



INSTITUTO DE  
FORMACIÓN  
SUPERIOR

## UNIDAD N°5

Mecánica de los Fluidos



## INDICE

1

<b>UNIDAD VI.....</b>	<b>4</b>
<b>PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA .....</b>	<b>4</b>
1. SISTEMAS TERMODINÁMICOS .....	4
1.1. Signos del calor y el trabajo en termodinámica .....	4
2. TRABAJO REALIZADO AL CAMBIAR EL VOLUMEN .....	5
3. TRAYECTORIA ENTRE ESTADOS TERMODINÁMICOS.....	7
3.1. Trabajo efectuado en un proceso termodinámico .....	7
3.2. Calor agregado en un proceso termodinámico.....	8
4. ENERGÍA INTERNA Y LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA .....	9
4.1. Comprensión de la primera ley de la termodinámica.....	10
4.2. Procesos cíclicos y sistemas aislados .....	10
5. TIPOS DE PROCESOS TERMODINÁMICOS.....	13
Proceso adiabático .....	13
Proceso isocórico .....	13
Proceso isobárico .....	13
Proceso isotérmico.....	13
6. ENERGÍA INTERNA DE UN GAS IDEAL.....	14
7. CAPACIDAD CALORÍFICA DEL GAS IDEAL.....	15
7.1. Relación entre $C_p$ y $C_v$ para un gas ideal.....	17



## OBJETIVOS

2

El objetivo de esta unidad es comprender el primer principio de la termodinámica

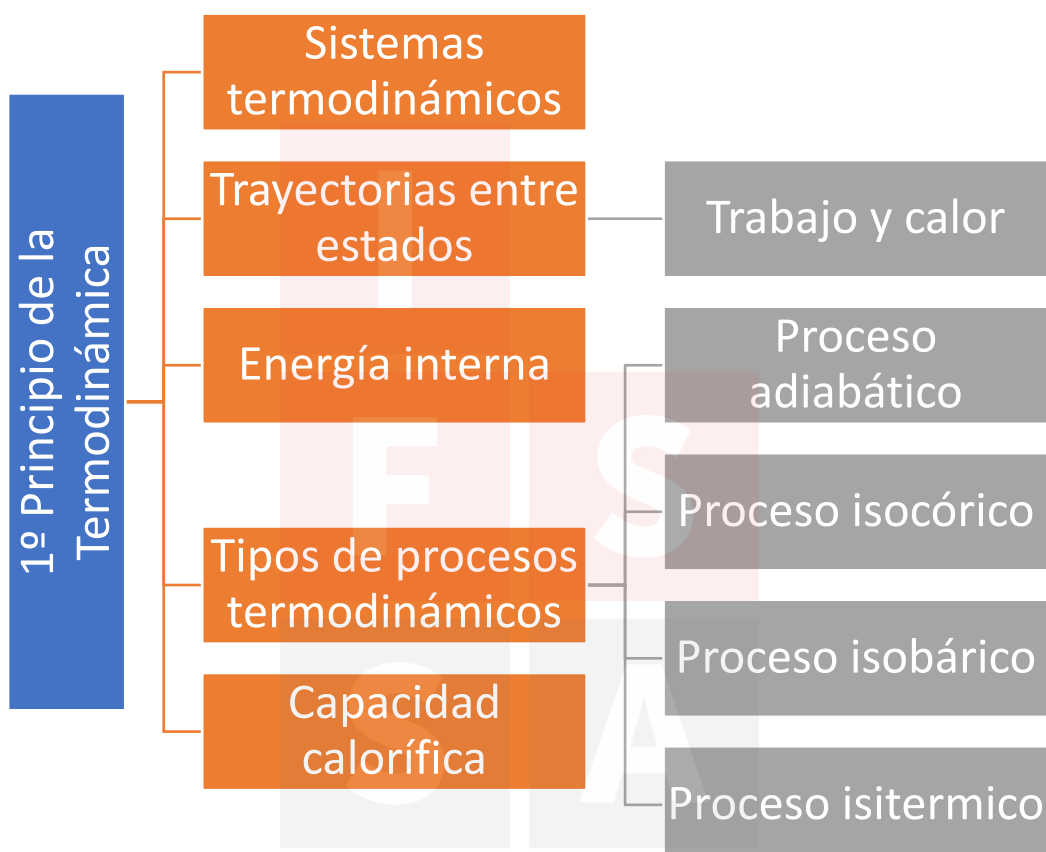
### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Analizar los diferentes sistemas termodinámicos. Determinar el trabajo y el calor realizados por un sistema embolo-piston-gas. Entender el concepto de energía interna. Identificar que sucede durante un proceso de compresión, expansión y procesos cíclicos de un gas. Reconocer los diferentes procesos termodinámicos. Comprender el concepto de capacidad calórica de una material.





## ESQUEMA DE CONTENIDOS



INSTITUTO DE  
FORMACIÓN  
SUPERIOR



## CONTENIDOS

### UNIDAD VI

#### PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

##### 1. SISTEMAS TERMODINÁMICOS

Siempre hablaremos de transferencia de energía hacia o desde algún sistema específico.

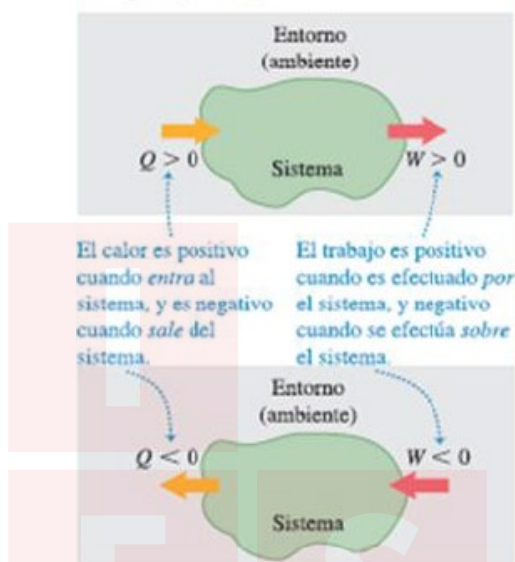
En general, un sistema termodinámico es cualquier conjunto de objetos que conviene considerar como una unidad, y que podría intercambiar energía con el entorno. Donde hay cambios en el estado de un sistema termodinámico, se denomina **proceso termodinámico**.

##### 1.1. 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. 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.

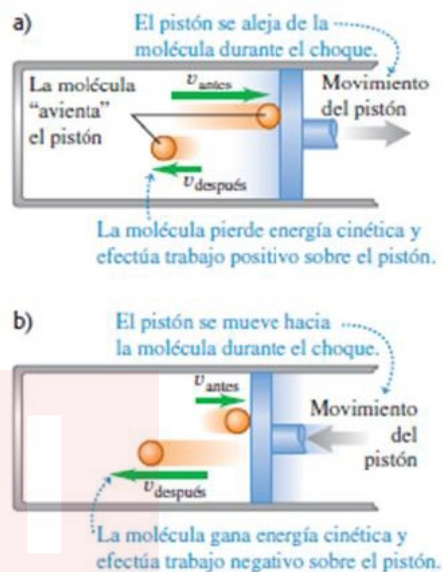
INSTITUTO DE  
FORMACIÓN  
SUPERIOR

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  $W$ .

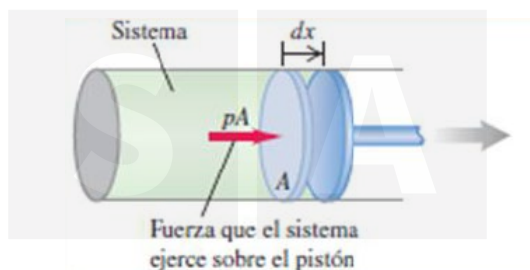


## 2. TRABAJO REALIZADO AL CAMBIAR EL VOLUMEN

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 Imagen a) de la Figura 55 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 como en la Imagen b) de la Figura 55, 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.

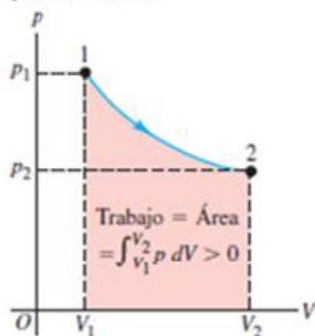


La Figura 56 muestra un sistema cuyo volumen puede cambiar (un gas, líquido o sólido) en un cilindro con pistón móvil. Suponga que el área transversal del cilindro es  $A$  y la presión ejercida por el sistema en la cara del pistón es  $p$ . La fuerza total  $F$  ejercida por el sistema sobre el pistón es  $F = pA$ . En general, la presión del sistema puede variar durante un cambio de volumen y podemos representar esta relación en una gráfica de  $p$  en función de  $V$ .

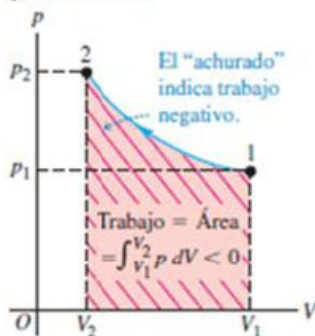


El trabajo efectuado es igual al área bajo la curva en una gráfica  $pV$ .

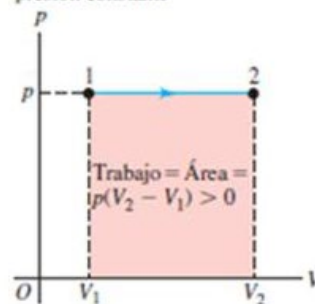
a) Gráfica  $pV$  para un sistema que sufre una expansión con presión variable



b) Gráfica  $pV$  para un sistema que sufre una compresión con presión variable



c) Gráfica  $pV$  para un sistema que sufre una expansión con presión constante

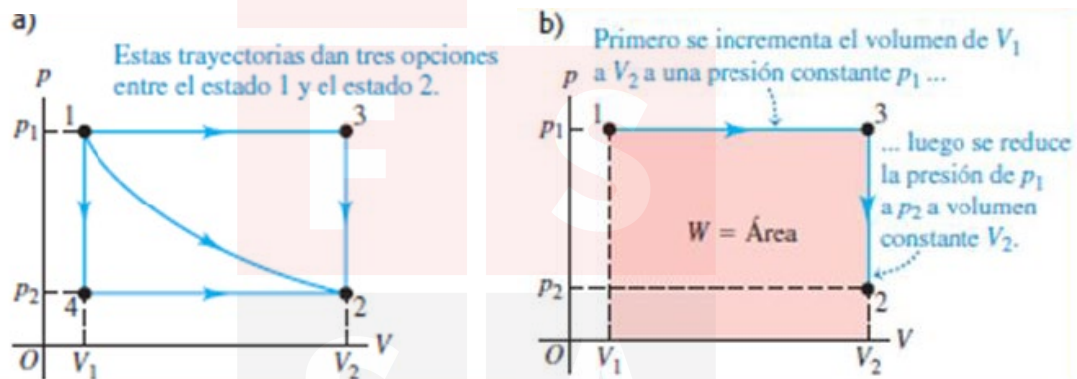


### 3. TRAYECTORIA ENTRE ESTADOS TERMODINÁMICOS

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.

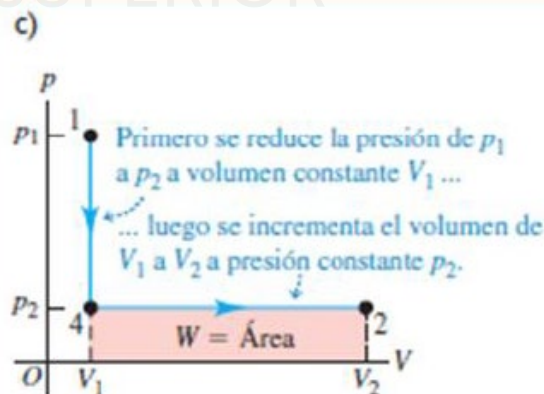
#### 3.1. Trabajo efectuado en un proceso termodinámico

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  $pV$  como muestra la Figura 58. 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  $V_2$ .



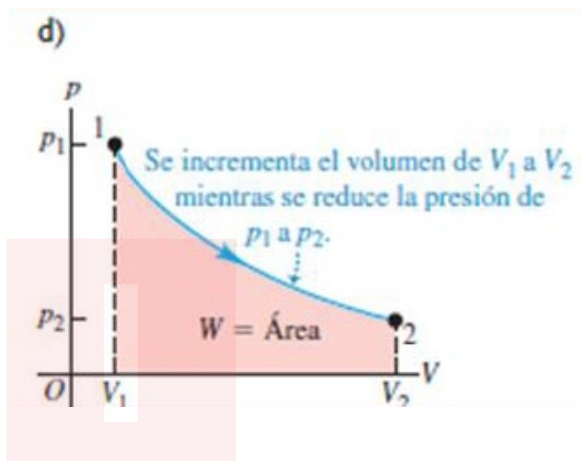
Para pasar del estado 1 al 2, podríamos mantener la presión en  $p_1$  mientras el sistema se expande al volumen  $V_2$  (punto 3 de la Imagen b) de la Figura 58) y luego reducir la presión a  $p_2$  (tal vez reduciendo la temperatura) mientras se mantiene el volumen en  $V_2$  (al punto 2 del diagrama). 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 58); 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 60) es otra posibilidad, y el trabajo para esta trayectoria es diferente del de cualquiera de las otras.

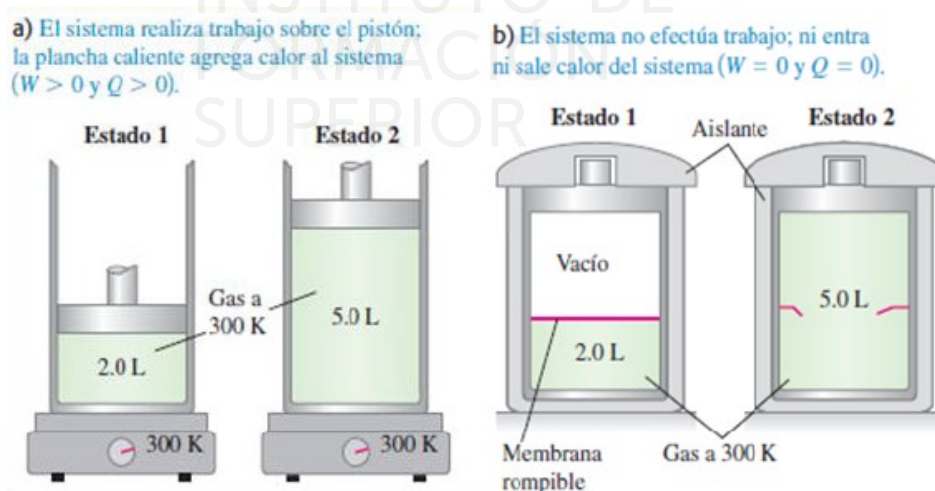


Concluimos que el trabajo realizado por el sistema depende no sólo del estado inicial y final, sino también de los estados intermedios, es decir, de la trayectoria.

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). 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  $W$ .

### 3.2. 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 61 muestra dos formas diferentes de hacerlo.



En la Imagen a) de la Figura 61, 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 Imagen b) de la Figura 61 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 Imagen a) de la Figura 61, 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 Imagen a) de la Figura 61. 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**.

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 Imagen a) de la Figura 60. Los estados intermedios (presiones y volúmenes) durante la transición del estado 1 al 2 son muy diferentes en ambos casos; las Imágenes a) y b) de la Figura 61 representan dos trayectorias distintas que conectan los mismos estados 1 y 2. En la trayectoria de la Imagen b) de la Figura 61, 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. 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.

#### 4. ENERGÍA INTERNA Y LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

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.** 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  $\Delta U = U_2 - U_1$ . 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,  $\Delta U$  es negativo, y viceversa:  $\Delta U = -W$ . Si hay tanto transferencia de calor como trabajo, el cambio total de energía interna es:

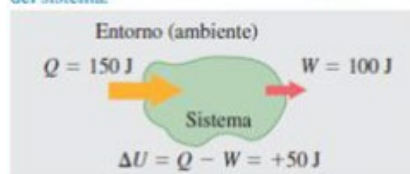
$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q - W \text{ (Ec. 99)}$$

Podemos reacomodar esto así:

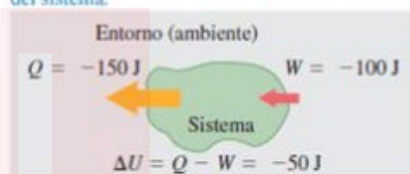
$$Q = \Delta U + W \text{ (Ec. 100)}$$

Puesto que  $W$  y  $Q$  pueden ser positivos, negativos o cero,  $\Delta U$  puede ser positiva, negativa o cero para diferentes procesos como se ve en la Figura 62.

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.

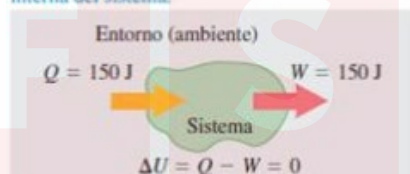


Figura 62

Definimos el cambio de energía interna  $\Delta U$  durante cualquier cambio de un sistema como la cantidad dada por la ecuación  $\Delta U = Q - W$ . Si definimos  $\Delta U$  con esta ecuación entonces, cuando el sistema pase del estado 1 al 2 por dos trayectorias distintas, ¿cómo sabemos que  $\Delta U$  es el mismo para las dos trayectorias? Ya vimos que, en general,  $Q$  y  $W$  no son iguales para diferentes trayectorias. La única forma de contestar esta pregunta es experimentando. Medimos  $Q$  y  $W$  para varios materiales, cambios de estado y trayectorias, para saber si  $\Delta U$  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  $\Delta U = Q - W$  representa la conservación de la energía en procesos termodinámicos.

#### 4.2. 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 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,  $U_2 = U_1$  y  $Q = W$ . 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.

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.

**Ejemplo de un proceso cíclico:** La Figura 63 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  $W = -500$  J. a) ¿Por qué es negativo el trabajo? b) Calcule el cambio de energía interna y el calor agregado en el proceso.

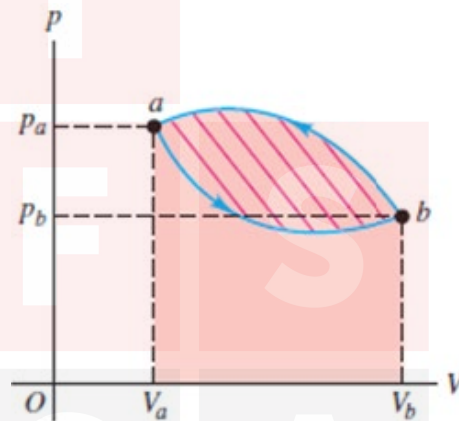


Figura 63

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

Observemos que 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 el caso de este ejemplo).

**Ejemplo de procesos termodinámicos:** La gráfica  $pV$  de la Figura 64 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

- el cambio de energía interna en el proceso  $ab$ ;
- el cambio de energía interna en el proceso  $abd$ ; y
- el calor total agregado en el proceso  $acd$ .

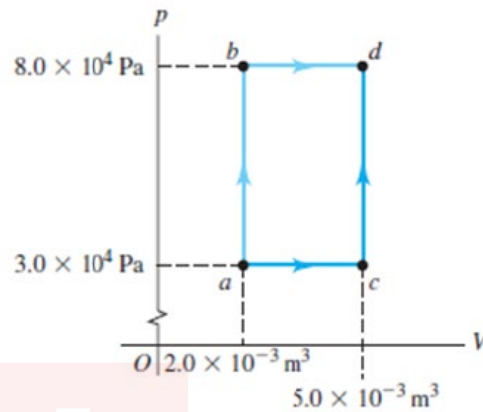


Figura 64

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

$$W_{bd} = p(V_2 - V_1) = 8.10^4 Pa. (5.10^{-3}m^3 - 2.10^{-3}m^3) = 240 J$$

El trabajo total para el proceso abd es:

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

Y el calor total es:

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

Finalmente obtenemos:

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

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

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

El trabajo total para la trayectoria acd es:

$$W_{acd} = W_{ac} + W_{cd} = p. (V_2 - V_1) + 0 = 3.10^4 Pa. (5.10^{-3}m^3 - 2.10^{-3}m^3) = 90 J$$

Finalmente obtenemos:

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

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

Figura 65

Vemos que, a pesar de que  $\Delta U$  es el mismo (510 J) para  $abd$  y para  $acd$ ,  $W$  (240 J contra 90J) 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  $\Delta U$  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.

## 5. TIPOS DE PROCESOS TERMODINÁMICOS

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.

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,  $U_2 - U_1 = \Delta U = -W$ .

Cuando un sistema se expande adiabáticamente,  $W$  es positivo (el sistema efectúa trabajo sobre su entorno), así que  $\Delta U$  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.

### 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  $U_2 - U_1 = \Delta U = Q$ .

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 de procesos termodinámicos que vimos anteriormente 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).

### Proceso isobárico

Un proceso isobárico se efectúa a presión constante. En general, ninguna de las tres cantidades:  $\Delta U$ ,  $Q$  y  $W$  es cero en un proceso isobárico, pero aun así es fácil calcular  $W$  por la ecuación:  $W = p \cdot (V_2 - V_1)$ .

### 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  $\Delta U$ ,  $Q$  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. 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. En casi todos los 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 66 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 es una isoterma.

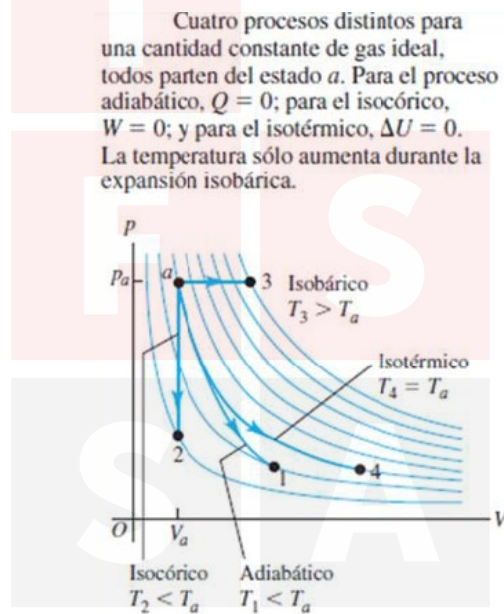


Figura 66

## 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.

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

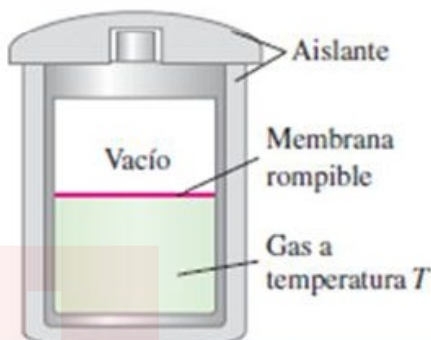


Figura 67

Un recipiente térmicamente aislado con paredes rígidas se divide en dos compartimentos usando una membrana. 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.

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.

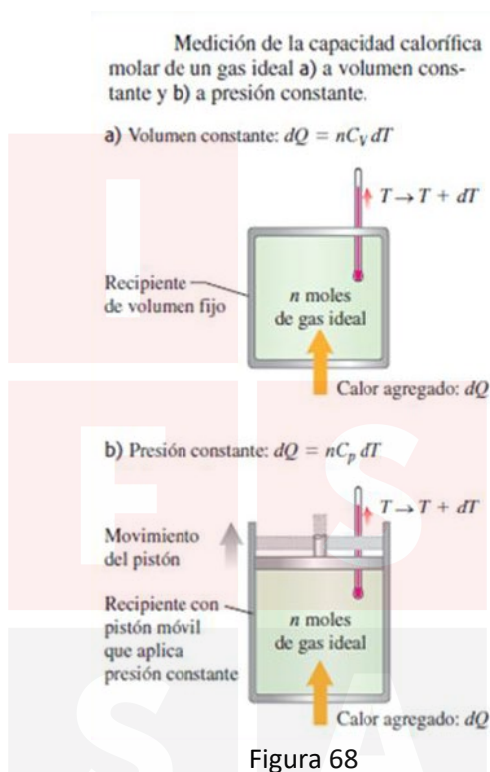
Ello indica que la energía interna no puede depender sólo de la temperatura; debe depender también de la presión. Desde la perspectiva microscópica, en la que  $U$  es la suma de las energías cinéticas y potenciales de todas las partículas que constituyen el sistema, esto no es sorprendente. Los gases 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.

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, CP. Si p y V no son constantes, tenemos un número infinito de capacidades caloríficas posibles.

Consideremos la CV y CP del gas ideal. Para medir CV, elevamos la temperatura del gas ideal en un recipiente rígido de volumen constante (imagen a) de la Figura 68). Para medir CP, dejamos que el gas se expanda apenas lo suficiente como para mantener la presión constante al aumentar la temperatura (Imagen b) de la Figura 68).



¿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  $\Delta U$  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:

$$Q = \Delta U + W \quad (\text{Ec. 101})$$

Para un aumento de temperatura dado, el cambio de energía interna  $\Delta U$  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  $Q = \Delta U + W$  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, CP del gas ideal es mayor que CV. La gráfica pV de la Figura 69 muestra esta relación.

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  $\Delta U$  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,  $C_p > C_v$ .

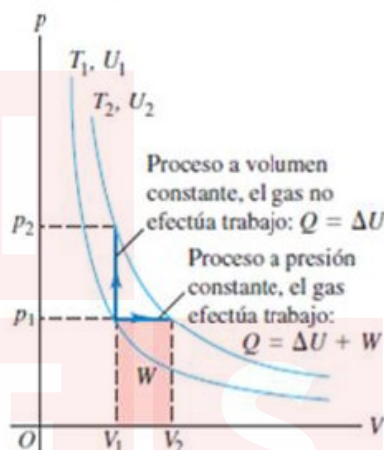


Figura 69

### 7.1. Relación entre $C_p$ y $C_v$ para un gas ideal

$$C_p = C_v + R \text{ (Ec. 102)}$$

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  $J/(\text{mol} \cdot K)$ ).

Se usa el modelo del gas ideal para deducir la ecuación  $C_p = C_v + R$ , pero resulta que muchos gases reales a presiones moderadas se ajustan a él con muy poco error. En la tabla que sigue 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 el valor de  $R$ .

Capacidades caloríficas molares de gases a baja presión

Tipo de gas	Gas	$C_v$ (J/mol · K)	$C_p$ (J/mol · K)	$C_p - C_v$ (J/mol · 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 <sub>2</sub>	20.42	28.74	8.32	1.41
	N <sub>2</sub>	20.76	29.07	8.31	1.40
	O <sub>2</sub>	20.85	29.17	8.31	1.40
	CO	20.85	29.16	8.31	1.40
Poliatómico	CO <sub>2</sub>	28.46	36.94	8.48	1.30
	SO <sub>2</sub>	31.39	40.37	8.98	1.29
	H <sub>2</sub> S	25.95	34.60	8.65	1.33

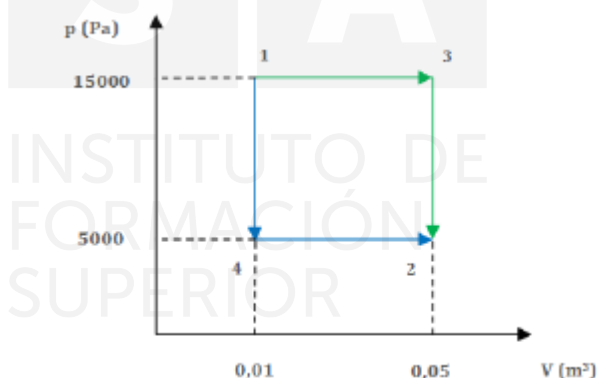
Figura 70



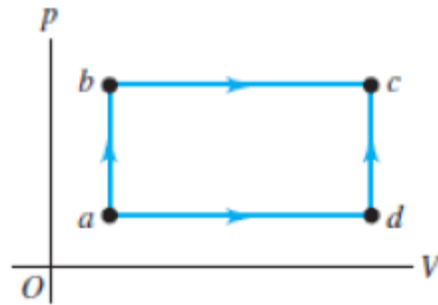
## AUTOEVALUACION

18

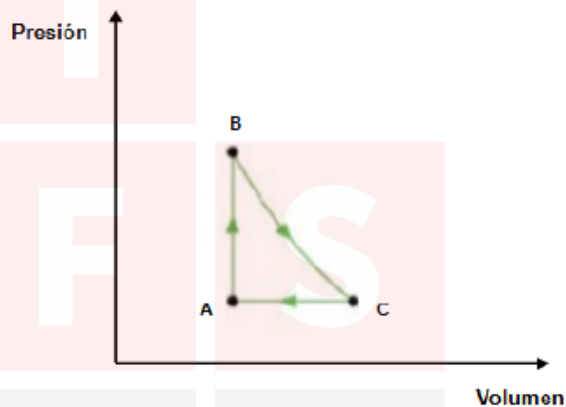
1. ¿Cuál es el incremento en la energía interna de un sistema si se le suministran 700 calorías de calor y se le aplica un trabajo de 900 Joule?
2. Un gas contenido en un cilindro provisto de un pistón, se comprime en un proceso en el que se mantiene la presión constante, cuyo valor es 80000 Pa y se produce una disminución de  $0,02 \text{ m}^3$  en el volumen. Si la energía interna del gas aumenta en 400 J, determinar:
  - a. El trabajo que se realiza sobre el gas.
  - b. El calor cedido o absorbido por el gas.
3. Un gas se comprime a una presión constante de 0,8 atm de  $0,009 \text{ m}^3$ . En el proceso, 400 J de energía salen del gas por calor. Dato:  $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ .
  - a. ¿Cuál es el trabajo realizado sobre el gas?
  - b. ¿Cuál es el cambio en la energía interna?
4. En un proceso se hacen 220 J de trabajo sobre un sistema durante el cual se extraen 70 cal de calor. Calcule en Joule: W, Q y  $\Delta U$ .
5. En la siguiente figura se muestra un diagrama pV para dos procesos diferentes a los que se somete un gas contenido dentro de un cilindro para llevarlo del estado 1 al estado 2. Si en ambos casos la energía interna aumenta en 200 J, determinar el calor absorbido por el sistema en cada proceso.



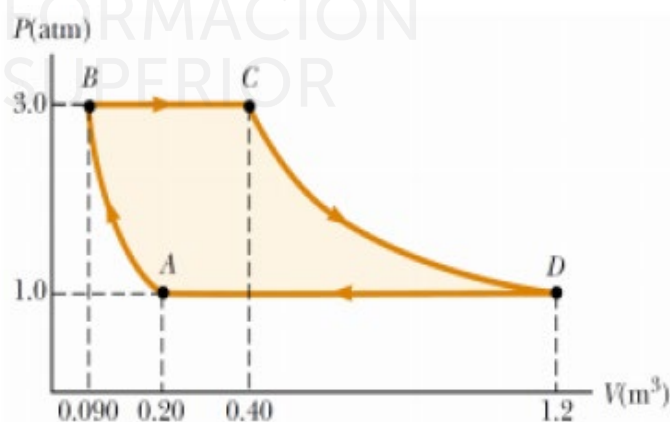
6. Un sistema termodinámico se lleva del estado a al estado c de la siguiente figura siguiendo la trayectoria abc, o bien, la trayectoria adc. Por la trayectoria abc, el trabajo W efectuado por el sistema es de 450 J. Por la trayectoria adc, W es de 120 J. Las energías internas de los cuatro estados mostrados en la figura son:  $U_a = 150 \text{ J}$ ,  $U_b = 240 \text{ J}$ ,  $U_c = 680 \text{ J}$  y  $U_d = 330 \text{ J}$ . Calcule el flujo de calor Q para cada uno de los procesos: ab, bc, ad y dc. En cada proceso ¿el sistema absorbe o desprende calor?



7. Un gas pasa por el proceso ABC como se muestra en la figura. Determinar el calor transferido durante el proceso CA si el calor añadido durante AB es 20 Joule, no se transfiere calor durante BC y el trabajo neto durante el ciclo es 15 Joule.



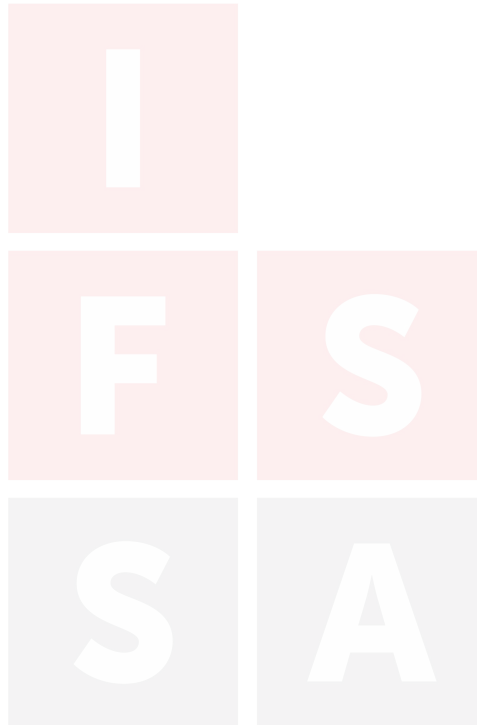
8. Un gas es comprimido a una presión constante de 810600 Pa. De 0,009 m<sup>3</sup> a 0,002 m<sup>3</sup>. En el proceso, 400 Joule de energía térmica salen del gas.
- ¿Cuál es el trabajo efectuado por el gas?
  - ¿Cuál es el cambio en su energía interna?
9. Una muestra de gas ideal lleva a cabo el proceso mostrado en la figura siguiente. De A hasta B el proceso es adiabático; de B a C este isobárico y fluyen 100000 Joule de calor hacia el sistema. De C a D, el proceso es isotérmico y de D hasta A es isobárico con 150000 Joule de energía transferida fuera del sistema en forma de calor. Determine la diferencia de energía interna del sistema entre B y A ( $U_A - U_B$ ).





## BIBLIOGRAFIA

- Física Universitaria, volumen 1, Sears-Zemansky, Editorial Addison Wesley Iberoamericana.
- Física, tomo I, Tipler, editorial Reverté.
- Física 1 y 2, Resnick-Holliday, Editorial CECSA.



INSTITUTO DE  
FORMACIÓN  
SUPERIOR

## RESPUESTA DE LA AUTOEVALUACION

1.  $\Delta U = 3830,2 \text{ J}$
2. a)  $W = -1600 \text{ J}$ ; b)  $Q = -1200 \text{ J}$
3. a)  $W = -729,54 \text{ J}$ ; b)  $\Delta U = 329,54 \text{ J}$
4.  $\Delta U = 52,56 \text{ J}$
5.  $Q_{132} = 700 \text{ J}$ ;  $Q_{142} = 400 \text{ J}$
6.  $Q_{ab} = 540 \text{ J}$ ;  $Q_{bc} = 440 \text{ J}$ ;  $Q_{ad} = 300 \text{ J}$ ;  $Q_{dc} = 350 \text{ J}$
7.  $Q_{ca} = -5 \text{ J}$
8. a)  $W_{12} = 5674,2 \text{ J}$ ;  $\Delta U_{12} = -6074,2 \text{ J}$
9.  $U_a - U_b = -48675 \text{ J}$