

19

LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

METAS DE APRENDIZAJE

Al estudiar este capítulo, usted aprenderá:

- Cómo representar la transferencia de calor y el trabajo efectuado en un proceso termodinámico.
- Cómo calcular el trabajo efectuado por un sistema termodinámico cuando cambia su volumen.
- Qué se entiende por trayectoria entre estados termodinámicos.
- Cómo utilizar la primera ley de la termodinámica para relacionar transferencia de calor, trabajo efectuado y cambio de energía interna.
- Cómo distinguir entre los procesos adiabático, isobárico, isocórico e isotérmico.
- Cómo sabemos que la energía interna de un gas ideal depende sólo de su temperatura.
- La diferencia entre capacidades caloríficas molares a volumen constante y a presión constante, y cómo utilizar tales cantidades al realizar cálculos.
- Cómo analizar los procesos adiabáticos en un gas ideal.

19.1 El maíz en la olla es un sistema termodinámico. En el proceso termodinámico que se muestra aquí, se agrega calor al sistema y éste efectúa trabajo sobre el entorno para levantar la tapa de la olla.



? Una locomotora de vapor opera aprovechando la primera ley de la termodinámica: el agua se calienta y hierve, y el vapor al expandirse efectúa trabajo que impulsa a la locomotora. ¿Sería posible que el vapor de agua impulsara la locomotora efectuando trabajo al condensarse?



Cada vez que conducimos un automóvil, que encendemos un acondicionador de aire o cocinamos algún alimento, recibimos los beneficios prácticos de la *termodinámica*, es decir, el estudio de las relaciones donde intervienen calor, trabajo mecánico, y otros aspectos de la energía y de su transferencia. Por ejemplo, en el motor de un automóvil, se genera calor por la reacción química entre el oxígeno y la gasolina vaporizada en sus cilindros. El gas caliente empuja los pistones de los cilindros, efectuando trabajo mecánico que se utiliza para impulsar el vehículo. Éste es un ejemplo de *proceso termodinámico*.

La primera ley de la termodinámica es fundamental para entender tales procesos y es una extensión del principio de conservación de la energía; amplía este principio para incluir el intercambio de energía tanto por transferencia de calor como por trabajo mecánico, e introduce el concepto de la *energía interna* de un sistema. La conservación de la energía desempeña un papel vital en todas las áreas de la física; en tanto que la primera ley tiene una utilidad muy amplia. Para plantear las relaciones de energía con precisión, necesitaremos el concepto de *sistema termodinámico*, y estudiaremos el *calor* y el *trabajo* como dos formas de introducir energía en semejante sistema o de extraerla de él.

19.1 Sistemas termodinámicos

Ya estudiamos la transferencia de energía por trabajo mecánico (capítulo 6) y por transferencia de calor (capítulos 17 y 18). Ahora podemos combinar y generalizar estos principios.

Siempre hablaremos de transferencia de energía hacia o desde algún *sistema* específico. El sistema podría ser un dispositivo mecánico, un organismo biológico o cierta cantidad de material como el refrigerante de un acondicionador de aire o el vapor de agua que se expande en una turbina. En general, un **sistema termodinámico** es cualquier conjunto de objetos que conviene considerar como una unidad, y que podría intercambiar energía con el entorno. Un ejemplo conocido es una cantidad de granos de maíz palomero en una olla con tapa. Al colocarse la olla en una estufa, se agrega

energía al maíz por conducción de calor; al reventarse el maíz y expandirse, realiza trabajo al ejercer una fuerza hacia arriba sobre la tapa y al desplazarla (figura 19.1). El *estado* del maíz cambia en este proceso, ya que el volumen, la temperatura y la presión del maíz cambian cuando revienta. Un proceso así, donde hay cambios en el estado de un sistema termodinámico, se denomina **proceso termodinámico**.

En mecánica, a menudo usamos el concepto de *sistema* en relación con los diagramas de cuerpo libre y la conservación de la energía y la cantidad de movimiento. En los sistemas *termodinámicos*, al igual que en todos los demás, es indispensable definir con claridad desde un principio exactamente lo que está o no incluido en el sistema. Sólo así podremos describir sin ambigüedad las transferencias de energía al sistema y desde éste. En nuestro ejemplo del maíz palomero, definimos el sistema como el maíz, sin incluir la olla, la tapa ni la estufa.

La termodinámica tiene sus raíces en muchos problemas prácticos aparte del inflado de rosetas (palomitas) de maíz (figura 19.2). El motor de gasolina en un automóvil, los motores a reacción de un avión y los motores en los cohetes de un vehículo de lanzamiento usan el calor de la combustión del combustible para realizar trabajo mecánico e impulsar el vehículo. El tejido muscular de los organismos vivos metaboliza la energía química del alimento y realiza trabajo mecánico sobre el entorno del organismo. Una máquina o una turbina de vapor usa el calor de combustión del carbón u otro combustible para realizar trabajo mecánico, como al impulsar un generador eléctrico o arrastrar un tren.

Signos del calor y el trabajo en termodinámica

Describimos las relaciones de energía de cualquier proceso termodinámico en términos de la cantidad de calor Q agregada *al* sistema y el trabajo W realizado *por* él. Tanto Q como W pueden ser positivos, negativos o cero. (figura 19.3). Un valor positivo de Q representa flujo de calor *hacia* el sistema, con un suministro de energía correspondiente; un Q negativo representa flujo de calor *hacia afuera* del sistema. Un valor positivo de W representa trabajo realizado *por* el sistema contra el entorno, como el de un gas en expansión y, por lo tanto, corresponde a la energía que *sale* del sistema. Un W negativo, como el realizado durante la compresión de un gas, cuando el entorno realiza trabajo *sobre* el gas, representa energía que *entra* en el sistema. Usaremos estas convenciones de manera consistente en los ejemplos de este capítulo y el siguiente.

⚠ CUIDADO Tenga en cuenta el signo del trabajo W Note que nuestra regla de signo para el trabajo es *opuesta* a la que usamos en mecánica, donde siempre hablamos del trabajo realizado por las fuerzas que actúan *sobre* un cuerpo. En termodinámica, suele ser más conveniente tomar W como el trabajo efectuado *por* el sistema, de modo que cuando un sistema se expanda, la presión, el cambio de volumen y el trabajo sean todos positivos. ¡Tenga cuidado de usar las reglas de signos para el trabajo y el calor de forma consistente! ■

Evalúe su comprensión de la sección 19.1 En el ejemplo 17.8 (sección 17.6), ¿qué signo tiene Q para el café? ¿Y para la taza de aluminio? Si un bloque se desliza por una superficie horizontal con fricción, ¿qué signo tiene W para el bloque?

19.2 Trabajo realizado al cambiar el volumen

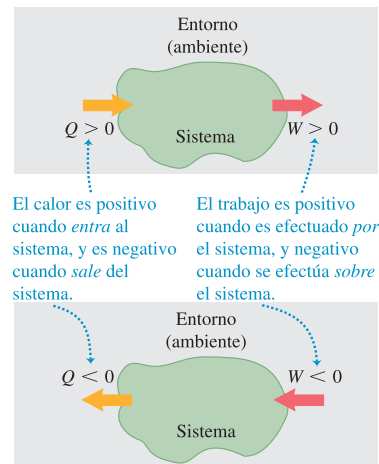
Una cantidad de gas en un cilindro con un pistón móvil es un ejemplo sencillo pero común de sistema termodinámico. Los motores de combustión interna, las máquinas de vapor y las compresoras de refrigeradores y acondicionadores de aire usan alguna versión de este tipo de sistema. En las siguientes secciones usaremos el sistema de gas en un cilindro para explorar varios tipos de procesos donde hay transformaciones de energía.

Usaremos una perspectiva microscópica, basada en las energías cinética y potencial de las moléculas individuales de un material, para desarrollar nuestra intuición con respecto a las cantidades termodinámicas. No obstante, es importante entender que los principios centrales de la termodinámica pueden tratarse *macroscópicamente*, sin referencia a modelos microscópicos. De hecho, parte de la utilidad y generalidad de la termodinámica radica en que *no* depende de los detalles estructurales de la materia.

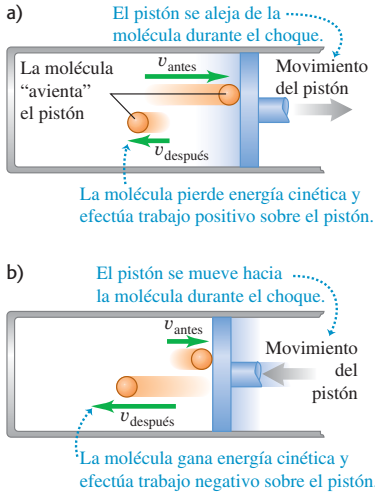
19.2 a) Un motor de cohete usa el calor de combustión de su combustible para realizar trabajo impulsando el vehículo. b) El ser humano y otros organismos biológicos son sistemas demasiado complicados como para analizarlos cabalmente en este libro; no obstante, los mismos principios básicos de termodinámica son válidos en ellos.



19.3 Un sistema termodinámico podría intercambiar energía con su entorno (ambiente) mediante calor, trabajo o ambos. Tome nota de las convenciones de signos para Q y W .



19.4 Una molécula que golpea un pistón
 a) efectúa trabajo positivo si el pistón se aleja de la molécula y b) efectúa trabajo negativo si el pistón se acerca a la molécula. Por lo tanto, un gas efectúa trabajo positivo cuando se expande como en a) pero trabajo negativo cuando se comprime como en b).



Consideremos primero el *trabajo* efectuado por un sistema durante un cambio de volumen. Al expandirse un gas, empuja las superficies de sus fronteras, las cuales se mueven hacia afuera; por lo tanto, siempre realiza trabajo positivo. Lo mismo sucede con cualquier sólido o fluido que se expande a presión, como el maíz de la figura 19.1.

Podemos entender el trabajo efectuado por un gas en un cambio de volumen considerando sus moléculas. Cuando una de ellas choca contra una superficie estacionaria, ejerce una fuerza momentánea sobre ella pero no realiza trabajo porque la superficie no se mueve. En cambio, si la superficie se mueve, como un pistón de un motor de gasolina, la molécula *sí* realiza trabajo sobre la superficie durante el choque. Si el pistón de la figura 19.4a se mueve a la derecha, de modo que aumente el volumen del gas, las moléculas que golpean el pistón ejercen una fuerza a lo largo de una distancia y realizan trabajo *positivo* sobre el pistón. Si éste se mueve a la izquierda (figura 19.4b), reduciendo el volumen del gas, se realiza trabajo positivo *sobre* la molécula durante el choque. Por lo tanto, las moléculas de gas realizan trabajo *negativo* sobre el pistón.

La figura 19.5 muestra un sistema cuyo volumen puede cambiar (un gas, líquido o sólido) en un cilindro con pistón móvil. Suponga que el área transversal del cilindro es A y la presión ejercida por el sistema en la cara del pistón es p . La fuerza total F ejercida por el sistema sobre el pistón es $F = pA$. Si el pistón se mueve hacia afuera una distancia infinitesimal dx , el trabajo dW realizado por dicha fuerza es

$$dW = F dx = pA dx$$

Pero

$$A dx = dV$$

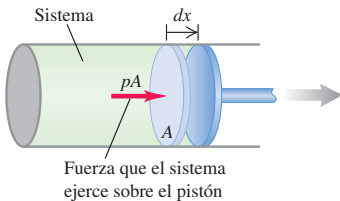
donde dV es el cambio infinitesimal de volumen del sistema. Así, podemos expresar el trabajo efectuado por el sistema en este cambio infinitesimal de volumen como

$$dW = p dV \tag{19.1}$$

En un cambio finito de volumen de V_1 a V_2 ,

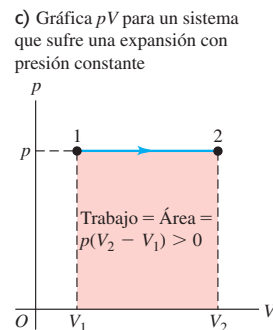
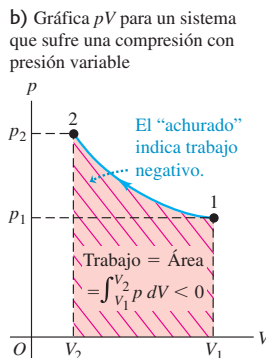
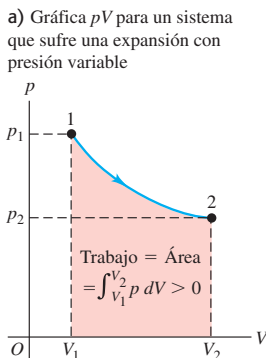
$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (\text{trabajo efectuado en un cambio de volumen}) \tag{19.2}$$

19.5 El trabajo infinitesimal realizado por el sistema durante la pequeña expansión dx es $dW = pA dx$.



En general, la presión del sistema puede variar durante un cambio de volumen. Eso sucede, por ejemplo, en los cilindros de un motor de automóvil durante el movimiento hacia arriba y hacia abajo de los pistones. Para evaluar la integral de la ecuación (19.2), hay que saber cómo varía la presión en función del volumen. Podemos representar esta relación en una gráfica de p en función de V (una gráfica pV , que describimos al final de la sección 18.1). La figura 19.6a muestra un ejemplo sencillo. En esta figura, la ecuación (19.2) se representa gráficamente como el *área* bajo la curva

19.6 El trabajo efectuado es igual al área bajo la curva en una gráfica pV .



de p contra V entre los límites V_1 y V_2 . (En la sección 6.3 usamos una interpretación similar del trabajo efectuado por una fuerza F como el área bajo la curva de F contra x entre los límites x_1 y x_2 .)

Según la regla planteada en la sección 19.1, el trabajo es *positivo* cuando un sistema se *expande*. En una expansión del estado 1 al 2 en la figura 19.6a, el área bajo la curva y el trabajo son positivos. Una *compresión* de 1 a 2 en la figura 19.6b da una *área negativa*; cuando un sistema se comprime, su volumen disminuye y realiza trabajo *negativo* sobre su entorno (véase también la figura 19.4b).

CAUIDADO Use los subíndices 1 y 2 con precaución Al usar la ecuación (19.2), recuerde siempre que V_1 es el volumen *inicial* y V_2 es el volumen *final*. Por ello, se invirtieron los subíndices 1 y 2 en la figura 19.6b, en comparación con la figura 19.6a, aunque ambos procesos se dan entre los mismos dos estados termodinámicos. ■

Si la presión p permanece constante mientras el volumen cambia de V_1 a V_2 (figura 19.6c), el trabajo efectuado por el sistema es

$$W = p(V_2 - V_1) \quad (\text{trabajo efectuado en un cambio de volumen a presión constante}) \quad (19.3)$$



8.5 Trabajo efectuado por un gas

En cualquier proceso donde el volumen sea *constante*, el sistema no efectúa trabajo porque no hay desplazamiento.

Ejemplo 19.1 Expansión isotérmica de gas ideal

Un gas de comportamiento ideal sufre una *expansión isotérmica* (a temperatura constante) a una temperatura T , durante la cual su volumen cambia de V_1 a V_2 . ¿Cuánto trabajo efectúa el gas?

SOLUCIÓN

IDENTIFICAR: La ley del gas ideal nos indica que si se mantiene constante la temperatura de un gas ideal, la cantidad $pV = nRT$ también permanece constante. Si cambia el volumen V , también debe cambiar la presión p . De esta manera, ahora nos piden calcular el trabajo efectuado por un gas que cambia de volumen con presión variable.

PLANTEAR: Aunque estemos tentados a hacerlo, *no podemos* usar la ecuación (19.3) para calcular el trabajo efectuado porque lo que se mantiene constante es la temperatura, no la presión. Debemos usar la ecuación (19.2). Para evaluar la integral en esta ecuación, necesitamos conocer la presión en función del volumen, lo cual está dado por la ley del gas ideal, ecuación (18.3).

EJECUTAR: Por la ecuación (19.2),

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

Por la ecuación (18.3), la presión p de n moles de gas ideal que ocupan un volumen V a una temperatura absoluta T es

$$p = \frac{nRT}{V}$$

donde R es la constante de los gases. Sustituimos esto en la integral, sacamos las constantes n , R y T , y evaluamos la integral:

$$W = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{gas ideal, proceso isotérmico})$$

Además, si T es constante,

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \text{o bien,} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$$

así que el trabajo isotérmico también puede expresarse como

$$W = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (\text{gas ideal, proceso isotérmico})$$

EVALUAR: Comprobamos nuestro resultado recordando que, en una expansión, $V_2 > V_1$ y el cociente V_2/V_1 es mayor que 1. El logaritmo de un número mayor que 1 es positivo, así que $W > 0$, como debería ser. Como verificación adicional, examinemos nuestra segunda expresión para W : en una expansión isotérmica, el volumen aumenta y la presión disminuye, así que $p_2 < p_1$, el cociente $p_1/p_2 > 1$ y $W = nRT \ln(p_1/p_2)$ es también positivo.

Estos resultados también son válidos para una *compresión* isotérmica de un gas, en la que $V_2 < V_1$ y $p_2 > p_1$.

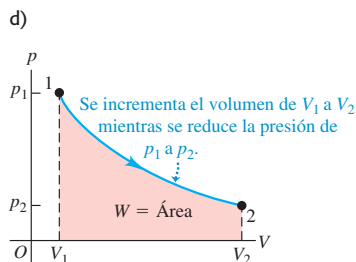
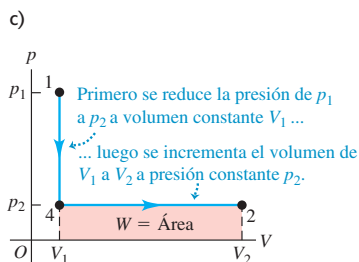
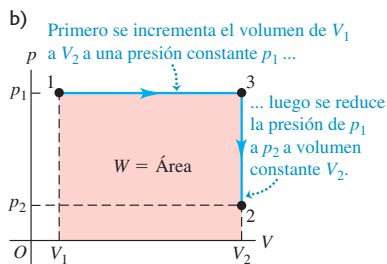
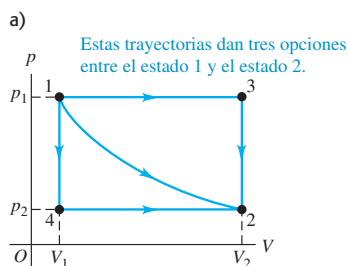
Evalúe su comprensión de la sección 19.2 Una cantidad de un gas ideal sufre una expansión que incrementa su volumen de V_1 a $V_2 = 2V_1$. La presión final del gas es p_2 . ¿El gas efectúa más trabajo sobre su ambiente, si la expansión es a *presión* constante o a *temperatura* constante? i) presión constante; ii) temperatura constante; iii) se efectúa la misma cantidad de trabajo en ambos casos; iv) no hay suficiente información para decidir.



19.3 Trayectoria entre estados termodinámicos

Hemos visto que, si un proceso termodinámico implica un cambio de volumen, el sistema realiza trabajo (positivo o negativo) sobre su entorno. También entrará o saldrá calor del sistema durante el proceso, si hay una diferencia de temperatura entre el sistema y su entorno. Veamos ahora cómo el trabajo efectuado por el sistema, y el calor agregado a él durante un proceso termodinámico, dependen de cómo se realiza el proceso.

19.7 El trabajo efectuado por el sistema durante una transición entre dos estados depende de la trayectoria recorrida.



Cuando un sistema termodinámico cambia de un estado inicial a uno final, pasa por una serie de estados intermedios, a los que llamamos **trayectoria**. Siempre hay un número infinito de posibilidades para dichos estados intermedios. Si todos son estados de equilibrio, la trayectoria podrá verse en una gráfica pV (figura 19.7a). El punto 1 representa un estado inicial con presión p_1 y volumen V_1 , y el punto 2 representa un estado final con presión p_2 y volumen V_2 . Para pasar del estado 1 al 2, podríamos mantener la presión en p_1 mientras el sistema se expande al volumen V_2 (punto 3, figura 19.7b) y luego reducir la presión a p_2 (tal vez reduciendo la temperatura) mientras se mantiene el volumen en V_2 (al punto 2 del diagrama). El trabajo efectuado por el sistema durante este proceso es el área bajo la línea 1 \rightarrow 3; no se efectúa trabajo durante el proceso a volumen constante 3 \rightarrow 2. O bien, el sistema podría seguir la trayectoria 1 \rightarrow 4 \rightarrow 2 (figura 19.7c); en tal caso, el trabajo es el área bajo la línea 4 \rightarrow 2, ya que no se efectúa trabajo durante el proceso a volumen constante 1 \rightarrow 4. La curva continua de 1 a 2 (figura 19.7d) es otra posibilidad, y el trabajo para esta trayectoria es diferente del de cualquiera de las otras.

Concluimos que *el trabajo realizado por el sistema depende no sólo de los estados inicial y final, sino también de los estados intermedios, es decir, de la trayectoria*. Además, podemos llevar al sistema por una serie de estados que formen un ciclo completo, como 1 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 4 \rightarrow 1. En este caso, el estado final será el mismo que el inicial, pero el trabajo total efectuado por el sistema *no* es cero. (De hecho, se representa en la gráfica con el área encerrada por el ciclo; ¿puede usted demostrarlo? Véase el ejercicio 19.7.) Por lo tanto, no tiene sentido hablar de la cantidad de trabajo *contenida* en un sistema. En cierto estado, un sistema puede tener valores definidos de las coordenadas de estado p , V y T ; no obstante, sería absurdo decir que tiene un valor definido de W .

Calor agregado en un proceso termodinámico

Al igual que el trabajo, el *calor* agregado a un sistema termodinámico cuando cambia de estado depende de la trayectoria del estado inicial al final. Por ejemplo, suponga que nos interesa cambiar el volumen de cierta cantidad de gas ideal de 2.0 L a 5.0 L manteniendo la temperatura en $T = 300$ K. La figura 19.8 muestra dos formas diferentes de hacerlo. En la figura 19.8a, el gas está en un cilindro provisto de un pistón, con un volumen inicial de 2.0 L. Dejamos que el gas se expanda lentamente, suministrando calor con el calentador eléctrico para mantener la temperatura en 300 K. Después de expandirse de esta forma lenta, controlada e isotérmica, el gas alcanza su volumen final de 5.0 L, absorbiendo una cantidad definida de calor en el proceso.

La figura 19.8b muestra un proceso distinto que conduce al mismo estado final. El recipiente está rodeado por paredes aislantes y dividido por una membrana delgada rompible en dos compartimientos. La parte inferior tiene un volumen de 2.0 L, y la superior, de 3.0 L. En el compartimiento inferior colocamos la misma cantidad del mismo gas que en la figura 19.8a, también a 300 K. El estado inicial es el mismo que antes. Ahora rompemos la membrana; el gas sufre una expansión rápida sin control,

sin que pase calor por las paredes aislantes. El volumen final es de 5.0 L, como en la figura 19.8a. El gas no realiza trabajo durante esta expansión porque no empuja contra algo que se mueva. Esta expansión sin control de un gas a un vacío se denomina **expansión libre**; hablaremos más de ella en la sección 19.6.

Se ha observado experimentalmente que, si un gas con comportamiento ideal sufre una expansión libre, no hay cambio de temperatura. Por lo tanto, el estado final del gas es el mismo que en la figura 19.8a. Los estados intermedios (presiones y volúmenes) durante la transición del estado 1 al 2 son muy diferentes en ambos casos; las figuras 19.8a y 19.8b representan *dos trayectorias distintas* que conectan los *mismos estados* 1 y 2. En la trayectoria de la figura 19.8b, *no se transfiere calor al sistema, y éste no efectúa trabajo*. Al igual que el trabajo, *el calor depende no sólo de los estados inicial y final, sino también de la trayectoria*.

Por esta dependencia de la trayectoria, es absurdo decir que un sistema “contiene” cierta cantidad de calor. Para ver esto, suponga que asignamos un valor arbitrario al “calor de un cuerpo” en algún estado de referencia. Entonces, es de suponer que el “calor en el cuerpo” en algún otro estado sería igual al calor en el estado de referencia más el calor agregado cuando el cuerpo pasa al segundo estado. Pero eso es ambiguo, como acabamos de ver: el calor agregado depende de la *trayectoria* que se sigue del estado de referencia al segundo estado. Debemos concluir que *no* hay una forma congruente de definir el “calor en un cuerpo”; no es un concepto útil.

Si bien no tiene sentido hablar del “trabajo en un cuerpo” o el “calor en un cuerpo”, *sí* lo tiene hablar de la cantidad de *energía interna* en un cuerpo. Este importante concepto es nuestro siguiente tema.

Evalúe su comprensión de la sección 19.3 El sistema que se describe en la figura 19.7a sufre cuatro procesos termodinámicos distintos. Cada proceso se representa en una gráfica pV como una recta que va de un estado inicial a un estado final. (Estos procesos son diferentes de los que se muestran en las gráficas pV de la figura 19.7.) Ordene del más positivo al más negativo, los procesos para la cantidad de trabajo efectuado por el sistema. i) 1 → 2; ii) 2 → 1; iii) 3 → 4; iv) 4 → 3.



19.4 Energía interna y la primera ley de la termodinámica

La energía interna es uno de los conceptos más importantes de la termodinámica. En la sección 7.3, cuando hablamos de los cambios de energía de un cuerpo que se desliza con fricción, mencionamos que calentar un cuerpo aumentaba su energía interna y que enfriarlo la disminuía. Pero, ¿qué *es* energía interna? Podemos verla de varios modos; comencemos con uno basado en las ideas de la mecánica. La materia consiste en átomos y moléculas, y éstas se componen de partículas que tienen energías cinética y potencial. Definimos *tentativamente* la **energía interna** de un sistema como la suma de las energías cinéticas de todas sus partículas constituyentes, más la suma de todas las energías potenciales de interacción entre ellas.

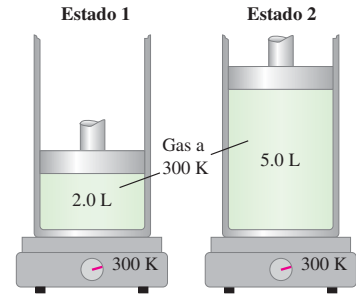
¡CUIDADO! ¿Es interna? Observe que la energía interna *no* incluye la energía potencial debida a la interacción entre el sistema y su entorno. Si el sistema es un vaso con agua, colocarlo en una repisa alta aumenta su energía potencial gravitacional debida a la interacción entre el vaso y la Tierra; sin embargo, esto no afecta las interacciones de las moléculas del agua entre sí, por lo que la energía interna del agua no cambia. ■

Usamos el símbolo U para la energía interna. (Usamos el mismo símbolo para energía potencial en mecánica. Tenga presente que U tiene un significado distinto en termodinámica.) Durante un cambio de estado del sistema, la energía interna podría cambiar de un valor inicial U_1 a uno final U_2 . Denotamos el cambio en energía interna con $\Delta U = U_2 - U_1$.

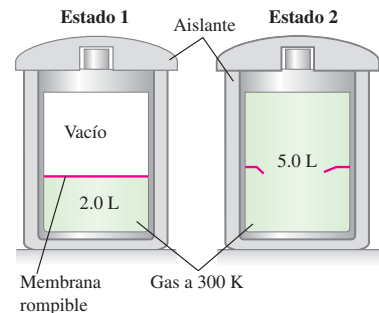
19.8 a) Expansión isotérmica lenta y controlada de un gas de un estado inicial 1 a un estado final 2, con la misma temperatura pero menor presión.

b) Expansión rápida, sin control, del mismo gas, partiendo del mismo estado 1 y terminando en el mismo estado 2.

a) El sistema realiza trabajo sobre el pistón; la plancha caliente agrega calor al sistema ($W > 0$ y $Q > 0$).



b) El sistema no efectúa trabajo; ni entra ni sale calor del sistema ($W = 0$ y $Q = 0$).



8.6 Calor, energía térmica y primera ley de la termodinámica

Sabemos que la transferencia de calor es transferencia de energía. Si agregamos cierta cantidad de calor Q a un sistema y éste no realiza trabajo en el proceso, la energía interna aumenta en una cantidad igual a Q ; es decir, $\Delta U = Q$. Si el sistema efectúa un trabajo W expandiéndose contra su entorno y no se agrega calor durante ese proceso, sale energía del sistema y disminuye la energía interna. Es decir, si W es positivo, ΔU es negativo, y viceversa: $\Delta U = -W$. Si hay *tanto* transferencia de calor *como* trabajo, el cambio *total* de energía interna es

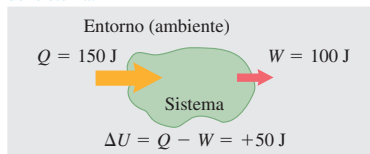
$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q - W \quad (\text{primera ley de la termodinámica}) \quad (19.4)$$

Podemos reacomodar esto así:

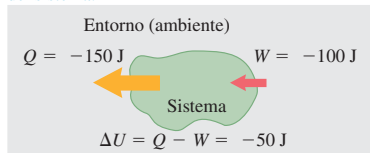
$$Q = \Delta U + W \quad (19.5)$$

19.9 En un proceso termodinámico, la energía interna U de un sistema puede a) aumentar ($\Delta U > 0$), b) disminuir ($\Delta U < 0$) o c) permanecer sin cambio ($\Delta U = 0$).

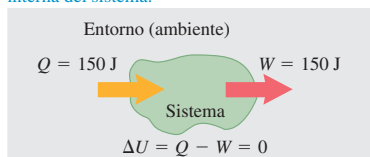
a) Se agrega al sistema más calor que el trabajo efectuado por éste: aumenta la energía interna del sistema.



b) Sale del sistema más calor que el trabajo efectuado: disminuye la energía interna del sistema.



c) El calor agregado al sistema es igual al trabajo que éste realiza: no cambia la energía interna del sistema.



El mensaje de la ecuación (19.5) es que, en general, cuando se agrega calor Q a un sistema, una parte de esta energía agregada permanece en el sistema, modificando su energía interna en una cantidad ΔU ; el resto sale del sistema cuando éste efectúa un trabajo W contra su entorno. Puesto que W y Q pueden ser positivos, negativos o cero, ΔU puede ser positiva, negativa o cero para diferentes procesos (figura 19.9).

La ecuación (19.4) o la (19.5) es la **primera ley de la termodinámica**, que es una generalización del principio de conservación de la energía para incluir la transferencia de energía como calor y como trabajo mecánico. Como veremos en capítulos posteriores, este principio puede extenderse a clases de fenómenos aún más amplias, mediante la identificación de formas adicionales de energía y de transferencia de energía. En todas las situaciones donde parecía que la energía total en todas las formas conocidas no se conserva, fue posible identificar una nueva forma de energía tal que la energía total, incluida la nueva forma, *sí* se conserva. Hay energía asociada a campos eléctricos, campos magnéticos y, según la teoría de la relatividad, a la masa misma.

Comprensión de la primera ley de la termodinámica

Al principio de esta explicación, definimos tentativamente la energía interna en términos de energías cinética y potencial microscópicas; no obstante, ello tiene desventajas. *Calcular* la energía interna de este modo para cualquier sistema real sería demasiado complicado. Además, esta definición no es *operativa* porque no describe cómo determinar la energía interna a partir de cantidades físicas que podamos medir directamente.

Veamos la energía interna de otro modo. Para empezar, definimos el *cambio* de energía interna ΔU durante cualquier cambio de un sistema como la cantidad dada por la ecuación (19.4), $\Delta U = Q - W$. Ésta *sí* es una definición operativa, porque podemos medir Q y W ; no define la U misma, sólo ΔU . Ésta no es una deficiencia, ya que podemos *definir* que la energía interna de un sistema tiene cierto valor en algún estado de referencia, y luego usar la ecuación (19.4) para definir la energía interna en cualquier otro estado. Esto es análogo a como manejamos la energía potencial en el capítulo 7, donde definimos arbitrariamente que la energía potencial de un sistema mecánico era cero en cierta posición.

Esta nueva definición cambia una dificultad por otra. Si definimos ΔU con la ecuación (19.4), entonces, cuando el sistema pase del estado 1 al 2 por dos trayectorias distintas, ¿cómo sabemos que ΔU es el mismo para las dos trayectorias? Ya vimos que, en general, Q y W no son iguales para diferentes trayectorias. Si ΔU , que es $Q - W$, también depende de la trayectoria, ΔU será ambiguo. De ser así, el concepto de energía interna de un sistema merecerá la misma crítica que el concepto erróneo de cantidad de calor contenida en un sistema, como vimos al final de la sección 19.3.

La única forma de contestar esta pregunta es *experimentando*. Medimos Q y W para varios materiales, cambios de estado y trayectorias, para saber si ΔU depende de la trayectoria o no. Los resultados de todas esas investigaciones son claros e inequívocos: en tanto que Q y W dependen de la trayectoria, $\Delta U = Q - W$ es *independiente de la trayectoria*. El cambio de energía interna de un sistema durante un

proceso termodinámico depende sólo de los estados inicial y final, no de la trayectoria que lleva de uno al otro.

De esta manera, la experimentación es la justificación definitiva para creer que un sistema termodinámico en cierto estado tiene una energía interna única que depende sólo de ese estado. Un planteamiento equivalente es que la energía interna U de un sistema es función de las coordenadas de estado: p , V y T (de hecho, de cualesquiera dos de ellas, ya que las tres variables están relacionadas por la ecuación de estado).

Es correcto decir que la primera ley de la termodinámica, dada por la ecuación (19.4) o la (19.5), representa la conservación de la energía en procesos termodinámicos. No obstante, un aspecto *adicional* importante de la primera ley es el hecho de que la energía interna depende sólo del estado del sistema (figura 19.10). En cambios de estado, el cambio de energía interna es independiente de la trayectoria.

Todo esto parecería un tanto abstracto si nos contentamos con pensar que la energía interna es energía mecánica microscópica. No hay nada incorrecto en esa perspectiva, y la usaremos varias veces en nuestra explicación. Sin embargo, si queremos definiciones *operativas* precisas, la energía interna, como el calor, puede y debe definirse de forma independiente de la estructura microscópica detallada del material.

19.10 La energía interna de una taza de café depende únicamente de su estado termodinámico: cuánta agua y café molido contiene, y a qué temperatura está. No depende de cómo se preparó el café (es decir, la trayectoria termodinámica que llevó a su estado actual).



Procesos cíclicos y sistemas aislados

Vale la pena mencionar dos casos especiales de la primera ley de la termodinámica. Un proceso que tarde o temprano vuelve un sistema a su estado inicial es un proceso *cíclico*. En un proceso así, el estado final es el mismo que el inicial, así que el cambio *total* de energía interna debe ser cero. Entonces,

$$U_2 = U_1 \quad \text{y} \quad Q = W$$

Si el sistema realiza una cantidad neta de trabajo W durante este proceso, deberá haber entrado en el sistema una cantidad igual de energía como calor Q . Pero no es necesario que Q o W individualmente sean cero (figura 19.11).

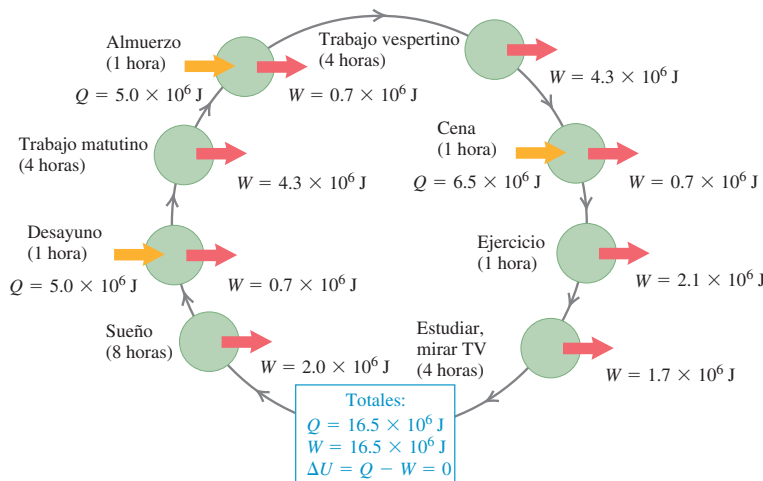
Otro caso especial se da en un *sistema aislado*, que no realiza trabajo sobre su entorno ni intercambia calor con él. Para cualquier proceso que se efectúa en un sistema aislado:

$$W = Q = 0$$

y, por lo tanto,

$$U_2 = U_1 = \Delta U = 0$$

En otras palabras, *la energía interna de un sistema aislado es constante*.



19.11 Todos los días, nuestro cuerpo (un sistema termodinámico) realiza un proceso termodinámico cíclico como el que se muestra aquí. Se agrega calor Q metabolizando alimento, y el cuerpo realiza un trabajo W al respirar, caminar y efectuar otras actividades. Si volvemos al mismo estado al final del día, $Q = W$ y el cambio neto de nuestra energía interna es cero.

Estrategia para resolver problemas 19.1

Primera ley de la termodinámica



IDENTIFICAR *los conceptos relevantes:* La primera ley de la termodinámica es el planteamiento de la ley de conservación de la energía en su forma más general. Podemos aplicarla a *cualquier* situación en la que nos interesen los cambios de energía interna de un sistema, el flujo de calor hacia un sistema o desde éste, o el trabajo efectuado por o sobre un sistema.

PLANTEAR *el problema* siguiendo estos pasos:

1. Defina cuidadosamente el sistema termodinámico.
2. La primera ley de la termodinámica se concentra en sistemas que sufren procesos termodinámicos. En algunos problemas, los procesos tendrán dos o más pasos; así que asegúrese de identificar el estado inicial y el final de cada paso.
3. Identifique las cantidades conocidas y las incógnitas.
4. Compruebe que tiene suficientes ecuaciones. La primera ley, $\Delta U = Q - W$, sólo puede aplicarse una vez a cada paso de un proceso termodinámico, por lo que en muchos casos se necesitarán ecuaciones adicionales. Las más utilizadas son la ecuación (19.2) para el trabajo efectuado durante un cambio de volumen y la ecuación de estado del material que constituye el sistema termodinámico (en el caso del gas ideal, $pV = nRT$).

EJECUTAR *la solución* como sigue:

1. No debería extrañarle que le digamos que la consistencia de unidades es vital. Si p está en Pa y V en m^3 , W debe estar en joules. Si no, lo mejor sería convertir las unidades de presión y volumen a Pa y m^3 . Si una capacidad calorífica se da en calorías, lo más fácil suele ser convertirla en joules. Tenga especial cuidado con los moles.

Si usa $n = m_{\text{total}}/M$ para convertir masa total a moles, recuerde que, si m_{total} está en kilogramos, M debe estar en *kilogramos* por moles. Las unidades usuales para M son *gramos* por moles; ¡tenga cuidado!

2. El cambio de energía interna ΔU en cualquier proceso termodinámico o serie de procesos es independiente de la trayectoria, ya sea que la sustancia se comporte como gas ideal o no. Esto es crucial en los problemas de este capítulo y el siguiente. En algunos casos, se da suficiente información acerca de una trayectoria entre el estado inicial y el final como para calcular ΔU para esa trayectoria. Puesto que ΔU es el mismo para cualquier trayectoria entre dos estados dados, podremos relacionar las diversas cantidades de energía para otras trayectorias.
3. Si un proceso consta de varios pasos discretos, suele ser útil graficar y tabular: Q , W y ΔU para cada paso. Coloque tales cantidades para cada paso en una línea distinta y acomódelas en columnas. Así, podrá aplicar la primera ley a cada línea; además, podrá sumar las columnas y aplicar la primera ley a las sumas. ¿Entiende por qué?
4. Despeje las incógnitas siguiendo los pasos 1 a 3.

EVALUAR *la respuesta:* Verifique que sus resultados sean razonables. En particular, asegúrese de que cada respuesta tenga el signo algebraico correcto. Recuerde que Q positivo implica *entrada* de calor en el sistema y Q negativo implica *salida* de calor del sistema. W positivo significa que el sistema efectúa trabajo sobre su entorno; mientras que un valor negativo de W implica que el entorno efectúa trabajo sobre el sistema.

Ejemplo 19.2 Para quemar el postre

Un estudiante se propone comer un mantecado de 900 calorías (con crema batida) y luego subir corriendo varios tramos de escaleras para quemar la energía que ingirió. ¿A qué altura debe ascender? Suponga que la masa del estudiante es de 60.0 kg.

SOLUCIÓN

IDENTIFICAR: La ingestión del mantecado corresponde a un flujo de calor hacia el cuerpo, mientras que la subida de las escaleras implica efectuar trabajo. Podemos relacionar estas cantidades con la primera ley de la termodinámica.

PLANTEAR: El sistema consiste del cuerpo del estudiante. Nos dicen que 900 calorías alimentarias de calor entran en el organismo. El objetivo de subir corriendo las escaleras es lograr que el estado final del sistema sea igual al inicial (ni más gordo ni más delgado), así que no hay cambio neto de energía interna: $\Delta U = 0$. El trabajo necesario para elevar una masa m una altura h es $W = mgh$; la incógnita es h .

EJECUTAR: Usamos la primera ley de la termodinámica: $\Delta U = 0 = Q - W$, así que $Q = W$: el trabajo efectuado subiendo escaleras debe

ser igual al calor aportado por el mantecado. Utilizando $W = mgh$, la altura que hay que subir es $h = Q/mg$. Antes de sustituir valores en esta ecuación, convertimos unidades: una caloría de valor alimentario es 1 kcal = 1000 cal = 4190 J (con tres cifras significativas), así que

$$Q = 900 \text{ kcal} (4190 \text{ J/1 kcal}) = 3.77 \times 10^6 \text{ J}$$

Entonces

$$h = \frac{Q}{mg} = \frac{3.77 \times 10^6 \text{ J}}{(60.0 \text{ kg})(9.80 \text{ m/s}^2)} = 6410 \text{ m} \quad (\text{aprox. } 21,000 \text{ ft})$$

EVALUAR: ¡Buena suerte! Hemos supuesto una eficiencia de conversión de energía alimentaria en trabajo mecánico del 100%; esto no es muy realista. Por lo tanto, la distancia real que tendría que ascender es bastante menor que la calculada. Hablaremos más de la eficiencia después.

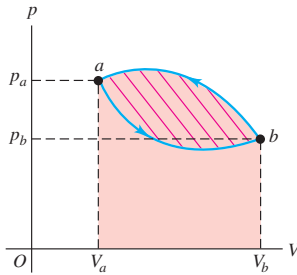
Ejemplo 19.3 Un proceso cíclico

La figura 19.12 es una gráfica pV para un proceso *cíclico*, donde los estados inicial y final son el mismo. Inicia en a y procede en sentido antihorario en la gráfica pV hasta b y vuelve a a , siendo el trabajo total $W = -500 \text{ J}$. a) ¿Por qué es negativo el trabajo? b) Calcule el cambio de energía interna y el calor agregado en el proceso.

SOLUCIÓN

IDENTIFICAR: Este problema requiere relacionar el cambio de energía interna, el calor agregado y el trabajo realizado en un proceso termodinámico. Por ello, podemos aplicar la primera ley de la termodinámica.

19.12 El trabajo neto efectuado por el sistema en el proceso aba es de -500 J . ¿Cuál habría sido si el proceso se hubiera realizado en sentido horario en esta gráfica pV ?



PLANTEAR: El proceso termodinámico tiene dos pasos: $a \rightarrow b$ siguiendo la curva inferior de la figura 19.12 y $b \rightarrow a$ siguiendo la curva superior. Sin embargo, los incisos a y b se refieren a el proceso cíclico completo $a \rightarrow b \rightarrow a$ (dando toda la vuelta en la figura 19.12).

EJECUTAR: $a)$ El trabajo realizado es igual al área bajo la curva, tomando el área positiva cuando aumenta el volumen, y negativa cuando disminuye. El área bajo la curva inferior de a a b es positiva, pero es menor que el valor absoluto del área negativa bajo la curva superior de b a a . Por lo tanto, el área neta (encerrada por la trayectoria y marcada con diagonales rojas) y el trabajo son negativos. En otras palabras, el entorno efectúa *sobre* el sistema 500 joules más de trabajo, que el trabajo efectuado *por* el sistema.

$b)$ En éste y en cualquier otro proceso cíclico (cuyos puntos inicial y final son el mismo), $\Delta U = 0$, así que $Q = W = -500\text{ J}$. Es decir, deben salir 500 joules de calor del sistema.

EVALUAR: Este ejemplo ilustra un principio general de las gráficas pV de procesos cíclicos: el trabajo total es positivo si el proceso recorre el ciclo en dirección horaria, y es negativo si el proceso recorre el ciclo en dirección antihoraria (como en la figura 19.12).

Ejemplo 19.4 Comparación de procesos termodinámicos

La gráfica pV de la figura 19.13 muestra una serie de procesos termodinámicos. En el proceso ab , se agregan 150 J de calor al sistema; en el proceso bd , se agregan 600 J . Calcule $a)$ el cambio de energía interna en el proceso ab ; $b)$ el cambio de energía interna en el proceso abd (azul claro); y $c)$ el calor total agregado en el proceso acd (azul oscuro).

SOLUCIÓN

IDENTIFICAR: En todos los procesos, usaremos $\Delta U = Q - W$ para determinar la cantidad deseada.

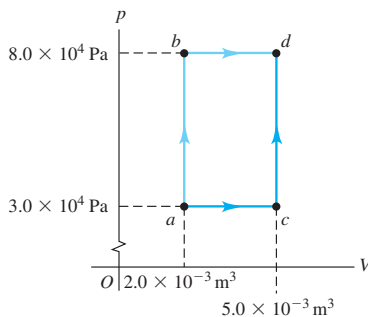
PLANTEAR: Nos dan $Q_{ab} = +150\text{ J}$ y $Q_{bd} = +600\text{ J}$ (los dos valores son positivos porque se *agrega* calor al sistema). Las incógnitas son $a)$ ΔU_{ab} , $b)$ ΔU_{abd} y $c)$ Q_{acd} .

EJECUTAR: $a)$ No hay cambio de volumen durante el proceso ab , así que $W_{ab} = 0$ y $\Delta U_{ab} = Q_{ab} = 150\text{ J}$.

$b)$ El proceso bd se da a presión constante, así que el trabajo efectuado por el sistema durante esta expansión es

$$\begin{aligned} W_{bd} &= p(V_2 - V_1) \\ &= (8.0 \times 10^4 \text{ Pa})(5.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - 2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \\ &= 240 \text{ J} \end{aligned}$$

19.13 Gráfica pV que muestra los diversos procesos termodinámicos.



El trabajo total para el proceso abd es

$$W_{abd} = W_{ab} + W_{bd} = 0 + 240 \text{ J} = 240 \text{ J}$$

y el calor total es

$$Q_{abd} = Q_{ab} + Q_{bd} = 150 \text{ J} + 600 \text{ J} = 750 \text{ J}$$

Aplicando la ecuación (19.4) a abd , obtenemos

$$\Delta U_{abd} = Q_{abd} - W_{abd} = 750 \text{ J} - 240 \text{ J} = 510 \text{ J}$$

$c)$ Dado que ΔU es independiente de la trayectoria, el cambio de energía interna es el mismo para la trayectoria acd que para la abd ; es decir,

$$\Delta U_{acd} = \Delta U_{abd} = 510 \text{ J}$$

El trabajo total para la trayectoria acd es

$$\begin{aligned} W_{acd} &= W_{ac} + W_{cd} = p(V_2 - V_1) + 0 \\ &= (3.0 \times 10^4 \text{ Pa})(5.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - 2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \\ &= 90 \text{ J} \end{aligned}$$

Ahora aplicamos la ecuación (19.5) al proceso acd :

$$Q_{acd} = \Delta U_{acd} + W_{acd} = 510 \text{ J} + 90 \text{ J} = 600 \text{ J}$$

Veamos una tabulación de las distintas cantidades:

Paso	Q	W	$\Delta U = Q - W$	Paso	Q	W	$\Delta U = Q - W$
ab	150 J	0 J	150 J	ac	$?$	90 J	$?$
bd	600 J	240 J	360 J	cd	$?$	0 J	$?$
abd	750 J	240 J	510 J	acd	600 J	90 J	510 J

EVALUAR: Vemos que, a pesar de que ΔU es el mismo (510 J) para abd y para acd , W (240 J contra 90 J) y Q (750 J contra 600 J) tienen valores muy diferentes para los dos procesos.

Observe que no tenemos suficiente información para obtener Q ni ΔU en los procesos ac y cd . No obstante, pudimos analizar el proceso compuesto acd comparándolo con el proceso abd , que tiene los mismos estados inicial y final, y para el cual poseemos información más completa.

Ejemplo 19.5 Termodinámica del agua en ebullición

Un gramo de agua (1 cm^3) se convierte en 1671 cm^3 de vapor cuando se hierve a presión constante de 1 atm ($1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$). El calor de vaporización a esta presión es $L_v = 2.256 \times 10^6 \text{ J/kg}$. Calcule *a*) el trabajo efectuado por el agua al vaporizarse y *b*) su aumento de energía interna.

SOLUCIÓN

IDENTIFICAR: La nueva característica de este problema es que el calor agregado hace que el sistema (el agua) cambie de la fase líquida a la gaseosa. No obstante, podemos aplicar la primera ley de la termodinámica, que es válida para cualquier clase de proceso termodinámico.

PLANTEAR: El agua se evapora a presión constante, así que podemos usar la ecuación (19.3) para calcular el trabajo W efectuado por el agua. Calculamos el calor Q agregado al agua a partir de la masa y el calor de vaporización; después podremos calcular el cambio de energía interna empleando $\Delta U = Q - W$.

EJECUTAR: *a*) Por la ecuación (19.3), el trabajo efectuado por el agua al vaporizarse es

$$\begin{aligned} W &= p(V_2 - V_1) \\ &= (1.013 \times 10^5 \text{ Pa})(1671 \times 10^{-6} \text{ m}^3 - 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3) \\ &= 169 \text{ J} \end{aligned}$$

b) Por la ecuación (17.20), el calor agregado al agua para vaporizarla es

$$Q = mL_v = (10^{-3} \text{ kg})(2.256 \times 10^6 \text{ J/kg}) = 2256 \text{ J}$$

Por la primera ley de la termodinámica [ecuación (19.4)], el cambio de energía interna es

$$\Delta U = Q - W = 2256 \text{ J} - 169 \text{ J} = 2087 \text{ J}$$

EVALUAR: Para vaporizar 1 gramo de agua, debemos agregar 2256 J de calor. Casi toda esta energía (2087 J) permanece en el sistema como aumento de la energía interna. Los 169 J restantes salen del sistema cuando éste efectúa trabajo contra su entorno al expandirse de líquido a vapor. El aumento de energía interna se asocia en su mayoría a las fuerzas intermoleculares que mantienen unidas a las moléculas en el estado líquido. Estas fuerzas son de atracción, así que las energías potenciales correspondientes son mayores después de realizarse trabajo para separar las moléculas y formar vapor. Es como aumentar la energía potencial gravitacional de un elevador alejándolo del centro de la Tierra.

Cambios infinitesimales de estado

En los ejemplos anteriores, los estados inicial y el final difieren en una cantidad finita. Más adelante consideraremos cambios *infinitesimales* de estado donde se agrega una cantidad pequeña de calor dQ al sistema, éste efectúa poco trabajo dW y la energía interna cambia en dU . En un proceso así, expresamos la primera ley en su forma diferencial:

$$dU = dQ - dW \quad (\text{primera ley de la termodinámica, proceso infinitesimal}) \quad (19.6)$$

En los sistemas que veremos, el trabajo dW está dado por $dW = p dV$, así que también podemos escribir la primera ley como:

$$dU = dQ - p dV \quad (19.7)$$

Evalúe su comprensión de la sección 19.4 Ordene del más positivo al más negativo, los siguientes procesos termodinámicos, según el cambio de energía interna en cada uno. i) Cuando usted hace 250 J de trabajo sobre un sistema, éste transfiere 250 J de calor a su entorno; ii) cuando usted hace 250 J de trabajo sobre un sistema, éste absorbe 250 J de calor de su entorno; iii) cuando un sistema hace 250 J de trabajo sobre usted, se transfieren 250 J de calor a su entorno; iv) cuando un sistema efectúa 250 J de trabajo sobre usted, el sistema absorbe 250 J de calor desde el entorno.

**19.5 Tipos de procesos termodinámicos**

En esta sección, describiremos cuatro clases específicas de procesos termodinámicos que se dan con frecuencia en situaciones prácticas y que podemos resumir como “sin transferencia de calor” o *adiabáticos*, “a volumen constante” o *isocóricos*, “a presión constante” o *isobáricos*, y “a temperatura constante” o *isotérmicos*. Con algunos de ellos, podremos usar una versión simplificada de la primera ley de la termodinámica.

Proceso adiabático

Definimos un **proceso adiabático** como aquel donde no entra ni sale calor del sistema: $Q = 0$. Podemos evitar el flujo de calor ya sea rodeando el sistema con material térmicamente aislante o realizando el proceso con tal rapidez que no haya tiempo para un flujo de calor apreciable. Por la primera ley, para todo proceso adiabático,

$$U_2 - U_1 = \Delta U = -W \quad (\text{proceso adiabático}) \quad (19.8)$$

Cuando un sistema se expande adiabáticamente, W es positivo (el sistema efectúa trabajo sobre su entorno), así que ΔU es negativo y la energía interna disminuye. Si un sistema se *comprime* adiabáticamente, W es negativo (el entorno efectúa trabajo sobre el sistema) y U aumenta. En muchos sistemas (aunque no en todos), el aumento de energía interna va acompañado por un aumento de temperatura; y una disminución de energía interna, de un descenso en la temperatura (figura 19.14).

El golpe de compresión en un motor de combustión interna es un proceso aproximadamente adiabático. La temperatura aumenta al comprimirse la mezcla aire-combustible en el cilindro. La expansión del combustible quemado durante la descarga eléctrica también es aproximadamente adiabática, con un descenso de temperatura. En la sección 19.8 consideraremos procesos adiabáticos en el gas ideal.

Proceso isocórico

Un **proceso isocórico** se efectúa a *volumen constante*. Si el volumen de un sistema termodinámico es constante, no efectúa trabajo sobre su entorno; por lo que $W = 0$ y

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q \quad (\text{proceso isocórico}) \quad (19.9)$$

En un proceso isocórico, toda la energía agregada como calor permanece en el sistema como aumento de energía interna. Calentar un gas en un recipiente cerrado de volumen constante es un ejemplo de proceso isocórico. Los procesos *ab* y *cd* del ejemplo 19.4 son también ejemplos de procesos isocóricos. (Observe que hay tipos de trabajo que no implican un cambio de volumen. Por ejemplo, efectuamos trabajo sobre un fluido agitándolo. En algunos libros, “isocórico” implica que no se efectúa ningún tipo de trabajo.)

Proceso isobárico

Un **proceso isobárico** se efectúa a *presión constante*. En general, ninguna de las tres cantidades: ΔU , Q y W es cero en un proceso isobárico, pero aun así es fácil calcular W . Por la ecuación (19.3),

$$W = p(V_2 - V_1) \quad (\text{proceso isobárico}) \quad (19.10)$$

El ejemplo 19.5 se refiere a un proceso isobárico: hervir agua a presión constante (figura 19.15).

Proceso isotérmico

Un **proceso isotérmico** se efectúa a *temperatura constante*. Para ello, todo intercambio de calor con el entorno debe efectuarse con tal lentitud para que se mantenga el equilibrio térmico. En general, ninguna de las cantidades ΔU , Q o W es cero en un proceso isotérmico.

En algunos casos especiales, la energía interna de un sistema depende *únicamente* de su temperatura, no de su presión ni de su volumen. El sistema más conocido que posee esta propiedad especial es el gas ideal, como veremos en la siguiente sección. En tales sistemas, si la temperatura es constante, la energía interna también lo es: $\Delta U = 0$ y $Q = W$. Es decir, toda la energía que entre en el sistema como calor Q deberá salir como trabajo W efectuado por el sistema. El ejemplo 19.1, que implica un gas ideal, es un ejemplo de proceso isotérmico donde U es constante. En casi todos los

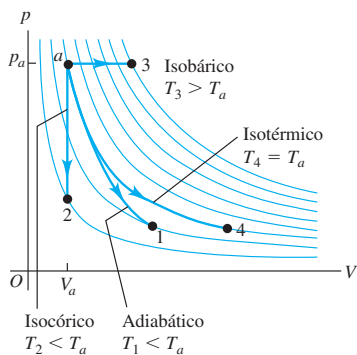
19.14 Cuando salta el corcho de una botella de champaña, los gases presurizados dentro de la botella se expanden hacia el aire exterior con tal rapidez, que no hay tiempo para que intercambien calor con su entorno. Por ende, la expansión es adiabática. Conforme los gases en expansión realizan trabajo sobre su entorno, disminuyen tanto su energía interna como su temperatura; la temperatura más baja provoca que el vapor de agua se condense y forme una nube en miniatura.



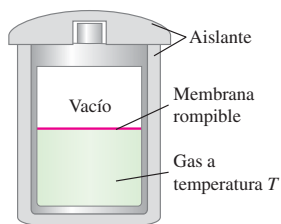
19.15 Casi todos los procesos de cocción son isobáricos, pues la presión del aire sobre una cazuela o sartén, o dentro de un horno de microondas, se mantiene prácticamente constante mientras se calienta la comida.



19.16 Cuatro procesos distintos para una cantidad constante de gas ideal, todos parten del estado a . Para el proceso adiabático, $Q = 0$; para el isocórico, $W = 0$; y para el isotérmico, $\Delta U = 0$. La temperatura sólo aumenta durante la expansión isobárica.



19.17 La membrana se rompe (o se quita) para iniciar la expansión libre del gas hacia la región al vacío.



demás sistemas, la energía interna depende de la presión y de la temperatura, así que U podría variar incluso si T es constante.

La figura 19.16 muestra una gráfica pV para cada uno de estos cuatro procesos con una cantidad constante de gas ideal. La trayectoria seguida en un proceso adiabático (a a 1) se llama **adiabática**. Una línea vertical (volumen constante) es una **isocórica**; una línea horizontal (presión constante) es una **isobárica**; y una curva de temperatura constante (las líneas azul claro) es una **isoterma**.

Evalúe su comprensión de la sección 19.5 ¿Cuáles de los procesos de la figura 19.7 son isocóricos? ¿Cuáles son isobáricos? ¿Es posible saber si alguno de los procesos es isotérmico o adiabático?

19.6 Energía interna de un gas ideal

Ahora demostraremos que, para un gas ideal, la energía interna U depende sólo de la temperatura, no de la presión ni del volumen. Consideremos de nuevo el experimento de expansión libre descrito en la sección 19.3. Un recipiente térmicamente aislado con paredes rígidas se divide en dos compartimentos usando una membrana (figura 19.17). Un compartimiento tiene una cantidad de gas ideal; el otro está al vacío.

Si la membrana se rompe o se elimina, el gas se expande para llenar ambas partes del recipiente. El gas no efectúa trabajo sobre su entorno porque las paredes del recipiente no se mueven, y no fluye calor a través del aislante. Por lo tanto, Q y W son cero, y la energía interna U es constante. Esto se cumple para cualquier sustancia, se trate de un gas ideal o no.

¿Cambia la temperatura durante una expansión libre? Supongamos que *sí* cambia, aunque la energía interna no lo hace. En tal caso, debemos concluir que la energía interna depende de la temperatura y el volumen, o bien de la temperatura y la presión, aunque ciertamente no sólo de la temperatura. En cambio, si T es constante durante una expansión libre, para la cual sabemos que U es constante a pesar de que tanto p como V cambian, tendremos que concluir que U depende sólo de T , no de p ni de V .

Muchos experimentos han demostrado que, cuando un gas de baja densidad sufre una expansión libre, su temperatura *no* cambia. Tal gas es en esencia el gas ideal. La conclusión es que

La energía interna de un gas ideal depende sólo de su temperatura, no de su presión ni de su volumen.

Esta propiedad, además de la ecuación de estado del gas ideal, forma parte del modelo de gas ideal. Cerciórese de entender que, para el gas ideal, U sólo depende de T , pues usaremos esto muchas veces.

En el caso de los gases que no se comportan como el gas ideal, hay cambios de temperatura durante las expansiones libres, aunque la energía interna sea constante. Ello indica que la energía interna no puede depender *sólo* de la temperatura; debe depender también de la presión. Desde la perspectiva microscópica, en la que U es la suma de las energías cinéticas y potenciales de todas las partículas que constituyen el sistema, esto no es sorprendente. Los gases de comportamiento no ideal suelen tener fuerzas de atracción intermoleculares y, cuando sus moléculas se separan, aumentan las energías potenciales correspondientes. Si la energía interna total es constante, las energías cinéticas deben disminuir. La temperatura está relacionada directamente con la energía *cinética* molecular; por lo tanto, en un gas así, una expansión libre usualmente va acompañada de una *caída* en la temperatura.

Evalúe su comprensión de la sección 19.6 ¿Es probable que la energía interna de un sólido sea independiente de su volumen, como sucede con el gas ideal? Explique su razonamiento. (*Sugerencia:* véase la figura 18.20.)

19.7 Capacidad calorífica del gas ideal

Definimos el calor específico y la capacidad calorífica molar en la sección 17.5. También comentamos al final de esa sección que el calor específico o la capacidad calorífica molar de una sustancia dependen de las condiciones en que se agrega calor. Suele ser más fácil medir la capacidad calorífica de un gas en un recipiente cerrado en condiciones de volumen constante. La cantidad correspondiente es la **capacidad calorífica molar a volumen constante**, que se denota con C_V . En el caso de sólidos y líquidos, tales mediciones generalmente se realizan en la atmósfera a presión atmosférica constante, y llamamos a la cantidad correspondiente **capacidad calorífica molar a presión constante**, C_p . Si p y V no son constantes, tenemos un número infinito de capacidades caloríficas posibles.

Consideremos la C_V y C_p del gas ideal. Para medir C_V , elevamos la temperatura del gas ideal en un recipiente rígido de volumen constante (despreciando su expansión térmica; figura 19.18a). Para medir C_p , dejamos que el gas se expanda apenas lo suficiente como para mantener la presión constante al aumentar la temperatura (figura 19.18b).

¿Por qué son diferentes estas dos capacidades caloríficas molares? La respuesta está en la primera ley de la termodinámica. En un aumento de temperatura con volumen constante, el sistema no efectúa trabajo y el cambio de energía interna ΔU es igual al calor agregado Q . En un aumento de temperatura a presión constante, en cambio, el volumen *debe* aumentar; si no, la presión (dada por la ecuación de estado del gas ideal, $p = nRT/V$) no se podría permanecer constante. Al expandirse el material, realiza un trabajo W . Según la primera ley,

$$Q = \Delta U + W \tag{19.11}$$

Para un aumento de temperatura dado, el cambio de energía interna ΔU de un gas con comportamiento ideal tiene el mismo valor sin importar el proceso (recuerde que la energía interna del gas ideal sólo depende de la temperatura, no de la presión ni del volumen). La ecuación (19.11) indica entonces que el suministro de calor en un proceso a presión constante debe ser *mayor* que en uno a volumen constante, porque se requiere energía adicional para el trabajo W realizado durante la expansión. Así, C_p del gas ideal es mayor que C_V . La gráfica pV de la figura 19.19 muestra esta relación. Para el aire, C_p es un 40% mayor que C_V .

En el caso de unas cuantas sustancias (una de las cuales es el agua entre 0 °C y 4 °C) el volumen *disminuye* durante el calentamiento. En este caso, W es negativo, el suministro de calor es *menor* que en el caso a volumen constante, y C_p es *menor* que C_V .

Relación entre C_p y C_V para un gas ideal

Podemos deducir una relación sencilla entre C_p y C_V para el gas ideal. Considere primero el proceso a *volumen* constante. Colocamos n moles de gas ideal a temperatura T en un recipiente de volumen constante, que colocamos en contacto térmico con un cuerpo más caliente; una cantidad infinitesimal de calor dQ fluye hacia el gas, y su temperatura aumenta en una cantidad infinitesimal dT . Por la definición de C_V , la capacidad calorífica molar a volumen constante,

$$dQ = nC_V dT \tag{19.12}$$

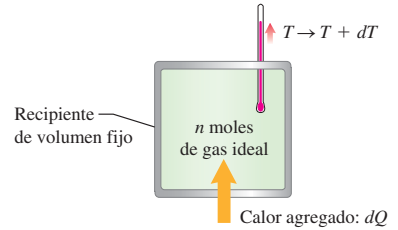
La presión aumenta durante este proceso, pero el gas no realiza trabajo ($dW = 0$) porque el volumen es constante. La primera ley en forma diferencial [ecuación (19.6)] es $dQ = dU + dW$. Puesto que $dW = 0$, $dQ = dU$ y la ecuación (19.12) también puede escribirse como

$$dU = nC_V dT \tag{19.13}$$

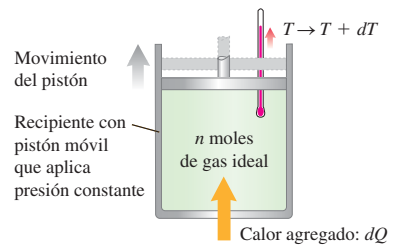
Considere ahora un proceso a *presión* constante con el mismo cambio de temperatura dT . Colocamos el mismo gas en un cilindro con un pistón que permitimos moverse apenas lo suficiente para mantener una presión constante, como se indica en la figura 19.18b. Otra vez, ponemos el sistema en contacto con un cuerpo más caliente. Al fluir calor hacia el gas, se expande a presión constante y efectúa trabajo. Por la

19.18 Medición de la capacidad calorífica molar de un gas ideal a) a volumen constante y b) a presión constante.

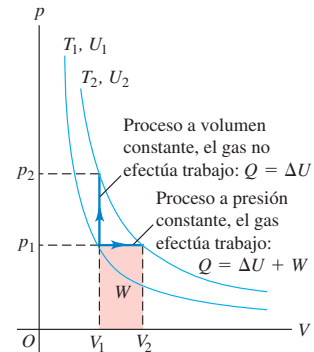
a) Volumen constante: $dQ = nC_V dT$



b) Presión constante: $dQ = nC_p dT$



19.19 Elevación de la temperatura del gas ideal de T_1 a T_2 mediante un proceso a volumen o a presión constante. En el gas ideal, U depende sólo de T , así que ΔU es el mismo en ambos procesos. Sin embargo, en el proceso a presión constante, es preciso agregar más calor Q para aumentar U y también efectuar un trabajo W . Por lo tanto, $C_p > C_V$.





- 8.7 Capacidad calorífica
- 8.8 Proceso isocórico
- 8.9 Proceso isobárico
- 8.10 Proceso isotérmico

definición de C_p , la capacidad calorífica molar a presión constante, la cantidad de calor dQ que entra en el gas es

$$dQ = nC_p dT \quad (19.14)$$

El trabajo dW efectuado por el gas en este proceso a presión constante es

$$dW = p dV$$

También podemos expresar dW en términos del cambio de temperatura dT usando la ecuación de estado del gas ideal, $pV = nRT$. Al ser p constante, el cambio de V es proporcional al cambio de T :

$$dW = p dV = nR dT \quad (19.15)$$

Ahora sustituimos las ecuaciones (19.14) y (19.15) en la primera ley, $dQ = dU + dW$. Obtenemos

$$nC_p dT = dU + nR dT \quad (19.16)$$

Llegamos ahora al meollo del cálculo. El cambio de energía interna dU para el proceso a presión constante está dado aún por la ecuación (19.13), $dU = nC_V dT$, pese a que ahora el volumen no es constante. ¿Por qué? Recuerde lo dicho en la sección 19.6: una de las propiedades del gas ideal es que su energía interna depende sólo de la temperatura. Por lo tanto, el cambio de energía interna durante un proceso debe estar determinado sólo por el cambio de temperatura. Si la ecuación (19.13) es válida para el gas ideal durante un proceso, debe ser válida para el gas ideal durante cualquier proceso con el mismo dT . Por ende, sustituimos dU en la ecuación (19.16) por $nC_V dT$:

$$nC_p dT = nC_V dT + nR dT$$

Al dividir cada término entre el factor común $n dT$:

$$C_p = C_V + R \quad (\text{capacidades caloríficas molares del gas ideal}) \quad (19.17)$$

Como lo anticipamos, la capacidad calorífica molar del gas ideal a presión constante es mayor que a volumen constante; la diferencia es la constante de los gases R . (Desde luego, R debe expresarse en las mismas unidades que C_p y C_V , como $\text{J/mol} \cdot \text{K}$.)

Hemos usado el modelo del gas ideal para deducir la ecuación (19.17), pero resulta que muchos gases reales a presiones moderadas se ajustan a él con muy poco error. En la tabla 19.1 se dan valores medidos de C_p y C_V para varios gases reales a baja presión; la diferencia en casi todos los casos es aproximadamente $R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$.

La tabla también muestra que la capacidad calorífica molar de un gas está relacionada con su estructura molecular, como vimos en la sección 18.4. De hecho, las dos primeras columnas de la tabla 19.1 son las mismas de la tabla 18.1.

Tabla 19.1 Capacidades caloríficas molares de gases a baja presión

Tipo de gas	Gas	C_V ($\text{J/mol} \cdot \text{K}$)	C_p ($\text{J/mol} \cdot \text{K}$)	$C_p - C_V$ ($\text{J/mol} \cdot \text{K}$)	$\gamma = C_p/C_V$
Monoatómico	He	12.47	20.78	8.31	1.67
	Ar	12.47	20.78	8.31	1.67
Diatómico	H ₂	20.42	28.74	8.32	1.41
	N ₂	20.76	29.07	8.31	1.40
	O ₂	20.85	29.17	8.31	1.40
	CO	20.85	29.16	8.31	1.40
Poliatómico	CO ₂	28.46	36.94	8.48	1.30
	SO ₂	31.39	40.37	8.98	1.29
	H ₂ S	25.95	34.60	8.65	1.33

El cociente de capacidades caloríficas

La última columna de la tabla 19.1 da los valores del **cociente de capacidades caloríficas** adimensional, C_p/C_v , denotada por γ (la letra griega gamma).

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (\text{cociente de capacidades caloríficas}) \quad (19.18)$$

(Esto también se llama “cociente de calores específicos”.) En el caso de los gases, C_p siempre es mayor que C_v y γ siempre es mayor que 1. Esta cantidad desempeña un papel importante en los procesos *adiabáticos* de gases con comportamiento ideal, que estudiaremos en la siguiente sección.

Podemos usar nuestro análisis de la capacidad calorífica molar del gas ideal según la teoría cinética (sección 18.4) para predecir los valores de γ . Por ejemplo, un gas monoatómico con comportamiento ideal tiene $C_v = \frac{3}{2}R$. Por la ecuación (19.17),

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

así que

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3} = 1.67$$

Como muestra la tabla 19.1, esto concuerda a grandes rasgos con los valores de γ calculados a partir de capacidades caloríficas medidas. Para la mayoría de los gases diatómicos a temperatura ambiente, $C_v = \frac{5}{2}R$, $C_p = C_v + R = \frac{7}{2}R$,

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = \frac{7}{5} = 1.40$$

lo cual también concuerda aproximadamente con los valores medidos.

Veamos un recordatorio final: para el gas ideal, el cambio de energía interna en *cualquier* proceso está dado por $\Delta U = nC_v \Delta T$, sea constante el volumen o no. Esta relación, muy útil en el siguiente ejemplo, se cumple para otras sustancias *sólo* si el volumen es constante.

Ejemplo 19.6 Enfriamiento de una habitación

Una recámara común contiene unos 2500 moles de aire. Calcule el cambio de energía interna de esta cantidad de aire cuando se enfría de 23.9 °C a 11.6 °C a presión constante de 1.00 atm. Trate el aire como gas ideal con $\gamma = 1.400$.

SOLUCIÓN

IDENTIFICAR: Nuestra incógnita es el cambio de energía interna ΔU de un gas ideal en un proceso a presión constante. Se nos dan el número de moles y el cambio de temperatura.

PLANTEAR: Quizá nuestro primer impulso sea obtener C_p y luego calcular Q a partir de $Q = nC_p \Delta T$, determinar el cambio de volumen, calcular el trabajo efectuado por el gas con $W = p \Delta V$ y, finalmente, usar la primera ley para obtener ΔU . Esto sería correcto, pero hay una forma mucho más fácil. Para un gas con comportamiento ideal, el cambio en la energía interna es $\Delta U = nC_v \Delta T$ en *cualquier* proceso, sea constante el volumen o no. Por lo tanto, sólo necesitamos obtener C_v y usar esta expresión para ΔU .

EJECUTAR: Nos dan el valor de γ para el aire, así que usamos las ecuaciones (19.17) y (19.18) para determinar C_v :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v}$$

$$C_v = \frac{R}{\gamma - 1} = \frac{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}}{1.400 - 1} = 20.79 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

Entonces,

$$\Delta U = nC_v \Delta T$$

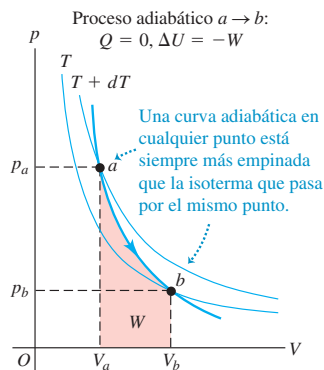
$$= (2500 \text{ mol})(20.79 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(11.6 \text{ °C} - 23.9 \text{ °C})$$

$$= -6.39 \times 10^5 \text{ J}$$

EVALUAR: Un acondicionador de aire tendría que extraer esta energía interna del aire de la habitación y transferirla al aire exterior. Veremos cómo se hace esto en el capítulo 20.

Evalúe su comprensión de la sección 19.7 Se quiere enfriar un cilindro de almacenamiento que contiene 10 moles de gas comprimido de 30 °C a 20 °C. ¿Para qué clase de gas sería más sencillo? i) un gas monoatómico; ii) un gas diatómico; iii) un gas poliatómico; iv) sería igual de sencillo para todos éstos.

19.20 Gráfica pV de un proceso adiabático ($Q = 0$) para el gas ideal. Al expandirse el gas de V_a a V_b , efectúa un trabajo positivo W sobre su entorno, su energía interna disminuye ($\Delta U = -W < 0$), y su temperatura baja de $T + dT$ a T . (También se muestra un proceso adiabático en la figura 19.16.)



Activ
ONLINE
Physics

8.11 Proceso adiabático

19.8 Proceso adiabático para el gas ideal

Un proceso adiabático, definido en la sección 19.5, es un proceso en el que no hay transferencia de calor entre un sistema y su entorno. Esto es una idealización; no obstante, un proceso es aproximadamente adiabático si el sistema está bien aislado, o si el proceso se efectúa con tal rapidez que no hay tiempo para que ocurra un flujo de calor apreciable.

En un proceso adiabático, $Q = 0$ y, por la primera ley, $\Delta U = -W$. En la gráfica pV de la figura 19.20 se muestra un proceso adiabático para el gas ideal. Al expandirse el gas de V_a a V_b , realiza trabajo positivo, así que su energía interna disminuye y su temperatura baja. Si el punto a , que representa el estado inicial, está en una isoterma a temperatura $T + dT$, entonces el punto b para el estado final está en una isoterma distinta a una temperatura menor T . Para el gas ideal, una curva adiabática en cualquier punto siempre es *más inclinada* que la isoterma que pasa por el mismo punto. Para una *compresión* adiabática de V_b a V_a , la situación se invierte y aumenta la temperatura.

El aire en los tubos de salida de los compresores de aire usados en las gasolineras y los equipos para pintar por aspersión y al llenar tanques de buceo siempre está más caliente que el aire que entra en el compresor; la razón es que la compresión es rápida y por ende casi adiabática. Hay *enfriamiento* adiabático cuando abrimos una botella de una refrescante bebida gaseosa. El gas inmediatamente arriba de la superficie del líquido se expande rápidamente en un proceso casi adiabático; la temperatura del gas baja tanto que el vapor de agua que contiene se condensa, formando una nube miniatura (véase la figura 19.14).

CAUIDADO “Calentamiento” y “enfriamiento” sin calor Tenga presente que, al hablar de “calentamiento adiabático” y “enfriamiento adiabático”, en realidad queremos decir “subir la temperatura” y “bajar la temperatura”, respectivamente. En un proceso adiabático, el cambio de temperatura se debe al trabajo realizado por el sistema o sobre él; *no* hay flujo de calor. ■

Gas ideal adiabático: Relación entre V , T y p

Podemos deducir una relación entre el volumen y los cambios de temperatura para un proceso adiabático infinitesimal en el gas ideal. La ecuación (19.13) da el cambio de energía interna dU para *cualquier* proceso del gas ideal, adiabático o no, así que tenemos $dU = nC_V dT$. Además, el trabajo efectuado por el gas durante el proceso está dado por $dW = p dV$. Entonces, dado que $dU = -dW$ para un proceso adiabático, tenemos

$$nC_V dT = -p dV \quad (19.19)$$

Para obtener una relación que contenga sólo el volumen V y la temperatura T , eliminamos p usando la ecuación del gas ideal en la forma $p = nRT/V$. Después de sustituir esto en la ecuación (19.19) y reacomodar:

$$nC_V dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0$$

El coeficiente R/C_V se puede expresar en términos de $\gamma = C_p/C_V$. Tenemos

$$\frac{R}{C_V} = \frac{C_p - C_V}{C_V} = \frac{C_p}{C_V} - 1 = \gamma - 1$$

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0 \quad (19.20)$$

Dado que γ siempre es mayor que 1 para un gas, $(\gamma - 1)$ siempre es positivo. Esto implica que, en la ecuación (19.20), dV y dT siempre tienen signos opuestos. Una *expansión* adiabática de un gas ideal ($dV > 0$) siempre sucede con una *caída* de temperatura ($dT < 0$), y una *compresión* adiabática ($dV < 0$) siempre va acompañada de un *aumento* de temperatura ($dT > 0$); esto confirma nuestra predicción.

Para cambios finitos de temperatura y volumen, integramos la ecuación (19.20):

$$\begin{aligned}\ln T + (\gamma - 1) \ln V &= \text{constante} \\ \ln T + \ln V^{\gamma-1} &= \text{constante} \\ \ln(TV^{\gamma-1}) &= \text{constante}\end{aligned}$$

y, por último,

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante} \quad (19.21)$$

Así, para un estado inicial (T_1, V_1) y un estado final (T_2, V_2) ,

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad (\text{proceso adiabático, gas ideal}) \quad (19.22)$$

Puesto que usamos la ecuación del gas ideal para deducir las ecuaciones (19.21) y (19.22), las T siempre deben ser temperaturas *absolutas* (Kelvin).

También podemos convertir la ecuación (19.21) en una relación entre la presión y el volumen, eliminando T con la ayuda de la ecuación del gas ideal en la forma $T = pV/nR$. Sustituyendo esto en la ecuación (19.21), obtenemos

$$\frac{pV}{nR} V^{\gamma-1} = \text{constante}$$

o bien, puesto que n y R son constantes,

$$pV^\gamma = \text{constante} \quad (19.23)$$

Para un estado inicial (p_1, V_1) y un estado final (p_2, V_2) , la ecuación (19.23) se convierte en

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \quad (\text{proceso adiabático, gas ideal}) \quad (19.24)$$

También podemos calcular el *trabajo* efectuado por un gas con comportamiento ideal durante un proceso adiabático. Sabemos que $Q = 0$ y $W = -\Delta U$ para *cualquier* proceso adiabático. Para el gas ideal, $\Delta U = nC_V(T_2 - T_1)$. Si conocemos el número de moles n y las temperaturas inicial y final, tenemos simplemente

$$W = nC_V(T_1 - T_2) \quad (\text{proceso adiabático, gas ideal}) \quad (19.25)$$

También podemos usar $pV = nRT$ en esta ecuación para obtener

$$W = \frac{C_V}{R}(p_1 V_1 - p_2 V_2) = \frac{1}{\gamma - 1}(p_1 V_1 - p_2 V_2) \quad (\text{proceso adiabático, gas ideal}) \quad (19.26)$$

(Usamos el resultado $C_V = R/(\gamma - 1)$ del ejemplo 19.6.) Si el proceso es una expansión, la temperatura baja, T_1 es mayor que T_2 , $p_1 V_1$ es mayor que $p_2 V_2$ y el trabajo es *positivo*, como esperaríamos. Si el proceso es una compresión, el trabajo es negativo.

En todo este análisis de los procesos adiabáticos, hemos usado la ecuación de estado del gas ideal, que sólo es válida para estados de *equilibrio*. Estrictamente hablando, nuestros resultados sólo son válidos para un proceso tan rápido, que no permite un intercambio de calor apreciable con el entorno (así que $Q = 0$ y el proceso es adiabático); pero que es lo bastante lento como para que el sistema no se aleje mucho del equilibrio térmico y mecánico. Aun si no se satisfacen estrictamente estas condiciones, las ecuaciones (19.22), (19.24) y (19.26) dan aproximaciones útiles.

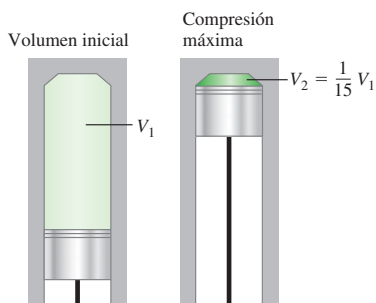
Ejemplo 19.7 Compresión adiabática en un motor a diesel

La razón de compresión de un motor a diesel es de 15 a 1; esto implica que el aire de los cilindros se comprime a $\frac{1}{15}$ de su volumen inicial (figura 19.21). Si la presión inicial es de 1.01×10^5 Pa y la temperatura inicial es de 27°C (300 K), calcule la presión y temperatura finales después de la compresión. El aire es en su mayoría una mezcla de oxígeno y nitrógeno diatómicos; trátelo como gas ideal con $\gamma = 1.40$.

SOLUCIÓN

IDENTIFICAR: Como este problema tiene que ver con la compresión adiabática de un gas ideal, podemos utilizar los conceptos de esta sección.

19.21 Compresión adiabática de aire en un cilindro de un motor diesel.



PLANTEAR: Nos dan la presión inicial $p_1 = 1.01 \times 10^5$ Pa y la temperatura inicial $T_1 = 300$ K, y nos dicen que la relación entre los volúmenes inicial y final es $V_1/V_2 = 15$. Podemos obtener la temperatura final T_2 con la ecuación (19.22); y la presión final p_2 , con la ecuación (19.24).

EJECUTAR: Por la ecuación (19.22),

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = (300 \text{ K})(15)^{0.40} = 886 \text{ K} = 613^\circ\text{C}$$

Por la ecuación (19.24),

$$\begin{aligned} p_2 &= p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = (1.01 \times 10^5 \text{ Pa})(15)^{1.40} \\ &= 44.8 \times 10^5 \text{ Pa} = 44 \text{ atm} \end{aligned}$$

EVALUAR: Si la compresión hubiera sido isotérmica, la presión final habría sido 15 atm; sin embargo, como la temperatura también aumenta durante una compresión adiabática, la presión final es mucho mayor. Cuando se inyecta combustible en los cilindros cerca del final de la carrera de compresión, la alta temperatura que el aire alcanza durante la compresión hace que el combustible se encienda espontáneamente, sin necesidad de bujías.

Ejemplo 19.8 Trabajo efectuado en un proceso adiabático

En el ejemplo 19.7, ¿cuánto trabajo efectúa el gas durante la compresión, si el volumen inicial del cilindro es de $1.00 \text{ L} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$? Suponga que C_v para el aire es de $20.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ y $\gamma = 1.40$.

SOLUCIÓN

IDENTIFICAR: Nuestra incógnita es el trabajo efectuado *por* el gas durante la compresión adiabática. Nos dan el volumen inicial del gas y conocemos (del ejemplo anterior) los valores inicial y final de la temperatura y la presión.

PLANTEAR: Usaremos la ecuación (19.25) para determinar el trabajo efectuado. No nos dan el número de moles n , pero podemos calcularlo a partir de los datos, empleando la ecuación del gas ideal $pV = nRT$.

EJECUTAR: El número de moles es

$$\begin{aligned} n &= \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{(1.01 \times 10^5 \text{ Pa})(1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(300 \text{ K})} \\ &= 0.0405 \text{ mol} \end{aligned}$$

y la ecuación (19.25) da

$$\begin{aligned} W &= nC_v(T_1 - T_2) \\ &= (0.0405 \text{ mol})(20.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(300 \text{ K} - 886 \text{ K}) \\ &= -494 \text{ J} \end{aligned}$$

EVALUAR: Podemos comprobar nuestro resultado con la ecuación (19.26), la expresión alterna para el trabajo efectuado por el gas ideal en un proceso adiabático:

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{\gamma - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2) \\ &= \frac{1}{1.40 - 1} \left[(1.01 \times 10^5 \text{ Pa})(1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \right. \\ &\quad \left. - (44.8 \times 10^5 \text{ Pa}) \left(\frac{1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{15} \right) \right] \\ &= -494 \text{ J} \end{aligned}$$

El trabajo es negativo porque el gas se comprime.

Evalúe su comprensión de la sección 19.8 Usted tiene cuatro muestras de gas ideal, cada una de las cuales contiene el mismo número de moles de gas y tiene los mismos temperatura inicial, volumen y presión. Luego comprime cada muestra a la mitad de su volumen inicial. Ordene de mayor a menor las cuatro muestras, de acuerdo con el valor de su presión final. i) un gas monoatómico comprimido isotérmicamente; ii) un gas monoatómico comprimido adiabáticamente; iii) un gas diatómico comprimido isotérmicamente; iv) un gas diatómico comprimido adiabáticamente.



CAPÍTULO 19 RESUMEN

Calor y trabajo en los procesos termodinámicos:

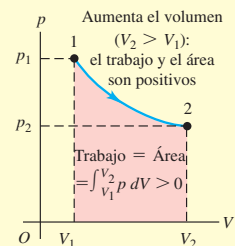
Un sistema termodinámico puede intercambiar energía con su entorno por transferencia de calor o mediante trabajo mecánico. Cuando un sistema a presión p cambia su volumen de V_1 a V_2 , efectúa una cantidad de trabajo W dada por la integral de p con respecto al volumen. Si la presión es constante, el trabajo efectuado es igual a p multiplicado por el cambio de volumen. Un valor negativo de W implica que se efectúa trabajo sobre el sistema. (Véase el ejemplo 19.1.)

En cualquier proceso termodinámico, el calor agregado al sistema y el trabajo efectuado por el sistema no sólo dependen de los estados inicial y final, sino también dependen de la trayectoria (la serie de estados intermedios por los que pasa el sistema).

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV \quad (19.2)$$

$$W = p(V_2 - V_1) \quad (19.3)$$

(sólo presión constante)



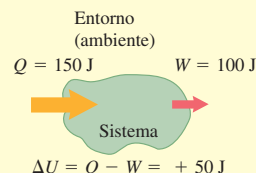
La primera ley de la termodinámica: La primera ley de la termodinámica establece que, cuando se agrega calor Q a un sistema mientras éste efectúa un trabajo W , la energía interna U cambia en una cantidad igual a $Q - W$. Esta ley también puede plantearse para un proceso infinitesimal. (Véanse los ejemplos 19.2, 19.3 y 19.5.)

La energía interna de cualquier sistema termodinámico depende exclusivamente de su estado. El cambio de energía interna durante cualquier proceso depende únicamente de los estados inicial y final, no de la trayectoria seguida. La energía interna de un sistema aislado es constante. (Véase el ejemplo 19.4.)

$$\Delta U = Q - W \quad (19.4)$$

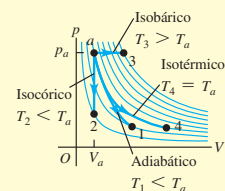
$$dU = dQ - dW \quad (19.6)$$

(proceso infinitesimal)



Tipos de procesos termodinámicos importantes:

- Proceso adiabático: no entra calor al sistema ni sale de él, $Q = 0$.
- Proceso isocórico: volumen constante, $W = 0$.
- Proceso isobárico: presión constante, $W = p(V_2 - V_1)$.
- Proceso isotérmico: temperatura constante.

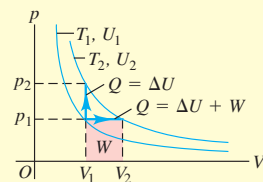


Termodinámica de los gases ideales: La energía interna del gas ideal depende únicamente de su temperatura, no de su presión ni de su volumen. En el caso de otras sustancias, la energía interna generalmente depende tanto de la presión como de la temperatura.

Las capacidades caloríficas molares C_V y C_p del gas ideal difieren por R , la constante del gas ideal. El cociente adimensional de capacidades caloríficas, C_p/C_V , se denota con γ . (Véase el ejemplo 19.6.)

$$C_p = C_V + R \quad (19.17)$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \quad (19.18)$$



Procesos adiabáticos en gases ideales: En un proceso adiabático de un gas con comportamiento ideal, las cantidades $TV^{\gamma-1}$ y pV^γ son constantes. El trabajo efectuado por el gas ideal durante una expansión adiabática puede expresarse en términos de los valores inicial y final de la temperatura, o en términos de los valores inicial y final de la presión y el volumen. (Véanse los ejemplos 19.7 y 19.8.)

$$W = nC_V(T_1 - T_2) \quad (19.25)$$

$$= \frac{C_V}{R}(p_1V_1 - p_2V_2)$$

$$= \frac{1}{\gamma - 1}(p_1V_1 - p_2V_2) \quad (19.26)$$

