

## ÍNDICE

Prefacio y Dedicatoria	v
Índice	ix
Constantes de uso frecuente	xi
<b>Capítulo 1. Sistemas macroscópicos</b>	<b>1</b>
Teoría	2
Cuestiones	7
Soluciones a las cuestiones	13
Problemas	14
<b>Capítulo 2. Variables aleatorias y distribución binómica</b>	<b>37</b>
Teoría	38
Cuestiones	44
Soluciones a las cuestiones	45
Problemas	46
<b>Capítulo 3. Estados accesibles. Primer y segundo principios</b>	<b>95</b>
Teoría	96
Cuestiones	103
Soluciones a las cuestiones	112
Problemas	113
<b>Capítulo 4. Interacciones térmicas</b>	<b>133</b>
Teoría	134
Cuestiones	137
Soluciones a las cuestiones	142
Problemas	143
<b>Capítulo 5. Trabajo, calor específico y tercer principio</b>	<b>209</b>
Teoría	210
Cuestiones	212
Soluciones a las cuestiones	216
Problemas	217

Capítulo 6. <b>Distribución canónica clásica</b>	<b>279</b>
Teoría	280
Cuestiones	284
Soluciones a las cuestiones	290
Problemas	291
Capítulo 7. <b>Equilibrio termodinámico</b>	<b>365</b>
Teoría	366
Cuestiones	372
Soluciones a las cuestiones	377
Problemas	378
Capítulo 8. <b>Fenómenos de transporte</b>	<b>405</b>
Teoría	406
Cuestiones	411
Soluciones a las cuestiones	415
Problemas	416

## CAPÍTULO 5

# **TRABAJO, CALOR ESPECÍFICO Y TERCER PRINCIPIO**

## TEORÍA

**Punto triple.** Se denomina así al macroestado de una *sustancia pura* en el que pueden coexistir en equilibrio las tres fases: sólido, líquido y gas. Corresponde a unos determinados valores de presión y temperatura, sin que estos valores dependan de la cantidad relativa de sustancia en cada una de las tres fases. Si se añade o se extrae calor a la sustancia, pero el sistema sigue en este punto triple, la temperatura y presión no cambian; pero sí varía el volumen ocupado puesto que cambia la cantidad de material en cada fase. El punto triple del agua corresponde a una temperatura  $T = 273.16$  K y a una presión de vapor parcial de 4.58 mm de mercurio.

**Trabajo mecánico.** Cuando el trabajo está realizado por fuerzas de presión ejercidas externamente sobre las superficies que delimitan el sistema, el trabajo infinitesimal realizado sobre él está dado por

$$\delta W = -p_{ext} dV$$

siendo  $p_{ext}$  la presión externa que realiza el trabajo sobre el sistema. Nótese que cuando el proceso es cuasiestático, el sistema se encuentra siempre en un estado de equilibrio, en el que la presión interior media se ajusta, en todo momento, a la presión exterior y en la expresión anterior puede utilizarse cualquiera de las dos presiones para el cálculo del trabajo. En cambio, cuando el proceso no es cuasiestático, el valor de la presión resultante de la ecuación de estado del sistema no coincide con la presión exterior y no puede utilizarse la presión interior para el cálculo del trabajo realizado sobre el sistema.

**Capacidad térmica.** Se define la capacidad térmica de un sistema  $C_y$ , como la cantidad de calor,  $\delta Q$ , que hay que suministrar al sistema para aumentar su temperatura en  $dT$ , manteniendo constantes uno o varios parámetros macroscópicos que se denotan globalmente por  $y$ . Es decir,

$$C_y \equiv \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_y$$

Cuando no se realiza ningún trabajo sobre el sistema, la capacidad térmica correspondiente es siempre una cantidad positiva.

**Calor específico molar.** Es la capacidad térmica por mol de sustancia. Para un gas ideal monoatómico, el calor específico molar a volumen constante está dado por  $c_V = 3R/2$ . Mientras que para un gas ideal de moléculas diatómicas es  $c_V = 5R/2$ . Para los gases ideales (cualquiera que sea el número de átomos que

componen la molécula del gas), se verifica que  $c_p = c_V + R$  (relación de Mayer).

**Coefficiente adiabático de un gas.** Es el cociente entre los calores específicos molares a presión y a volumen constante; se denota por  $\gamma = c_p / c_V$ .

**Expansión adiabática cuasiestática de un gas ideal.** Cuando un gas ideal se expande adiabática y cuasiestáticamente, se verifica a lo largo del proceso que

$$\bar{p}V^\gamma = \text{constante}$$

## TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Este principio, conocido también como teorema de Nernst, establece que en el cero absoluto de temperatura, la entropía (del macroestado de equilibrio) de una *sustancia pura* tiene el valor cero

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Para mezclas, cuando  $T \rightarrow 0$ , aún persiste un término adicional que tiene en cuenta el aumento de entropía que acompaña cualquier proceso de mezcla. En su interpretación estadística, el teorema afirma que *cualquier sistema debe alcanzar su estado de mayor orden en el cero absoluto*. Pero, ha de entenderse este cero absoluto de temperatura como un valor límite que ningún sistema puede alcanzar en un número finito de procesos. De modo que el tercer principio es de valor limitado, en cuanto a su aplicación práctica; pues para alcanzar el estado de equilibrio a  $T = 0$ , se necesitaría un tiempo infinito. Un estado desordenado, con entropía no nula (por ejemplo, un vidrio), puede llevarse hasta muy bajas temperaturas y mantenerse durante un tiempo prácticamente ilimitado. Esto es lo que ocurre con las contribuciones a la entropía de una sustancia pura debidas a las interacciones nucleares; que persisten incluso hasta temperaturas muy bajas (del orden de  $10^{-6}$  K), cuando otras contribuciones a la entropía pueden considerarse nulas. Así pues, desde un punto de vista práctico, el tercer principio puede expresarse diciendo que para valores de la temperatura próximos al cero absoluto, la entropía de cualquier sistema tiende a un valor constante  $S_0$ .

Este principio impone que la capacidad calorífica de cualquier sistema tiende a cero, más rápidamente que  $T$ , cuando la temperatura tiende a cero

$$\lim_{T \rightarrow 0} C = 0$$

## CUESTIONES

- 5.1.** Cuando aumenta la temperatura, la capacidad calorífica de un gas ideal monoatómico
- a) también aumenta.
  - b) disminuye con la temperatura.
  - c) no varía.
- 5.2.** El punto triple de una sustancia pura es
- a) donde coexisten en equilibrio sus fases sólida, líquida y gaseosa.
  - b) el final de la curva de presión de vapor.
  - c) el punto sobre la línea de vapor en que el volumen de la fase gaseosa es el triple del volumen de la fase líquida.
- 5.3.** El calor específico de un gas ideal monoatómico
- a) depende de la temperatura y del gas en cuestión.
  - b) es una función de la temperatura, exclusivamente.
  - c) es constante.
- 5.4.** A parámetros externos constantes, la capacidad térmica de un sistema
- a) siempre es positiva.
  - b) es negativa a temperatura centígrada negativa.
  - c) depende su signo de la ecuación de estado.
- 5.5.** En el cero absoluto, la capacidad térmica
- a) es nula.
  - b) tiende a un valor constante que depende de la composición de la sustancia.
  - c) diverge a infinito.
- 5.6.** En el punto triple del agua pura donde coexisten las tres fases (hielo, líquido y vapor)
- a) la temperatura es fija, aunque la presión depende de la cantidad relativa de vapor de agua.
  - b) la presión es fija, aunque la temperatura depende de la cantidad relativa de vapor de agua
  - c) ni la temperatura ni la presión dependen de la cantidad relativa de vapor de agua.
- 5.7.** La capacidad calorífica de un gas poliatómico comparada con la de otro monoatómico
- a) es siempre mayor, independientemente de la temperatura absoluta.

- b) son iguales.  
c) es mayor a temperaturas suficientemente elevadas.
- 5.8.** Cuando la temperatura de un sistema se acerca al cero absoluto, la capacidad térmica del sistema  
a) tiende a cero.  
b) tiende a un valor constante y positivo.  
c) diverge.
- 5.9.** En un diagrama  $\bar{p}-T$  para el agua pura, las formas líquida, sólida y gaseosa coexisten en equilibrio  
a) a lo largo de una línea curva de coexistencia crítica.  
b) en una línea recta de temperatura constante.  
c) en un único punto.
- 5.10.** La capacidad térmica de una sustancia se mide en  
a) inversos de grado Kelvin.  
b) unidades de energía por grado Kelvin.  
c) dinas por centímetro cuadrado y por grado Kelvin.
- 5.11.** La capacidad calorífica de un sistema macroscópico, sobre el que no se realiza trabajo, puede hacerse negativa  
a) cuando realiza una transición de fase cediendo calor latente.  
b) cuando la descripción clásica deja de ser válida e intervienen efectos cuánticos.  
c) nunca.
- 5.12** El trabajo realizado por un gas al expandirse en  $dV$  es igual a  $p_{ext} dV$   
a) siempre.  
b) sólo si la presión del gas se mantiene constante.  
c) sólo si la expansión es cuasiestática.
- 5.13** La relación  $\bar{p}V^\gamma = cte$ , se verifica para los gases ideales  
a) en todos los procesos adiabáticos.  
b) en los procesos isotermos en que no se realiza trabajo.  
c) sólo en los procesos adiabáticos cuasiestáticos.
- 5.14** En el estado de agua pura en que coexisten las tres fases (hielo, líquido y vapor de agua), la temperatura  
a) depende del volumen ocupado por cada fase.  
b) depende de la presión.  
c) es fija, independiente de otros factores.

- 5.15** Con respecto a un gas mantenido a temperatura constante, la disminución de presión al aumentar el volumen del gas mediante un proceso adiabático
- a) es más lenta.
  - b) es más rápida.
  - c) es exactamente igual.
- 5.16** Cuando un gas cambia de volumen, el trabajo infinitesimal realizado sobre el gas está dado por  $\delta W = -\bar{p}dV$ , siendo  $\bar{p}$  la presión media en el gas,
- a) siempre.
  - b) sólo si el gas es ideal.
  - c) sólo si el proceso es cuasiestático.
- 5.17** En un gas una variable extensiva es,
- a) el calor específico molar.
  - b) la energía.
  - c) la temperatura.
- 5.18** En el cero absoluto, la entropía de un sólido puro
- a) es una constante positiva,  $S_0$ , que tiene en cuenta las interacciones nucleares.
  - b) es nula.
  - c) depende de la estructura cristalina adoptada por sus moléculas.
- 5.19** La entropía de un sistema en equilibrio, es una propiedad
- a) extensiva.
  - b) que aumenta siempre con la temperatura del sistema.
  - c) ligada al tipo de interacciones que ha sufrido el sistema hasta alcanzar el estado de equilibrio final.
- 5.20** El trabajo realizado sobre un gas, cuando disminuye el volumen permitido al gas, es positivo
- a) siempre.
  - b) sólo si el proceso es cuasiestático.
  - c) sólo si el proceso es isoterma.
- 5.21** Dada una sustancia pura mantenida en el punto triple, cuando se añade calor al sistema
- a) aumenta la temperatura.
  - b) aumenta la presión.
  - c) no varían ni la temperatura ni la presión.

- 5.22** El trabajo realizado sobre un gas que expande hacia el vacío, es  
a) positivo.  
b) negativo.  
c) nulo.
- 5.23** El rango de valores que pueden tomar los grados de libertad de un sistema en equilibrio  
a) aumenta con la temperatura del sistema.  
b) está determinado por las ligaduras impuestas sobre el sistema.  
c) es mucho menor que el correspondiente a un estado que no sea de equilibrio.
- 5.24** Cuando la energía total de un sistema termodinámico tiende a la energía del estado fundamental del sistema  
a) el número de grados de libertad del sistema tiende a anularse.  
b) la entropía del sistema tiende a su valor mínimo.  
c) se tiende a un estado en que la temperatura del sistema es negativa.
- 5.25** Los efectos cuánticos discretos pueden hacerse observables en un sistema macroscópico  
a) cuando la temperatura del sistema es muy alta.  
b) cuando las distancias interatómicas son del orden del tamaño de las partículas del sistema.  
c) cuando el número de estados accesibles al sistema es muy pequeño.
- 5.26** Cuando varía infinitesimalmente el volumen permitido a un gas, el trabajo realizado sobre dicho gas, está dado por la relación  $\delta W = -\bar{p}_{ext} dV$ , siendo  $\bar{p}_{ext}$  la presión exterior,  
a) siempre, en cualquier tipo de proceso.  
b) sólo si el proceso es cuasiestático.  
c) sólo si el gas es un gas ideal.
- 5.27** Para procesos adiabáticos cuasiestáticos, la relación  $\bar{p}V^\gamma = \text{constante}$  es cierta  
a) Siempre.  
b) Sólo se cumple en gases a bajas presiones.  
c) Para gases incluso a presiones muy elevadas, independientemente de la ecuación de estado.