

3. TERMODINÁMICA

3.1. INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA

La Termodinámica se define como el estudio de la energía, sus formas y transformaciones. En sus principios la termodinámica surgió de la producción de trabajo mecánico a partir de fuentes de calor, centrándose en el estudio y desarrollo de las máquinas térmicas. Dada su generalidad, la Termodinámica es una ciencia básica que se puede aplicar al estudio de numerosos temas, como son la transferencia de calor, las plantas de potencia (combustibles fósiles, fisión nuclear, fusión nuclear, energía solar, geotérmica...), las máquinas (de vapor, de gasolina, diésel, turbinas de gas...) y el acondicionamiento de aire, entre otros.

De la aplicación de sus principios obtendremos información de si es posible o no mejorar la eficiencia de los procesos y cómo hacerlo, aspectos estos muy importantes en una sociedad cuyos excesos en el consumo de energía están influyendo de forma negativa en el medio ambiente.

La Termodinámica que expondremos es la Termodinámica Clásica es una disciplina que está basada en un número reducido de principios básicos a partir de los cuales se deducen las leyes que gobiernan los fenómenos energéticos. Estos principios no pueden demostrarse por razonamientos matemáticos, aunque si se expresan en forma matemática, toda su validez descansa en la experiencia.

Una muestra de sustancia puede describirse de dos formas básicas:

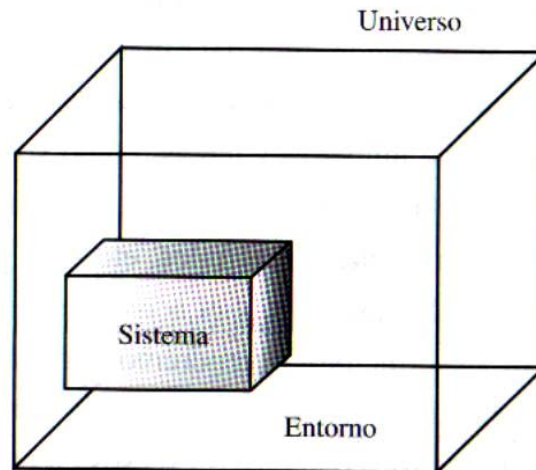
- en función de los átomos y moléculas que la constituyen
- en función de las propiedades macroscópicas que pueden determinarse por medidas prácticas, tales como son la masa, volumen, densidad, el calor específico, la presión....

La Termodinámica es una disciplina fenomenológica que estudia los fenómenos que ocurren desde un punto de vista macroscópico en función de las propiedades físicas observables y medibles. Cuando la Termodinámica admite hipótesis acerca de la estructura discreta de la materia surge la Termodinámica Estadística.

Algunas definiciones básicas:

En general, el estudio de cualquier disciplina científica comienza con la definición de aquellos conceptos que se emplean para establecer sus principios fundamentales:

Para comenzar con es estudio de la Termodinámica, necesitamos aislar de forma real o imaginaria una región del espacio, objeto del estudio, que denominaremos *sistema termodinámico*. Todo lo que es externo al sistema y tiene relación directa con su comportamiento se designa como *entorno* o alrededores. Ambos constituyen el *universo* termodinámico. Entre el sistema y su entorno debe haber una superficie perfectamente definida real o imaginaria, que llamaremos *frontera* del sistema.



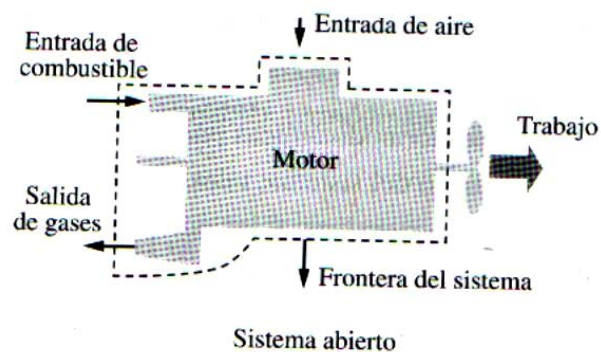
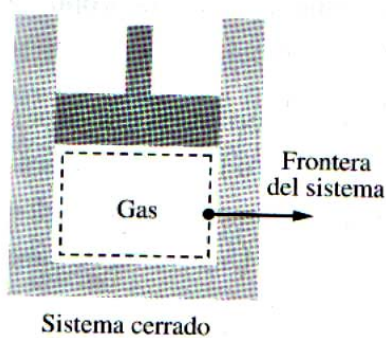
Esta superficie puede ser real, por ejemplo una gota de agua o un gas encerrado dentro de un cilindro provisto de un émbolo o una superficie matemática a la que le atribuimos ciertas propiedades. Esta frontera puede ser:

- **móvil o rígida:** si se desplazan y deforman por efecto de las fuerzas que actúan sobre ellas o no
- **permeable o impermeable:** si permiten o no el flujo de determinadas sustancias
- **diatérmica o adiabática:** si permite o no el flujo de calor

Basados en el tipo de frontera, en Termodinámica distinguiremos, principalmente tres tipos de sistema: sistema cerrado, sistema abierto y sistema aislado.

Llamaremos *sistema cerrado* a un región que masa constante que solo intercambia energía con sus alrededores. El sistema cerrado debe de estar separado de su entorno por una frontera impermeable a la materia. Un ejemplo de sistema cerrado puede ser el gas encerrado en un globo.

Por otra parte, un *sistema es abierto* cuando a través de su frontera se producen intercambios de energía y de materia. El calentador de agua de nuestras casa es un ejemplo de sistema abierto. El agua entra fría en el calentador y sale caliente, después de haber recibido calor de, por ejemplo la combustión del gas natural. Los organismos vivos pueden considerarse como sistemas abiertos en tanto intercambian materia y energía con el medio en que se desarrollan.



Por último, un *sistema es aislado* cuando no intercambia energía ni materia con sus alrededores, es decir, un sistema aislado es aquel que no interactúa con su entorno.

¿Cómo se caracteriza un sistema termodinámico?

Para describir un sistema y estudiar su comportamiento necesitamos conocer un conjunto de magnitudes macroscópicas que llamaremos *variables termodinámicas*. Las variables termodinámicas puede dividirse en dos categorías: las que dependen del tamaño del sistema, tales como la masa o el volumen, que son *variables extensivas* y las que no dependen de dicho tamaño, como la densidad, la temperatura o la presión que son *variables intensivas*. Una forma de saber si una variable es intensiva o extensiva es dividir el sistema en dos partes iguales. Si es intensiva, tendrá el mismo valor para los dos subsistemas; por el contrario, si es extensiva, su valor en cada subsistema será la mitad.

Muchas veces conviene referirse a las magnitudes extensivas utilizando sus valores por unidad de masa del sistema. Entonces se denominan *variables específicas*. Para distinguirlas se utilizan en general letras mayúsculas para las variables extensivas y letras minúsculas para las correspondientes variables específicas. Así por ejemplo, el *volumen específico* se define como: $v = \frac{V}{m}$. Las variables específicas pueden considerarse como propiedades intensivas.

Para conocer qué valor tienen las variables termodinámicas, tendremos que medir y para ellos necesitamos que el sistema esté razonablemente “tranquilo”, situación que vamos a llamar de equilibrio termodinámico. Formalmente, diremos que un sistema está en *equilibrio* cuando su estado no cambia. Esto significa que todas sus variables termodinámicas mantienen un valor constante, para lo cual el sistema debe permanecer sin interacción con su entorno. Por tanto, para poder conocer el estado de un sistema, este tiene que encontrarse en equilibrio termodinámico, ya que de lo contrario, no podemos averiguar el valor exacto de las variables que definen dicho estado.

Cuando un sistema está en equilibrio termodinámico, entre sus variables existe una relación matemática que se denomina *ecuación de estado*. Todo sistema tiene su propia ecuación de estado, aunque en algunos casos su forma puede ser muy complicada. Una ecuación de estado se determina mediante la experimentación y no es consecuencia de una deducción teórica a partir de la propia Termodinámica.

Por ejemplo, existen tres variables termodinámicas intensivas particularmente importantes: la presión, el volumen específico y la temperatura. Los sistemas que quedan definidos por estas variables se denominan *sistemas PvT*. Debido a la ecuación de estado, en estos sistemas de las tres variables solo dos son independientes, es decir, solo dos son variables de estado. En general, cualquier sistema termodinámico que se puede definir por tres variables (dos de ellas independientes) y una ecuación de estado que las relacione, se denomina *sistema simple*.

Por ejemplo, las sustancias en fase vapor o gaseosa que pueden ser descritas como un sistema simple PvT tienen interés en Termodinámica, debido a su empleo como sustancia de trabajo en máquinas térmicas y frigoríficas. Muchos gases que son familiares para nosotros (aire, oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono...) se comporta siguiendo lo que llamamos el modelo de gas ideal. Una característica de ellos es que su ecuación de estado responde a:

$$PV = nRT = \frac{m}{M}RT \Rightarrow P \frac{V}{m} = \frac{RT}{M} \Rightarrow P_v = \frac{RT}{M}$$

donde n es el número de moles y R es una constante llamada constante universal de los gases y su valor es igual a $0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 8.36 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 2 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$.

¿Qué es un proceso termodinámico?

Cuando alguna de las propiedades de un sistema varía, el sistema cambia de estado y diremos que ha experimentado un **proceso termodinámico**. Existen algunos procesos termodinámicos que se caracterizan porque una variable termodinámica permanece constante durante todo el proceso. Así, se llaman **isotérmicos** aquellos procesos en los que la temperatura permanece constante, **isóbaros** cuando permanece constante la presión e **isócoros** si permanece constante el volumen. El proceso es **adiabático** cuando no hay intercambio de calor con el entorno.

Llamaremos **ciclo** termodinámico a una sucesión de procesos que empieza y termina en el mismo estado. Al final del ciclo, todas las variables termodinámicas tienen el mismo valor que al principio.

Algunos procesos termodinámicos importantes:

En el estudio de la Termodinámica utilizaremos a menudo alguno de los siguientes procesos:

Diremos que un proceso es **reversible** cuando puede invertirse sin dejar cambios ni en el sistema ni en el entorno. Esto significa que en cualquier momento podemos volver al estado inicial, mientras que tanto el sistema como el entorno vuelven a pasar por los mismos estados que pasaron durante el proceso directo. Para que esto ocurra, los procesos reversibles tienen que ser infinitamente lentos para que la variación infinitesimal de un estado de equilibrio nos lleve a otro estado de equilibrio, y podamos conocer el valor de las variables termodinámicas en cualquier instante del proceso.

Un proceso reversible es una idealización y no una representación de un proceso real. El interés de los procesos reversibles radica en que se pueden emplear como modelos ideales para compararlos con los procesos reales.

Cualquier proceso que no es reversible se conoce como **irreversible**. Todos los procesos reales son irreversibles, pues sus estados intermedios no son estados de equilibrio. No se debe confundir la irreversibilidad de un proceso con la imposibilidad de volver a su estado inicial. En teoría, siempre es posible que el sistema vuelva a sus condiciones iniciales, pero cuando esto ocurre en procesos irreversibles, los alrededores experimentan cambios permanentes.

Principio Cero de la Termodinámica:

Cuando un sistema A está en contacto prolongado con un sistema B a través de una pared diatérmica se dice que los dos sistemas están con contacto térmico. Sus variables termodinámicas se

modifican espontáneamente y cuando esta evolución se detiene, decimos que los sistemas han alcanzado un **equilibrio térmico**. Estos resultados constituyen el llamado **Principio Cero de la Termodinámica**, que puede enunciarse del siguiente modo y que constituyen el resultado experimental básico del que parte de la Termodinámica:

- a) Dos sistemas aislados, A y B, puestos en contacto prolongado alcanzan el equilibrio térmico.
- b) Si A y B separadamente están en equilibrio con C, están también en equilibrio térmico entre sí

Todos los sistemas en equilibrio térmico poseen en común una misma propiedad: **su temperatura**.

La medida de temperaturas con los termómetros se fundamenta en el Principio Cero de la Termodinámica. Cuando un termómetro de mercurio se pone en contacto con el objeto cuya temperatura queremos medir observamos cómo la columna de mercurio varía hasta que se alcanza el equilibrio térmico; en ese momento sabemos que ambos sistemas, termómetro y cuerpo, se encuentran a la misma temperatura. Previamente, el termómetro ha debido de estar en equilibrio térmico con un tercer cuerpo patrón utilizado para su calibración. En general, cuando construimos un termómetro, debemos buscar alguna propiedad física que dependa de la temperatura para que sus cambios se correspondan con variaciones en la temperatura.

A continuación se resumen los conceptos termodinámicos fundamentales junto con su definición:

SISTEMA TERMODINÁMICO: región del mundo real que aislamos para estudiarla.

ENTORNO: región externa que interacciona con el sistema.

UNIVERSO: sistema más el entorno.

FRONTERA: límite entre el sistema y el entorno.

SISTEMA CERRADO: sistema que solo intercambia energía con el entorno.

SISTEMA ABIERTO: sistema que intercambia energía y materia con el entorno.

SISTEMA AISLADO: sistema que no interacciona con el entorno.

SISTEMA SIMPLE: sistema caracterizado por tres variables.

SISTEMA P_vT: sistema caracterizado por las variables P, v y T.

VARIABLE TERMODINÁMICA: magnitud que caracteriza un sistema.

VARIABLE EXTENSIVA: variable que depende de la masa del sistema.

VARIABLE INTENSIVA: variable que no depende de la masa del sistema.

ECUACIÓN DE ESTADO: ecuación matemática que relaciona las variables termodinámicas que caracterizan un sistema.

PROCESO TERMODINÁMICO: cambio de estado que experimenta un sistema.

PROCESO ISÓCORO: proceso durante el cual el volumen no varía.

PROCESO ISÓBARO: proceso durante el cual la presión no varía.

PROCESO ISOTÉRMICO: proceso durante el cual la temperatura no varía.

CICLO: sucesión de procesos que devuelven al sistema a su estado inicial.

PROCESO REVERSIBLE: aquel que al invertirse deja al entorno y al sistema sin cambios.

PROCESO IRREVERSIBLE: aquel que al invertirse deja al entorno y al sistema con cambios.

GAS IDEAL: gas que satisface la ecuación de estado $PV = nRT$.

3.2. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Después de entender el vocabulario propio de la Termodinámica estamos en condiciones de estudiar el Primer Principio de la Termodinámica. Para poder enunciarlo comenzaremos estudiando el concepto de energía en general, para continuar con el intercambio de energía entre sistemas en forma de trabajo y calor.

3.2.1. Concepto de energía y su clasificación

El concepto de energía es difícil de definir debido a que si bien la energía está presente en todas las actividades, solo podemos observarla cuando cambia de forma o se transfiere de un sistema a otro. Una definición de energía ampliamente aceptada es aquella que la considera como la propiedad que tiene un sistema que le confiere la capacidad de realizar cambios sobre sí mismo o sobre su entorno.

Durante el curso ya hemos hablado y analizado la energía mecánica de un sistema. Esta energía mecánica la hemos definido sin considerar el hecho de que la materia consta de moléculas, esto es, hemos tratado la energía de manera macroscópica. Por ejemplo, supongamos un coche que se mueve a una velocidad determinada subiendo por un plano inclinado. Este coche tiene una energía cinética macroscópica por poseer una velocidad respecto al suelo, y por otra parte, tiene una energía potencial macroscópica gravitatoria porque está ganando altura.

Las formas energéticas microscópicas se relacionan con la energía de las moléculas individuales. La suma de todas las formas energéticas microscópicas de un sistema recibe el nombre de *energía interna*, y la denotaremos por la letra U .

En ausencia de reacciones químicas y nucleares, la energía interna es la suma de las energías cinética y potencial de los átomos y moléculas que constituyen la sustancia. Esta energía cinética contempla no solo la correspondiente al movimiento de traslación, sino también a la rotación y a la vibración de las moléculas. Estos movimientos, especialmente el de traslación, aumentan conforme lo hace la temperatura de la sustancia, de tal forma que un sistema tiene mayor energía interna cuanto mayor es su temperatura. En cambio, la energía potencial está asociada a las interacciones que existen entre las moléculas, que dependen, a su vez, de su posición relativa. Tales interacciones son mayores en los sólidos y menores en los líquidos. En el caso de los gases, son muy débiles, despreciables en los gases ideales, con lo que su energía interna es solo energía cinética y depende solo de la temperatura, dado que las moléculas del gas están muy separadas entre sí.

En concreto, para los gases ideales se puede aplicar el **Teorema de Equipartición** que dice que cuando una sustancia está en equilibrio, existe una energía media de $\frac{1}{2}RT$ por mol asociado a cada grado de libertad y siendo R la constante de los gases ideales.

La energía interna es una magnitud extensiva, esto es, depende de la cantidad de materia. También es una característica del estado en el que se encuentra el sistema, es una **función de estado**. El cambio de la energía interna de un sistema para un proceso determinado dependerá solo del estado inicial y final, siendo independiente del proceso seguido para pasar de uno a otro. La energía interna de un sistema no puede medirse directamente, pero puede calcularse a partir de otras propiedades termodinámicas y mediante expresiones matemáticas que se obtienen de los principios de la Termodinámica.

Para que un sistema cambie su energía interna es necesario que se produzca una interacción entre el sistema y su entorno.

Imaginemos un recipiente que contiene agua y que estamos calentando. Al ir aumentando la temperatura, las moléculas de agua incrementarán su energía cinética aumentando por tanto la energía interna del sistema. Si ahora dejamos que el agua se enfríe, ocurrirá lo contrario: al disminuir la temperatura, descenderá la energía interna del agua. Entonces la **interacción térmica** es aquella que se produce como consecuencia de una diferencia de temperatura entre el sistema y el entorno. La cantidad de energía que se transfiere recibe el nombre de **calor**.

Supongamos ahora un cilindro con un pistón que contiene un gas a una presión muy elevada. Las moléculas del gas estarán muy próximas entre sí, con lo que las fuerzas intermoleculares serán grandes, y por consiguiente, la energía potencial microscópica será elevada. Si dejamos que el gas se expanda, el pistón se moverá, movimiento que podríamos aprovechar para hacer funcionar cualquier máquina. Conforme el gas se va expandiendo, se produce un descenso de su energía interna. Entonces llamaremos **interacción mecánica** a aquella que se debe a un desplazamiento como consecuencia de la acción de fuerzas. La energía que se transfiere durante una interacción mecánica recibe el nombre de **trabajo**.

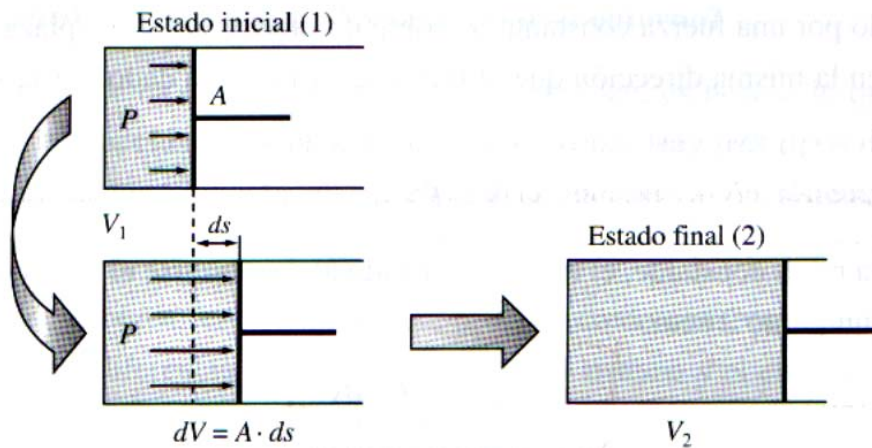
3.2.2. Trabajo

El trabajo mecánico se define como la energía que se transfiere entre un sistema y el medio que lo rodea cuando entre ambos se ejerce una fuerza. En muchos tipos de máquinas térmicas, el trabajo se obtiene permitiendo que un gas se expanda contra un pistón o émbolo móvil. Por ejemplo, en la máquina de vapor, el agua se calienta en una caldera para producir vapor, que a continuación produce trabajo cuando se expande y mueve a un émbolo.

La expresión matemática más general que nos da el trabajo realizado por una fuerza es:

$$W = \int_1^2 \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

Ahora bien, aunque el trabajo puede asociarse siempre a una fuerza, aquí nos interesa relacionar el trabajo con las propiedades termodinámicas del sistema. En este apartado vamos a ver como se puede describir matemáticamente el trabajo realizado por un gas que se expande. Considérese un gas en equilibrio térmico contenido en un recipiente cilíndrico cerrado mediante un émbolo móvil y sin rozamiento de área A . El gas ocupa un volumen V y ejerce una presión uniforme P sobre las paredes del cilindro y del émbolo. Lo dejamos expandir lo suficientemente despacio como para conseguir que el sistema esté en equilibrio térmico en todo momento.



El módulo de la fuerza ejercida por el gas sobre el émbolo es PA . Si el émbolo se desplaza una distancia dx , el trabajo realizado por el gas sobre el émbolo vale:

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{x} = F \cdot dx = PA dx = PdV$$

siendo dV la variación de volumen del gas. En una expansión dV es positivo y el gas realiza trabajo sobre el pistón y transfiere energía al entorno. Si el gas se comprime dV es negativo y por lo tanto el trabajo, para comprimir el gas, el entorno debe realizar trabajo entregándole energía al sistema.

El trabajo efectuado por el gas durante una expansión o compresión desde un volumen V_i hasta un volumen V_f es:

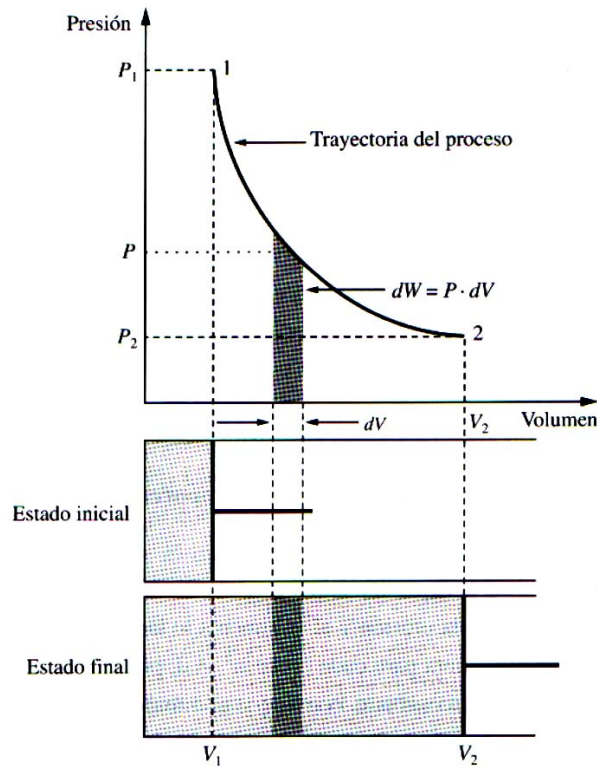
$$W = \int_{V_i}^{V_f} PdV$$

Para poder evaluar la expresión anterior, será necesario conocer la relación matemática que existe entre la presión y el volumen a lo largo del proceso que experimenta el gas, que es distinta para cada proceso.

a) Representación geométrica del trabajo

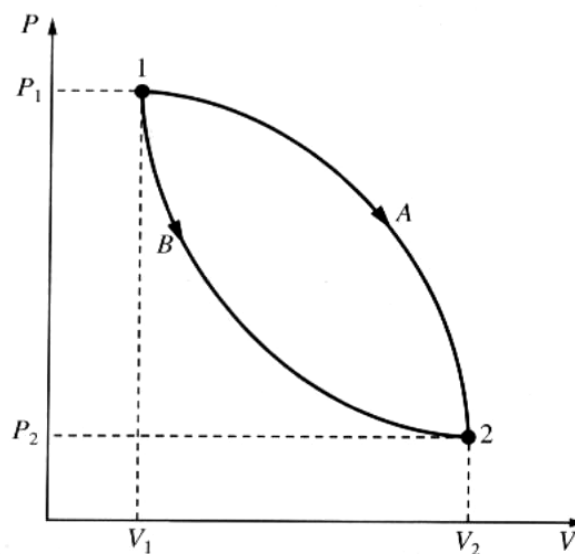
Los estados de un gas pueden representarse en un diagrama de P en función de V . Como especificando ambos P y V especificamos el estado del gas, cada punto sobre el diagrama PV indica un estado particular del gas. El área comprendida entre la curva, las ordenadas extremas V_1 y V_2 y el eje de los volúmenes es el trabajo realizado en la evolución. Si el sistema se expande, el área bajo la curva se

considera positiva porque el trabajo se ha realizado por el sistema y este trabajo ha sido designado como positivo. Si el sistema se comprime, el área se considera negativa porque el trabajo se efectúa contra el sistema.



b) ¿Es el trabajo una función de estado?

Si para ir desde el estado 1 al 2 el sistema sigue trayectorias diferentes podemos observar que el área encerrada por cada curva es diferente. El trabajo realizado por el sistema para ir desde el estado 1 al 2 es mayor por la trayectoria A que por la B, pues el área encerrada por la curva A es mayor. El trabajo depende entonces de cómo se ha llegado desde un estado hasta el otro. Por esta razón el trabajo W no es una función de estado sino que es una función de proceso.



Carece de sentido hablar del trabajo de un sistema. El trabajo no es una característica de un sistema como puede ser la temperatura, la presión o el volumen. Solo tiene sentido hablar de trabajo como la energía que se pone en juego entre el sistema y el entorno en un proceso que va acompañado de un cambio en el volumen del propio sistema.

c) Cálculo del trabajo en sistemas gaseosos

Para el cálculo del trabajo de un sistema gaseoso, P puede expresarse en función de V utilizando la ecuación de estado de los gases ideales. En el cálculo del trabajo podemos distinguir los siguientes casos:

PROCESOS REVERSIBLES:

a) **Proceso isostéro o isócoro:** en este caso el trabajo es nulo, ya que al ser $V = \text{constante}$, $dV = 0$ y $W = 0$.

b) **Proceso isobárico:** por se $P = \text{constante}$, el trabajo será: $W = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1)$.

c) **Proceso isoterma:** Si el sistema es un gas ideal que evoluciona isotérmicamente desde las condiciones iniciales (P_1V_1) a las finales (P_2V_2) teniendo en cuenta la ecuación de estado $PV = nRT$ y que siempre es válida dado que el proceso es reversible y sustituyendo resulta:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = P_1V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = P_2V_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

PROCESOS IRREVERSIBLES:

Si un sistema gaseoso está en equilibrio a la presión P_1 y volumen V_1 y la presión exterior se disminuye bruscamente hasta el valor P_2 , el gas se expande hasta el volumen V_2 y el trabajo de expansión isoterma será:

$$W = P_2 \int_1^2 dV = P_2(V_2 - V_1)$$

3.2.3. Calor

El **calor** es un mecanismo por el que la energía se transfiere entre un sistema y su entorno como consecuencia de una diferencia de temperatura entre ellos. En el Sistema Internacional la unidad de medida del calor es el Julio ya que el calor es una medida de la transferencia de energía. Otra unidad habitual de medida es la caloría, $1 \text{ caloría} = 4.186 \text{ Julios}$.

Un sistema puede evolucionar desde un estado inicial a otro final por dos trayectorias diferentes donde el calor intercambiado no tiene por qué ser el mismo. El calor es al igual que el trabajo una función

de proceso y no una función de estado. El calor dependerá del proceso que experimente el sistema. Si el sistema absorbe calor el signo de Q es positivo, y negativo si el sistema cede calor al entorno.

Hay procesos en los cuales no existe transferencia de energía en forma de calor. Estos procesos reciben el nombre específico de procesos adiabáticos. Si un proceso es isotérmico no implica que no se produzca transferencia de calor. Al contrario, en ellos siempre hay una absorción o cesión de calor. Sería suficiente con que la misma cantidad de energía que recibe el sistema en forma de calor la pierda, por ejemplo, en forma de trabajo para que su temperatura permanezca constante.

La temperatura de un cuerpo generalmente aumenta cuando se le transfiere energía mediante calentamiento. La cantidad de calor Q necesaria para elevar la temperatura de un sistema es proporcional a la variación de temperatura y a la masa de la sustancia:

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

en donde C es la **capacidad calorífica** de la sustancia, que se define como la cantidad de energía transferida por calentamiento necesaria para aumentar un grado la temperatura de la sustancia. La capacidad calorífica de un sistema no solo depende de su naturaleza, sino también del tipo de proceso que experimente. Volveremos sobre este punto más adelante. La expresión también puede escribirse en función del **calor específico** c es la capacidad calorífica por unidad de masa:

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

El calor específico del agua es considerablemente mayor que el de las demás sustancias. Debido a esta capacidad térmica tan grande, el agua es un material excelente para almacenar energía térmica, como ocurre en un sistema de energía solar, y también es un excelente refrigerante, como sucede en el motor de automóvil.

Cuando se suministra calor al hielo a 0° C la temperatura del hielo no se modifica. En su lugar el hielo se funde. Este es un ejemplo de cambio de fase. Las formas más corrientes de cambios de fase incluyen: solidificación, la fusión, la evaporación, la condensación y la sublimación.

¿Por qué la temperatura permanece constante durante un cambio de fase?

Las moléculas de un líquido están muy próximas unas de otras y ejercen fuerzas atractivas entre sí, mientras que las moléculas de un gas están muy separadas. Convertir una sustancia de líquido a vapor requiere la energía necesaria para vencer la atracción intermolecular del líquido. Consideremos una olla de agua colocada sobre la llama de un hornillo. Al principio, a medida que el agua se calienta, el movimiento de sus moléculas aumenta y la temperatura sube. Cuando la temperatura alcanza el punto de ebullición, las moléculas no pueden ya aumentar su energía cinética y permanecen en el líquido. Cuando el agua líquida se vaporiza, el calor añadido se emplea en vencer las fuerzas atractivas entre las moléculas, que se separan cada vez más en la fase gaseosa. La energía suministrada al líquido para vaporizarlo incrementa de este modo la energía potencial de las moléculas, pero no su energía cinética. Como la temperatura es una medida de la energía cinética media de traslación de las moléculas, la temperatura permanece constante durante el cambio de fase.

El calor necesario para fundir una sustancia de masa m sin cambiar su temperatura es proporcional a la masa de la sustancia:

$$Q_f = mL_f$$

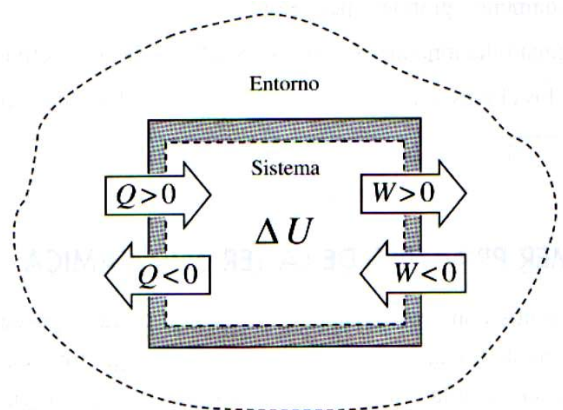
en donde L_f se denomina calor latente de la fusión de la sustancia a una presión dada. Cuando el cambio de fase corresponde al paso de líquido a gas, el calor requerido es:

$$Q_V = mL_V$$

en donde L_V es el calor latente de vaporización.

3.2.4. Primer Principio de la Termodinámica

Hemos comprobado que un sistema cerrado puede intercambiar energía en forma de trabajo y/o calor de manera que debe existir una relación entre las magnitudes W , U y Q . La relación entre estas tres magnitudes se conoce como **Primer Principio de la Termodinámica** y no es más que la aplicación del principio de conservación de la energía.



Supongamos que cogemos un recipiente cerrado que contiene gas y lo colocamos sobre una estufa. El gas comenzará a recibir energía en forma de calor y en consecuencia, aumentará su temperatura. Al aumentar esta, las moléculas comenzarán a moverse más rápidamente, con lo que la energía interna se incrementará. Si el recipiente no pierde energía, al aplicar el principio de conservación de la energía podemos escribir:

$$\Delta U = Q$$

Según esta expresión y teniendo en cuenta el criterio de signos adoptado comprobamos que si un sistema gana calor (Q positivo) se produce un incremento de la energía interna del sistema. Por el

contrario si el sistema pierde energía en forma de calor (Q negativo) se produce una disminución de la energía interna del sistema.

Supongamos ahora que el gas está encerrado en un cilindro aislado adiabáticamente y provisto de un pistón. Si la presión del gas contenido dentro del cilindro es mayor que la exterior, este se expande realizando un trabajo como consecuencia del desplazamiento del pistón. Este trabajo es energía que pierde el sistema y gana el entorno ya que al disminuir la presión del gas las moléculas están más separadas unas de otras, con lo que la energía interna disminuye. Si de nuevo aplicamos el principio de conservación de la energía, podemos escribir lo siguiente:

$$\Delta U = -W$$

Introducimos el signo negativo para que los resultados estén de acuerdo con el criterio de signos que hemos adoptado para el trabajo. Si el sistema realiza trabajo (W positivo) el valor de ΔU es negativo ya que la energía interna del sistema disminuye. Si por el contrario, el sistema recibe trabajo (W negativo) el valor de ΔU será positivo ya que aumenta la energía interna del sistema.

Si tenemos ambas contribuciones, lo que tenemos que hacer es sumarlas para expresar la variación total de energía interna:

$$\Delta U = Q - W$$

Esta ecuación que acabamos de deducir es la expresión matemática del Primer Principio de la Termodinámica que dice que el cambio de energía interna de un sistema coincide con el intercambio total de energía a través de la frontera en forma de calor y trabajo con el entorno. Esta ecuación es válida solo para sistemas cerrados y permite calcular variaciones de U entre dos estados.

Conviene recordar que Q y W no son funciones de estado, ninguna de estas dos magnitudes son algo contenido en el sistema. Son magnitudes que caracterizan la transformación y dependen por tanto de la forma en que ésta se realizó. *Por lo tanto, es correcto decir que un sistema tiene una gran cantidad de energía interna pero no es correcto afirmar que un sistema tiene una gran cantidad de calor o de trabajo.*

Cuando la transformación considerada es infinitesimal, la expresión del primer principio debe escribirse de la forma:

$$\delta Q - \delta W = dU$$

indicando que δQ y δW no son diferenciales exactas mientras que si es exacta la diferencial dU .

El Primer Principio de la Termodinámica en algunos casos particulares:

1. **Proceso isócoro:** $\Delta U = Q$, el calentamiento de un líquido en una olla a presión es un proceso a volumen constante.
2. **Sistema aislado:** $\Delta U = 0$, ya que un sistema aislado es aquel que no intercambia energía con el entorno por lo que su energía interna permanece constante.

3. **Proceso cíclico:** $\Delta U = 0$, ya que en un proceso cíclico el estado inicial y el final coinciden, de modo que $Q = W$.

3.2.5. Capacidad calorífica de gases y sólidos

Previamente hemos introducido el concepto de capacidad calorífica relacionada con la cantidad de calor que hay que aportar para variar la temperatura de un sistema. No obstante, un proceso no viene definido completamente por la variación de temperatura, sino que se necesita algún dato más sobre como se realiza el proceso. Dependiendo de cómo se realice el proceso el calor que sea necesario suministrar para provocar el cambio de temperatura será distinto, y por tanto la capacidad calorífica del sistema. Por ejemplo, si se suministra calor a presión constante parte del calor absorbido se transforma en trabajo de dilatación, mientras que si se suministra calor a volumen constante todo el calor se invierte íntegramente en aumentar su temperatura. Por tanto, es necesario suministrar más calor a presión constante para conseguir el mismo cambio de temperatura del sistema.

Se habla entonces de *capacidad calorífica a presión constante* C_p y *capacidad calorífica a volumen constante* C_v . La expansión es normalmente despreciable en el caso de los sólidos y los líquidos, de modo que para ellos $C_p \approx C_v$. Sin embargo, cuando un gas se calienta a presión constante, se dilata fácilmente y realiza un trabajo importante, de modo que $C_p - C_v$ no es despreciable.

a) Capacidades caloríficas de los gases

Cuando se añade calor a un gas a volumen constante todo se invierte en aumentar la temperatura del sistema:

$$Q_v = C_v \Delta T$$

Como $W = 0$, tenemos según el primer principio de la termodinámica:

$$\Delta U = Q_v - W = Q_v = C_v \Delta T \Rightarrow C_v = \frac{\Delta U}{\Delta T} \Rightarrow C_v = \frac{dU}{dT}$$

Así pues, la capacidad calorífica a volumen constante es la tasa de variación de la energía interna con la temperatura.

Calculamos la diferencia $C_p - C_v$ para un gas ideal. Si designamos con Q_p al calor añadido a presión constante, tenemos:

$$Q_p = C_p \Delta T$$

Según el primer principio de la termodinámica:

$$\Delta U = Q_p - P\Delta V = C_p \Delta T - P\Delta V \Rightarrow C_p \Delta T = \Delta U + P\Delta V = \Delta H$$

el calor que se transfiere en un proceso a presión constante representa la variación de entalpía del sistema. La entalpía $H = U + PV$ es una magnitud que aparece con mucha frecuencia en la Termodinámica y constituye una función de estado. El concepto de entalpía es muy importante en aquellos sistemas en que tiene lugar una reacción química, procesos que se verifican a presión constante.

En el caso de cambios infinitesimales, esta expresión se reduce a:

$$C_p dT = dU + PdV$$

Como la variación de un sistema es independiente del proceso seguido para la transformación:

$$C_p dT = C_v dT + PdV$$

La presión, el volumen y la temperatura de un gas ideal están relacionados por:

$$PV = nRT$$

Diferenciando ambos miembros de la ley de los gases ideales, se tiene:

$$PdV + VdP = PdV = nRdT$$

ya que para un proceso a presión constante $dP = 0$.

Sustituyendo este resultado en la ecuación inicial:

$$C_p dT = C_v dT + nRdT = (C_v + nR)dT$$

Por lo tanto:

$$C_p = C_v + nR$$

Si la energía interna de un gas está constituida únicamente por energía cinética de traslación

$U = E_C = \frac{3}{2} nRT$, se tiene para las capacidades caloríficas:

$$C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} nR$$

$$C_p = C_v + nR = \frac{5}{2} nR$$

Los resultados experimentales concuerdan bien con estas predicciones en el caso de los gases monoatómicos, pero para los demás gases, las capacidades caloríficas son mayores que las predichas por las ecuaciones obtenidas. La razón está en que estas moléculas pueden tener energía cinética asociada a los movimientos de rotación o vibración, además de la energía cinética de traslación.

En un gas compuesto por moléculas diatómicas pueden rotar alrededor de dos ejes (perpendiculares a la línea que une los dos átomos, los resultados experimentales muestran que los gases biatómicos no rotan alrededor de la línea que une los dos átomos, por otro parte, los gases monoatómicos carecen de movimiento de rotación), lo que les da dos grados de libertad adicionales. Por consiguiente, la energía interna total de n moles de estos gases es:

$$U = 5 \times \frac{1}{2} nRT = \frac{5}{2} nRT$$

y la capacidad calorífica a volumen constante:

$$C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{5}{2} nR$$

b) Capacidades caloríficas de los sólidos

Experimentalmente se encuentra que la mayoría de los sólidos monoatómicos tienen capacidades caloríficas molares aproximadamente iguales a $c' = 3R = 24,9 \frac{J}{mol \cdot K}$. Este resultado se conoce como ley de Dulong – Petit.

3.2.6. Compresión o expansión adiabática reversible de un gas

Consideremos un gas contenido en un recipiente térmicamente aislado y se comprime mediante un pistón, el cual realiza trabajo sobre el gas. Como ni entra ni sale calor del gas, el trabajo realizado sobre el mismo es igual a su aumento de energía interna, y la temperatura del gas aumenta. Según el primer principio de la termodinámica se tiene:

$$dU = \delta Q - \delta W \Rightarrow dU = 0 - PdV \Rightarrow C_V dT = -PdV$$

Si usamos la expresión $P = \frac{nRT}{V}$ para la presión, la expresión resulta:

$$C_V dT = -nRT \frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{dT}{T} + \frac{nR}{C_V} \frac{dV}{V} = 0$$

Si integramos la ecuación obtenemos:

$$\ln T + \frac{nR}{C_V} \ln V = cte \Rightarrow \ln T + \ln V^{\frac{nR}{C_V}} = \ln(TV^{\frac{nR}{C_V}}) = cte$$

o bien:

$$TV^{\frac{nR}{C_V}} = cte$$

en donde las constantes de las dos ecuaciones precedentes no son las mismas. La ecuación puede describirse usando que $C_P - C_V = nR$:

$$\frac{nR}{C_V} = \frac{C_P - C_V}{C_V} = \frac{C_P}{C_V} - 1 = \gamma - 1$$

Por lo tanto:

$$TV^{\gamma-1} = cte$$

Si se elimina T de la ecuación por medio de $PV = nRT$ se tiene:

$$\frac{PV}{nR} V^{\gamma-1} = cte \Rightarrow \frac{P}{nR} V^\gamma = cte \Rightarrow PV^\gamma = cte$$