ecuación de estado de una sustancia ¿Tenemos un modelo termodinámico completo? Todavía no, pero no estamos tan lejos. Veán que por más que seamos capaces de calcular temperaturas de nuestro sistema, la ecuación de estado no nos permite calcular procesos de calor ni cambios de entropía. Lo que suele darse para completar el modelo es alguno de los calores específicos, como por ejemplo el calor específico a presión constante (se puede demostrar que si se lo conoce, usando la ecuación de estado puede calcularse el calor específico a volumen constante) y el calor latente de evaporación para cada valor de temperatura (recuerden que, como desarrollamos en la subsección 8.2, se necesita calor para provocar una transición de fase). Con estos datos sí pueden calcularse $U(P,V,n)$ y $S(P,V,n)$, y se tiene un modelo termodinámico completo.

8.4 Simplificación: modelo de gas ideal

Existe un límite en el que la ecuación de estado de un fluido se vuelve extremadamente simple: si la isoterma corresponde a una temperatura lo bastante alta, la temperatura del gas es proporcional al volumen, proporcional a la presión e inversamente proporcional al número de moles:

$$T(P, V, n) = \frac{PV}{nR} \quad (\text{ECUACIÓN DE ESTADO DEL GAS IDEAL})$$

Ese límite es el llamado gas ideal (observen que la expresión anterior equivale al más conocido $PV=nRT$). Las isothermas son entonces curvas en las que la presión y el volumen son inversamente proporcionales. Por supuesto, en este sistema el estado solo puede ser gaseoso (no hay zona de coexistencia de fases).

Hay varios aspectos interesantes a resaltar. En primer lugar, cualquier fluido a temperatura lo bastante grande termina aproximándose al gas ideal. En segundo lugar, la constante R es la misma para todas las sustancias:

$$R=8.314 JK^{-1} mol^{-1}$$

Esto no tiene una explicación en un marco macroscópico, e históricamente impulsó el estudio de modelos microscópicos de los gases, que resultaron muy exitosos en dar cuenta de estos aspectos. Por eso es habitual encontrar en libros exposiciones en las que ambos niveles se mezclan y se habla de moléculas y cosas similares. En esta sección sólo vamos a hablar del punto de vista macroscópico.

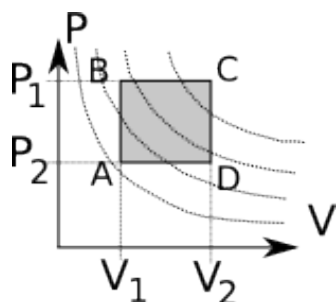
Para dar una modelización termodinámica completa sólo nos falta dar el calor específico a volumen constante (latente no hace falta porque el gas ideal está en una fase única). Acá aparece otra sorpresa: el calor específico a volumen constante no depende del estado del gas, y si se lo expresa por mol en lugar de por unidad de masa es una fracción semientera de R , empezando por $3/2$. La más habitual es $5/2$ (por ejemplo es el caso del aire). Todo esto, desde el punto de vista macroscópico, es un misterio. Cuando hablemos del enfoque microscópico vamos a ver la solución que se le ha dado a ese misterio.

Como dijimos en la subsección 8.3, el calor específico a presión constante puede hallarse conociendo el calor específico a volumen constante y la ecuación de estado. En el caso de un gas ideal, el calor específico (en joules sobre mol kelvin) a presión constante es igual al calor específico a volumen constante más R :

$$C_p = C_v + R \quad (\text{RELACIÓN ENTRE CALORES ESPECÍFICOS EN GASES IDEALES})$$

A diferencia de lo que ocurre con el propio calor específico, esta relación puede entenderse perfectamente desde el punto de vista macroscópico. La demostración no es de gran importancia en sí misma, pero es una buena ejercitación y una buena manera de entender varios de los conceptos importantes de la termodinámica: el Primer Principio, el concepto de calor específico y la ecuación de estado, así que lo exponemos a continuación.

Demostración de la relación $C_p = C_v + R$ para gases ideales



Consideremos el proceso cíclico ilustrado en el diagrama de la izquierda, que va del estado A al B, del B al C, del C al D y del D de nuevo al A. Las líneas de puntos representan algunas isothermas. Como el proceso es cíclico (empieza y termina en el mismo estado) el cambio de la energía interna a lo largo de todo el proceso vale cero. Del Primer Principio tenemos entonces:

$$W+Q=0 \quad (6)$$

El trabajo termodinámico para ir de A a B es nulo (no hay cambio de volumen). El trabajo para ir de B hasta C es, de acuerdo a la definición de trabajo termodinámico:

$$W_{BC} = - \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV = -P_1(V_2 - V_1)$$

porque la función $P(V)$ es constante, y vale P_1 . El trabajo para ir de C a D es nulo de nuevo, y para ir de D a A es:

$$W_{DA} = - \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV = P_2(V_2 - V_1)$$

El trabajo total es entonces la suma de los cuatro, quedando:

$$W = -P_1V_2 + P_1V_1 - P_2V_1 + P_2V_2 = -(P_1 - P_2)(V_2 - V_1) \quad (7)$$

El lado derecho de la igualdad (7) es claramente “base por menos altura” del rectángulo ABCD, lo que es un ejemplo de un resultado general de todo trabajo termodinámico en un ciclo de cualquier forma: el trabajo es igual al área encerrada, y es positivo si el ciclo se recorre en sentido antihorario y negativo en caso contrario. Pero a los fines de esta demostración nos va a ser más útil el lado central de (7).

Veamos ahora el calor: de A a B el calor es a volumen constante, de B a C es a presión constante, de C a D es a volumen constante, y de D a A otra vez a presión constante. Usando que el calor específico es constante³ se obtiene (¡Verifiquen!)

$$Q = nC_V(T_B - T_A) + nC_P(T_C - T_B) + nC_V(T_D - T_C) + nC_P(T_A - T_D) \quad (8)$$

La idea es usar la relación (6) para llegar a una condición para los calores específicos. Para eso hay que relacionar las temperaturas con presiones y volúmenes: eso se hace con la ecuación de estado:

$$T_A = \frac{P_2V_1}{nR} \quad T_B = \frac{P_1V_1}{nR} \quad T_C = \frac{P_1V_2}{nR} \quad T_D = \frac{P_2V_2}{nR}$$

Entonces (8) se expresa como:

$$Q = \frac{(C_P - C_V)}{R} (-P_1V_2 + P_1V_1 - P_2V_1 + P_2V_2) \quad (9)$$

Como, por (6), $Q = -W$, usando (7) y (9) obtenemos

$$P_1V_2 - P_1V_1 + P_2V_1 - P_2V_2 = - \frac{(C_P - C_V)}{R} (P_1V_2 - P_1V_1 + P_2V_1 - P_2V_2) \quad (10)$$

Veán que el lado izquierdo es exactamente lo que aparece entre paréntesis del lado derecho, de modo que podemos simplificarlo, obteniendo

$$- \frac{(C_P - C_V)}{R} = 1 \quad (11)$$

Si de 11 despejamos C_V obtenemos la relación que queríamos demostrar.

³ La relación valdría aunque el calor específico no sea constante; bastaría con tomar un rectángulo infinitesimal.

Fin de la demostración.

El modelo de gas ideal es interesante por lo simple: mucho de lo que hemos enunciado como posible en el gas ideal se puede calcular analíticamente sin mayores complicaciones. Un buen ejemplo es el prometido calor en procesos isotérmicos, que es interesante de seguir con atención como otra manera de usar los conceptos básicos, pero también para ver del modo más explícito que puede haber calor no nulo actuando sobre un sistema sin provocarle un cambio de temperatura, aún sin transiciones de fase.

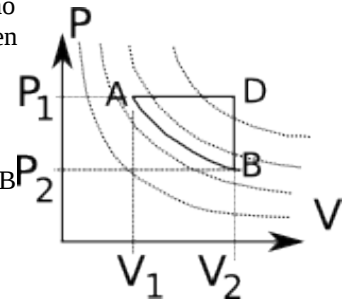
Ejemplo: calor en un proceso isotérmico para un gas ideal

Supongamos que vamos del estado A al estado B a lo largo de un proceso isotérmico, como se muestra en el diagrama de la derecha. El estado A está dado por la presión P_1 y el volumen V_1 . La isoterma correspondiente, por tratarse de un gas ideal, corresponde a la temperatura

$$T_A = \frac{P_1 V_1}{nR} \quad (12)$$

Para calcular el calor que el entorno hace sobre el gas ideal para llevarlo del estado A al B usaremos el Primer Principio, que en este caso (n es constante) se expresa como:

$$\Delta U = Q_{isotermico} + W_{isotermico} \quad (13)$$



Pero a diferencia del ejemplo anterior, ahora el estado final es distinto del inicial, de manera que no podemos asegurar qué pasa con el cambio de energía interna. Lo que usamos en este caso es que, siendo U una función de estado, su cambio es el mismo por cualquier proceso que vaya entre los mismos estados. En particular, podemos ir a presión constante (isobara) de A a D, y luego a volumen constante (isocora) de D a B. El cambio de energía interna por ese proceso será:

$$\Delta U = Q_{isobárico} + Q_{isocórico} + W_{isobárico} + W_{isocórico} \quad (14)$$

Como somos capaces de calcular explícitamente todos los procesos salvo el calor isotérmico, igualando (13) y (14) podremos despejar este último.

Veamos: el trabajo isocórico vale cero, porque no hay cambio de volumen. El trabajo isobárico de ir de A a D es fácil de calcular (en el ejemplo anterior ya se lo hizo) y se obtiene:

$$W_{isobárico} = -P_1 (V_2 - V_1) \quad (15)$$

El calor isobárico es

$$Q_{isobárico} = nC_P (T_D - T_A) = n(C_V + R)(T_D - T_A) = nC_V (T_D - T_A) + (P_1 V_2 - P_1 V_1) \quad (16)$$

(donde, para llegar al lado derecho, se usó la ecuación de estado) mientras que el calor isocórico es:

$$Q_{isocórico} = nC_V (T_B - T_D) \quad (17)$$

Entonces, usando (14) y recordando que $T_B = T_A$ y por lo tanto $P_1 V_1 = P_2 V_2$ llegamos a que el cambio de energía interna es nulo:

$$\Delta U = 0 \quad (18)$$

que es una curiosidad de los gases ideales: en procesos isotérmicos la energía interna de un gas ideal no cambia. En muchos libros de texto se parte de este resultado para obtener el calor en procesos isotérmicos, sin aclarar que se trata de un resultado válido solamente para gases ideales.

Usando (18) y (13) llegamos, finalmente, a

$$Q_{\text{isotérmico}} = -W_{\text{isotérmico}} \quad (19) \quad \text{(CUIDADO: ESTO VALE SOLO PARA GASES IDEALES)}$$

De modo que para calcular el calor isotérmico basta que calculemos el trabajo isotérmico. Esto último es un buen ejemplo de uso de la definición de trabajo termodinámico (es el primer cálculo más o menos serio de trabajo al que nos enfrentamos). El trabajo isotérmico es:

$$W_{\text{isotérmico}} = - \int_{V_i}^{V_f} P(V) dV \quad (19)$$

donde $P(V)$ es la curva isotérmica que conecta los estados A y B. Para deducir la forma analítica de esta función usemos la ecuación de estado: un punto sobre la isoterma que esté a un volumen cualquiera V será tal que la presión cumpla con:

$$\frac{PV}{nR} = \frac{P_1 V_1}{nR} \quad (20)$$

Despejando P obtenemos entonces

$$P_{\text{isotérmico}}(V) = \frac{P_1 V_1}{V} \quad (21)$$

Usando (21) en (19) resulta:

$$W_{\text{isotérmico}} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_1 V_1}{V} dV = -P_1 V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -P_1 V_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (22)$$

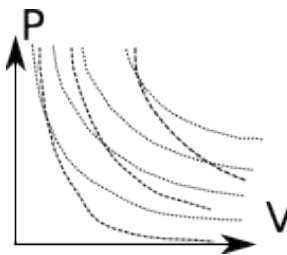
de lo que resulta, finalmente:

$$Q_{\text{isotérmico}} = P_1 V_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (23) \quad \text{(CALOR ISOTÉRMICO EN GASES IDEALES)}$$

Fin del ejemplo

Algo importante del ejemplo conviene resaltarlo, porque en libros de texto suele resultar poco claro: en gases ideales **y sólo en gases ideales** la energía interna no varía al no variar la temperatura. **Para la mayoría de las sustancias esto no es verdad.** Por eso, siempre conviene atenerse a los principios.

De la expresión (23) del ejemplo anterior vemos que en una expansión isotérmica el entorno hace sobre un gas ideal un calor positivo. Por lo tanto, en procesos isotérmicos de expansión la entropía aumenta. Esto significa que las curvas adiabáticas (curvas de nivel de la función entropía)⁴ son más empinadas que las isotérmicas, y que en una expansión adiabática la temperatura del gas disminuye. Es interesante ver que podemos concluir todo esto aún antes de conocer en detalle la forma de las curvas adiabáticas, por el solo hecho de conocer el calor para procesos isotérmicos. A la izquierda mostramos cualitativamente un conjunto de curvas



⁴ Si un cierto proceso ocurre a lo largo de una curva de nivel de la entropía, el calor sobre el sistema es nulo, pues no cambia la entropía. A estos procesos se los llama adiabáticos, recordar sección 6.4

isotérmicas (líneas punteadas) y adiabáticas (líneas cortadas) para un gas ideal. Es buena idea entenderlas a partir de lo expuesto hasta acá y “jugar” con varios procesos: ¿Qué pasa con la entropía y con la temperatura en contracciones isobáricas? ¿Qué ocurre con ellas si la presión aumenta isocóricamente? ¿Qué ocurre con la temperatura en una compresión adiabática? Recuerden siempre que las curvas isotérmicas son curvas de nivel para la temperatura, mientras que las adiabáticas son curvas de nivel para la entropía.

Para poder hacer cálculos concretos con procesos adiabáticos necesitamos la forma de las curvas adiabáticas. La deducción en sí no es importante para el desarrollo de la teoría, pero sí es un buen ejercicio de aplicación de los principios, así que la ponemos como otro ejemplo:

Ejemplo: curvas adiabáticas para un gas ideal

Un proceso adiabático es un proceso para el cual el calor vale cero (es decir, la entropía del sistema no cambia). Sería más cómodo, para ser coherente con el lenguaje usado para los demás procesos, que se llamara “isoentrópico”, pero los desarrollos históricos suelen ser enemigos de la prolijidad de lenguaje. Lo cierto es que en los libros y en todas partes se les llama adiabáticos, y hay que adaptarse.

Supongamos que dos estados, A y B, están conectados por un proceso adiabático (figura de la derecha). Como el calor en ese proceso es nulo, tendremos:

$$\Delta U = W_{\text{adiabático}} \quad (24)$$

Otra vez, como U es función de estado el mismo cambio puede ser calculado por otros procesos. Como en el ejemplo anterior, usemos un proceso isobárico hasta D y luego otro isocórico hasta B. Tendremos:

$$\Delta U = W_{\text{isobárico}} + Q_{\text{isobárico}} + Q_{\text{isocórico}} \quad (25)$$

Supongamos que el estado A es el punto (P_0, V_0) y que el estado B es un punto genérico de la curva $P_{\text{adiabático}}(V)$ que pasa por ese punto. El trabajo adiabático es entonces:

$$W_{\text{adiabático}} = - \int_{V_0}^V P_{\text{adiabático}}(V) dV \quad (26)$$

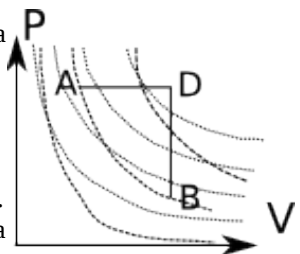
De (24), (25) y (26) tenemos:

$$- \int_{V_0}^V P_{\text{adiabático}}(V) dV = P_0(V - V_0) + nC_P(T_D - T_A) + nC_V(T_B - T_D) \quad (27)$$

Usando la ecuación de estado para escribir las temperaturas en función de las presiones y los volúmenes, obtenemos

$$- \int_{V_0}^V P_{\text{adiabático}}(V) dV = -P_0(V - V_0) + (C_V + R) \left(\frac{P_0 V}{R} - \frac{P_0 V_0}{R} \right) + C_V \left(\frac{P V}{R} - \frac{P_0 V}{R} \right) \quad (28)$$

Reorganizando la expresión (28) obtenemos:



$$-\int_{V_0}^V P_{adiabático}(V) dV = P_0 \frac{C_V}{R} (V - V_0) + \frac{C_V}{R} V (P_{adiabático}(V) - P_0) \quad (29)$$

Lo que queremos hacer es “despejar” la función $P_{adiabático}(V)$, pero como hay una integral no se puede hacer un verdadero despeje. Una manera formalmente correcta de proceder podría ser derivar ambos miembros respecto del volumen, “despejar” la derivada de P respecto de V y resolver la ecuación diferencial resultante. Nosotros vamos a seguir el camino menos formal pero con mayor sentido físico de suponer que el cambio entre V y V_0 es muy pequeño, de modo que la integral sea aproximadamente P por la diferencia de volumen (que escribiremos dV). Convencionalmente, para que la notación no sea tan engorrosa, abreviaremos $P_{adiabático}(V)$ por P a secas. Y en particular P_0 es P. En ese caso, (29) puede escribirse como:

$$-PdV = P \left(\frac{C_V}{R} + 2 \right) dV + \frac{C_V}{R} V dP \quad (29)$$

$$P \left(\frac{C_V}{R} + 1 \right) dV = - \frac{C_V}{R} V dP \quad (30)$$

$$\frac{dP}{P} = - \left(1 + \frac{R}{C_V} \right) \frac{dV}{V} \quad (31)$$

La condición (31) es la que deben cumplir dP y dV para que el proceso recorra una curva adiabática. Varias cosas curiosas pueden verse de esta expresión: Vean que el coeficiente $1 + \frac{R}{C_V}$ puede escribirse también como $\frac{C_V + R}{C_V}$, o lo que es lo mismo, $\frac{C_P}{C_V}$. Ese coeficiente es mayor que 1. Los procesos isotérmicos cumplen $PdV + VdP = 0$, o sea $\frac{dP}{P} = (-1) \frac{dV}{V}$. Esta es otra forma de ver que las curvas adiabáticas son más “empinadas” que las isotérmicas. La otra es que, como usualmente C_V es cierta fracción semientera de R, ese coeficiente es una cierta fracción relativamente sencilla. Para el aire, para el que $C_V = 5R/2$, el coeficiente es $-1 - 2/5 = -7/5$.

Integrando los dos miembros de (31) obtenemos:

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \left(\frac{C_P}{C_V} \right) \ln \left(\frac{V_0}{V} \right) \quad (32)$$

que, usando propiedades de los logaritmos, puede escribirse (recordemos po que era P)

$$P_{adiabática}(V) = P_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{C_P}{C_V}} \quad (33)$$

Fin del ejemplo

Sintetizando lo calculado hasta ahora, si bien para un proceso cuasiestático la función $P(V)$ puede ser cualquier función continua que se nos ocurra, ciertos procesos interesantes tienen formas específicas que dependen del modelo termodinámico. La forma de la función $P(V)$ en procesos isotérmicos depende de la función de estado, mientras que en procesos adiabáticos depende tanto de la ecuación de

estado como del calor específico.

Para gases ideales:

Procesos isotérmicos partiendo del estado (P_0, V_0) : $P_{\text{isotérmico}}(V) = \frac{P_0 V_0}{V}$

Procesos adiabáticos partiendo del estado (P_0, V_0) : $P_{\text{adiabático}}(V) = P_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{C_P}{C_V}}$

Para terminar, veamos que para gases ideales podemos calcular todo lo que se nos ocurra. En particular, podemos escribir explícitamente las funciones $U(P, V, n)$ y $S(P, V, n)$. Para ello basta con tomar un punto cualquiera (P_0, V_0) donde ambas funciones valgan cero (como lo único relevante es el cambio de las funciones entre estados, esto es perfectamente válido⁵) y conectar ese estado y otro cualquiera usando un proceso isobárico seguido de uno isocórico.

⁵ Para U puede usarse sin problemas el origen como el punto donde U vale cero, pero no para la entropía. La razón es que el cambio de entropía entre cualquier punto y el origen es, para un gas ideal, menos infinito. Esto no es realmente un problema, porque el punto a presión cero y temperatura absoluta cero no es alcanzable en la práctica.