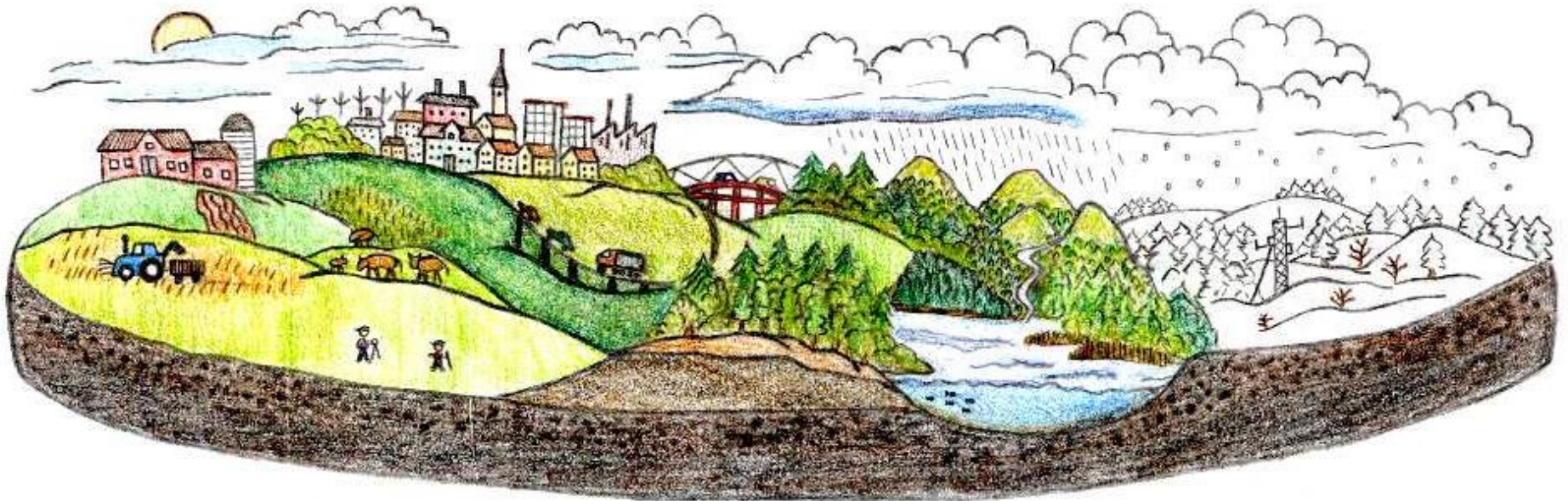


Bases Físicas del Medio Ambiente

Primer Principio de la Termodinámica



Programa

- **VIII. CALOR Y TRABAJO. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA. (2h)**
- Introducción. Calor. Capacidad calorífica, calor específico. Calorimetría. Trabajo. Energía interna. Primer Principio de la Termodinámica. Entalpía. Calores específicos a presión constante y a volumen constante. Energía interna, entalpía y calores específicos de gases ideales. Aplicaciones del primer principio a sistemas cerrados: Transformaciones cuasi-estáticas del gas ideal.



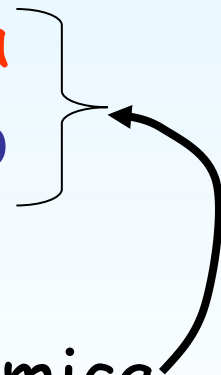
Programa

- **VIII. CALOR Y TRABAJO. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA. (2h)**
- **Introducción. Calor. Capacidad calorífica, calor específico. Calorimetría.** Trabajo. Energía interna. Primer Principio de la Termodinámica. Entalpía. Calores específicos a presión constante y a volumen constante. Energía interna, entalpía y calores específicos de gases ideales. Aplicaciones del primer principio a sistemas cerrados: Transformaciones cuasi-estáticas del gas ideal.



Introducción: **Calor** y **Trabajo**

- Hasta la mitad del siglo XIX, había una división clara en campos de ciencia
 - Termodinámica **Energía interna**
 - Dinámica **Trabajo**
- James Joule (1818 - 1889)
 - Primer principio de la termodinámica
 - (Cervecerero de renombre)



Empezamos con
unas definiciones



Definiciones termodinámicas

- CALOR : **transferencia de energía** por los límites de un sistema *debido a una diferencia de T*
- ENERGÍA INTERNA - de un sistema *se asocia con sus átomos y moléculas*, visto desde un marco de referencia inmóvil con respecto al centro de masa del sistema
 - Excluye la energía cinética del movimiento del sistema a través del espacio
 - Muy *relacionada* (pero no exclusivamente) *con la T*

Energía interna = Energía térmica + Energía de enlace



Definiciones "imprecisas":
Capacidad calorífica
Calor latente

Distinción entre energía y transferencia de energía

- Si nos ayuda, podemos considerar la analogía siguiente:

<i>Cantidad</i>	<i>Transferencia</i>
Energía interna	Calor
Energía mecánica	Trabajo

- El calor no es el único mecanismo que puede afectar la energía interna (el trabajo también, allí llegaremos)



Primero:

Cuantificación del calor

Unidades de calor

- La caloría (cal) : el calor necesaria para calentar 1 g de H_2O de 14.5°C hasta 15.5°C , pero no es la unidad S.I.
- Veremos luego que el calor es una forma de energía
- La unidad del S.I. para la energía es el julio (J)
 - $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$
 - $1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$
 - Pero para entender esta relación, tenemos que avanzar hacia el 1º Principio
 - Empezamos considerando la conservación de energía y el experimento de Joule



Fricción: pérdida de energía cinética, y calor

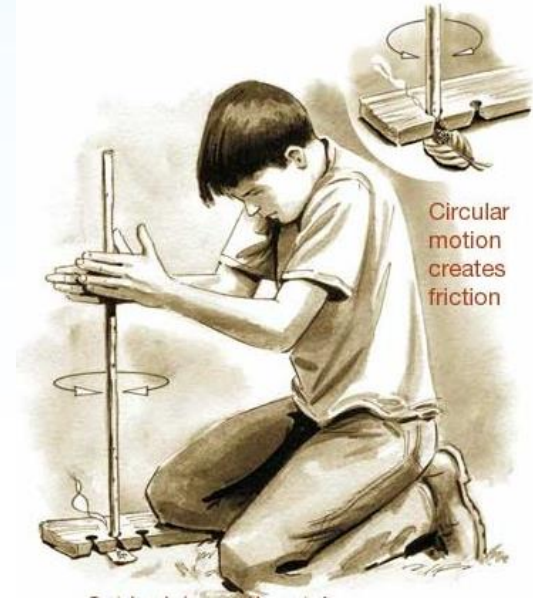
- Observaciones

- Un meteoro entre en la atmósfera
 - Conversión de energía cinética (se frena)
 - En energía interna (se calienta)
- Otros ejemplos:
 - Frotar las manos para calentarse (¡intentarlo!)
 - Frotar una varilla para encender fuego



Hipótesis: la energía no se pierde

- Vislumbre del primer principio



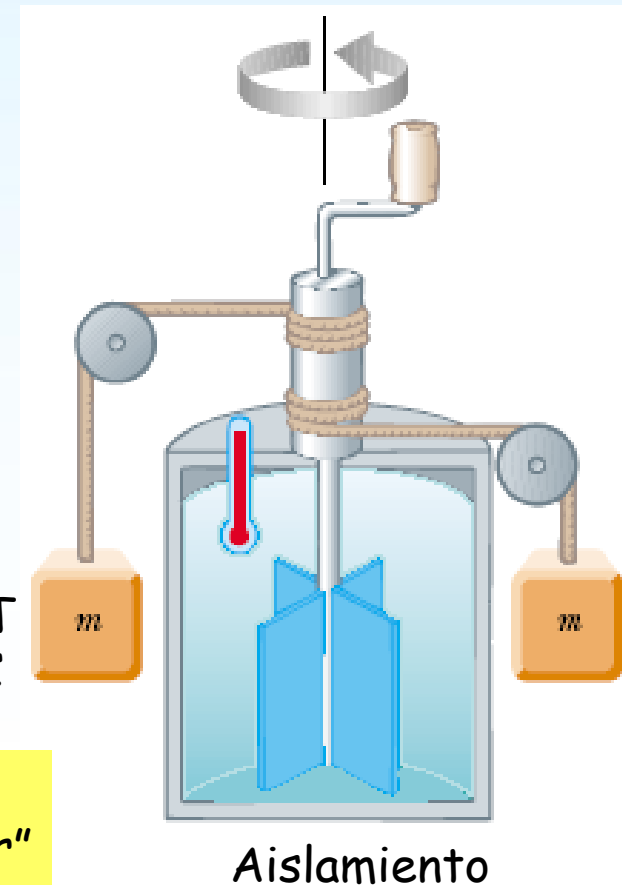
El experimento de Joule

- La energía potencial se reduce (caída de **dos** masas)
- Incrementa la energía cinética
 - De las varillas y del agua
- La fricción
 - Reduce la energía cinética del agua
 - Aumenta la T del agua
- Variando las condiciones del experimento, Joule observó

$$(m+m)gh = 4.186 \Delta T m_{\text{agua}}$$

4.186 J de energía mecánica aumenta la T de 1 g de agua por 1°C

"El equivalente mecánico del calor"



Otras materiales aparte del agua

Capacidad calorífica

- Dos muestras de la misma masa
 - Sabemos: para subir la T de 1 kg de **agua** por $1^{\circ} C$ son necesarios **4186 J** de energía
 - Pero, para subir la T de 1 kg de **cobre**, por $1^{\circ} C$ solo son necesarios **387 J** de energía
- La diferencia: alguna propiedad de la materia
- Definiciones y notación:
 - La capacidad calorífica: C
 - La energía añadida (el calor): Q



Capacidad calorífica y calor específico

$$Q = C \Delta T$$

$$C \equiv \frac{dQ}{dT}$$

- Una relación fundamental:
 - La capacidad calorífica: C
 - La energía añadida (el calor): Q
- Dado que C depende de la masa, definimos el "calor específico"

$$c = \frac{Q}{m \Delta T} = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}$$
$$Q = mc \Delta T$$

$$c \approx \text{cte.}$$

$$c = c(T)$$

25°C

Sustancia	c (J kg ⁻¹ K ⁻¹)
Plomo	128
Oro	129
Mercurio	140
Plata	234
Silicio	703
Vidrio	837
Mármol	860
Alcohol	2400
Agua	4186



Cómo determinar c de una materia:

La Calorimetría

- Para caracterizar el calor específico de una materia
 - Echamos una cantidad caliente con (m_x, T_x) conocida
 - En una cantidad de agua fría con (m_a, T_a) conocida, con $T_a < T_x$
- Del Principio Cero de la Termodinámica
 - Falta de equilibrio \rightarrow Intercambio de energía
 - Al llegar a un nuevo equilibrio, estará todo el sistema a T_f
- Si definimos la suma como un sistema **(aislado)**
 - El calor ganado por la materia x : $Q_x = m_x c_x (T_f - T_x)$
 - Mas el calor ganado para el agua: $Q_a = m_a c_a (T_f - T_a)$
 - Tienen que sumar a cero



Calorimetría

$$m_a c_a (T_f - T_a) = -m_x c_x (T_f - T_x)$$

- Medidas iniciales
- Conocido
- Medida final
- Despejando

$$c_x = \frac{m_a c_a (T_f - T_a)}{m_x (T_x - T_f)}$$



Programa

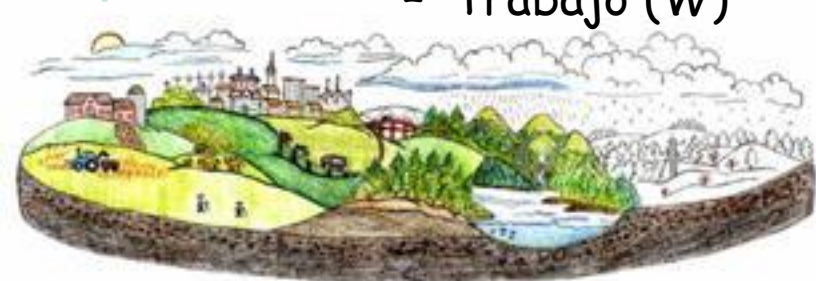
- **VIII. CALOR Y TRABAJO. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA. (2h)**
- Introducción. Calor. Capacidad calorífica, calor específico. Calorimetría. Trabajo. Energía interna. Primer Principio de la Termodinámica. Entalpía. Calores específicos a presión constante y a volumen constante. Energía interna, entalpía y calores específicos de gases ideales. Aplicaciones del primer principio a sistemas cerrados: Transformaciones cuasi-estáticas del gas ideal.



VARIABLES DE ESTADO Y DE TRANSFERENCIA

- Para entender la relación entre trabajo y calor
 - Variables de estado
 - Características de un sistema en equilibrio térmico
 - Presión (p)
 - Volumen (V)
 - Temperatura (T)
 - Energía Interna (U)
 - Variables de transferencia (cambios de estado)
 - Características de intercambio de energía con el entorno
 - Calor (Q)
 - Trabajo (W)

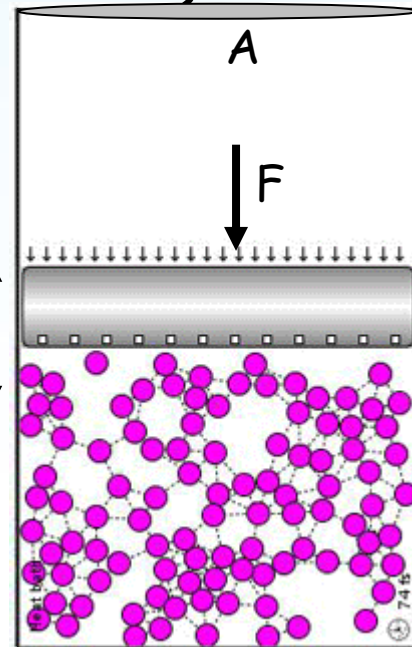
DIFERENCIAR



Consideramos un sistema deformable (gas)

- Se trata de un émbolo con moléculas de gas y
 - Superficie (A)
 - Altura (y)
 - La fuerza que ejerce el gas en el pistón es $F = p A$
- Cambios cuasi-estáticos (despacio, para que se mantenga el equilibrio térmico en todos momentos)
 - Si una fuerza externa, F , le empuja
 - Por una distancia dy (misma dirección)
- Cambia el estado (p, V, T) del gas
- Trabajo realizado por el gas $dW = F dy$

$$\begin{aligned}dW &= F dy \\ &= p A dy \\ &= -p dV \\ dW &= -p dV\end{aligned}$$



Trabajo presión-volumen

- Interpretación

- Compresión: $dV < 0$; hay que trabajar para comprimir el gas
- Expansión: $dV > 0$; el gas trabaja contra la fuerza externa
- $dV=0$, no hay trabajo

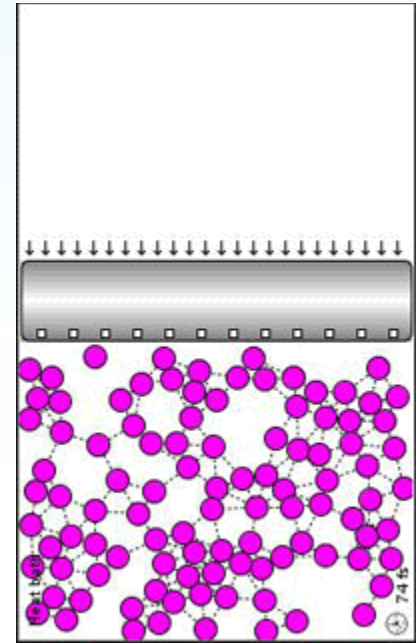
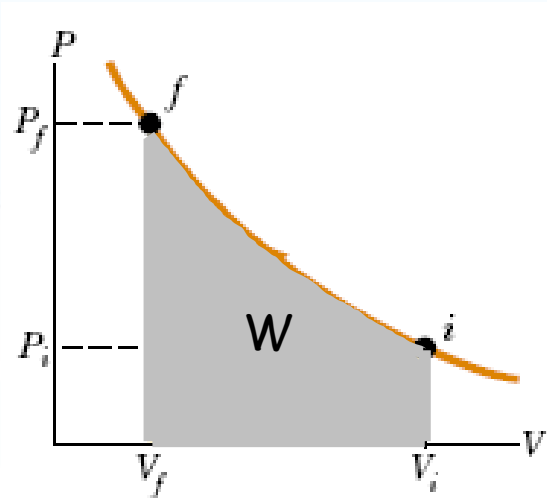
$$dW = -pdV$$

- Integración

- En general, $p = f(T, V) \neq \text{cte.}$
- Para integrar, hay que saber como varía p

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} p dV \quad (\text{kg m}^2 \text{ s}^{-2})$$

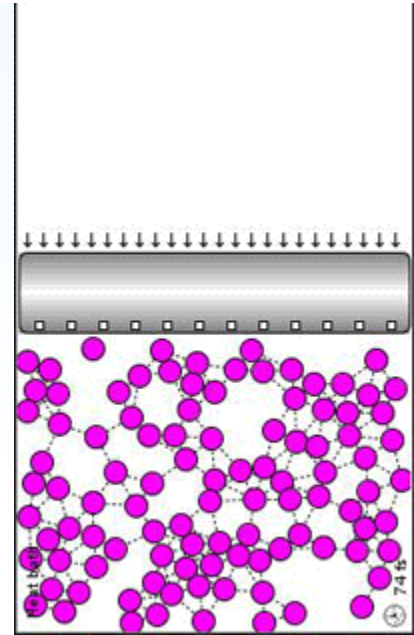
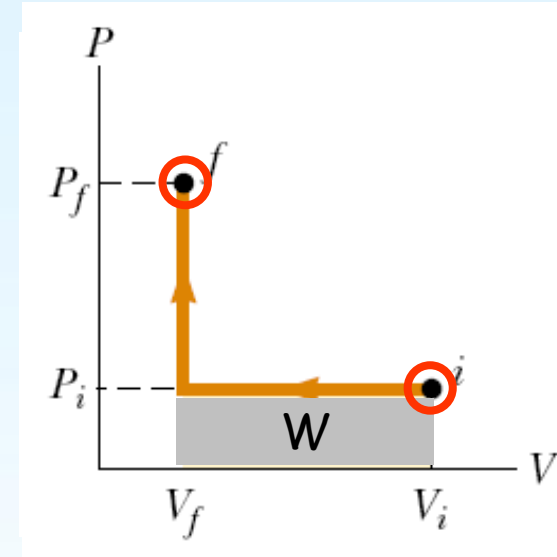
Diagrama termodinámico



Trabajo presión-volumen

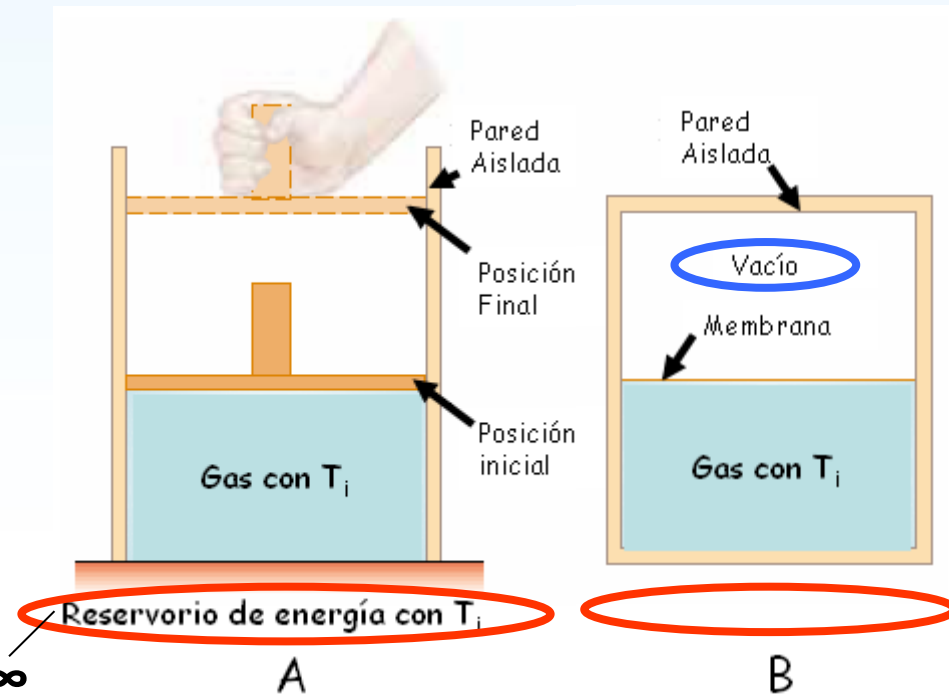
$$W = - \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

- Como es evidente en la figura, el trabajo ejercido sobre el gas depende de
 - El estado (V, p) inicial
 - El estado final
 - **El camino seguido**



La transferencia de energía por calor también depende del camino

- Dos casos de un gas doblando su volumen
 - A: trabajando contra la mano (o presión ext.)
 - Despacio, y constante T_i . ¿Cómo?
 - Reservorio de energía con T_i repone la energía perdida
 - B: expansión repentina
 - Ocupar vacío
 - Sin trabajo
- Iguales condiciones
 - Iniciales (T_i, p_i, V_i)
 - Finales (T_i, p_f, V_f)
- La energía no es igual



Calor y Trabajo

- Tanto la transferencia de energía por calor
- Como el trabajo ejercido
- Dependen de
 - El estado inicial
 - El estado final
 - Los estados intermedios del sistema (camino)
- Ninguno de los dos se puede determinar únicamente en función de los puntos extremos de un proceso termodinámico



¡Su suma sí!

El Primer Principio de la Termodinámica

- Un sistema puede intercambiar energía con su entorno cuando
 - Recibe trabajo (W), o trabaja ($-W$)
 - Recibe calor (Q), o cede calor ($-Q$)
- La energía interna (U) se ve afectado por estos dos procesos
 - El cambio de la energía interna (ΔU) se puede determinar en función de los puntos extremos de un proceso termodinámico

$$\Delta U = Q + W$$

- Para cambios infinitésimos

$$dU = dQ + dW$$

Cambio de
energía interna

Trabajo recibido
Calor recibido



El Primer Principio de la Termodinámica

¡ CUIDADO !

- Hay maneras diferentes de definir la 1ª Ley

$$dU = dQ + dW$$

Cambio de energía interna

Trabajo **recibido**
Calor recibido

$$dU = dQ - dW$$

Cambio de energía interna

Trabajo **realizado**
Calor recibido

- Clave:
 - NO memorizar ecuaciones
 - Dominar los principios de la 1ª Ley:

conservación de la energía
calor como una forma de energía



El Primer Principio de la Termodinámica

- La forma preferente para los estudios de medio ambiente
 - (opinión personal)

El calor
añadido
puede
servir

Para
aumentar
la energía
interna

ó

Para
realizar
trabajo

$$dQ = dU + dW$$

Cambio de energía interna

Trabajo realizado

Calor recibido



El Primer Principio de la Termodinámica

- La forma preferente para los estudios de medio ambiente
 - (opinión personal)

$$dQ = dU + dW$$

El calor
añadido
puede
servir

Para
aumentar
la energía
interna

ó


Para
realizar
trabajo



El Primer Principio de la Termodinámica - ejemplos

$$dQ = dU + dW \quad (\text{kg m}^2 \text{ s}^{-2})$$

- Un sistema aislado
 - $dQ = dW = 0$
 - $U = \text{cte.}$
- Un sistema que pasa por procesos cíclicos
 - Los estados iniciales y finales son iguales
 - $\Delta U = 0 \rightarrow Q = W$
 - Conversión de calor en trabajo (motores)
 - Ciclo de Carnot (para los ingenieros)
- Cambios adiabáticos ($Q=0$): $\Delta U = -W$



Trabajo realizado
(expansión \rightarrow enfriamiento)

Programa

- **VIII. CALOR Y TRABAJO. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA. (2h)**
- Introducción. Calor. Capacidad calorífica, calor específico. Calorimetría. Trabajo. Energía interna. Primer Principio de la Termodinámica. **Entalpía. Calores específicos a presión constante y a volumen constante. Energía interna, entalpía y calores específicos de gases ideales.** Aplicaciones del primer principio a sistemas cerrados: Transformaciones cuasi-estáticas del gas ideal.



Capacidad calorífica y calor específico de los gases

- Recordar diapositiva N° 11:

- La capacidad calorífica: C
- La energía añadida (el calor): Q
- El calor específico c

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}$$

$$C \equiv \frac{dQ}{dT}$$

- No es evidente para un gas: la adición de calor Q puede servir para

- Aumentar la energía interna (ΔT)
ó
- Hacer que el gas trabaje

c no es constante:
Depende si hay trabajo, o no

¿Qué hacemos?

Consideramos dos
posibilidades



Caso 1: Sin pensar en trabajo

- Trabajo hecho por un gas: $dW = p dV$
 - Si $dV = 0$, no hay trabajo (el calor solo cambia U)
- Entonces, para procesos de volumen cte.

$$c_v = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT_v} = \frac{1}{m} \frac{dU}{dT_v}$$

Ley de Joule

- "Calor específico a volumen constante"



Caso 2: Permitir que trabaje mientras aumenta la energía interna

- ∞ de posibilidades; caso de interés particular: **p cte.**
- Combinamos la 1ª Ley $U_2 - U_1 = Q - W$ $dW = p dV$
- Con la definición del trabajo pV **$W = p(V_2 - V_1)$**
- Agrupando: $U_2 - U_1 = Q - pV_2 + pV_1$
 $(U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = Q$
 (kg m² s⁻²)
- Definimos la **Entalpía**: **$H \equiv U + pV$** $H_2 - H_1 = Q$
- Finalmente, podemos relacionar ΔT con Q para p cte.

$$c_p = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}_p = \frac{1}{m} \frac{dH}{dT} = \frac{dh}{dT}$$

"Calor específico a presión constante"
 h - entalpía específica



Resumen de los Dos Casos

• Calor específico $c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}$

- Sin trabajo ($v = \text{cte.}$)

$$c_v = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}_v = \frac{1}{m} \frac{dU}{dT}$$

"Calor específico a volumen constante"

Todo el calor aplicado sirve para aumentar U y T

- Con trabajo, pero con $p = \text{cte.}$

$$c_p = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}_p = \frac{dh}{dT}$$

"Calor específico a presión constante"

h - entalpía específica

Volvemos a comparar:

Para subir la T, hace falta más calor a p cte.

$$c_p > c_v$$



Relaciones entre Constantes

• Para 1kg de gas: $C_v = \frac{dQ}{dT_v} = \frac{dU}{dT}$

1ª Ley
 $dQ = dU + dW$
 $dQ_p = dU + dW_p$

$$C_p = \frac{dQ}{dT_p} = \frac{dU}{dT} + \frac{dW_p}{dT} = C_v + \frac{PdV}{dT} + \frac{VdP}{dT} = C_v + \frac{d(PV)}{dT}$$

$$C_p = C_v + nR$$

R : cte. universal de los gases

C_p, C_v : ctes. particulares

$$\frac{1}{m} (C_p = C_v + nR)$$

$$C_p = C_v + \frac{R}{M}$$

M - Masa molecular

Ley de Gases
 $PV = nRT$
 $d(PV) = nRdT$



Programa

- **VIII. CALOR Y TRABAJO. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA. (2h)**
- Introducción. Calor. Capacidad calorífica, calor específico. Calorimetría. Trabajo. Energía interna. Primer Principio de la Termodinámica. Entalpía. Calores específicos a presión constante y a volumen constante. Energía interna, entalpía y calores específicos de gases ideales. **Aplicaciones del primer principio a sistemas cerrados: Transformaciones cuasi-estáticas del gas ideal.**



Expansión adiabática quasi-estática de un gas ideal

- Diabática: con adición de calor ($Q \neq 0$)

- Adiabática: sin cambio de calor

$$Q = 0$$

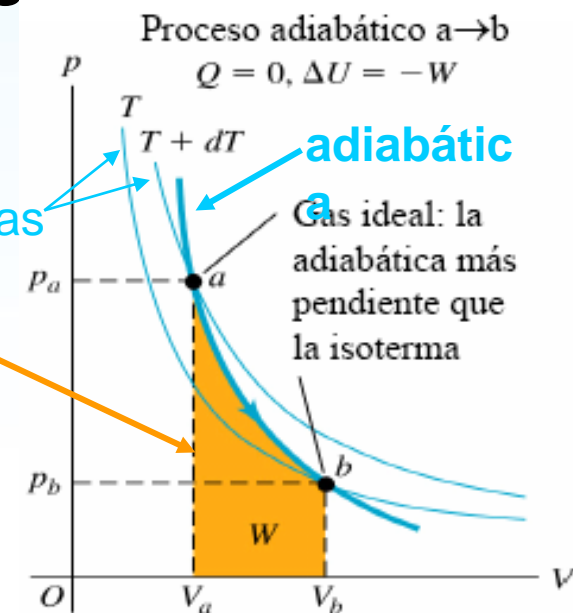
$$\Delta U = -W$$

- Baja la T conforme trabaja el gas

- Representación en diagrama p - V

- Trabajo realizado = **área**

- Cambio de isoterma



Expansión adiabática quasi-estática de un gas ideal

Ley de Gases

$$PV = nR$$

$$PdV + VdP = nRdV$$

$$PdV + VdP = nR \left(-\frac{P}{C_v} \right) dV$$

$$C_v PdV + C_v VdP = -nRPdV$$

$$(C_v + nRP)dV + C_v VdP = 0$$

$$\frac{1}{C_v PV} (C_p PdV + C_v VdP = 0) \quad \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

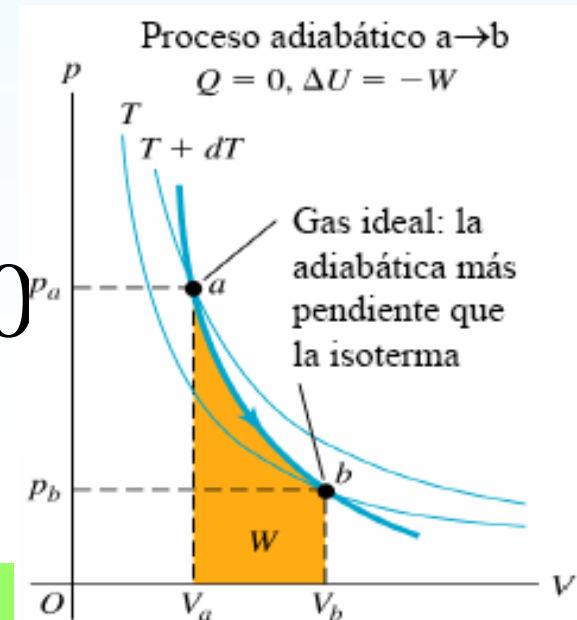
Coeficiente adiabático

Proceso adiabático

1ª Ley

$$dQ = C_v dT + p dV = 0$$

$$dT = -\frac{p}{C_v} dV$$

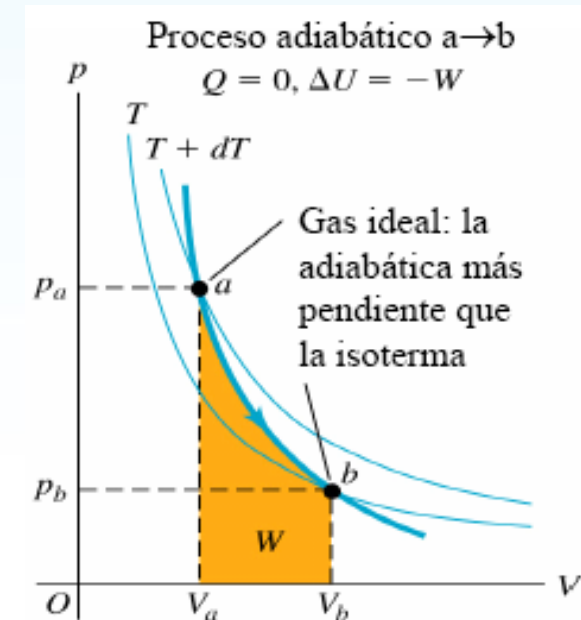


Expansión adiabática quasi-estática de un gas ideal

$$\int \left(\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \right)$$

$$\gamma \ln V + \ln P = cte$$

$$PV^\gamma = cte$$



Conceptos/Ecuaciones a Dominar

- Calor y Trabajo como *intercambios* de energía
 - Calor específico; calorimetría $c = \frac{Q}{m\Delta T} = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}$
 - Trabajo presión/volumen $dW = -pdV$
 - El Primer Principio de la Termodinámica $dQ = dU + dW$
 - Calor específico de gases $c_v = \frac{1}{m} \frac{dU}{dT}$
 - a volumen constante
 - a presión constante
 - Entalpía $H \equiv U + pV$
 - Expansión adiabática $PV^\gamma = cte$
- $$c_p = \frac{dh}{dT}$$



Fin

