

# Calor y trabajo

Durante un proceso termodinámico, **la energía puede ser transferida desde el reservorio hacia el sistema o desde el sistema hacia el reservorio.**

**proceso termodinámico?**  $\iff P_i, V_i, T_i \rightarrow P_f, V_f, T_f$

Llamaremos **energía interna** a la energía asociada a los componentes microscópicos del mismo.

Incluye las energías cinética traslacional aleatoria, rotacional y vibracional de las moléculas, las energías potencial dentro de las moléculas y entre las moléculas.

La **energía total** del sistema viene dada por

$$E = U + K + U_g = U + \frac{1}{2} m_{\text{sistema}} v_{\text{sistema}}^2 + m_{\text{sistema}} g h$$

**Sistema estacionario**  $\implies \Delta E = \Delta U = E_{\text{entra}} - E_{\text{sale}}$

# Calor

El **calor** es la energía transferida hacia o desde un sistema debido a una diferencia de temperatura, entre ese sistema y su entorno o entre ese sistema y otro sistema a distinta temperatura.

$$Q = C \Delta T = m c \Delta T$$

**C: capacidad calorífica**

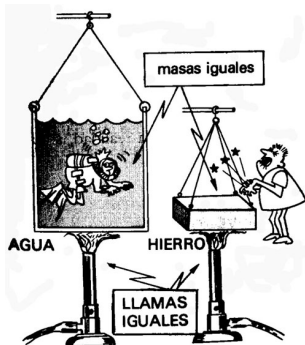
energía necesaria para elevar 1° la temperatura de un sistema.

Es una propiedad extensiva.

**c: calor específico**

capacidad calorífica por unidad de masa.

Es una propiedad intensiva.

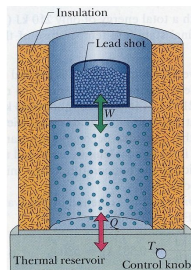


# Trabajo

Supongamos que removemos un poco del contrapeso del pistón y éste se mueve un poco hacia arriba,  $d\vec{s}$ , con una fuerza  $\vec{F}$ .

El trabajo hecho por el sistema durante el desplazamiento es

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{s} = (P A) (ds) = P dV$$



Cuando el volumen de gas cambia de  $V_i$  hasta  $V_f$ , el **trabajo** hecho por el gas será

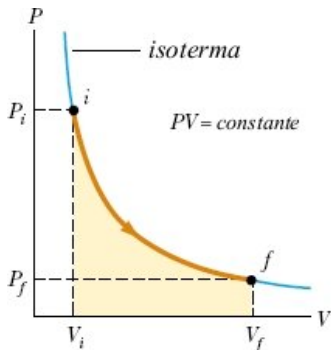
$$W = \int dW = \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

Durante el cambio de volumen, la presión y la temperatura también pueden cambiar. Para evaluar la integral necesitamos conocer como varía la presión con el volumen durante el proceso termodinámico que esté siguiendo el sistema.

# Expansión isotérmica de un gas ideal

A un gas ideal se le permite expandirse cuasiestáticamente a temperatura constante.

La curva que describe este proceso en el diagrama P-V es una hipérbola cuya ecuación es  $P V = \text{constante}$ .



El trabajo hecho por el gas durante la expansión está dado por

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{n R T}{V} dV$$

$$W = n R T \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = n R T \ln V \Big|_{V_i}^{V_f}$$

$$W = n R T \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$

# Primera Ley de Termodinámica

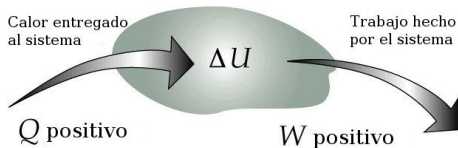
Cuando un sistema pasa de un estado inicial a otro estado final, tanto  $Q$  como  $W$  dependen de la naturaleza del proceso.

El  $W$  requiere de un desplazamiento macroscópico del punto de aplicación de la fuerza. El  $Q$  ocurre a nivel molecular debido a una diferencia de temperatura.

Experimentalmente, se encuentra que **la cantidad  $Q - W$  es la misma para todos los procesos y sólo depende de los estados inicial y final.**

$$\Delta U = Q - W$$

$$dU = dQ - dW = m c dT - P dV$$

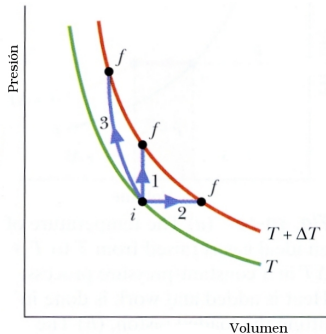


# Calor específico de un gas ideal

La energía necesaria para aumentar la temperatura de  $n$  moles de un gas ideal de  $T_i$  a  $T_f$  no depende de la trayectoria seguida entre los estados inicial y final.

Consideremos un gas ideal sometido a varios procesos de modo que el  $\Delta T$  sea el mismo en todos los procesos.

Como el  $\Delta T$  es el mismo para cada uno de los procesos, el cambio en la energía interna,  $\Delta U$ , es el mismo para todas las trayectorias.



$$Q = \Delta U + W$$

**W** depende de la trayectoria

**El calor asociado con un cambio de temperatura determinado no tiene un valor único**

# Calor específico de un gas ideal

Se definen dos valores especiales del calor específico de un gas ideal asociados con los dos procesos que ocurren con mayor frecuencia.

$$Q_{V \text{ constante}} = n c_V \Delta T$$

$$Q_{P \text{ constante}} = n c_P \Delta T$$

$c_V$  es el calor específico molar a volumen constante

$c_P$  es el calor específico molar a presión constante

Cuando se calienta un gas a  $P$  constante, no sólo aumenta la energía interna del gas sino que también el gas realiza trabajo debido al cambio de volumen.

$$Q_{P \text{ constante}} > Q_{V \text{ constante}} \implies c_P > c_V$$

# Calor específico de un gas ideal a $V$ constante

Consideremos un cilindro de volumen fijo  $V$  que contiene  $n$  moles de un gas ideal a presión  $P$  y temperatura  $T$ . Agregamos una pequeña cantidad de energía al gas como calor, elevando lentamente la temperatura del reservorio térmico.

**estado inicial**  $\longrightarrow$  **estado final**

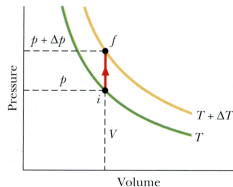
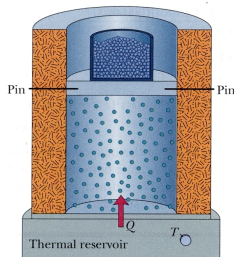
$$T \longrightarrow T + \Delta T$$

$$P \longrightarrow P + \Delta P$$

$$W = 0 \quad (V \text{ fijo}) \qquad Q = n c_v \Delta T$$

$$\Delta U = Q - W = n c_v \Delta T = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

$$c_v = \frac{3}{2} R$$





# Calor específico de un gas ideal a $P$ constante

Supongamos que el  $\Delta T$  del gas ideal es igual al del caso anterior pero se agrega calor a presión constante.

estado inicial  $\longrightarrow$  estado final

$$T \longrightarrow T + \Delta T$$

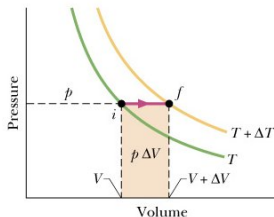
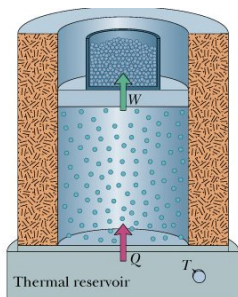
$$V \longrightarrow V + \Delta V$$

$$W = P \Delta V = n R \Delta T \qquad Q = n c_p \Delta T$$

$$\Delta U = Q - W = n c_p \Delta T - n R \Delta T$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T = n c_v \Delta T$$

$$c_p = c_v + R = \frac{5}{2} R$$



## Ejercicio

Una burbuja de 5 moles de Helio está sumergida a cierta profundidad en agua líquida cuando el agua (y el Helio) sufren un aumento de temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$  a presión constante. Como resultado, la burbuja se expande. El Helio es monoatómico e ideal.

- 1 ¿Cuánta energía es agregada al Helio como calor durante el calentamiento?
- 2 ¿Cuál es el cambio en la energía interna del gas durante el incremento de temperatura?
- 3 ¿Cuánto trabajo es hecho por el Helio cuando se expande contra la presión del agua circundante durante el cambio de temperatura?

## Ejercicio - preguntas 1 y 2

**¿Cuánta energía es agregada al Helio como calor durante el calentamiento?**

$$Q \leftrightarrow \Delta T \quad P = \text{constante} \quad \Rightarrow \quad Q = n c_p \Delta T$$

Para un gas ideal monoatómico,  $c_p = 5/2$ .

$$Q = \frac{5}{2} \times 5 \text{ moles} \times 8,314 \text{ J/mol K} \times 20 \text{ K}$$

$$\mathbf{Q = 2078,5 J}$$

**¿Cuál es el cambio en la energía interna del gas durante el incremento de temperatura?**

$$\Delta U_{\text{gas ideal}} = \frac{3}{2} n R \Delta T = \frac{3}{2} \times 5 \text{ moles} \times 8,314 \text{ J/mol K} \times 20 \text{ K}$$

$$\mathbf{\Delta U_{\text{gas ideal}} = 1247,10 J}$$

## Ejercicio - pregunta 3

**¿Cuánto trabajo es hecho por el Helio cuando se expande contra la presión del agua circundante durante el cambio de temperatura?**

gas se expande contra el entorno a presión constante

$$W = P \Delta V \qquad P V = n R T \quad \Rightarrow \quad W = n R \Delta T$$

$$W = 5 \text{ moles} \times 8,314 \text{ J/mol K} \times 20 \text{ K}$$

$$W = 831 \text{ J}$$

*Durante el aumento de  $T$ , sólo una parte de la energía entregada en forma de calor queda incorporada al Helio como energía interna; la diferencia de energía es utilizada por el Helio para expandirse, haciendo trabajo sobre el entorno.*

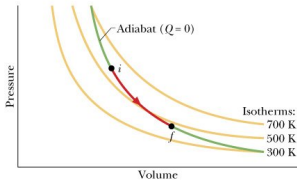
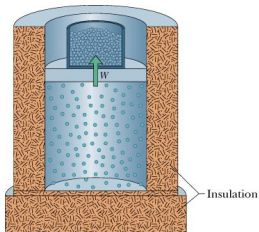
## Tarea para la casa (Entrega: Lunes 28 de Marzo)

Una cámara cilíndrica de volumen  $V$  está aislada térmicamente y posee en su interior una pared delgada, móvil y hermética, conductora de calor, que puede deslizarse sin roce. Al lado izquierdo hay 3 moles de Nitrógeno y al lado derecho hay 2 moles de Helio.

- 1 Encontrar el volumen ocupado por cada gas en equilibrio.
- 2 Si la temperatura inicial es  $T$  y la pared del lado derecho deja pasar una cantidad de calor  $Q$  al interior, ¿cuál es la temperatura de los gases luego de alcanzado el equilibrio?
- 3 Si ocurre el mismo proceso pero la pared interior es adiabática, ¿cuál es la temperatura final del Helio?

# Proceso adiabático para un gas ideal

**Un proceso adiabático es aquel para el cual  $Q = 0$** ; ésto puede lograrse haciendo que el proceso sea muy rápido o en un recipiente aislado.



Removemos algo del contrapeso del pistón y permitimos que el gas ideal lo empuje hacia arriba y aumente su volumen; como  $dV$  es pequeño podemos considerar  $P$  constante.

Según la Primera Ley,

$$dU = Q - P dV = -P dV = n c_V dT \quad \longrightarrow \quad n dT = - \frac{P}{c_V} dV$$

De la ecuación de estado de gases ideales,

$$P dV + V dP = n R dT \quad \longrightarrow \quad n dT = \frac{P dV + V dP}{C_P - C_V}$$

# Proceso adiabático para un gas ideal

Igualando las dos expresiones anterior y usando que  $R = c_P - c_V$ ,

$$\frac{dP}{P} + \frac{c_P}{c_V} \frac{dV}{V} = 0$$

Reemplazando  $c_P/c_V$  por  $\gamma$  (**índice adiabático**) e integrando la ecuación anterior,

$\ln P + \gamma \ln V = \text{cte.}$ ,

$$P V^\gamma = \text{cte.}$$

$$T V^{\gamma-1} = \text{cte.}$$

En el diagrama P-V, el proceso ocurre a lo largo de una línea llamada **adiabática**.

Cuando un gas ideal pasa de un estado inicial a un estado final,

$$P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$$

$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$$

Para los gases ideales monoatómicos,  $\gamma = c_P/c_V = 5/3$ .

Para los gases ideales diatómicos,  $\gamma = c_P/c_V = 7/5$ .

## Ejercicio

10 moles de un gas ideal diatómico se encuentran inicialmente a presión  $P_a = 5 \times 10^5$  Pa, ocupando un volumen  $V_a = 249 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ . El gas se expande adiabáticamente hasta ocupar un volumen  $V_b = 479 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ . Luego el gas experimenta una transformación isotérmica hasta alcanzar la presión  $P_c = 1 \times 10^5$  Pa. En seguida, el gas se comprime isobáricamente hasta un volumen  $V_d = 249 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ . Finalmente el gas experimenta una transformación a volumen constante, que lo devuelve al estado inicial.

- 1 Represente gráficamente, en un diagrama P-V, el proceso experimentado por el gas.
- 2 Encuentre los valores de las variables termodinámicas desconocidas en los puntos a, b, c y d del proceso.
- 3 Encuentre el flujo de calor, el trabajo realizado por el gas y la variación de energía interna en cada etapa del proceso, explicando el sentido físico de los signos asociados a los valores encontrados.



## Ejercicio - pregunta 1

Represente gráficamente, en un diagrama P-V, el proceso experimentado por el gas.

$a \rightarrow b$ : adiabático

$$P V^\gamma = \text{constante}$$

$b \rightarrow c$ : isotérmico

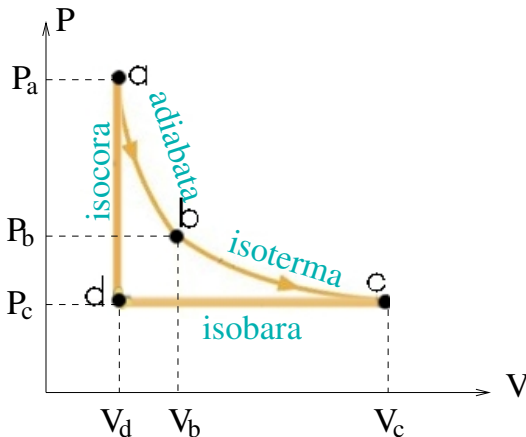
$$P V = \text{constante}$$

$c \rightarrow d$ : isobárico

$$P = \text{constante} = P_c$$

$d \rightarrow a$ : isocórico

$$V = \text{constante} = V_d$$



## Ejercicio - pregunta 2

**Encuentre los valores de las variables termodinámicas desconocidas en los puntos a, b, c y d del proceso.**

$T_a, P_b, T_b, V_c, T_c, T_d$  son desconocidas

$$P_a V_a = n R T_a \quad \longrightarrow \quad T_a = \frac{P_a V_a}{n R} = 1497.5 \text{ K}$$

$$P_a (V_a)^{7/5} = P_b (V_b)^{7/5} \quad \longrightarrow \quad P_b = P_a \left( \frac{V_a}{V_b} \right)^{7/5} = 2 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$T_b = \frac{P_b V_b}{n R} = 1152.3 \text{ K} = T_c \quad V_c = \frac{n R T_c}{P_c} = 958 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$T_d = \frac{P_d V_d}{n R} = \frac{P_c V_d}{n R} = 299.5 \text{ K}$$

## Ejercicio - pregunta 3

Encuentre el flujo de calor, el trabajo realizado por el gas y la variación de energía interna en cada etapa del proceso, explicando el sentido físico de los signos asociados a los valores encontrados.

$$Q_{a \rightarrow b} = 0 \quad W_{a \rightarrow b} = \int_{V_a}^{V_b} \frac{P_a (V_a)^\gamma}{V^\gamma} dV \quad \Delta U_{a \rightarrow b} = -W_{a \rightarrow b}$$

$$\Delta U_{b \rightarrow c} = 0 \quad Q_{b \rightarrow c} = W_{b \rightarrow c} = \int_{V_b}^{V_c} \frac{P_b V_b}{V} dV = P_b V_b \ln \left( \frac{V_c}{V_b} \right)$$

$$Q_{c \rightarrow d} = n c_P \Delta T \quad W_{c \rightarrow d} = P_c \Delta V \quad \Delta U = n c_V \Delta T$$

$$W_{d \rightarrow a} = 0 \quad Q_{d \rightarrow a} = n c_V \Delta T \quad \Delta U_{d \rightarrow a} = Q_{d \rightarrow a}$$

## Ejercicio - pregunta 3

Considerando que para un gas ideal diatómico  $\gamma = 7/5$ ,  $c_V = 5/2$ ,  $c_P = 7/2$  y  $R = 8.314 \text{ J/(mol K)}$  y reemplazando los valores numéricos de las variables termodinámicas, tenemos

etapa	$Q$	$W$	$\Delta U$
$a \rightarrow b$	0	71667.6	-71667.6
$b \rightarrow c$	66403	66403	0
$c \rightarrow d$	-248150	-70900	-177250
$d \rightarrow a$	249000	0	249000

La unidad de medida de energía utilizada en la tabla es Joule

# Mecanismos de transmisión de calor

## Conducción

Corriente de calor a través de un material sólido.

*La piel es calentada o enfriada al apoyarla contra un objeto caliente o frío.*

## Convección

Traslado de calor por medio de una corriente móvil de fluido (líquido o gas).

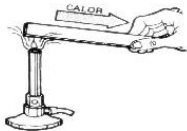
*La piel es enfriada o calentada al exponerla al aire caliente o frío.*

## Radiación

Traslado de calor por medio de ondas electromagnéticas a través del aire o el vacío desde un objeto caliente a otro más frío.

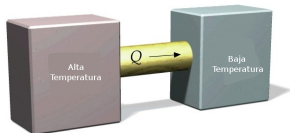
*La piel es calentada cuando está al sol o cerca de un fuego y enfriada cuando se está cerca de una pared fría o bajo un cielo nocturno.*

# Conducción - Ley de Fourier



Los átomos del extremo calentado adquieren mayor energía de agitación, parte de la cual se transfiere a los átomos vecinos y la temperatura de la región vecina aumenta.

El proceso continúa a lo largo de la barra y, después de cierto tiempo, la persona percibirá el aumento de temperatura.



$$\frac{Q}{\Delta t} = \Phi = -\kappa A \frac{\Delta T}{L} = -A \frac{\Delta T}{R}$$

$\Phi$ : flujo de calor o corriente térmica

$\kappa$ : conductividad térmica,  $[W/m K]$

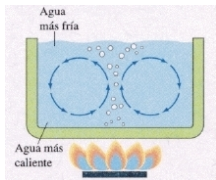
$R = L/\kappa$ : resistencia térmica

$L$  y  $A$ : largo y área de la sección eficaz de la barra

# Convección - Ley de enfriamiento de Newton

El calor se transmite gracias al movimiento masivo de moléculas de un lugar a otro provocado por cambios de densidad del fluido, originados por cambios de temperatura.

$$\Delta T > 0 \implies \Delta V > 0 \implies \Delta \rho < 0$$



Al calentarse el agua del fondo disminuye su densidad y sube, siendo reemplazada por agua más fría que hay encima (más densa) y así sucesivamente.

$$\Phi = \frac{Q}{\Delta t} = h A_s (T_s - T_f)$$

**h**: coef. de transf. de calor por convección

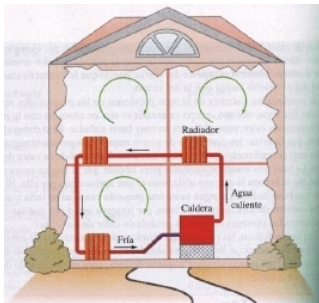
**A<sub>s</sub>** y **T<sub>s</sub>**: área y temperatura del objeto caliente

**T<sub>f</sub>**: temperatura del fluido lejos del objeto



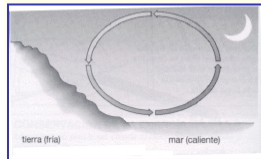
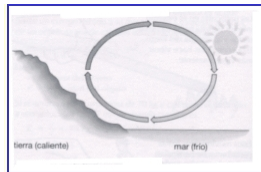
$$h = h(\text{propiedades del fluido})$$

# Convección - Ejemplos



El agua circula por convección.

El aire de las habitaciones también se calienta por convección.



En el día, brisa hacia el interior.

En la noche, brisa hacia el mar.



inversión térmica  $\Rightarrow$  no hay convección

contaminación

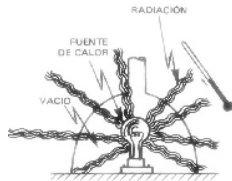


# Radiación - Ley de Stefan-Boltzmann

La energía transferida vía ondas electromagnéticas se llama **radiación térmica**.

**Todos los objetos irradian (emiten energía) desde su superficie.**

**Todos los objetos absorben energía irradiada por los alrededores.**



La **potencia irradiada** depende de la temperatura y del área del cuerpo (**Ley de Stefan**),

$$I_e = e \sigma A T^4$$

**e**: emisividad

**$\sigma$** : constante de Stefan-Boltzmann

$$e = e(\lambda)$$

$$0 < e < 1$$

$$e = 1 \text{ cuerpo negro}$$

$$\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$$

# Radiación - Ley de Stefan-Boltzmann

La **potencia absorbida** por un cuerpo que se encuentra en un ambiente a temperatura  $T_o$  es

$$I_a = a \sigma A T_o^4$$

**a**: absorptividad

**$\sigma$** : constante de Stefan-Boltzmann

$$a = a(\lambda)$$

$$0 < a < 1$$

$$a = 1 \text{ cuerpo negro}$$

**Todo objeto a  $T > 0$  K irradia energía hacia el ambiente al mismo tiempo que absorbe energía desde el ambiente.**

La **potencia neta** emitida por un cuerpo a temperatura  $T$  en un ambiente con temperatura  $T_o$  será la diferencia entre ambas.

$$I_{\text{neta}} = I_e - I_a = \sigma A (e T^4 - a T_o^4)$$

# Radiación - Ley de Stefan-Boltzmann

En equilibrio térmico,

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_0 \quad \longrightarrow \quad \mathbf{I}_{\text{neta}} = \mathbf{0} \quad \longrightarrow \quad \mathbf{a} = \mathbf{e}$$

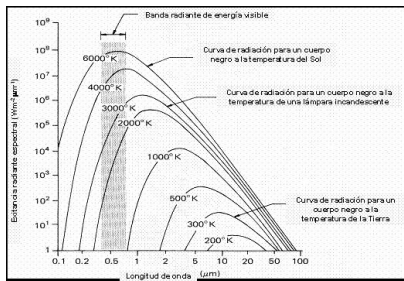
Cuando  $\Delta T \rightarrow 0$  ( $T \approx T_0$ ),

$$T^4 - T_0^4 = (T^2 + T_0^2)(T^2 - T_0^2) = (T^2 + T_0^2)(T - T_0)(T + T_0) \approx 4 T^3 \Delta T$$

$$\mathbf{I}_{\text{neta}} \approx 4 \mathbf{e} \sigma \mathbf{A} \mathbf{T}^3 \Delta \mathbf{T}$$

# Espectro de radiación térmica

- El espectro de la radiación térmica es continuo.
- La distribución de energía depende de la temperatura del cuerpo emisor.
- A medida que la temperatura aumenta, la longitud de onda de la intensidad máxima,  $\lambda_m$ , se corre a valores más pequeños



## Ley de desplazamiento de Wien

$$\lambda_m T = 2898 \mu\text{m K}$$

Los detalles de la distribución los explicó Planck en 1900.

# Espectro de radiación térmica

Planck interpretó la radiación considerando el comportamiento de un sistema de osciladores idénticos e introduciendo la idea de la cuantización de la energía.

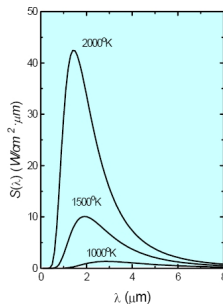
Supuso que la energía era proporcional a la frecuencia,

$$E = h\nu \quad h: \text{constante de Planck}$$

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$S(\lambda) = \frac{2\pi c^2 h}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}$$

$$I(T) = \int_0^\infty S(\lambda) d\lambda = \sigma T^4$$



# Calorimetría

El calor específico de un objeto puede medirse calentando el objeto a cierta temperatura, colocarlo en un baño de agua de masa conocida y midiendo la temperatura final de equilibrio,  $T_f$

**Como el sistema (objeto + agua) está aislado del entorno, el calor eliminado con el objeto será igual al calor absorbido por el agua.**

**El calor liberado por el objeto es**

$$Q_o = m_o c_o (T_f - T_{oi})$$

$m_o$ ,  $c_o$  y  $T_{oi}$  son la masa, el calor específico y la temperatura inicial del objeto

**El calor absorbido por el agua y su contenedor es**

$$Q_w = m_w c_w (T_f - T_{wi})$$

$m_w$ ,  $c_w$  y  $T_{wi}$  son la masa, el calor específico y la temperatura inicial del agua y su contenedor

# Calorimetría

Por conservación de energía,

$$Q_o + Q_w = 0 \quad \Rightarrow \quad Q_w = -Q_o$$

$$m_w c_w (T_f - T_{wi}) = -m_o c_o (T_f - T_{oi})$$

$$c_o = \frac{m_w c_w (T_f - T_{wi})}{m_o (T_{oi} - T_f)}$$

$$\text{Si } T_{oi} > T_{wi} \quad \Rightarrow \quad Q_o < 0 \text{ y } Q_w > 0 \quad \Rightarrow \quad T_{wi} < T_f < T_{oi}$$

el objeto se enfría y el agua se calienta

## Ejercicio

Un calorímetro de aluminio de 100 gr de masa contiene 250 gr de agua. El calorímetro y el agua están en equilibrio térmico a  $10^{\circ}\text{C}$ . Dos bloques metálicos se colocan dentro del agua; uno de los bloques es de cobre, tiene 50 gr de masa y temperatura inicial de  $80^{\circ}\text{C}$ ; el otro bloque, inicialmente a  $100^{\circ}\text{C}$ , tiene 70 gr de masa. El sistema completo se estabiliza a una temperatura final de  $20^{\circ}\text{C}$ .

¿Cuál es el calor específico del material del segundo bloque?

¿Cuál es el material del que está hecho el segundo bloque?

$c_{\text{agua}} = 4186 \text{ J}/(\text{kg } ^{\circ}\text{C})$ ,  $c_{\text{Al}} = 900 \text{ J}/(\text{kg } ^{\circ}\text{C})$ ,  $c_{\text{Cu}} = 387 \text{ J}/(\text{kg } ^{\circ}\text{C})$ .