el signo es positivo si el ciclo se recorre en sentido de las manecillas del reloj y negativo cuando se recorre en sentido opuesto. Como en general la integración analítica del trabajo realizado por o sobre un sistema es complicada, ya que se requiere conocer X como función de Y, se necesita de la forma analítica de la ecuación de estado; en la práctica se mide esta área geométricamente, de allí que a este diagrama se le llame **diagrama indicador**. El valor numérico del área del ciclo es igual, en magnitud, al trabajo realizado por o sobre el sistema.

DEFINICIÓN. *Un proceso (o transformación)* **isocórico** *es aquel para el cual el trabajo total realizado por o sobre el sistema es igual a cero, esto es,* $d'W = 0$ en toda la trayectoria.

De esta definición se sigue que si $dY = 0$ para una transformación dada, la transformación es isocórica. Pero lo recíproco no necesariamente es cierto, pues existen transformaciones que son isocóricas, pero para las cuales $dY \neq 0$.

EJEMPLO. Consideremos un gas encerrado en un recipiente de paredes rígidas, de manera que ocupe un volumen V del recipiente y esté separado de V' por una membrana perforable (fig. 4.7). Supongamos que la membrana se perfora y el gas se deja expandir libremente hasta ocupar todo el volumen $V + V'$. Claramente, en este proceso $d'W$ no es posible escribirlo como pdV pues no es cuasi estático, pero hay un cambio en el volumen del sistema. Ahora bien, que el proceso es isocórico es inmediato, pues el desplazamiento de las fronteras del sistema $d\lambda \equiv 0 \therefore d'W = 0$, y el trabajo total realizado por el gas contra los alrededores es cero. Este proceso se conoce como **expansión libre de un gas**.

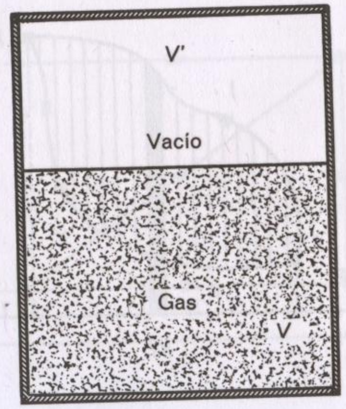

Figura 4.7

Para terminar con las propiedades del trabajo, es conveniente hacer notar que la integración de la ecuación

$$W_{i \to f} = \int_{Y_i}^{Y_f} X dY \qquad (4.21)$$

puede realizarse numéricamente utilizando tanto la forma para dY que se obtiene de la ecuación de estado, como las relaciones entre los diversos coeficientes diferenciales en la forma indicada en el capítulo anterior.

Así, por ejemplo, para un sistema químico que sufre un proceso entre dos estados, el trabajo total puede escribirse, de (4.8) y (3.11*b*), como sigue

$$W_{i \to f} = \int_i^f pV(-\varkappa dp + \beta d\theta). \qquad (4.22)$$

De los datos experimentales para la ecuación de estado, para $\varkappa$ y β es posible integrar (4.22) en forma numérica. En algunos casos el problema se simplifica más, por ejemplo, si en (4.22) el proceso es *isobárico*, esto es, la presión se mantiene constante

$$W_{i \to f} = p \int_{\theta i}^{\theta f} V\beta d\theta. \qquad (4.23)$$

O bien, si el proceso es *isotérmico*, θ es constante y en este caso

$$W_{i \to f} = -\int_{pi}^{pf} pV\varkappa dp. \qquad (4.24)$$

Para un sólido o un líquido, en intervalos de presión no muy grandes, el volumen es sustancialmente constante y $\varkappa$ puede sustituirse por su valor promedio, en cuyo caso

$$W_{i \to f} = -\frac{V\bar{\varkappa}}{2}(p_f^2 - p_i^2) \qquad (4.25)$$

para un proceso isotérmico.

PROBLEMAS

4.1.

a) Demuéstrese directamente, usando la ecuación de estado, que $d'W$ es una diferencial inexacta para un gas ideal.

b) Hágase lo mismo para un alambre en tensión $\mathscr{T} = k(L - L_0)$.

4.2.

a) Calcúlese la expresión para el trabajo isotérmico realizado por un gas ideal y,

b) Para un proceso isobárico.
c) Si definimos un proceso isométrico como aquél para el cual $dV = 0$ en todo intervalo diferencial del proceso, ¿cuánto vale el trabajo realizado por el gas?

4.3. Supongamos que un gas sufre una expansión de un estado inicial para el cual $p = 10$ atm y $V = 0.5$ m³ siguiendo una trayectoria

$$pV^{2/3} = \text{const.}$$

Calcúlese el trabajo necesario para expandir este gas de dicha presión $p = 10$ atm a una presión $p = 2$ atm [1 atm = 1.013×10^5 nt/m^2].

4.4. El tubo en *J*, de sección constante, mostrado en la figura 4.8 contiene aire a la presión atmosférica. La altura barométrica es h_0. Si vertemos mercurio por el extremo abierto, el aire quedará atrapado en el extremo cerrado. ¿Cuál es la altura de la columna de mercurio en el extremo cerrado cuando el extremo abierto está lleno de mercurio?

a) Supóngase que el proceso es isotérmico y que el aire se comporta como un gas ideal. Despréciense efectos de curvatura.
b) Calcúlese el trabajo realizado por el mercurio para comprimir el aire.
c) Como un ejemplo numérico, supóngase h_0 = 586mm de Hg; h_1 = 25 cm; h_2 = 100 cm.

4.5. La ecuación de estado de una sustancia elástica es

$$\mathscr{T} = K\theta\left[\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2}\right]$$

donde K = const. y $L_0 = L_0(\theta)$. Calcúlese el trabajo necesario para estirar el sistema, isoterma y cuasi estáticamente de $L = L_0$ a $L = 2L_0$.

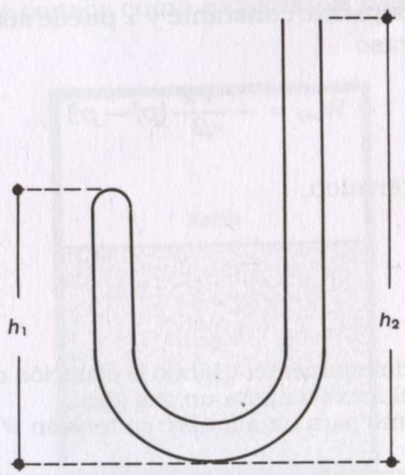

Figura 4.8

4.6. Encuéntrense las restricciones y los correspondientes grados de libertad de los siguientes sistemas:

a) Una celda electroquímica.
b) Un recipiente que contiene hidrógeno, oxígeno y vapor de agua en ausencia de un catalizador.
c) Un gas paramagnético en presencia de un campo magnético externo y en contacto con sus alrededores.

4.7. Un sólido magnético obedece la llamada ecuación de Curie

$$\mathscr{M} = \frac{a}{\theta}\mathscr{H}$$

donde a = const. Calcúlese el trabajo necesario para magnetizar una muestra de un sólido tal desde $\mathscr{M} = 0$ hasta un valor arbitrario, si θ = const.