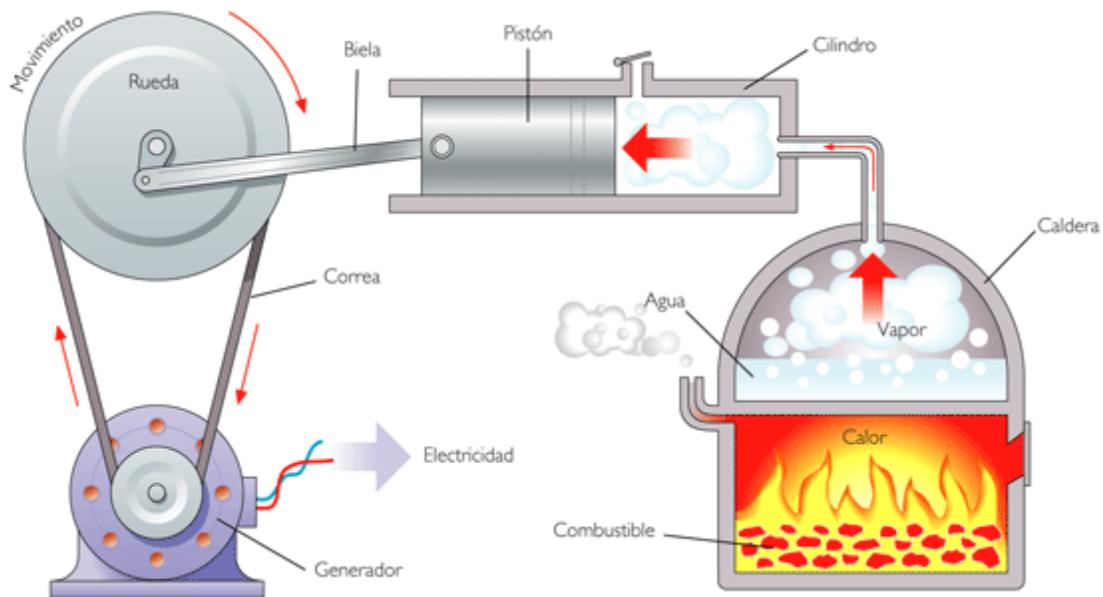


PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA



La **Termodinámica** es la rama de la Física que estudia **a nivel macroscópico** las transformaciones de la energía, y cómo esta energía puede convertirse en trabajo (movimiento). Históricamente, la Termodinámica nació en el siglo XIX de la necesidad de mejorar el rendimiento de las primeras máquinas térmicas fabricadas por el hombre durante la Revolución Industrial.

La Termodinámica clásica (que es la que se tratará en estas páginas) se desarrolló antes de que la estructura atómica fuera descubierta (a finales del siglo XIX), por lo que los resultados que arroja y los principios que trata **son independientes de la estructura atómica y molecular de la materia**.

El punto de partida de la mayor parte de consideraciones termodinámicas son las llamadas **leyes o principios de la Termodinámica**. En términos sencillos, estas leyes definen cómo tienen lugar las transformaciones de energía. Con el tiempo, han llegado a ser de las leyes más importantes de la ciencia.

Antes de entrar en el estudio de los principios de la termodinámica, es necesario introducir algunas nociones preliminares, como qué es un **sistema termodinámico**, cómo se describe, qué tipo de transformaciones puede experimentar, etc. Estos conceptos están resumidos en el siguiente cuadro:

VIDEO

Termodinámica conceptos [básicos](#)

EL SISTEMA TERMODINÁMICO

Un **sistema termodinámico** (también denominado *sustancia de trabajo*) se define como la parte del universo objeto de estudio. Un sistema termodinámico puede ser una célula, una persona, el vapor de una máquina de vapor, la mezcla de gasolina y aire en un motor térmico, la atmósfera terrestre, etc.

El sistema termodinámico puede estar separado del resto del universo (denominado **alrededores del sistema**) por paredes reales o imaginarias. En este último caso, el sistema objeto de estudio sería, por ejemplo, una parte de un sistema más grande. Las paredes que separan un sistema de sus alrededores pueden ser aislantes (llamadas **paredes adiabáticas**) o permitir el flujo de calor (**diatérmicas**).

Los sistemas termodinámicos pueden ser **aislados, cerrados** o **abiertos**.

- **Sistema aislado:** es aquél que no intercambia ni materia ni energía con los alrededores.

- **Sistema cerrado:** es aquél que intercambia energía ([calor](#) y [trabajo](#)) pero no materia con los alrededores (su masa permanece constante).
 - **Sistema abierto:** es aquél que intercambia energía y materia con los alrededores.
- En la siguiente figura se han representado los distintos tipos de sistemas termodinámicos.

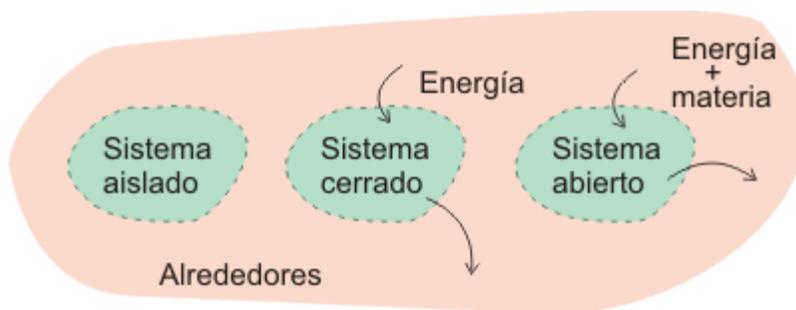


Figura 1: Tipos de sistemas

A lo largo de estas páginas trataremos los **sistemas cerrados**.

Cuando un sistema está aislado y se le deja evolucionar un tiempo suficiente, se observa que las [variables termodinámicas](#) que describen su estado no varían. La temperatura en todos los puntos del sistema es la misma, así como la presión. En esta situación se dice que el sistema está en **equilibrio termodinámico**.

Equilibrio termodinámico

En Termodinámica se dice que un sistema se encuentra en equilibrio termodinámico cuando las [variables intensivas](#) que describen su estado no varían a lo largo del tiempo. Cuando un sistema no está aislado, el equilibrio termodinámico se define en relación con los alrededores del sistema. Para que un sistema esté en equilibrio, los valores de las variables que describen su estado **deben tomar el mismo valor para el sistema y para sus alrededores**. Cuando un sistema cerrado está en equilibrio, debe estar simultáneamente en **equilibrio térmico y mecánico**.

- **Equilibrio térmico:** la temperatura del sistema es la misma que la de los alrededores.
- **Equilibrio mecánico:** la presión del sistema es la misma que la de los alrededores.

VIDEO

Sistema [termodinámico](#)

VARIABLES TERMODINÁMICAS

Las **variables termodinámicas** o **variables de estado** son las magnitudes que se emplean para describir el estado de un [sistema termodinámico](#). Dependiendo de la naturaleza del sistema termodinámico objeto de estudio, pueden elegirse distintos conjuntos de variables termodinámicas para describirlo. En el caso de un gas, estas variables son:

- **Masa** (m ó n): es la cantidad de sustancia que tiene el sistema. En el [Sistema Internacional](#) se expresa respectivamente en kilogramos (kg) o en número de moles (mol).
- **Volumen** (V): es el espacio tridimensional que ocupa el sistema. En el Sistema Internacional se expresa en metros cúbicos (m^3). Si bien el **litro** (l) no es una unidad del Sistema Internacional, es ampliamente utilizada. Su conversión a metros cúbicos es: $1 l = 10^{-3} m^3$.
- **Presión** (p): Es la [fuerza](#) por unidad de área aplicada sobre un cuerpo en la dirección perpendicular a su superficie. En el Sistema Internacional se expresa en pascales (Pa). La **atmósfera** es una unidad de presión comúnmente utilizada. Su conversión a pascales es: $1 atm \cong 10^5 Pa$.
- **Temperatura** (T ó t): A nivel microscópico la temperatura de un sistema está relacionada con la [energía cinética](#) que tienen las moléculas que lo constituyen. Macroscópicamente, la temperatura es una magnitud que determina el sentido en que se produce el flujo de [calor](#) cuando dos cuerpos se ponen en contacto. En el

Sistema Internacional se mide en kelvin (K), aunque la escala Celsius se emplea con frecuencia. La conversión entre las dos escalas es: $T (K) = t (°C) + 273$.

En la siguiente figura se ha representado un gas encerrado en un recipiente y las variables termodinámicas que describen su estado.

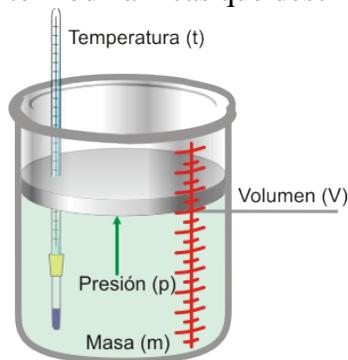


Figura 2: Variables termodinámicas

Cuando un sistema se encuentra en [equilibrio](#), las variables termodinámicas están relacionadas mediante una ecuación denominada [ecuación de estado](#).

Variables extensivas e intensivas

En termodinámica, una **variable extensiva** es una magnitud cuyo valor es proporcional al tamaño del sistema que describe. Esta magnitud puede ser expresada como suma de las magnitudes de un conjunto de subsistemas que formen el sistema original. Por ejemplo **la masa y el volumen son variables extensivas**.

Una **variable intensiva** es aquella cuyo valor no depende del tamaño ni la cantidad de materia del sistema. Es decir, tiene el mismo valor para un sistema que para cada una de sus partes consideradas como subsistemas del mismo. **La temperatura y la presión son variables intensivas**.

Función de estado

Una **función de estado** es una propiedad de un sistema termodinámico que depende sólo del estado del sistema, y no de la forma en que el sistema llegó a dicho estado. Por ejemplo, la [energía interna](#) y la [entropía](#) son funciones de estado.

El [calor](#) y el [trabajo](#) **no son funciones de estado**, ya que su valor depende del tipo de [transformación](#) que experimenta un sistema desde su estado inicial a su estado final. Las funciones de estado pueden verse como propiedades del sistema, mientras que las funciones que no son de estado representan procesos en los que las funciones de estado varían.

TRANSFORMACIONES TERMODINÁMICAS

Un sistema termodinámico puede describir una serie de **transformaciones** que lo lleven desde un cierto **estado inicial** (en el que el sistema se encuentra a una cierta presión, volumen y temperatura) a un **estado final** en que en general las [variables termodinámicas](#) tendrán un valor diferente. Durante ese proceso el sistema intercambiará energía con los alrededores.

Los procesos termodinámicos pueden ser de tres tipos:

- **Cuasiestático:** es un proceso que tiene lugar de forma infinitamente lenta. Generalmente este hecho implica que el sistema pasa por sucesivos [estados de equilibrio](#), en cuyo caso la transformación es también reversible.
- **Reversible:** es un proceso que, una vez que ha tenido lugar, puede ser invertido (recorrido en sentido contrario) sin causar cambios ni en el sistema ni en sus alrededores.
- **Irreversible:** es un proceso que no es reversible. Los estados intermedios de la transformación no son de equilibrio.

Diagrama p – V

Una forma de representar gráficamente los estados y las transformaciones que experimenta un sistema es el llamado **diagrama de Clapeyron** o **diagrama p - V**. En el eje vertical se representa la presión y en el horizontal el volumen. Cualquier **estado de equilibrio**, definido por sus variables (p , V), se representa mediante un punto en dicho diagrama. La temperatura de dicho estado se obtiene haciendo uso de la [ecuación de estado](#).

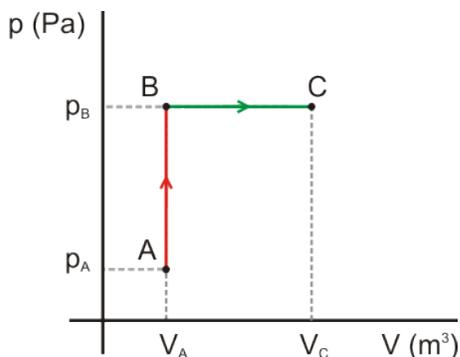


Figura 3: Diagrama de Clapeyron

En la figura superior se han representado dos transformaciones en un diagrama p - V. La primera de ellas (A-B, en rojo) es una **transformación isócora** (tiene lugar a volumen constante), y la B-C es una **transformación isóbara** (a presión constante). Ambas son transformaciones reversibles puesto que, al estar representados en el diagrama todos los estados intermedios entre el estado inicial y el final, deben ser necesariamente de equilibrio. Si no lo fueran, las variables termodinámicas no estarían bien definidas en ellos.

INTERCAMBIO DE ENERGÍA EN UN SISTEMA TERMODINÁMICO

En las páginas anteriores se ha introducido la manera de describir un [sistema termodinámico](#) y las [transformaciones](#) que puede experimentar.

Como ya se mencionó en la [introducción](#), la Termodinámica estudia las transformaciones energéticas que experimenta un sistema termodinámico, por lo que es necesario introducir ahora qué tipos de energía entran en juego cuando un sistema experimenta una determinada transformación y cuál es la relación que existe entre ellos.

En primer lugar es necesario diferenciar la energía que un sistema puede acumular de la energía que se transfiere a un sistema cuando éste experimenta una transformación. La primera (denominada **energía interna**), es una **propiedad del sistema** y por tanto una [función de estado](#).)

La energía transferida a un sistema termodinámico puede ser de dos tipos: [calor](#) y [trabajo](#). Ninguna de estas magnitudes es una función de estado, ya que no son propiedades del sistema sino la energía que se le ha suministrado a lo largo de una transformación, y dependen por tanto de la misma.

En la siguiente figura se ha representado la relación entre las tres magnitudes.

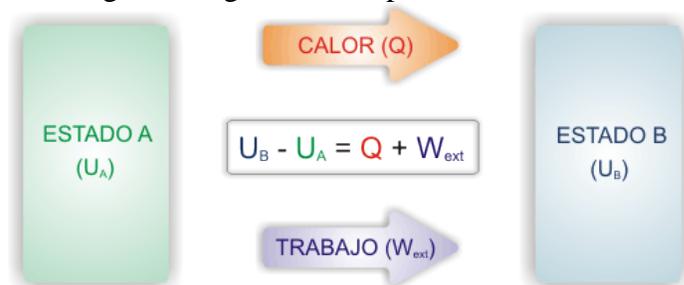


Figura 6: El sistema termodinámico

Cuando un sistema pasa de un cierto estado inicial A, a uno B, su energía interna varía. Durante la transformación se le suministra trabajo y calor, y la relación entre las tres magnitudes (parte central de la figura) se conoce como [primer principio de la termodinámica](#).

CALOR

El **calor** (representado con la letra Q) es la **energía transferida** de un sistema a otro (o de un sistema a sus alrededores) debido en general a una diferencia de temperatura entre ellos. El calor que absorbe o cede un sistema termodinámico depende normalmente del tipo de transformación que ha experimentado dicho sistema.

Dos o más cuerpos en contacto que se encuentran a distinta temperatura alcanzan, pasado un tiempo, el **equilibrio térmico** (misma temperatura). Este hecho se conoce como **Principio Cero de la Termodinámica**, y se ilustra en la siguiente figura.

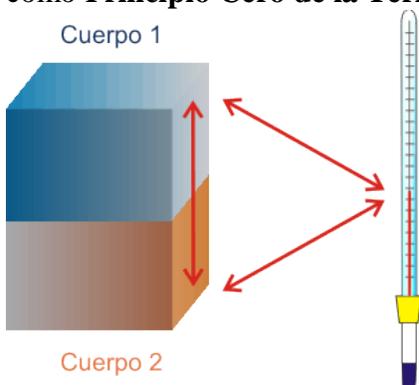


Figura 7: Equilibrio térmico

Un aspecto del calor que conviene resaltar es que **los cuerpos no almacenan calor** sino **energía interna**. El calor es por tanto la transferencia de parte de dicha energía interna de un sistema a otro, con la condición de que ambos estén a diferente temperatura. Sus unidades en el Sistema Internacional son los julios (J)

La expresión que relaciona la cantidad de calor que intercambia una masa m de una cierta sustancia con la variación de temperatura Δt que experimenta es:

$$Q = m c \Delta t$$

Donde c es el **calor específico** de la sustancia.

El calor específico (o **capacidad calorífica específica**) es la energía necesaria para elevar en un 1 grado la temperatura de 1 kg de masa. Sus unidades en el Sistema Internacional son J/kg K.

En general, el calor específico de una sustancia depende de la temperatura. Sin embargo, como esta dependencia no es muy grande, suele tratarse como una constante. En esta [tabla](#) se muestra el calor específico de los distintos elementos de la tabla periódica y en esta [otra](#) el calor específico de diferentes sustancias.

Cuando se trabaja con gases es bastante habitual expresar la cantidad de sustancia en términos del número de moles n . En este caso, el calor específico se denomina **capacidad calorífica molar** C . El calor intercambiado viene entonces dado por:

$$Q = n C \Delta t$$

En el Sistema Internacional, las unidades de la capacidad calorífica molar son J/molK.

- **Criterio de signos:** A lo largo de estas páginas, el calor absorbido por un cuerpo será positivo y el calor cedido negativo.

Capacidad calorífica de un gas ideal

Para un gas ideal se definen dos capacidades caloríficas molares: a **volumen constante** (C_V), y a **presión constante** (C_p).

- C_V : es la cantidad de calor que es necesario suministrar a un mol de gas ideal para elevar su temperatura un grado mediante una [transformación isócora](#).
- C_p : es la cantidad de calor que es necesario suministrar a un mol de gas ideal para elevar su temperatura un grado mediante una [transformación isóbara](#).

EJERCICIOS

1 La temperatura de una barra de plata sube 10°C cuando absorbe 1.23 kJ de energía por calor. La masa de la barra es de 525 g . Determine el calor específico de la plata.

$$\Delta Q = mc_{Ag} \Delta T \rightarrow 1,23\text{kJ} = (0,525\text{kg})c_{Ag} (10,0^{\circ}\text{C})$$

$$c_{Ag} = 0,234\text{kJ/kg}$$

2 Una herradura de hierro de 1.5 kg inicialmente a 600°C se deja caer en una cubeta que contiene 20 kg de agua a 25°C . ¿Cuál es la temperatura final? (Pase por alto la capacidad calorífica del recipiente, y suponga que la insignificante cantidad de agua se hierve.) c del agua $= 4,184\text{ J/g}^{\circ}\text{C}$, c del hierro $= 0,448\text{ J/g}^{\circ}\text{C}$.

Q enfriamiento = - Q calentamiento

$$(mc\Delta T)_{\text{agua}} = -(mc\Delta T)_{\text{Fe}}$$

$$20\text{kg}\left(\frac{4186\text{ J}}{\text{Kg}^{\circ}\text{C}}\right)(T_f - 25^{\circ}\text{C}) = -(1,50\text{kg})\left(\frac{448\text{ J}}{\text{kg}^{\circ}\text{C}}\right)(T_f - 600^{\circ}\text{C})$$

$$T_f = 29,6^{\circ}\text{C}$$

VIDEO

Capacidad [calorífica](#)

El valor de ambas capacidades caloríficas puede determinarse con ayuda de la teoría cinética de los gases ideales. Los valores respectivos para gases monoatómicos y diatómicos se encuentran en la siguiente tabla:

Tabla 1: capacidades caloríficas de gases monoatómicos y diatómicos

	monoatómico	diatómico
C_V	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$
C_p	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$

donde R es la constante universal de los gases ideales, $R = 8.31\text{ J/mol K}$.

Calor latente de un cambio de fase

Cuando se produce un **cambio de fase**, la sustancia debe absorber o ceder una cierta cantidad de calor para que tenga lugar. Este calor será positivo (absorbido) cuando el cambio de fase se produce de izquierda a derecha en la figura, y negativo (cedido) cuando la transición de fase tiene lugar de derecha a izquierda.



Figura 8: Cambios de estado

El calor absorbido o cedido en un cambio de fase no se traduce en un cambio de temperatura, ya que la energía suministrada o extraída de la sustancia se emplea en cambiar el estado de agregación de la materia. Este calor se denomina **calor latente**.

Latente en latín quiere decir escondido, y se llama así porque, al no cambiar la temperatura durante el cambio de estado, a pesar de añadir calor, éste se quedaba escondido sin traducirse en un cambio de temperatura. Calor latente (L) o calor de cambio de estado, es la energía absorbida o cedida por unidad de masa de sustancia al cambiar de estado. De sólido a líquido este calor se denomina calor **latente de fusión**, de líquido a vapor **calor latente de vaporización** y de sólido a vapor **calor latente de sublimación**.

El calor latente para los procesos inversos (representados en azul en la figura anterior) tienen el mismo valor en valor absoluto, pero serán negativos porque en este caso se trata de un calor cedido.

En el Sistema Internacional, el calor latente se mide en J/kg.

La cantidad de calor que absorbe o cede una cantidad m de sustancia para cambiar de fase viene dada por:

$$Q = m L$$

Este calor será positivo o negativo dependiendo del cambio de fase que haya tenido lugar.

EJERCICIO

3 ¿Cuánta energía se requiere para cambiar un cubo de hielo de 40 gr. de hielo a -10°C a vapor a 110°C ?

El calor necesario es la suma de los siguientes términos:

$Q_{\text{necesario}} = (\text{calor para alcanzar el punto de fusión}) + (\text{calor latente de fusión}) + (\text{calor para alcanzar el punto de ebullición}) + (\text{calor latente de vaporización}) + (\text{calor para alcanzar } 110^{\circ}\text{C})$

$$Q_{\text{necesario}} = 0,040\text{Kg} \left[\left(\frac{2090\text{J}}{\text{kg}^{\circ}\text{C}} \right) (10,0^{\circ}\text{C}) + \left(3,33 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{Kg}} \right) + \left(4186 \frac{\text{J}}{\text{kg}^{\circ}\text{C}} \right) (100^{\circ}\text{C}) + \left(2,26 \cdot 10^6 \frac{\text{J}}{\text{kg}} \right) + \left(2010 \frac{\text{J}}{\text{kg}} \right) (10^{\circ}\text{C}) \right]$$

$$Q_{\text{necesario}} = 1,22 \cdot 10^5 \text{ J}$$

Nota: Ver en el índice del [web](#) curso de Química General tabla con densidades, puntos de fusión/ebullición, calores específicos y latentes de diversas sustancias.

4 Considere un sistema que contiene un mol de un gas monoatómico retenido por un pistón. ¿Cuál es el cambio de temperatura del gas al ser sometido a un proceso donde $q = 50,0 \text{ J}$ y $w = 100,0 \text{ J}$?

NOTA. Algunos autores hacen $\Delta U = \Delta E$

Solución:

$$\Delta E = q - w \rightarrow \Delta E = 50\text{J} - 100\text{J} = -50\text{J}$$

$$\Delta E = n \int_{T_1}^{T_2} C_v \cdot dT = n \cdot C_v \cdot \Delta T = 1\text{gmol} \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,315 \text{ J/gmol} \cdot \text{K} \cdot \Delta T = -50\text{J}$$

$$\Delta T = -4,001\text{K}$$

TRABAJO DE UN SISTEMA TERMODINÁMICO

El trabajo es la cantidad de **energía transferida** de un sistema a otro mediante una fuerza cuando se produce un desplazamiento. Vamos a particularizar la expresión general del [trabajo](#) para un sistema termodinámico concreto: un gas encerrado en un recipiente por un pistón, que puede moverse sin rozamiento.

Por efecto de la [presión](#) (p) ejercida por el gas, el pistón sufre una fuerza \mathbf{F} que lo desplaza desde una posición inicial (A) a una posición final (B), mientras recorre una distancia dx .

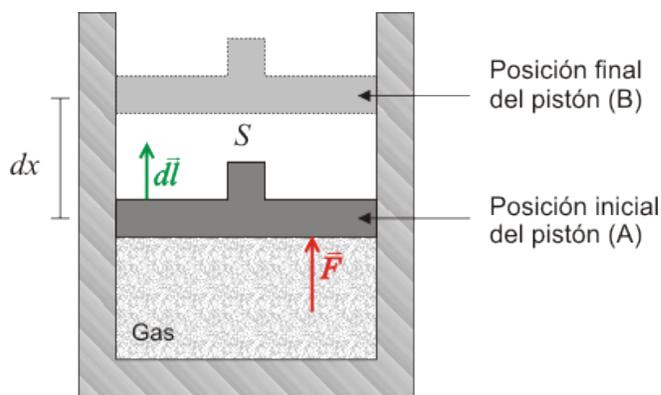


Figura 9: Trabajo en un sistema termodinámico

A partir de la definición de presión, se puede expresar \vec{F} y el vector desplazamiento $d\vec{l}$ en función de un vector unitario \vec{u} , perpendicular a la superficie de la siguiente forma:

$$p = \frac{F}{S} \Rightarrow \vec{F} = F \vec{u} = p S \vec{u}$$

$$d\vec{l} = dx \vec{u}$$

Calculamos el trabajo realizado por el gas desde el estado A al estado B en este proceso:

$$W_{AB} = \int_A^B \vec{F} \cdot d\vec{l} = \int_A^B F dl \cos 0^\circ = \int_A^B p S dx$$

El producto Sdx es la variación de volumen (dV) que ha experimentado el gas, luego finalmente se puede expresar:

$$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p dV$$

En el Sistema Internacional el trabajo se mide en Julios (J).

Este trabajo está considerado desde el punto de vista del sistema termodinámico, por tanto:

El trabajo es **positivo** cuando lo realiza el gas (**expansión**) y **negativo** cuando el exterior lo realiza contra el gas (**compresión**).

EJERCICIO

5 Calcular el trabajo realizado al comprimir un gas que está a una presión de 2.5 atmósferas desde un volumen inicial de 800 cm³ a un volumen final de 500 cm³. Expresar el resultado en joule.

$$p = 2.5 \text{ atm}$$

$$V_i = 800 \text{ cm}^3 = 0.8 \text{ L}$$

$$V_f = 500 \text{ cm}^3 = 0.5 \text{ L}$$

$$W = p\Delta V = 2.5 \text{ atm} * (0.5 \text{ L} - 0.8 \text{ L}) = -0.75 \text{ Latm} = 0.75 \text{ Latm} * \frac{101.3 \text{ J}}{1 \text{ Latm}} = -75.98 \text{ J}$$

El signo menos de trabajo indica que se realizó trabajo sobre el sistema (compresión)

6 Un gas se comprime a una presión constante de 0.8 atm de 9 L a 2 L. En el proceso, 400 J de energía salen del gas por calor. (a) ¿Cuál es el trabajo realizado sobre el gas? (b) ¿Cuál el cambio en su energía interna?

$$a) w = P\Delta V = 0.8 \text{ atm} * (2L - 9L) = 5.6 \text{ Latm} * \frac{101.3J}{1 \text{ Latm}} = -567.3J$$

$$b) \Delta U = q_p + (-w) = -400J + 567.3J = 167.3J$$

El trabajo en un diagrama p-V

Para calcular el trabajo realizado por un gas a partir de la integral anterior es necesario conocer la función que relaciona la presión con el volumen, es decir, $p(V)$, y esta función depende del proceso seguido por el gas.

Si representamos en un [diagrama p-V](#) los estados inicial (A) y final (B), **el trabajo es el área encerrada bajo la curva** que representa la transformación experimentada por el gas para ir desde el estado inicial al final. Como se observa en la figura, el trabajo depende de cómo es dicha transformación.

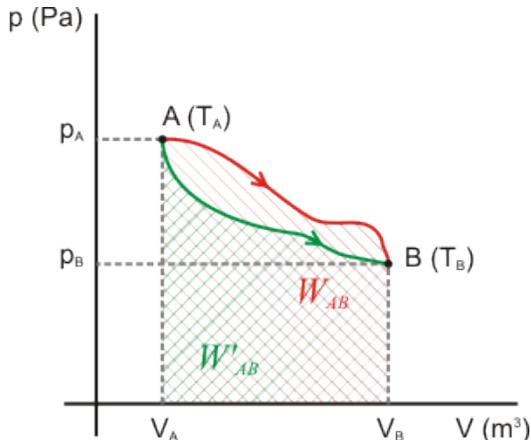


Figura 10: Trabajo en un diagrama p – V

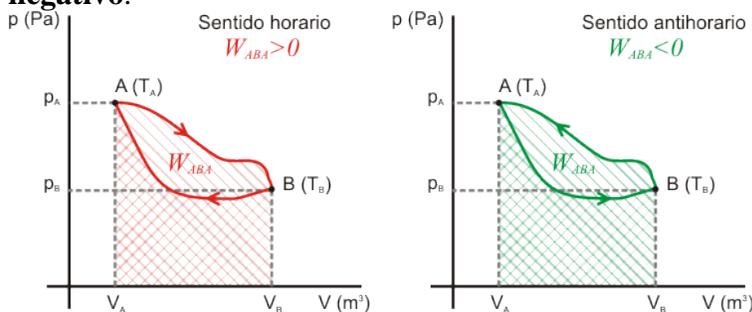
Es decir, se puede concluir que:

El trabajo intercambiado por un gas **depende de la transformación** que realiza para ir desde el estado inicial al estado final.

Cuando un gas experimenta más de una transformación, **el trabajo total es la suma del trabajo (con su signo) realizado por el gas en cada una de ellas.**

Un tipo de transformación particularmente interesante es la que se denomina **ciclo**, en la que el gas, después de sufrir distintas transformaciones, vuelve a su estado inicial (ver figura inferior). El interés de este tipo de transformaciones radica en que **todas las máquinas térmicas y refrigeradores funcionan cíclicamente.**

Cuando un ciclo se recorre en sentido horario (ver parte izquierda de la figura), **el trabajo total realizado por el gas en el ciclo es positivo**, ya que el trabajo AB (positivo) es mayor en valor absoluto que el BA (negativo), por lo que la suma de ambos será positivo. Por el contrario, **si el ciclo se recorre en sentido antihorario el trabajo total es negativo.**



Máquina térmica → ciclo en sentido horario → $W > 0$
 Refrigerador → ciclo en sentido antihorario → $W < 0$

Figura 11: Trabajo en un ciclo

Los ciclos que representan el funcionamiento de máquinas térmicas se recorren siempre en sentido horario (una máquina da trabajo positivo), mientras que los ciclos que representan el funcionamiento de los refrigeradores son recorridos en sentido antihorario (para que un refrigerador funcione, debemos suministrarle trabajo desde el exterior).

ENERGÍA INTERNA

La magnitud que designa la **energía almacenada** por un sistema de partículas se denomina **energía interna** (U). La energía interna es el resultado de la contribución de la energía cinética de las moléculas o átomos que lo constituyen, de sus energías de rotación, traslación y vibración, además de la energía potencial intermolecular debida a las fuerzas de tipo gravitatorio, electromagnético y nuclear.

La energía interna es una **función de estado**: su variación entre dos estados es independiente de la transformación que los conecte, sólo depende del estado inicial y del estado final.

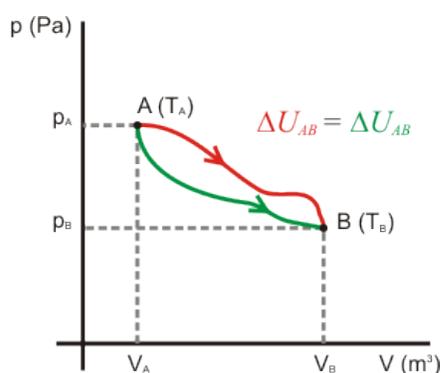


Figura 12: Energía interna

Como consecuencia de ello, la variación de energía interna en un ciclo es siempre nula, ya que el estado inicial y el final coinciden:

$$\Delta U_{\text{ciclo}} = 0$$

Energía interna de un gas ideal

Para el caso de un **gas ideal** puede demostrarse que la energía interna **depende exclusivamente de la temperatura**, ya en un gas ideal se desprecia toda interacción entre las moléculas o átomos que lo constituyen, por lo que la energía interna es sólo energía cinética, que depende sólo de la temperatura. Este hecho se conoce como **la ley de Joule**. La variación de energía interna de un gas ideal (monoatómico o diatómico) entre dos estados A y B se calcula mediante la expresión:

$$\Delta U_{AB} = n C_V (T_B - T_A)$$

donde n es el número de moles y C_V la **capacidad calorífica** molar a volumen constante. Las temperaturas deben ir expresadas en Kelvin.

Para demostrar esta expresión imaginemos dos isothermas caracterizadas por sus temperaturas T_A y T_B como se muestra en la figura.

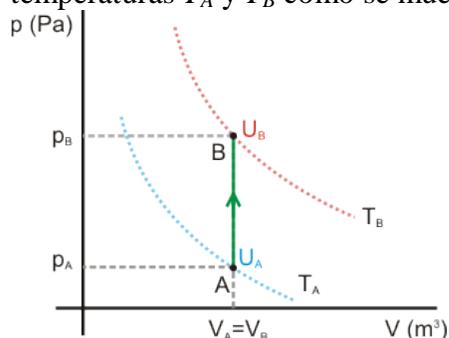


Figura 13: Energía interna de un gas ideal

Un gas ideal sufrirá la misma variación de energía interna (ΔU_{AB}) siempre que su temperatura inicial sea T_A y su temperatura final T_B , según la Ley de Joule, sea cual sea el tipo de proceso realizado.

Elijamos una transformación isócara (dibujada en verde) para llevar el gas de la isoterma T_A a otro estado de temperatura T_B . El [trabajo](#) realizado por el gas es nulo, ya que no hay variación de volumen. Luego aplicando el [Primer Principio de la Termodinámica](#):

$$\text{isócara: } W_{AB} = 0 \Rightarrow Q_{AB} = \Delta U_{AB}$$

El [calor](#) intercambiado en un proceso viene dado por:

$$Q = n C \Delta T$$

siendo C la capacidad calorífica. En este proceso, por realizarse a volumen constante, se usará el valor C_v (capacidad calorífica a volumen constante). Entonces, se obtiene finalmente:

$$Q_{AB} = n C_v (T_B - T_A) = \Delta U_{AB}$$

Esta expresión permite calcular la variación de energía interna sufrida por un gas ideal, conocidas las temperaturas inicial y final y es válida **independientemente de la transformación** sufrida por el gas.

PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Un [sistema termodinámico](#) puede intercambiar energía con su entorno en forma de [trabajo](#) y de [calor](#), y acumula energía en forma de [energía interna](#). La relación entre estas tres magnitudes viene dada por el **principio de conservación de la energía**.

Para establecer el principio de conservación de la energía retomamos la ecuación estudiada en la página dedicada al estudio de sistemas de partículas que relaciona el trabajo de las fuerzas externas (W_{ext}) y la [variación de energía propia](#) (ΔU):

$$W_{ext} = \Delta U$$

Nombramos igual a la energía propia que a la [energía interna](#) porque coinciden, ya que no estamos considerando la traslación del centro de masas del sistema ([energía cinética orbital](#)).

Por otra parte, el trabajo de las fuerzas externas es el mismo que el realizado por el gas pero cambiado de signo: si el gas se expande realiza un [trabajo](#) (W) positivo, en contra de las fuerzas externas, que realizan un trabajo negativo; y a la inversa en el caso de una compresión. Además, ahora tenemos otra forma de suministrar energía a un sistema que es en forma de calor (Q).

$$W_{ext} + Q = \Delta U \Rightarrow -W + Q = \Delta U$$

Luego la expresión final queda:

$$Q = W + \Delta U$$

Este enunciado del principio de conservación de la energía aplicado a sistemas termodinámicos se conoce como **Primer Principio de la Termodinámica**.

Para aclarar estos conceptos consideremos el siguiente ejemplo: un recipiente provisto de un pistón contiene un gas ideal que se encuentra en un cierto estado A. Cuando desde el exterior se le suministra calor al gas ($Q > 0$) su temperatura aumenta y según la [Ley de Joule](#), su energía interna también ($U_B > U_A$). El gas se expande por lo que realiza un trabajo positivo. El primer principio nos da la relación que deben cumplir estas magnitudes:

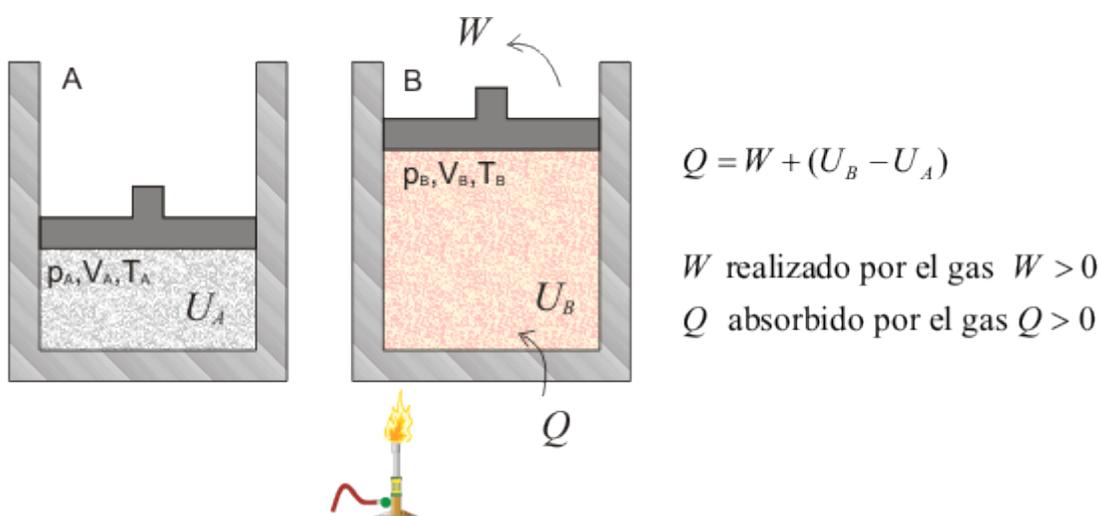


Figura 14: Trabajo y energía de un gas por expansión

Si el recipiente tuviera paredes fijas, el gas no podría realizar trabajo, por lo que el calor suministrado se invertiría íntegramente en aumentar la energía interna. Si el recipiente estuviera aislado térmicamente del exterior ($Q=0$) el gas al expandirse realizaría un trabajo a costa de su energía interna, y en consecuencia esta última disminuiría (el gas se enfriaría).

VIDEO

Primera ley de la [termodinámica](#)

Forma diferencial del Primer Principio

Si el proceso realizado por el gas es [reversible](#), todos los estados intermedios son de equilibrio por lo que las variables termodinámicas están bien definidas en cada instante a lo largo de la transformación. En esta situación podemos escribir el primer principio de la siguiente manera:

$$\delta Q = \delta W + dU$$

La diferencia de símbolos empleados para designar la diferencial del calor, del trabajo y de la energía interna representa que la energía interna es una [función de estado](#), mientras que el calor y el trabajo dependen de la transformación que describe un sistema.

Si el sistema experimenta una transformación cíclica, el cambio en la energía interna es cero, ya que se parte del estado A y se regresa al mismo estado, $DU=0$. Sin embargo, durante el ciclo el sistema ha efectuado un trabajo, que ha de ser proporcionado por los alrededores en forma de transferencia de calor, para preservar el principio de conservación de la energía, $W=Q$.

- Si la transformación no es cíclica $DU \neq 0$
- Si no se realiza trabajo mecánico $DU=Q$
- Si el sistema está aislado térmicamente $DU=-W$
- Si el sistema realiza trabajo, U disminuye
- Si se realiza trabajo sobre el sistema, U aumenta
- Si el sistema absorbe calor al ponerlo en contacto térmico con un foco a temperatura superior, U aumenta.
- Si el sistema cede calor al ponerlo en contacto térmico con un foco a una temperatura inferior, U disminuye.

PRIMERA LEY. APLICACIÓN A PROCESOS REVERSIBLES

Aplicamos el Primer Principio a los [procesos reversibles](#) más importantes, suponiendo siempre como sustancia de trabajo un [gas ideal](#). Calcularemos en cada caso el calor, el trabajo y la variación de energía interna. Recordemos que la temperatura se expresa en Kelvin, la presión en Pascales y el volumen en metros cúbicos. Con estas unidades, la constante de los gases ideales es $R = 8.31 \text{ J/Kmol}$.

Las ecuaciones que vamos a aplicar en cada transformación son entonces:

Primer Principio Gas ideal

$$Q = W + \Delta U \quad pV = nRT$$

Transformación isoterma

En una transformación isoterma la temperatura del sistema permanece constante; para ello es necesario que el sistema se encuentre en contacto con un **foco térmico** que se define como una sustancia capaz de absorber o ceder calor sin modificar su temperatura.

Supongamos que un gas ideal absorbe calor de un foco térmico que se encuentra a una temperatura T_0 y como consecuencia, se expande desde un estado inicial A a uno final B .

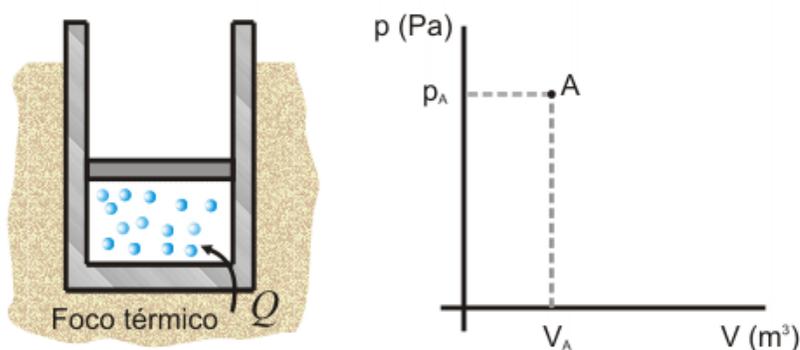


Figura 15: Expansión isoterma de un gas ideal en contacto con un foco. Representación en un diagrama p-V: la presión disminuye y el volumen aumenta.

El proceso es isotermo por mantenerse el gas en contacto con el foco ($T_A = T_B = T_0$), por lo que, la variación de [energía interna](#) será nula:

$$\Delta U_{AB} = nC_V(T_B - T_A) = 0$$

Calculamos el [trabajo](#), sustituyendo el valor de la presión en función del volumen y de la temperatura, según la ecuación de estado del gas ideal:

$$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT_0}{V} dV = nRT_0 \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V}$$

Integrando, obtenemos la expresión para el trabajo realizado por el gas en una transformación isoterma a T_0 :

$$W_{AB} = nRT_0 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Este trabajo es positivo cuando el gas se expande ($V_B > V_A$) y negativo cuando el gas se comprime ($V_A > V_B$).

Aplicamos el Primer Principio para calcular el calor intercambiado:

$$Q_{AB} = W_{AB} + \cancel{\Delta U_{AB}} = nRT_0 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Es decir, todo el calor absorbido se transforma en trabajo, ya que la variación de energía

interna es nula. En el proceso inverso tanto el calor como el trabajo son negativos: el gas sufre una compresión y cede calor al foco.

Transformación isócora

En una transformación isócora el volumen permanece constante.

Imaginemos una cierta cantidad de [gas ideal](#) encerrado en un recipiente de paredes fijas, al que se le suministra calor por lo que el gas aumenta de temperatura y de presión.

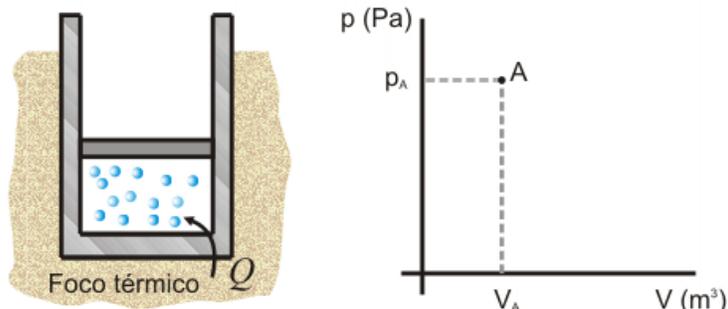


Figura 16: Transformación isócora de un gas ideal al que se le suministra calor. Representación en un diagrama p-V: la presión y la temperatura aumentan.

El [trabajo](#) realizado por el gas es nulo, ya que no hay variación de volumen.

$$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = 0$$

Aplicando el [Primer Principio](#), se deduce que todo el calor intercambiado se invierte en variar la energía interna:

$$Q_{AB} = \cancel{W_{AB}} + \Delta U_{AB} = \Delta U_{AB}$$

Recordando la expresión para la variación de [energía interna de un gas ideal](#):

$$\Delta U_{AB} = n C_V (T_B - T_A) = Q_{AB}$$

Es decir, por tratarse de calor absorbido ($Q > 0$) el gas aumenta de temperatura. En la transformación inversa el gas se enfría cediendo calor al exterior y disminuyendo su presión.

VIDEO

Transformación [isocora](#)

Transformación isobara

En una transformación isobara la presión del sistema no varía.

Supongamos que un gas ideal absorbe calor y, como consecuencia, se expande desde un estado inicial A a uno final B, controlando la presión para que esté en equilibrio con el exterior y permanezca constante

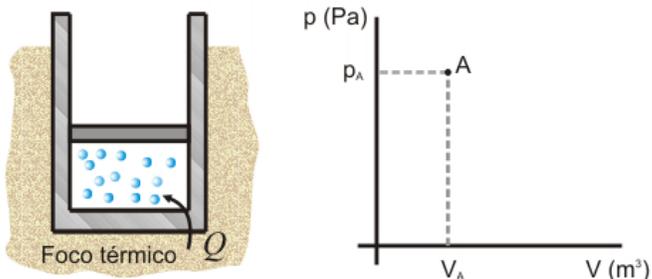


Figura 17: Expansión de un gas ideal a presión constante. Representación en un diagrama p-V: el volumen y la temperatura aumentan.

En este caso parte del calor absorbido se transforma en trabajo realizado por el gas y el resto se invierte en aumentar la energía interna.

Calculamos el trabajo a partir de la definición integrando a lo largo de la transformación, teniendo en cuenta que la presión no varía:

$$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = p_A(V_B - V_A)$$

La variación de energía interna se calcula usando la expresión general para un gas ideal:

$$\Delta U_{AB} = nC_V(T_B - T_A)$$

Para expresar la relación entre el calor y la variación de temperatura usaremos ahora la [capacidad calorífica a presión constante](#) C_p :

$$Q_{AB} = nC_p(T_B - T_A)$$

Además, se debe cumplir el Primer Principio, es decir:

$$nC_p(T_B - T_A) = p_A(V_B - V_A) + nC_V(T_B - T_A)$$

Recordando que por ser un gas ideal $pV=nRT$, el segundo miembro de la ecuación se puede escribir:

$$nRT_B - nRT_A + nC_V T_B - nC_V T_A = n(R + C_V)(T_B - T_A)$$

Esta ecuación nos permite obtener una relación entre las capacidades caloríficas de un gas a volumen y a presión constante, conocida como **Ley de Mayer**:

$$C_p = R + C_V$$

VIDEO

Transformación [isobárica](#)

Transformación adiabática

En una transformación adiabática no se produce intercambio de calor del gas con el exterior ($Q = 0$). Se define el **coeficiente adiabático** de un gas (γ) a partir de las [capacidades caloríficas molares](#) tomando distintos valores según el gas sea monoatómico o diatómico:

	monoatómico	diatómico
$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$	$\gamma = \frac{5}{3}$	$\gamma = \frac{7}{5}$

El gas se encuentra encerrado mediante un pistón en un recipiente de paredes aislantes y se deja expandir.

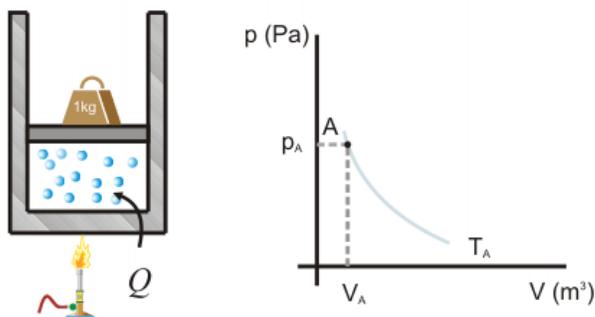


Figura 18: Expansión adiabática de un gas ideal. Representación en un diagrama p-V: el volumen aumenta y la presión y la temperatura disminuyen.

En este caso varían simultáneamente la presión, el volumen y la temperatura, pero no son independientes entre sí. Se puede [demostrar](#) usando el Primer Principio que se cumple:

$$pV^\gamma = cte \Rightarrow p_A V_A^\gamma = p_B V_B^\gamma$$

Haciendo cambios de variable mediante de la [ecuación de estado del gas ideal](#), obtenemos las relaciones entre las otras variables de estado:

$$p^{1-\gamma} T^\gamma = cte \Rightarrow p_A^{1-\gamma} T_A^\gamma = p_B^{1-\gamma} T_B^\gamma$$

$$TV^{\gamma-1} = cte \Rightarrow T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$$

El [trabajo](#) realizado por el gas lo calculamos a partir de la definición, expresando la presión en función del volumen:

$$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{cte}{V^\gamma} dV$$

Integrando se llega a:

$$W_{AB} = \frac{1}{1-\gamma} (p_B V_B - p_A V_A)$$

La variación de [energía interna](#) se calcula usando la expresión general para un gas ideal:

$$\Delta U_{AB} = n C_V (T_B - T_A)$$

Aplicando el [Primer Principio](#):

$$Q_{AB} = W_{AB} + \Delta U_{AB} \Rightarrow W_{AB} = -\Delta U_{AB}$$

$$W_{AB} = -n C_V (T_B - T_A)$$

Es decir, en una expansión adiabática, el gas realiza un trabajo a costa de disminuir su energía interna, por lo que se enfría.

En el proceso inverso, el gas se comprime ($W < 0$) y aumenta la energía interna.

En esta [tabla](#) encontrarás un resumen de cómo calcular las magnitudes trabajo, calor y variación de energía interna para cada transformación.

EJERCICIO

7 Un mol de un gas ideal se expande reversiblemente a partir de una presión inicial de 10.0 atm hasta una presión final de 0.4 atm, manteniéndose la temperatura constante en 273 K, determine:

- El cambio en la energía interna del gas.
- El trabajo hecho por el gas al expandirse.
- El calor transferido durante el proceso

Solución:

- $\Delta E = 0 \rightarrow$ Isotérmico

- $w = \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dv = \int_{V_1}^{V_2} P_{Gas} dv$ (para procesos reversibles) \rightarrow

$$w = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad \rightarrow$$

$$w = 1 \text{ gmol} \cdot 8.315 \text{ J/gmol} \cdot \text{K} \cdot 273 \text{ K} \cdot \ln\left(\frac{55.965}{2.239}\right) = 7306.426 \text{ J}$$

$$c) \quad \Delta E = q - w, \text{ como } \Delta E = 0 \rightarrow q = w \rightarrow q = 7303.426 \text{ J}$$

CICLO TERMODINÁMICO

Es un proceso o conjuntos de procesos por los que un sistema evoluciona volviendo al mismo estado inicial.

Para todo ciclo se cumple que: $\Delta U = 0 \Rightarrow Q = -w$

Ciclo reversible: Todos los estados son de equilibrio, puede representarse en diagramas PV y TS

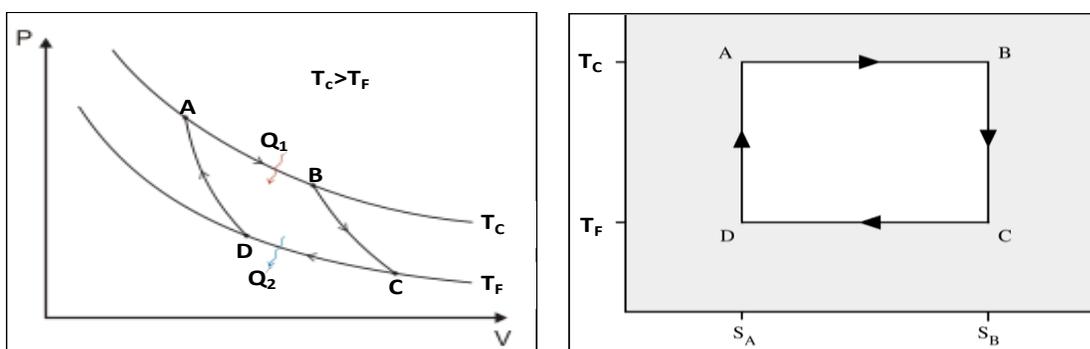


Figura 19: Ciclo termodinámico

El área dentro del ciclo en diagrama PV representa el trabajo y en diagrama TS el calor

Los ciclos termodinámicos permiten:

Convertir calor en trabajo por interacción con dos focos térmicos -Máquinas o motores térmicos. Se describen en sentido horario

Pasar calor de un foco frío a otro a mayor temperatura -frigoríficos o bombas de calor. Se describen en sentido antihorario

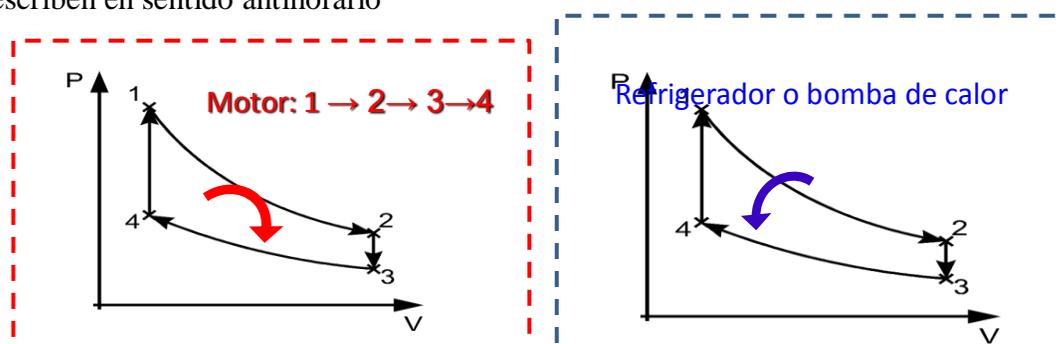


Figura 20: El trabajo en los ciclos termodinámicos

El trabajo en sentido horario es mayor que cero, en sentido antihorario es menor que cero

VIDEO

Ejercicio de la primera ley de la [termodinámica](#)

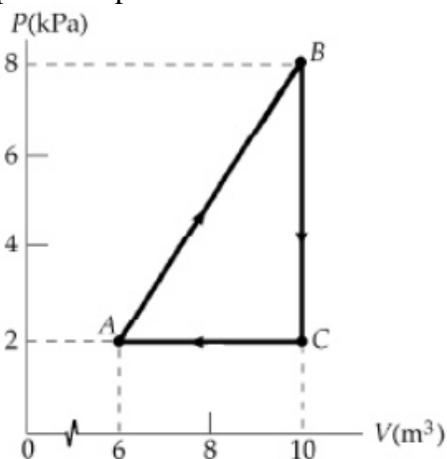
Ejercicio de primera ley [termodinámica](#)

Ejemplo de primera ley de [termodinámica](#)

EJERCICIOS

8. Un gas es llevado a través del proceso cíclico descrito. (a) Encuentre la energía neta transferida al sistema por calor durante un ciclo completo. (b) ¿Qué pasaría si? Si el ciclo

se invierte, es decir, el proceso sigue la trayectoria ACBA, ¿cuál la energía neta de entrada por ciclo por calor?



$$a) Q = -w = \text{área del triángulo} = \frac{1}{2} (4.0 \text{ m}^3) (6 \text{ kPa}) = 12.0 \text{ kJ}$$

$$b) Q = -w = -12.0 \text{ kJ}$$

9 Considere el proceso cíclico descrito en la figura del problema anterior. Si Q negativo para el proceso BC y ΔU_{int} es negativo para el proceso CA, ¿cuáles son los signos de Q, W y ΔE_{int} que están asociados con cada proceso?

	Q	W	ΔE_{int}
BC	-	0	-
CA	-	+	-
AB	+	-	+

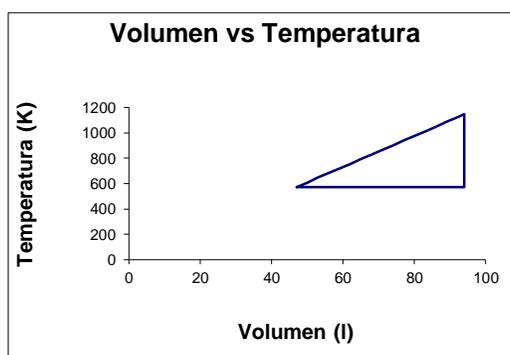
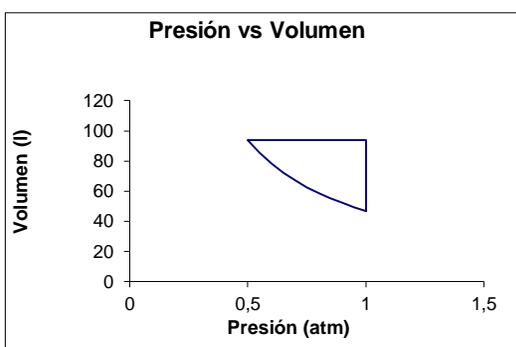
10 Un mol de un gas ideal monoatómico, recorre el ciclo descrito a continuación: Del estado inicial 1, de 300°C ($T_1 = 300^\circ\text{C}$), es expandido isobáricamente, hasta el doble de su volumen inicial ($V_2 = 2V_1$); para luego ser enfriado isocóricamente hasta $T_3 = T_1$ y finalmente comprimido isotérmicamente hasta el estado inicial.

- Calcule los valores de las variables P, T, V, en todos los estados.
- Represente el ciclo en diagramas P vs V, T vs V y P vs T.
- Para el proceso, calcule los cambios de q, w y ΔE , en cal, para cada etapa, y el cambio total para el ciclo.

Solución:

Estado	Presión (atm)	Temperatura (K)	Volumen (l)
1	1	573.15	46.998
2	1	1146.3	93.997
3	0.5	573.15	93.997

b) DIAGRAMAS

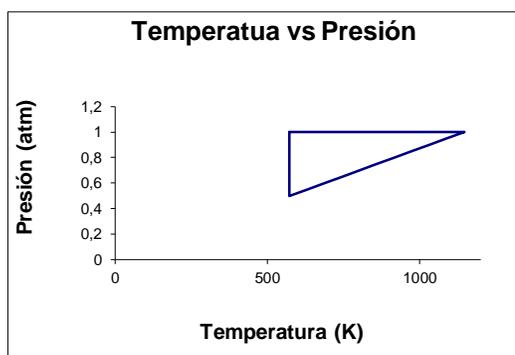


C) Proceso isobárico

$$w = \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dv = P_{ext} \cdot (V_2 - V_1) \rightarrow$$

$$w_I = 1 \text{ atm} \cdot (93.997 - 46.998) \text{ l} = 46.999 \text{ l} \cdot \text{atm} = 4762.174 \text{ J}$$

$$q = n \int_{T_1}^{T_2} Cp \cdot dT = Cp \cdot (T_2 - T_1) \rightarrow$$



$$q_I = 1 \text{ gmol} \cdot \frac{5}{2} \cdot 8.315 \text{ J/gmol} \cdot \text{K} \cdot (1146.3 - 573.15) \text{ K} = 11914.356 \text{ J}$$

$$\Delta E = q - w \rightarrow \Delta E_I = 11914.356 \text{ J} - 4762.174 \text{ J} = 7152.082 \text{ J}$$

Proceso isocórico

$$w_{II} = 0 \text{ J} \rightarrow \text{Isocórico}$$

$$\Delta E = n \int_{T_1}^{T_2} Cv \cdot dT = n \cdot Cv \cdot (T_2 - T_1) \rightarrow$$

$$\Delta E_{II} = 1 \text{ gmol} \cdot \frac{3}{2} \cdot 8.315 \text{ J/gmol} \cdot \text{K} \cdot (573.15 - 1146.3) \text{ K} = -7148.613 \text{ J}$$

$$\Delta E = q - w, \text{ pero } w=0 \rightarrow \Delta E = q \rightarrow q_{II} = -7148.613 \text{ J}$$

Proceso isotérmico

$$\Delta E_{III} = 0 \rightarrow \text{isotérmico}$$

$$w = \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dv = \int_{V_1}^{V_2} P_{Gas} dv \text{ (para procesos reversibles)} \rightarrow$$

$$w = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \rightarrow$$

$$w_{III} = 1 \text{ gmol} \cdot 8.315 \text{ J/gmol} \cdot \text{K} \cdot 291.15 \text{ K} \cdot \ln\left(\frac{46.998 \text{ l}}{93.997 \text{ l}}\right) = -3303.361 \text{ J}$$

$$\Delta E = q - w, \text{ como } \Delta E = 0 \rightarrow q = w \rightarrow q_{III} = -3303.361 \text{ J}$$

Ciclo

$$\Delta E_T = \sum \Delta E_i \rightarrow \Delta E_T = \Delta E_I + \Delta E_{II} + \Delta E_{III} = (7152.082 - 7148.613 + 0) \text{ J} \cong 0 \text{ J}$$

$$w_T = \sum w_i \rightarrow w_T = w_I + w_{II} + w_{III} = (4762.174 + 0 - 3303.361) \text{ J} = 1458.813 \text{ J}$$

$$q_T = q_I + q_{II} + q_{III} = (11914.356 - 7148.613 - 3303.361) \text{ J} = 1462.382 \text{ J}$$

LABORATORIO

Laboratorio de [termodinámica 1](#)

Laboratorio virtual de [termodinámica](#)

BIBLIOGRAFÍA

<http://acer.forestales.upm.es/basicas/udfisica/asignaturas/fisica/termo1p/introtermo1p.html>