

CAPÍTULO 25

EL CALOR Y LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

En el capítulo 22 hemos presentado la noción de sistemas en contacto térmico. Si sus temperaturas son diferentes inicialmente, los sistemas intercambiarán energía hasta que alcancen el equilibrio térmico. En este capítulo estudiamos este flujo de energía entre dos cuerpos, al cual llamamos calor. Describimos aquí también los efectos de transferir calor a un cuerpo, lo cual debe implicar un aumento de temperatura o un cambio de estado, como de sólido a líquido o de líquido a vapor. Por último, relacionamos los conceptos de calor, energía interna, y trabajo por medio de la primera ley de la termodinámica, un enunciado de la conservación de la energía. En esencia, este tema continúa y amplía el programa que comenzamos en los capítulos 7 y 8, donde presentamos por vez primera el concepto de energía.

25-1 EL CALOR: ENERGÍA EN TRÁNSITO

Es una observación común que si situamos un objeto caliente (digamos, una taza de café) o un objeto frío (un vaso de agua helada) en un entorno a la temperatura ambiente ordinaria, el objeto tenderá hacia el equilibrio térmico con su entorno. Esto es, el café se enfría y el agua helada se calienta; la temperatura de cada uno se acerca a la temperatura del entorno.

Parece claro que tales aproximaciones al equilibrio térmico deben implicar cierta clase de intercambio de energía entre el sistema y su entorno.* Definimos al *calor* (símbolo Q) como la energía que se transfiere, como lo que va del café a la habitación o de la habitación al agua helada. De manera general, adoptamos la definición siguiente:

* Este punto de vista no siempre fue defendido por los científicos. En el siglo XVIII se creía que un material fluido, llamado *calórico*, era intercambiado entre los cuerpos a temperaturas diferentes. En el siglo XIX, los experimentos llevados a cabo por Benjamin Thompson (más tarde conocido como el Conde Rumford de Baviera) demostraron concluyentemente que el trabajo mecánico podía producir calor, lo cual dio por resultado la identificación del calor como una forma de energía y condujo al desarrollo de la ley de la conservación de la energía.

El calor es energía que fluye entre un sistema y su entorno en virtud de una diferencia de temperatura entre ellos.

La figura 1 resume este punto de vista. Si la temperatura T_s de un sistema es menor que la temperatura T_E del entorno, fluye calor en el sistema. Elegimos nuestra convención de signos de modo que Q sea positivo en este caso; usted puede concebir esto como un proceso en el que la energía interna del sistema aumenta. A la inversa, cuando $T_s > T_E$, el calor fluye hacia afuera del sistema, y hacemos que Q para el sistema sea negativo.

Ya que el calor es una forma de energía, sus unidades son las de la energía, es decir, el joule (J) en el sistema SI. Antes de que se reconociera que el calor es una forma de energía, se le asignaban otras unidades. En ciertos casos estas unidades están aún en uso hoy día, específicamente la *caloría* (cal) y la *unidad térmica británica* (Btu). Se relacionan con el joule de acuerdo con

$$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J} \quad \text{y} \quad 1 \text{ Btu} = 1055 \text{ J}$$

La "caloría" en uso común como una medida de la nutrición (Cal) es en realidad una kilocaloría; esto es,

$$1 \text{ Cal} = 1000 \text{ cal} = 4186 \text{ J}$$

El Btu se encuentra todavía comúnmente como una medida de la facultad de un acondicionador de aire para transferir energía (como calor) de una sala al ambiente exterior. Por lo tanto, un acondicionador de aire típico en

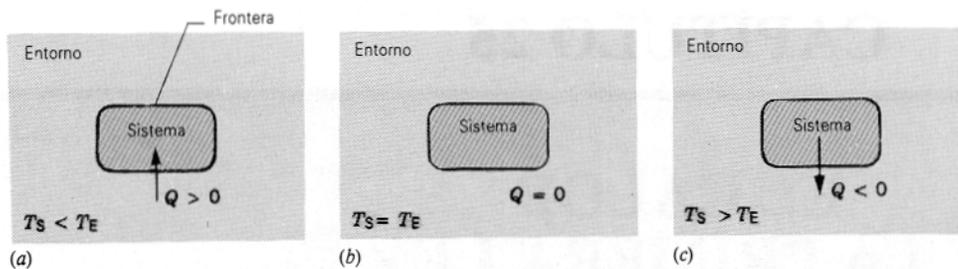


Figura 1 (a) Si la temperatura T_S de un sistema es menor que la temperatura T_E de su entorno, el calor fluye hacia el sistema hasta que se establece el equilibrio térmico, como en (b). (c) Si la temperatura de un sistema es mayor que la de su entorno, el calor fluye hacia afuera del sistema.

una sala especificado a 10,000 Btu/h puede extraer alrededor de 10^7 J de la sala cada hora y transferirlos al ambiente exterior.

Conceptos erróneos con respecto al calor

El calor es similar al trabajo en tanto que representa un medio para la *transferencia* de la energía. Ni el calor ni el trabajo son una propiedad intrínseca de un sistema; esto es, no podemos decir que un sistema “contiene” cierta cantidad de calor o de trabajo. En cambio, decimos que puede transferir una cierta cantidad de energía en forma de calor o de trabajo en ciertas condiciones específicas.

Parte de la confusión con respecto al significado preciso del calor proviene del uso popular del término. A menudo se usa la palabra calor cuando lo que realmente se quiere decir es temperatura o quizás energía interna. Cuando oímos hablar del calor en relación al clima, o cuando ciertas instrucciones de cocina indican “caliéntese a 300 grados”, se hace referencia a la *temperatura*. En cambio, oímos también alusiones al “calor generado” por las balatas de los frenos de un automóvil o por el frotamiento rápido de las palmas de las manos. En este caso, como veremos, es usualmente la *energía interna* a lo que se hace referencia. Una clave para el uso apropiado parte de la definición del calor: cuando frotamos nuestras manos, se lleva a cabo un trabajo entre ellas, aumentando por lo tanto su energía interna y elevándose su temperatura. Este exceso de energía puede entonces ser transferido al entorno como calor, porque las manos están a una temperatura más alta que el entorno.

El equivalente mecánico del calor

En el pasado, cuando la caloría se definía independientemente como una unidad de calor, fue necesario determinar una relación empírica entre la caloría y el joule. Esto lo hizo por vez primera James Joule en 1850, en un experimento para determinar el *equivalente mecánico del*

calor. En la figura 2 se muestra un diagrama del aparato de Joule. Básicamente, el trabajo mecánico W efectuado por las pesas al caer (medido en joules) produce una elevación de temperatura mensurable en el agua. La caloría se definió originalmente como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 g de agua de 14.5 a 15.5°C. A partir del aumento de temperatura medido en el agua, Joule fue capaz de deducir el número de calorías de calor Q que producirían la misma elevación de temperatura al ser transferidos desde alguna fuente externa a una cantidad igual de agua a la misma temperatura inicial. El trabajo W efectuado sobre el agua por las pesas al caer (en joules) producía por lo tanto una elevación de la temperatura equivalente a la absorción por el agua de cierto calor Q (en calorías), y a partir de esta equivalencia fue posible determinar la relación entre la caloría y el joule. El resultado del experimento de Joule, y de otros que le siguieron, proporcionó durante casi 100 años una conversión entre el joule y la caloría. Hoy día, después de la adopción en 1948 del joule como la unidad de calor en el SI, expresa-

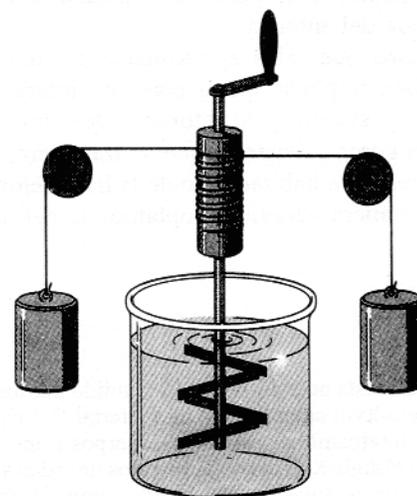


Figura 2 Aparato de Joule para medir el equivalente mecánico del calor. Al caer las pesas hacen girar a las paletas que agitan el agua del recipiente, elevando así su temperatura.

mos todas las cantidades relacionadas con la energía, como el calor y el trabajo, en J, y así este factor de conversión ha perdido la importancia que tuvo en el tiempo de Joule. No obstante, la labor de Joule es todavía notable por la destreza e ingenuidad de sus experimentos, por su precisión (los resultados de Joule difieren en 1% únicamente de la relación definida por el SI entre joule y caloría), y por la directriz que proporcionó para demostrar que el calor, igual que el trabajo, podía verse apropiadamente como un medio para transferir energía.

25-2 CAPACIDAD CALORÍFICA Y CALOR ESPECÍFICO

Podemos cambiar el estado de un cuerpo intercambiando energía en la forma de calor, o forma de trabajo. Una propiedad de un cuerpo que puede cambiar en tal proceso es su temperatura T . El cambio de temperatura ΔT que corresponde a la transferencia de una cantidad de energía calorífica Q en particular dependerá de las circunstancias bajo las cuales se transfiera el calor. Por ejemplo, en el caso de un gas confinado en un cilindro con un émbolo móvil, podemos añadir calor y mantener fijo al émbolo (por lo tanto manteniendo el volumen constante), o podemos añadir calor y permitir que el émbolo se mueva pero se conserve constante la fuerza sobre el émbolo (por lo tanto manteniendo al gas bajo presión constante). Incluso podemos cambiar la temperatura efectuando un trabajo sobre un sistema, como al frotar entre sí a dos objetos que entre uno y otro ejerzan fuerzas de fricción; en este caso, no es necesario que ocurra una transferencia de calor.

Es conveniente definir la *capacidad calorífica* C' de un cuerpo como la razón entre la cantidad de calor Q suministrada al cuerpo durante cualquier proceso y su cambio de temperatura ΔT correspondiente; esto es,

$$C' = \frac{Q}{\Delta T}. \quad (1)$$

La palabra "capacidad" puede crear confusión porque sugiere la aseveración, esencialmente sin significado, de "la cantidad de calor que puede contener un cuerpo", mientras que lo que se quiere decir es simplemente la energía por cada grado de cambio de temperatura que se transfiere como calor cuando la temperatura del cuerpo cambia.

La capacidad calorífica por unidad de masa de un cuerpo, llamada *capacidad calorífica específica*, o simplemente *calor específico*, como es lo usual, es característica del material de que está compuesto el cuerpo:

$$c = \frac{C'}{m} = \frac{Q}{m \Delta T}. \quad (2)$$

La capacidad calorífica es característica de un objeto en particular, pero el calor específico caracteriza a una sus-

tancia. Entonces podemos hablar, en primer término, de la capacidad calorífica de una moneda de cobre pero, por otra parte, del calor específico del cobre.

Ni la capacidad calorífica de un cuerpo ni el calor específico de un material son constantes; ambos dependen de la temperatura (y posiblemente de otras variables, como la presión). Las ecuaciones anteriores dan únicamente valores promedio de estas cantidades en el intervalo de temperatura ΔT . En el límite, cuando $\Delta T \rightarrow 0$, podemos hablar del calor específico a una temperatura T en particular.

Podemos hallar el calor que debe ser proporcionado a un cuerpo de masa m , cuyo material tenga un calor específico c , para aumentar su temperatura desde la temperatura inicial T_i hasta la temperatura final T_f dividiendo el cambio de temperatura en N pequeños intervalos ΔT_n , suponiendo que c_n sea constante en cada pequeño intervalo, y sumando las contribuciones a la transferencia de calor total de todos los intervalos $n = 1, 2, \dots, N$. Esto da

$$Q = \sum_{n=1}^N mc_n \Delta T_n. \quad (3)$$

En el límite diferencial ésta resulta

$$Q = m \int_{T_i}^{T_f} c dT, \quad (4)$$

donde c puede ser una función de la temperatura. A temperaturas ordinarias y dentro de intervalos de temperatura ordinarios, puede considerarse que los calores específicos son constantes. Por ejemplo, el calor específico del agua varía en menos de 1% en el intervalo entre 0°C y 100°C. Por lo tanto, podemos escribir la ecuación 4 de una manera más general

$$Q = mc(T_f - T_i). \quad (5)$$

La ecuación 2 no define al calor específico en una forma única. Debemos también especificar las condiciones bajo las cuales se añade el calor Q al material. Una condición común es que la muestra permanezca a una presión atmosférica normal (constante) mientras añadimos el calor, pero existen muchas otras posibilidades, cada una de las cuales conduce, por lo general, a un valor de c diferente. Para obtener un valor único de c debemos indicar las condiciones, tales como calor específico a presión constante c_p , calor específico a volumen constante c_v , y así sucesivamente.

La tabla 1 muestra los valores de las capacidades caloríficas específicas de un número de sustancias comunes, medidas en condiciones de presión constante. Si bien, las unidades se expresan en términos de K, podemos también trabajar con temperaturas en °C, porque una *diferencia* de temperatura en C° es igual a la misma diferencia de temperatura en K.

TABLA 1 CAPACIDADES CALORÍFICAS DE ALGUNAS SUSTANCIAS[†]

Sustancia	Capacidad calorífica específica (J/kg · K)	Capacidad calorífica molar (J/mol · K)
Sólidos elementales		
Plomo	129	26.7
Tungsteno	135	24.8
Plata	236	25.5
Cobre	387	24.6
Carbono	502	6.02
Aluminio	900	24.3
Otros sólidos		
Latón	380	
Granito	790	
Vidrio	840	
Hielo (-10° C)	2220	
Líquidos		
Mercurio	139	
Alcohol etílico	2430	
Agua de mar	3900	
Agua	4190	

[†] Medidas a la temperatura ambiente y la presión atmosférica a menos que se indique otra cosa.

Problema muestra 1 Una muestra de cobre cuya masa m_c es de 75 g se calienta en una estufa de laboratorio a una temperatura T de 312°C. El cobre se deja caer luego en un vaso de precipitados que contiene una masa m_a (= 220 g) de agua. La capacidad calorífica efectiva C'_v del vaso es de 190 J/K. La temperatura inicial T_i del agua y del vaso es de 12.0°C. ¿Cuál es la temperatura final común T_f del cobre, el vaso, y el agua?

Solución Consideremos como nuestro sistema al agua + el vaso + el cobre. Ningún calor entra o sale de este sistema, de modo que la suma algebraica de las transferencias caloríficas internas que ocurren debe ser cero. De aquí que

$$\text{calor que fluye hacia el agua: } Q_a = m_a c_a (T_f - T_i),$$

$$\text{calor que fluye hacia el vaso: } Q_v = C'_v (T_f - T_i),$$

$$\text{calor que fluye hacia el agua: } Q_c = m_c c_c (T_f - T).$$

La diferencia de temperatura es igual, en todos los casos, a la temperatura final menos la temperatura inicial. Vemos por inspección que Q_a y Q_v son positivos (indicando que el calor ha sido transferido hacia el agua y hacia el vaso) y que Q_c es negativo (indicando que el calor ha sido transferido desde el cobre).

Puesto que toda la energía que sale de un objeto en este sistema aislado entra en otro objeto, la conservación de la energía (calor) requiere que

$$\sum Q = 0 \quad (6)$$

o bien

$$Q_a + Q_v + Q_c = 0.$$

Sustituyendo las expresiones de la transferencia de calor de antes, nos da

$$m_a c_a (T_f - T_i) + C'_v (T_f - T_i) + m_c c_c (T_f - T) = 0.$$

Resolviendo para T_f y sustituyendo, tenemos que

$$\begin{aligned} T_f &= \frac{m_a c_a T_i + C'_v T_i + m_c c_c T}{m_a c_a + C'_v + m_c c_c} \\ &= \frac{(0.220 \text{ kg})(4190 \text{ J/kg} \cdot \text{K})(12^\circ \text{C}) + (190 \text{ J/K})(12^\circ \text{C}) + (0.075 \text{ kg})(386 \text{ J/kg} \cdot \text{K})(312^\circ \text{C})}{(0.220 \text{ kg})(4190 \text{ J/kg} \cdot \text{K}) + 190 \text{ J/K} + (0.075 \text{ kg})(386 \text{ J/kg} \cdot \text{K})} \\ &= 19.6^\circ \text{C}. \end{aligned}$$

Obsérvese que, a causa de que todas las temperaturas fueron parte de las *diferencias* de temperatura, podemos usar °C en esta expresión. Sin embargo, en la mayoría de las expresiones termodinámicas pueden ser usadas únicamente temperaturas Kelvin.

Partiendo de los datos anteriores puede usted encontrar que

$$Q_a = 7010 \text{ J}, \quad Q_b = 1440 \text{ J}, \quad \text{y} \quad Q_c = -8450 \text{ J}.$$

La suma algebraica de estas tres transferencias de calor es ciertamente cero, como lo requiere la ecuación 6.

Calores de transformación

Cuando entra calor a un sólido o a un líquido, la temperatura de la muestra no se eleva necesariamente. En cambio, la muestra pueda cambiar de una *fase* o *estado* (esto es, sólido, líquido, o gaseoso) a otro. Así pues, el hielo se funde y el agua hierve, absorbiendo calor en cada caso sin un cambio de temperatura. En los procesos inversos (el agua se congela, el vapor se condensa), la muestra libera calor, de nuevo a una temperatura constante.

La cantidad de calor por unidad de masa transferido durante un cambio de fase se llama *calor de transformación*, o *calor latente* (símbolo L) del proceso. El calor total transferido en un cambio de fase es entonces

$$Q = Lm, \quad (7)$$

donde m es la masa de la muestra que cambia de fase. El calor transferido durante la fusión o la congelación se llama *calor de fusión* (símbolo L_f), y el calor transferido durante la ebullición o la condensación se llama *calor de vaporización* (símbolo L_v). La tabla 2 muestra los calores de transformación de algunas sustancias.

El conocimiento de las capacidades caloríficas y de los calores de transformación es importante porque podemos

TABLA 2 ALGUNOS CALORES DE TRANSFORMACIÓN

Sustancia [†]	Punto de fusión (K)	Calor de fusión (kJ/kg)	Punto de ebullición (K)	Calor de vaporización (kJ/kg)
Hidrógeno	14.0	58.6	20.3	452
Oxígeno	54.8	13.8	90.2	213
Mercurio	234	11.3	630	296
Agua	273	333	373	2256
Plomo	601	24.7	2013	858
Plata	1235	105	2485	2336
Cobre	1356	205	2840	4730

[†] Las sustancias están listadas en el orden de sus puntos de fusión crecientes.

medir una transferencia de calor determinando el cambio de temperatura de un material de capacidad calorífica conocida o la cantidad de una sustancia con calor de transformación conocido que se convierte de una fase a otra. Por ejemplo, en sistemas a baja temperatura que involucren helio líquido a 4 K, la razón a la que hierve el gas helio a partir del líquido da una medida de la razón de entrada de calor al sistema.

25-3 CAPACIDADES CALORÍFICAS DE LOS SÓLIDOS

A partir de la tabla 1 concluimos que los calores específicos de los sólidos varían grandemente de un material a otro. Sin embargo, surge una historia bastante diferente al comparar muestras de materiales que contengan el mismo número de átomos en lugar de muestras que tengan la misma masa. Podemos llevar a cabo esto hallando la *capacidad calorífica molar* de la sustancia, definida en analogía con la ecuación 2 como

$$C = \frac{C'}{n} = \frac{Q}{n \Delta T}, \quad (8)$$

en donde n es el número de moles de la sustancia que tienen capacidad calorífica C' . Así como la capacidad calorífica específica (símbolo c , unidad $\text{J/kg} \cdot \text{K}$) representa la capacidad calorífica por unidad de masa de una sustancia, la capacidad calorífica molar (símbolo C , unidad $\text{J/mol} \cdot \text{K}$) representa la capacidad calorífica por mol.

En 1819 Dulong y Petit encontraron que las capacidades caloríficas molares de sólidos elementales, con pocas excepciones (véase el carbono en la tabla 1), tienen valores cercanos a $25 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. La capacidad calorífica molar, listada en la última columna de la tabla 1, se halla al multiplicar el calor específico por la masa molar (la masa de 1 mol, el cual contiene 6.02×10^{23} átomos) del elemento. Vemos que la cantidad de calor requerido *por átomo* para elevar la temperatura de un sólido en una cantidad dada parece ser aproximadamente la misma para casi todos los materiales mostrados en la tabla. Ésta es una evidencia notable de la teoría atómica de la materia.

Las capacidades caloríficas molares varían realmente con la temperatura, aproximándose a cero cuando $T \rightarrow 0 \text{ K}$ y al valor de Dulong-Petit cuando T aumenta. La figura 3 muestra la variación para el plomo, el aluminio, y el carbono. Podemos ver que el valor aparentemente anómalo de la tabla 1 para el carbono ocurre porque el carbono no ha alcanzado aún su valor límite a la temperatura ambiente. Puesto que para determinar el calor necesario para aumentar la temperatura de un cuerpo en una cantidad dada parece ser importante el número de átomos más bien que la clase de átomo, ello nos conduce a esperar que las capacidades caloríficas molares de diferentes sus-

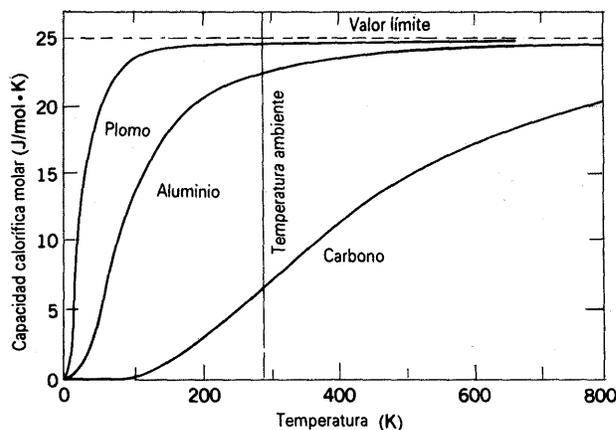


Figura 3 Capacidad calorífica molar de tres elementos en función de la temperatura. A temperaturas elevadas, las capacidades caloríficas de todos los sólidos se aproximan al mismo valor límite. Para el plomo y el aluminio, ese valor se alcanza casi a la temperatura ambiente; no para el carbono.

tancias varíen con la temperatura de manera muy similar. La figura 4 muestra que, realmente, puede hacerse que las capacidades caloríficas molares de varias sustancias caigan en la misma curva por medio de un ajuste empírico, sencillo, de la escala de temperaturas. En la figura 4, la escala horizontal es la razón sin dimensiones T/T_D , donde T es la temperatura Kelvin y T_D es una temperatura característica, llamada *temperatura de Debye*, que tiene un valor constante determinado para cada material. En el plomo, T_D tiene el valor empírico de 88 K y en el carbono, $T_D = 1860 \text{ K}$. Obsérvese que la capacidad calorífica molar llega a un 80% de su valor límite cuando $T = 0.5 T_D$ y alrededor del 90% cuando $T = T_D$. Entonces puede considerarse que T_D es una temperatura característica de la tendencia al límite. Por lo tanto, no es sorprendente que, a la temperatura ambiente, el plomo ($T/T_D = 3.4$) haya alcanzado su valor límite, pero no el carbono ($T/T_D = 0.16$).

Podemos entender las capacidades caloríficas molares de los sólidos usando los resultados de la mecánica estadística hallados en los capítulos 23 y 24. En el límite de alta temperatura, consideramos a los átomos de un sólido con libertad para vibrar en tres direcciones. En la sección 23-6 presentamos el concepto de número de *grados de libertad* de un sistema: en esencia, el número de formas diferentes en que un sistema puede tener energía. Un objeto que vibre en una dimensión tiene dos grados de libertad, el de la energía potencial y el de la energía cinética. Esto es, podemos dar a un oscilador cualquier cantidad de energía potencial que escojamos, y también podemos iniciar su movimiento con cualquier cantidad de energía cinética. El movimiento de cada átomo oscilante en un sólido puede verse como una combinación de las 3 vibraciones unidimensionales, cada una con dos grados

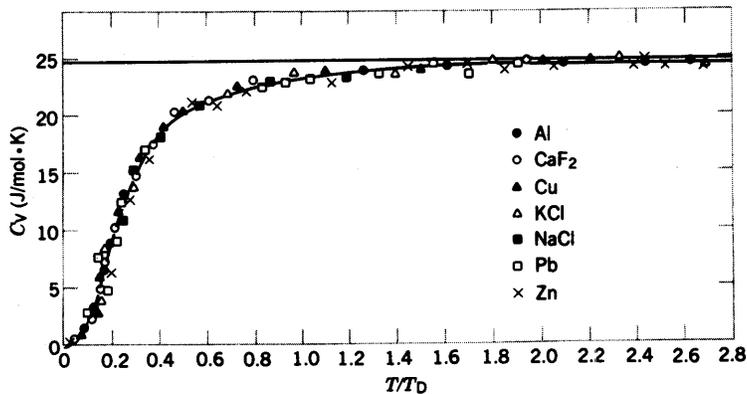


Figura 4 Algunos valores de las capacidades caloríficas molares de varios sólidos. La línea horizontal sólida es el límite de Dulong-Petit, y la curva es el resultado de la teoría de Debye.

de libertad; entonces existen seis grados de libertad por átomo del sólido. De acuerdo con el teorema de equipartición, cada átomo tiene una energía promedio de $\frac{1}{2}kT$ por grado de libertad, de modo que la energía interna por mol es

$$E_{\text{int}} = 6N_A(\frac{1}{2}kT) = 3RT. \quad (9)$$

Si elevamos la temperatura de una muestra de material en ΔT transfiriéndole calor, no efectuándose ningún trabajo en el proceso, el aumento de energía interna por mol será $\Delta E_{\text{int}} = 3R\Delta T$. Igualando este incremento en la energía interna por mol con el calor añadido por mol para lograr el incremento de temperatura, hallamos, usando la ecuación 8,

$$C_v = \frac{Q/n}{\Delta T} = \frac{\Delta E_{\text{int}}}{\Delta T} = 3R = 24.9 \text{ J/mol} \cdot \text{K}.$$

Éste es el valor Dulong-Petit “clásico” de la capacidad calorífica molar,* el cual, de acuerdo con la tabla 1 y la figura 4, concuerda excelentemente con los valores observados en la región de alta temperatura. Sin embargo, para $T < T_D$, la teoría clásica falla. En esta región, los efectos de la teoría cuántica resultan importantes, y debemos usar una teoría desarrollada primero por Einstein y más tarde por Debye (1912). De acuerdo con la teoría cuántica (véase la sección 24-6), debemos tener en cuenta la naturaleza cooperativa de las oscilaciones usando una de las

* Los datos graficados en las figuras 3 y 4 son las capacidades caloríficas molares a volumen constante, C_v , mientras que los valores dados en la tabla 1 son C_p , las capacidades caloríficas molares a presión constante. C_p es más fácil de medir, porque la dilatación térmica no necesita tomarse en cuenta, pero C_v es más fácil de calcular. Las dos se relacionan por la fórmula

$$C_p = C_v + T\beta^2 B/\rho,$$

en donde β es el coeficiente térmico de dilatación volumétrica, $B (= -V\Delta p/\Delta V)$ es el módulo volumétrico isotérmico, y ρ es la densidad. A la temperatura ambiente, la diferencia entre C_p y C_v es alrededor del 5%.

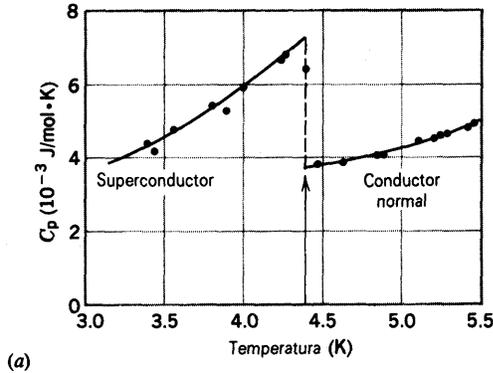
distribuciones estadísticas cuánticas. La curva de línea continua de la figura 4 fue obtenida a partir del cálculo de Debye, y su excelente concordancia con los datos es un triunfo de la física cuántica.†

Los datos graficados en la figura 4 varían suavemente y caracterizan a materiales que no cambian su estado en ese intervalo de temperaturas. Esto es, no se funden o cambian de una forma cristalina a otra. A menudo podemos detectar tales cambios al medir el calor específico de una sustancia. La figura 5 muestra los calores específicos del tantalio y del latón. En el caso del tantalio, puede verse que ocurre un cambio súbito a una temperatura de unos 4.4 K. Por debajo de 4.4 K, el tantalio es un superconductor: no ofrece resistencia al flujo de la corriente eléctrica. Tal “anomalía” del calor específico no siempre indica la transición de un conductor normal a un superconductor, sino que indica un cambio de alguna clase en las propiedades del material. En el caso del latón, ocurre un cambio en la estructura cristalina a unos 460°C de una estructura muy ordenada, por debajo de esa temperatura, a una estructura más bien desordenada, por arriba de ella. El cambio de estructura a 460°C está indicado claramente por un cambio súbito en el calor específico del latón (Fig. 5b).

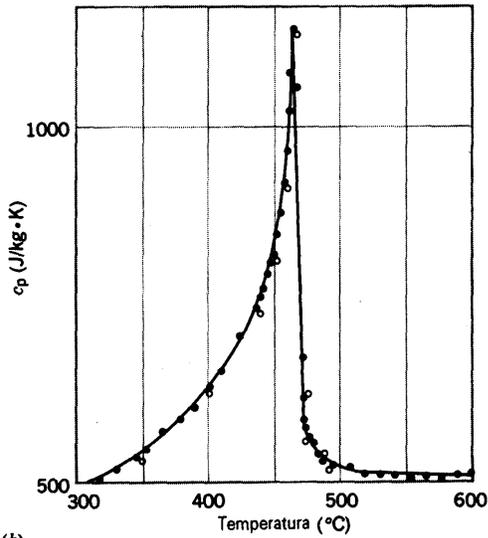
25-4 CAPACIDADES CALORÍFICAS DE UN GAS IDEAL

Al calcular las capacidades caloríficas de un gas ideal, usamos los resultados de la teoría cinética de un gas ideal discutidos en el capítulo 23. Puede encontrarse útil revisar las secciones 23-5 y 23-6.

† Pueden encontrarse detalles del cálculo de Einstein, que es un tanto más sencillo pero menos aplicable que el de Debye, en *Modern Physics*, por Kenneth S. Krane (Wiley, 1983), capítulo 12.



(a)



(b)

Figura 5 (a) El calor específico del tantalio cerca de su temperatura de transición a superconductor. (b) El calor específico del latón.

Capacidad calorífica a volumen constante

Introduzcamos cierta cantidad de energía como calor Q en un gas que esté confinado dentro de un cilindro equipado con un émbolo. El gas puede entonces (1) almacenar la energía en forma de energía cinética al azar de sus moléculas (energía interna), o bien (2) usar la energía para efectuar un trabajo sobre el entorno (tal como elevando una pesa sobre el émbolo). Consideremos primero el caso en que el émbolo esté fijo, de modo que el volumen del gas permanezca constante, y no se efectúe ningún trabajo externo. En este caso toda la energía térmica se convierte en energía interna:

$$Q = \Delta E_{\text{int}}. \quad (10)$$

Sea C_V represente la *capacidad calorífica molar a volumen constante*, de modo que la ecuación 8 da

$$C_V = \frac{Q}{n \Delta T} = \frac{\Delta E_{\text{int}}}{n \Delta T}. \quad (11)$$

Partiendo de la ecuación 35 del capítulo 23 para un gas ideal monoatómico, $\Delta E_{\text{int}} = \frac{3}{2}nR \Delta T$, y así

$$C_V = \frac{3}{2}R = 12.5 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (\text{gas monoatómico}). \quad (12)$$

Repitiendo esta derivación mediante las ecuaciones 36 y 37 del capítulo 23 para los gases diatómicos y poliatómicos, hallamos

$$C_V = \frac{5}{2}R = 20.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (\text{gas diatómico}), \quad (13)$$

$$C_V = 3R = 24.1 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (\text{gas poliatómico}). \quad (14)$$

Capacidad calorífica a presión constante

La figura 6 muestra dos isotermas del gas ideal que difieren en temperatura en ΔT . La trayectoria ab es el proceso a volumen constante considerado previamente. La trayectoria ac es un proceso a presión constante que conecta a las mismas dos isotermas. En la sección 23-6 establecimos que *la energía interna de un gas ideal depende únicamente de la temperatura*. Para todas las trayectorias que conecten las dos isotermas de la figura 6, el cambio en energía interna tiene el mismo valor, porque todas las trayectorias corresponden al mismo cambio de temperatura. En particular, el cambio en la energía interna es el mismo para las trayectorias ab y ac :

$$\Delta E_{\text{int}, ab} = \Delta E_{\text{int}, ac}. \quad (15)$$

Existen dos contribuciones al cambio de la energía interna a lo largo de la trayectoria ac —el calor Q transferido al gas y el trabajo W efectuado sobre el gas:

$$\Delta E_{\text{int}, ac} = Q + W. \quad (16)$$

Obsérvense las convenciones del signo que están implícitas en la ecuación 16. Se considera que el calor transferido *desde* el entorno es positivo y tiende a incrementar la energía interna. Si el volumen disminuye, el trabajo efectuado sobre el gas por el entorno es positivo, lo cual tiende a aumentar la energía interna. Si el volumen aumenta ($W < 0$), el gas efectúa un trabajo sobre el entorno, lo cual tiende a disminuir la energía interna del gas.

Usando la ecuación 8, el calor transferido en un proceso a presión constante puede escribirse así:

$$Q = nC_p \Delta T, \quad (17)$$

donde C_p es la *capacidad calorífica molar a presión constante*. La ecuación 26 del capítulo 23 da el trabajo a lo largo de la trayectoria ac como $W = -p \Delta V$, lo cual puede expresarse para este proceso a presión constante usando la ley del gas ideal como:

$$W = -p \Delta V = -nR \Delta T. \quad (18)$$

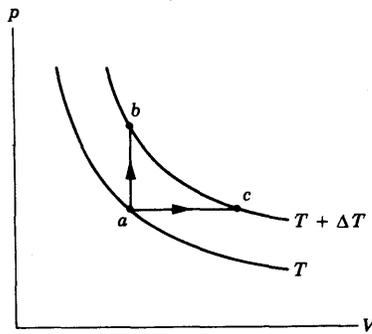


Figura 6 Dos isotermas de gas ideal que difieren en temperatura en ΔT están conectadas por el proceso a volumen constante ab y el proceso a presión constante ac .

Usando la ecuación 11 para obtener el cambio en la energía interna a lo largo de la trayectoria ab , podemos sustituir en la ecuación 16 para hallar

$$nC_V \Delta T = nC_p \Delta T - nR \Delta T$$

o sea

$$C_p = C_V + R. \quad (19)$$

Partiendo de las ecuaciones 12 a 14 podemos entonces hallar las capacidades caloríficas molares a presión constante.

$$C_p = \frac{5}{2}R = 20.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (\text{gas monoatómico}), \quad (20)$$

$$C_p = \frac{7}{2}R = 29.1 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (\text{gas biatómico}), \quad (21)$$

$$C_p = 4R = 33.3 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (\text{gas poliatómico}). \quad (22)$$

Otro parámetro de interés que puede medirse de manera directa, independientemente de los valores de C_p y de C_V , es la *razón de las capacidades caloríficas molares* γ , definida como

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}. \quad (23)$$

Ya que la capacidad calorífica específica está relacionada con la capacidad calorífica molar por $c = C/M$, en donde M es la masa molar de la sustancia, podemos también expresar a γ como c_p/c_V . Por esta razón es llamada a menudo la *relación de calores específicos*, o *razón del calor específico*. Usamos γ previamente en la expresión para la velocidad del sonido en un gas (problema muestra 6 del capítulo 23) y en la relación entre la presión y el volumen en un proceso adiabático (ecuación 28 del capítulo 23).

Usando las ecuaciones 20 a 22 para C_p y las ecuaciones 12 a 14 para C_V , obtenemos

$$\gamma = \frac{5}{3} = 1.67 \quad (\text{gas monoatómico}), \quad (24)$$

$$\gamma = \frac{7}{5} = 1.40 \quad (\text{gas biatómico}), \quad (25)$$

$$\gamma = \frac{4}{3} = 1.33 \quad (\text{gas poliatómico}). \quad (26)$$

TABLA 3 CAPACIDADES CALORÍFICAS MOLARES DE LOS GASES

Gas	C_p (J/mol · K)	C_V (J/mol · K)	$C_p - C_V$ (J/mol · K)	γ
Monoatómico				
Ideal	20.8	12.5	8.3	1.67
He	20.8	12.5	8.3	1.66
Ar	20.8	12.5	8.3	1.67
Diatómico				
Ideal	29.1	20.8	8.3	1.40
H ₂	28.8	20.4	8.4	1.41
N ₂	29.1	20.8	8.3	1.40
O ₂	29.4	21.1	8.3	1.40
Poliatómico				
Ideal	33.3	24.9	8.3	1.33
CO ₂	37.0	28.5	8.5	1.30
NH ₃	36.8	27.8	9.0	1.31

La tabla 3 muestra una comparación de los valores observados con las predicciones del modelo del gas ideal. La concordancia es excelente.

Problema muestra 2 Una familia entra en una cabaña de vacaciones de invierno que no ha sido calentada en un tiempo tan largo que la temperatura del interior es la misma que la temperatura del exterior (0°C). La cabina consta de una sola sala de 6 m por 4 m en la planta y una altura de 3 m. La sala contiene un calefactor eléctrico de 2 kW. Suponiendo que la sala sea perfectamente hermética y que todo el calor del calefactor eléctrico sea absorbido por el aire, no escapando nada a través de las paredes o absorbido por el mobiliario, ¿cuánto tiempo después de que el calefactor haya sido encendido alcanzará la temperatura del aire el nivel de comodidad de 21°C (= 70°F)?

Solución Suponemos que el aire en la sala (que en su mayoría es nitrógeno y oxígeno) se comporta como un gas diatómico ideal. El volumen de la sala es

$$V = (6 \text{ m})(4 \text{ m})(3 \text{ m}) = 72 \text{ m}^3 = 72,000 \text{ L}.$$

Puesto que 1 mol de un gas ideal ocupa 22.4 L a 0°C y 1 atm, el número de moles es

$$n = (72,000 \text{ L}) / (22.4 \text{ L/mol}) = 3.2 \times 10^3 \text{ mol}.$$

Si la sala es hermética (véase la explicación más adelante), podemos considerar que la absorción de calor tiene lugar a volumen constante, para lo cual

$$Q = nC_V \Delta T = (3.2 \times 10^3 \text{ mol})(20.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(21 \text{ K}) \\ = 1.4 \times 10^6 \text{ J}.$$

El calefactor entrega una potencia P de 2 kW y puede proporcionar esta energía en un tiempo de

$$t = \frac{Q}{P} = \frac{1.4 \times 10^6 \text{ J}}{2 \times 10^3 \text{ W}} = 700 \text{ s}$$

o unos 12 minutos.

Este problema contiene algunas suposiciones poco físicas con respecto a la absorción del calor en esta sala. Tratemos de

estimar la capacidad calorífica de algunas piezas del mobiliario para ver si fue razonable despreciar su efecto sobre la absorción del calor (y, por lo tanto, sobre el tiempo para que la sala alcance el nivel de comodidad). La pérdida de calor a través de las paredes de la sala, la cual estudiaremos en la sección 25-7, tendrá también un efecto considerable sobre este problema.

¿Es razonable la suposición de que la sala sea hermética? Si el aire de la sala estuviese originalmente a una presión de 1 atm cuando la temperatura era de 0 °C, ¿cuál sería la presión del interior a 21°C? ¿Cuál sería la fuerza resultante hacia afuera sobre el techo y las paredes? Podría ser una suposición más razonable que la sala no sea realmente hermética, sino que escaparía alguna cantidad de aire al elevarse la temperatura, manteniéndose por tanto constante la presión. Véase el problema 30 para un cálculo basado en esta suposición.

Efecto de la teoría cuántica (Opcional)

Los valores mostrados en la tabla 3 son característicos de la temperatura ambiente, y por lo tanto cabe preguntar si la capacidad calorífica molar de un gas muestra algún efecto de temperatura. La figura 7 muestra la capacidad calorífica molar del hidrógeno en función de la temperatura. A bajas temperaturas, $C_v = \frac{5}{2}R$, característico de un gas con grados de libertad de traslación únicamente. Entre unos 200 a 600 K, el hidrógeno tiene $C_v = \frac{7}{2}R$ como lo esperamos para un gas diatómico con dos grados de libertad rotatorios; arriba de unos 2000 K, C_v parece acercarse al valor $\frac{7}{2}R$ que sería característico de dos grados de libertad adicionales asociados con el movimiento vibratorio.

La clave para entender estas características radica en la teoría cuántica. Veamos primero la energía rotatoria. De acuerdo con la ecuación 23 del capítulo 13, el cambio más pequeño posible del ímpetu angular de un sistema rotatorio es $\Delta L = h/2\pi$, donde h es la constante de Planck. La energía cinética rotatoria E_r se relaciona con el ímpetu angular L por medio de $E_r = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{L^2}{2I}$, donde I es la inercia rotatoria de una molécula de H_2 con respecto a un eje que pasa por el centro de masa y es perpendicular a la línea que une a los dos átomos de H, dada por

$$I = m \left(\frac{R}{2}\right)^2 + m \left(\frac{R}{2}\right)^2 = \frac{1}{2}mR^2,$$

donde m es la masa de un átomo de hidrógeno y R ($= 0.074$ nm) es la separación en equilibrio de los dos átomos. Introduciendo los valores numéricos y calculando la energía cinética rotatoria correspondiente al cambio más pequeño permitido en el ímpetu angular ($h/2\pi$), estimamos

$$E_r = 3.8 \times 10^{-3} \text{ eV}.$$

De acuerdo con el teorema de equipartición, se le adjudica a esta rotación una energía de $\frac{1}{2}kT$, pero este valor de E_r es la mínima energía de rotación. Si T es tan pequeña que $\frac{1}{2}kT < E_r$, no existe (en promedio) suficiente energía térmica disponible para proporcionar la energía cinética rotatoria mínima, y no pueden ocurrir rotaciones. Hallemos este umbral de temperatura:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}kT &= E_r \\ T &= \frac{2E_r}{k} = \frac{2(3.8 \times 10^{-3} \text{ eV})}{8.6 \times 10^{-5} \text{ eV/K}} = 88 \text{ K}. \end{aligned}$$

El valor es enteramente consistente con los datos mostrados en la figura 7: los efectos de rotación no aparecen hasta temperaturas por arriba de unos 88 K.

Ocurre una situación similar para la energía vibratoria. La frecuencia vibratoria puede ser hallada de la "constante del resorte" efectiva, la cual puede calcularse a su vez al tratar a la

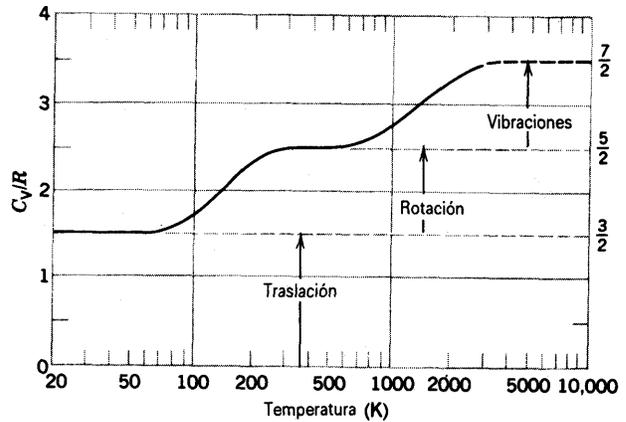


Figura 7 La razón C_v/R para el hidrógeno en función de la temperatura. Debido a que los movimientos rotatorio y vibratorio ocurren a energías cuantizadas, únicamente el movimiento de traslación ocurre a bajas temperaturas. Al aumentar la temperatura, puede excitarse el movimiento rotatorio durante las colisiones. A temperaturas aún más elevadas, puede ocurrir el movimiento vibratorio.

energía potencial de la molécula diatómica como aproximadamente parabólica cerca de su mínimo (véase la Fig. 10 del capítulo 8). Para el H_2 , sucede que la frecuencia es $\nu = 1.3 \times 10^{14}$ Hz, y la energía vibratoria cuantificada E_v (véase la Ec. 38 del capítulo 8) es

$$E_v = h\nu = 0.54 \text{ eV}.$$

El teorema de equipartición permite una energía total de kT para los dos grados de libertad vibratorios, pero la molécula no vibrará a no ser que tenga cuando menos 0.54 eV de energía térmica disponibles. Entonces, el umbral vibratorio está determinado por

$$\begin{aligned} kT &= E_v \\ T &= \frac{E_v}{k} = \frac{0.54 \text{ eV}}{8.6 \times 10^{-5} \text{ eV/K}} = 6300 \text{ K}. \end{aligned}$$

Esta burda aproximación es consistente con los datos de la figura 7.

La descripción que hemos ofrecido de la estructura del hidrógeno nos proporciona una visión del comportamiento de las moléculas, pero deberíamos tener presente que contradice a los principios de la teoría cinética clásica que desarrollamos en el capítulo 23. La teoría cinética se basa en la aplicación de la mecánica newtoniana a un gas de partículas, y la equipartición de la energía (Secc. 23-6) se deduce directamente de la mecánica estadística clásica. Sin embargo, si la equipartición de la energía se cumple, entonces la capacidad calorífica molar del hidrógeno sería independiente de la temperatura. La física clásica no permite que un modo de movimiento, como el movimiento vibratorio o rotatorio de H_2 , sea "congelado" por debajo de cierto umbral de temperatura, como tampoco permite que se añada energía a únicamente un modo de movimiento a la vez. La física clásica está entonces en obvio desacuerdo con los resultados experimentales mostrados en la figura 7.

Nuestro estudio de la teoría cinética ha indicado la insuficiencia de la mecánica clásica y sugerido la necesidad de una nueva teoría, la mecánica cuántica. Así como la mecánica newtoniana debe ser reemplazada por la teoría de la relatividad para descri-

bir el movimiento a alta velocidad (cerca de la velocidad de la luz), la mecánica newtoniana debe sustituirse por la mecánica cuántica para describir el comportamiento de los sistemas físicos de pequeñas dimensiones (subatómicos). Por fortuna, la mecánica cuántica se reduce directamente a la mecánica newtoniana en el límite de los objetos de tamaño ordinario, y por lo tanto podemos continuar aplicando la termodinámica clásica con confianza a sistemas en que no sea evidente la estructura subatómica.

Problema muestra 3 La estructura interna del hidrógeno muestra una serie de estados discretos excitados, estando el primero de tales estados a una energía de $E = 10.2 \text{ eV}$ por arriba del estado más bajo (el estado base). ¿A qué temperatura será igual la energía cinética promedio de traslación a la energía del estado excitado?

Solución Querimos que

$$\frac{3}{2}kT = E,$$

o sea

$$T = \frac{2E}{3k} = \frac{2(10.2 \text{ eV})}{3(8.6 \times 10^{-5} \text{ eV/K})} = 7.9 \times 10^4 \text{ K}.$$

Basados en este cálculo, vemos por qué la hipótesis básica de la teoría cinética, de que las moléculas pueden ser consideradas como si no tuviesen estructura interna, es verdadera a temperaturas ordinarias. Únicamente cambiará la estructura interna de la molécula a temperaturas lo suficientemente elevadas como para proporcionar a las moléculas una energía cinética promedio de traslación comparable a la diferencia de energía entre el estado base y el estado excitado más bajo, cuando las colisiones resultan inelásticas. Inversamente, puede decirse que la falla de la teoría cinética clásica en los gases a temperaturas elevadas proporciona una evidencia de la estructura interna cuantizada de los átomos.

25-5 LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

La figura 8 muestra un sistema que consta de dos gases separados por una pared diatérmica en un recipiente que por lo demás está aislado del entorno. El sistema no tiene partes móviles, de modo que no se efectúa ningún trabajo. Supongamos que los gases estén originalmente a las temperaturas T_1 y T_2 y que, después de un tiempo suficiente en contacto térmico, el sistema alcanza el equilibrio a alguna temperatura intermedia T . Partiendo de las técnicas ya discutidas en este capítulo, sabemos cómo obtener esta temperatura basados en una hipótesis: la energía perdida como calor por el gas más caliente (Q_1 , una cantidad negativa) es igual en magnitud a la energía ganada como calor por el gas más frío (Q_2 , una cantidad positiva). En efecto, esto no es más que un postulado de la conservación de la energía: $|Q_1| = |Q_2|$. Otra manera de dejar esto asentado es: $Q_1 + Q_2 = 0$; es decir, puesto que no se

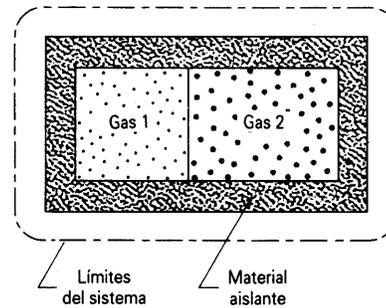


Figura 8 Dos gases separados por una pared diatérmica (que conduce calor) en un recipiente aislado.

transfiere ningún calor entre este sistema combinado y su entorno, la energía total de los dos gases permanece constante.

En lugar de considerar a la combinación como nuestro sistema, elijamos al gas 2, que absorbe el calor Q_2 . Después de que esta energía sea absorbida, no existe otro cambio en el sistema aparte de un aumento de su temperatura de T_2 a T . Para un gas ideal podemos calcular el cambio correspondiente en la energía interna $\Delta E_{\text{int}, 2}$. La única fuente para este cambio en la energía interna es el calor absorbido, y por lo tanto $\Delta E_{\text{int}, 2} = Q_2$, siendo positivas ambas cantidades. Esto es un enunciado de la conservación de la energía aplicado al gas 2. También podemos escribir un enunciado similar de la conservación de la energía aplicado al gas 1: $\Delta E_{\text{int}, 1} = Q_1$, donde ambas cantidades son negativas. Suponiendo que hayamos tenido el cuidado suficiente para hacer que los signos sean correctos, podemos escribir una ecuación general que describa cómo puede aplicarse la conservación de la energía a cualquier gas, en ausencia de un trabajo externo:

$$\Delta E_{\text{int}} = Q. \quad (27)$$

Consideremos ahora la situación familiar ilustrada en la figura 9. Hagamos que el sistema (*incluyendo* ahora el peso) esté aislado del entorno, de modo que no entre ni salga calor. Supongamos que la carga sobre el émbolo se aumenta gradualmente, de modo que el émbolo cargado descienda a través de cierta distancia. La gravedad (una fuerza externa ejercida por el entorno) realiza cierta cantidad de trabajo (positivo) W sobre el sistema. (Véase la ecuación 30 del capítulo 23 para una expresión del trabajo efectuado en este proceso adiabático). La temperatura aumenta en este proceso, y por lo tanto el sistema experimenta un cambio positivo en su energía interna. Puesto que no está implicada ninguna transferencia de calor, la energía interna del gas aumenta a causa del trabajo efectuado sobre él, o sea

$$\Delta E_{\text{int}} = W, \quad (28)$$

siendo ambas cantidades positivas en esta ecuación. La ecuación 28 es otra expresión de la conservación de la energía aplicada al sistema.

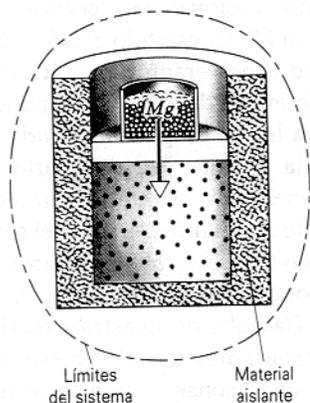


Figura 9 Un gas en un contenedor aislado experimenta un trabajo externo sobre él debido a la gravedad.

Estos dos ejemplos, cambiando en uno de ellos la energía interna debido a la transferencia de calor y el otro debido a causa del trabajo externo, están representados esquemáticamente en la figura 10. Consideramos un sistema termodinámico general, y hemos tenido cuidado en trazar unos límites definidos entre el sistema y su entorno. El sistema arranca en un estado inicial de equilibrio i en la figura 10a, en donde las variables termodinámicas tienen ciertos valores. Luego sujetamos al sistema a una interacción con su entorno, como en la figura 10b, de modo que debe efectuarse un trabajo W y debe ser intercambiado un calor Q . Por último, como en la figura 10c, el sistema está en un estado de equilibrio final f .

Consideremos ahora al sistema del estado i al estado f a lo largo de una variedad de trayectorias diferentes (veamos, por ejemplo, la figura 11 y el problema 38). Sabemos de nuestras reflexiones previas que tanto W como Q dependen de la trayectoria. Guiados por nuestra discusión de la energía interna, evaluemos la cantidad $Q + W$ para cada trayectoria. *Hallamos que, en cada caso, la cantidad $Q + W$ tiene el mismo valor. Si bien Q y W dependen individualmente de la trayectoria seguida, la cantidad $Q + W$ es independiente de la trayectoria, dependiendo únicamente de los estados de equilibrio inicial i y final f del gas.*

Recordaremos de nuestra exposición de las fuerzas conservativas en el capítulo 8 que, cuando el trabajo efectuado sobre un objeto depende únicamente de los estados inicial y final y sea independiente de la trayectoria, podemos definir una función (la energía potencial en el capítulo 8) que depende únicamente de los valores de las coordenadas inicial y final, de modo que el trabajo efectuado al desplazar al objeto es igual a la diferencia entre los valores final e inicial de esta función. En termodinámica tenemos una situación similar en la que la cantidad $Q + W$ depende *únicamente* de las coordenadas inicial y final y *no depende en absoluto* de la trayectoria seguida entre i y f . Extraemos una conclusión similar: *debe haber una función de las coordenadas termodinámicas, cuyo valor final menos el valor inicial sea igual al valor de $Q + W$ en el proceso.*

Esta función es la *energía interna* del sistema. Ya hemos representado a la energía interna E_{int} de un gas ideal como la suma de la energía de traslación y posiblemente de las energías rotatoria o vibratoria de sus moléculas. Aquí nos estamos refiriendo a una función de la energía interna más general aplicable a *cualquier* sistema termodinámico. En el caso de un gas real, debiéramos incluir (además de las energías cinéticas de traslación y rotatoria) a la energía potencial entre los átomos en una molécula, así como a la energía potencial entre moléculas diferentes. Incluso podemos incluir las excitaciones internas de los electrones de los átomos. Si nuestro sistema termodinámico es un sólido, la energía interna debería incluir la energía de amarré o descarga de los átomos de la malla cristalina.

El cambio en energía interna entre los estados de equilibrio i y f es

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{int},f} - E_{\text{int},i}. \quad (29)$$

El valor de $E_{\text{int},i}$ depende únicamente de las coordenadas del estado i (quizás de su temperatura, volumen, y presión en el caso de un gas, si bien únicamente de la temperatura para un gas *ideal*). De manera similar, $E_{\text{int},f}$ depende únicamente de las coordenadas del punto f . Tal función es llamada una *función de estado*: depende sólo del estado del sistema y no depende en absoluto de cómo llegó el sistema a ese estado.

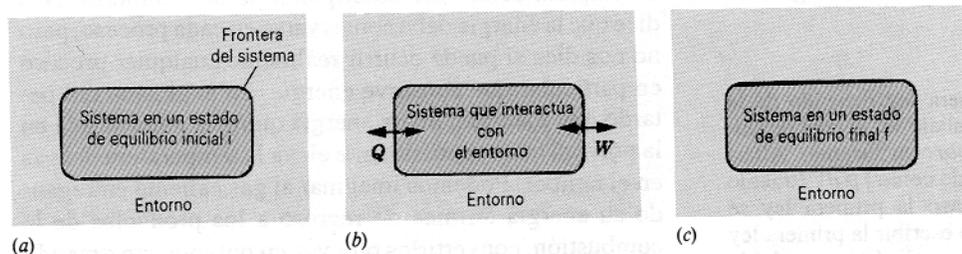


Figura 10 (a) Sistema en un estado inicial de equilibrio con su entorno. (b) Un proceso termodinámico durante el cual el sistema puede intercambiar calor Q o trabajo W con su entorno. (c) Sistema en equilibrio final logrado como resultado del proceso.

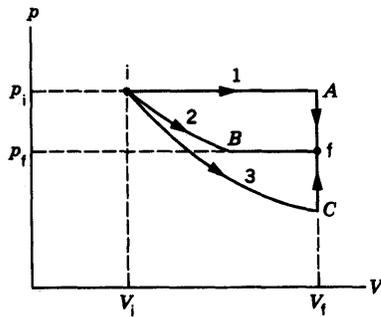


Figura 11 Un sistema en un estado de equilibrio inicial i es llevado a un estado de equilibrio final f a lo largo de tres trayectorias diferentes: (1) un proceso a presión constante hasta A , seguido de un proceso a volumen constante hasta f ; (2) un proceso isotérmico hasta B , seguido por un proceso a presión constante hasta f ; (3) un proceso adiabático hasta C , seguido por un proceso a volumen constante hasta f . El calor Q transferido y el trabajo W efectuado son diferentes para cada trayectoria, pero la suma $Q + W$ tiene el mismo valor para todas las trayectorias entre i y f .

Esto nos lleva a la *primera ley de la termodinámica*, la cual puede enunciarse como sigue:

En cualquier proceso termodinámico entre los estados de equilibrio i y f , la cantidad $Q + W$ tiene el mismo valor para cualquier trayectoria entre i y f . Esta cantidad es igual al cambio en el valor de una función de estado llamada energía interna.

Matemáticamente, la primera ley es*

$$\Delta E_{\text{int}} = Q + W. \quad (30)$$

En la primera ley existen implícitas tres características: (1) la existencia de la energía interna E_{int} (en forma parecida a como la ley cero incluye la existencia de la temperatura); (2) la relación matemática entre E_{int} , Q , y W ; y (3) las convenciones del signo necesarias para aplicar la primera ley ($Q > 0$ cuando *entra* calor al sistema, lo cual tiende a aumentar E_{int} ; $W > 0$ cuando se efectúa un trabajo *sobre* un sistema, lo cual tiende también a aumentar E_{int}).

La ecuación 30 expresa la primera ley en una forma que se relaciona directamente con nuestro resultado general

* La forma en que se escriba la primera ley depende de la convención de signos elegida para el trabajo W , al cual definimos como $-\int p dV$ (trabajo efectuado *sobre* un sistema). Alternativamente, el trabajo puede ser definido como $\int p dV$ (trabajo efectuado *por* el sistema), en cuyo caso la primera ley se escribiría $\Delta E_{\text{int}} = Q - W$. Hemos elegido escribir la primera ley en esta forma de modo que el trabajo termodinámico tendrá la misma convención de signos que empleamos en el capítulo 7 para el trabajo mecánico; esto es, el trabajo efectuado *sobre* el sistema es positivo.

previo para la conservación de la energía en un sistema de partículas, ecuación 28 del capítulo 8: $\Delta U + \Delta K + E_{\text{int}} = W$. En ese capítulo no consideramos cambios de energía por medio de transferencia de calor, de modo que en un sentido la primera ley es un postulado *más* general de la conservación de la energía. Por otra parte, es al mismo tiempo menos general, en cuanto que la termodinámica no trata usualmente con el movimiento del centro de masa, y así $\Delta K = 0$, como tampoco trata con casos en los que la fuerza externa proporcione una energía potencial, de modo que $\Delta U = 0$. Basados en nuestra experiencia con la termodinámica, estaríamos tentados a escribir una ecuación más general de la conservación de la energía, como $\Delta U + \Delta K + \Delta E_{\text{int}} = Q + W$, y es apropiado ver a la primera ley como una expresión de la conservación de la energía válida bajo estas circunstancias especiales.

Si el sistema experimenta sólo un cambio infinitesimal en su estado, únicamente es absorbida una cantidad infinitesimal de calor dQ , y únicamente se efectúa una cantidad infinitesimal de trabajo dW . En tal caso, la primera ley se escribe en la forma diferencial:

$$dE_{\text{int}} = dQ + dW. \quad (31)$$

Debido que Q y W no son funciones del estado de un sistema, no pueden ser tratadas como diferenciales exactas en el sentido matemático; esto es, no existe una función de las coordenadas Q o W cuya diferencial sea dQ o dW . Su significado en la ecuación 31 es el de una cantidad muy pequeña. Sin embargo, dE_{int} es una diferencial exacta, porque E_{int} es una función de las coordenadas del sistema.

La primera ley de la termodinámica es un resultado general que se cree se aplica a todo proceso de la naturaleza que proceda entre estados de equilibrio. No es necesario que cada etapa del proceso sea un estado de equilibrio, únicamente los estados inicial y final. Por ejemplo, podemos aplicar la primera ley a la explosión de un petardo dentro de un tambor de acero aislado. Podemos efectuar el balance de energía antes de la explosión y después de que el sistema haya regresado al equilibrio, y para este cálculo no necesitamos preocuparnos de que la condición intermedia sea turbulenta y de que la presión y la temperatura no estén bien definidas.

A causa de su generalidad, la primera ley es un tanto incompleta como una descripción de la naturaleza. Nos dice que la energía debe conservarse en cada proceso, pero no nos dice si puede ocurrir realmente cualquier proceso en particular que conserve energía. La explosión del petardo, por ejemplo, libera energía química almacenada en la pólvora que eventualmente eleva la temperatura del gas en el tambor. Podemos imaginar al gas caliente entregando su energía térmica de regreso a los productos de la combustión, convertirlos otra vez en pólvora y rearmando el petardo, pero esto nunca se observa. La conservación de la energía se cumple en ambos casos, pero la naturaleza parece seguir una dirección preferida. Para proporcionar

esta distinción, necesitamos la segunda ley de la termodinámica, que será discutida en el capítulo 26.

25-6 APLICACIONES DE LA PRIMERA LEY

Proceso adiabático

En un proceso adiabático, el sistema está bien aislado de modo que no entra ni sale ningún calor, en cuyo caso $Q = 0$. La primera ley resulta ser, en este caso,

$$\Delta E_{\text{int}} = W \quad (\text{proceso adiabático}). \quad (32)$$

Derivemos la relación entre p y V para un proceso adiabático llevado a cabo en un gas ideal, que empleamos en la sección 23-5. Suponemos que el proceso se va a llevar a cabo lentamente, de modo que la presión esté siempre bien definida. Para un gas ideal, podemos escribir la ecuación 11 como:

$$dE_{\text{int}} = nC_V dT.$$

Entonces,

$$p dV = -dW = -dE_{\text{int}} = -nC_V dT. \quad (33)$$

La ecuación de estado del gas puede ser escrita en forma diferencial como:

$$\begin{aligned} d(pV) &= d(nRT) \\ p dV + V dp &= nR dT. \end{aligned} \quad (34)$$

Pero $p dV$ es precisamente $-dW$, que es igual a $-dE_{\text{int}}$ (puesto que la Ec. 32 puede expresarse en forma diferencial como $dE_{\text{int}} = dW$). Resolviendo la ecuación 34 para obtener $V dp$ y sustituyendo la ecuación 33, tenemos

$$V dp = nC_V dT + nR dT = nC_p dT, \quad (35)$$

donde el último resultado se obtuvo usando la ecuación 19, $C_p = C_V + R$. Podemos ahora considerar la razón entre las ecuaciones 35 y 33, lo cual da

$$\frac{V dp}{p dV} = \frac{nC_p dT}{-nC_V dT} = -\frac{C_p}{C_V} = -\gamma,$$

usando la ecuación 23 para la razón de las capacidades caloríficas molares γ . Reescribiendo, hallamos

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V},$$

la cual podemos integrar entre el estado inicial i y el estado final f

$$\begin{aligned} \int_{p_i}^{p_f} \frac{dp}{p} &= -\gamma \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \\ \ln \frac{p_f}{p_i} &= -\gamma \ln \frac{V_f}{V_i} \end{aligned}$$

lo cual puede expresarse

$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma. \quad (36)$$

Puesto que i y f son puntos arbitrarios, podemos escribir esta ecuación como:

$$pV^\gamma = \text{constante}. \quad (37)$$

Las ecuaciones 36 y 37 dan la relación entre la presión y el volumen de un gas ideal que experimente un proceso adiabático. Dados los valores de la presión y del volumen en el punto inicial, el proceso adiabático procederá a través de puntos finales cuya presión y volumen puedan ser calculados a partir de la ecuación 36. De manera equivalente, la ecuación 37 define una familia de curvas en un diagrama pV . Todo proceso adiabático puede estar representado por un segmento de una de estas curvas (Fig. 12).

Podemos reescribir estos resultados en términos de temperatura, usando la ecuación de estado del gas ideal:

$$\begin{aligned} (pV) V^{\gamma-1} &= \text{constante} \\ TV^{\gamma-1} &= \text{constante}. \end{aligned} \quad (38)$$

La constante en la ecuación 38 no es la misma que la de la ecuación 37. De manera equivalente, podemos escribir la ecuación 38 como:

$$\begin{aligned} T_i V_i^{\gamma-1} &= T_f V_f^{\gamma-1} \\ T_f &= T_i \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\gamma-1} \end{aligned} \quad (39)$$

A partir de nuestra definición básica del trabajo termodinámico, $W = -\int p dV$, podemos demostrar (véase la Secc. 23-5) que, para un proceso adiabático,

$$W = \frac{1}{\gamma-1} (p_f V_f - p_i V_i). \quad (40)$$

Supongamos que comprimimos un gas en un proceso adiabático (como se ilustró en la Fig. 9). Entonces $V_i > V_f$, y la ecuación 39 requiere entonces que $T_f > T_i$. La temperatura de un gas se eleva al ser comprimido, como observamos frecuentemente del calentamiento de una bomba de bicicleta. Inversamente, la temperatura disminuye cuando un gas se expande, lo cual se usa a menudo como un medio para alcanzar temperaturas bajas en el laboratorio (véase la Fig. 12).

Las ondas sonoras en el aire pueden representarse en términos de procesos adiabáticos. A las frecuencias de audio, el aire es un mal conductor del calor. Existe un aumento de temperatura en las zonas de compresión de una onda sonora, pero debido a la mala conducción no existe un flujo de calor apreciable a los enrarecimientos vecinos más fríos; el proceso es entonces adiabático. Las compresiones y expansiones del vapor en una máquina de vapor, o de los gases calientes en los cilindros de una