

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

ÍNDICE

1. Capacidad calorífica y calor específico
2. Calorimetría
3. Cambios de fase. Calor latente
4. Experimento de Joule. 1^{er} principio de la termodinámica
5. Capacidad calorífica de un gas ideal
6. Energía interna de un gas ideal
7. Diagramas PV para gases ideales

BIBLIOGRAFÍA:

Cap. 18 del Tipler–Mosca, vol. 1, 5^a ed.
Cap. 20 del Serway–Jewett, vol. 1, 7^a ed.

1. CAPACIDAD CALORÍFICA Y CALOR ESPECÍFICO

Energía que se transfiere de un sistema a otro debido a sus diferentes temperaturas:

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

Q : Calor $[Q]=[E]=J$ (también se utiliza la caloría, $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$)

C : Capacidad calorífica $[C]=[E][T]^{-1}=J/K$ (también se utiliza la $\text{cal}/^{\circ}\text{C}$, $1 \text{ cal}/^{\circ}\text{C} = 4.184 \text{ J/K}$)

c_e : Calor específico $[c_e]=[E][M]^{-1}[T]^{-1}=J/\text{kgK}$ (también se utiliza la $\text{cal}/\text{g}^{\circ}\text{C}$, $1 \text{ cal}/\text{g}^{\circ}\text{C} = 4184 \text{ J/kgK}$)

La caloría se define como el calor necesario para elevar la temperatura de 1 g de agua 1°C

La capacidad calorífica de una sustancia es la cantidad de energía (calor) necesaria para aumentar su temperatura un grado.

El calor específico es la capacidad calorífica por unidad de masa: $c_e = C/m$

También se define el calor específico molar: $c_m = C/n$, como la capacidad calorífica por mol de sustancia. En este caso, n es el número de moles de sustancia.

Como $C = mc_e$, se tiene que $c_m = C/n = mc_e/n = Mc_e$, siendo $M = m/n$ la masa molar.

1. CAPACIDAD CALORÍFICA Y CALOR ESPECÍFICO

Calores específicos y calores molares de algunos sólidos y líquidos:

Sustancia	c_e (J/kg·K)	c_e (cal/g·°C)	c_m (J/mol·K)
Agua	4184	1	75,2
Alcohol etílico	2400	0,58	111
Aluminio	900	0,215	24,3
Bismuto	123	0,0294	25,7
Cobre	386	0,0923	24,5
Hielo (-10 °C)	2090	0,5	37,6
Mercurio	140	0,033	28,3
Oro	126	0,0301	25,6
Plata	233	0,0558	24,9
Plomo	128	0,0306	26,4
Tungsteno	134	0,0321	24,8
Hierro	452	0,1080	25,2
Zinc	387	0,0925	25,2

2. CALORIMETRÍA

Si en un recipiente aislado se colocan dos cuerpos a diferente temperatura en contacto térmico (uno de ellos líquido), el calor que cede uno de ellos (el de mayor temperatura) será igual al calor absorbido por el otro (y por el recipiente en su caso). Así, podría saberse el calor específico de uno de los cuerpos, conocido el del otro. Este procedimiento se denomina *calorimetría* y el recipiente aislado que contiene el agua, *calorímetro*.

Por ejemplo, supongamos que el cuerpo tiene masa m , calor específico c y temperatura inicial T_{io} . Después se pone en contacto térmico con una determinada cantidad de agua m_a , de calor específico c_a a una temperatura inicial T_{ia} , que se encuentra en un calorímetro de masa m_c y calor específico c_c . La temperatura inicial del cuerpo es mayor que la del agua y calorímetro. Si la temperatura final de la mezcla es T_f , el calor que sale del cuerpo es:

$$Q_{\text{sale}} = m_c c_c (T_{ic} - T_f)$$

Y el calor que absorben el agua y el recipiente es:

$$Q_{\text{entra}} = m_a c_a (T_f - T_{ia}) + m_c c_c (T_f - T_{ia})$$

Igualando ambas cantidades, podría obtenerse el calor específico del objeto o la temperatura de equilibrio de la mezcla:

$$mc(T_{io} - T_f) = m_a c_a (T_f - T_{ia}) + m_c c_c (T_f - T_{ia})$$

En estas ecuaciones se han elegido las diferencias de temperaturas de forma que tanto los calores cedidos como los absorbidos son cantidades positivas ($T_{ia} < T_f < T_{io}$).

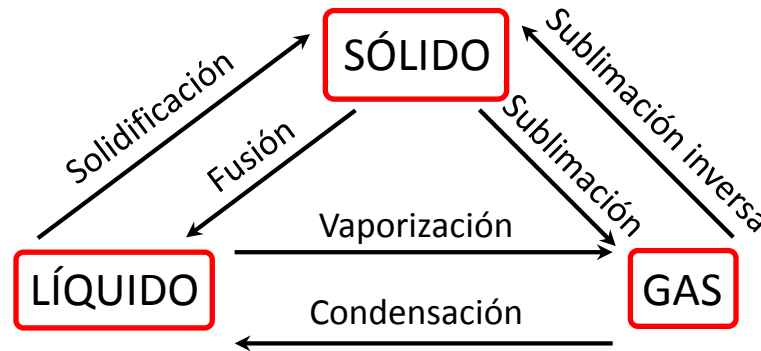
2. CALORIMETRÍA

Problema

Se desea obtener el calor específico del plomo. Para ello, se calienta medio kilo de esta sustancia hasta 100°C y se colocan en un calorímetro cuya capacidad calorífica es de 50 cal/K . Este calorímetro contiene 300 gramos de agua inicialmente a 17°C . La temperatura final de la mezcla en equilibrio es de 20.48°C . ¿Cuál es el calor específico del plomo?

Calor específico del agua: $c_a = 4184 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$.

3. CAMBIOS DE FASE. CALOR LATENTE



Calor latente de fusión: El calor necesario para fundir una sustancia de masa m sin cambiar su temperatura es proporcional a la masa de la sustancia: $Q_f = mL_f$, en donde L_f es el calor latente de fusión de la sustancia.

$$[L_f] = [E][M]^{-1} = J/kg.$$

Si se pretende pasar la misma sustancia de estado líquido a sólido (solidificar), habrá que *retirarle* la misma cantidad de calor que en el caso anterior.

Calor latente de vaporización: El calor necesario para evaporar una sustancia de masa m sin cambiar su temperatura es proporcional a la masa de la sustancia: $Q_v = mL_v$, en donde L_v es el calor latente de vaporización de la sustancia.

$$[L_v] = [E][M]^{-1} = J/kg.$$

3. CAMBIOS DE FASE. CALOR LATENTE

Punto de fusión (PF), calor latente de fusión L_f , punto de ebullición (PE) y calor latente de vaporización L_v a 1 atm de diversas sustancias.

Sustancia	PF (K)	L_f (kJ/kg)	PE (K)	L_v (kJ/kg)
Agua	273.15	333.5	373.15	2257
Alcohol etílico	159	109	351	879
Azufre	388	38.5	717.75	287
Bromo	266	67.4	332	369
Cobre	1356	205	2839	4726
Mercurio	234	11.3	630	296
Oro	1336	62.8	3081	1701
Oxígeno	54.4	13.8	90.2	213
Plata	1234	105	2436	2323
Plomo	600	24.7	2023	858
Zinc	692	102	1184	1768

3. CAMBIOS DE FASE. CALOR LATENTE

Problema

¿Cuánto calor es necesario suministrar a 1 kg de hielo a -30°C y 1 atm para convertirlo totalmente en vapor de agua?

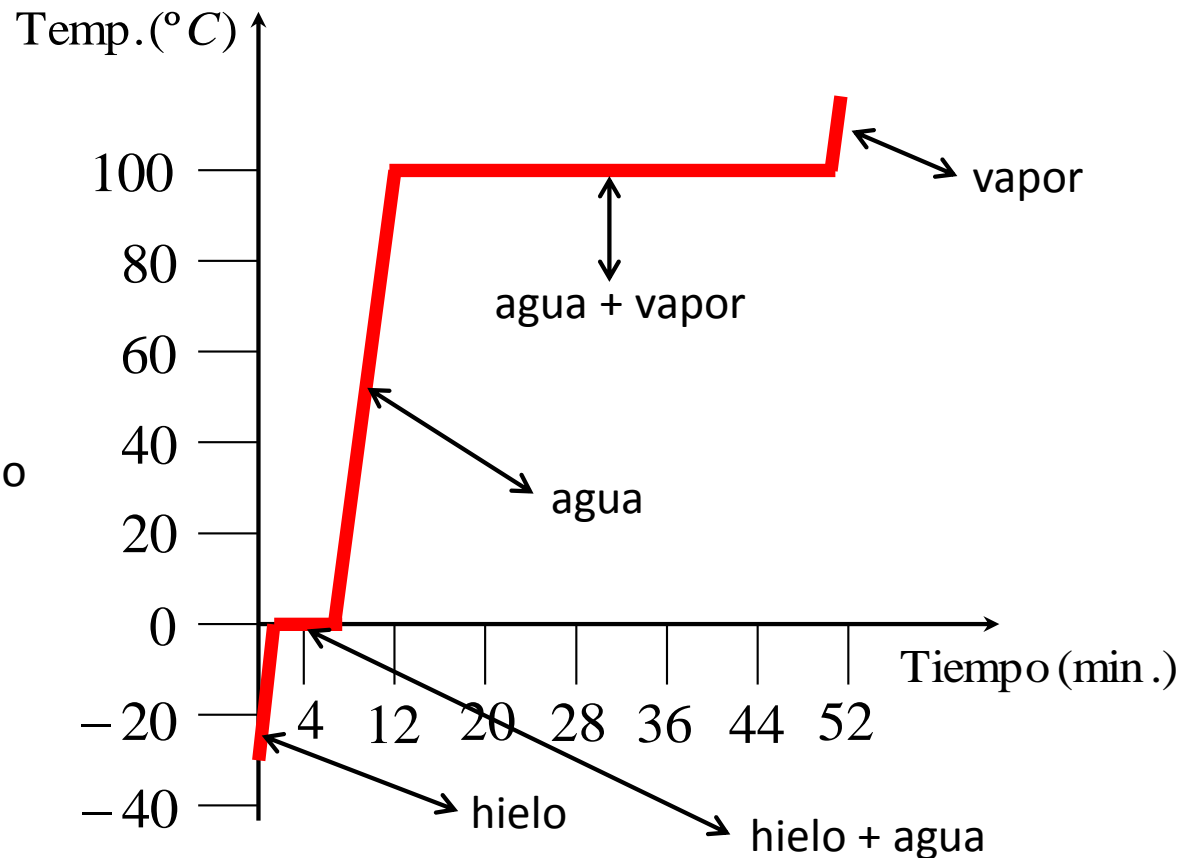
$$c_e(\text{agua}) = 4184 \text{ J/kg}\cdot\text{K}.$$

$$c_e(\text{hielo}) = 2090 \text{ J/kg}\cdot\text{K}.$$

$$L_f(\text{hielo}) = 333.5 \text{ kJ/kg}.$$

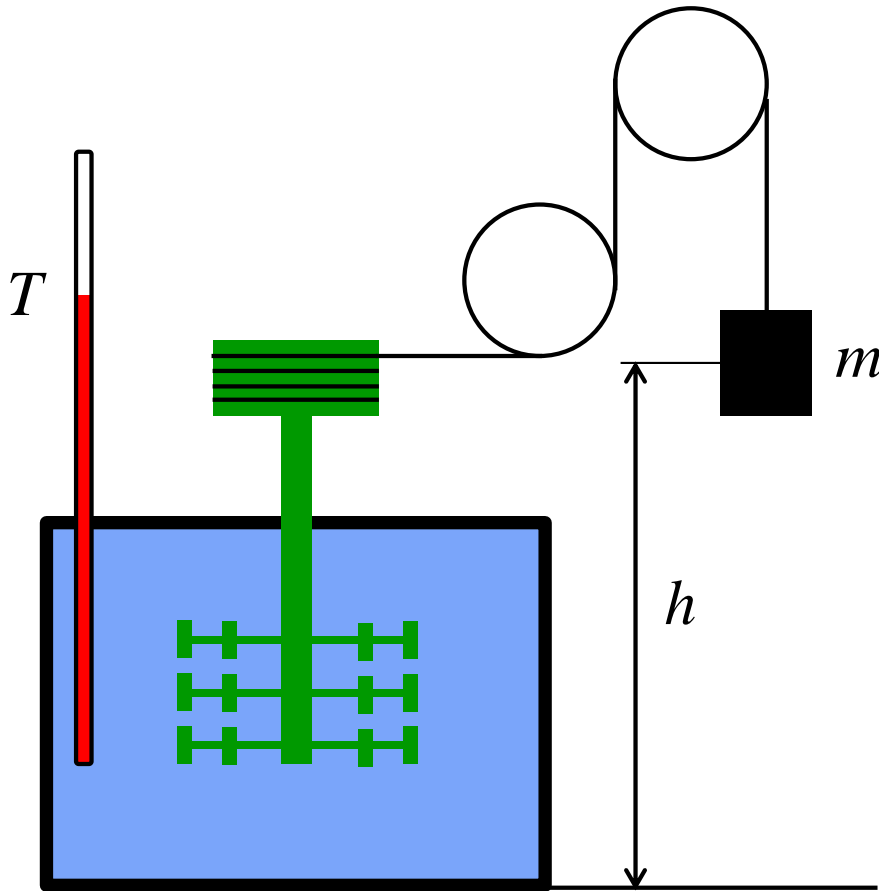
$$L_v(\text{agua}) = 2257 \text{ kJ/kg}.$$

Gráfica temperatura vs. tiempo para el caso en que la tasa de aporte de calor sea de 1 kJ/s



4. EXPERIMENTO DE JOULE.

1^{er} PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA



Al dejar caer una cierta masa m desde distintas alturas h , se observa que la temperatura del agua en el interior del calorímetro aumenta de forma proporcional a la altura debido a la agitación producida por el movimiento de las paletas.

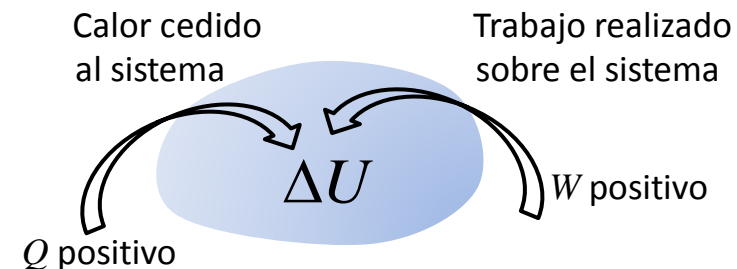
Equivalente mecánico del calor: Es necesario el trabajo de 4.184 J de energía mecánica para elevar la temperatura de 1 g de agua en 1 °C. 4.184 J de energía mecánica son equivalentes a 1 caloría de energía térmica.

Pero también se puede aumentar la temperatura del agua suministrando calor (por ejemplo, si las paredes del calorímetro son conductoras).

Trabajo y calor son dos formas de transferir energía. La variación de la energía interna de un sistema es igual al calor transferido al sistema más el trabajo realizado sobre el sistema:

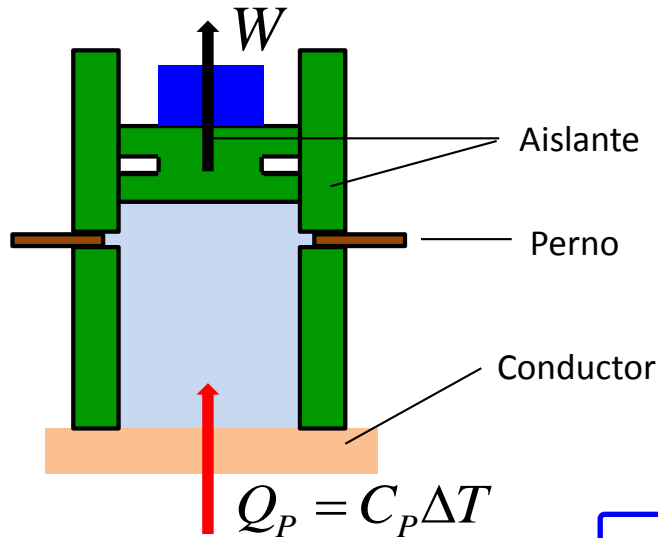
$$\Delta U = Q + W$$

Primer principio de la termodinámica



5. CAPACIDAD CALORÍFICA DE UN GAS IDEAL

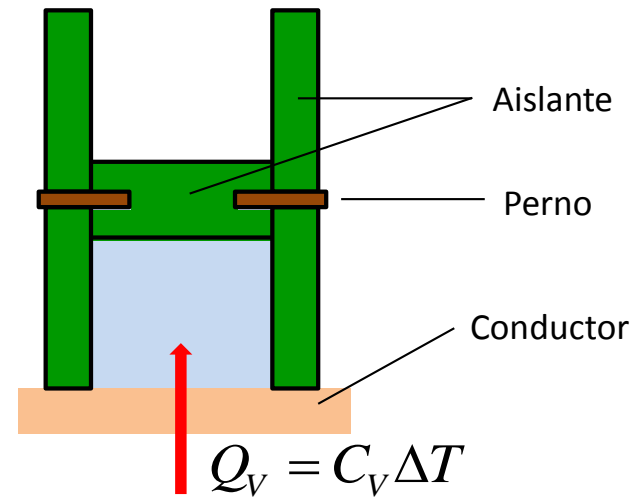
Al suministrar calor a un cuerpo, el proceso se puede realizar a presión constante, a volumen constante o variando ambos.



$$C_P = C_V + nR$$

Calor suministrado a presión constante. El gas se expande y realiza un trabajo positivo sobre el pistón.

$$C_P = \begin{cases} 5nR/2 & \text{Gases monoatómicos} \\ 7nR/2 & \text{Gases diatómicos} \end{cases}$$



Calor suministrado a volumen cte. No se realiza trabajo y todo el calor se convierte en energía interna del gas.

$$C_V = \begin{cases} 3nR/2 & \text{Gases monoatómicos} \\ 5nR/2 & \text{Gases diatómicos} \end{cases}$$

6. ENERGÍA INTERNA DE UN GAS IDEAL

Para un gas ideal, la energía interna es una función de estado que sólo depende de su temperatura, sin importar que se produzcan cambios de presión y/o volumen. Según la mecánica estadística, la energía media asociada con cualquier grado de libertad de una molécula es $kT/2$ o $RT/2$ por mol, con lo que:

$$U = U(T) = \begin{cases} \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}nRT & \text{Moléculas monoatómicas} \\ \frac{5}{2}NkT = \frac{5}{2}nRT & \text{Moléculas diatómicas} \end{cases}$$

Cuando se proporciona calor a un gas a volumen constante, de acuerdo con el primer principio de la termodinámica se tiene:

$$\Delta U = Q + W = Q_V = C_V (T_f - T_i)$$

Esta expresión es válida para cualquier tipo de proceso, sea o no a volumen constante

7. DIAGRAMAS PV PARA GASES IDEALES

Consideraremos procesos *cuasiestáticos*: Procesos en los que el sistema cambia de estado pasando por una serie de estados de equilibrio. En la práctica, es posible aproximarse bastante bien a los procesos cuasiestáticos.

$$dW_{\text{gas sobre el émbolo}} = F_{ge} dx = P A dx = P dV$$

$$dW_{\text{émbolo sobre el gas}} = F_{eg} dx = -dW_{\text{gas sobre el émbolo}} = -P dV$$

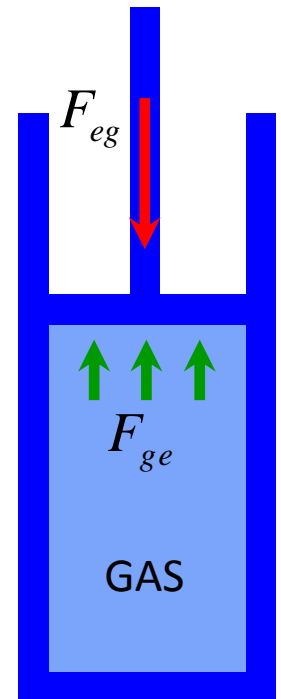
$$F_{ge} = -F_{eg}$$

Si se produce una expansión ($dV > 0$):

$$\begin{cases} dW_{\text{gas sobre el émbolo}} > 0 \\ dW_{\text{émbolo sobre el gas}} < 0 \end{cases}$$

Si se produce una compresión ($dV < 0$):

$$\begin{cases} dW_{\text{gas sobre el émbolo}} < 0 \\ dW_{\text{émbolo sobre el gas}} > 0 \end{cases}$$



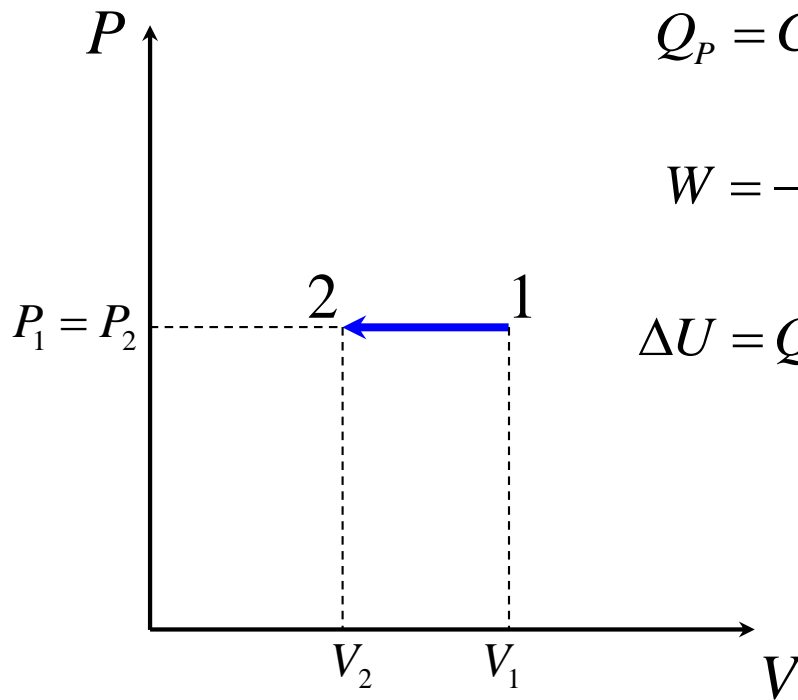
$$W_{\text{sobre el gas}} = -\int_{V_i}^{V_f} P dV$$

Trabajo realizado sobre un gas

7. DIAGRAMAS PV PARA GASES IDEALES

Los estados de un gas pueden representarse en un diagrama PV, ya que especificando ambas cantidades se especifica el estado del gas, que como ya se vio sólo depende de la temperatura. Así, cada punto del diagrama PV especifica un estado particular del gas.

PROCESO ISÓBARO (P constante)



$$Q_p = C_p(T_2 - T_1)$$

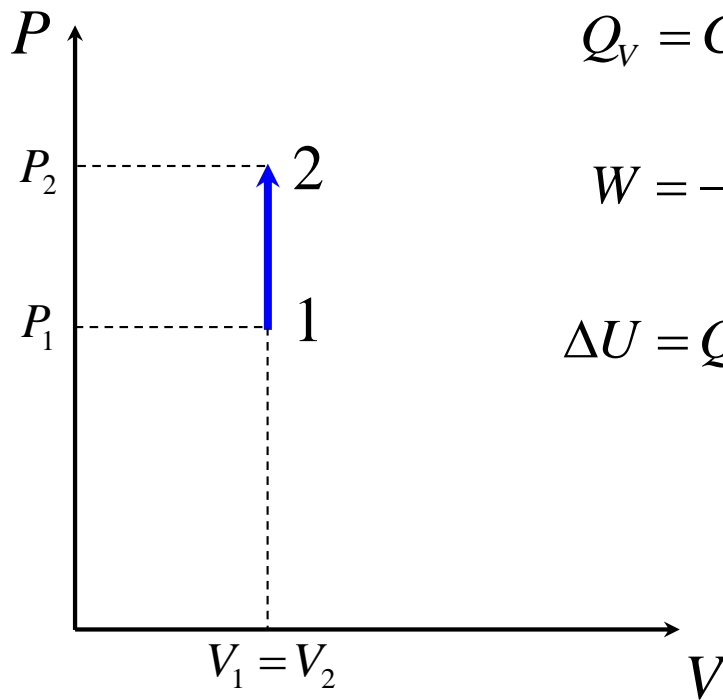
$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P dV = -P(V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = Q + W = C_p(T_2 - T_1) - P(V_2 - V_1) = C_v(T_2 - T_1)$$

7. DIAGRAMAS PV PARA GASES IDEALES

Los estados de un gas pueden representarse en un diagrama PV, ya que especificando ambas cantidades se especifica el estado del gas, que como ya se vio sólo depende de la temperatura. Así, cada punto del diagrama PV especifica un estado particular del gas.

PROCESO ISÓCORO (V constante)



$$Q_V = C_V(T_2 - T_1)$$

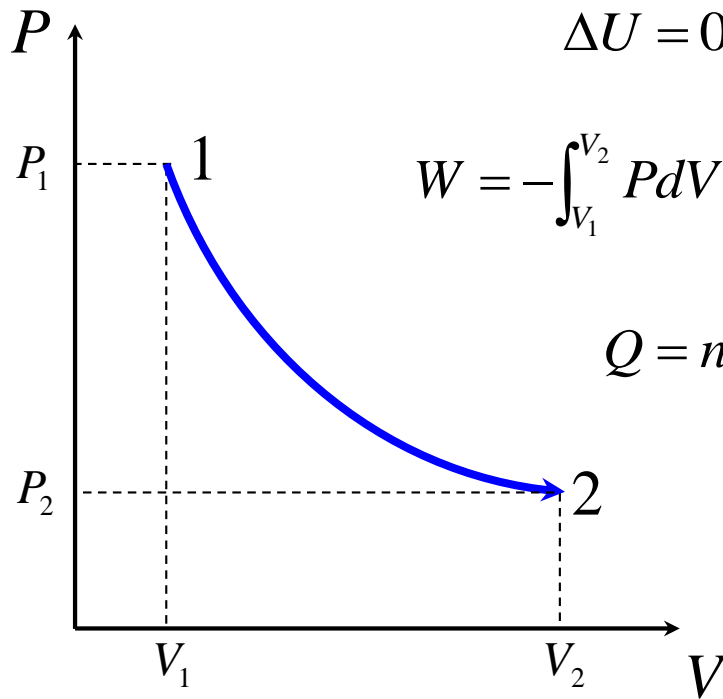
$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P dV = 0$$

$$\Delta U = Q + W = C_V(T_2 - T_1)$$

7. DIAGRAMAS PV PARA GASES IDEALES

Los estados de un gas pueden representarse en un diagrama PV, ya que especificando ambas cantidades se especifica el estado del gas, que como ya se vio sólo depende de la temperatura. Así, cada punto del diagrama PV especifica un estado particular del gas.

PROCESO ISOTERMO (T constante)



$$\Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

7. DIAGRAMAS PV PARA GASES IDEALES

Los estados de un gas pueden representarse en un diagrama PV, ya que especificando ambas cantidades se especifica el estado del gas, que como ya se vio sólo depende de la temperatura. Así, cada punto del diagrama PV especifica un estado particular del gas.

PROCESO ADIABÁTICO ($Q = 0$)

$$\Delta Q = 0 \Rightarrow \Delta U = W = C_V(T_2 - T_1)$$

$$dU = dQ + dW \Rightarrow C_V dT = -PdV \Rightarrow C_V dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{nR}{C_V} \frac{dV}{V} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V} \quad \left(\gamma = \frac{C_P}{C_V} \right)$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{cte} \Rightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$PV^\gamma = \text{cte} \Rightarrow P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$W = C_V \Delta T = C_V \left(\frac{P_2 V_2}{nR} - \frac{P_1 V_1}{nR} \right) = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

