

Introducción

El primer principio de la termodinámica se estableció como una extensión del principio de conservación de la energía¹, a raíz de los experimentos de Joule.

Experiencia de Joule

Alrededor de 1840, la gran mayoría de los científicos sostenía la **teoría del calórico**. Sin embargo, James Joule, influido por los pioneros de la teoría cinética, pensaba que lo que hace que un cuerpo esté más caliente no es la mayor concentración de calórico, sino una mayor energía cinética de sus moléculas. Esto, como había señalado anteriormente Rumford, permitía una explicación natural del calentamiento por fricción: el trabajo realizado por la fuerza de rozamiento se invierte en aumentar la energía cinética de las moléculas. Joule razonó que si esto fuera así, calor y trabajo deberían ser la misma cosa; en particular, el trabajo necesario para calentar un cuerpo por fricción debería ser proporcional al calor necesario para producir ese mismo calentamiento.

En una larga serie de experimentos, Joule midió cuidadosamente el trabajo necesario para producir un cierto calentamiento. En el más célebre de ellos (Figura anterior), agitaba agua encerrada por paredes adiabáticas con unas paletas, hechas girar mediante un peso que caía entre dos alturas, h_1 y h_2 . El trabajo suministrado al sistema se calculaba por la altura que caía el peso:

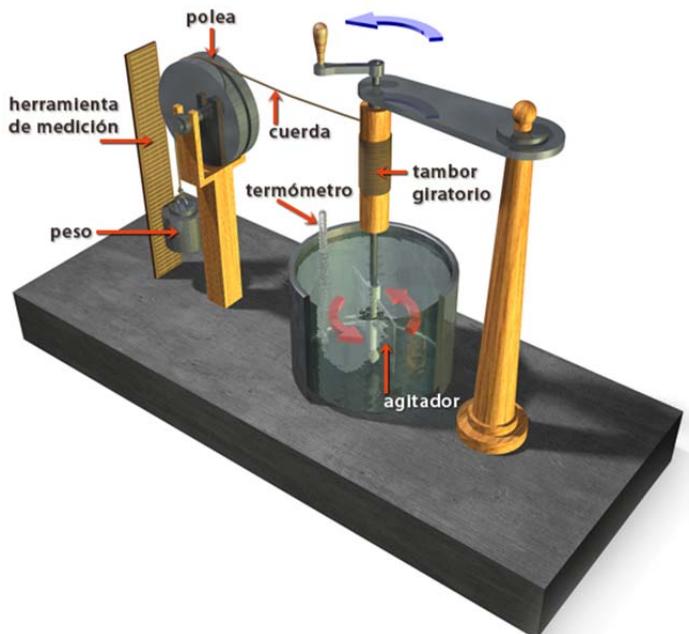


Figura 1. Máquina de Joule

¹ La ley de la *conservación de la energía* afirma que la cantidad total de energía en cualquier sistema físico aislado (sin interacción con ningún otro sistema) permanece invariable con el tiempo, aunque dicha energía puede transformarse en otra forma de energía. En resumen, la ley de la conservación de la energía afirma que la energía no puede crearse ni destruirse, sólo se transforma y por tanto puede cambiar de una forma a otra, por ejemplo, cuando la energía eléctrica se transforma energía calorífica en un calefactor eléctrico.

$$W_{12} = mg(h_1 - h_2) \quad (\text{Ecuación 1})$$

Cuando se esperaba a que cesara la agitación del agua, se observaba que este se había calentado, pasando de T_1 a T_2 . El mismo calentamiento podía obtenerse suministrando al agua un calor $Q_{12} = (T_2 - T_1) C$, siendo C la capacidad calorífica del agua (calorías/grado).

Joule observó que siempre había una relación constante entre W_{12} y Q_{12} :

$$W_{12} (\text{Julios}) = J Q_{12} (\text{calorías}) \quad (\text{Ecuación 2})$$

Llamó a la constante J *equivalente mecánico del calor*, y encontró que valía 4.184 Julios/caloría, que es la equivalencia entre los julios y las calorías, ya que evidentemente no trabajaba en Julios. Encontró también que podía elevar la temperatura por otros métodos consistentes en suministrar trabajo (distintos modos de trabajo mecánico, y trabajo eléctrico), pero la proporcionalidad era siempre la misma.

Para Joule, esto dejaba claro que el calor, al igual que el trabajo, es simplemente una forma de transferir energía. Por tanto, la energía de un sistema podrá variar debido a una realización de trabajo (W) o a un intercambio de calor (Q):

$$\Delta U = Q - W \quad (\text{Ecuación 3})$$

Siendo U la energía del sistema; Q el calor aportado al sistema y W el trabajo realizado por el sistema. Esta ecuación es una generalización de la conservación de la energía mecánica para incluir el calor, y se conoce como *enunciado de Helmholtz (1847) del primer principio de la termodinámica*.

Enunciado de Born del primer principio de la termodinámica

El enunciado que hemos dado tiene interés histórico, pero tiene el importante inconveniente para nosotros de que no hemos definido calor, ni tampoco hemos definido rigurosamente la energía U .

Por eso, preferiremos, como conceptualmente más correcto, el *enunciado de Born (1921)*:

- a) Dados dos estados de equilibrio cualesquiera, 1 y 2, de un sistema cerrado, siempre es posible comunicarlos mediante un proceso adiabático.
- b) El trabajo realizado sobre el sistema en el proceso adiabático que comunica ambos estados sólo depende de los estados inicial y final. $U_2 - U_1 = -W_{12}^{ad}$

Vamos a ver que este enunciado permite definir energía interna (U) y calor (Q) y llegar a la ecuación $\Delta U = Q - W$ pero habiendo definido todos sus términos.

Energía Interna

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

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

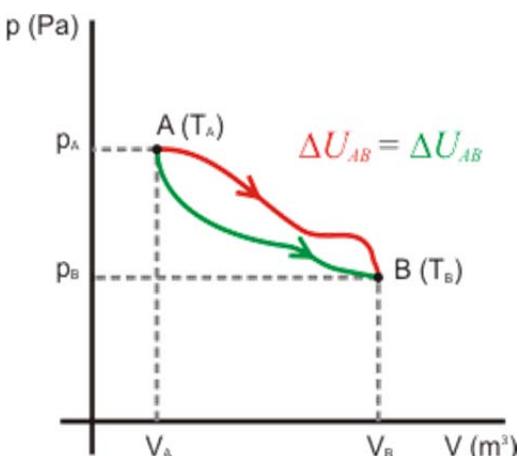


Figura 2

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

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

Al igual que la energía potencial mecánica $E_p = mgh$, la ecuación anterior define U salvo una constante aditiva, que se puede fijar asignando un valor a un estado de referencia.

La expresión de U en función de las variables de estado (P, T y V) es una ecuación energética de estado: por ejemplo, $U=U(V,T)$ ó $U=U(T,P)$ ó $U=U(V,P)$ en un sistema hidrostático. De estas ecuaciones, la más útil suele ser la que expresa U en función de las coordenadas de trabajo y la temperatura (en el sistema hidrostático, $U=U(V,T)$). La diferencial dU es una diferencial exacta, y su expresión concreta dependerá de las coordenadas termodinámicas (y no del camino recorrido) que hayamos escogido como variables de estado:

$$U = U(V, T) \rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (\text{Ecuación 4})$$

$$U = U(V, P) \rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P dV \quad (\text{Ecuación 5})$$

Recordemos que los subíndices de las derivadas parciales indican la variable que permanece constante, por ejemplo

$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$ expresa la variación de la energía interna en función de la temperatura, a volumen constante

Energía interna de un gas ideal

Para el caso de un gas ideal puede demostrarse que la energía interna **depende exclusivamente de la temperatura**, ya en un gas ideal se desprecia toda interacción entre las moléculas o átomos que lo constituyen, por lo que la energía interna es sólo energía cinética, que depende sólo de la temperatura. Este hecho se conoce como **la ley de Joule**.

La variación de energía interna de un gas ideal (monoatómico o diatómico) entre dos estados A y B se calcula mediante la expresión:

$$\Delta U_{AB} = nC_V(T_B - T_A) \quad (\text{Ecuación 6})$$

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

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

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

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

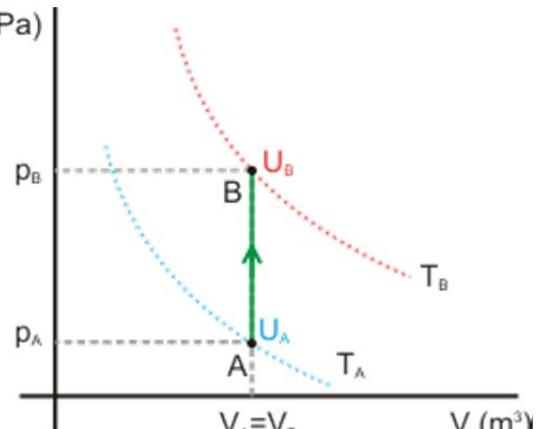


Figura 3

$$\text{Isócora} \quad W_{AB} = 0 \rightarrow Q_{AB} = \Delta U_{AB}$$

El calor intercambiado en un proceso viene dado por:

$$Q = nC\Delta T \quad (\text{Ecuación 7})$$

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

$$Q_{AB} = nC_V(T_B - T_A) = \Delta U_{AB} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Esta expresión permite calcular la variación de energía interna sufrida por un gas ideal, conocidas las temperaturas inicial y final y es válida **independientemente de la transformación** sufrida por el gas (al ser función de estado). Se ve con más detalle en la página 6 de capacidades caloríficas.

Primer principio

Usando el criterio de signos ingenieril que vimos en el tema anterior, y como el trabajo de las fuerzas externas es el mismo que el realizado por el gas pero cambiado de signo: si el gas se expande realiza un trabajo (W) y es positivo, en contra de las fuerzas externas, que realizan un trabajo negativo; y a la inversa en el caso de una compresión. Además, ahora tenemos otra forma de suministrar energía a un sistema que es en forma de calor (Q).

$$W_{ext} + Q = \Delta U \rightarrow -W + Q = \Delta U \quad (\text{Ecuación 9})$$

Luego la expresión final queda:

$$Q = W + \Delta U \quad (\text{Ecuación 10})$$

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

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

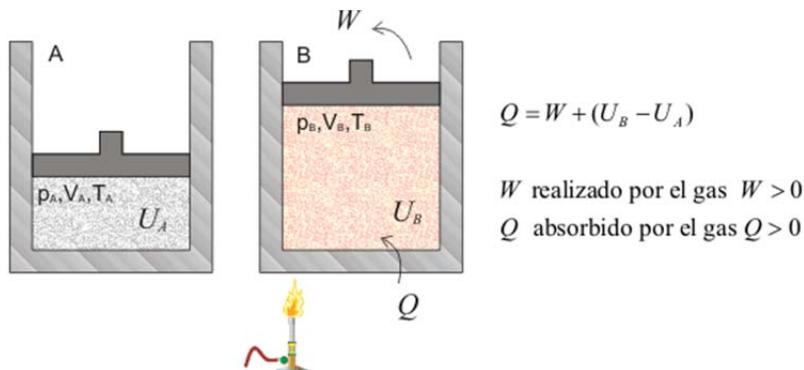


Figura 4

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

Forma diferencial del Primer Principio

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

$$\delta Q = \delta W + dU \quad (\text{Ecuación 11})$$

Fíjese en la notación usada. La diferencia de símbolos empleados para designar la diferencial del calor, del trabajo y de la energía interna representa que la energía interna es una función de estado, mientras que el calor y el trabajo dependen de la transformación que describe un sistema.

Ver ejemplos en la lección colgadas en el aula (Transformaciones isotermas, isócoras, isobáricas y adiabáticas)

En el siguiente cuadro resumen están las expresiones del calor y trabajo y energía interna para las posibles transformaciones reversibles

Tabla 1. Cuadro resumen

	Isobárica (p cte)	Isócora (V cte)	Isotermica (T cte)	Adiabática ($Q=0$)
Calor	$Q_{AB} = nC_p(T_B - T_A)$	$Q_{AB} = nC_V(T_B - T_A)$	$Q_{AB} = nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A}$	$Q_{AB} = 0$
Energía interna	$\Delta U_{AB} = nC_V(T_B - T_A)$	$\Delta U_{AB} = nC_V(T_B - T_A)$	$\Delta U_{AB} = 0$	$\Delta U_{AB} = nC_V(T_B - T_A)$
Trabajo	$W_{AB} = p_A(V_B - V_A)$	$W_{AB} = 0$	$W_{AB} = nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A}$	$W_{AB} = \frac{1}{1-\gamma}(p_B V_B - p_A V_A) = -\Delta U_{AB}$
Primer Principio	$Q = W + \Delta U$			

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

Calor

Como ya vimos en el tema anterior, cuando las paredes no son adiabáticas, el trabajo depende de la trayectoria, y puesto que U debe seguir siendo función de estado, hay que admitir que en este caso hay otra forma de comunicar energía al sistema distinta de aportarle trabajo.

Definiremos calor de un proceso entre los estados 1 y 2 como

$$Q_{12} = (U_2 - U_1) - W_{12} \quad (\text{Ecuación 12})$$

(el calor es positivo cuando aumenta la energía interna del sistema, igual que el trabajo).

Trabajo y calor son dos maneras de transferir energía a un sistema. En un proceso adiabático, $Q=0$ (interacción mecánica pura); en un proceso en el que no se realiza trabajo, $W=0$ (interacción térmica pura; son los contactos térmicos a los que nos referíamos en el capítulo anterior). El calor es la energía que se transfiere en el proceso de alcanzar el equilibrio térmico. Como éste viene caracterizado por la igualación de temperaturas, podemos decir que el calor es un flujo de energía como consecuencia de una diferencia de temperaturas

Otro enunciado del primer principio

Una formulación clásica del primer principio es que "es imposible construir un móvil perpetuo de primera especie". Un móvil perpetuo de primera especie es un sistema que ejecuta un proceso cíclico, sin otro efecto externo que la ejecución de cierta cantidad de trabajo. Tal aparato está prohibido por el primer principio, pues al ser cíclico el proceso, $\Delta U_{ciclo} = 0$, mientras que por ser el único efecto externo la ejecución de trabajo, $W_{ciclo} = \Delta U$. Por tanto, el trabajo en el ciclo tiene que ser cero. En un ciclo puede realizarse trabajo sobre el exterior ($W_{ciclo} < 0$) pero para ello el sistema tiene que recibir calor (Q_{ciclo} en el ciclo tiene que ser positivo en la ecuación del párrafo anterior).

Capacidades caloríficas

Si un sistema experimenta una transformación (definida por unas condiciones x) en la que su temperatura varía dT y el calor es δQ , la capacidad calorífica para ese sistema y proceso es la cantidad de calor que hay que suministrar para aumentar su temperatura en unas ciertas condiciones x .

$$C_x = \frac{\delta Q}{dT_x} \quad (\text{Ecuación 13})$$

Las condiciones x (subíndice de la C) suelen venir dadas en forma de ligaduras (imposiciones) y deben ser suficientes para especificar el proceso. Esto quiere decir que los subíndices de las derivadas parciales indican la variable que permanece constante, como veremos en los siguientes subapartados.

La capacidad calorífica es extensiva (recordemos, que significa que depende de la cantidad de masa). Tiene utilidad la magnitud específica asociada (capacidad calorífica específica) a la que se suele llamar calor específico. A la capacidad calorífica por mol de una substancia se la llama calor molar.

Antes de ver definiciones y entrar en más detalle, veamos un ejemplo de cómo interpretar las capacidades caloríficas. La capacidad calorífica de un cuerpo es el cociente entre la cantidad de energía calorífica transferida a un cuerpo o sistema en un proceso cualquiera y el cambio de temperatura que experimenta. Las dos capacidades caloríficas más importantes son:

A volumen constante C_v y C_p a presión constante C_p . Para entender la diferencia entre C_p y C_v podemos hacer uso de un ejemplo sencillo que consiste en considerar la diferencia entre la adición de calor al gas con un pistón bloqueado, y la adición de calor con un pistón con libertad de movimiento, de manera que la presión se mantiene constante. En este caso, el gas se expandirá por el calor causando que el pistón haga el trabajo mecánico contra la atmósfera. El calor que se añade al gas va sólo en parte en la calefacción de gas; Mientras que el resto se transforma en el trabajo mecánico realizado por el pistón. En el caso de volumen constante (pistón bloqueado) no existe un movimiento externo, y por lo tanto no se realiza el trabajo mecánico en la atmósfera. Así, la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura del gas (la capacidad térmica) es mayor en el caso de una presión constante.

Capacidades caloríficas en un sistema hidrostático

Como sólo hay dos variables de estado independientes (de las tres P, V, T), fijar una como constante define un camino en el espacio termodinámico. Las dos capacidades caloríficas más importantes son:

$$\text{A volumen constante} \quad C_v = \frac{\delta Q}{dT_v} \quad (\text{Ecuación 14})$$

A presión constante $C_p = \frac{\delta Q}{dT_p}$ (Ecuación 15)

Interesa expresar C_V y C_P en función de las variables termodinámicas. Si en la expresión del primer principio

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + PdV \quad (\text{Ecuación 16})$$

sustituimos dU por la expresión de dU obtenida anteriormente en el subapartado de energía interna $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$, y entonces tenemos

$$\delta Q = \frac{\partial U}{\partial T}_V dT + \frac{\partial U}{\partial V}_T dV + PdV = \frac{\partial U}{\partial T}_V dT + \left[\frac{\partial U}{\partial V}_T + P \right] dV \quad (\text{Ecuación 17})$$

Si en la expresión anterior hacemos $V=cte$, tenemos que $dV = 0$ y el C_V nos quedará:

$$C_V = \frac{\delta Q}{dT_V} = \frac{\partial U}{\partial T}_V \quad (\text{Ecuación 18})$$

En un proceso isócoro reversible (presión constante y $W=0$), el calor absorbido se obtiene integrando $\delta Q = C_V dT$, y que en virtud de la expresión anteriormente deducida, es igual a dU . Por tanto, en tal proceso el calor absorbido es igual a la variación de U . Esta conclusión se podría haber deducido del primer principio para procesos isócoros, en que el trabajo es cero.

Análogamente, expresando en la expresión del primer principio dU en función de las variables (T, P), llegamos a una fórmula para C_P , aunque no tan sencilla, y por tanto la capacidad calorífica a presión constante será:

$$C_P = \frac{\partial U}{\partial T}_P + \frac{\partial V}{\partial T}_P \quad (\text{Ecuación 19})$$

Muchas veces, más que esta expresión, nos interesaría la relación entre C_P y C_V . Esta reacción se puede obtener dividiendo la expresión obtenida anteriormente

$$\delta Q = \frac{\partial U}{\partial T}_V dT + \left[\frac{\partial U}{\partial V}_T + P \right] dV \text{ por } dT, \text{ a presión constante:}$$

$$C_P - C_V = \left[\frac{\partial U}{\partial V}_T + P \right] V \alpha \quad (\text{Ecuación 20})$$

siendo α el coeficiente de dilatación isobárica definido en el Tema I (página 8). La ecuación anterior es la **primera ecuación de las capacidades caloríficas**, y junto con la ecuación 19 nos da las dos derivadas de la ecuación energética de estado $U=U(V,T)$, a presión constante.

Capacidades caloríficas en gases ideales

Para aumentar la temperatura del gas lo que hacemos es producir un mayor movimiento de las moléculas del gas, pudiendo ser un movimiento de traslación, rotación o vibración.

Un gas monoatómico, como por ejemplo los gases nobles, tiene moléculas formadas por un sólo átomo. Eso hace que la energía de rotación, al ser la molécula casi puntual, pueda despreciarse. Así en los gases monoatómicos la energía total está prácticamente toda en forma de energía cinética de traslación. Como el espacio es tridimensional y existen tres grados de

libertad de traslación (ver figura página siguiente) en un gas ideal monoatómico y su capacidad calorífica C_v viene dada por

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R$$

En un gas diatómico la energía interna puede almacenarse en forma de energía cinética de traslación y también en forma de energía cinética de rotación (ver figura página siguiente), eso hace que los gases diatómicos puedan almacenar más energía a una temperatura dada. Cuando las temperaturas cercanas a temperatura ambiente, la energía interna y la capacidad calorífica vienen dadas por

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{5}{2} R$$

Además podemos tener en cuenta la expresión para obtener una capacidad calorífica conocida la otra

$$C_p - C_v = R$$

Coeficiente de dilatación adiabática

El coeficiente de dilatación adiabática es la razón entre la capacidad calorífica a presión constante (C_p) y la capacidad calorífica a volumen constante (C_v).

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (\text{Ecuación 21})$$

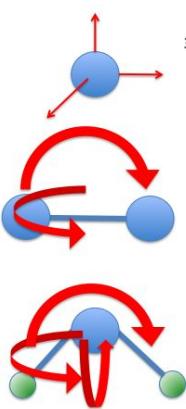
El coeficiente de dilatación adiabático (γ) para un gas ideal está relacionado con los grados de libertad que tenga la molécula de dicho gas.

Recordando los conocimientos de química, las moléculas de gas pueden ser monoatómicas (las moléculas de los gases nobles, He, Ne, Ar, ...), diatómicas (la mayoría de los gases (N_2 , O_2 , Cl_2 ...)) triatómicas (son pocos como el ozono O_3 , o el CO_2), tetraatómicos, etc.

$$\gamma = \frac{f+2}{f} \text{ siendo } f \text{ los grados de libertad para el movimiento de la molécula}$$

Dependiendo del tipo de molécula, se puede calcular teóricamente este valor:

Para gases ideales:



- Monoatómicos tiene los 3 grados de libertad de translación por tanto $\gamma = \frac{5}{3} = 1,67$
- Diatómicos tiene los 3 grados de libertad de translación y dos de rotación, por tanto $\gamma = \frac{7}{5} = 1,4$
- Triatómicos tiene los 3 grados de libertad de translación y tres de rotación, por tanto $\gamma = \frac{8}{6} = 1,3$

En esta figura se pueden ver los grados de libertad de las distintas moléculas de gas.

Entalpía

Como se ha visto en la ecuación 18, C_V tiene una expresión muy sencilla en términos de U . En química son muy corrientes los procesos a presión constante, y resulta útil definir una magnitud tal que guarde con C_P la misma relación sencilla que C_V guarda con U . Es decir, queremos definir H tal que

$$C_P = \frac{\partial H}{\partial T}_P \quad (\text{Ecuación 22})$$

igualando esta expresión a la ecuación 19, se llega a que

$$H = U + PV \quad (\text{Ecuación 23})$$

H recibe el nombre de entalpía. Al ser una combinación de dos funciones de estado es por tanto también una función de estado. Se suele expresar como función del V y P . Si se hacen derivadas en esta ecuación

$$dH = dU + PdV + VdP = \delta Q + VdP \quad (\text{Ecuación 24})$$

En un proceso isobaro reversible, el calor absorbido es igual a la variación de entalpía.