

# Calor y Trabajo. Primer Principio de la Termodinámica

## Capacidad calorífica y calor específico

El calor es energía y se mide en unidades de energía como el julio, Caloría: cantidad de calor necesaria para elevar 1°C la temperatura de 1g de agua, desde 14,5°C a 15,5°C.

Un múltiplo común es la kilocaloría, unidad que suele aparecer en las tablas de dietética.

Capacidad calorífica  $C$ : cantidad de calor necesaria para elevar 1°C la temperatura de un objeto. Es proporcional a la masa del cuerpo.

Calor específico,  $c$ : La capacidad específica dividida por la masa

$$c = \frac{C}{m}$$

La capacidad calorífica molar es la capacidad calorífica por mol

$$C' = \frac{C}{n}$$

## CALORIMETRÍA

- La variación de energía térmica  $Q$  que interviene en una variación de temperatura de un sistema de masa  $m$  es:

$$Q = C\Delta T = mc\Delta T$$

- La variación de temperatura es positiva para el calor que entra en el sistema, y negativa para el calor que sale del mismo.
- El calor específico varía ligeramente con la temperatura, aunque para la mayoría de las sustancias esta variación es despreciable.
- Sea  $m$  la masa del cuerpo,  $c$  su calor específico y  $T_1$  su temperatura inicial. Sea  $m_a$  la masa del baño de agua y  $c_a = 1\text{cal/gK}$  su calor específico,  $T_0$  su temperatura inicial y  $T_f$  la temperatura final de equilibrio del sistema. El calor absorbido por el agua es el mismo que el perdido por el cuerpo:

$$mc(T_1 - T_f) = m_a c_a (T_f - T_0)$$

- Ecuación de la que se puede obtener  $c$

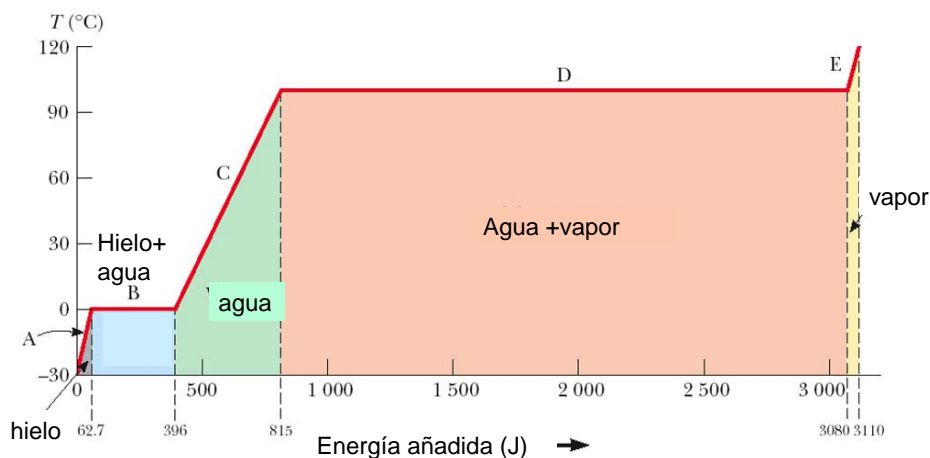
## Calor latente

- Los cambios de fase en una sustancia son procesos que necesitan energía térmica, pero ocurren a temperatura constante.
- Cuando la temperatura de un cuerpo aumenta por suministro de calor se origina un aumento de energía cinética por el movimiento de las moléculas. Cuando un material pasa de líquido a gaseoso las moléculas, que se mantenían en contacto, se alejan las unas de las otras. Esto requiere un trabajo contra las fuerzas de atracción, es decir, es necesario un suministro de energía para separar las moléculas, aunque no aumente su energía cinética (y por tanto, su temperatura) en el proceso.
- Para sustancias puras los cambios de fase se dan a cualquier presión, pero a unas temperaturas determinadas.
- el agua pura cambia de sólido a líquido a 0°C, y de líquido a gas a 100°C. son los llamados puntos de fusión y ebullición. Para estas sustancias se requiere una cantidad de calor determinada para cambiar la fase de una cantidad dada de sustancia. El calor es proporcional a la masa de la sustancia:

$$Q = mL$$

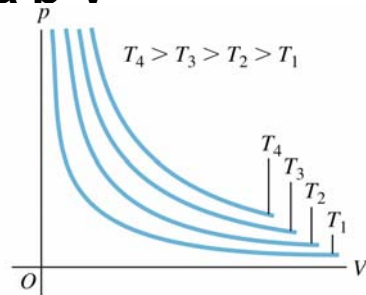
- donde  $L$  es una constante característica de la sustancia y del cambio de fase en cuestión. Para agua a presión atmosférica  $L_f = 79,7 \text{ cal/g}$ , y  $L_v = 540 \text{ cal/g}$ .

## Transición de hielo a vapor



## Diagrama p-V

Para una cantidad fija de gas, la ecuación de estado del gas ideal permite especificar el estado de un sistema con dos variables, que normalmente son  $p$  y  $V$ . A partir de ellas se puede determinar la tercera, en este caso  $T$ . Un estado de un sistema como un gas puede representarse en un diagrama  $p$ - $V$ .



Los diagramas  $p$ - $V$  resultan útiles para representar los procesos en los que cambia el estado del sistema.

Procesos cuasiestáticos: transcurren con la suficiente lentitud como para que pueda considerarse que el sistema está en equilibrio en cualquier instante.

$p$  y  $V$  están bien definidos en cualquier instante. Los procesos cuasiestáticos se pueden representar en el diagrama  $p$ - $V$  mediante una curva que corresponda a los valores sucesivos de  $p$  y  $V$  por los que pase el sistema en el proceso.

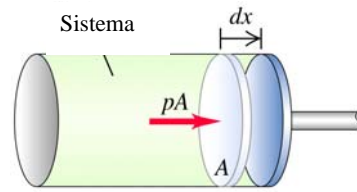
No todos los procesos son cuasiestáticos. Un sistema puede sufrir transformaciones en las que no pase por estado de equilibrio, como ocurre con los procesos muy rápidos o violentos. Dichos procesos no pueden representarse en diagramas  $p$ - $V$ .

## Trabajo

- Trabajo: la energía transferida entre un sistema y su entorno por métodos que no dependen de la diferencia de temperatura entre ambos.
- La energía puede transferirse por trabajo realizado por fuerzas eléctricas y magnéticas.
- Trataremos el trabajo mecánico realizado por las fuerzas que ejerce el sistema sobre su entorno.
- Como el trabajo es el producto de una fuerza por un desplazamiento, el trabajo realizado por un sistema está siempre ligado con un movimiento de alguna parte del entorno.
- Hablamos de trabajo realizado por el sistema sobre el entorno, y no al revés, ya que su origen está en las aplicaciones de las máquinas térmicas.
- El trabajo es positivo cuando se transfiere energía del sistema a su entorno.

## Trabajo

- Un ejemplo de trabajo realizado por un sistema sobre su entorno es el de un pistón, en el que la fuerza de presión de un fluido desplaza una pared móvil.
- El fluido experimenta una expansión infinitesimal cuando el pistón móvil se mueve  $dx$ . Si el área del pistón es  $A$  y la presión del fluido es  $p$ , la fuerza sobre el pistón es:



$$F_x = pA$$

- y el trabajo será:  $dW = F_x dx = pAdx$
- pero  $Adx$  es un cambio infinitesimal en el volumen del sistema, luego:  $dW = pdV$

(trabajo realizado por el sistema (fluido) sobre el entorno (pistón))

- En una expansión o aumento de volumen ( $dV>0$ ) la fuerza que ejerce el fluido es en la misma dirección que el desplazamiento, y el trabajo realizado por el sistema es positivo ( $dW>0$ ).
- En una compresión ( $dV<0$ ) la fuerza ejercida es contraria al desplazamiento del pistón, de modo que el trabajo realizado por el sistema es negativo ( $dW<0$ ).
- En un proceso a volumen constante (o isocórico,  $dV=0$ ) el trabajo realizado es cero, dado que no se desplaza ninguna parte del entorno y el sistema no realiza trabajo ( $dW=0$ ).
- En un proceso finito, en el que el volumen cambie cuasiestáticamente, desde  $V_1$  a  $V_2$ , el trabajo es:

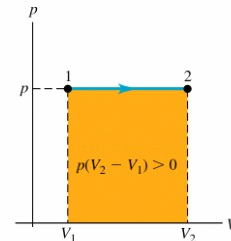
$$W = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

- Para poder esta integral necesitaríamos conocer cómo cambia  $p$  con el volumen durante el proceso,  $p(V)$ . En un proceso isobárico o a  $p = \text{cte} = p_1$

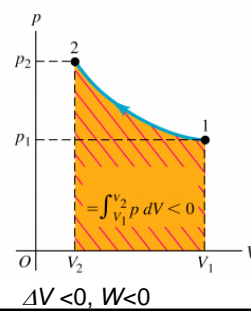
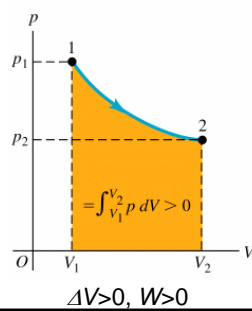
$$W_{12} = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$$

El trabajo realizado por el sistema es igual al área bajo la curva correspondiente al proceso:

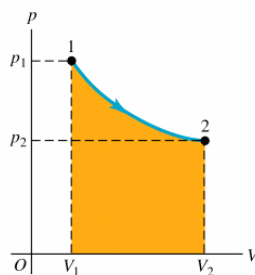
Proceso isobárico. Si  $\Delta V > 0$ ,  $W > 0$ ; si  $\Delta V < 0$ ,  $W < 0$ .



En general



- proceso isoterma para un gas ideal: El gas se expande desde  $V_1$  a  $V_2$  a temperatura fija.
- Se puede lograr un proceso como ese mediante un buen contacto térmico del sistema con el exterior mantenido a temperatura adecuada.

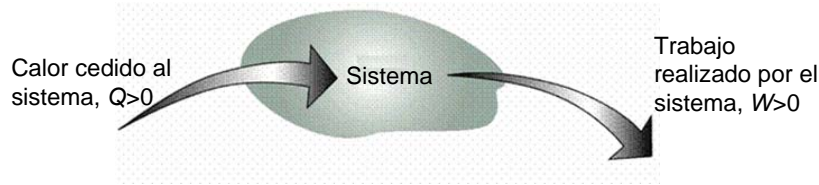


Para evaluar el trabajo que realiza el gas en su expansión, que es igual al área bajo la curva del diagrama  $p$ - $V$ , usaremos la ecuación de estado del gas ideal,  $pV = nRT$ . Aquí  $T = \text{cte}$ .

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT(\ln V_2 - \ln V_1) = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

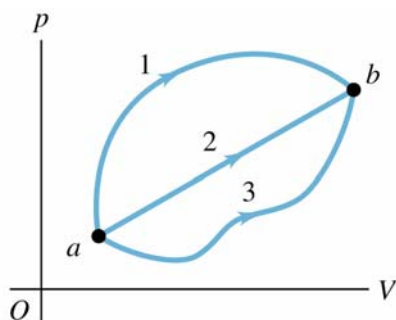
Si  $V_2 > V_1$ ,  $W > 0$ ; si  $V_2 < V_1$ ,  $W < 0$ .

## Convenio de signos



Si durante un proceso se cede calor al sistema y éste realiza un trabajo, la energía total transferida al sistema desde el exterior  $Q - W$ . Que la energía transferida sea trabajo o calor depende de lo que se elija como sistema.

## 1er Principio de la Termodinámica



El trabajo realizado por un sistema no sólo depende de los estados inicial y final, sino de cómo se lleve a cabo el proceso:

El trabajo realizado por los procesos 1, 2 y 3 es distinto (el área bajo la curva es distinta en cada proceso). Así pues .

$$W_1 \neq W_2 \neq W_3$$

El trabajo realizado por un sistema que experimenta un proceso, entre un estado inicial y otro final, depende de los detalles del proceso.

Los resultados experimentales demuestran que el calor cedido al sistema también depende de cómo sea el proceso. Así pues: . El calor cedido a un sistema que experimenta un proceso, entre un estado inicial y otro final, depende de los detalles del proceso.

$$Q_1 \neq Q_2 \neq Q_3$$

- En cada proceso la energía total transferida al sistema es  $Q-W$ . Al medir la energía total transferida al sistema resulta que es igual para todos los procesos que conecten los mismos estados inicial y final, es decir:

$$Q_1 - W_1 = Q_2 - W_2 = Q_3 - W_3$$

- $Q-W$  no depende del proceso, sólo de los estados inicial y final
- 1ª Ley de la Termodinámica: “En todo proceso en el que se cede calor,  $Q$ , al sistema y éste realiza un trabajo,  $W$ , la energía total transferida a dicho sistema es igual al cambio de su energía interna,  $U$ ”

$$Q - W = \Delta U = U_f - U_i$$

- La primera ley introduce la energía interna y expresa la conservación de la energía, de modo que la energía total transferida es igual al cambio de energía interna.
- También es importante destacar que el primer principio establece: “la variación en la energía interna sólo depende de los estados inicial y final, y no del proceso que los conecte”. Esto es, la energía interna es variable de estado.
- Para cualquier proceso que lleve al sistema del estado inicial,  $i$ , al estado final,  $f$ , el cambio de energía interna es  $U_f - U_i$ .
- Sin embargo, ni el calor ni el trabajo son variables de estado. El calor cedido y el trabajo realizado dependen del proceso que conecte los estados inicial y final.

## Aplicaciones de la 1ª Ley

- Proceso isócoro: Aquí  $V=\text{cte}$  durante el proceso. En cada parte del un proceso cuasiestático a  $V=\text{cte}$ ,  $dW = pdV = 0$

$$W = \int pdV = 0 \quad \text{No se realiza trabajo}$$

$$\text{Por la 1ª ley} \quad \Delta U = Q - W = Q$$

- Proceso adiabático: Es aquel que en que no se cede calor al sistema.
- En cada etapa infinitesimal del proceso  $dQ=0$ , y por tanto  $Q=0$  en el proceso adiabático.
- Esto puede conseguirse aislando el sistema mediante paredes adiabáticas o llevando el proceso a cabo de forma muy rápida de manera que pueda desprejarse la cantidad de calor.
- Por ejemplo, el recorrido de compresión en un motor de un coche es una compresión adiabática de la mezcla aire-gasolina, ya que ocurre demasiado rápido para que haya una transferencia de calor apreciable.
- Por la 1ª ley: .

$$\Delta U = Q - W = -W$$

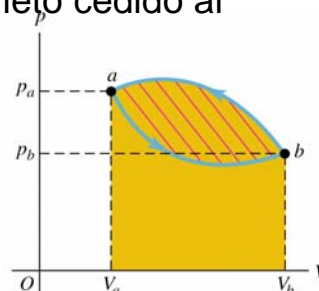


- Proceso isobárico: Esto es un proceso a  $p=\text{cte}$ . Se puede dar transferencia de energía en forma de calor y trabajo.
- El trabajo será: 
$$W = \int p dV = p\Delta V$$
- el calor puede ser calculado haciendo uso de calor específicos y latentes.
- Proceso isotérmico: Es un proceso que se realiza sin variar la temperatura, por ejemplo un cambio de fase que se realiza cuasiestáticamente. El sistema puede ceder calor y realizar trabajo.

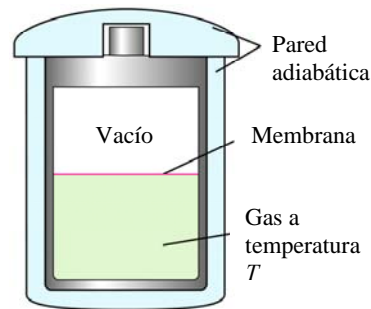
- Proceso cíclico: Un ciclo es un proceso que regresa al estado inicial del que partió. Cuando un sistema realiza un ciclo, el cambio en  $U = 0$ . Sin embargo, puede ocurrir que el calor cedido al sistema y el trabajo realizado por el sistema durante el ciclo no sea cero.
- En la expansión  $W > 0$ ; en la compresión  $W < 0$ . Si

$$\Delta U = Q - W \Rightarrow W = Q$$

El trabajo total es igual al calor neto cedido al sistema.



Expansión libre: Consideremos un recipiente con dos cámaras, en una de las cuales hay inicialmente un gas, y en la otra hay vacío. Ambas cámaras están separadas por una membrana y el recipiente está aislado del exterior. El estado inicial del gas viene caracterizado por  $p_i, V_i, T_i, U_i$



- la membrana se rompe, y el gas se expande libremente hasta llenar todo el espacio.
- En este proceso, el gas no está en equilibrio y, por tanto, no es cuasiestático, y no se puede representar en un diagrama p-V.
- Sin embargo, el gas alcanza un estado de equilibrio con valores  $p_f, V_f, T_f, U_f$ .  $V$  ha aumentado,  $p$  ha disminuido y  $T$  se puede medir, encontrándose que la variación de  $T$  para gases reales es muy pequeña.
- El cambio de energía interna puede calcularse haciendo uso de la 1ª ley. Como el proceso es adiabático  $Q = 0$ , y no hay trabajo ya que el gas en su expansión no mueve ninguna parte móvil ( $W=0$ ). Entonces  $U_f - U_i = 0$ , es decir,  $U_i = U_f$ .

– la energía interna de un gas se expresa en función de las variables independientes  $V$  y  $T$ . En el caso de los gases ideales o muy diluidos, este proceso se obtiene sin cambio de temperatura ( $T_i = T_f = T$ ), luego:

$$U(V_f, T) = U(V_i, T)$$

– lo que indica que la energía interna de un gas ideal no depende del volumen, sólo de la temperatura.

## Capacidades caloríficas de un gas ideal

- Cuando un gas se calienta a  $V=\text{cte}$ , no se realiza trabajo, de modo que todo el calor se utiliza en aumentar su energía interna (y por lo tanto su temperatura).
- Cuando el gas se calienta a  $P=\text{cte}$ , se expande y realiza trabajo, de modo que sólo parte del calor se emplea en aumentar  $U$  y  $T$ .
- Por lo tanto para aumentar la energía interna y la temperatura de un gas se necesita más calor si el proceso se realiza a  $P=\text{cte}$  que a  $V=\text{cte}$ .
- En consecuencia  $c_p$  es mayor que  $c_v$ .

- Sea  $(dQ)_V$ , una pequeña cantidad de calor que absorbe un gas a  $V=\text{cte}$ . Como  $W=0$ , tenemos que por la 1ª ley que  $dU=(dQ)_V$ . la capacidad calorífica a  $V=\text{cte}$ :

$$C_V = \frac{(dQ)_V}{dt} = \frac{dU}{dT}$$

- Si  $(dQ)_P$  es una pequeña cantidad absorbida por el gas a  $p=\text{cte}$

$$C_p = \frac{(dQ)_P}{dT}$$

- Por el primer principio  $(dQ)_P = dU + (dW)_P$ , con  $(dW)_P = p dV$ , el trabajo realizado a  $P=\text{cte}$ . Entonces:

$$C_p = \frac{dU}{dT} + \frac{(dW)_P}{dT} = C_V + \frac{(dW)_P}{dT}$$

- Esta ecuación es válida para cualquier sistema, gas, líquido o sólido

Esta ecuación es válida para cualquier sistema, gas, líquido o sólido.  $(dW)_p$  se puede relacionar con la variación de  $T$  usando la ecuación de estado del sistema. Para el gas ideal:

$$PV=nRT$$

derivando:

$$PdV + VdP = nRdT$$

a  $P=cte$ ,  $dP=0$ , y el trabajo  $(dW)_p=nRdT$ , luego

$$C_p = C_v + \frac{nRdT}{dT} = C_v + nR$$

Relación de Mayer

En general, todos los materiales se expansionan cuando se calientan. Por eso  $C_p > C_v$ . En los sólidos la dilatación es muy pequeña, y por eso el trabajo que realiza el sistema al calentarse a  $P=cte$  es pequeño. De ahí, que en ellos  $C_p \approx C_v$ .

- El teorema de equipartición (mecánica estadística) establece que en el equilibrio cada grado de libertad posee una energía media de  $\frac{1}{2}KT$  por molécula.
- el gas ideal monoatómico cada molécula tiene 3 grados de libertad (traslación). Por tanto

$$U = \frac{3}{2}nRT \quad C_v = \frac{3}{2}nR \quad C_p = C_v + nR = \frac{5}{2}nR$$

- Para moléculas biatómicas se tienen 5 grados de libertad (3 de traslación y 2 de rotación), luego cada molécula tiene una energía media de  $(5/2)KT$ , y  $n$  moles,  $(5/2)nRT$ . Luego:

$$U = \frac{5}{2}nRT \quad C_v = \frac{5}{2}nR \quad C_p = \frac{7}{2}nR$$

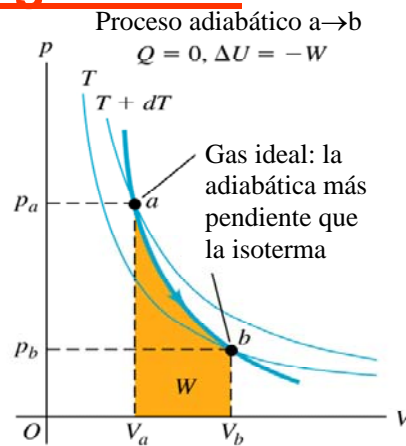
- Para un sólido, en un modelo sencillo, cada molécula tiene 6 grados de libertad, luego los calores específicos molares verifican que:

$$U = 3nRT \quad c_p \approx c_v = 3R = 6 \frac{cal}{K}$$

- Ley de Dulong y Petit, válida para muchos sólidos, pero no para todos a temperatura ambiente.

## Expansión adiabática quasi-estática de un gas ideal

- En una expansión adiabática quasi-estática de un gas ideal, el gas se expande lentamente contra un pistón, realizando trabajo sobre el mismo.
- El trabajo realizado es igual a la disminución de  $U$ , y la temperatura del gas disminuye.
- En un diagrama  $p$ - $V$ , la curva correspondiente tiene mayor pendiente que la de la expansión isoterma.
- cuando aumenta el volumen  $dV$ , la presión disminuye más en la expansión adiabática.



El trabajo realizado es igual al área bajo la curva. Según el 1er principio:

$$\delta Q = dU + dW = dU + PdV = 0$$

- $\delta Q = dU + dW = dU + PdV = 0$
- pero  $dU = C_v dT$
- $\delta Q = C_v dT + PdV \implies dT = -\left(\frac{P}{C_v}\right)dV$
- Con la ecuación de estado  $PV = nRT$ ,  $\implies PdV + VdP = nRdT$

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

- pero  $C_v + nR = C_p$ , dividiendo cada término  $C_v PV$

$$\frac{C_p}{C_v} \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \implies \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad \text{Coeficiente adiabático}$$

Integrando  $\gamma \ln V + \ln P = cte \implies \ln PV^\gamma = cte \implies \boxed{PV^\gamma = cte}$