

Capítulo 4 · Primer principio

M. W. Zemansky · R. H. Dittman — Calor y termodinámica (2.^a ed.) · edición web,
versión PDF

12 de octubre de 2026

Contenido

4.1. TRABAJO Y CALOR	1
4.2. TRABAJO ADIABATICO	3
4.3. FUNCION ENERGIA INTERNA	6
4.4. FORMULACION MATEMATICA DEL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA	6
4.5. CONCEPTO DE CALOR	8
4.6. FORMA DIFERENCIAL DEL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA	9
4.7. CAPACIDAD CALORIFICA Y SU MEDIDA	10
4.8. CAPACIDAD CALORIFICA DEL AGUA; LA CALORIA	13
4.9. ECUACIONES PARA UN SISTEMA HIDROSTATICO	13
4.10. FLUJO CUASI-ESTATICO DE CALOR; FUENTE DE CALOR	15
PROBLEMAS	16

4.1. TRABAJO Y CALOR

En el Capítulo 3 se explicó cómo se podría pasar un sistema de un estado inicial a otro final mediante un proceso cuasi-estático y cómo podría calcularse el trabajo realizado durante el proceso. Existen, sin embargo, otros medios de modificar el estado de un sistema que no implican necesariamente la realización de trabajo. Consideremos, por ejemplo, los tres procesos representados esquemáticamente en la Figura 4.1. En (a), un fluido experimenta una expansión adiabática en un sistema cilindro-pistón acoplado al entorno con un cuerpo suspendido de modo que, al tener lugar la expansión, el cuerpo es elevado mientras el fluido permanece siempre próximo al equilibrio*. En (b), un fluido en equilibrio con su vapor está en contacto a través de una pared diatérmica con los productos calientes de la combustión en un mechero bunsen y experimenta una vaporización, acompañada de aumento de temperatura y presión sin la realización de trabajo. En (c) se expande un fluido mientras está en contacto con la llama de un mechero bunsen.

Lo que sucede cuando dos sistemas a temperaturas distintas se colocan juntos es una de las experiencias más familiares de la humanidad. Es bien sabido que la temperatura final alcanzada por ambos sistemas es intermedia entre las dos temperaturas de partida. Hasta el comienzo del si-

[^5]

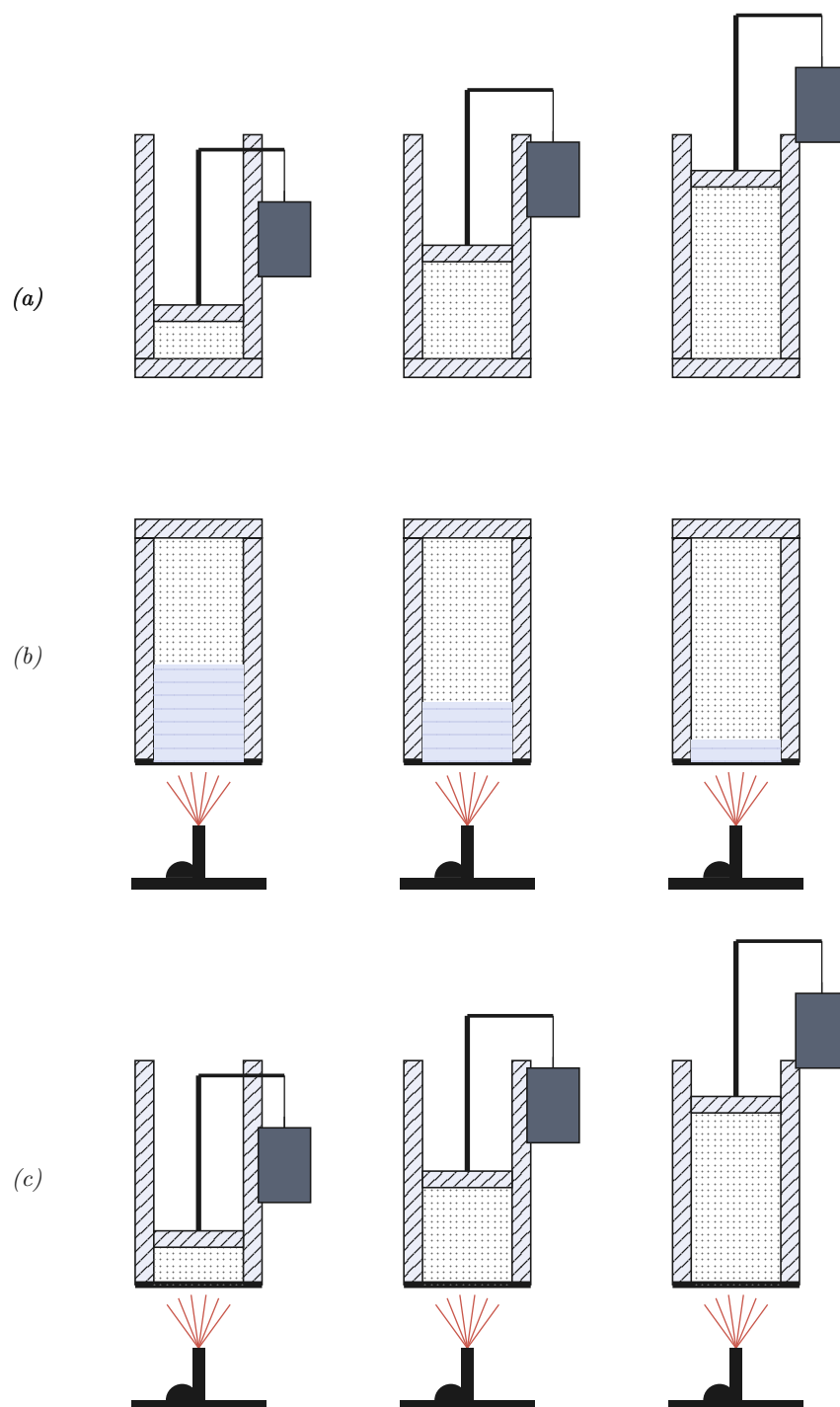


Figura 4.1. Distinción entre trabajo y calor. (a) Trabajo adiabático. (b) Flujo de calor sin trabajo. (c) Trabajo y calor.

glo xix, tales fenómenos, que constituyen el objeto de la calorimetría, se explicaban postulando la existencia de una sustancia o forma de materia denominada calórico, o calor, en cada cuerpo. Se creía que un cuerpo a alta temperatura contenía mucho calórico y que uno a baja temperatura tenía sólo un poco. Cuando los dos cuerpos se ponían en contacto, el cuerpo rico en calórico cedía una parte al otro, y así la temperatura final era intermedia. Aunque actualmente sabemos que el calor no es una sustancia cuya cantidad total permanece constante, todavía atribuimos los cambios que tienen lugar en las Figuras 4.1b y c al paso de «algo» desde el cuerpo a mayor temperatura al cuerpo de temperatura menor, y ese algo le denominamos calor. Adoptamos, por tanto, una definición calorimétrica de calor como aquello que se transmite entre un sistema y su entorno debido únicamente a una diferencia de temperatura. Es evidente que una pared adiabática es aquella impermeable al calor, o aislante al calor, y que una pared diatérmica es un conductor

del calor.

Es importante observar que la decisión sobre si un cambio de estado en particular supone la realización de trabajo o la transferencia de calor requiere, en primer lugar, una respuesta inequívoca a las preguntas siguientes: ¿cuál es el sistema y cuál es el entorno? En la Figura 4.2, por ejemplo, una resistencia sumergida en agua transporta una corriente suministrada por un generador eléctrico que se hace girar mediante un cuerpo que desciende. Si suponemos ausencia de rozamiento en los ejes de las poleas y ausencia de resistencia eléctrica en el generador y en los cables de conexión, tenemos un dispositivo en el cual el estado termodinámico del sistema constituido por el agua y la resistencia varía por medios mecánicos, es decir, realizando trabajo. Sin embargo, si consideramos como sistema la resistencia y el agua como entorno, entonces existe una transferencia de calor desde la resistencia en virtud de la diferencia de temperatura entre la resistencia y el agua. También, si se considera como sistema una pequeña parte del agua y el resto como entorno, existe nuevamente transferencia de calor. Sin embargo, si considera-

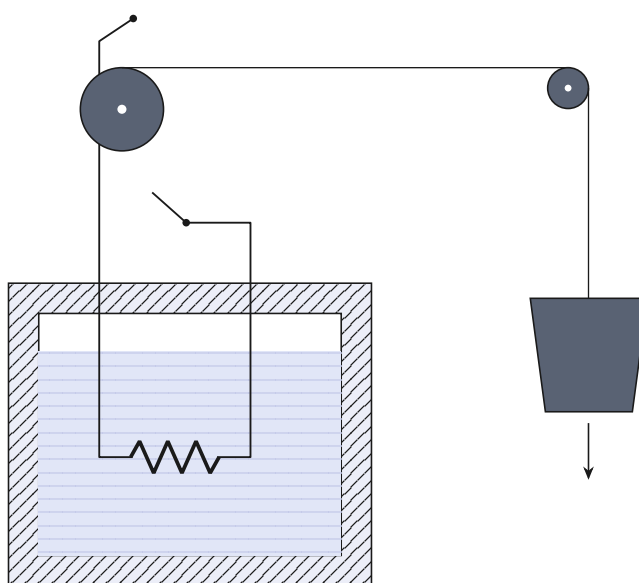


Figura 4.2. El que un proceso sea una interacción de trabajo o de calor depende de la elección del sistema.

mos el sistema compuesto constituido por el agua y la resistencia, el entorno no contiene objeto alguno cuya temperatura difiera de la del sistema y, por tanto, no se transfiere calor entre este sistema compuesto y su entorno.

4.2. TRABAJO ADIABATICO

Las Figuras 4.1 a y 4.2 muestran que un sistema completamente rodeado por un contorno adiabático puede acoplarse todavía al entorno de forma que se realice trabajo. En la Figura 4.3 se muestran otros tres ejemplos sencillos de trabajo adiabático. Constituye un hecho experimental importante que el estado de un sistema pueda cambiarse de un estado inicial dado a un estado final realizando únicamente trabajo adiabático.

Consideremos el sistema compuesto representado en la Figura 4.4a, formado por un fluido hidrostático y una resistencia sumergida en él a ambos lados de una pared diatérmica. Este sistema puede experimentar una interacción de trabajo adiabático con su entorno de dos modos. Puede realizarse desplazando uno o ambos pistones hacia dentro o hacia fuera, ya sea lentamente (proceso cuasi-estático) de forma que $W = - \int P dV$, teniendo P su valor de equilibrio, o muy rápidamente (proceso no cuasi-estático) de forma que la presión en la cara del pistón sea menor que su valor de equilibrio. Si el pistón se empuja hacia afuera a una velocidad bastante superior a la velocidad de las moléculas del fluido, éste no realizará ningún trabajo sobre el pistón. Tal proceso se denomina expansión libre y se estudiará con cierto detalle en el próximo capítulo. Repitiendo: una forma de hacer trabajo es mediante el movimiento lento o rápido, hacia dentro o

hacia fuera, de uno o ambos pistones. Otra manera de realizar trabajo sobre el sistema es por la disipación de energía eléctrica mediante resistencias, en las que se mantienen corrientes gracias a generadores que son accionados por cuerpos que caen. (Se podrían producir exactamente los mismos efectos mediante la disipación de energía mecánica en los fluidos por agitación irregular de los mismos con ruedas de paletas accionadas por cuerpos descendentes.)

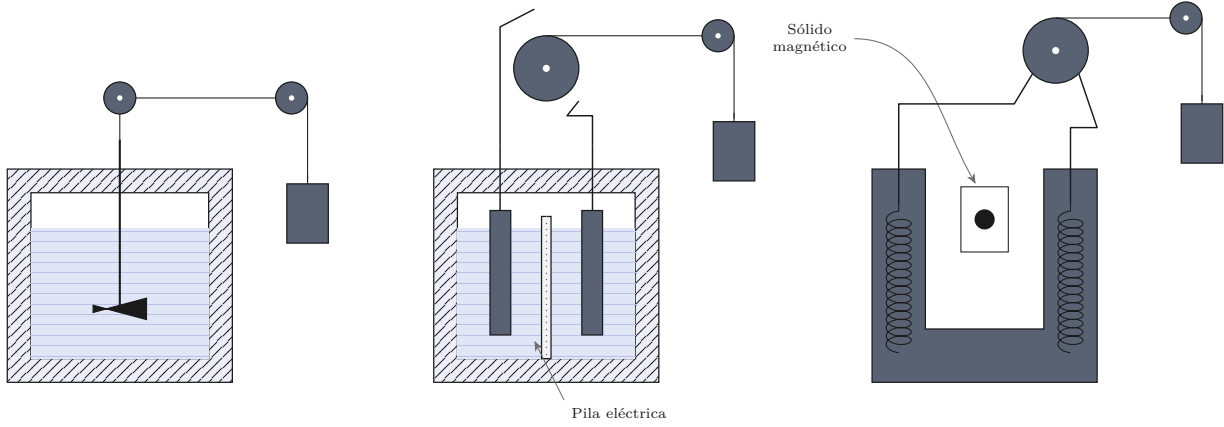


Figura 4.3. Trabajo adiabático.

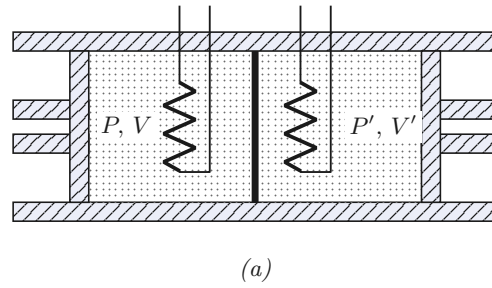
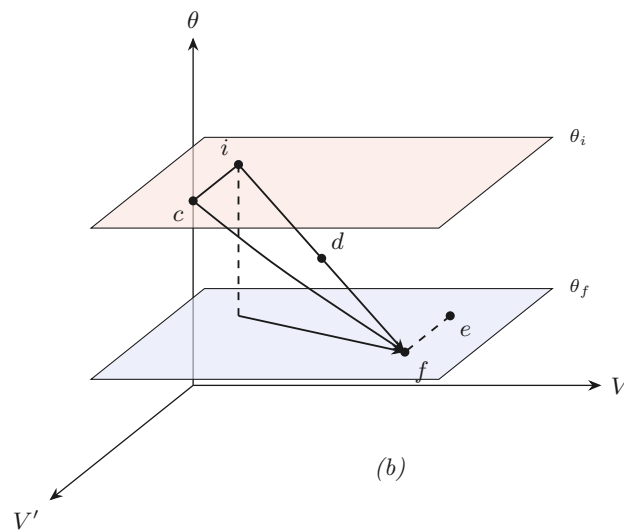


Figura 4.4. (a) Sistema compuesto sobre el cual puede realizarse trabajo adiabático de dos formas. (b) Los estados i y f están unidos por diferentes recorridos adiabáticos.

Como consideramos en el Capítulo 3, las coordenadas independientes más adecuadas de este sistema

son θ , la temperatura, y los dos volúmenes V y V' . Los estados i y f del sistema, representados en la Figura 4.4b sobre un diagrama $\theta V V'$, se han seleccionado arbitrariamente, y es simple coincidencia que f corresponda a una temperatura mayor que i . En la trayectoria iaf , la curva de trazos ia representa una compresión adiabática cuasi-estática sin rozamiento efectuada con uno de los pistones. Se ha dibujado sobre una superficie que corta a los dos planos isotérmicos. En la Sección 8.7 se demostrará la existencia de tal superficie adiabática reversible, pero ahora debe observarse que, puesto que ia es efectuada sólo mediante un movimiento lento y sin rozamiento del pistón, puede ser realizada en *cualquiera* de los sentidos ia o ai . La curva af representa la disipación adiabática de energía eléctrica asociada a movimientos del pistón tales que mantienen constante la temperatura del sistema. En otras palabras, ¡la línea af representa un proceso que es *a la vez* adiabático e isotérmico! Sin embargo, existe una diferencia importante entre este proceso y el anterior: el proceso af *sólo* puede tener lugar en un sentido. Se puede suministrar energía mediante el paso de corriente por una resistencia, pero no es posible extraerla.

La trayectoria ibf representa otra forma adiabática de modificar el estado del sistema de i a f . La curva ib representa el proceso de disipación realizado con resistencias, y la curva bf corresponde al proceso cuasi-estático conseguido usando sólo pistones sin rozamiento. Como antes, bf puede efectuarse en cualquier sentido, pero ib sólo en uno.

i Oharra · «Sin rozamiento»: itzulgarritasuna, izenik eman gabe

Pentsatzeko. 4.4. irudiko ia eta af prozesuak, biak, nahi bezain poliki egin daitezke. Zergatik egin daiteke ia bi noranzkoetan, eta af , berriz, noranzko bakarrean? Zer eranstean dio «sin rozamiento» (marruskadurarik gabe) izenondoak «cuasi-estática» izenondoari? Azalpena irakasleak irekiko du. Pentsatu lehenago.

Desde luego existen otras muchas trayectorias adiabáticas que unen if , tales como $icdf$, en que el proceso cd es una expansión no cuasi-estática realizada mediante el movimiento rápido hacia fuera de uno o ambos pistones, y el proceso df se efectúa manteniendo inmóviles ambos pistones y disipando energía eléctrica en una o en ambas resistencias. Otra trayectoria adiabática posible consiste en el movimiento rápido hacia afuera de los pistones, provocando una expansión ie no cuasi-estática, seguida por una disipación isócara eb de energía eléctrica, y de una compresión bf cuasiestática. Aunque nunca se han realizado medidas precisas del trabajo adiabático según diferentes trayectorias entre los dos mismos estados, las experiencias indirectas indican que el trabajo adiabático es el mismo a lo largo de tales trayectorias. La generalización de este resultado constituye el primer principio de la termodinámica:

Si un sistema es obligado a pasar de un estado inicial a otro final, utilizando solamente transformaciones adiabáticas, el trabajo realizado es el mismo para todas las trayectorias adiabáticas que unen los dos estados.

Siempre que se encuentra que una magnitud depende sólo de los estados inicial y final y no de la trayectoria que los une, puede deducirse una conclusión importante. El lector recordará de mecánica que al desplazar un objeto de un punto a otro en un campo gravitatorio, en ausencia de rozamiento el trabajo realizado depende sólo de las posiciones de ambos puntos y no de la trayectoria recorrida por el cuerpo. Se dedujo de ello que existe una función de las coordenadas espaciales del cuerpo cuyo valor final menos su valor inicial es igual al trabajo realizado. Esta función se denominó función energía potencial. De forma similar, el trabajo realizado al desplazar una carga eléctrica de un punto a otro en un campo eléctrico es también independiente de la trayectoria y, por tanto, es posible expresarlo como el valor de una función (la función potencial eléctrico) en su estado final menos su valor en el estado inicial. Del primer principio de la termodinámica se deduce, por consiguiente, que existe una función de las coordenadas de un sistema termodinámico cuyo valor en el estado final menos su valor en el estado inicial es igual al trabajo adiabático que se realiza al pasar de un estado a otro. Esta función se denomina función energía interna.

Representando por U la función energía interna, se tiene

$$W_{i \rightarrow f}(\text{adiabático}) = U_f - U_i,$$

donde los signos son tales que, si se realiza trabajo positivo sobre el sistema, aumenta su energía.

4.3. FUNCION ENERGIA INTERNA

La diferencia $U_f - U_i$ se interpreta físicamente como la variación de energía del sistema. Por consiguiente, la igualdad de la variación de energía y del trabajo adiabático expresa el principio de conservación de la energía. Sin embargo, debe destacarse que la ecuación expresa algo más que el principio de conservación de la energía. Establece que existe una función energía tal que la diferencia entre dos valores de la misma es igual a la variación de energía del sistema.

La energía interna es una función de tantas coordenadas termodinámicas como son necesarias para especificar el estado de un sistema. Los estados de equilibrio de un sistema hidrostático, por ejemplo, que puede describirse mediante tres coordenadas termodinámicas P , V y θ , quedan determinados completamente por sólo dos de ellas, puesto que la tercera queda fijada por la ecuación de estado. Por tanto, la energía interna puede imaginarse como función de sólo dos (cualesquiera) de las coordenadas termodinámicas. Esto es cierto para cada uno de los sistemas simples descritos en el Capítulo 2. No siempre es posible escribir esta función en forma matemática sencilla. Muy a menudo se desconoce la forma exacta de la función. Sin embargo, debe comprenderse que no es necesario conocer realmente cómo es la función energía interna, mientras podamos estar seguros de su existencia.

Si las coordenadas que caracterizan los dos estados difieren entre sí sólo en cantidades infinitesimales, la variación de energía interna es dU , siendo dU una diferencial exacta, ya que es la diferencial de una función que tiene existencia real. En el caso de un sistema hidrostático, si U se considera función de θ y V , entonces

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta dV,$$

o bien, considerando U función de θ y P ,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_P d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_\theta dP.$$

El lector notará que las dos derivadas parciales $(\partial U / \partial \theta)_V$ y $(\partial U / \partial \theta)_P$ no son iguales. La primera es función de θ y V y la segunda lo es de θ y P . Son matemáticamente distintas y tienen también un significado físico diferente.

4.4. FORMULACION MATEMATICA DEL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

Por el momento hemos considerado procesos según los cuales un sistema experimenta un cambio de estado mediante la realización de trabajo adiabático únicamente. Tales experimentos pueden llevarse a cabo con el objeto de medir la variación de la función energía de un sistema, pero no son los procesos que habitualmente se llevan a cabo en el laboratorio. En la Figura 4.5 se han esquematizado dos ejemplos de procesos implicando cambios de estado que tienen lugar no-adiabáticamente. En (a) un gas está en contacto con la llama de un mechero bunsen cuya temperatura es mayor que la del gas, y al mismo tiempo se le permite expandirse. En (b) se aumenta la imanación de un sólido paramagnético mientras está en contacto con helio líquido, cuya temperatura es inferior a la del sólido. De hecho, una parte del helio se evapora durante la imanación.

Imaginemos dos experiencias distintas realizadas con el mismo sistema. En una medimos el trabajo adiabático necesario para cambiar el estado del sistema de i a f . Este trabajo es $U_f - U_i$. En la otra provocamos en el sistema el mismo cambio de estado, pero no adiabáticamente, y medimos el trabajo realizado. La conclusión de tales experiencias es que el trabajo no adiabático no es igual a $U_f - U_i$. Para que este resultado sea compatible con el principio de conservación de la energía, nos vemos obligados a deducir que ha existido transferencia de energía por medios distintos de la realización de trabajo. Esta energía, cuya transferencia entre el sistema y su entorno es necesaria para el cumplimiento del principio de conservación de la energía

y que ha tenido lugar en virtud únicamente de la diferencia de temperatura entre el sistema y su entorno, es lo que anteriormente hemos llamado calor. Por consiguiente damos como definición termodinámica de calor la siguiente: Cuando un sistema cuyo entorno se encuentra a distinta temperatura y sobre el cual puede realizarse trabajo experimenta un proceso, se denomina calor a la energía transferida por medios no mecánicos, y es igual a la diferencia entre la

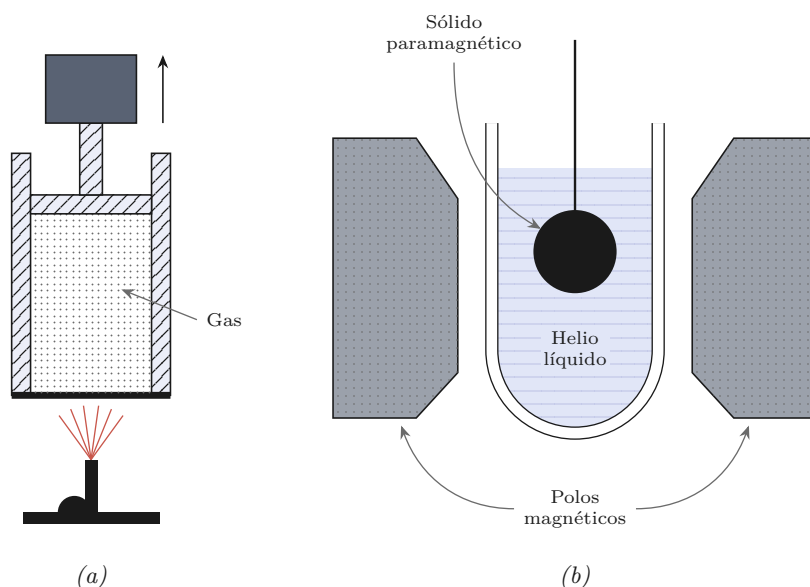


Figura 4.5. Procesos no adiabáticos.

variación de energía interna y el trabajo realizado. Designando esta diferencia por Q , que tiene

$$Q = U_f - U_i - (W),$$

o sea,

$$U_f - U_i = Q + W$$

en donde se ha adoptado como convenio que Q es positivo cuando penetra en el sistema y negativo cuando sale del mismo. La ecuación anterior constituye la formulación matemática del primer principio de la termodinámica.

Debe destacarse que la formulación matemática del primer principio contiene tres ideas afines: (1) la existencia de una función energía interna; (2) el principio de conservación de la energía; (3) la definición de calor como energía en tránsito en virtud de una diferencia de temperatura.

Pasaron muchos años hasta que se comprendió que el calor es energía. La primera evidencia realmente concluyente de que el calor no podía ser una sustancia la dio Benjamín Thompson, americano de Woburn, Massachusetts, quien más tarde llegó a ser el Conde Rumford de Baviera. En 1798, Rumford observó la elevación de temperatura de las virutas de bronce producidas en la perforación de cañones y dedujo que la causa del flujo de calor era el trabajo de perforación. Un año más tarde, Sir Humphry Davy intentó demostrar que dos trozos de hielo podrían fundirse por frotamiento mutuo. Su intención era demostrar que el calor es una forma de la energía, pero su experimento fue poco decisivo.

La idea de que el calor es una forma de energía fue relanzada en 1839 por un ingeniero francés, Séguin, y en 1842 por Mayer, médico alemán, pero ninguno de los dos realizó experiencias decisivas. Quedó para Joule, investigador independiente con laboratorio privado, durante el período de 1840 a 1849, el convencer al mundo mediante la realización de una serie de admirables experiencias acerca de la relación entre calor y trabajo y establecer de una vez para siempre la equivalencia de estas dos magnitudes. Von Helmholtz

reconoció la excepcional importancia del trabajo de Joule y escribió, en 1847, una brillante comunicación aplicando las ideas de Joule a la fisicoquímica y la fisiología.

4.5. CONCEPTO DE CALOR

El calor es energía interna en tránsito. Fluye de una parte de un sistema a otra, o de un sistema a otro, en virtud únicamente de una diferencia de temperatura. Durante la transferencia no conocemos el proceso en conjunto, especialmente el estado final. Durante el proceso no se conoce el calor. La magnitud conocida durante el proceso es la velocidad de flujo de calor $\dot{Q}$, que es una función del tiempo. Por tanto, el calor es

$$Q = \int_{\tau+1}^{\tau_2} \dot{Q} d\tau$$

y sólo puede determinarse cuando ha transcurrido el tiempo $\tau_2 - \tau_1$. Únicamente después de cesado el flujo podemos referirnos al calor-energía interna transferida desde un sistema a una cierta temperatura a un sistema a temperatura menor.

Sería tan incorrecto referirse al «calor en un cuerpo» como lo sería hablar del «trabajo en un cuerpo». La realización de trabajo y el flujo de calor son métodos mediante los cuales se modifica la energía interna de un sistema. Es imposible separar o dividir la energía interna en una parte mecánica y otra térmica.

Hemos visto que, en general, el trabajo realizado sobre o por un sistema no es función de las coordenadas del sistema, sino que depende de la trayectoria por la cual dicho sistema pasa del estado inicial al estado final. Exactamente lo mismo se aplica al calor cedido o tomado de un sistema. Q no es función de las coordenadas termodinámicas, sino que depende de la trayectoria. Por consiguiente, una cantidad infinitesimal de calor es una diferencial inexacta y se representa mediante el símbolo δQ .

Imaginemos un sistema A en contacto térmico con un sistema B , estando ambos rodeados por paredes adiabáticas. Para el sistema A sólo,

$$U_f - U_i = Q + W;$$

y para el sistema B sólo,

$$U'_f - U'_i = Q' + W'.$$

Sumando obtenemos

$$(U_f + U'_f) - (U_i + U'_i) = Q + Q' + W + W'.$$

Puesto que $(U_f + U'_f) - (U_i + U'_i)$ es la variación de energía del sistema compuesto y $W + W'$ es el trabajo realizado por el sistema compuesto, se deduce que $Q + Q'$ es el calor transferido por el sistema compuesto. Como el sistema compuesto está rodeado por paredes adiabáticas,

$$Q + Q' = 0$$

y

$$Q = -Q'.$$

En otras palabras, en condiciones adiabáticas, el calor perdido (o ganado) por el sistema A es igual al calor ganado (o perdido) por el sistema B .

4.6. FORMA DIFERENCIAL DEL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

Se denomina proceso infinitesimal un proceso que sólo implica variaciones infinitesimales de las coordenadas termodinámicas. Para tal proceso el primer principio se expresa

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

Si el proceso infinitesimal es cuasi-estático, dU y δW pueden expresarse únicamente en función de coordenadas termodinámicas. Un proceso infinitesimal cuasi-estático es aquel en el que el sistema pasa de un estado inicial de equilibrio a otro estado de equilibrio próximo.

Para un proceso infinitesimal cuasi-estático de un sistema hidrostático, el primer principio toma la forma

$$dU = \delta Q - PdV, \quad (4-5)$$

siendo U función de dos cualesquiera de las tres coordenadas y P , naturalmente, función de θ y V . Para cada uno de los otros sistemas simples puede escribirse una ecuación similar, como muestra la Tabla 4.1.

! Oharra · Kuasiestatiko ez da nahikoa: disipaziorik gabea, hau da, itzulgarria

Pentsatzeko. Har ezazu 4.4. irudiko *af* prozesua: motela, adiabatikoa, θ konstantean. Zer bero ematen du haren kasurako $\delta Q = dU + PdV + P'dV'$ ekuazioak? Bat al dator «adiabático» hitzarekin? Zein baldintza falta da «para un proceso infinitesimal cuasi-estático» esaldian? Azalpena irakasleak irekiko du. Pentsatu lehenago.

Para estudiar sistemas más complicados basta con sustituir δW en el primer principio por dos o más expresiones. Por ejemplo, en el caso de un sistema compuesto formado por dos partes hidrostáticas separadas por una pared diatérmica, podemos expresar δQ como sigue:

$$\delta Q = dU + PdV + P'dV', \quad (4-6)$$

mientras que para un gas paramagnético

$$\delta Q = dU + PdV - \mu_0 \mathcal{H} dM. \quad (4-7)$$

Los miembros de la derecha de las Ecuaciones (4-5), (4-6) y (4-7) se denominan formas diferenciales pfaffianas, y el tema de su integrabilidad es un problema importante y de interés que se estudiará posteriormente. Sin embargo, llegados a este punto vale la pena exponer una diferencia fundamental entre las Ecuaciones (4-5) y (4-6), con el objeto de justificar el énfasis, aparentemente indebido, en los sistemas de más de dos coordenadas independientes. Dado que el miembro de la izquierda en las Ecuaciones (4-5) y (4-6) representa una cantidad infinitesimal de calor δQ , y puesto que el calor

Tabla 4.1. Primer principio de la termodinámica aplicado a sistemas simples

Sistema	Primer principio	U es función de dos cualesquiera de las coordenadas
Sistema hidrostático	$dU = \delta Q - PdV$	P, V, θ
Alambre	$dU = \delta Q + \mathcal{F} dL$	$\mathcal{F}, L, \theta$
Lámina superficial	$dU = \delta Q + \mathcal{S} dA$	$\mathcal{S}, A, \theta$
Pila eléctrica	$dU = \delta Q + \mathcal{E} dZ$	$\mathcal{E}, Z, \theta$
Sólido dieléctrico	$dU = \delta Q + E d\Pi$	E, Π, θ
Sólido paramagnético	$dU = \delta Q + \mu_0 \mathcal{H} dM$	$\mathcal{H}, M, \theta$

transferido depende de la trayectoria, dQ es una diferencial inexacta y las formas diferenciales pfaffianas son diferenciales inexactas: Sin embargo, una diferencial inexacta puede hacerse a menudo exacta multiplicándola por una función, denominada factor integrante. La forma diferencial pfaffiana que representa la dQ de un sistema sencillo con dos coordenadas independientes tiene la propiedad matemática de que siempre es posible encontrar un factor integrante. Esto no es consecuencia de una ley de la naturaleza; es un resultado puramente matemático debido a la existencia de sólo dos coordenadas independientes.

Sin embargo, cuando existen tres o más coordenadas independientes la situación es enteramente distinta. En general, una forma diferencial pfaffiana con tres diferenciales no admite un factor integrante. Pero, debido a la existencia de una nueva ley de la naturaleza (el segundo principio de la termodinámica), la forma diferencial pfaffiana que representa dQ tiene factor integrante. Es una circunstancia muy notable el hecho de que el factor integrante para dQ en sistemas con un número cualquiera de variables independientes es una función arbitraria sólo de la temperatura empírica, y que es la misma función para todos los sistemas. Esto nos permite definir una temperatura termodinámica absoluta (o Kelvin), como se indica en el Capítulo 7.

4.7. CAPACIDAD CALORIFICA Y SU MEDIDA

Cuando un sistema absorbe calor puede o no tener lugar una variación de temperatura, dependiendo de la naturaleza del proceso. Si un sistema experimenta un cambio de temperatura de θ_i a θ_f durante la transferencia de Q unidades de calor, se define como capacidad calorífica media del sistema la razón

$$\frac{Q}{\theta_f - \theta_i}.$$

Si tanto Q como $(\theta_f - \theta_i)$ se hacen pequeños, esta razón tiende hacia el valor instantáneo de la capacidad calorífica C :

$$C = \lim_{\theta_f \rightarrow \theta_i} \frac{Q}{\theta_f - \theta_i},$$

$$C = \frac{dQ}{d\theta}.$$

Al estudiar magnitudes extensivas (véase Sección 2.13), tales como el volumen o la energía interna, conviene a menudo dividir por la masa de la muestra y especificar el volumen por unidad de masa o la energía interna por unidad de masa. Estas magnitudes se denominan magnitudes específicas, significando este adjetivo «por unidad de masa». La capacidad calorífica es una magnitud extensiva, y la «capacidad calorífica específica», abreviadamente «calor específico», se mide en $\text{J/kg} \cdot \text{K}$. Cuando se comparan capacidades caloríficas específicas de diferentes sustancias, no aparecen regularidades importantes. Sin embargo, cuando se utiliza una unidad de sustancia (masa diferente para cada sustancia diferente) denominada un mol, se encuentran admirables regularidades (que se interpretarán en el Capítulo 9).

Un mol se define como la cantidad de sustancia que contiene tantas entidades elementales (moléculas, átomos, iones, etc.) como átomos hay en 0.012 kg de carbono-12. Este número de átomos de carbono-12 se denomina número de Avogadro N_A y es igual a 6.023×10^{23} partículas/mol. Si la masa de un átomo es m , la masa de un mol de átomos es mN_A . Esta cantidad, la masa molar, es lo que anteriormente se llamaba «peso molecular». Representando la masa molar por la mayúscula M , tenemos

$$M = mN_A,$$

y el número de moles n viene dado por

$$n = \frac{\text{masa total}}{M}.$$

Si C es la capacidad calorífica de n moles, la capacidad calorífica molar c es

$$c = \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \frac{dQ}{d\theta}$$

y se mide en $\text{J/mol} \cdot \text{K}$ o $\text{kJ/kmol} \cdot \text{K}$. La capacidad calorífica puede ser negativa, cero, positiva o infinita, dependiendo del proceso que experimenta el sistema durante la transferencia de calor. Sólo tiene un valor definido para un proceso definido. En el caso de un sistema hidrostático, la razón $dQ/d\theta$ tiene un valor único cuando se mantiene constante la presión. En estas condiciones, C se denomina capacidad calorífica a presión constante y se representa por C_P , siendo

$$C_P = \left(\frac{dQ}{d\theta} \right)_P.$$

En general, C_P es función de P y θ . De forma similar, la capacidad calorífica a volumen constante es

$$C_V = \left(\frac{dQ}{d\theta} \right)_V,$$

que depende de V y θ . En general, C_P y C_V son distintas. Ambas serán ampliamente estudiadas a lo largo del libro. Cada sistema simple tiene sus propias capacidades caloríficas, como muestra la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Capacidades caloríficas de sistemas simples

Sistema	Capacidades caloríficas	Símbolo
Hidrostático	A presión constante	C_P
	A volumen constante	C_V
Lineal	A tensión constante	C_g
	A longitud constante	C_L
Superficial	A tensión superficial constante	C_1
	A área constante	C_A
Eléctrico	A fem constante	C_ε
	A carga constante	C_Z
Dieléctrico	A campo eléctrico constante	G_E
	A polarización constante	G_n
Magnético	A campo magnético constante	C_2
	A imanación constante	C_M

Cada capacidad es función de dos variables. Sin embargo, dentro de un pequeño intervalo de variación de estas coordenadas la capacidad calorífica puede considerarse prácticamente constante. Muy a menudo, una capacidad calorífica puede igualarse a otra sin mucho error. Así, la C_γ de un sólido paramagnético es, a veces, muy aproximadamente igual a C_P .

La medida de la capacidad calorífica de los sólidos constituye uno de los trabajos experimentales más importantes de la física moderna, porque los valores numéricos de la capacidad calorífica proporcionan uno de los medios más directos de comprobar los cálculos de los físicos teóricos y de decidir sobre la validez de las hipótesis que constituyen algunas de las teorías modernas. Casi invariablemente se utiliza un método eléctrico de medida. Si alrededor de una muestra cilíndrica de sustancia se enrolla una resistencia y se toma como sistema el conjunto de resistencia y muestra, la energía eléctrica disipada en la resistencia se interpreta como trabajo. Sin embargo, cuando no se incluye la resistencia como parte del sistema la energía disipada en la resistencia y que fluye hacia la muestra en virtud de la diferencia de temperatura (aunque sea pequeña) entre ellos se designa como calor. A menudo la resistencia se denomina bobina de calentamiento. Si la intensidad en la resistencia es I y la diferencia de potencial entre sus extremos es $\mathcal{E}$, el calor dQ que cede la bobina de calentamiento durante un tiempo $d\tau$ es

$$dQ = \mathcal{E} I d\tau.$$

Si $\mathcal{E}$ se mide en voltios, I en amperios y τ en segundos, el calor se expresará en julios. La forma, tamaño y construcción del calorímetro, bobinas de calentamiento, termómetros, etc., dependen de la naturaleza del material a estudiar y del intervalo de temperatura deseado. Es imposible describir un calorímetro que satisfaga todas las exigencias. En general, la medida de cualquier capacidad calorífica es un problema de investigación que exige todo el ingenio de un físico o físicoquímico entrenado, los medios de un buen taller-laboratorio y la destreza de un experto soplador de vidrio.

En calorimetría moderna, particularmente en el caso de sólidos a bajas temperaturas, la muestra se suspende mediante finos hilos de nailon o de algún otro material mal conductor en un recinto en el que se ha hecho un vacío elevado. Se arrolla sobre la muestra una bobina de calentamiento y se coloca, dentro de un pequeño orificio practicado para tal fin, un termopar o un termómetro de resistencia (de platino, carbono o germanio, según el intervalo de temperatura). Los cables de conexión utilizados para el calentador, para el termómetro y para la diferencia de potencial entre los extremos de éste son muy finos con el fin de evitar que haya mucha transferencia de calor entre la muestra y su entorno. Se mide en función del tiempo la temperatura de la muestra; cuando se representa como indica la Figura 4.6, se obtiene la recta AB , denominada «período previo». En el instante correspondiente al punto B , se cierra un interruptor y se establece una corriente en el calentador al mismo tiempo que se pone en marcha un cronómetro eléctrico. Al cabo de un corto intervalo de tiempo $\Delta\tau$, se abre el interruptor y se pasa el cronómetro. De nuevo se mide la temperatura en función del tiempo y su representación da lugar a la recta DE , denominada «período posterior», en la Figura 4.6.

Por lo general, no se realiza ninguna lectura de temperatura ni de tiempo mientras funciona el cronómetro, esto es, desde B a D . Se traza una vertical que pase por el centro C de la recta BD y se prolongan las rectas de «período

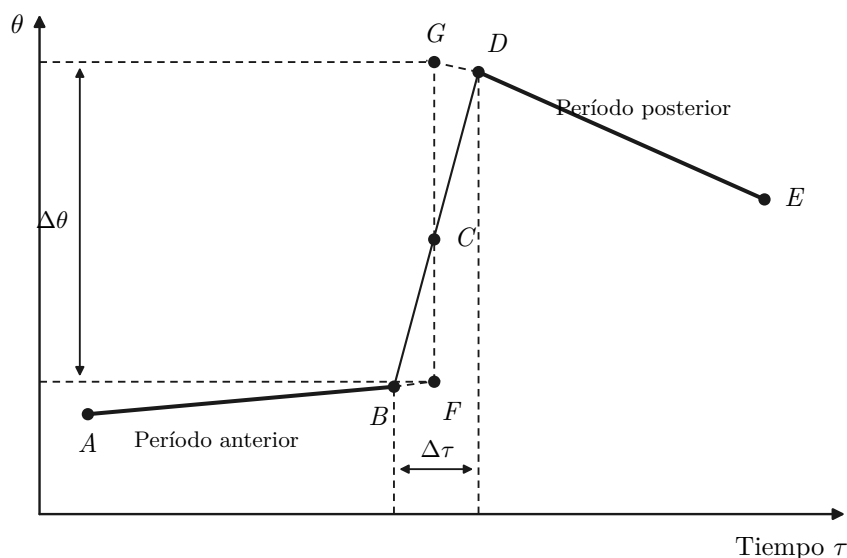


Figura 4.6. Gráfica de la temperatura en función del tiempo para la medición de la capacidad calorífica.

previo» y «período posterior» hasta cortar a dicha vertical en F y G . La capacidad calorífica molar c a la temperatura correspondiente al punto C viene dada entonces por

$$c = \frac{\varepsilon I \Delta\tau}{n \Delta\theta}.$$

A veces $\Delta\theta$ tiene un valor tan pequeño como 0.01 grado. En rigor, el gráfico de la Figura 4.6 no es una representación de θ en función de τ , sino de la resistencia R' en función de τ , y mediante un potenciómetro registrador resulta posible el trazado automático de toda la curva R'_τ . Si a partir de los gráficos del registrador se leen muchos valores de R' y de $\Delta R'$, con la ayuda de una calculadora se obtienen los correspondientes valores de θ , $\Delta\theta$ y c .

4.8. CAPACIDAD CALORIFICA DEL AGUA; LA CALORIA

Cuando, a mediados del siglo XVIII, se expuso por primera vez el tema de la calorimetría, las medidas se limitaban al intervalo de temperatura comprendido entre los puntos de solidificación y ebullición del agua. La unidad de calor que se encontró más adecuada se denominó caloría y se definió como la cantidad de calor necesaria para elevar un grado Celsius la temperatura de un gramo de agua. Para medir la cantidad de calor transferida entre un sistema y cierta cantidad de agua, solamente era necesario hacer dos mediciones: la de la masa de agua y la de la variación de su temperatura. Posteriormente, al realizar medidas más precisas y correcciones más esmeradas, se descubrió que el calor necesario para pasar un gramo de agua de 0 a 1 °C era diferente, por ejemplo, del calor necesario para aumentar su temperatura de 30 a 31 °C. Entonces se definió la caloría como el calor necesario para aumentar la temperatura de 14.5 a 15.5 °C (caloría a 15 grados).

La cantidad de trabajo que debía disiparse en el agua -ya fuera manteniendo una corriente eléctrica en una resistencia sumergida en ella o agitándola de forma irregular- por unidad de masa de la misma para pasar de 14.5 a 15.5 °C se denominó equivalente mecánico del calor, que resultó ser 4.1860 J/cal. En la década de 1920 se admitió que la medida de este equivalente mecánico del calor era realmente una medida del calor específico del agua, utilizando como unidad de calor el julio. Dado que el calor es una forma de energía y el julio es una unidad universal de energía, la caloría pareció superflua. En consecuencia, en una extensa e importante colección de tablas de constantes físicas publicada por entonces, que se denominaron «International Critical Tables», todas las magnitudes térmicas, tales como capacidades caloríficas específicas y molares, se expresaron en julios. Esta decisión resultó ser algo prematura. Los físicos y químicos preferían utilizar la caloría, e incluso cuando se utilizó el método calorimétrico eléctrico y las

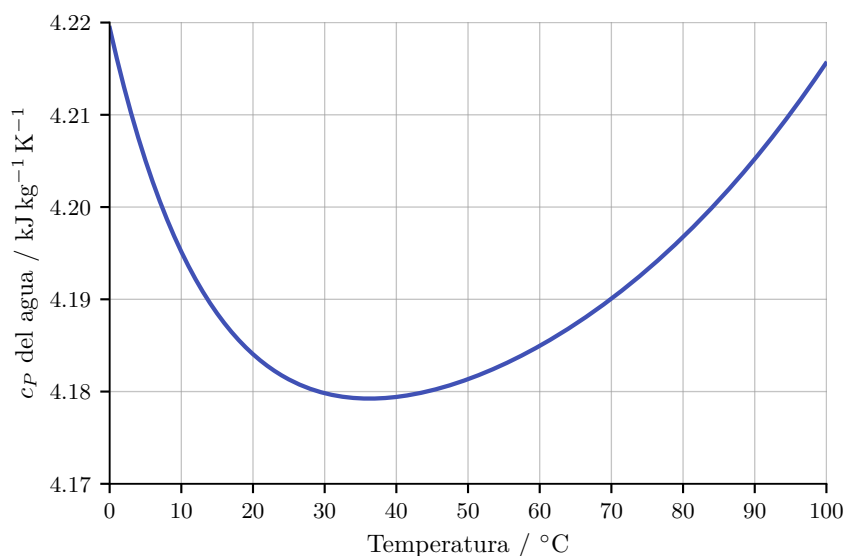


Figura 4.7. Calor específico del agua.

magnitudes térmicas se midieron realmente en julios, los resultados se pasaron después a calorías.

Actualmente la caloría está siendo abandonada entre los físicos y químicos, y todas las magnitudes térmicas se expresan en julios, al menos a temperaturas muy bajas o muy altas, a las cuales no se utiliza agua, sino métodos eléctricos exclusivamente. No hay equivalente mecánico del calor, pero en su lugar está el calor específico del agua, expresado en $\text{kJ/kg} \cdot \text{K}$, cuya variación con la temperatura en el intervalo de 0 a 100 °C está representado en la Figura 4.7.

4.9. ECUACIONES PARA UN SISTEMA HIDROSTATICO

La formulación matemática del primer principio para un sistema hidrostático es

$$\mathrm{d}Q = dU + PdV,$$

siendo U función de dos cualesquiera de las coordenadas P, V y θ . Eligiendo θ y V se tiene

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta dV.$$

Por tanto, la expresión del primer principio se convierte en

$$\mathrm{d}Q = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V d\theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta + P\right] dV.$$

Dividiendo por $d\theta$ obtenemos

$$\frac{\mathrm{d}Q}{d\theta} = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta + P\right] \frac{dV}{d\theta}$$

Esta ecuación se cumple para todo proceso que implique cambios cualesquiera, $d\theta$ y dV , de temperatura y volumen.

- (a) Si V es constante, $dV = 0$, y

$$\left(\frac{\mathrm{d}Q}{d\theta}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V.$$

Pero el término de la izquierda es, por definición, la capacidad calorífica C_V a volumen constante; por tanto,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V.$$

Si U se calcula por medios matemáticos haciendo hipótesis especiales acerca de los átomos de una sustancia particular, uno de los primeros métodos de comprobación de estas hipótesis consiste en derivar U respecto a θ , a V constante y comparar el resultado con el valor de C_V medido experimentalmente.

- (b) Si P es constante, la Ecuación (4-12) se convierte en

$$\left(\frac{\mathrm{d}Q}{d\theta}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P.$$

Pero, por definición, $(\mathrm{d}Q/d\theta)_P = C_P$ y también $(\partial V/\partial \theta)_P = V/\beta$. Por tanto,

$$C_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta + P\right] V\beta,$$

o sea,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = \frac{C_P - C_V}{V\beta} - P.$$

Aunque esta ecuación no es importante en esta forma, es un buen ejemplo de ecuación que relaciona una magnitud $(\partial U/\partial V)_\theta$, que generalmente no se mide, con magnitudes medibles como C_P, C_V y β .

4.10. FLUJO CUASI-ESTÁTICO DE CALOR; FUENTE DE CALOR

En el Capítulo 3 se vio que un proceso producido por una fuerza finita, no equilibrada, va acompañado de fenómenos tales como turbulencia y aceleración, que no pueden estudiarse utilizando coordenadas termodinámicas referentes al sistema en conjunto. Se da una situación similar cuando existe una diferencia finita entre la temperatura de un sistema y la de su entorno. Se produce en el sistema una distribución no uniforme de temperatura, y el cálculo de esta distribución y su variación con el tiempo es la mayoría de las veces un complicado problema matemático. Sin embargo, durante un proceso cuasi-estático la diferencia entre la temperatura del sistema y la de su entorno es infinitesimal. En consecuencia, la temperatura del sistema es uniforme en todo él en cualquier instante, y sus variaciones son infinitamente lentas. El flujo de calor también es infinitamente lento y puede calcularse de forma sencilla en función de coordenadas termodinámicas referidas al sistema en conjunto.

Supongamos que un sistema se encuentra en buen contacto térmico con un cuerpo de masa muy grande y que tiene lugar un proceso cuasi-estático. Si la masa es suficientemente grande, un flujo finito de calor durante este proceso no producirá cambio apreciable en la temperatura del cuerpo. Por ejemplo, un cubito de hielo de tamaño ordinario arrojado al océano no provocará un descenso de la temperatura de éste. Ningún flujo ordinario de calor hacia la atmósfera producirá una elevación de la temperatura del aire atmosférico. El océano y la atmósfera constituyen ejemplos aproximados de un cuerpo ideal denominado fuente de calor. Una fuente de calor es un cuerpo de masa tan grande que puede absorber o ceder una cantidad ilimitada de calor sin experimentar cambio apreciable de su temperatura ni de cualquier otra coordenada termodinámica. No ha de entenderse que no hay variación en las coordenadas termodinámicas de una fuente de calor cuando absorbe o cede una cantidad finita de calor. Existe una variación, pero es extraordinariamente pequeña, demasiado pequeña para ser medida. En otras palabras: en cualquier pequeña unidad de masa, todo cambio de una propiedad física es infinitesimal, pero en una fuente de calor existe un número infinito de tales unidades de masa.

Todo proceso cuasi-estático de un sistema en contacto con una fuente de calor sólo puede ser isotérmico. Para describir un flujo cuasi-estático de calor, que suponga una variación de temperatura, se podría concebir un sistema puesto en contacto sucesivamente con una serie de fuentes. Así, si imaginamos una serie de fuentes, cuyas temperaturas cubran el intervalo de θ_i a θ_f , puestas sucesivamente en contacto con un sistema a presión constante de capacidad calorífica C_P de tal modo que la diferencia de temperatura entre el sistema y la fuente con la que está en contacto sea infinitesimal, el flujo de calor será cuasi-estático y puede calcularse como sigue: por definición,

$$C_P = \left(\frac{dQ}{d\theta} \right)_P,$$

y, por tanto,

$$Q_P = \int_{\theta_i}^{\theta_f} C_P d\theta$$

Por ejemplo, el calor absorbido por el agua de una serie de fuentes cuyas temperaturas varían de θ_i a θ_f , en un proceso isobárico cuasi-estático es

$$Q_P = \int_{\theta_i}^{\theta_f} C_P d\theta$$

Si se supone que la capacidad calorífica C_P permanece prácticamente constante,

$$Q_P = C_P (\theta_f - \theta_i).$$

Para un proceso isocórico cuasi-estático

$$Q_V = \int_{\theta_i}^{\theta_f} C_V d\theta.$$

Consideraciones similares son válidas para otros sistemas y otros procesos cuasi-estáticos.

PROBLEMAS

- 4.1.** Se comprime rápidamente un gas contenido en un cilindro rodeado de una gruesa capa de fieltro, elevándose la temperatura varios cientos de grados. ¿Ha habido transferencia de calor? ¿Se ha incrementado el «calor del gas»?
- 4.2.** Se lleva a cabo una experiencia de combustión quemando una mezcla de combustible y oxígeno en una «bomba» de volumen constante rodeada de un baño de agua. Durante la experiencia se observa una elevación de la temperatura del agua. Considerando como sistema la mezcla de combustible y oxígeno:
- (a) ¿Ha habido transferencia de calor?
 - (b) ¿Se ha realizado trabajo?
 - (c) ¿Cuál es el signo de ΔU ?
- 4.3.** Un líquido se agita irregularmente en un recipiente bien aislado y por ello experimenta una elevación de temperatura. Considerando el líquido como sistema:
- (a) ¿Ha habido transferencia de calor?
 - (b) ¿Se ha realizado trabajo?
 - (c) ¿Cuál es el signo de ΔU ?
- 4.4.** La cantidad de agua de un lago puede aumentar por medio de manantiales subterráneos, por aporte de un río y por lluvia. Puede disminuir por causa de varios escapes y por evaporación.
- (a) ¿Es correcto preguntar: cuánta lluvia hay en el lago?
 - (b) ¿Sería preferible o razonable preguntar: qué cantidad de agua del lago se debe a la lluvia?
 - (c) ¿Qué concepto equivale a «lluvia en el lago»?
- 4.5.** Un recipiente de paredes rígidas y cubiertas con asbesto está dividido en dos partes por un tabique. Una parte contiene gas y en la otra se ha hecho el vacío. Si el tabique se rompe súbitamente, demostrar que las energías internas inicial y final del gas son iguales.
- 4.6.** Un gas está contenido en un sistema cilindro-pistón. En el gas hay una unión de dos metales distintos (una termounión) cuyos hilos conductores atraviesan las paredes del cilindro y llegan a un conmutador y a un generador eléctrico accionado por medio de un peso descendente. Durante el descenso, la corriente generada puede circular por la termounión en uno u otro sentido. Debido al efecto Peltier, la termounión experimenta una elevación de temperatura cuando la corriente pasa en un sentido y un descenso cuando lo hace en sentido opuesto. El sistema completo está protegido adiabáticamente de modo que todas las interacciones de trabajo son adiabáticas. Supóngase que θ y U se refieren al sistema en conjunto, formado por el gas y la termounión.
- (a) Dibujar un esquema del aparato.
 - (b) ¿Cuál es el resultado de permitir que el pistón se desplace hacia afuera cuando no pasa corriente por la termounión? ¿Cuál es el signo de ΔU ?
 - (c) Manteniendo fijo el pistón, ¿cómo podría producirse una elevación de temperatura? ¿Cuál es el signo de ΔU ?
 - (d) Si el pistón se mantiene fijo, ¿es posible provocar un descenso de temperatura? Si es así, ¿cuál es el signo de ΔU ?
 - (e) ¿Cómo podría lograrse un proceso adiabático, isotérmico?

- 4.7.** Cuando se mantiene una corriente eléctrica en una célula electrolítica de agua acidulada y se descompone electrolíticamente 1 mol de agua en hidrógeno y oxígeno, pasan a través del generador de fem $\mathcal{E}$ 2 faradios (1 faradio = 96500 C). La variación de energía del sistema es +286500 J y se absorben 50000 J. ¿Cuánto vale $\mathcal{E}$?
- 4.8.** Un tubo cilíndrico de paredes rígidas y recubiertas de asbesto se halla dividido en dos partes mediante una pared rígida aislante, en la que se ha practicado un pequeño orificio. Se mantiene contra la pared perforada un pistón de material aislante y sin rozamiento, evitando así que el gas del otro lado pase a través del orificio. El gas se mantiene a la presión P_i mediante otro pistón, también aislante y sin rozamiento. Imaginemos que ambos pistones se desplazan simultáneamente, de tal modo que cuando pase el gas a través del orificio, la presión conserve su valor constante P_i a un lado de la separación y un valor constante inferior P_f en el otro, hasta que todo el gas sea obligado a pasar a través del orificio. Demostrar que

$$U_i + P_i V_i = U_f + P_f V_f$$

- 4.9.** Una cámara vacía de paredes no conductoras está unida, a través de una válvula, a la atmósfera, donde la presión es P_0 . Se abre la válvula y penetra aire en la cámara hasta que la presión en la misma es P_0 . Demostrar que $u_0 + P_0 v_0 = u_f$, siendo u_0 y v_0 la energía y volumen molares del aire a la temperatura y presión de la atmósfera y u_f la energía molar del aire en la cámara. (Indicación: Conectar la cámara a un cilindro provisto de un pistón estanco sin rozamiento y supongamos que el cilindro contiene exactamente la misma cantidad de aire que entrará en la cámara cuando se abra la válvula. Tan pronto como la primera cantidad de aire penetre en la cámara, la presión en el cilindro se reducirá a una pequeña cantidad por debajo de la presión atmosférica y el aire exterior obligará al pistón a penetrar.)
- 4.10.** Un recipiente de volumen V_B contiene n moles de gas a alta presión. Conectado al recipiente hay un tubo capilar por el cual puede fluir el gas lentamente hacia la atmósfera donde la presión es P_0 . Rodeando el recipiente y el capilar hay un baño de agua, en el cual se ha sumergido una resistencia eléctrica. Se deja escapar el gas lentamente hacia la atmósfera a través del capilar mientras se disipa energía eléctrica en la resistencia a una velocidad tal que la temperatura del gas, del recipiente, del capilar y del agua se mantiene igual a la del aire exterior. Demostrar que, después de haber salido tanto gas como haya sido posible durante el tiempo τ , la variación de energía interna es

$$\Delta U = \mathcal{E} i \tau + P_0 (n v_0 - V_B),$$

siendo v_0 el volumen molar del gas a la presión atmosférica, $\mathcal{E}$ es la diferencia de potencial entre los extremos de la resistencia e i la intensidad de la corriente en ella.

- 4.11.** Una cámara metálica aislada de paredes gruesas contiene n_i moles de helio a alta presión P_i . Se comunica, a través de una válvula, con un gran gasómetro casi vacío en el cual la presión se mantiene en un valor constante P' , muy próximo al de la presión atmosférica. Se abre ligeramente la válvula y el helio fluye lenta y adiabáticamente dentro del gasómetro hasta que las presiones a ambos lados de la válvula se igualan. Demostrar que

$$\frac{n_f}{n_i} = \frac{h' - u_i}{h' - u_f},$$

siendo n_f = número de moles de helio que quedan en la cámara, u_i = energía molar inicial del helio en la cámara, u_f = energía molar final del helio en la cámara, y $h' = u' + P'v'$ (en la que u' = energía molar del helio en el gasómetro; v' = volumen molar del helio en el gasómetro).

- 4.12.** La capacidad calorífica molar a presión constante de un gas varía con la temperatura según la ecuación

$$c_P = a + b\theta - \frac{c}{\theta^2},$$

siendo a, b y c constantes. ¿Qué cantidad de calor se transfiere durante un proceso isobárico en el cual n moles de gas experimentan una elevación de temperatura de θ_i a θ_f ?

4.13. La capacidad calorífica molar de un metal a baja temperatura varía con ésta según la ecuación

$$c = \frac{a}{\Theta^3} \theta^3 + b\theta,$$

en la que a, Θ y b son constantes. ¿Qué cantidad de calor por mol se transfiere durante un proceso en el cual la temperatura varía de 0.01Θ a 0.02Θ ?

4.14. Considerando que la energía interna de un sistema hidrostático es función de θ y P , deducir las ecuaciones:

- (a) $dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_P \right] d\theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_\theta + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_\theta \right] dP.$
- (b) $\left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_P = C_P - PV\beta.$
- (c) $\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_\theta = PV\kappa - (C_P - C_V) \frac{\kappa}{\beta}.$

4.15. Admitiendo que U sea función de P y V , deducir las siguientes ecuaciones:

- (a)
$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P + P \right] dV.$$
- (b)
$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V = \frac{C_V \kappa}{\beta}.$$
- (c)
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P = \frac{C_P}{V\beta} - P.$$

4.16. Deducir las ecuaciones que figuran en la tabla siguiente:

Sistema	Capacidad calorífica a variable extensiva constante	Capacidad calorífica a variable intensiva constante
Alambre estirado	$C_L = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_L$	$C_{\mathcal{F}} = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_{\mathcal{F}} - \mathcal{F} L \alpha$
Sólido paramagnético que cumple la ecuación de Curie	$C_M = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_M$	$C_{\mathcal{H}} = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_{\mathcal{H}} + \frac{M^2}{C'}$

4.17. Un mol de gas obedece a la ecuación de estado

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = R\theta$$

en la que v es el volumen molar, y su energía interna molar viene dada por

$$u = c\theta - \frac{a}{v},$$

siendo a, b, c y R constantes. Calcular las capacidades caloríficas molares c_V y c_P .

4.18. La ecuación de estado de un sólido monoatómico es

$$Pv + f(V) = \Gamma (u - u_0)$$

siendo v el volumen molar y Γ y u_0 constantes. Demostrar que

$$\Gamma = \frac{\beta v}{c_v \kappa}$$

en la que κ es el coeficiente de compresibilidad isotérmico. Esta relación, deducida por primera vez por Grüneisen, interviene en la teoría del estado sólido.

4.19. En el caso de un gas paramagnético:

(a) Deducir la ecuación

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_{V,M} d\theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{M,\theta} + P \right] dV + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_{\theta,V} - \mu_0 \mathcal{H} \right] dM.$$

(b) Deducir expresiones para $C_{V,M}$, $C_{V,\mathcal{H}}$, $C_{P,M}$ y $C_{P,\mathcal{H}}$.

4.20. Supongamos que a través de la pared de un cilindro hueco de radio interior r_1 y de radio exterior r_2 tiene lugar el fenómeno de conducción del calor a una velocidad constante $\dot{Q}$. Las temperaturas en las caras interior y exterior de la pared son θ_1 y θ_2 , respectivamente. Demostrar que para un cilindro de longitud L y conductividad térmica constante K , la diferencia de temperaturas entre las dos caras de la pared es

$$\theta_1 - \theta_2 = \frac{\dot{Q}}{2\pi L K} \ln \frac{r_2}{r_1}.$$

4.21. A través de un aislante cilíndrico, de radio exterior r_2 , que envuelve una conducción de vapor, de radio exterior r_1 , existe radialmente un flujo de calor hacia afuera. La temperatura de la superficie interior del aislante es θ_1 y la de la otra superficie es θ_2 . ¿A qué distancia radial, del centro de la conducción, es la temperatura exactamente la semisuma.

4.22. Suponer que en una esfera hueca de radio interior r_1 y exterior r_2 tiene lugar la conducción del calor a una velocidad constante $\dot{Q}$. La temperatura en la cara interior de la esfera es θ_1 y en la exterior θ_2 . Demostrar que para una conductividad térmica K constante, la diferencia de temperaturas entre las dos caras es

$$\theta_1 - \theta_2 = \frac{\dot{Q}}{4\pi K} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right).$$

4.23. El espacio anular situado entre dos capas esféricas concéntricas, de radios 0.05 y 0.15 m, respectivamente, está relleno de carbón. Cuando se suministra energía a la velocidad de 10.8 W en estado estacionario a un calentador situado en el centro, se origina una diferencia de temperatura de 50.0 °C entre las esferas. Calcular la conductividad térmica del carbón.

4.24. Una pared, mantenida a temperatura constante t_W se recubre con una capa de material aislante de espesor x y de conductividad térmica K . La parte exterior del aislamiento está en contacto con el aire a la temperatura t_A . El calor se transmite por conducción a través del aislamiento y por convección natural en el aire.

(a) Demostrar que, en estado estacionario,

$$\frac{\dot{Q}}{A} = \bar{U} (t_W - t_A),$$

siendo $\bar{U}$, el coeficiente global de transmisión de calor, dado por

$$\frac{1}{\bar{U}} = \frac{x}{K} + \frac{1}{h}.$$

(b) ¿Cómo se determina t , la temperatura de la superficie exterior del aislamiento?

- 4.25.** El aire situado sobre la superficie de un lago de agua dulce está a la temperatura θ_A , mientras que el agua se encuentra en su punto de solidificación θ_i ($\theta_A < \theta_i$). Al cabo de un tiempo τ se ha formado una capa de hielo de espesor y . Suponiendo que el calor liberado cuando el agua solidifica fluye hacia arriba por conducción a través del hielo y luego pasa al aire por convección natural, demostrar que

$$\frac{y}{h} + \frac{y^2}{2K} = \frac{\theta_i - \theta_A}{\rho l} \tau,$$

siendo h el coeficiente de convección por unidad de área, que se supone constante mientras se forma el hielo, K es la conductividad térmica del hielo, l su valor de fusión y ρ la densidad. (Indicación: La temperatura θ de la superficie superior del hielo es variable. Suponer que el hielo tiene un espesor y y que en el tiempo $d\tau$ se forma un espesor dy .)

- 4.26.** Una varilla de cobre maciza y cilíndrica de 0.10 m de longitud tiene un extremo mantenido a 20.00 K. El otro extremo se ennegrece y se expone a la radiación térmica de un cuerpo de 300 K, no existiendo pérdida ni ganancia de energía en ninguna parte. Una vez alcanzado el equilibrio, ¿cuál es la diferencia de temperatura entre ambos extremos? (Nota: Referencia en la Fig. 4.8.)
- 4.27.** Un metal cilíndrico con la supersicie exterior ennegrecida, de 0.10 m de altura y 0.05 de diámetro, contiene helio líquido en su punto de ebullición normal de 4.2 K, a cuya temperatura su calor de vaporización es 21 kJ/kg. Rodeando por completo al helio hay paredes mantenidas a la temperatura del nitrógeno líquido (78 K), habiéndose hecho el vacío en el espacio intermedio. ¿Cuánto helio se pierde por hora?
- 4.28.** La temperatura de funcionamiento de un filamento de wolframio es 2460 K, y su coeficiente de absorción es 0.35. Calcular el área de la superficie del filamento de una lámpara de 100 W.
- 4.29.** Un alambre de cobre de 1.032 m de longitud y 3.26×10^{-4} m de diámetro se ennegrece y se sitúa a lo largo del eje de un tubo de vidrio en el que se ha hecho el vacío. El alambre se conecta a una batería, un reóstato, un amperímetro y un voltímetro y se aumenta la corriente hasta que en el instante en que aquél está próximo a fundirse, las lecturas en el amperímetro y voltímetro son 12.8 A y 20.2 V, respectivamente. Suponiendo que toda la energía suministrada es radiada y que la radiación del tubo de vidrio es despreciable, calcular la temperatura de fusión del cobre.
- 4.30.** La constante solar es la energía incidente por unidad de tiempo sobre una unidad de área de una superficie colocada perpendicularmente a un rayo solar y fuera de la atmósfera terrestre. Las mediciones de Abbot han conducido al valor de 1.35 kW/m^2 . La superficie de una esfera de radio 93000000 m es $2.806 \times 10^{23} \text{ m}^2$ y el área de la superficie del sol es $6.07 \times 10^{18} \text{ m}^2$. Suponiendo que el sol es un cuerpo negro, calcular la temperatura de su superficie.

- 4.31.** (a) Un cuerpo pequeño a la temperatura θ y de coeficiente de absorción α se coloca en una gran cavidad en la que se ha hecho el vacío, cuyas paredes interiores están a la temperatura θ_W . Si $\theta_W - \theta$ es pequeña, demostrar que la velocidad del calor transferido por radiación es

$$\dot{Q} = 4\theta_W^3 A \alpha \sigma (\theta_W - \theta).$$

- (b) Si el cuerpo permanece a presión constante, demostrar que el tiempo necesario para que la temperatura del cuerpo varíe de θ_1 a θ_2 viene dado por

$$\tau = \frac{C_P}{4\theta_W^3 A \alpha \sigma} \ln \frac{\theta_W - \theta_1}{\theta_W - \theta_2}.$$

- (c) Dos pequeñas esferas ennegrecidas de idéntico tamaño, una de cobre y la otra de aluminio, están suspendidas mediante hilos de seda dentro de un gran orificio practicado en un bloque de hielo fundente. Se ha observado que para que la temperatura del aluminio descienda de 3 a 1 °C deben transcurrir 10 min, y 14.2 min para que el cobre experimente la misma variación

de temperatura. ¿Cuál es la razón de calores específicos del aluminio y cobre? (Las densidades del aluminio y del cobre son 2.7×10^3 y 8.9×10^3 kg/m³, respectivamente.)

- 4.32.** Una esfera de cobre, maciza y ennegrecida, de radio 0.02 m, está colocada en un recinto en el que se ha hecho el vacío y cuyas paredes se mantienen a 100 °C. ¿En cuánto tiempo desciende su temperatura de 103 a 102 °C? ($c_P = 3.81$ kJ/kg · K; $\rho = 8.93 \times 10^3$ kg/m³.)