

Tema 10.- PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

• Capacidad calorífica y calor específico

El calor suministrado a un sistema a presión constante y el cambio de temperatura están relacionados, a través del *calor específico* a presión constante c_p :

$$dQ = mc_p dT$$

si se conoce la masa m ; o a través de la *capacidad calorífica molar* a presión constante C_p :

$$dQ = nC_p dT$$

si lo que conocemos es el número de moles n . De igual manera se definen el calor específico a volumen constante, c_v , y la capacidad calorífica molar a volumen constante C_v :

$$dQ = mc_v dT \quad dQ = nC_v dT$$

La relación entre el julio y la caloría es: 1 cal = 4.186 J.

• Cambio de fase y calor latente

El calor necesario para fundir una sustancia sólida es:

$$Q_f = mL_f$$

donde L_f es el *calor latente de fusión*. Para el agua a presión atmosférica $L_f = 333.5 \text{ kJ/kg} = 80 \text{ cal/g}$. El calor necesario para vaporizar un líquido es:

$$Q_v = mL_v$$

donde L_v es el *calor latente de vaporización*. Para el agua a presión atmosférica $L_v = 2257 \text{ kJ/kg} = 540 \text{ cal/g}$. En igualdad de condiciones todo cambio de fase se produce a una temperatura determinada, y mientras se está produciendo un cambio de fase no varía la temperatura del sistema.

• Trabajo

El trabajo es una transferencia de energía entre un sistema y su entorno debida al movimiento de alguna parte del entorno. el trabajo realizado por un fluido sobre su entorno es:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

El trabajo realizado por un sistema es positivo cuando se transfiere energía desde el sistema al exterior (entorno).

Trabajo en sistemas gaseosos (procesos reversibles):

(a) *Proceso isócoro* (volumen constante, $dV = 0$): $W = 0$.

(b) *Proceso isobárico* (presión constante, $dp = 0$):

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

(c) *Proceso isotermo* (temperatura constante, $dT = 0$), para un gas ideal $pV = nRT$ y si T es constante $p_1V_1 = p_2V_2$:

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = \\ &= p_1V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = p_2V_2 \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1V_1 \ln \frac{p_1}{p_2} \end{aligned}$$

(d) *Proceso adiabático* ($Q = 0$), para un gas ideal $pV = \text{cte.}$:

$$= \frac{C_p}{C_v} \quad pV = p_1V_1 \quad p = \frac{p_1V_1}{V}$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1V_1}{V} dV = \frac{p_1V_1}{-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \right]$$

• Funciones de estado y ecuaciones de estado

Las *variables de estado* p , V , T y n para una sustancia están ligadas entre sí a través de una ecuación matemática que se denomina *ecuación de estado*. Para un gas ideal:

$$pV = nRT$$

donde $R = 8.31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 2 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ es la constante universal de los gases. Un estado de equilibrio de un sistema puede representarse mediante un punto en el diagrama p - V . Los

procesos cuasiestáticos son aquéllos en los que el sistema pasa a través de una sucesión de estados de equilibrio, y pueden representarse mediante curvas en un diagrama p - V .

• Primer principio de la Termodinámica. Energía interna

La relación entre la energía transferida entre un sistema y su entorno y el cambio de *energía interna* U del sistema es:

$$U = Q - W$$

El calor Q cedido al sistema y el trabajo W que éste realiza dependen de los detalles del proceso, sin embargo la energía interna es una función de estado: el cambio de energía interna

$U = U_f - U_i$ depende sólo de los estados inicial (i) y final (f),

y no del proceso realizado para ir de uno a otro. En la ecuación del primer principio el convenio de signos es el siguiente: $Q > 0$ si se cede calor al sistema desde el exterior y $W > 0$ si el sistema realiza trabajo sobre el exterior.

• Algunas aplicaciones del primer principio

(a) *Proceso isócoro* ($V = \text{cte.}$): El trabajo es nulo ($W = 0$) y aplicando el primer principio:

$$U = Q - W = Q$$

(b) *Proceso isobárico* ($p = \text{cte.}$): Se pueden dar ambos tipos de transferencia de energía entre el sistema y su entorno, Q y W .

(c) *Proceso adiabático* ($Q = 0$): $U = Q - W = -W$

(d) *Proceso isotérmico* ($T = \text{cte.}$): Un ejemplo de proceso isotérmico es un cambio de fase.

(e) *Expansión libre de un gas ideal*: Si se tiene un recipiente con dos vasijas, en una de ellas hay un gas ideal y en la otra se ha hecho el vacío. Ambas cámaras están separadas y el recipiente aislado del exterior. Se abre la llave de paso entre las dos vasijas y el gas se expande libremente hasta que se igualan las presiones de los dos recipientes. En la expansión libre se observa que no cambia la temperatura del gas y entonces $Q = 0$. El sistema tampoco realiza trabajo sobre su entorno $W = 0$, por tanto la energía interna no cambia $U = 0$. Como la presión y el volumen del gas han cambiado, U no es función ni de p ni de V , pero como la temperatura permanece constante, se puede concluir que *la energía interna de un gas ideal depende sólo de la temperatura, $U(T)$* . Como a volumen constante se tiene $dU = dQ = nC_v dT$ y U sólo depende de T , a presión constante también será $dU = nC_v dT$.

(f) *Proceso cíclico*: Los estados inicial y final coinciden. Como U es una función de estado, en un ciclo $U = 0$.

• Capacidades caloríficas de los gases

Capacidades caloríficas para un gas ideal monoatómico:

$$C_v = \frac{3}{2}R \quad C_p = C_v + R = \frac{5}{2}R$$

Capacidades caloríficas para un gas ideal diatómico:

$$C_v = \frac{5}{2}R \quad C_p = C_v + R = \frac{7}{2}R$$

La ecuación:

$$C_p - C_v = R$$

recibe el nombre de *relación de Meyer*. Un gas ideal que realiza un *proceso adiabático* cuasiestático experimenta cambios de presión y volumen que satisfacen la ecuación:

$$pV = \text{cte.}$$

con $\gamma = C_p/C_v$. Para gases ideales monoatómicos $\gamma = 5/3 = 1.67$, y para gases ideales diatómicos $\gamma = 7/5 = 1.40$.

• BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA

[GETTYS, 1991] *Cap. 17: Primera ley de la Termodinámica.*
[TIPLER, 1999] *Cap. 19: Calor y primer principio de la Termodinámica.*