

Tema 2

CALOR Y PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

RESUMEN DE LO VISTO EN EL TEMA ANTERIOR

Propiedades termométricas



Principio cero de la termodinámica.

Equilibrio Termodinámico.



Existencia de la temperatura.



Temperatura está relacionada con la energía
cinética de las moléculas

ESQUEMA DE DESARROLLO

- 1.- Introducción.
- 2.- Calor. Capacidad térmica y calor específico.
- 3.- Cambio de fase y calor latente.
- 4.- El experimento Joule: Primer principio de la termodinámica.
- 5.- Energía interna de un gas ideal.
- 6.- El trabajo y el diagrama PV para un gas.
- 7.- Capacidades caloríficas de gases.
- 8.- Capacidades caloríficas de sólidos.
- 9.- Expansión adiabática cuasiestática de un gas.

Definición de calor

El calor es la transferencia de energía entre diferentes cuerpos o diferentes zonas de un mismo cuerpo que se encuentran a distintas temperaturas. Este flujo **siempre tiene lugar desde** el cuerpo de **mayor temperatura hacia** el cuerpo de **menor temperatura**, ocurriendo la transferencia de calor hasta que ambos cuerpos se encuentren en equilibrio térmico.

Definición de calor

El calor es la transferencia de energía entre diferentes cuerpos o diferentes zonas de un mismo cuerpo que se encuentran a distintas temperaturas. Este flujo **siempre tiene lugar desde** el cuerpo de **mayor temperatura hacia** el cuerpo de **menor temperatura**, ocurriendo la transferencia de calor hasta que ambos cuerpos se encuentren en equilibrio térmico.

Formas de transferencia de calor

Radiación, conducción, convección.

Definición de calor

El calor es la transferencia de energía entre diferentes cuerpos o diferentes zonas de un mismo cuerpo que se encuentran a distintas temperaturas. Este flujo **siempre tiene lugar desde** el cuerpo de **mayor temperatura hacia** el cuerpo de **menor temperatura**, ocurriendo la transferencia de calor hasta que ambos cuerpos se encuentren en equilibrio térmico.

Formas de transferencia de calor

Radiación, conducción, convección.

Unidades del calor

Puesto que el calor es un tipo de energía su unidad en el Sistema Internacional es el Julio. Sin embargo desde un punto de vista histórico la primera unidad que se utilizó fue la caloría definida como el calor necesario para elevar la temperatura de un gramo de agua en un grado Celsius.

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

La unidad de uso ordinario en los países de habla inglesa es la Btu ("British thermal unit", unidad británica de calor), que se define como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de una libra de agua en un grado Fahrenheit

$$1 \text{ Btu} = 252 \text{ cal} = 1,054 \text{ kJ}$$

Capacidad térmica o calorífica

La temperatura de un cuerpo generalmente aumenta cuando se le añade calor (salvo en el caso de cambios de fase que estudiaremos más adelante). La cantidad de calor Q necesaria para elevar la temperatura de un sistema es, por tanto, una función de la temperatura.

$$Q = f(T)$$

Desarrollando en serie de Taylor la función f nos queda

$$Q = f(T) \Rightarrow Q = \cancel{f(T_0)} + \left. \frac{df}{dt} \right|_{t=t_0} (T - T_0) + \left. \frac{d^2 f}{dt^2} \right|_{t=t_0} \frac{(T - T_0)^2}{2} + \dots$$

Asumiendo que los términos de segundo orden y superiores son despreciables podemos escribir:

$$Q = \left. \frac{df}{dt} \right|_{t=t_0} (T - T_0) = C \Delta T$$

A la constante C se le llama capacidad térmica o calorífica de la sustancia y es igual a la energía térmica, o calor, necesaria para aumentar un grado la temperatura de la sustancia (depende del tipo de material y de la cantidad de sustancia). Además la dependencia con la masa de material tiene que ser de forma directamente proporcional ya que un hecho experimental determina que si tenemos dos masas de un mismo material a una misma temperatura inicial, el calor necesario para subir la temperatura de ambas está en la misma proporción que las masas de las muestras. Por lo tanto,

$$Q = C \Delta T = mc \Delta T$$

Capacidad térmica o calorífica

$$Q = C\Delta T = mc\Delta T$$

A $c = C/m$ se le denomina capacidad térmica por unidad de masa y depende del tipo de material que estemos considerando.

Capacidad térmica o calorífica

$$Q = C\Delta T = mc\Delta T$$

A $c = C/m$ se le denomina capacidad térmica por unidad de masa y depende del tipo de material que estemos considerando.

A veces se escribe la anterior expresión utilizando como variable la cantidad de materia (moles) de material que tenemos en lugar de la masa. En este caso la expresión anterior puede escribirse como:

$$Q = C\Delta T = mc\Delta T = nMc\Delta T = nc'\Delta T$$

donde M es la masa molar y hemos tenido en cuenta que: $m = nM$. A c' se le denomina calor específico molar.

Capacidad térmica o calorífica

$$Q = C\Delta T = mc\Delta T$$

A $c = C/m$ se le denomina capacidad térmica por unidad de masa y depende del tipo de material que estemos considerando.

A veces se escribe la anterior expresión utilizando como variable la cantidad de materia (moles) de material que tenemos en lugar de la masa. En este caso la expresión anterior puede escribirse como:

$$Q = C\Delta T = mc\Delta T = nMc\Delta T = nc'\Delta T$$

donde M es la masa molar y hemos tenido en cuenta que: $m = nM$. A c' se le denomina calor específico molar.

Por definición, la capacidad térmica del agua es de una caloría por gramo y grado kelvin (o grado celsius).

$$c_{\text{agua}} = 1 \text{ cal}/(\text{g}\cdot^{\circ}\text{C}) = 1 \text{ kcal}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C}) = 1 \text{ kcal}/(\text{kg}\cdot\text{K}) = 4,184 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K}) = 1 \text{ Btu}/(\text{lb}\cdot^{\circ}\text{F})$$

Capacidad térmica o calorífica

Tabla 18.1

Calores específicos y calores molares de algunos sólidos y líquidos

Sustancia	c , kJ/kg · K	c , kcal/kg · K o Btu/lb · °F	c' , J/mol · K
Agua	4,18	1,00	75,2
Alcohol etílico	2,4	0,58	111
Aluminio	0,900	0,215	24,3
Bismuto	0,123	0,0294	25,7
Cobre	0,386	0,0923	24,5
Hielo (−10 °C)	2,05	0,49	36,9
Mercurio	0,140	0,033	28,3
Oro	0,126	0,0301	25,6
Plata	0,233	0,0558	24,9
Plomo	0,128	0,0305	26,4
Tungsteno	0,134	0,0321	24,8
Vapor (a 1 atm)	2,02	0,48	36,4
Vidrio	0,840	0,20	—
Zinc	0,387	0,0925	25,2

Los líquidos aparecen en rojo y el gas en azul.

RESUMEN DE CLASES ANTERIORES

TEMA 1

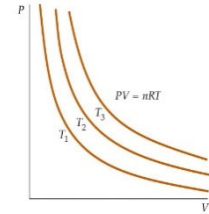
Principio cero de la termodinámica: *Si dos objetos están en equilibrio térmico con un tercero, entonces están en equilibrio térmico entre sí.*



La propiedad común en los sistemas para estar en equilibrio termodinámico se llama temperatura empírica. Por tanto, se dice que dos objetos tienen la misma temperatura cuando están en equilibrio térmico entre sí.

Ley (ecuación de estado) de los gases ideales $PV = kNT = kN_A nT = RnT$

Representaciones
o diagramas PV



Teoría cinética de los gases: Demostramos que para un gas ideal, el concepto macroscópico de temperatura está directamente relacionado con la energía cinética promedio que tienen a nivel microscópico las moléculas que forman el gas. Comprobamos que: $E_c = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3kT}{2} \Rightarrow E_T = \frac{3NkT}{2} = \frac{3nN_A T}{2}$

$$E_{\text{mecánica}} = g \frac{kT}{2} \Rightarrow E_T = g \frac{NkT}{2} = g \frac{nN_A T}{2}$$

donde g es el número de
grados de libertad del sistema

RESUMEN DE CLASES ANTERIORES

TEMA 1

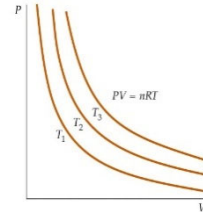
Principio cero de la termodinámica: *Si dos objetos están en equilibrio térmico con un tercero, entonces están en equilibrio térmico entre sí.*



La propiedad común en los sistemas para estar en equilibrio termodinámico se llama temperatura empírica. Por tanto, se dice que dos objetos tienen la misma temperatura cuando están en equilibrio térmico entre sí.

Ley (ecuación de estado) de los gases ideales $PV = kNT = kN_A nT = RnT$

Representaciones
o diagramas PV



Teoría cinética de los gases: Demostramos que para un gas ideal, el concepto macroscópico de temperatura está directamente relacionado con la energía cinética promedio que tienen a nivel microscópico las moléculas que forman el gas. Comprobamos que: $E_c = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3kT}{2} \Rightarrow E_T = \frac{3NkT}{2} = \frac{3nN_A T}{2}$

$$E_{\text{mecánica}} = g \frac{kT}{2} \Rightarrow E_T = g \frac{NkT}{2} = g \frac{nN_A T}{2}$$

donde g es el número de
grados de libertad del sistema

TEMA 2

Calor: El calor es la transferencia de energía entre sistemas con diferentes temperaturas.

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

Formas de transferencia de calor: Radiación, conducción, convección. **Unidades del calor:**

$$1 \text{ Btu} = 252 \text{ cal} = 1,054 \text{ kJ}$$

RESUMEN DE CLASES ANTERIORES

TEMA 1

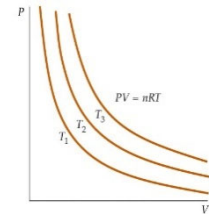
Principio cero de la termodinámica: *Si dos objetos están en equilibrio térmico con un tercero, entonces están en equilibrio térmico entre sí.*



La propiedad común en los sistemas para estar en equilibrio termodinámico se llama temperatura empírica. Por tanto, se dice que dos objetos tienen la misma temperatura cuando están en equilibrio térmico entre sí.

Ley (ecuación de estado) de los gases ideales $PV = kNT = kN_A nT = RnT$

Representaciones
o diagramas PV



Teoría cinética de los gases: Demostramos que para un gas ideal, el concepto macroscópico de temperatura está directamente relacionado con la energía cinética promedio que tienen a nivel microscópico las moléculas que forman el gas. Comprobamos que: $E_c = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3kT}{2} \Rightarrow E_T = \frac{3NkT}{2} = \frac{3nN_A T}{2}$

$$E_{\text{mecánica}} = g \frac{kT}{2} \Rightarrow E_T = g \frac{NkT}{2} = g \frac{nN_A T}{2}$$

donde g es el número de
grados de libertad del sistema

TEMA 2

Calor: El calor es la transferencia de energía entre sistemas con diferentes temperaturas.

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

Formas de transferencia de calor: Radiación, conducción, convección.

Unidades del calor:

$$1 \text{ Btu} = 252 \text{ cal} = 1,054 \text{ kJ}$$

Relación Calor-variación de temperatura: La cantidad de calor necesaria para producir un determinado cambio de la temperatura en un sistema viene dado por:

$$Q = C\Delta T = mc\Delta T = nMc\Delta T = nc'\Delta T$$

ΔT = cambio de temperatura experimentado.

C = capacidad térmica o calorífica de la sustancia.

m = masa de la sustancia.

c = Capacidad térmica por unidad de masa.

M = masa molar.

n = número de moles.

c' = calor específico molar.

Ejemplo 1.- ¿Qué cantidad de calor se necesita para elevar la temperatura de 3 kg de cobre en 20 °C? ($c_{\text{cobre}}=0,386 \text{ KJ}/(\text{Kg}\cdot^{\circ}\text{K})$)

Ejemplo 2.- Un bloque de aluminio de 2 kg está inicialmente a 10 °C. Si se le añaden 36 kJ de energía térmica, ¿Cuál es su temperatura final? ($c_{\text{aluminio}}=0,900 \text{ KJ}/(\text{Kg}\cdot^{\circ}\text{K})$). (Respuesta: 30 °C)

Ejemplo 3.- Para medir el calor específico del plomo se calientan 600 g de perdigones de este metal a 100 °C y se colocan en un calorímetro de aluminio de 200 g de masa que contiene 500 g de agua inicialmente a 17,3 °C. El calor específico del aluminio del calorímetro es 0,900 kJ/(kg·°K). La temperatura final del sistema es 20 °C, ¿Cuál es el calor específico del plomo?

Ejemplo 1.- *¿Qué cantidad de calor se necesita para elevar la temperatura de 3 kg de cobre en 20 °C? ($c_{\text{cobre}}=0,386 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{K})$)*

Ejemplo 1.- *¿Qué cantidad de calor se necesita para elevar la temperatura de 3 kg de cobre en 20 °C? ($c_{\text{cobre}}=0,386 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{K})$)*

$$Q = mc\Delta T = 3 \text{ kg} \cdot 0.386 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{K}) \cdot 20^{\circ}\text{K} = 23.16 \text{ kJ}$$

Ejemplo 2.- *Un bloque de aluminio de 2 kg está inicialmente a 10 °C. Si se le añaden 36 kJ de energía térmica, ¿Cuál es su temperatura final? ($c_{\text{aluminio}}=0,900 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{K})$). (Respuesta: 30 °C)*

Ejemplo 2.- *Un bloque de aluminio de 2 kg está inicialmente a 10 °C. Si se le añaden 36 kJ de energía térmica, ¿Cuál es su temperatura final? ($c_{\text{aluminio}}=0,900 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{K})$). (Respuesta: 30 °C)*

$$Q_{\text{absorbido}} = mc\Delta T = mc(T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}) \implies$$

!!! Ojo !!! En esta expresión está implícito que si el sistema absorbe calor, es decir, se calienta el calor es positivo mientras que si el sistema cede calor, es decir, se enfría el calor es negativo.

Ejemplo 2.- Un bloque de aluminio de 2 kg está inicialmente a 10 °C. Si se le añaden 36 kJ de energía térmica, ¿Cuál es su temperatura final? ($c_{\text{aluminio}} = 0,900 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{K})$).
(Respuesta: 30 °C)

$$Q_{\text{absorbido}} = mc\Delta T = mc(T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}) \Rightarrow$$

!!! Ojo !!! En esta expresión está implícito que si el sistema absorbe calor, es decir, se calienta el calor es positivo mientras que si el sistema cede calor, es decir, se enfría el calor es negativo.

$$T_{\text{final}} = T_{\text{inicial}} + \frac{Q_{\text{absorbido}}}{mc} = 10 \text{ }^\circ\text{C} + \frac{36 \text{ kJ}}{2 \text{ kg} \cdot 0.9 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{K}}} = 10 \text{ }^\circ\text{C} + \frac{36 \text{ kJ}}{2 \text{ kg} \cdot 0.9 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{K}}} = 10 \text{ }^\circ\text{C} + 20 \text{ }^\circ\text{K}$$

Ejemplo 2.- Un bloque de aluminio de 2 kg está inicialmente a 10 °C. Si se le añaden 36 kJ de energía térmica, ¿Cuál es su temperatura final? ($c_{\text{aluminio}}=0,900 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot^\circ\text{K})$).
(Respuesta: 30 °C)

$$Q_{\text{absorbido}} = mc\Delta T = mc(T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}) \Rightarrow$$

!!! Ojo !!! En esta expresión está implícito que si el sistema absorbe calor, es decir, se calienta el calor es positivo mientras que si el sistema cede calor, es decir, se enfría el calor es negativo.

$$T_{\text{final}} = T_{\text{inicial}} + \frac{Q_{\text{absorbido}}}{mc} = 10^\circ\text{C} + \frac{36 \text{ kJ}}{2 \text{ kg} \cdot 0.9 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot^\circ\text{K}}} = 10^\circ\text{C} + \frac{36 \text{ kJ}}{2 \text{ kg} \cdot 0.9 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot^\circ\text{K}}} = 10^\circ\text{C} + 20^\circ\text{K} = 30^\circ\text{C} = 303.15^\circ\text{K}$$

Ejemplo 3.- Para medir el calor específico del plomo se calientan 600 g de perdigones de este metal a 100 °C y se colocan en un calorímetro de aluminio de 200 g de masa que contiene 500 g de agua inicialmente a 17,3 °C. El calor específico del aluminio del calorímetro es 0,900 kJ/(kg·°K). La temperatura final del sistema es 20 °C, ¿Cuál es el calor específico del plomo?

Ejemplo 3.- Para medir el calor específico del plomo se calientan 600 g de perdigones de este metal a 100 °C y se colocan en un calorímetro de aluminio de 200 g de masa que contiene 500 g de agua inicialmente a 17,3 °C. El calor específico del aluminio del calorímetro es 0,900 kJ/(kg·°K). La temperatura final del sistema es 20 °C, ¿Cuál es el calor específico del plomo?

$$Q = mc(T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}})$$

$$Q_{\text{cedido por los perdigones}} = m_{\text{Pb}}c_{\text{Pb}}(T_{\text{final}}^{\text{Pb}} - T_{\text{inicial}}^{\text{Pb}}) < 0$$

$$Q_{\text{absorbido por el aluminio}} = m_{\text{Al}}c_{\text{Al}}(T_{\text{final}}^{\text{Al}} - T_{\text{inicial}}^{\text{Al}}) > 0$$

$$Q_{\text{absorbido por el agua}} = m_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{final}}^{\text{H}_2\text{O}} - T_{\text{inicial}}^{\text{H}_2\text{O}}) > 0$$

$$|Q_{\text{cedido por los perdigones}}| = |Q_{\text{absorbido por el aluminio}}| + |Q_{\text{absorbido por el agua}}|$$

$$\Rightarrow m_{\text{Pb}}c_{\text{Pb}}(T_{\text{inicial}}^{\text{Pb}} - T_{\text{final}}^{\text{Pb}}) = m_{\text{Al}}c_{\text{Al}}(T_{\text{final}}^{\text{Al}} - T_{\text{inicial}}^{\text{Al}}) + m_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{final}}^{\text{H}_2\text{O}} - T_{\text{inicial}}^{\text{H}_2\text{O}})$$

Ejemplo 3.- Para medir el calor específico del plomo se calientan 600 g de perdigones de este metal a 100 °C y se colocan en un calorímetro de aluminio de 200 g de masa que contiene 500 g de agua inicialmente a 17,3 °C. El calor específico del aluminio del calorímetro es 0,900 kJ/(kg·°K). La temperatura final del sistema es 20 °C, ¿Cuál es el calor específico del plomo?

$$Q = mc(T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}})$$

$$Q_{\text{cedido por los perdigones}} = m_{\text{Pb}}c_{\text{Pb}}(T_{\text{final}}^{\text{Pb}} - T_{\text{inicial}}^{\text{Pb}}) < 0$$

$$Q_{\text{absorbido por el aluminio}} = m_{\text{Al}}c_{\text{Al}}(T_{\text{final}}^{\text{Al}} - T_{\text{inicial}}^{\text{Al}}) > 0$$

$$Q_{\text{absorbido por el agua}} = m_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{final}}^{\text{H}_2\text{O}} - T_{\text{inicial}}^{\text{H}_2\text{O}}) > 0$$

$$|Q_{\text{cedido por los perdigones}}| = |Q_{\text{absorbido por el aluminio}}| + |Q_{\text{absorbido por el agua}}|$$

$$\Rightarrow m_{\text{Pb}}c_{\text{Pb}}(T_{\text{inicial}}^{\text{Pb}} - T_{\text{final}}^{\text{Pb}}) = m_{\text{Al}}c_{\text{Al}}(T_{\text{final}}^{\text{Al}} - T_{\text{inicial}}^{\text{Al}}) + m_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{final}}^{\text{H}_2\text{O}} - T_{\text{inicial}}^{\text{H}_2\text{O}})$$

$$T_{\text{inicial}}^{\text{Pb}} = 100\text{ °C} = 373.15\text{ °K}$$

$$T_{\text{final}}^{\text{Pb}} = T_{\text{final}}^{\text{Al}} = T_{\text{final}}^{\text{H}_2\text{O}} = 20\text{ °C} = 293.15\text{ °K}$$

$$T_{\text{inicial}}^{\text{Al}} = T_{\text{inicial}}^{\text{H}_2\text{O}} = 17.3\text{ °C} = 290.45\text{ °K}$$

$$\Rightarrow c_{\text{Pb}} = \frac{m_{\text{Al}}c_{\text{Al}} + m_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{Pb}}} \frac{T_{\text{final}}^{\text{H}_2\text{O}} - T_{\text{inicial}}^{\text{H}_2\text{O}}}{T_{\text{inicial}}^{\text{Pb}} - T_{\text{final}}^{\text{Pb}}}$$

Ejemplo 3.- Para medir el calor específico del plomo se calientan 600 g de perdigones de este metal a 100 °C y se colocan en un calorímetro de aluminio de 200 g de masa que contiene 500 g de agua inicialmente a 17,3 °C. El calor específico del aluminio del calorímetro es 0,900 kJ/(kg·°K). La temperatura final del sistema es 20 °C, ¿Cuál es el calor específico del plomo?

$$Q = mc(T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}})$$

$$Q_{\text{cedido por los perdigones}} = m_{\text{Pb}}c_{\text{Pb}}(T_{\text{final}}^{\text{Pb}} - T_{\text{inicial}}^{\text{Pb}}) < 0$$

$$Q_{\text{absorbido por el aluminio}} = m_{\text{Al}}c_{\text{Al}}(T_{\text{final}}^{\text{Al}} - T_{\text{inicial}}^{\text{Al}}) > 0$$

$$Q_{\text{absorbido por el agua}} = m_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{final}}^{\text{H}_2\text{O}} - T_{\text{inicial}}^{\text{H}_2\text{O}}) > 0$$

$$|Q_{\text{cedido por los perdigones}}| = |Q_{\text{absorbido por el aluminio}}| + |Q_{\text{absorbido por el agua}}|$$

$$\Rightarrow m_{\text{Pb}}c_{\text{Pb}}(T_{\text{inicial}}^{\text{Pb}} - T_{\text{final}}^{\text{Pb}}) = m_{\text{Al}}c_{\text{Al}}(T_{\text{final}}^{\text{Al}} - T_{\text{inicial}}^{\text{Al}}) + m_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{final}}^{\text{H}_2\text{O}} - T_{\text{inicial}}^{\text{H}_2\text{O}})$$

$$T_{\text{inicial}}^{\text{Pb}} = 100\text{ °C} = 373.15\text{ °K}$$

$$T_{\text{final}}^{\text{Pb}} = T_{\text{final}}^{\text{Al}} = T_{\text{final}}^{\text{H}_2\text{O}} = 20\text{ °C} = 293.15\text{ °K}$$

$$T_{\text{inicial}}^{\text{Al}} = T_{\text{inicial}}^{\text{H}_2\text{O}} = 17.3\text{ °C} = 290.45\text{ °K}$$

$$\Rightarrow c_{\text{Pb}} = \frac{m_{\text{Al}}c_{\text{Al}} + m_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{Pb}}} \frac{T_{\text{final}}^{\text{H}_2\text{O}} - T_{\text{inicial}}^{\text{H}_2\text{O}}}{T_{\text{inicial}}^{\text{Pb}} - T_{\text{final}}^{\text{Pb}}}$$

$$c_{\text{Pb}} = \frac{0.2\text{ kg} \cdot 0.9 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{°K}} + 0.5\text{ kg} \cdot 4.18 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{°K}}}{0.6\text{ kg}} \frac{20\text{ °C} - 17.3\text{ °C}}{100\text{ °C} - 20\text{ °C}} = 0.128 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{°K}}$$

Cambio de fase y calor latente

Si se absorbe calor por hielo a 0 °C, la temperatura del hielo no se modifica. En cambio, el hielo se funde. La fusión es un ejemplo de cambio de fase. Las formas mas corrientes de cambios de fase incluyen la solidificación (liquido a solido), la fusión (solido a liquido), la vaporización (liquido a vapor o gas), la condensación (gas o vapor a liquido) y la sublimación (solido directamente a gas, como ocurre con el dióxido de carbono solido o hielo seco que se transforma en vapor). Existen otros tipos de cambios de fase, como el cambio que experimenta un solido de una forma cristalina a otra distinta. Así, el carbono en forma de grafito a grandes presiones se convierte en diamante.

El hecho de que la temperatura permanezca constante durante un cambio de fase puede entenderse en función de la teoría molecular. Las moléculas de un liquido están muy próximas unas de otras y ejercen fuerzas atractivas entre si, mientras que las moléculas de un gas están muy separadas. Convertir una sustancia de liquido a vapor requiere la energía necesaria para vencer la atracción intermolecular del liquido. Consideremos una olla de agua colocada sobre la llama de un hornillo. Al principio, a medida que el agua se calienta, el movimiento de sus moléculas aumenta y la temperatura sube. Cuando la temperatura alcanza el punto de ebullición, las moléculas no pueden ya aumentar su energía cinética y permanecen en el liquido. Cuando el agua liquida se vaporiza, el calor añadido se emplea en vencer las fuerzas atractivas entre las moléculas, que se separan cada vez mas en la fase gaseosa. La energía suministrada al liquido para vaporizarlo incrementa de este modo la energía potencial de las moléculas, pero no su energía cinética. Como la temperatura es una medida de la energía cinética media de traslación de las moléculas, la temperatura permanece constante durante el cambio de fase.

En una sustancia pura, un cambio de fase a una presión dada tiene lugar solo a una temperatura determinada. Por ejemplo, el agua pura a una presión de 1 atm pasa de solido a liquido a 0 °C (el punto de fusión normal del agua) y de liquido a gas a 100 °C (el punto de ebullición normal del agua).

Cambio de fase y calor latente



Cambio de fase y calor latente

Calor latente de fusión

El calor necesario para fundir una sustancia de masa m sin cambiar su temperatura es proporcional a la masa de la sustancia

$$Q_f = m \cdot L_f$$

L_f = *Calor latente de fusión.*

Cambio de fase y calor latente

Calor latente de fusión

El calor necesario para fundir una sustancia de masa m sin cambiar su temperatura es proporcional a la masa de la sustancia

$$Q_f = m \cdot L_f$$

L_f = Calor latente de fusión.

Calor latente de vaporización

El calor necesario para convertir en gas un líquido de masa m sin cambiar su temperatura es proporcional a la masa de la sustancia

$$Q_v = m \cdot L_v$$

L_v = Calor latente de vaporización.

Tabla 18.2

Punto de fusión normal (PF), calor latente de fusión (L_f), punto de ebullición normal (PE), y calor latente de vaporización L_v para varias sustancias a 1 atm

Sustancia	PF, K	L_f , kJ/kg	PE, K	L_v , kJ/kg
Agua (líquida)	273,15	333,5	373,15	2257
Alcohol etílico	159	109	351	879
Azufre	388	38,5	717,75	287
Bromo	266	67,4	332	369
Cobre	1356	205	2839	4726
Dióxido de carbono	—	—	194,6*	573*
Helio	—	—	4,2	21
Mercurio	234	11,3	630	296
Nitrógeno	63	25,7	77,35	199
Oro	1336	62,8	3081	1701
Oxígeno	54,4	13,8	90,2	213
Plata	1234	105	2436	2323
Plomo	600	24,7	2023	858
Zinc	692	102	1184	1768

* Estos valores corresponden a la sublimación. El dióxido de carbono no tiene fase líquida a 1 atm.

Ejemplo 4.- *¿Cuánto calor es necesario suministrar para calentar a la presión atmosférica 1 kg de hielo a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta que todo el hielo se convierta en vapor?*

Ejemplo 5.- *Una botella de limonada ha permanecido todo el día sobre una mesa a $33\text{ }^{\circ}\text{C}$. En un vaso de plástico echamos 0,24 kg de limonada y dos cubitos de hielo (cada uno de 0,025 kg a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$).*

(a).- Suponiendo que no hay pérdidas de calor a los alrededores, ¿cuál será la temperatura final de la limonada?

(b).- ¿Cuál sería la temperatura final si añadimos 6 cubitos de hielo? Suponer que la limonada tiene la misma capacidad calorífica que el agua.

RESUMEN DE CLASES ANTERIORES

TEMA 1

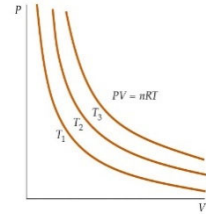
Principio cero de la termodinámica: *Si dos objetos están en equilibrio térmico con un tercero, entonces están en equilibrio térmico entre sí.*



La propiedad común en los sistemas para estar en equilibrio termodinámico se llama temperatura empírica. Por tanto, se dice que dos objetos tienen la misma temperatura cuando están en equilibrio térmico entre sí.

Ley (ecuación de estado) de los gases ideales $PV = kNT = kN_A nT = RnT$

Representaciones
o diagramas PV



Teoría cinética de los gases: Demostramos que para un gas ideal, el concepto macroscópico de temperatura está directamente relacionado con la energía cinética promedio que tienen a nivel microscópico las moléculas que forman el gas. Comprobamos que: $E_c = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3kT}{2} \Rightarrow E_T = \frac{3NkT}{2} = \frac{3nN_A T}{2}$

$$E_{\text{mecánica}} = g \frac{kT}{2} \Rightarrow E_T = g \frac{NkT}{2} = g \frac{nN_A T}{2}$$

donde g es el número de
grados de libertad del sistema

RESUMEN DE CLASES ANTERIORES

TEMA 1

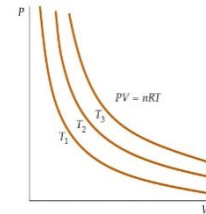
Principio cero de la termodinámica: *Si dos objetos están en equilibrio térmico con un tercero, entonces están en equilibrio térmico entre sí.*



La propiedad común en los sistemas para estar en equilibrio termodinámico se llama temperatura empírica. Por tanto, se dice que dos objetos tienen la misma temperatura cuando están en equilibrio térmico entre sí.

Ley (ecuación de estado) de los gases ideales $PV = kNT = kN_A nT = RnT$

Representaciones
o diagramas PV



Teoría cinética de los gases: Demostramos que para un gas ideal, el concepto macroscópico de temperatura está directamente relacionado con la energía cinética promedio que tienen a nivel microscópico las moléculas que forman el gas. Comprobamos que: $E_c = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3kT}{2} \Rightarrow E_T = \frac{3NkT}{2} = \frac{3nN_A T}{2}$

$$E_{\text{mecánica}} = g \frac{kT}{2} \Rightarrow E_T = g \frac{NkT}{2} = g \frac{nN_A T}{2}$$

donde g es el número de
grados de libertad del sistema

TEMA 2

Calor: El calor es la transferencia de energía entre sistemas con diferentes temperaturas.

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

Formas de transferencia de calor: Radiación, conducción, convección. **Unidades del calor:**

$$1 \text{ Btu} = 252 \text{ cal} = 1,054 \text{ kJ}$$

RESUMEN DE CLASES ANTERIORES

TEMA 1

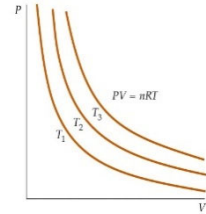
Principio cero de la termodinámica: *Si dos objetos están en equilibrio térmico con un tercero, entonces están en equilibrio térmico entre sí.*



La propiedad común en los sistemas para estar en equilibrio termodinámico se llama temperatura empírica. Por tanto, se dice que dos objetos tienen la misma temperatura cuando están en equilibrio térmico entre sí.

Ley (ecuación de estado) de los gases ideales $PV = kNT = kN_A nT = RnT$

Representaciones
o diagramas PV



Teoría cinética de los gases: Demostramos que para un gas ideal, el concepto macroscópico de temperatura está directamente relacionado con la energía cinética promedio que tienen a nivel microscópico las moléculas que forman el gas. Comprobamos que: $E_c = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3kT}{2} \Rightarrow E_T = \frac{3NkT}{2} = \frac{3nN_A T}{2}$

$$E_{mecánica} = g \frac{kT}{2} \Rightarrow E_T = g \frac{NkT}{2} = g \frac{nN_A T}{2}$$

donde g es el número de
grados de libertad del sistema

TEMA 2

Calor: El calor es la transferencia de energía entre sistemas con diferentes temperaturas.

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

Formas de transferencia de calor: Radiación, conducción, convección.

Unidades del calor:

$$1 \text{ Btu} = 252 \text{ cal} = 1,054 \text{ kJ}$$

Relación Calor-variación de temperatura: La cantidad de calor necesaria para producir un determinado cambio de la temperatura en un sistema viene dado por:

$$Q = C\Delta T = mc\Delta T = nMc\Delta T = nc'\Delta T$$

ΔT = cambio de temperatura experimentado.
 C = capacidad térmica o calorífica de la sustancia.
 m = masa de la sustancia.
 c = Capacidad térmica por unidad de masa.
 M = masa molar.
 n = número de moles.
 c' = calor específico molar.

RESUMEN DE CLASES ANTERIORES

TEMA 1

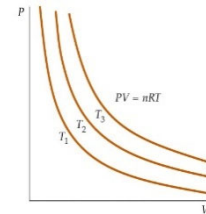
Principio cero de la termodinámica: Si dos objetos están en equilibrio térmico con un tercero, entonces están en equilibrio térmico entre sí.



La propiedad común en los sistemas para estar en equilibrio termodinámico se llama temperatura empírica. Por tanto, se dice que dos objetos tienen la misma temperatura cuando están en equilibrio térmico entre sí.

Ley (ecuación de estado) de los gases ideales $PV = kNT = kN_A nT = RnT$

Representaciones
o diagramas PV



Teoría cinética de los gases: Demostramos que para un gas ideal, el concepto macroscópico de temperatura está directamente relacionado con la energía cinética promedio que tienen a nivel microscópico las moléculas que forman el gas. Comprobamos que: $E_c = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3kT}{2} \Rightarrow E_T = \frac{3NkT}{2} = \frac{3nN_A T}{2}$

$$E_{\text{mecánica}} = g \frac{kT}{2} \Rightarrow E_T = g \frac{NkT}{2} = g \frac{nN_A T}{2}$$

donde g es el número de
grados de libertad del sistema

TEMA 2

Calor: El calor es la transferencia de energía entre sistemas con diferentes temperaturas.

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

Formas de transferencia de calor: Radiación, conducción, convección.

Unidades del calor:

$$1 \text{ Btu} = 252 \text{ cal} = 1,054 \text{ kJ}$$

Relación Calor-variación de temperatura: La cantidad de calor necesaria para producir un determinado cambio de la temperatura en un sistema viene dado por:

$$Q = C\Delta T = mc\Delta T = nMc\Delta T = nc'\Delta T$$

ΔT = cambio de temperatura experimentado.
 C = capacidad térmica o calorífica de la sustancia.
 m = masa de la sustancia.
 c = Capacidad térmica por unidad de masa.
 M = masa molar.
 n = número de moles.
 c' = calor específico molar.

Relación Calor-Cambio de fase: La cantidad de calor necesaria para producir un cambio de fase de un determinado material viene dada por:

$$Q = m \cdot L$$

m = masa de la sustancia.
 L = Calor latente.

Ejemplo 5.- Una botella de limonada ha permanecido todo el día sobre una mesa a 33 °C. En un vaso de plástico echamos 0,24 kg de limonada y dos cubitos de hielo (cada uno de 0,025 kg a 0 °C).

(a).- Suponiendo que no hay pérdidas de calor a los alrededores, ¿cuál será la temperatura final de la limonada?

(b).- ¿Cuál sería la temperatura final si añadimos 6 cubitos de hielo? Suponer que la limonada tiene la misma capacidad calorífica que el agua.

$$T_f = \frac{m_{\text{limonada}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} T_i^{\text{limonada}} + \frac{m_{\text{Hielo}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} T_i^{\text{Agua}} - \frac{m_{\text{Hielo}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} \frac{L_f^{\text{Hielo}}}{c_{\text{Agua}}}$$

Ejemplo 5.- Una botella de limonada ha permanecido todo el día sobre una mesa a 33 °C. En un vaso de plástico echamos 0,24 kg de limonada y dos cubitos de hielo (cada uno de 0,025 kg a 0 °C).

(a).- Suponiendo que no hay pérdidas de calor a los alrededores, ¿cuál será la temperatura final de la limonada?

(b).- ¿Cuál sería la temperatura final si añadimos 6 cubitos de hielo? Suponer que la limonada tiene la misma capacidad calorífica que el agua.

$$T_f = \frac{m_{\text{limonada}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} T_i^{\text{limonada}} + \frac{m_{\text{Hielo}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} T_i^{\text{Agua}} - \frac{m_{\text{Hielo}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} \frac{L_f^{\text{Hielo}}}{c_{\text{Agua}}}$$

$$T_f = \frac{m_{\text{limonada}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} T_i^{\text{limonada}} + \frac{m_{\text{Hielo}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} T_i^{\text{Agua}} - \frac{m_{\text{Hielo}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} \frac{L_f^{\text{Hielo}}}{c_{\text{Agua}}} \quad \Rightarrow$$
$$T = t + 273.15$$

$$\Rightarrow t_f + 273.15 = \frac{m_{\text{limonada}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} (t_i^{\text{limonada}} + 273.15) + \frac{m_{\text{Hielo}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} (t_i^{\text{Agua}} + 273.15) - \frac{m_{\text{Hielo}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} \frac{L_f^{\text{Hielo}}}{c_{\text{Agua}}} \Rightarrow$$

$$t_f = \frac{m_{\text{limonada}} t_i^{\text{limonada}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} + \frac{m_{\text{Hielo}} t_i^{\text{Agua}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} - \frac{m_{\text{Hielo}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} \frac{L_f^{\text{Hielo}}}{c_{\text{Agua}}}$$

Ejemplo 5.- Una botella de limonada ha permanecido todo el día sobre una mesa a 33 °C. En un vaso de plástico echamos 0,24 kg de limonada y dos cubitos de hielo (cada uno de 0,025 kg a 0 °C).

(a).- Suponiendo que no hay pérdidas de calor a los alrededores, ¿cuál será la temperatura final de la limonada?

(b).- ¿Cuál sería la temperatura final si añadimos 6 cubitos de hielo? Suponer que la limonada tiene la misma capacidad calorífica que el agua.

$$T_f = \frac{m_{\text{limonada}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} T_i^{\text{limonada}} + \frac{m_{\text{Hielo}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} T_i^{\text{Agua}} - \frac{m_{\text{Hielo}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} \frac{L_f^{\text{Hielo}}}{c_{\text{Agua}}}$$

$$T_f = \frac{m_{\text{limonada}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} T_i^{\text{limonada}} + \frac{m_{\text{Hielo}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} T_i^{\text{Agua}} - \frac{m_{\text{Hielo}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} \frac{L_f^{\text{Hielo}}}{c_{\text{Agua}}} \quad \Rightarrow$$
$$T = t + 273.15$$

$$\Rightarrow t_f + 273.15 = \frac{m_{\text{limonada}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} (t_i^{\text{limonada}} + 273.15) + \frac{m_{\text{Hielo}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} (t_i^{\text{Agua}} + 273.15) - \frac{m_{\text{Hielo}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} \frac{L_f^{\text{Hielo}}}{c_{\text{Agua}}} \Rightarrow$$

$$t_f = \frac{m_{\text{limonada}} t_i^{\text{limonada}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} + \frac{m_{\text{Hielo}} t_i^{\text{Agua}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} - \frac{m_{\text{Hielo}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} \frac{L_f^{\text{Hielo}}}{c_{\text{Agua}}}$$

$$t_f = \frac{m_{\text{limonada}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} t_i^{\text{limonada}} - \frac{m_{\text{Hielo}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} \frac{L_f^{\text{Hielo}}}{c_{\text{Agua}}}$$

Ejemplo 5.- Una botella de limonada ha permanecido todo el día sobre una mesa a 33 °C. En un vaso de plástico echamos 0,24 kg de limonada y dos cubitos de hielo (cada uno de 0,025 kg a 0 °C).

(a).- Suponiendo que no hay pérdidas de calor a los alrededores, ¿cuál será la temperatura final de la limonada?

(b).- ¿Cuál sería la temperatura final si añadimos 6 cubitos de hielo? Suponer que la limonada tiene la misma capacidad calorífica que el agua.

$$t_f = \frac{m_{\text{limonada}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} t_i^{\text{limonada}} - \frac{m_{\text{Hielo}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} \frac{L_f^{\text{Hielo}}}{c_{\text{Agua}}}$$

$$(a). \quad t_f = \frac{0.24 \text{ kg}}{0.24 \text{ kg} + 0.05 \text{ kg}} 33 \text{ °C} - \frac{0.05 \text{ kg}}{0.24 \text{ kg} + 0.05 \text{ kg}} \frac{333.5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}{4.18 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{°C}}} = 13.55 \text{ °C}$$

$$(b). \quad t_f = \frac{0.24 \text{ kg}}{0.24 \text{ kg} + 0.15 \text{ kg}} 33 \text{ °C} - \frac{0.15 \text{ kg}}{0.24 \text{ kg} + 0.15 \text{ kg}} \frac{333.5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}{4.18 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{°C}}} = -10.38 \text{ °C}$$

Ejemplo 5.- Una botella de limonada ha permanecido todo el día sobre una mesa a 33 °C. En un vaso de plástico echamos 0,24 kg de limonada y dos cubitos de hielo (cada uno de 0,025 kg a 0 °C).

(a).- Suponiendo que no hay pérdidas de calor a los alrededores, ¿cuál será la temperatura final de la limonada?

(b).- ¿Cuál sería la temperatura final si añadimos 6 cubitos de hielo? Suponer que la limonada tiene la misma capacidad calorífica que el agua.

$$t_f = \frac{m_{\text{limonada}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} t_i^{\text{limonada}} - \frac{m_{\text{Hielo}}}{m_{\text{limonada}} + m_{\text{Hielo}}} \frac{L_f^{\text{Hielo}}}{c_{\text{Agua}}}$$

$$(a). \quad t_f = \frac{0.24 \text{ kg}}{0.24 \text{ kg} + 0.05 \text{ kg}} 33 \text{ °C} - \frac{0.05 \text{ kg}}{0.24 \text{ kg} + 0.05 \text{ kg}} \frac{333.5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}{4.18 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{°C}}} = 13.55 \text{ °C}$$

$$(b). \quad t_f = \frac{0.24 \text{ kg}}{0.24 \text{ kg} + 0.15 \text{ kg}} 33 \text{ °C} - \frac{0.15 \text{ kg}}{0.24 \text{ kg} + 0.15 \text{ kg}} \frac{333.5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}{4.18 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{°C}}} = -10.38 \text{ °C} \quad t_f = 0 \text{ °C}$$

ESQUEMA DE DESARROLLO

- ~~1.- Introducción.~~
- ~~2.- Calor. Capacidad térmica y calor específico.~~
- ~~3.- Cambio de fase y calor latente.~~
- 4.- El experimento Joule: Primer principio de la termodinámica.
- 5.- Energía interna de un gas ideal.
- 6.- El trabajo y el diagrama PV para un gas.
- 7.- Capacidades caloríficas de gases.
- 8.- Capacidades caloríficas de sólidos.
- 9.- Expansión adiabática cuasiestática de un gas.

Experimento de Joule

La temperatura de un sistema puede elevarse dándole calor, pero esto también puede conseguirse realizando trabajo mecánico sobre él. Joule, en su famoso experimento, determinó el trabajo necesario para elevar la temperatura de un gramo de agua en un grado Celsius. La máquina de Joule convierte la energía potencial de las pesas que caen en trabajo realizado sobre el agua por medio de unas paletas adosadas, como se muestra en la figura.



Diagrama esquemático del aparato utilizado por Joule. El agua se encuentra en un recipiente con paredes aislantes para evitar la transmisión de calor. Cuando las pesas caen a velocidad constante, hacen girar una rueda de paletas, que produce trabajo sobre el agua. Si el rozamiento es despreciable, este trabajo es igual a la pérdida de energía mecánica de las pesas, es decir, a la pérdida de su energía potencial

Experimento de Joule

La temperatura de un sistema puede elevarse dándole calor, pero esto también puede conseguirse realizando trabajo mecánico sobre él. Joule, en su famoso experimento, determinó el trabajo necesario para elevar la temperatura de un gramo de agua en un grado Celsius. La máquina de Joule convierte la energía potencial de las pesas que caen en trabajo realizado sobre el agua por medio de unas paletas adosadas, como se muestra en la figura.

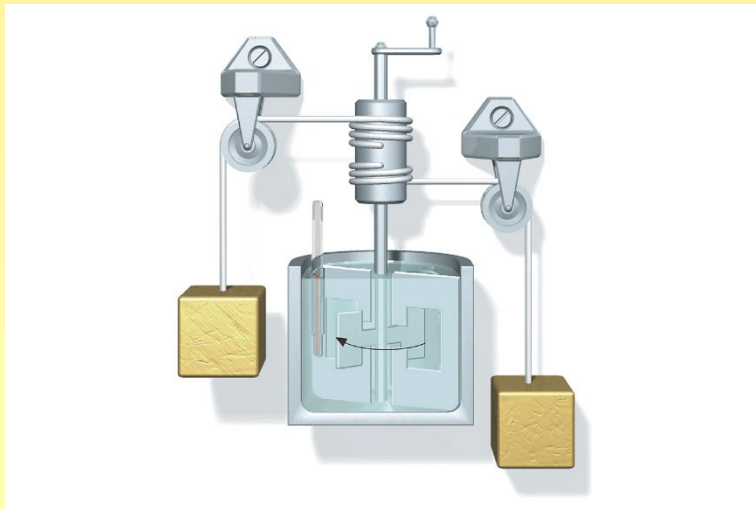
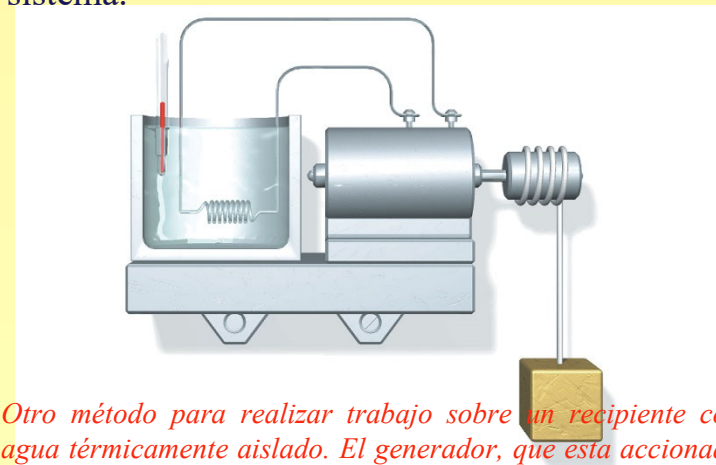


Diagrama esquemático del aparato utilizado por Joule. El agua se encuentra en un recipiente con paredes aislantes para evitar la transmisión de calor. Cuando las pesas caen a velocidad constante, hacen girar una rueda de paletas, que produce trabajo sobre el agua. Si el rozamiento es despreciable, este trabajo es igual a la pérdida de energía mecánica de las pesas, es decir, a la pérdida de su energía potencial

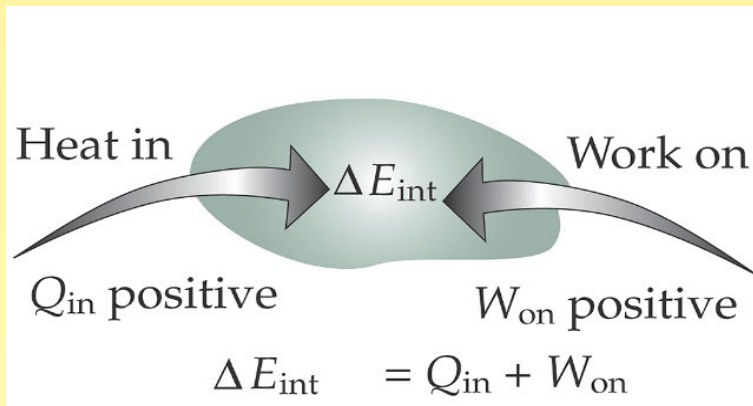
Existen otras formas de realizar trabajo sobre este sistema. Sin embargo, en cualquier experimento de este tipo **se necesita la misma cantidad de trabajo para producir un determinado cambio de temperatura**. Por ejemplo, podríamos simplemente dejar caer el recipiente de agua aislado desde cierta altura h , de forma que se produzca un choque inelástico contra el suelo, o bien podríamos aprovechar el trabajo mecánico para generar electricidad y utilizar luego la electricidad para calentar el agua. En todos estos experimentos se necesita la misma cantidad de trabajo para producir un determinado cambio de temperatura en un sistema dado. Según la conservación de la energía, el trabajo realizado debe convertirse en un incremento de la energía interna del sistema.



Otro método para realizar trabajo sobre un recipiente con agua térmicamente aislado. El generador, que está accionado por un peso que cae, realiza trabajo eléctrico sobre el sistema

Primer Principio de la Termodinámica

Si realizamos el experimento de Joule sustituyendo las paredes adiabáticas (aislantes) del recipiente por paredes diatérmicas (conductoras) encontramos que el aumento de la temperatura en el sistema será debido a la energía neta que se le da al sistema igual a la suma del trabajo realizado sobre el sistema más el calor absorbido por el mismo. Como vimos en el tema anterior, un aumento de la temperatura del sistema lleva aparejado un aumento de la energía interna del mismo. Este es el primer principio de la termodinámica, que es simplemente un enunciado de la conservación de la energía.



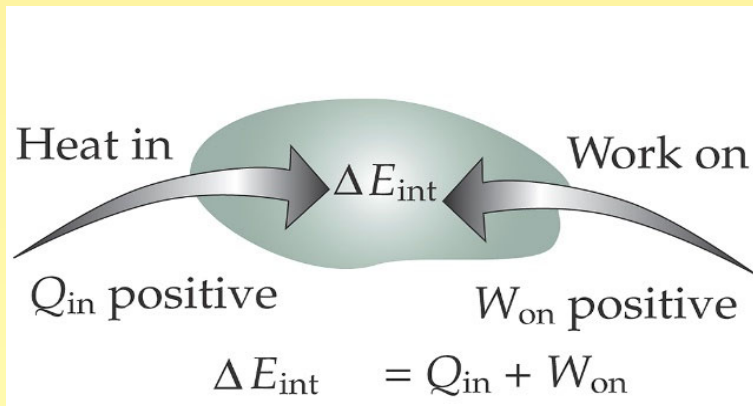
Enunciado del primer principio de la termodinámica

La variación de energía interna de un sistema es igual al calor transferido al sistema más el trabajo realizado sobre el sistema.

$$dE_{\text{int}} = dU = dQ + dW$$

Primer Principio de la Termodinámica

Si realizamos el experimento de Joule sustituyendo las paredes adiabáticas (aislantes) del recipiente por paredes diatérmicas (conductoras) encontramos que el aumento de la temperatura en el sistema será debido a la energía neta que se le da al sistema igual a la suma del trabajo realizado sobre el sistema más el calor absorbido por el mismo. Como vimos en el tema anterior, un aumento de la temperatura del sistema lleva aparejado un aumento de la energía interna del mismo. Este es el primer principio de la termodinámica, que es simplemente un enunciado de la conservación de la energía.



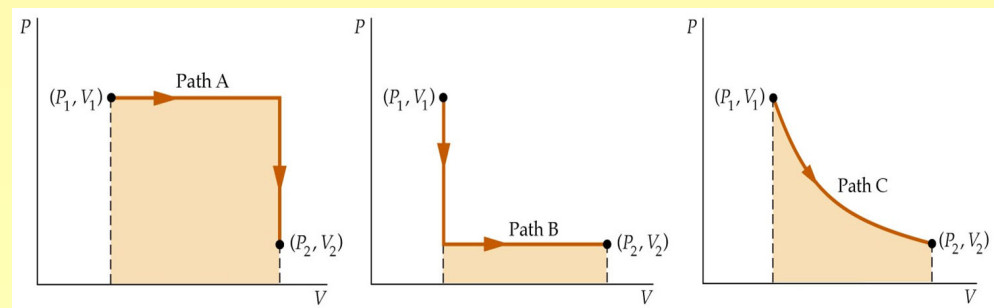
Enunciado del primer principio de la termodinámica

La variación de energía interna de un sistema es igual al calor transferido al sistema más el trabajo realizado sobre el sistema.

$$dE_{\text{int}} = dU = dQ + dW$$

Importante: La energía interna es una función de estado mientras que el trabajo y el calor son funciones de proceso

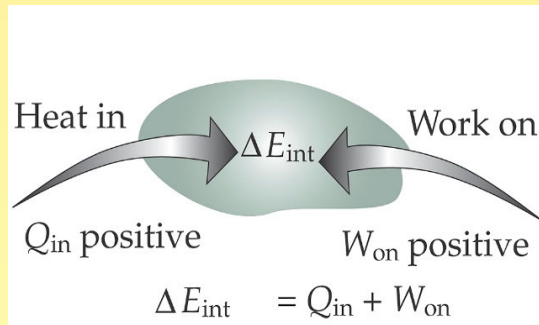
En efecto, si queremos pasar en un diagrama PV de un punto a otro tal y como se muestra en la figura, el trabajo y el calor absorbido dependen del proceso (el camino seguido) para ir de un punto a otro. Por el contrario, la temperatura y la variación de la energía interna dependen únicamente de los estados inicial y final.



Primer Principio de la Termodinámica

Es importante señalar que en función de como se definan el trabajo y el calor caben diferentes enunciados del primer principio de la termodinámica aunque todos ellos expresan básicamente la conservación de la energía.

En nuestro caso hemos considerado que el calor es positivo cuando es absorbido por el sistema (o cedido por el medio externo) y el trabajo es positivo cuando se realiza sobre el sistema (es realizado por el medio externo sobre el sistema). Por lo tanto, un calor o trabajo positivo producirían un aumento de la temperatura y, por tanto, de la energía interna.



Enunciado del primer principio de la termodinámica

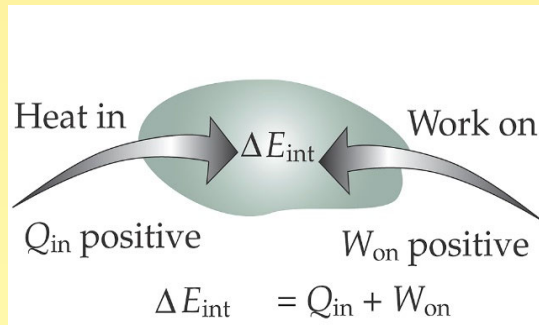
La variación de energía interna de un sistema es igual al calor transferido al sistema más el trabajo realizado sobre el sistema.

$$dE_{\text{int}} = dU = dQ + dW$$

Primer Principio de la Termodinámica

Es importante señalar que en función de como se definan el trabajo y el calor caben diferentes enunciados del primer principio de la termodinámica aunque todos ellos expresan básicamente la conservación de la energía.

Por ejemplo, nosotros hemos considerado que el calor es positivo cuando es absorbido por el sistema (o cedido por el medio externo) y el trabajo es positivo cuando se realiza sobre el sistema (es realizado por el medio externo sobre el sistema). Por lo tanto, un calor o trabajo positivo produciría un aumento de la temperatura y, por tanto, la energía interna.



Enunciado del primer principio de la termodinámica

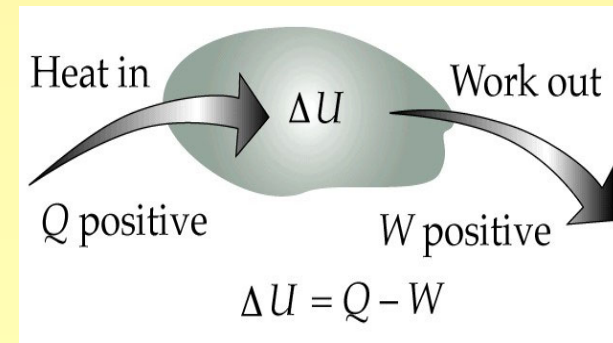
La variación de energía interna de un sistema es igual al calor transferido al sistema más el trabajo realizado sobre el sistema.

$$dE_{\text{int}} = dU = dQ + dW$$

No obstante, podíamos haber considerado que el calor es positivo cuando es absorbido por el sistema pero el trabajo es positivo cuando lo realiza el sistema tal y como se muestra en la figura. En dicho caso si es el medio externo el que realiza un trabajo sobre el sistema este será negativo y el enunciado del primer principio de la termodinámica sería:

La variación de energía interna de un sistema es igual al calor transferido al sistema menos el trabajo realizado por el sistema.

$$dE_{\text{int}} = dU = dQ - dW$$



Ejemplo 6.- *Un sistema está compuesto por 3 kg de agua a 80 °C. Sobre él se realiza un trabajo de 25 kJ agitándolo con una rueda de paletas, al mismo tiempo que se le extraen 15 kcal de calor ¿Cuál es la variación de la energía interna del sistema?*

Ejemplo 6.- *Un sistema está compuesto por 3 kg de agua a 80 °C. Sobre él se realiza un trabajo de 25 kJ agitándolo con una rueda de paletas, al mismo tiempo que se le extraen 15 kcal de calor ¿Cuál es la variación de la energía interna del sistema?*

$$\begin{array}{l|l} \Delta U = \Delta Q + \Delta W & \\ \Delta W = 25 \text{ kJ} & \\ \Delta Q = -15 \text{ kcal} = -62.7 \text{ kJ} & \\ m = 3 \text{ kg}; t_i = 80^\circ\text{C}; & \end{array} \Rightarrow \Delta U = -62.7 \text{ kJ} + 25 \text{ kJ} = -37.7 \text{ kJ}$$

ESQUEMA DE DESARROLLO

- ~~1.- Introducción.~~
- ~~2.- Calor. Capacidad térmica y calor específico.~~
- ~~3.- Cambio de fase y calor latente.~~
- ~~4.- El experimento Joule: Primer principio de la termodinámica.~~
- 5.- Energía interna de un gas ideal.
- 6.- El trabajo y el diagrama PV para un gas.
- 7.- Capacidades caloríficas de gases.
- 8.- Capacidades caloríficas de sólidos.
- 9.- Expansión adiabática cuasiestática de un gas.

Energía interna de un gas ideal

Como vimos en el tema anterior la energía cinética total de las moléculas en un gas ideal monoatómico están relacionadas con la temperatura mediante la expresión

$$E_{\text{int}} = U = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT$$

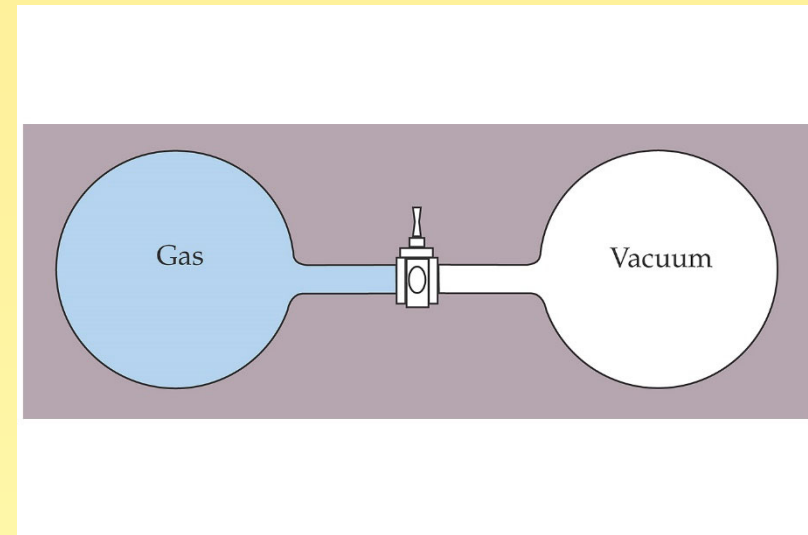
En este caso, la energía interna dependerá solo de la temperatura y no de su volumen o de su presión. Si las moléculas, además de la energía cinética de traslación, tienen otros tipos de energía, tales como la energía de rotación, la energía interna será mayor que la expresada por la ecuación de más arriba. Sin embargo, de acuerdo con el teorema de equipartición, la energía media asociada con cualquier grado de libertad será $RT/2$ por mol (o $kT/2$ por molécula) de modo que de nuevo, la energía interna dependerá solo de la temperatura y no del volumen ni de la presión.

Podemos imaginar que la energía interna de un gas real incluye otras formas de la energía que dependan de la presión y volumen del gas. Supóngase, por ejemplo, que entre las moléculas del gas que se encuentran próximas se ejercen fuerzas atractivas. Entonces se requiere trabajo para aumentar la separación entre las moléculas. Así pues, si se incrementa la distancia media entre las moléculas, también se vera incrementada la energía potencial asociada con la atracción molecular. Por lo tanto, la energía interna del gas dependerá ahora del volumen del gas además de depender de la temperatura.

Energía interna de un gas ideal

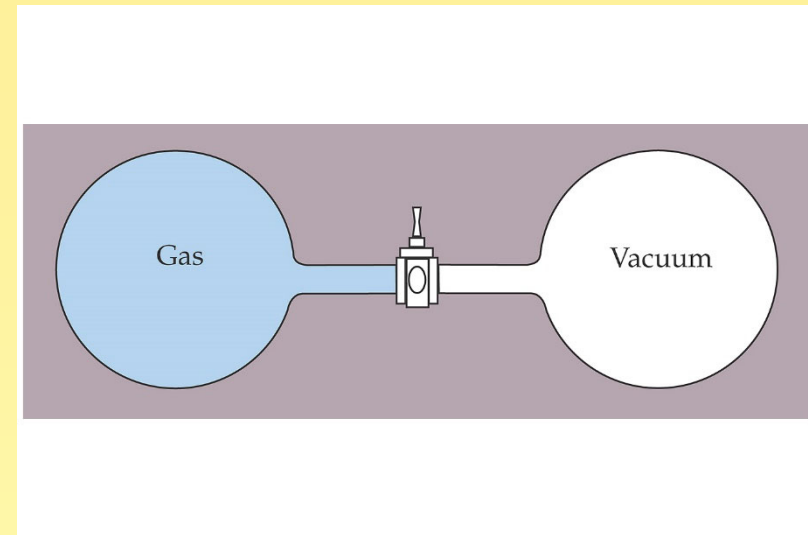
Joule, utilizando un aparato semejante al que se muestra en la figura, realizó un interesante experimento para determinar si la energía interna de un gas depende de su volumen. Inicialmente, el compartimento de la izquierda de la figura contiene un gas, mientras que se ha hecho el vacío en el compartimento de la derecha. Ambos están conectados por una llave de paso inicialmente cerrada. El sistema completo está térmicamente aislado del exterior usando paredes rígidas que no permiten el intercambio de calor ni la realización de ningún trabajo entre el sistema y el exterior. Cuando se abre la llave, el gas se expande bruscamente en su tendencia a ocupar la cámara vacía.

Este proceso se denomina expansión libre. Finalmente, el gas alcanza el equilibrio térmico consigo mismo. Puesto que no se ha realizado ningún trabajo sobre el gas ni se le ha transferido ningún calor, la energía interna final del gas debe ser igual a su energía interna inicial. Si las moléculas del gas ejercen fuerzas atractivas entre sí, la energía potencial asociada con estas fuerzas aumentaría al aumentar el volumen. Pero, como la energía total se conserva, la energía cinética de traslación deberá disminuir, dando como resultado un descenso de la temperatura del gas.



Energía interna de un gas ideal

Joule, utilizando un aparato semejante al que se muestra en la figura, realizó un interesante experimento para determinar si la energía interna de un gas depende de su volumen. Inicialmente, el compartimento de la izquierda de la figura contiene un gas, mientras que se ha hecho el vacío en el compartimento de la derecha. Ambos están conectados por una llave de paso inicialmente cerrada. El sistema completo está térmicamente aislado del exterior usando paredes rígidas que no permiten el intercambio de calor ni la realización de ningún trabajo entre el sistema y el exterior. Cuando se abre la llave, el gas se expande bruscamente en su tendencia a ocupar la cámara vacía.



Este proceso se denomina expansión libre. Finalmente, el gas alcanza el equilibrio térmico consigo mismo. Puesto que no se ha realizado ningún trabajo sobre el gas ni se le ha transferido ningún calor, la energía interna final del gas debe ser igual a su energía interna inicial. Si las moléculas del gas ejercen fuerzas atractivas entre sí, la energía potencial asociada con estas fuerzas aumentará al aumentar el volumen. Pero, como la energía se conserva, la energía cinética de traslación deberá disminuir, dando como resultado un descenso de la temperatura del gas.

Resultados

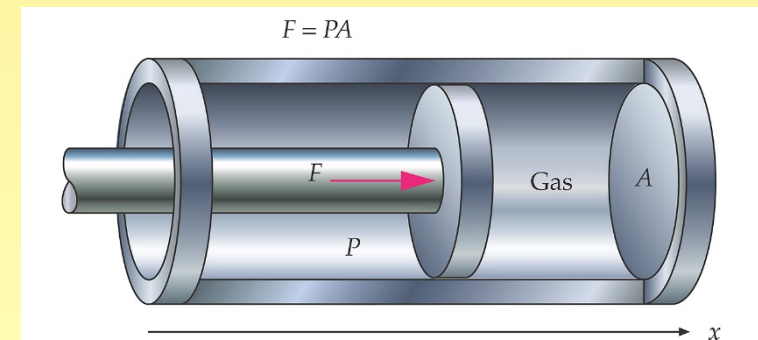
1. Joule realizó el experimento con varios gases a densidades bajas (aproximación de gas ideal) y obtuvo que la temperatura inicial era igual a la final, es decir, como ya sabíamos en un gas ideal la energía interna depende únicamente de la temperatura y no del volumen o la presión.
2. Sin embargo, cuando se realiza el experimento con una gran cantidad de gas inicialmente en el compartimento de la izquierda, de modo que la densidad sea alta, la temperatura después de la expansión es ligeramente menor que antes de la expansión. Esto indica que existe una pequeña atracción entre las moléculas de un gas real y que la energía interna en un gas real es función de la temperatura y del volumen que ocupa el gas.

ESQUEMA DE DESARROLLO

- ~~1.- Introducción.~~
- ~~2.- Calor. Capacidad térmica y calor específico.~~
- ~~3.- Cambio de fase y calor latente.~~
- ~~4.- El experimento Joule: Primer principio de la termodinámica.~~
- ~~5.- Energía interna de un gas ideal.~~
- 6.- El trabajo y el diagrama PV para un gas.
- 7.- Capacidades caloríficas de gases.
- 8.- Capacidades caloríficas de sólidos.
- 9.- Expansión adiabática cuasiestática de un gas.

Trabajo y diagrama PV para un gas

En muchos sistemas, el trabajo se obtiene permitiendo que un gas se expanda contra un pistón móvil. En la figura se muestra un gas encerrado en un recipiente con un pistón que ajusta muy bien y que supondremos carece de rozamientos. Por ejemplo, en una máquina de vapor, el agua se calienta en una caldera para producir vapor, que a continuación produce trabajo al expandirse y desplazar un embolo. En un motor de automóvil, se provoca la ignición de una mezcla de vapor de gasolina y aire, originando su explosión. Las elevadas presiones y temperaturas resultantes hacen que el gas se expanda rápidamente empujando a un pistón y realizando trabajo. En este apartado del tema, veremos como se puede describir matemáticamente el trabajo realizado por un gas que se expande.



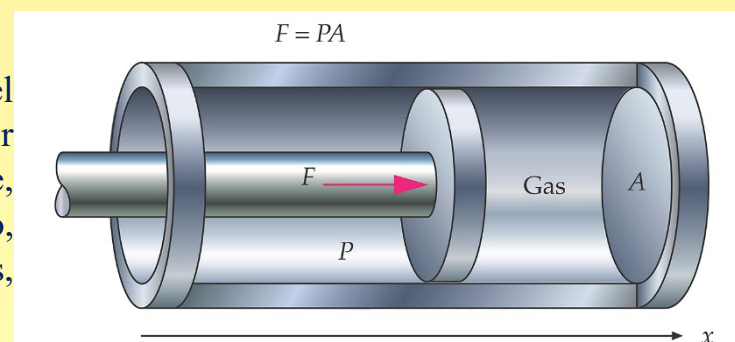
Trabajo y diagrama PV para un gas

En muchos sistemas, el trabajo se obtiene permitiendo que un gas se expanda contra un pistón móvil. En la figura se muestra un gas encerrado en un recipiente con un pistón que ajusta muy bien y que supondremos carece de rozamientos. Por ejemplo, en una máquina de vapor, el agua se calienta en una caldera para producir vapor, que a continuación produce trabajo al expandirse y desplazar un embolo. En un motor de automóvil, se provoca la ignición de una mezcla de vapor de gasolina y aire, originando su explosión. Las elevadas presiones y temperaturas resultantes hacen que el gas se expanda rápidamente empujando a un pistón y realizando trabajo. En este apartado del tema, veremos como se puede describir matemáticamente el trabajo realizado por un gas que se expande.

Procesos cuasiestáticos

Si empujamos rápidamente hacia dentro el pistón para comprimir el gas, el volumen del gas varía, y la presión cerca del pistón será mayor inicialmente que en un lugar más alejado. Hasta que el gas se estabilice, no podemos definir las variables de estado de equilibrio macroscópico, tales como T , P o U (y la ecuación de estado del gas, si la conocemos, no puede utilizarse).

Sin embargo, si movemos lentamente el pistón en pequeñas etapas, esperando después de cada etapa a que se restablezca el equilibrio, podemos comprimir y dilatar el gas de forma que se aleje poco de su estado de equilibrio. Este tipo de proceso se llama proceso cuasiestático. En dicho proceso el gas se mueve a través de una serie de estados de equilibrio.



$$dW_{\text{sobre el gas}} = -F \cdot dx = -PA dx = -PdV \Rightarrow W_{\text{sobre el gas}} = -\int_{V_i}^{V_f} PdV$$

Para calcular este trabajo, se necesita saber como varia la presión durante la expansión o compresión. Las distintas posibilidades pueden ilustrarse fácilmente utilizando un diagrama PV .

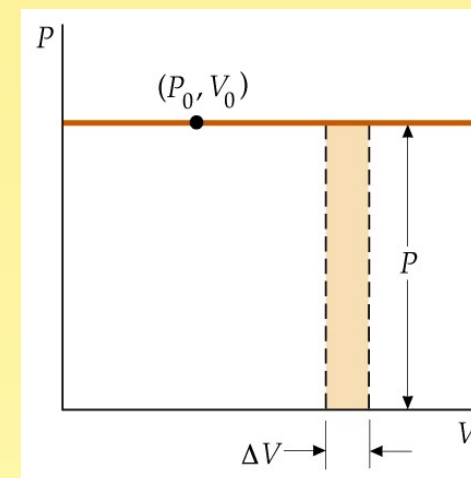
Cálculo del trabajo realizado sobre el gas para diferentes procesos en un diagrama PV

Vamos a comenzar considerando un proceso termodinámico en el que un gas se expande (o contrae) a presión constante. En un diagrama PV el proceso se representaría mediante una línea horizontal tal y como se muestra en la figura 1. En este caso el trabajo realizado sobre el gas vendrá dado por:

$$W_{\text{sobre el gas}} = - \int_{V_i}^{V_f} P dV = -P \int_{V_i}^{V_f} dV = -P[V]_{V_i}^{V_f}$$

$$W_{\text{sobre el gas}} = -P(V_f - V_i) = P(V_i - V_f)$$

Por tanto, si el gas sufre una compresión $V_i > V_f$ el trabajo realizado sobre el gas es positivo, es decir, tenemos que hacer un trabajo sobre el gas para comprimirlo. Si, por el contrario, el gas sufre una expansión $V_i < V_f$ el trabajo realizado sobre el gas es negativo lo que significa que el gas es el que está haciendo un trabajo sobre el medio externo. Al proceso termodinámico que tiene lugar a presión constante se le denomina isobaro.



Cada punto de un diagrama PV, como el (P_0, V_0) , representa un estado particular del gas. La recta horizontal representa estados con una presión constante P_0 . El trabajo realizado sobre el gas cambia de volumen está representado por la zona sombreada.

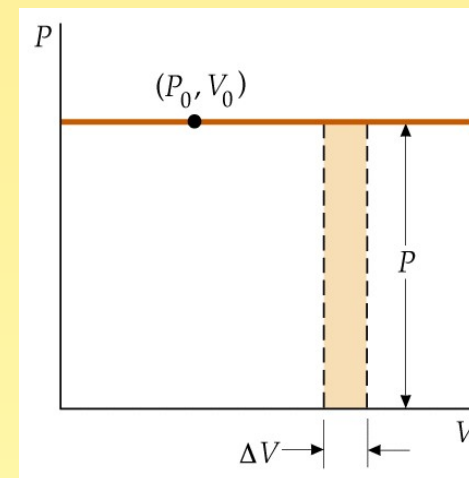
Cálculo del trabajo realizado sobre el gas para diferentes procesos en un diagrama PV

Vamos a comenzar considerando un proceso termodinámico en el que un gas se expande (o contrae) a presión constante. En un diagrama PV el proceso se representaría mediante una línea horizontal tal y como se muestra en la figura 1. En este caso el trabajo realizado sobre el gas vendrá dado por:

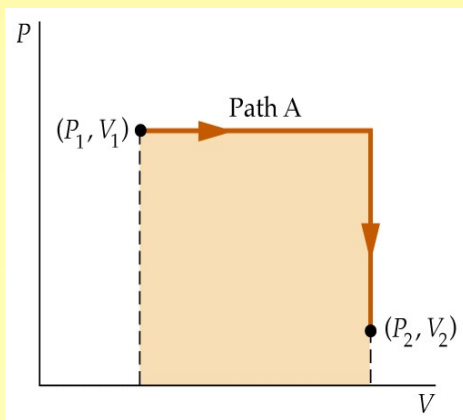
$$W_{\text{sobre el gas}} = - \int_{V_i}^{V_f} P dV = -P \int_{V_i}^{V_f} dV = -P[V]_{V_i}^{V_f}$$

$$W_{\text{sobre el gas}} = -P(V_f - V_i) = P(V_i - V_f)$$

Por tanto, si el gas sufre una compresión $V_i > V_f$ el trabajo realizado sobre el gas es positivo, es decir, tenemos que hacer un trabajo sobre el gas para comprimirlo. Si, por el contrario, el gas sufre una expansión $V_i < V_f$ el trabajo realizado sobre el gas es negativo lo que significa que el gas es el que está haciendo un trabajo sobre el medio externo. Al proceso termodinámico que tiene lugar a presión constante se le denomina isobaro.



Cada punto de un diagrama PV, como el (P_0, V_0) , representa un estado particular del gas. La recta horizontal representa estados con una presión constante P_0 . El trabajo realizado sobre el gas cambia de volumen está representado por la zona sombreada.



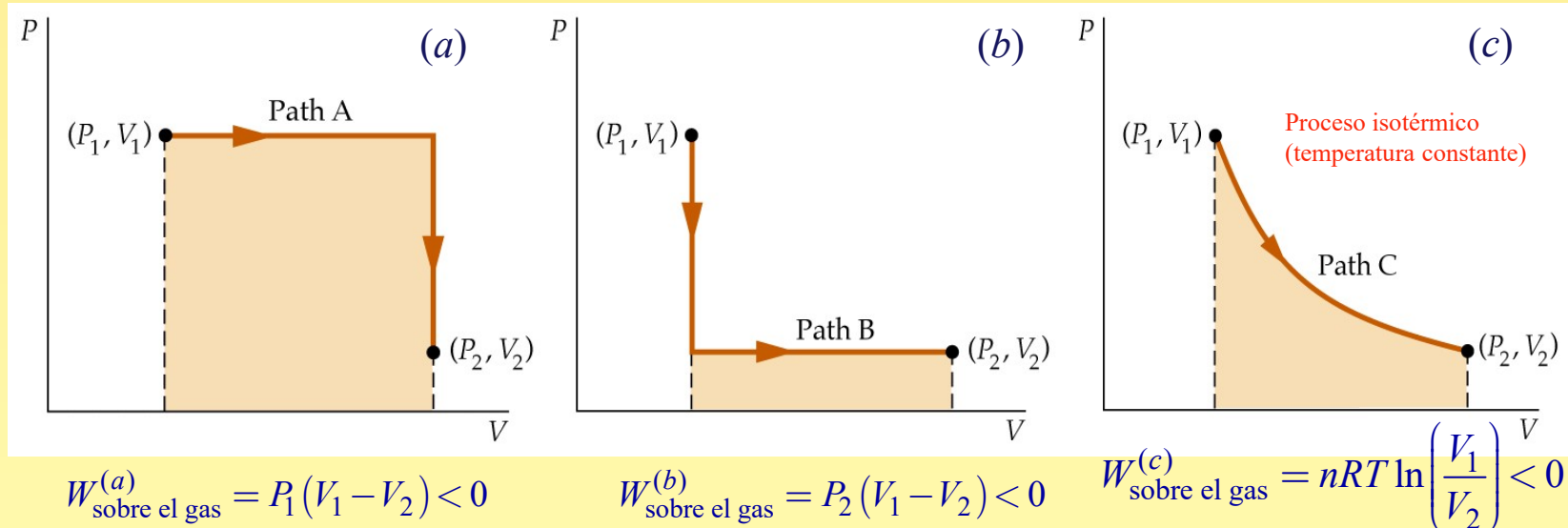
Si ahora consideramos el trabajo que realiza el gas para ir de un punto del diagrama PV a otro mediante primero un proceso de expansión isóbara y a continuación mediante un proceso isocórico (a volumen constante) nos queda:

$$W_{\text{sobre el gas}} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} P_1 dV - \cancel{\int_{V_2}^{V_2} P dV} = P_1 (V_1 - V_2) < 0$$

Es el sistema el que realiza un trabajo sobre el medio.

Cálculo del trabajo realizado sobre el gas para diferentes procesos en un diagrama PV

Nos planteamos a hora otros dos procesos para ir desde un estado del diagrama PV a otro



En todos los casos, el trabajo es negativo, es decir, el sistema realiza trabajo sobre el medio externo pero es importante señalar que la cantidad de trabajo realizado en cada uno de los procesos es diferente.

**Los grupos de prácticas se abren el
próximo jueves 16 a las 9:00**

**Las prácticas comienzan los días 9 y 10
de marzo (jueves y viernes).**

RESUMEN DE CLASES ANTERIORES

TEMA 1

Principio cero de la termodinámica: *Si dos objetos están en equilibrio térmico con un tercero, entonces están en equilibrio térmico entre sí.*



Dos objetos están en equilibrio térmico cuando tienen la misma temperatura.

Ley (ecuación de estado) de los gases ideales $PV = kNT = kN_A nT = RnT$

Teoría cinética de los gases: Para un gas ideal, el concepto macroscópico de temperatura está directamente relacionado con la energía cinética promedio que tienen a nivel microscópico las moléculas que lo forman:

$$E_{\text{mecánica}} = g \frac{kT}{2} \Rightarrow E_T = g \frac{NkT}{2} = g \frac{nN_A T}{2}$$

donde g es el número de grados de libertad del sistema

RESUMEN DE CLASES ANTERIORES

TEMA 1

Principio cero de la termodinámica: *Si dos objetos están en equilibrio térmico con un tercero, entonces están en equilibrio térmico entre sí.*



Dos objetos están en equilibrio térmico cuando tienen la misma temperatura.

Ley (ecuación de estado) de los gases ideales $PV = kNT = kN_A nT = RnT$

Teoría cinética de los gases: Para un gas ideal, el concepto macroscópico de temperatura está directamente relacionado con la energía cinética promedio que tienen a nivel microscópico las moléculas que lo forman:

$$E_{\text{mecánica}} = g \frac{kT}{2} \Rightarrow E_T = g \frac{NkT}{2} = g \frac{nN_A T}{2}$$

donde g es el número de grados de libertad del sistema

TEMA 2

Calor: El calor es la transferencia de energía entre sistemas con diferentes temperaturas. Puede transferirse mediante radiación, conducción y convección.

Relación Calor-variación de temperatura: La cantidad de calor necesaria para producir un determinado cambio de la temperatura en un sistema viene dado por:

$$Q = C\Delta T = mc\Delta T = nMc\Delta T = nc'\Delta T$$

Relación Calor-Cambio de fase: La cantidad de calor necesaria para producir un cambio de fase de un determinado material viene dada por:

$$Q = m \cdot L$$

m = masa de la sustancia.

L = Calor latente.

RESUMEN DE CLASES ANTERIORES

TEMA 1

Principio cero de la termodinámica: *Si dos objetos están en equilibrio térmico con un tercero, entonces están en equilibrio térmico entre sí.*



Dos objetos están en equilibrio térmico cuando tienen la misma temperatura.

Ley (ecuación de estado) de los gases ideales

$$PV = kNT = kN_A nT = RnT$$

Teoría cinética de los gases:

Para un gas ideal, el concepto macroscópico de temperatura está directamente relacionado con la energía cinética promedio que tienen a nivel microscópico las moléculas que lo forman:

$$E_{\text{mecánica}} = g \frac{kT}{2} \Rightarrow E_T = g \frac{NkT}{2} = g \frac{nN_A T}{2}$$

donde g es el número de grados de libertad del sistema

TEMA 2

Calor: El calor es la transferencia de energía entre sistemas con diferentes temperaturas. Puede transferirse mediante radiación, conducción y convección.

Relación Calor-variación de temperatura: La cantidad de calor necesaria para producir un determinado cambio de la temperatura en un sistema viene dado por:

$$Q = C\Delta T = mc\Delta T = nMc\Delta T = nc'\Delta T$$

Relación Calor-Cambio de fase: La cantidad de calor necesaria para producir un cambio de fase de un determinado material viene dada por:

$$Q = m \cdot L$$

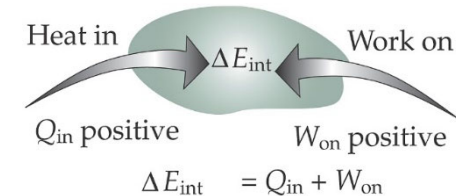
m = masa de la sustancia.

L = Calor latente.

Primer principio de la termodinámica: *La variación de energía interna de un sistema es igual al calor transferido al sistema mas el trabajo realizado sobre el sistema.*



Existencia de una función de estado que llamamos energía interna.



RESUMEN DE CLASES ANTERIORES

TEMA 1

Principio cero de la termodinámica: Si dos objetos están en equilibrio térmico con un tercero, entonces están en equilibrio térmico entre sí.



Dos objetos están en equilibrio térmico cuando tienen la misma temperatura.

Ley (ecuación de estado) de los gases ideales

$$PV = kNT = kN_A nT = RnT$$

Teoría cinética de los gases:

Para un gas ideal, el concepto macroscópico de temperatura está directamente relacionado con la energía cinética promedio que tienen a nivel microscópico las moléculas que lo forman:

$$E_{\text{mecánica}} = g \frac{kT}{2} \Rightarrow E_T = g \frac{NkT}{2} = g \frac{nN_A T}{2}$$

donde g es el número de grados de libertad del sistema

TEMA 2

Calor: El calor es la transferencia de energía entre sistemas con diferentes temperaturas. Puede transferirse mediante radiación, conducción y convección.

Relación Calor-variación de temperatura: La cantidad de calor necesaria para producir un determinado cambio de la temperatura en un sistema viene dado por:

$$Q = C\Delta T = mc\Delta T = nMc\Delta T = nc'\Delta T$$

Relación Calor-Cambio de fase: La cantidad de calor necesaria para producir un cambio de fase de un determinado material viene dada por:

$$Q = m \cdot L$$

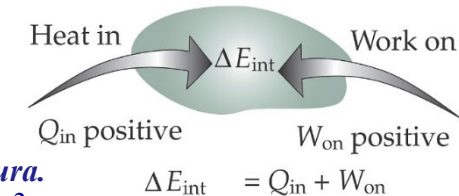
m = masa de la sustancia.

L = Calor latente.

Primer principio de la termodinámica: La variación de energía interna de un sistema es igual al calor transferido al sistema mas el trabajo realizado sobre el sistema.



Existencia de una función de estado que llamamos energía interna.



Energía interna de un gas ideal: La energía interna de un gas ideal depende sólo de su temperatura.

$$E_{\text{int}} = U = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT$$

RESUMEN DE CLASES ANTERIORES

TEMA 1

Principio cero de la termodinámica: Si dos objetos están en equilibrio térmico con un tercero, entonces están en equilibrio térmico entre sí.



Dos objetos están en equilibrio térmico cuando tienen la misma temperatura.

Ley (ecuación de estado) de los gases ideales $PV = kNT = kN_A nT = RnT$

Teoría cinética de los gases: Para un gas ideal, el concepto macroscópico de temperatura está directamente relacionado con la energía cinética promedio que tienen a nivel microscópico las moléculas que lo forman:

$$E_{\text{mecánica}} = g \frac{kT}{2} \Rightarrow E_T = g \frac{NkT}{2} = g \frac{nN_A T}{2}$$

donde g es el número de grados de libertad del sistema

TEMA 2

Calor: El calor es la transferencia de energía entre sistemas con diferentes temperaturas. Puede transferirse mediante radiación, conducción y convección.

Relación Calor-variación de temperatura: La cantidad de calor necesaria para producir un determinado cambio de la temperatura en un sistema viene dado por:

$$Q = C\Delta T = mc\Delta T = nMc\Delta T = nc'\Delta T$$

Relación Calor-Cambio de fase: La cantidad de calor necesaria para producir un cambio de fase de un determinado material viene dada por:

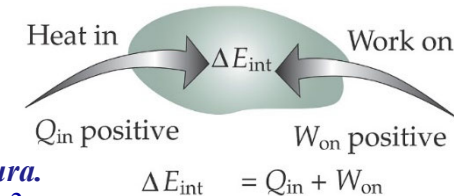
$$Q = m \cdot L$$

m = masa de la sustancia.
 L = Calor latente.

Primer principio de la termodinámica: La variación de energía interna de un sistema es igual al calor transferido al sistema mas el trabajo realizado sobre el sistema.



Existencia de una función de estado que llamamos energía interna.

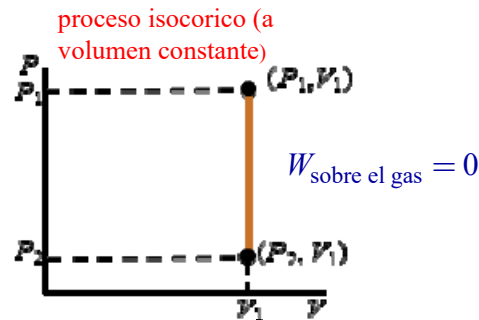


Energía interna de un gas ideal: La energía interna de un gas ideal depende sólo de su temperatura.

$$E_{\text{int}} = U = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT$$

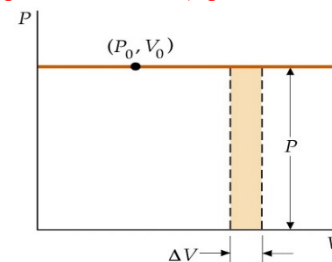
Trabajo y diagrama PV para un gas:

$$W_{\text{sobre el gas}} = - \int_{V_i}^{V_f} P dV$$



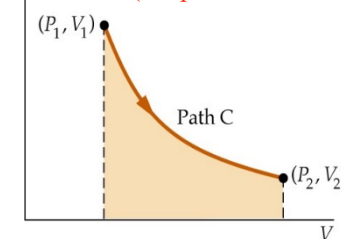
15/02/2023

proceso isobaro (a presión constante)



$$W_{\text{sobre el gas}} = -P_0 \Delta V$$

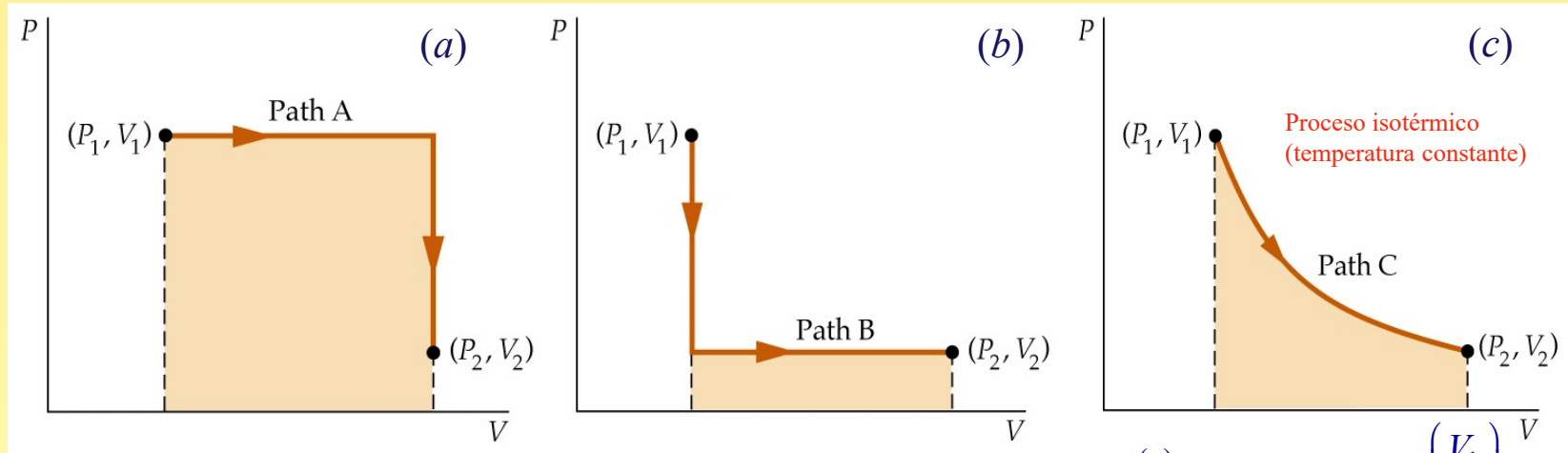
Proceso isotérmico (temperatura constante)



$$W_{\text{sobre el gas}} = nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \quad 65$$

Cálculo del trabajo realizado sobre el gas para diferentes procesos en un diagrama PV

Nos planteamos a hora otros dos procesos para ir desde un estado del diagrama PV a otro



$$W_{\text{sobre el gas}}^{(a)} = P_1 (V_1 - V_2) < 0$$

$$W_{\text{sobre el gas}}^{(b)} = P_2 (V_1 - V_2) < 0$$

$$W_{\text{sobre el gas}}^{(c)} = nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) < 0$$

En todos los casos, el trabajo es negativo, es decir, el sistema realiza trabajo sobre el medio externo pero es importante señalar que la cantidad de trabajo realizado en cada uno de los procesos es diferente.

$$\left| W_{\text{sobre el gas}}^{(a)} \right| = \left| P_1 (V_1 - V_2) \right| = P_1 (V_2 - V_1)$$

$$\left| W_{\text{sobre el gas}}^{(b)} \right| = \left| P_2 (V_1 - V_2) \right| = P_2 (V_2 - V_1)$$

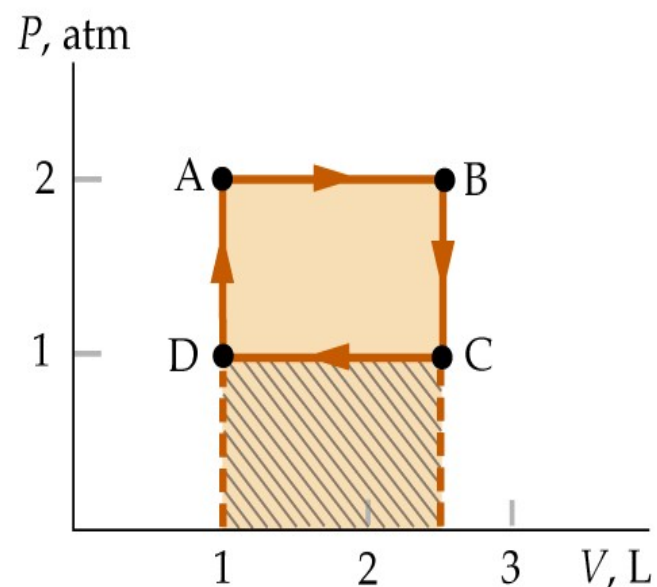
$$\left| W_{\text{sobre el gas}}^{(c)} \right| = \left| nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \right| = P_1 V_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = P_2 V_2 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Rightarrow \left| W_{\text{sobre el gas}}^{(a)} \right| > \left| W_{\text{sobre el gas}}^{(c)} \right| > \left| W_{\text{sobre el gas}}^{(b)} \right|$$

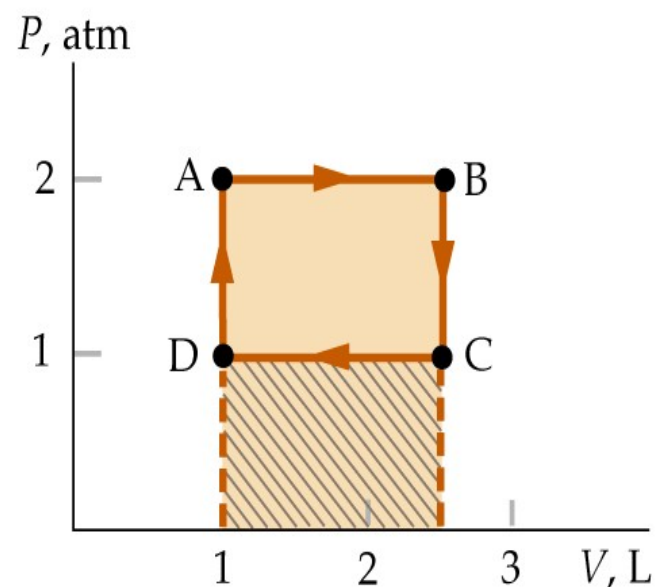
En cualquier caso, lo importante es que el trabajo depende del proceso termodinámico elegido y es una función de proceso y no de estado. Puesto que el primer principio de la termodinámica liga la energía interna (función de estado), el trabajo (función de proceso) y el calor, este último tiene que ser también una función de proceso.

Ejemplo 7.- Si 3 L de un gas ideal a una presión de 2 atm se calienta de forma que se expanda hasta que su volumen sea 5 L a presión constante, ¿cuál es el trabajo realizado por el gas? (Respuesta: 405,2J.)

Ejemplo 8.- Un gas ideal experimenta un proceso cíclico A-B-C-D-A, como indica la figura. El gas inicialmente tiene un volumen de 1 litro y una presión de 2 atm y se expande a presión constante hasta que su volumen es 2,5 L, después de lo cual se enfría a volumen constante hasta que su presión es 1 atm. Entonces se comprime a presión constante hasta que su volumen es de nuevo 1 L. finalmente se calienta a volumen constante hasta volver a su estado original. Determinar el trabajo total realizado por el gas y el calor total añadido durante el ciclo.

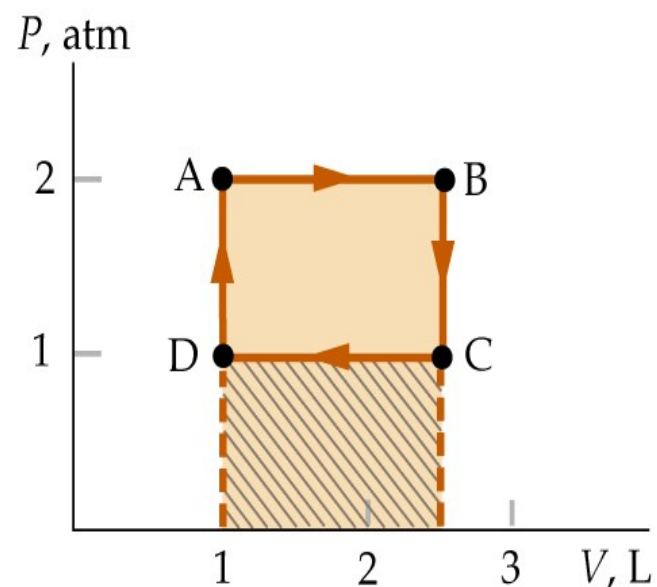


Ejemplo 8.- Un gas ideal experimenta un proceso cíclico A-B-C-D-A, como indica la figura. El gas inicialmente tiene un volumen de 1 litro y una presión de 2 atm y se expande a presión constante hasta que su volumen es 2,5 L, después de lo cual se enfría a volumen constante hasta que su presión es 1 atm. Entonces se comprime a presión constante hasta que su volumen es de nuevo 1 L. finalmente se calienta a volumen constante hasta volver a su estado original. Determinar el trabajo total realizado por el gas y el calor total añadido durante el ciclo.



$$\begin{aligned} W_{AB} &= P_{AB}(V_A - V_B) \approx 2 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot (1 - 2.5) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = -300 \text{ J} \\ W_{BC} &= 0 \text{ J} \\ W_{CD} &= P_{CD}(V_C - V_D) \approx 1 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot (2.5 - 1) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 150 \text{ J} \\ W_{DA} &= 0 \text{ J} \end{aligned} \quad \Rightarrow W_T = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = -150 \text{ J}$$

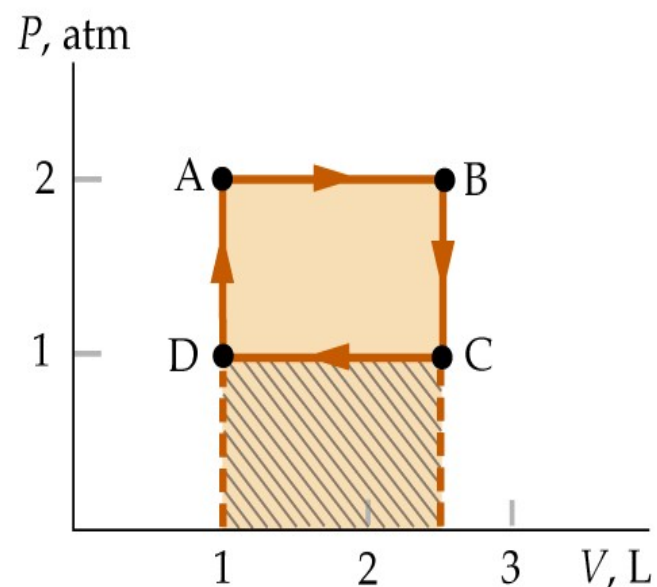
Ejemplo 8.- Un gas ideal experimenta un proceso cíclico A-B-C-D-A, como indica la figura. El gas inicialmente tiene un volumen de 1 litro y una presión de 2 atm y se expande a presión constante hasta que su volumen es 2,5 L, después de lo cual se enfría a volumen constante hasta que su presión es 1 atm. Entonces se comprime a presión constante hasta que su volumen es de nuevo 1 L. finalmente se calienta a volumen constante hasta volver a su estado original. Determinar el trabajo total realizado por el gas y el calor total añadido durante el ciclo.



$$\begin{aligned} W_{AB} &= P_{AB}(V_A - V_B) \approx 2 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot (1 - 2.5) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = -300 \text{ J} \\ W_{BC} &= 0 \text{ J} \\ W_{CD} &= P_{CD}(V_C - V_D) \approx 1 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot (2.5 - 1) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 150 \text{ J} \\ W_{DA} &= 0 \text{ J} \end{aligned} \quad \Rightarrow W_T = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = -150 \text{ J}$$

$$\text{¿} Q_T = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA} \text{?}$$

Ejemplo 8.- Un gas ideal experimenta un proceso cíclico A-B-C-D-A, como indica la figura. El gas inicialmente tiene un volumen de 1 litro y una presión de 2 atm y se expande a presión constante hasta que su volumen es 2,5 L, después de lo cual se enfría a volumen constante hasta que su presión es 1 atm. Entonces se comprime a presión constante hasta que su volumen es de nuevo 1 L. finalmente se calienta a volumen constante hasta volver a su estado original. Determinar el trabajo total realizado por el gas y el calor total añadido durante el ciclo.



$$\left. \begin{aligned} W_{AB} &= P_{AB}(V_A - V_B) \approx 2 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot (1 - 2.5) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = -300 \text{ J} \\ W_{BC} &= 0 \text{ J} \\ W_{CD} &= P_{CD}(V_C - V_D) \approx 1 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot (2.5 - 1) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 150 \text{ J} \\ W_{DA} &= 0 \text{ J} \end{aligned} \right| \Rightarrow W_T = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = -150 \text{ J}$$

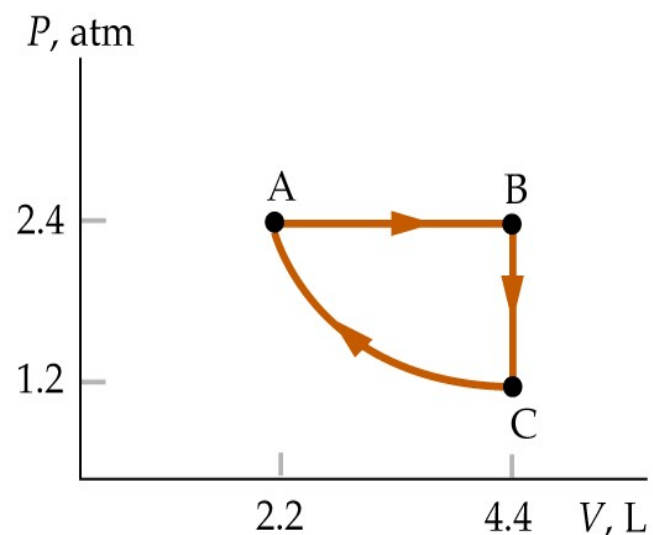
$$Q_T = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA} ? \Rightarrow \text{Primer principio de la termodinámica} \quad \Delta U_T = 0 = Q_T + W_T \Rightarrow Q_T = 150 \text{ J}$$

Función de estado

Ejemplo 9.- Un sistema formado por 0,32 moles de un gas ideal monoatómico ocupa un volumen de 2,2 L a una presión de 2,4 atm (punto A de la figura). El sistema describe un ciclo formado por tres procesos:

1.- El gas se calienta a presión constante hasta que su volumen es 4,4 L en el punto B.

2.- El gas se enfría a volumen constante hasta que la presión disminuye a 1,2 atm (punto C).



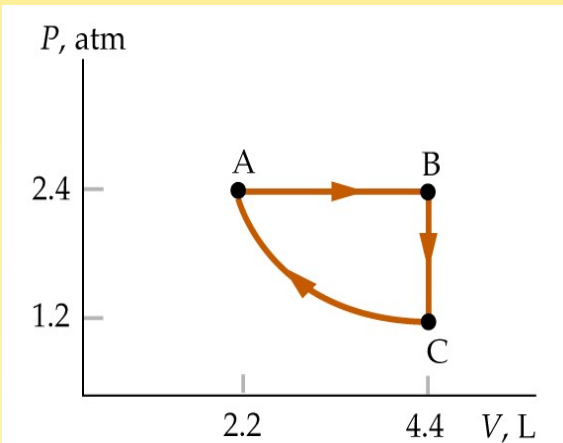
3.- El gas experimenta una compresión isoterma y vuelve al punto A.

(a).- ¿cuál es la temperatura en los puntos A, B y C?

(b).- Determinar W , Q , y ΔU para cada proceso y para el ciclo completo.

Ejemplo 9.- Un sistema formado por 0,32 moles de un gas ideal monoatómico ocupa un volumen de 2,2 L a una presión de 2,4 atm (punto A de la figura). El sistema describe un ciclo formado por tres procesos:

- 1.- El gas se calienta a presión constante hasta que su volumen es 4,4 L en el punto B.
- 2.- El gas se enfría a volumen constante hasta que la presión disminuye a 1,2 atm (punto C).
- 3.- El gas experimenta una compresión isoterma y vuelve al punto A.
 - (a).- ¿cuál es la temperatura en los puntos A, B y C?
 - (b).- Determinar W , Q , y ΔU para cada proceso y para el ciclo completo.



$$\left. \begin{array}{l} P_A = 2.4 \text{ atm} \approx 2.4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \\ V_A = 2.2 \text{ l} = 2.2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \\ n = 0.32 \text{ mol} \\ PV = nRT \end{array} \right| \Rightarrow T_A = \frac{P_A V_A}{nR} \approx \frac{2.4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot 2.2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{0.32 \cdot 8.32 \frac{\text{J}}{\text{°K}}} = 198.32 \text{ °K}$$

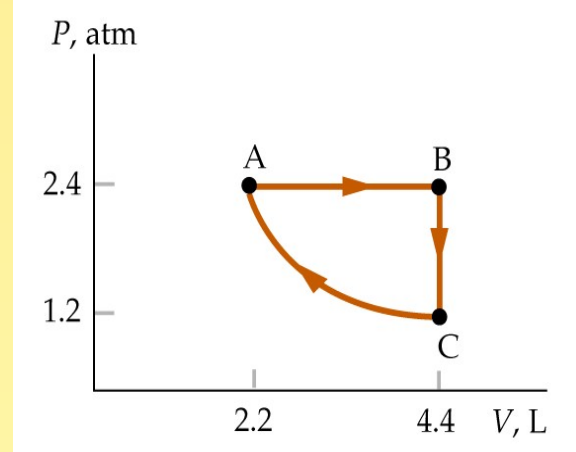
$$\left. \begin{array}{l} P_B = 2.4 \text{ atm} \approx 2.4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \\ V_B = 4.4 \text{ l} = 4.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \\ n = 0.32 \text{ mol} \\ PV = nRT \end{array} \right| \Rightarrow T_B = \frac{P_B V_B}{nR} \approx \frac{2.4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot 4.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{0.32 \cdot 8.32 \frac{\text{J}}{\text{°K}}} = 396.63 \text{ °K}$$

$$\left. \begin{array}{l} P_C = 1.2 \text{ atm} \approx 1.2 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \\ V_C = 4.4 \text{ l} = 4.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \\ n = 0.32 \text{ mol} \\ PV = nRT \end{array} \right| \Rightarrow T_C = \frac{P_C V_C}{nR} \approx \frac{1.2 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot 4.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{0.32 \cdot 8.32 \frac{\text{J}}{\text{°K}}} = 198.32 \text{ °K}$$

Punto	P (atm)	V (l)	T (°K)
A	2.4	2.2	198.32
B	2.4	4.4	396.63
C	1.2	4.4	198.32

Ejemplo 9.- Un sistema formado por 0,32 moles de un gas ideal monoatómico ocupa un volumen de 2,2 L a una presión de 2,4 atm (punto A de la figura). El sistema describe un ciclo formado por tres procesos:

- 1.- El gas se calienta a presión constante hasta que su volumen es 4,4 L en el punto B.
- 2.- El gas se enfría a volumen constante hasta que la presión disminuye a 1,2 atm (punto C).
- 3.- El gas experimenta una compresión isoterma y vuelve al punto A.
 - (a).- ¿cuál es la temperatura en los puntos A, B y C?
 - (b).- Determinar W , Q , y ΔU para cada proceso y para el ciclo completo.



Punto	P (atm)	V (l)	T (°K)
A	2.4	2.2	198.32
B	2.4	4.4	396.63
C	1.2	4.4	198.32

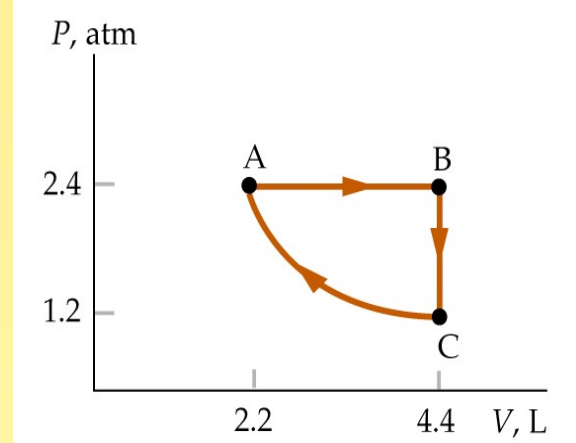
$$W_{AB} = P_{AB}(V_A - V_B) \approx 2.4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot (2.2 - 4.4) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = -528 \text{ J}$$

$$W_{BC} = 0 \text{ J}$$

$$W_{CA} = nRT_{AC} \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right) = P_A V_A \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right) \approx 2.4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot (4.4 - 2.2) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \ln\left(\frac{4.4}{2.2}\right) = 365.98 \text{ J}$$

Ejemplo 9.- Un sistema formado por 0,32 moles de un gas ideal monoatómico ocupa un volumen de 2,2 L a una presión de 2,4 atm (punto A de la figura). El sistema describe un ciclo formado por tres procesos:

- 1.- El gas se calienta a presión constante hasta que su volumen es 4,4 L en el punto B.
- 2.- El gas se enfría a volumen constante hasta que la presión disminuye a 1,2 atm (punto C).
- 3.- El gas experimenta una compresión isoterma y vuelve al punto A.
 - (a).- ¿cuál es la temperatura en los puntos A, B y C?
 - (b).- Determinar W , Q , y ΔU para cada proceso y para el ciclo completo.



Punto	P (atm)	V (l)	T (°K)
A	2.4	2.2	198.32
B	2.4	4.4	396.63
C	1.2	4.4	198.32

$$W_{AB} = P_{AB}(V_A - V_B) \approx 2.4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot (2.2 - 4.4) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = -528 \text{ J}$$

$$W_{BC} = 0 \text{ J}$$

$$W_{CA} = nRT_{AC} \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right) = P_A V_A \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right) \approx 2.4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot (4.4 - 2.2) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \ln\left(\frac{4.4}{2.2}\right) = 365.98 \text{ J}$$

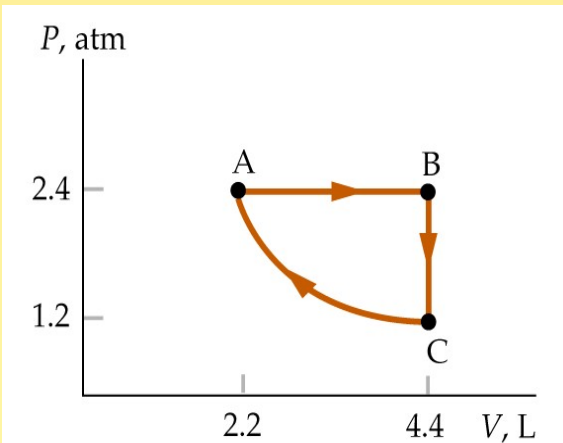
$$\Delta U_{AB} = \frac{3}{2} nR(T_B - T_A) \approx \frac{3}{2} 0.32 \cdot 8.32 \frac{\text{J}}{\text{°K}} (396.63 - 198.32) \text{ °K} = 791.97 \text{ J}$$

$$\Delta U_{BC} = \frac{3}{2} nR(T_C - T_B) \approx \frac{3}{2} 0.32 \cdot 8.32 \frac{\text{J}}{\text{°K}} (198.32 - 396.63) \text{ °K} = -791.97 \text{ J}$$

$$\Delta U_{CA} = \frac{3}{2} nR(T_A - T_C) = 0 \text{ J}$$

Ejemplo 9.- Un sistema formado por 0,32 moles de un gas ideal monoatómico ocupa un volumen de 2,2 L a una presión de 2,4 atm (punto A de la figura). El sistema describe un ciclo formado por tres procesos:

- 1.- El gas se calienta a presión constante hasta que su volumen es 4,4 L en el punto B.
- 2.- El gas se enfría a volumen constante hasta que la presión disminuye a 1,2 atm (punto C).
- 3.- El gas experimenta una compresión isoterma y vuelve al punto A.
 - (a).- ¿cuál es la temperatura en los puntos A, B y C?
 - (b).- Determinar W , Q , y ΔU para cada proceso y para el ciclo completo.



Punto	P (atm)	V (l)	T (°K)
A	2.4	2.2	198.32
B	2.4	4.4	396.63
C	1.2	4.4	198.32

$$W_{AB} = P_{AB}(V_A - V_B) \approx 2.4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot (2.2 - 4.4) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = -528 \text{ J}$$

$$W_{BC} = 0 \text{ J}$$

$$W_{CA} = nRT_{AC} \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right) = P_A V_A \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right) \approx 2.4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot (4.4 - 2.2) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \ln\left(\frac{4.4}{2.2}\right) = 365.98 \text{ J}$$

$$\Delta U_{AB} = \frac{3}{2} nR(T_B - T_A) \approx \frac{3}{2} 0.32 \cdot 8.32 \frac{\text{J}}{\text{°K}} (396.63 - 198.32) \text{ °K} = 791.97 \text{ J}$$

$$\Delta U_{BC} = \frac{3}{2} nR(T_C - T_B) \approx \frac{3}{2} 0.32 \cdot 8.32 \frac{\text{J}}{\text{°K}} (198.32 - 396.63) \text{ °K} = -791.97 \text{ J}$$

$$\Delta U_{CA} = \frac{3}{2} nR(T_A - T_C) = 0 \text{ J}$$

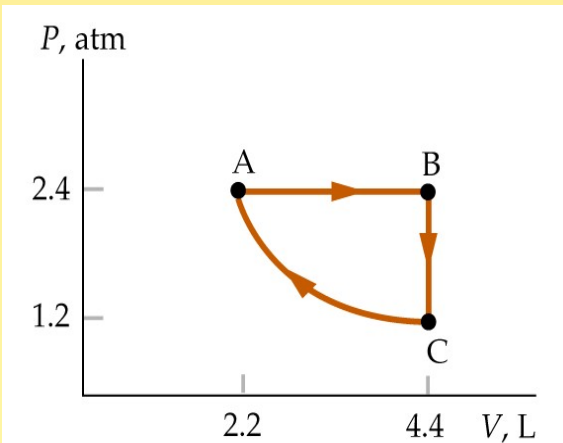
$$Q_{AB} = \Delta U_{AB} - W_{AB} = 791.97 \text{ J} + 528 \text{ J} = 1319.97 \text{ J}$$

$$Q_{BC} = \Delta U_{BC} - W_{BC} = -791.97 \text{ J} + 0 \text{ J} = -791.97 \text{ J}$$

$$Q_{CA} = \Delta U_{CA} - W_{CA} = 0 \text{ J} - 365.98 \text{ J} = -365.98 \text{ J}$$

Ejemplo 9.- Un sistema formado por 0,32 moles de un gas ideal monoatómico ocupa un volumen de 2,2 L a una presión de 2,4 atm (punto A de la figura). El sistema describe un ciclo formado por tres procesos:

- 1.- El gas se calienta a presión constante hasta que su volumen es 4,4 L en el punto B.
- 2.- El gas se enfría a volumen constante hasta que la presión disminuye a 1,2 atm (punto C).
- 3.- El gas experimenta una compresión isoterma y vuelve al punto A.
 - (a).- ¿cuál es la temperatura en los puntos A, B y C?
 - (b).- Determinar W , Q , y ΔU para cada proceso y para el ciclo completo.



Punto	P (atm)	V (l)	T (°K)
A	2.4	2.2	198.32
B	2.4	4.4	396.63
C	1.2	4.4	198.32

$$W_{AB} = P_{AB}(V_A - V_B) \approx 2.4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot (2.2 - 4.4) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = -528 \text{ J}$$

$$W_{BC} = 0 \text{ J}$$

$$W_{CA} = nRT_{AC} \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right) = P_A V_A \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right) \approx 2.4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot (4.4 - 2.2) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \ln\left(\frac{4.4}{2.2}\right) = 365.98 \text{ J}$$

$$\Delta U_{AB} = \frac{3}{2} nR(T_B - T_A) \approx \frac{3}{2} 0.32 \cdot 8.32 \frac{\text{J}}{\text{°K}} (396.63 - 198.32) \text{ °K} = 791.97 \text{ J}$$

$$\Delta U_{BC} = \frac{3}{2} nR(T_C - T_B) \approx \frac{3}{2} 0.32 \cdot 8.32 \frac{\text{J}}{\text{°K}} (198.32 - 396.63) \text{ °K} = -791.97 \text{ J}$$

$$\Delta U_{CA} = \frac{3}{2} nR(T_A - T_C) = 0 \text{ J}$$

$$Q_{AB} = \Delta U_{AB} - W_{AB} = 791.97 \text{ J} + 528 \text{ J} = 1319.97 \text{ J}$$

$$Q_{BC} = \Delta U_{BC} - W_{BC} = -791.97 \text{ J} + 0 \text{ J} = -791.97 \text{ J}$$

$$Q_{CA} = \Delta U_{CA} - W_{CA} = 0 \text{ J} - 365.98 \text{ J} = -365.98 \text{ J}$$

$$W_T = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} = -162.02 \text{ J}$$

$$\Delta U_T = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA} = 0 \text{ J}$$

$$Q_T = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA} = 162.02 \text{ J}$$

ESQUEMA DE DESARROLLO

- ~~1.- Introducción.~~
- ~~2.- Calor. Capacidad térmica y calor específico.~~
- ~~3.- Cambio de fase y calor latente.~~
- ~~4.- El experimento Joule: Primer principio de la termodinámica.~~
- ~~5.- Energía interna de un gas ideal.~~
- ~~6.- El trabajo y el diagrama PV para un gas.~~
- 7.- Capacidades caloríficas de gases.
- 8.- Capacidades caloríficas de sólidos.
- 9.- Expansión adiabática cuasiestática de un gas.

Capacidad calorífica de los gases.

Como vimos al principio del tema la capacidad calorífica de un material relacionaba la cantidad de calor que un determinado sistema tenía que absorber y la variación de temperatura que experimentaba.

$$Q = C\Delta T = mc\Delta T = nc'\Delta T$$

$C \Rightarrow$ capacidad térmica o calorífica de la sustancia.

$c = C/m \Rightarrow$ capacidad térmica por unidad de masa.

$c' = M \cdot c \Rightarrow$ calor específico molar (M masa molar).

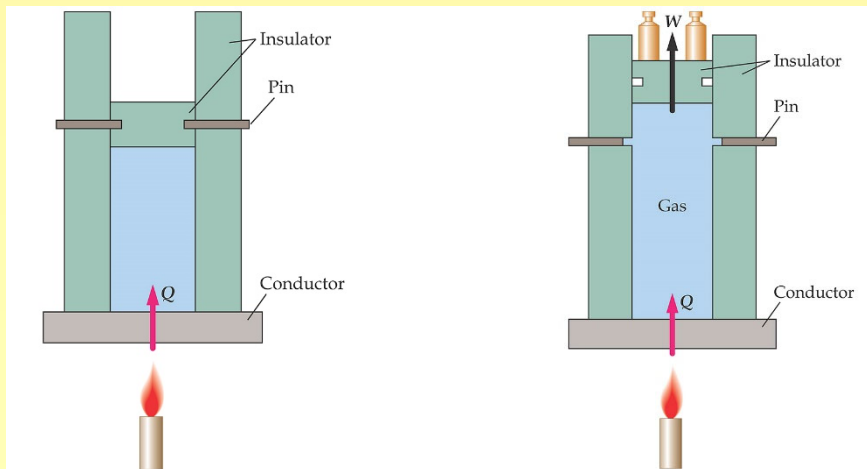
Capacidad calorífica de los gases.

Como vimos al principio del tema la capacidad calorífica de un material relacionaba la cantidad de calor que un determinado sistema tenía que absorber y la variación de temperatura que experimentaba.

$$Q = C\Delta T = mc\Delta T = nc'\Delta T$$

$C \Rightarrow$ capacidad térmica o calorífica de la sustancia.
 $c = C/m \Rightarrow$ capacidad térmica por unidad de masa.
 $c' = M \cdot c \Rightarrow$ calor específico molar (M masa molar).

La determinación de la capacidad calorífica de una sustancia proporciona información sobre su energía interna y de su estructura molecular. No obstante, según el primer principio de la termodinámica, el calor que le damos a un sistema no tiene que utilizarse exclusivamente para aumentar su energía interna y, por tanto, su temperatura, sino que puede ser utilizado también para hacer un trabajo mecánico. Así, podemos considerar un proceso a volumen constante, tal y como se muestra en la figura de la izquierda, en el que el trabajo sobre el sistema es cero, tal y como hemos visto en anteriores apartados, y en el que todo el calor se utiliza para cambiar la temperatura del sistema, o un proceso a presión constante, tal y como se muestra en la figura de la derecha, en la que el calor cedido al sistema se utiliza además de para aumentar la temperatura del sistema para la realización de un trabajo.



Capacidad calorífica de los gases.

Como vimos al principio del tema la capacidad calorífica de un material relacionaba la cantidad de calor que un determinado sistema tenía que absorber y la variación de temperatura que experimentaba.

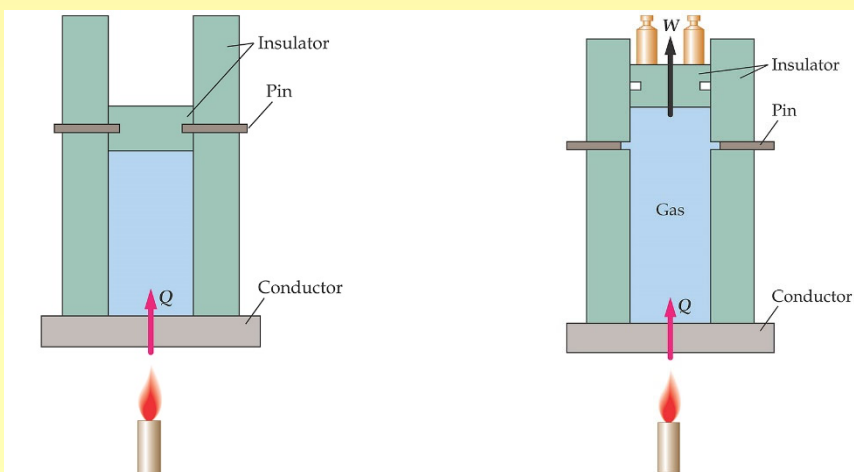
$$Q = C\Delta T = mc\Delta T = nc'\Delta T$$

$C \Rightarrow$ capacidad térmica o calorífica de la sustancia.

$c = C/m \Rightarrow$ capacidad térmica por unidad de masa.

$c' = M \cdot c \Rightarrow$ calor específico molar (M masa molar).

La determinación de la capacidad calorífica de una sustancia proporciona información sobre su energía interna y de su estructura molecular. No obstante, según el primer principio de la termodinámica, el calor que le damos a un sistema no tiene que utilizarse exclusivamente para aumentar su energía interna y, por tanto, su temperatura, sino que puede ser utilizado también para hacer un trabajo mecánico. Así, podemos considerar un proceso a volumen constante, tal y como se muestra en la figura de la izquierda, en el que el trabajo sobre el sistema es cero, tal y como hemos visto en anteriores apartados, y en el que todo el calor se utiliza para cambiar la temperatura del sistema, o un proceso a presión constante, tal y como se muestra en la figura de la derecha, en la que el calor cedido al sistema se utiliza además de para aumentar la temperatura del sistema para la realización de un trabajo.



Esto hace que sea necesario distinguir dos tipos de capacidades caloríficas diferentes:

Capacidad calorífica a volumen constante

$$Q_V = C_V \Delta T$$

Capacidad calorífica a presión constante

$$Q_P = C_P \Delta T$$

Capacidad calorífica de los gases.

Dado que en el proceso a volumen constante todo el calor se utiliza para cambiar la temperatura y en el proceso a presión constante parte del calor se utiliza para cambiar la temperatura y otra parte se utiliza en la realización de trabajo, de forma general se cumplirá que la capacidad calorífica a presión constante C_p será mayor que la capacidad calorífica a volumen constante C_v .

No obstante, para aquellos materiales que cambian poco su volumen con la temperatura (sólidos y líquidos fundamentalmente) $C_p \approx C_v$ y para la mayoría de aplicaciones prácticas pueden ser considerados iguales. Es por ello que en la lista que dimos al principio del tema, cuando hablamos de capacidades caloríficas, solo aparecían los valores de C_p para sólidos y líquidos (salvo el vapor de agua a 1 atm).

Tabla 18.1 Calores específicos y calores molares de algunos sólidos y líquidos			
Sustancia	c , kJ/kg · K	c , kcal/kg · K o Btu/lb · °F	c' , J/mol · K
Agua	4,18	1,00	75,2
Alcohol etílico	2,4	0,58	111
Aluminio	0,900	0,215	24,3
Bismuto	0,123	0,0294	25,7
Cobre	0,386	0,0923	24,5
Hielo (−10 °C)	2,05	0,49	36,9
Mercurio	0,140	0,033	28,3
Oro	0,126	0,0301	25,6
Plata	0,233	0,0558	24,9
Plomo	0,128	0,0305	26,4
Tungsteno	0,134	0,0321	24,8
Vapor (a 1 atm)	2,02	0,48	36,4
Vidrio	0,840	0,20	—
Zinc	0,387	0,0925	25,2

Los líquidos aparecen en rojo y el gas en azul.

Sin embargo, cuando un gas se calienta a presión constante, se dilata fácilmente y realiza un trabajo importante, de modo que la diferencia entre C_p y C_v no es despreciable. En este apartado vamos a calcular la capacidades caloríficas a presión y volumen constante de un gas ideal.

Capacidad calorífica de los gases.

Dado que en el proceso a volumen constante todo el calor se utiliza para cambiar la temperatura y en el proceso a presión constante parte del calor se utiliza para cambiar la temperatura y otra parte se utiliza en la realización de trabajo, de forma general se cumplirá que la capacidad calorífica a presión constante C_P será mayor que la capacidad calorífica a volumen constante C_V .

No obstante, para aquellos materiales que cambian poco su volumen con la temperatura (sólidos y líquidos fundamentalmente) $C_P \approx C_V$ y para la mayoría de aplicaciones prácticas pueden ser considerados iguales. Es por ello que en la lista que dimos al principio del tema, cuando hablamos de capacidades caloríficas, solo aparecían los valores de C_P para sólidos y líquidos (salvo el vapor de agua a 1 atm).

Tabla 18.1 Calores específicos y calores molares de algunos sólidos y líquidos			
Sustancia	c , kJ/kg · K	c , kcal/kg · K o Btu/lb · °F	c' , J/mol · K
Agua	4,18	1,00	75,2
Alcohol etílico	2,4	0,58	111
Aluminio	0,900	0,215	24,3
Bismuto	0,123	0,0294	25,7
Cobre	0,386	0,0923	24,5
Hielo (−10 °C)	2,05	0,49	36,9
Mercurio	0,140	0,033	28,3
Oro	0,126	0,0301	25,6
Plata	0,233	0,0558	24,9
Plomo	0,128	0,0305	26,4
Tungsteno	0,134	0,0321	24,8
Vapor (a 1 atm)	2,02	0,48	36,4
Vidrio	0,840	0,20	—
Zinc	0,387	0,0925	25,2

Los líquidos aparecen en rojo y el gas en azul.

Sin embargo, cuando un gas se calienta a presión constante, se dilata fácilmente y realiza un trabajo importante, de modo que la diferencia entre C_P y C_V no es despreciable. En este apartado vamos a calcular la capacidades caloríficas a presión y volumen constante de un gas ideal.

Capacidad calorífica a volumen constante

De forma general, por definición, la capacidad calorífica a volumen constante viene dada por:

$$Q = C_V \Delta T$$

Por otro lado, el primer principio de la termodinámica se escribiría en este caso como:

$$dE_{\text{int}} = dU = dQ + dW = dQ$$

donde se ha utilizado que en un proceso a volumen constante el trabajo que realiza el sistema es cero.

Capacidad calorífica de los gases.

Capacidad calorífica a volumen constante

Utilizando ambas expresiones llegamos a:

$$\left. \begin{array}{l} Q = C_V \Delta T \\ \Delta E_{\text{int}} = Q \end{array} \right| \Rightarrow \Delta E_{\text{int}} = C_V \Delta T \Rightarrow C_V = \frac{\Delta E_{\text{int}}}{\Delta T} = \frac{dE_{\text{int}}}{dT}$$

Esta expresión es válida para cualquier material.

Capacidad calorífica de los gases.

Capacidad calorífica a volumen constante

Utilizando ambas expresiones llegamos a:

$$\left. \begin{array}{l} Q = C_V \Delta T \\ \Delta E_{\text{int}} = Q \end{array} \right| \Rightarrow \Delta E_{\text{int}} = C_V \Delta T \Rightarrow C_V = \frac{\Delta E_{\text{int}}}{\Delta T} = \frac{dE_{\text{int}}}{dT}$$

Esta expresión es válida para cualquier material. Si particularizamos ahora el resultado para gases ideales teniendo en cuenta que:

$$E_{\text{in}} = \frac{g}{2} nRT \Rightarrow C_V = \frac{g}{2} nR \Rightarrow c'_V = \frac{g}{2} R \quad \text{donde } g \text{ es el número de grados de libertad del gas.}$$

Capacidad calorífica de los gases.

Capacidad calorífica a volumen constante

Utilizando ambas expresiones llegamos a:

$$\left. \begin{array}{l} Q = C_V \Delta T \\ \Delta E_{\text{int}} = Q \end{array} \right| \Rightarrow \Delta E_{\text{int}} = C_V \Delta T \Rightarrow C_V = \frac{\Delta E_{\text{int}}}{\Delta T} = \frac{dE_{\text{int}}}{dT}$$

Esta expresión es válida para cualquier material. Si particularizamos ahora el resultado para gases ideales teniendo en cuenta que:

$$E_{\text{in}} = \frac{g}{2} nRT \Rightarrow C_V = \frac{g}{2} nR \Rightarrow c'_V = \frac{g}{2} R \quad \text{donde } g \text{ es el número de grados de libertad del gas.}$$

Capacidad calorífica a presión constante

Por otro lado, para un proceso a presión constante tenemos que:

$$\left. \begin{array}{l} Q = C_P \Delta T \\ \Delta E_{\text{int}} = Q - P \Delta V \end{array} \right| \Rightarrow \Delta E_{\text{int}} = C_P \Delta T - P \Delta V \Rightarrow C_P \Delta T = \Delta E_{\text{int}} + P \Delta V = C_V \Delta T + P \Delta V$$

$$C_P \Delta T = C_V \Delta T + P \Delta V \Rightarrow (C_P - C_V) \Delta T = P \Delta V \Rightarrow C_P - C_V = P \frac{dV}{dT}$$

Esta expresión es válida para cualquier material.

Capacidad calorífica de los gases.

Capacidad calorífica a volumen constante

Utilizando ambas expresiones llegamos a:

$$\left. \begin{array}{l} Q = C_V \Delta T \\ \Delta E_{\text{int}} = Q \end{array} \right| \Rightarrow \Delta E_{\text{int}} = C_V \Delta T \Rightarrow C_V = \frac{\Delta E_{\text{int}}}{\Delta T} = \frac{dE_{\text{int}}}{dT}$$

Esta expresión es válida para cualquier material. Si particularizamos ahora el resultado para gases ideales teniendo en cuenta que:

$$E_{\text{int}} = \frac{g}{2} nRT \Rightarrow C_V = \frac{g}{2} nR \Rightarrow c'_V = \frac{g}{2} R \quad \text{donde } g \text{ es el número de grados de libertad del gas.}$$

Capacidad calorífica a presión constante

Por otro lado, para un proceso a presión constante tenemos que:

$$\left. \begin{array}{l} Q = C_P \Delta T \\ \Delta E_{\text{int}} = Q - P \Delta V \end{array} \right| \Rightarrow \Delta E_{\text{int}} = C_P \Delta T - P \Delta V \Rightarrow C_P \Delta T = \Delta E_{\text{int}} + P \Delta V = C_V \Delta T + P \Delta V$$

$$C_P \Delta T = C_V \Delta T + P \Delta V \Rightarrow (C_P - C_V) \Delta T = P \Delta V \Rightarrow C_P - C_V = P \frac{dV}{dT}$$

Esta expresión es válida para cualquier material. Si particularizamos ahora el resultado para gases ideales teniendo en cuenta que:

$$PV = nRT \Rightarrow PdV + VdP = nRdT \Rightarrow \frac{dV}{dT} = \frac{nR}{P} \Rightarrow C_P - C_V = nR \Rightarrow c'_P - c'_V = R$$

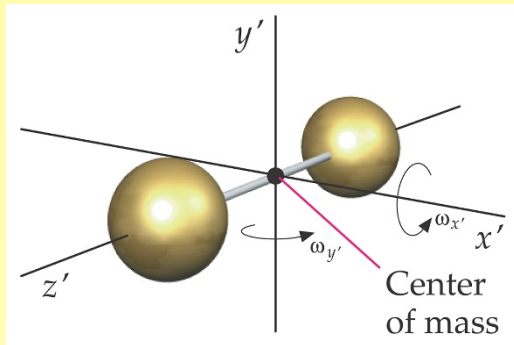
Capacidad calorífica de los gases.

Resumiendo tendríamos que:

Capacidad calorífica a volumen constante $c'_V = \frac{g}{2} R$

Capacidad calorífica a presión constante $c'_P - c'_V = R \Rightarrow c'_P = c'_V + R = \frac{g+2}{2} R$

Gas	g	c'_V / R	c'_P / R	$\frac{c'_P - c'_V}{R}$
Monoatómico	3	1.5	2.5	1
Diatómico	5	2.5	3.5	1
Poliatómico	6	3	4	1



Capacidad calorífica de los gases.

Resumiendo tendríamos que:

Capacidad calorífica a volumen constante $c'_V = \frac{g}{2} R$

Capacidad calorífica a presión constante $c'_P - c'_V = R \Rightarrow c'_P = c'_V + R = \frac{g+2}{2} R$

Gas	g	c'_V / R	c'_P / R	$\frac{c'_P - c'_V}{R}$
Monoatómico	3	1.5	2.5	1
Diatómico	5	2.5	3.5	1
Poliatómico	6	3	4	1

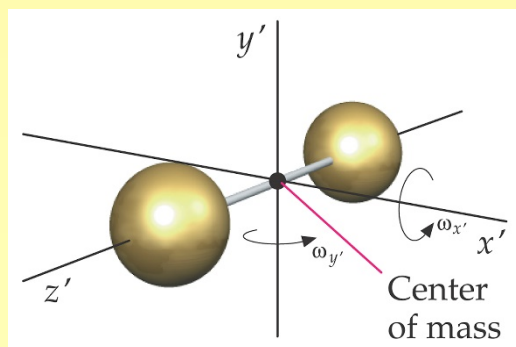
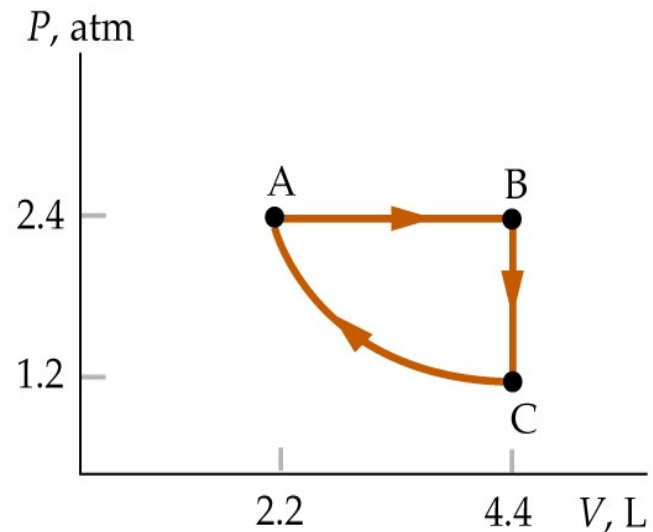


Tabla 18.3 Capacidades caloríficas molares (J/mol · K) de varios gases a 25 °C

Gas	c'_P	c'_V	c'_V/R	$c'_P - c'_V$	$(c'_P - c'_V)/R$
<i>Monoatómico</i>					
He	20,79	12,52	1,51	8,27	0,99
Ne	20,79	12,68	1,52	8,11	0,98
Ar	20,79	12,45	1,50	8,34	1,00
Kr	20,79	12,45	1,50	8,34	1,00
Xe	20,79	12,52	1,51	8,27	0,99
<i>Diatómico</i>					
N ₂	29,12	20,80	2,50	8,32	1,00
H ₂	28,82	20,44	2,46	8,38	1,01
O ₂	29,37	20,98	2,52	8,39	1,01
CO	29,04	20,74	2,49	8,30	1,00
<i>Poliatómico</i>					
CO ₂	36,62	28,17	3,39	8,45	1,02
N ₂ O	36,90	28,39	3,41	8,51	1,02
H ₂ S	36,12	27,36	3,29	8,76	1,05

Ejemplo 9.- Un sistema formado por 0,32 moles de un gas ideal monoatómico con $c'_v = 3RT/2$ ocupa un volumen de 2,2 L a una presión de 2,4 atm (punto A de la figura). El sistema describe un ciclo formado por tres procesos:

- 1.- El gas se calienta a presión constante hasta que su volumen es 4,4 L en el punto B.
- 2.- El gas se enfría a volumen constante hasta que la presión disminuye a 1,2 atm (punto C).
- 3.- El gas experimenta una compresión isoterma y vuelve al punto A.



- (a).- ¿cuál es la temperatura en los puntos A, B y C?
- (b).- Determinar W , Q , y ΔU para cada proceso y para el ciclo completo.

**Los grupos de prácticas se abren el
próximo jueves 16 de febrero a las 8:00**

**Las prácticas comienzan los días 9 y 10
de marzo (jueves y viernes).**

RESUMEN DE CLASES ANTERIORES

TEMA 1

Principio cero de la termodinámica: Si dos objetos están en equilibrio térmico con un tercero, entonces están en equilibrio térmico entre sí.



Dos objetos están en equilibrio térmico cuando tienen la misma temperatura.

Ley (ecuación de estado) de los gases ideales $PV = kNT = kN_A nT = RnT$

Teoría cinética de los gases: Para un gas ideal, el concepto macroscópico de temperatura está directamente relacionado con la energía cinética promedio que tienen a nivel microscópico las moléculas que lo forman:

$$E_{\text{mecánica}} = g \frac{kT}{2} \Rightarrow E_T = g \frac{NkT}{2} = g \frac{nN_A T}{2}$$

donde g es el número de grados de libertad del sistema

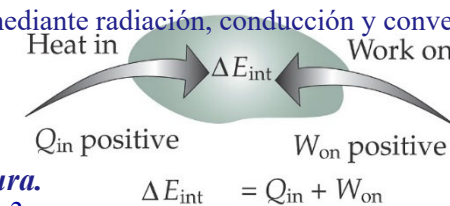
TEMA 2

Calor: El calor es la transferencia de energía entre sistemas con diferentes temperaturas. Puede transferirse mediante radiación, conducción y convección.

Primer principio de la termodinámica: La variación de energía interna de un sistema es igual al calor transferido al sistema mas el trabajo realizado sobre el sistema.

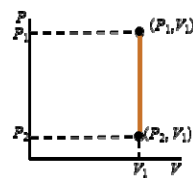


Existencia de una función de estado que llamamos energía interna.



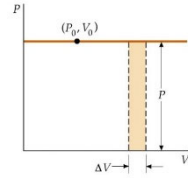
Energía interna de un gas ideal: La energía interna de un gas ideal depende sólo de su temperatura.

Trabajo y diagrama PV para un gas:



proceso isocórico (a volumen constante)

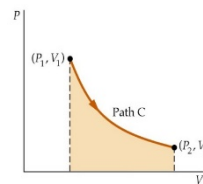
$$W_{\text{sobre el gas}} = 0$$



proceso isobaro (a presión constante)

$$W_{\text{sobre el gas}} = -P_0 \Delta V$$

$$W_{\text{sobre el gas}} = - \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

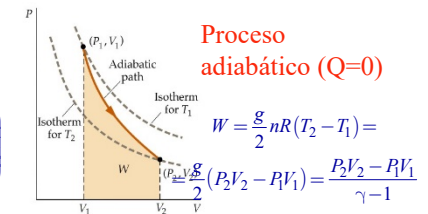


$$E_{\text{int}} = U = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT$$

Proceso isotérmico (temperatura constante)

$$W_{\text{sobre el gas}} = nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

Para un gas ideal



Proceso adiabático ($Q=0$)

$$W = \frac{g}{2} nR(T_2 - T_1) =$$

$$= \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

Capacidades caloríficas:

Capacidades caloríficas de los gases:

$$Q = \Delta E_{\text{int}} - W$$

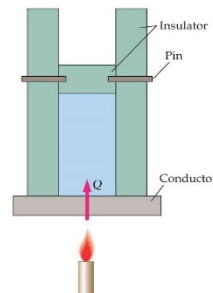
$$c'_V = \frac{g}{2} R \quad c'_P - c'_V = R$$

$$Q = nc' \Delta T$$

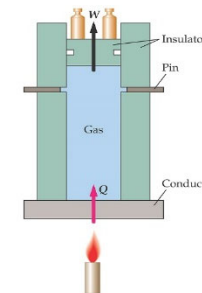
Tabla 18.1

Calores específicos y calores molares de algunos sólidos y líquidos

Sustancia	c , kJ/kg · K	c , kcal/kg · K o Btu/lb · °F	c' , J/mol · K
Agua	4,18	1,00	75,2
Alcohol etílico	2,4	0,58	111
Aluminio	0,900	0,215	24,3
Bismuto	0,123	0,0294	25,7
Cobre	0,386	0,0923	24,5
Hielo (−10 °C)	2,05	0,49	36,9
Mercurio	0,140	0,033	28,3
Oro	0,126	0,0301	25,6
Plata	0,233	0,0558	24,9
Plomo	0,128	0,0305	26,4
Tungsteno	0,134	0,0321	24,8
Vapor (a 1 atm)	2,02	0,48	36,4
Vidrio	0,840	0,20	—
Zinc	0,387	0,0925	25,2



$$C_V = \frac{\Delta E_{\text{int}}}{\Delta T} = \frac{dE_{\text{int}}}{dT}$$



$$C_P = C_V + P \frac{dV}{dT}$$

Gas	g	c'_V / R	c'_P / R	$\frac{c'_P - c'_V}{R}$
Monoatómico	3	1.5	2.5	1
Diatómico	5	2.5	3.5	1
Poliatómico	6	3	4	1

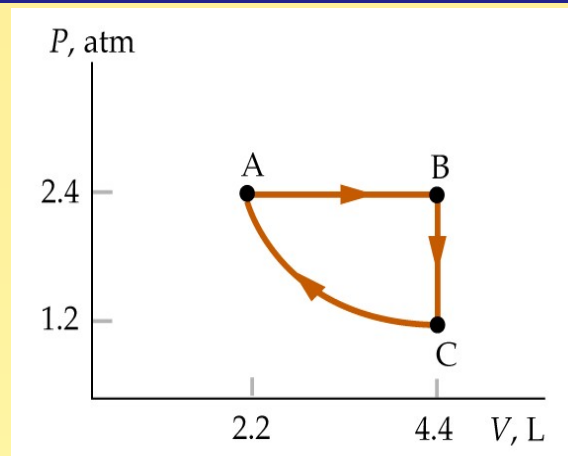
15/02/2023

92

Calor y primer principio de la Termodinámica. Capacidad calorífica de los gases.

Ejemplo 9.- Un sistema formado por 0,32 moles de un gas ideal monoatómico ocupa un volumen de 2,2 L a una presión de 2,4 atm (punto A de la figura). El sistema describe un ciclo formado por tres procesos:

- 1.- El gas se calienta a presión constante hasta que su volumen es 4,4 L en el punto B.
 - 2.- El gas se enfría a volumen constante hasta que la presión disminuye a 1,2 atm (punto C).
 - 3.- El gas experimenta una compresión isoterma y vuelve al punto A.
- (a).- ¿cuál es la temperatura en los puntos A, B y C?
 (b).- Determinar W , Q , y ΔU para cada proceso y para el ciclo completo.



$$\left. \begin{array}{l} P_A = 2.4 \text{ atm} \approx 2.4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \\ V_A = 2.2 \text{ l} = 2.2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \\ n = 0.32 \text{ mol} \\ PV = nRT \end{array} \right| \Rightarrow T_A = \frac{P_A V_A}{nR} \approx \frac{2.4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot 2.2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{0.32 \cdot 8.32 \frac{\text{J}}{\text{°K}}} = 198.32 \text{ °K}$$

$$\left. \begin{array}{l} P_B = 2.4 \text{ atm} \approx 2.4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \\ V_B = 4.4 \text{ l} = 4.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \\ n = 0.32 \text{ mol} \\ PV = nRT \end{array} \right| \Rightarrow T_B = \frac{P_B V_B}{nR} \approx \frac{2.4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot 4.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{0.32 \cdot 8.32 \frac{\text{J}}{\text{°K}}} = 396.63 \text{ °K}$$

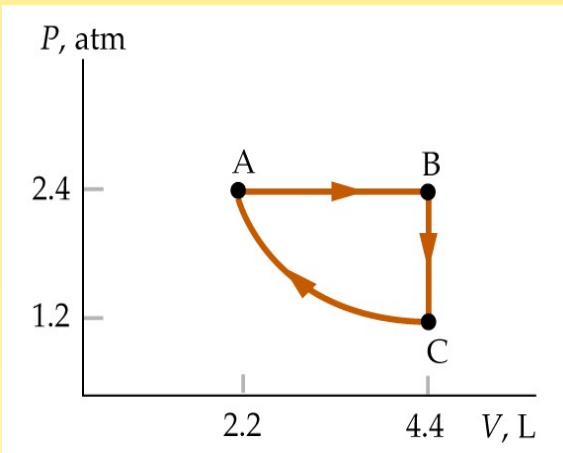
$$\left. \begin{array}{l} P_C = 1.2 \text{ atm} \approx 1.2 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \\ V_C = 4.4 \text{ l} = 4.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \\ n = 0.32 \text{ mol} \\ PV = nRT \end{array} \right| \Rightarrow T_C = \frac{P_C V_C}{nR} \approx \frac{1.2 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot 4.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{0.32 \cdot 8.32 \frac{\text{J}}{\text{°K}}} = 198.32 \text{ °K}$$

Punto	P (atm)	V (l)	T (°K)
A	2.4	2.2	198.32
B	2.4	4.4	396.63
C	1.2	4.4	198.32

Calor y primer principio de la Termodinámica. Capacidad calorífica de los gases.

Ejemplo 9.- Un sistema formado por 0,32 moles de un gas ideal monoatómico ocupa un volumen de 2,2 L a una presión de 2,4 atm (punto A de la figura). El sistema describe un ciclo formado por tres procesos:

- 1.- El gas se calienta a presión constante hasta que su volumen es 4,4 L en el punto B.
 - 2.- El gas se enfría a volumen constante hasta que la presión disminuye a 1,2 atm (punto C).
 - 3.- El gas experimenta una compresión isoterma y vuelve al punto A.
- (a).- ¿cuál es la temperatura en los puntos A, B y C?
 (b).- Determinar W , Q , y ΔU para cada proceso y para el ciclo completo.



Punto	P (atm)	V (l)	T (°K)
A	2.4	2.2	198.32
B	2.4	4.4	396.63
C	1.2	4.4	198.32

$$W_{AB} = P_{AB} (V_A - V_B) \approx 2.4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot (2.2 - 4.4) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = -528 \text{ J}$$

$$W_{BC} = 0 \text{ J}$$

$$W_{CA} = nRT_{AC} \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right) = P_A V_A \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right) \approx 2.4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot (4.4 - 2.2) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \ln\left(\frac{4.4}{2.2}\right) = 365.98 \text{ J}$$

$$\Rightarrow W_T = -162.02 \text{ J}$$

$$\Delta U_{AB} = \frac{3}{2} nR (T_B - T_A) \approx \frac{3}{2} 0.32 \cdot 8.32 \frac{\text{J}}{\text{°K}} (396.63 - 198.32) \text{ °K} = 791.97 \text{ J}$$

$$\Delta U_{BC} = \frac{3}{2} nR (T_C - T_B) \approx \frac{3}{2} 0.32 \cdot 8.32 \frac{\text{J}}{\text{°K}} (198.32 - 396.63) \text{ °K} = -791.97 \text{ J}$$

$$\Delta U_{CA} = \frac{3}{2} nR (T_A - T_C) = 0 \text{ J}$$

$$Q_{AB} = \Delta U_{AB} - W_{AB} = 791.97 \text{ J} + 528 \text{ J} = 1319.97 \text{ J}$$

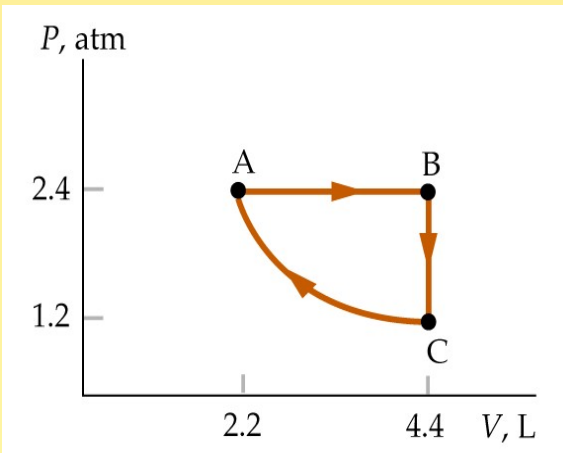
$$Q_{BC} = \Delta U_{BC} - W_{BC} = -791.97 \text{ J} + 0 \text{ J} = -791.97 \text{ J}$$

$$Q_{CA} = \Delta U_{CA} - W_{CA} = 0 \text{ J} - 365.98 \text{ J} = -365.98 \text{ J}$$

Calor y primer principio de la Termodinámica. Capacidad calorífica de los gases.

Ejemplo 9.- Un sistema formado por 0,32 moles de un gas ideal monoatómico ocupa un volumen de 2,2 L a una presión de 2,4 atm (punto A de la figura). El sistema describe un ciclo formado por tres procesos:

- 1.- El gas se calienta a presión constante hasta que su volumen es 4,4 L en el punto B.
 - 2.- El gas se enfría a volumen constante hasta que la presión disminuye a 1,2 atm (punto C).
 - 3.- El gas experimenta una compresión isoterma y vuelve al punto A.
- (a).- ¿cuál es la temperatura en los puntos A, B y C?
 (b).- Determinar W , Q , y ΔU para cada proceso y para el ciclo completo.



Punto	P (atm)	V (l)	T (°K)
A	2.4	2.2	198.32
B	2.4	4.4	396.63
C	1.2	4.4	198.32

$$W_{AB} = P_{AB}(V_A - V_B) \approx 2.4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot (2.2 - 4.4) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = -528 \text{ J}$$

$$W_{BC} = 0 \text{ J}$$

$$W_{CA} = nRT_{AC} \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right) = P_A V_A \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right) \approx 2.4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot (4.4 - 2.2) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \ln\left(\frac{4.4}{2.2}\right) = 365.98 \text{ J}$$

$$\Rightarrow W_T = -162.02 \text{ J}$$

$$\Delta U_{AB} = \frac{3}{2} nR(T_B - T_A) \approx \frac{3}{2} 0.32 \cdot 8.32 \frac{\text{J}}{\text{°K}} (396.63 - 198.32) \text{ °K} = 791.97 \text{ J}$$

$$\Delta U_{BC} = \frac{3}{2} nR(T_C - T_B) \approx \frac{3}{2} 0.32 \cdot 8.32 \frac{\text{J}}{\text{°K}} (198.32 - 396.63) \text{ °K} = -791.97 \text{ J}$$

$$\Delta U_{CA} = \frac{3}{2} nR(T_A - T_C) = 0 \text{ J}$$

$$Q_{AB} = nc'_p(T_B - T_A) = \frac{5}{2} nR(T_B - T_A) = \frac{5}{2} 0.32 \cdot 8.32 \frac{\text{J}}{\text{°K}} (396.63 - 198.32) \text{ °K} = 1319.95 \text{ J}$$

$$Q_{BC} = nc'_v(T_B - T_A) = \frac{3}{2} nR(T_B - T_A) = \frac{3}{2} 0.32 \cdot 8.32 \frac{\text{J}}{\text{°K}} (198.32 - 396.63) \text{ °K} = -791.97 \text{ J}$$

$Q_{CA}?$

$$Q_{AB} = \Delta U_{AB} - W_{AB} = 791.97 \text{ J} + 528 \text{ J} = 1319.97 \text{ J}$$

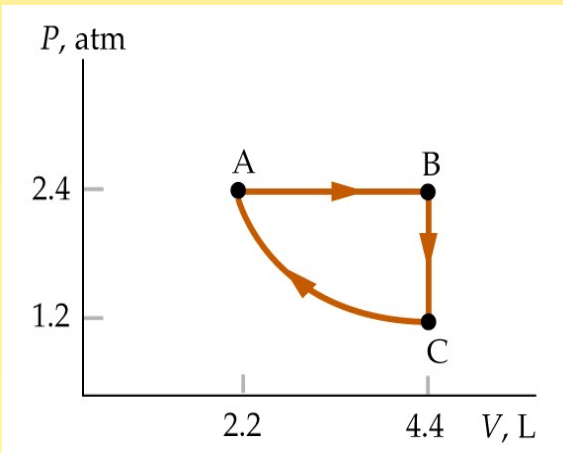
$$Q_{BC} = \Delta U_{BC} - W_{BC} = -791.97 \text{ J} + 0 \text{ J} = -791.97 \text{ J}$$

$$Q_{CA} = \Delta U_{CA} - W_{CA} = 0 \text{ J} - 365.98 \text{ J} = -365.98 \text{ J}$$

Calor y primer principio de la Termodinámica. Capacidad calorífica de los gases.

Ejemplo 9.- Un sistema formado por 0,32 moles de un gas ideal monoatómico ocupa un volumen de 2,2 L a una presión de 2,4 atm (punto A de la figura). El sistema describe un ciclo formado por tres procesos:

- 1.- El gas se calienta a presión constante hasta que su volumen es 4,4 L en el punto B.
 - 2.- El gas se enfría a volumen constante hasta que la presión disminuye a 1,2 atm (punto C).
 - 3.- El gas experimenta una compresión isoterma y vuelve al punto A.
- (a).- ¿cuál es la temperatura en los puntos A, B y C?
 (b).- Determinar W , Q , y ΔU para cada proceso y para el ciclo completo.



Punto	P (atm)	V (l)	T (°K)
A	2.4	2.2	198.32
B	2.4	4.4	396.63
C	1.2	4.4	198.32

$$W_{AB} = P_{AB} (V_A - V_B) \approx 2.4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot (2.2 - 4.4) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = -528 \text{ J}$$

$$W_{BC} = 0 \text{ J}$$

$$W_{CA} = nRT_{AC} \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right) = P_A V_A \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right) \approx 2.4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot (4.4 - 2.2) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \ln\left(\frac{4.4}{2.2}\right) = 365.98 \text{ J}$$

$$\Rightarrow W_T = -162.02 \text{ J}$$

$$\Delta U_{AB} = \frac{3}{2} nR(T_B - T_A) \approx \frac{3}{2} 0.32 \cdot 8.32 \frac{\text{J}}{\text{°K}} (396.63 - 198.32) \text{ °K} = 791.97 \text{ J}$$

$$\Delta U_{BC} = \frac{3}{2} nR(T_C - T_B) \approx \frac{3}{2} 0.32 \cdot 8.32 \frac{\text{J}}{\text{°K}} (198.32 - 396.63) \text{ °K} = -791.97 \text{ J}$$

$$\Delta U_{CA} = \frac{3}{2} nR(T_A - T_C) = 0 \text{ J}$$

$$Q_{AB} = nc'_p(T_B - T_A) = \frac{5}{2} nR(T_B - T_A) = \frac{5}{2} 0.32 \cdot 8.32 \frac{\text{J}}{\text{°K}} (396.63 - 198.32) \text{ °K} = 1319.95 \text{ J}$$

$$Q_{BC} = nc'_v(T_B - T_A) = \frac{3}{2} nR(T_B - T_A) = \frac{3}{2} 0.32 \cdot 8.32 \frac{\text{J}}{\text{°K}} (198.32 - 396.63) \text{ °K} = -791.97 \text{ J}$$

¿ Q_{CA} ?

Función de estado

$$Q_{AB} = \Delta U_{AB} - W_{AB} = 791.97 \text{ J} + 528 \text{ J} = 1319.97 \text{ J}$$

$$Q_{BC} = \Delta U_{BC} - W_{BC} = -791.97 \text{ J} + 0 \text{ J} = -791.97 \text{ J}$$

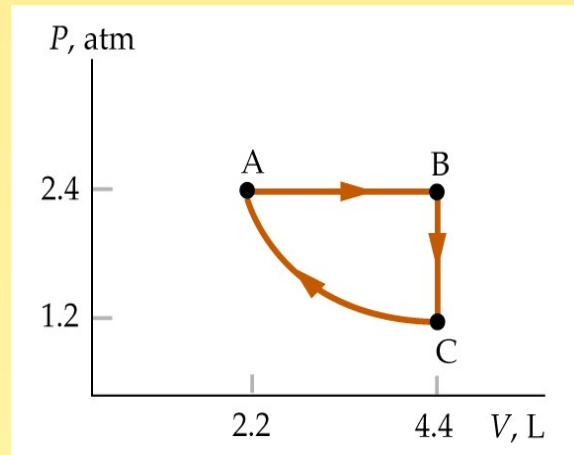
$$Q_{CA} = \Delta U_{CA} - W_{CA} = 0 \text{ J} - 365.98 \text{ J} = -365.98 \text{ J}$$

$$\Delta U_T = Q_T + W_T \Rightarrow Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA} = \Delta U_T - W_T \Rightarrow Q_{CA} = -W_T - Q_{AB} - Q_{BC} = -365.96 \text{ J}$$

Calor y primer principio de la Termodinámica. Capacidad calorífica de los gases.

Ejemplo 9.- Un sistema formado por 0,32 moles de un gas ideal monoatómico ocupa un volumen de 2,2 L a una presión de 2,4 atm (punto A de la figura). El sistema describe un ciclo formado por tres procesos:

- 1.- El gas se calienta a presión constante hasta que su volumen es 4,4 L en el punto B.
 - 2.- El gas se enfría a volumen constante hasta que la presión disminuye a 1,2 atm (punto C).
 - 3.- El gas experimenta una compresión isoterma y vuelve al punto A.
- (a).- ¿cuál es la temperatura en los puntos A, B y C?
 (b).- Determinar W , Q , y ΔU para cada proceso y para el ciclo completo.



Punto	P (atm)	V (l)	T (°K)
A	2.4	2.2	198.32
B	2.4	4.4	396.63
C	1.2	4.4	198.32

$$W_{AB} = P_{AB}(V_A - V_B) \approx 2.4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot (2.2 - 4.4) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = -528 \text{ J}$$

$$W_{BC} = 0 \text{ J}$$

$$W_{CA} = nRT_{AC} \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right) = P_A V_A \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right) \approx 2.4 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot (4.4 - 2.2) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \ln\left(\frac{4.4}{2.2}\right) = 365.98 \text{ J}$$

$$\Rightarrow W_T = -162.02 \text{ J}$$

$$\Delta U_{AB} = \frac{3}{2} nR(T_B - T_A) \approx \frac{3}{2} 0.32 \cdot 8.32 \frac{\text{J}}{\text{°K}} (396.63 - 198.32) \text{ °K} = 791.97 \text{ J}$$

$$\Delta U_{BC} = \frac{3}{2} nR(T_C - T_B) \approx \frac{3}{2} 0.32 \cdot 8.32 \frac{\text{J}}{\text{°K}} (198.32 - 396.63) \text{ °K} = -791.97 \text{ J}$$

$$\Delta U_{CA} = \frac{3}{2} nR(T_A - T_C) = 0 \text{ J}$$

$$Q_{AB} = \Delta U_{AB} - W_{AB} = 791.97 \text{ J} + 528 \text{ J} = 1319.97 \text{ J}$$

$$Q_{BC} = \Delta U_{BC} - W_{BC} = -791.97 \text{ J} + 0 \text{ J} = -791.97 \text{ J}$$

$$Q_{CA} = \Delta U_{CA} - W_{CA} = 0 \text{ J} - 365.98 \text{ J} = -365.98 \text{ J}$$

$$Q_{AB} = nc'_p(T_B - T_A) = \frac{5}{2} nR(T_B - T_A) = \frac{5}{2} 0.32 \cdot 8.32 \frac{\text{J}}{\text{°K}} (396.63 - 198.32) \text{ °K} = 1319.95 \text{ J}$$

$$Q_{BC} = nc'_v(T_B - T_A) = \frac{3}{2} nR(T_B - T_A) = \frac{3}{2} 0.32 \cdot 8.32 \frac{\text{J}}{\text{°K}} (198.32 - 396.63) \text{ °K} = -791.97 \text{ J}$$

¿ Q_{CA} ?

Función de estado

$$\Delta U_T = Q_T + W_T \Rightarrow Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA} = \Delta U_T - W_T \Rightarrow Q_{CA} = -W_T - Q_{AB} - Q_{BC} = -365.96 \text{ J}$$

$$\Delta U_{AB} = Q_{AB} + W_{AB} = 791.97 \text{ J}$$

$$\Delta U_{BC} = Q_{BC} + W_{BC} = -791.97 \text{ J}$$

$$\Delta U_{CA} = Q_{CA} + W_{CA} = 0 \text{ J}$$

$$W_T = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} = -162.02 \text{ J}$$

$$\Delta U_T = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA} = 0 \text{ J}$$

$$Q_T = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA} = 162.02 \text{ J}$$

ESQUEMA DE DESARROLLO

- ~~1.- Introducción.~~
- ~~2.- Calor. Capacidad térmica y calor específico.~~
- ~~3.- Cambio de fase y calor latente.~~
- ~~4.- El experimento Joule: Primer principio de la termodinámica.~~
- ~~5.- Energía interna de un gas ideal.~~
- ~~6.- El trabajo y el diagrama PV para un gas.~~
- ~~7.- Capacidades caloríficas de gases.~~
- 8.- Capacidades caloríficas de sólidos.
- 9.- Expansión adiabática cuasiestática de un gas.

Capacidad calorífica de los sólidos.

Ya hemos comentado que los sólidos y líquidos tienen valores de las dos capacidades caloríficas muy parecidas (de hecho en la mayoría de casos prácticos pueden considerarse iguales). En concreto todos los metales tienen calores molares muy similares. Experimentalmente, se ha comprobado que la mayoría de los sólidos tienen capacidades caloríficas molares aproximadamente iguales a $3R$. Esta propiedad se conoce como ley de Dulong-Petit y puede comprenderse si aplicamos el teorema de equipartición al modelo sencillo de sólido indicado en la figura. De acuerdo con este modelo, un sólido consiste en una disposición regular de átomos, cada uno de los cuales tiene una posición fija de equilibrio y está conectado mediante “muelles” a sus vecinos. Todos los átomos pueden vibrar en las direcciones x , y y z . La energía total de un átomo en un sólido es, pues,

$$E_{in} = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{1}{2}k_{eff}x^2 + \frac{1}{2}k_{eff}y^2 + \frac{1}{2}k_{eff}z^2$$

donde k_{eff} es la constante elástica efectiva de los hipotéticos muelles. Cada átomo tiene así seis grados de libertad. El teorema de equipartición establece que una sustancia en equilibrio tiene una energía media por mol de $KT/2$ por cada grado de libertad. Así, la energía interna del sólido será igual a:

$$E_{in} = \frac{6}{2}nRT = 3nRT$$

y su capacidad calorífica molar será:

$$15/02/2023 \quad c'_V = 3R = 3 \cdot 8.314 = 24.942 \text{ J/(mol} \cdot \text{°K)} \approx c'_P$$

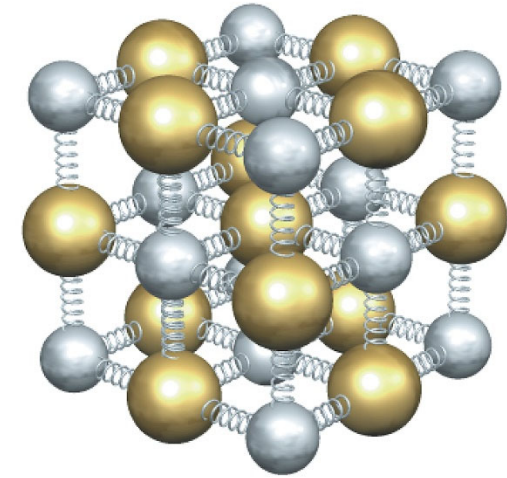


Tabla 18.1

Calores específicos y calores molares de algunos sólidos y líquidos

Sustancia	c , kJ/kg · K	c , kcal/kg · K o Btu/lb · °F	c' , J/mol · K
Agua	4,18	1,00	75,2
Alcohol etílico	2,4	0,58	111
Aluminio	0,900	0,215	24,3
Bismuto	0,123	0,0294	25,7
Cobre	0,386	0,0923	24,5
Hielo (−10 °C)	2,05	0,49	36,9
Mercurio	0,140	0,033	28,3
Oro	0,126	0,0301	25,6
Plata	0,233	0,0558	24,9
Plomo	0,128	0,0305	26,4
Tungsteno	0,134	0,0321	24,8
Vapor (a 1 atm)	2,02	0,48	36,4
Vidrio	0,840	0,20	—
Zinc	0,387	0,0925	25,2

Fallos en la teoría de equipartición.

Si bien el teorema de equipartición permitió interpretar con notable éxito los calores molares de gases y sólidos, tuvo igualmente fallos de enorme importancia. Por ejemplo, si una molécula de un gas diatómico, como la de la figura, gira alrededor de la línea que une los átomos, debería haber un grado de libertad adicional. Análogamente, si una molécula diatómica no es rígida, los dos átomos deberán vibrar a lo largo de la línea que los une. Entonces deberíamos tener dos grados de libertad más, correspondientes a las energías cinética y potencial de vibración.

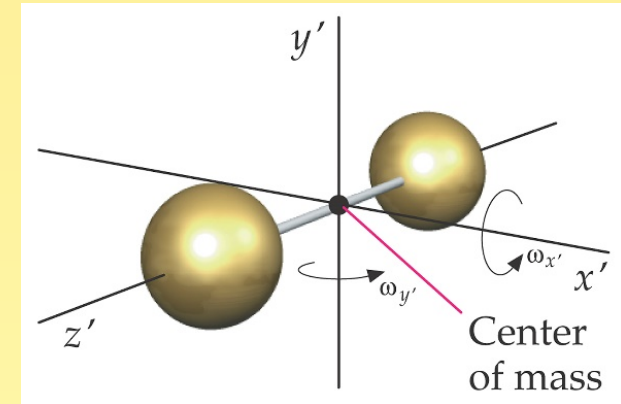


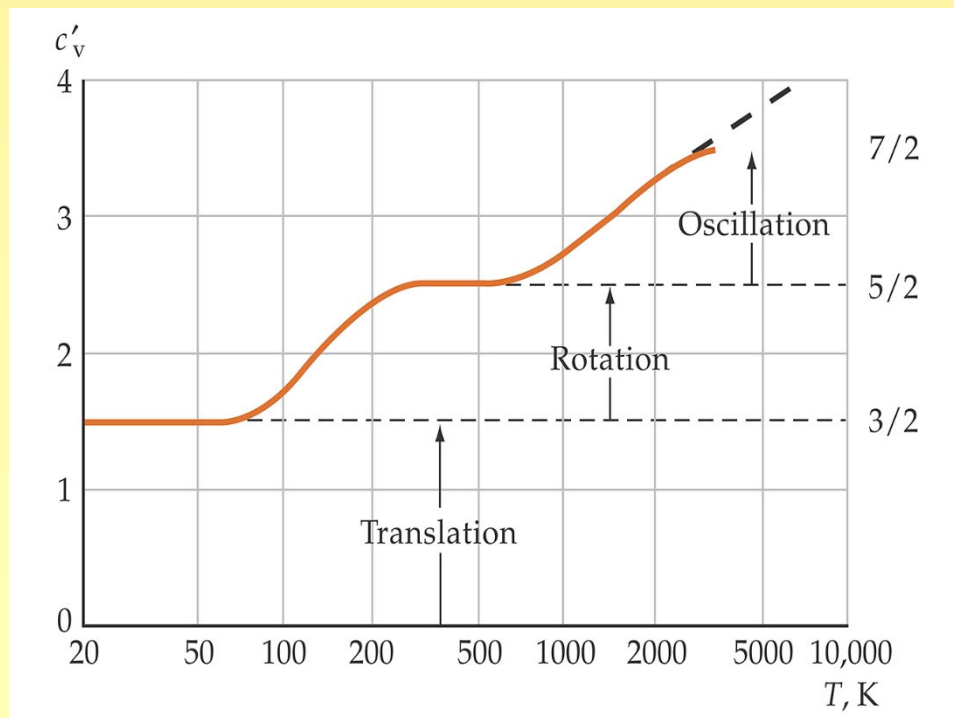
Tabla 18.3 Capacidades caloríficas molares (J/mol · K) de varios gases a 25 °C

Gas	c'_p	c'_v	c'_v/R	$c'_p - c'_v$	$(c'_p - c'_v)/R$
<i>Monoatómico</i>					
He	20,79	12,52	1,51	8,27	0,99
Ne	20,79	12,68	1,52	8,11	0,98
Ar	20,79	12,45	1,50	8,34	1,00
Kr	20,79	12,45	1,50	8,34	1,00
Xe	20,79	12,52	1,51	8,27	0,99
<i>Diatómico</i>					
N ₂	29,12	20,80	2,50	8,32	1,00
H ₂	28,82	20,44	2,46	8,38	1,01
O ₂	29,37	20,98	2,52	8,39	1,01
CO	29,04	20,74	2,49	8,30	1,00
<i>Poliatómico</i>					
CO ₂	36,62	28,17	3,39	8,45	1,02
N ₂ O	36,90	28,39	3,41	8,51	1,02
H ₂ S	36,12	27,36	3,29	8,76	1,05

Pero, de acuerdo con los valores medidos de las capacidades caloríficas molares de la tabla 18.3, los gases diatómicos, aparentemente, ni giran alrededor de la línea que une los átomos, ni vibran. El teorema de equipartición no da ninguna explicación para esto, ni para el hecho de que las moléculas monoatómicas, aparentemente, no giren alrededor de ninguno de los tres ejes posibles de rotación mutuamente perpendiculares.

Fallos en la teoría de equipartición.

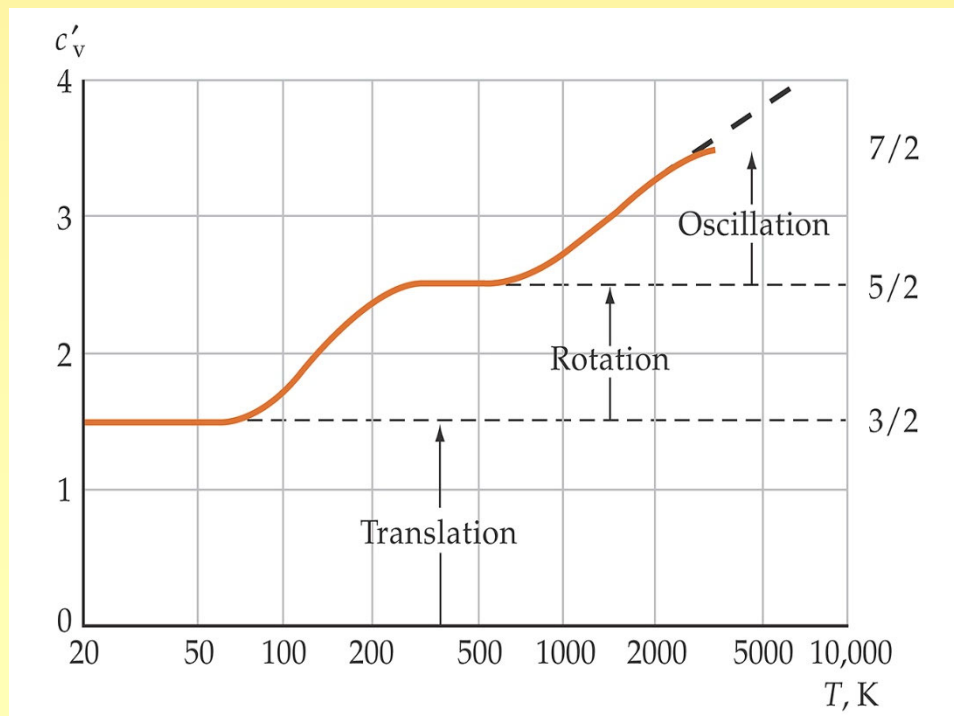
Además, el teorema de equipartición predice valores constantes para las capacidades caloríficas de los gases, pero cuando se hacen medidas cuidadosas se ve que estas magnitudes dependen ligeramente de la temperatura, lo cual es contrario a las predicciones del teorema de equipartición. El caso mas espectacular de la dependencia de la capacidad calorífica con la temperatura es el del H_2 , que se muestra en la figura. A temperaturas inferiores a 70 K, el valor de para el H_2 es el mismo que el correspondiente a moléculas de gas que tienen movimiento de traslación, pero no de rotación o vibración. A temperaturas entre 250 K y 700 K, que corresponde a moléculas con movimiento de rotación, pero no de vibración, y a temperaturas mayores que 700 K, las moléculas de H_2 empiezan a vibrar. Sin embargo, las moléculas se disocian antes de que alcance el valor.



Gas	g	c'_v / R	c'_p / R	$\frac{c'_p - c'_v}{R}$
Monoatómico	3	1.5	2.5	1
Diatómico	5	2.5	3.5	1
Poliatómico	6	3	4	1

Fallos en la teoría de equipartición.

Además, el teorema de equipartición predice valores constantes para las capacidades caloríficas de los gases, pero cuando se hacen medidas cuidadosas se ve que estas magnitudes dependen ligeramente de la temperatura, lo cual es contrario a las predicciones del teorema de equipartición. El caso mas espectacular de la dependencia de la capacidad calorífica con la temperatura es el del H_2 , que se muestra en la figura. A temperaturas inferiores a 70 K, el valor de para el H_2 es el mismo que el correspondiente a moléculas de gas que tienen movimiento de traslación, pero no de rotación o vibración. A temperaturas entre 250 K y 700 K, que corresponde a moléculas con movimiento de rotación, pero no de vibración, y a temperaturas mayores que 700 K, las moléculas de H_2 empiezan a vibrar. Sin embargo, las moléculas se disocian antes de que alcance el valor.



Gas	g	c'_v / R	c'_p / R	$\frac{c'_p - c'_v}{R}$
Monoatómico	3	1.5	2.5	1
Diatómico	5	2.5	3.5	1
Poliatómico	6	3	4	1

Por ultimo, el teorema de equipartición de la energía predice un valor constante de $3R$ para la capacidad calorífica de los solidos. Este resultado es valido para la mayoría de los solidos a altas temperaturas, aunque no para todos, y deja de ser valido a temperaturas muy bajas.

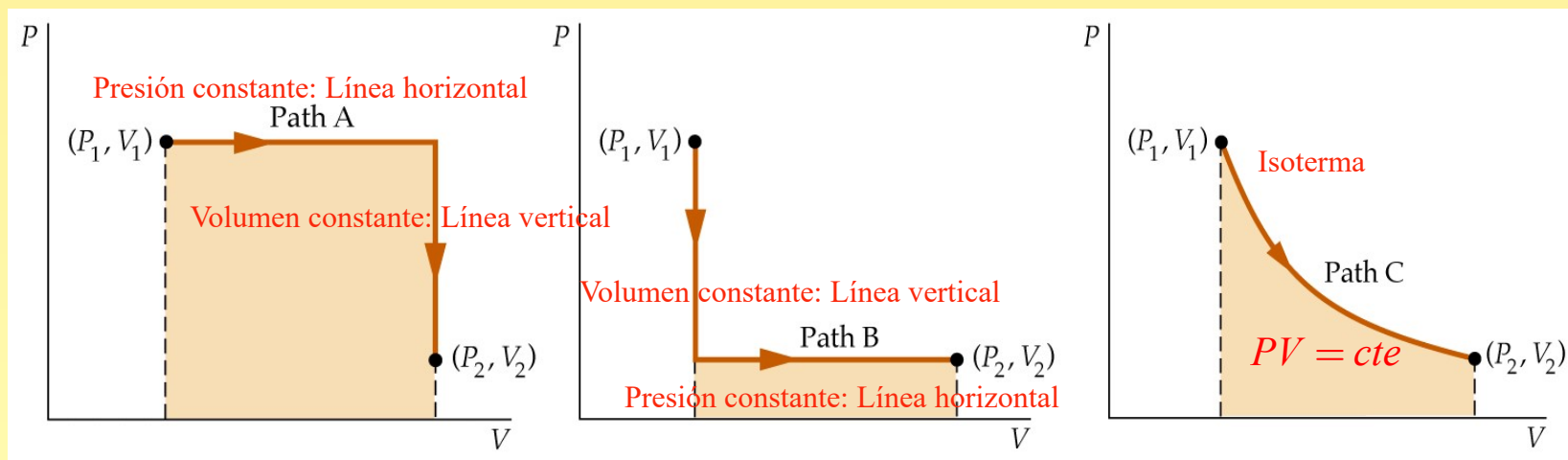
El teorema de equipartición falla por la cuantización de la energía (capítulo 18 apartado 8 Tipler-Mosca).

ESQUEMA DE DESARROLLO

- ~~1. Introducción.~~
- ~~2. Calor. Capacidad térmica y calor específico.~~
- ~~3. Cambio de fase y calor latente.~~
- ~~4. El experimento Joule: Primer principio de la termodinámica.~~
- ~~5. Energía interna de un gas ideal.~~
- ~~6. El trabajo y el diagrama PV para un gas.~~
- ~~7. Capacidades caloríficas de gases.~~
- ~~8. Capacidades caloríficas de sólidos.~~
- 9.- Expansión adiabática cuasiestática de un gas.

Expansión adiabática cuasiestática de un gas.

A lo largo del tema hemos analizado tres procesos termodinámicos diferentes: proceso a presión constante, proceso a volumen constante y proceso a temperatura constante. Igualmente para todos ellos hemos calculado como sería la curva que los representaría en el diagrama PV y el trabajo y el calor realizados.



Hay otros procesos muy importantes en las máquinas térmicas que son los procesos adiabáticos. Un proceso adiabático es aquel en el que no existe flujo de calor ni entrante ni saliente del sistema. En este apartado consideraremos la expansión adiabática cuasiestática de un gas, durante la cual el gas, contenido en un recipiente térmicamente aislado, se expande lentamente contra un pistón, realizando trabajo sobre él. El objetivo principal es obtener la relación entre P y V en un proceso adiabático para poder representarlo en un diagrama PV .

Expansión adiabática cuasiestática de un gas ideal.

Como ni entra ni sale calor del gas, el trabajo realizado por el mismo es igual a su disminución de energía interna y la temperatura del gas disminuye. En la figura se indica la curva que representa este proceso en un diagrama PV.

Aplicando el primer principio de la Termodinámica:

$$dE_{\text{int}} = dQ + dW = -PdV$$

Por otro lado, hemos obtenido que: $dE_{\text{int}} = C_V dT$

Utilizando los dos resultados llegamos a: $C_V dT = -PdV$

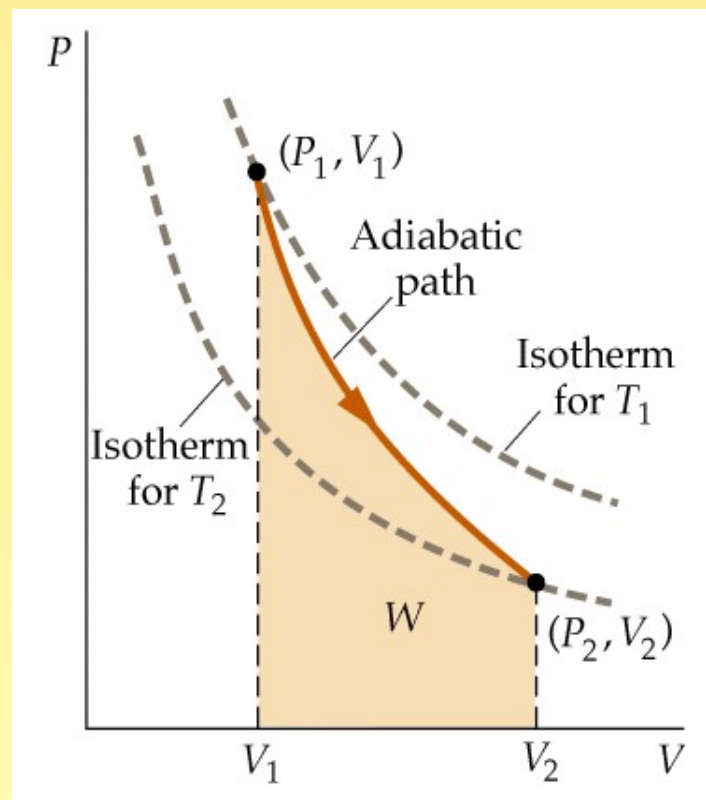
Para un **gas ideal** tenemos que: $PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$

De donde: $C_V dT = -\frac{nRT}{V} dV \Rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{nR}{C_V} \frac{dV}{V}$

Integrando llegamos a:

$$\ln(T) = -\frac{nR}{C_V} \ln(V) + cte \Rightarrow TV^{R/c'_V} = cte$$

Teniendo en cuenta que: $c'_P - c'_V = R$



Compresión adiabática cuasiestática de un gas ideal. Las líneas a trazos son las isoterma correspondientes a las temperaturas inicial y final. La curva que conecta los estados inicial y final de la compresión adiabática tiene una pendiente mayor que las isoterma, debido a que la temperatura aumenta durante la compresión.

Llegamos finalmente a:

$$TV^{\frac{c'_P - c'_V}{c'_V}} = TV^{\gamma-1} = \frac{PV^{\gamma}}{nR} = cte \Rightarrow PV^{\gamma} = cte'$$

donde: $\gamma = \frac{c'_P}{c'_V} = \frac{R + c'_V}{c'_V} = \frac{2 + g}{g}$ g = número de grados de libertad del sistema

Expansión adiabática cuasiestática de un gas ideal.

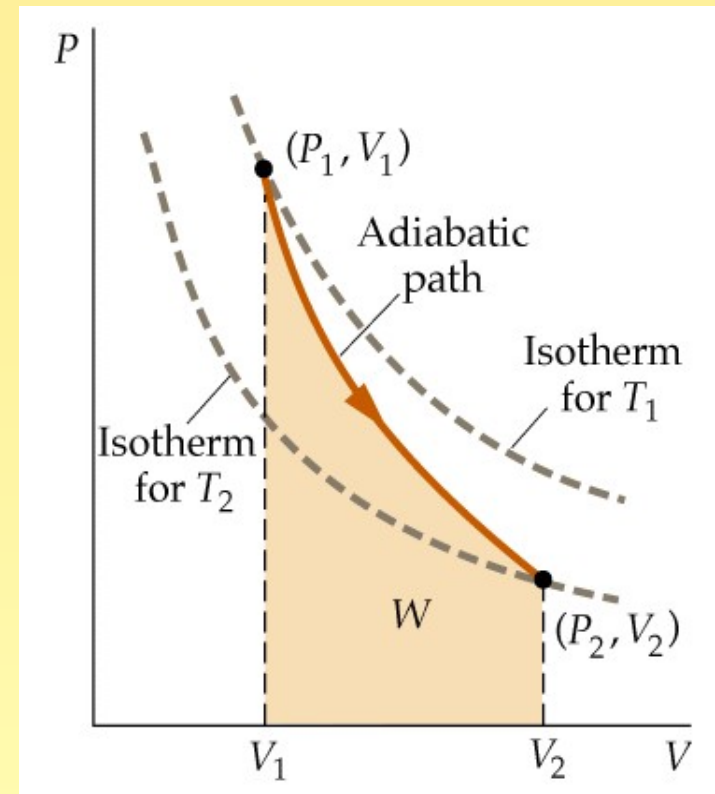
Por lo tanto, para la expansión adiabática cuasiestática de un gas ideal se cumple:

$$TV^{\gamma-1} = cte;$$

$$PV^{\gamma} = cte'; \quad \gamma = \frac{2+g}{g}$$

$$P^{1-\gamma}T^{\gamma} = cte'';$$

Gas	γ
Monoatómico	1.66
Diatómico	1.4
Poliatómico	1.33



Compresión adiabática cuasiestática de un gas ideal. Las líneas a trazos son las isotermas correspondientes a las temperaturas inicial y final. La curva que conecta los estados inicial y final de la compresión adiabática tiene una pendiente mayor que las isotermas, debido a que la temperatura aumenta durante la compresión.

Expansión adiabática cuasiestática de un gas ideal.

Por lo tanto, para la expansión adiabática cuasiestática de un gas ideal se cumple:

$$TV^{\gamma-1} = cte;$$

$$PV^{\gamma} = cte'; \quad \gamma = \frac{2+g}{g}$$

$$P^{1-\gamma}T^{\gamma} = cte'';$$

Gas	γ
Monoatómico	1.66
Diatómico	1.4
Poliatómico	1.33

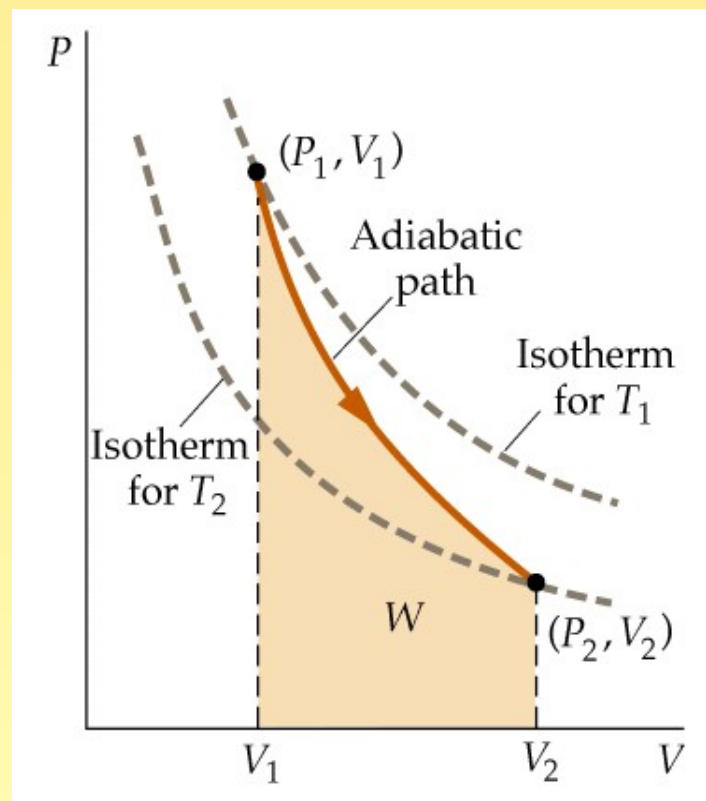
El trabajo que realiza el sistema en un proceso adiabático será por tanto:

$$W_{\text{sobre el gas}} = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{cte}{V^{\gamma}} dV = \frac{cte}{\gamma-1} \left[\frac{1}{V^{\gamma-1}} \right]_{V_1}^{V_2}$$

$$W_{\text{sobre el gas}} = \frac{1}{\gamma-1} \left[\frac{cte}{V^{\gamma-1}} \right]_{V_1}^{V_2} = \frac{1}{\gamma-1} \left(\frac{cte}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{cte}{V_1^{\gamma-1}} \right) =$$

$$= \frac{1}{\gamma-1} \left(\frac{P_2 V_2^{\gamma}}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{P_1 V_1^{\gamma}}{V_1^{\gamma-1}} \right) = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma-1} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma-1}$$

15/02/2023



Compresión adiabática cuasiestática de un gas ideal. Las líneas a trazos son las isotermas correspondientes a las temperaturas inicial y final. La curva que conecta los estados inicial y final de la compresión adiabática tiene una pendiente mayor que las isotermas, debido a que la temperatura aumenta durante la compresión.

O también utilizando el primer principio de la Termodinámica:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{int}} &= \frac{g}{2} nR(T_2 - T_1) = \frac{g}{2} (P_2 V_2 - P_1 V_1) = \\ &= \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma-1} \end{aligned}$$

107

**Los grupos de prácticas se abren el
próximo jueves 16 de febrero a las 8:00**

**Las prácticas comienzan los días 9 y 10
de marzo (jueves y viernes).**

RESUMEN DE CLASES ANTERIORES

TEMA 1

Principio cero de la termodinámica: Si dos objetos están en equilibrio térmico con un tercero, entonces están en equilibrio térmico entre sí.



Dos objetos están en equilibrio térmico cuando tienen la misma temperatura.

Ley (ecuación de estado) de los gases ideales $PV = kNT = kN_A nT = RnT$

Teoría cinética de los gases: Para un gas ideal, el concepto macroscópico de temperatura está directamente relacionado con la energía cinética promedio que tienen a nivel microscópico las moléculas que lo forman:

$$E_{\text{mecánica}} = g \frac{kT}{2} \Rightarrow E_T = g \frac{NkT}{2} = g \frac{nN_A T}{2}$$

donde g es el número de grados de libertad del sistema

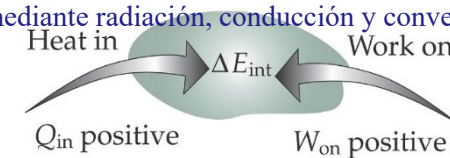
TEMA 2

Calor: El calor es la transferencia de energía entre sistemas con diferentes temperaturas. Puede transferirse mediante radiación, conducción y convección.

Primer principio de la termodinámica: La variación de energía interna de un sistema es igual al calor transferido al sistema mas el trabajo realizado sobre el sistema.



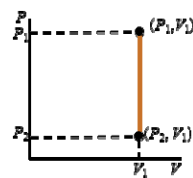
Existencia de una función de estado que llamamos energía interna.



$$\Delta E_{\text{int}} = Q_{\text{in}} + W_{\text{on}}$$

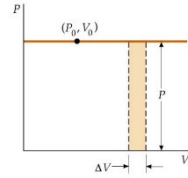
Energía interna de un gas ideal: La energía interna de un gas ideal depende sólo de su temperatura.

Trabajo y diagrama PV para un gas:



proceso isocórico (a volumen constante)

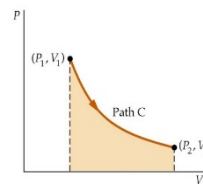
$$W_{\text{sobre el gas}} = 0$$



proceso isobaro (a presión constante)

$$W_{\text{sobre el gas}} = -P_0 \Delta V$$

$$W_{\text{sobre el gas}} = - \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

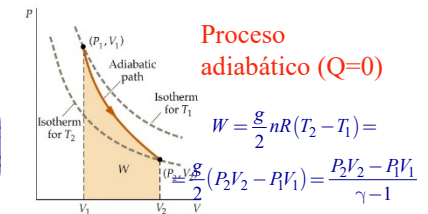


$$E_{\text{int}} = U = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT$$

Proceso isotérmico (temperatura constante)

$$W_{\text{sobre el gas}} = nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

Para un gas ideal



Proceso adiabático ($Q=0$)

$$W = \frac{g}{2} nR(T_2 - T_1) =$$

$$= \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

Capacidades caloríficas:

Capacidades caloríficas de los gases:

$$Q = \Delta E_{\text{int}} - W$$

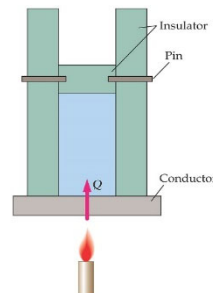
$$c'_V = \frac{g}{2} R \quad c'_P - c'_V = R$$

$$Q = nc' \Delta T$$

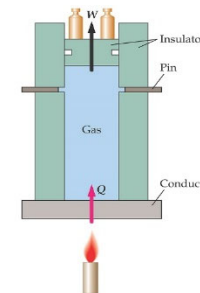
Tabla 18.1

Calores específicos y calores molares de algunos sólidos y líquidos

Sustancia	c , kJ/kg · K	c , kcal/kg · K o Btu/lb · °F	c' , J/mol · K
Agua	4,18	1,00	75,2
Alcohol etílico	2,4	0,58	111
Aluminio	0,900	0,215	24,3
Bismuto	0,123	0,0294	25,7
Cobre	0,386	0,0923	24,5
Hielo (−10 °C)	2,05	0,49	36,9
Mercurio	0,140	0,033	28,3
Oro	0,126	0,0301	25,6
Plata	0,233	0,0558	24,9
Plomo	0,128	0,0305	26,4
Tungsteno	0,134	0,0321	24,8
Vapor (a 1 atm)	2,02	0,48	36,4
Vidrio	0,840	0,20	—
Zinc	0,387	0,0925	25,2



$$C_V = \frac{\Delta E_{\text{int}}}{\Delta T} = \frac{dE_{\text{int}}}{dT}$$



$$C_P = C_V + P \frac{dV}{dT}$$

Gas	g	c'_V / R	c'_P / R	$\frac{c'_P - c'_V}{R}$
Monoatómico	3	1.5	2.5	1
Diatómico	5	2.5	3.5	1
Poliatómico	6	3	4	1

15/02/2023

109

Ejemplo 10.- Una cantidad de aire ($\gamma = 1.4$) se expande adiabática y cuasiestáticamente desde una presión inicial de 2 atm y volumen de 2 L a temperatura ambiente (20 °C) hasta dos veces su volumen original.

(a).- ¿Cuál es la presión final?

(b).- ¿Cuál es la temperatura final?

(c).- ¿Cuál es el trabajo realizado por el gas?

Calor y primer principio de la Termodinámica. Expansión adiabática cuasiestática de un gas.

Ejemplo 10.- Una cantidad de aire ($\gamma = 1.4$) se expande adiabáticamente y cuasiestáticamente desde una presión inicial de 2 atm y volumen de 2 L a temperatura ambiente (20 °C) hasta dos veces su volumen original.

- (a).- ¿Cuál es la presión final?
 - (b).- ¿Cuál es la temperatura final?
 - (c).- ¿Cuál es el trabajo realizado por el gas?
-

$$\left. \begin{aligned} P_A &= 2 \text{ atm} \approx 2 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \\ V_A &= 2 \text{ l} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \\ T_A &= 20 \text{ °C} = 293.15 \text{ °K} \end{aligned} \right|$$

Calor y primer principio de la Termodinámica. Expansión adiabática cuasiestática de un gas.

Ejemplo 10.- Una cantidad de aire ($\gamma = 1.4$) se expande adiabáticamente y cuasiestáticamente desde una presión inicial de 2 atm y volumen de 2 L a temperatura ambiente (20 °C) hasta dos veces su volumen original.

- (a).- ¿Cuál es la presión final?
(b).- ¿Cuál es la temperatura final?
(c).- ¿Cuál es el trabajo realizado por el gas?

$$\left. \begin{aligned} P_A &= 2 \text{ atm} \approx 2 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \\ V_A &= 2 \text{ l} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \\ T_A &= 20 \text{ °C} = 293.15 \text{ °K} \end{aligned} \right|$$



$$\left. \begin{aligned} P_A V_A^\gamma &= P_B V_B^\gamma \Rightarrow P_B = P_A \frac{V_A^\gamma}{V_B^\gamma} = 2 \left(\frac{2}{4} \right)^{1.4} \text{ atm} = 0.7579 \text{ atm} \\ V_B &= 4 \text{ l} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \\ \frac{P_B V_B}{P_A V_A} &= \frac{T_B}{T_A} \Rightarrow T_B = T_A \frac{P_B V_B}{P_A V_A} = 293 \frac{0.7579 \cdot 4}{2 \cdot 2} \text{ °K} = 222.17 \text{ °K} \end{aligned} \right|$$

Calor y primer principio de la Termodinámica. Expansión adiabática cuasiestática de un gas.

Ejemplo 10.- Una cantidad de aire ($\gamma = 1.4$) se expande adiabáticamente y cuasiestáticamente desde una presión inicial de 2 atm y volumen de 2 L a temperatura ambiente (20 °C) hasta dos veces su volumen original.

- (a).- ¿Cuál es la presión final?
(b).- ¿Cuál es la temperatura final?
(c).- ¿Cuál es el trabajo realizado por el gas?

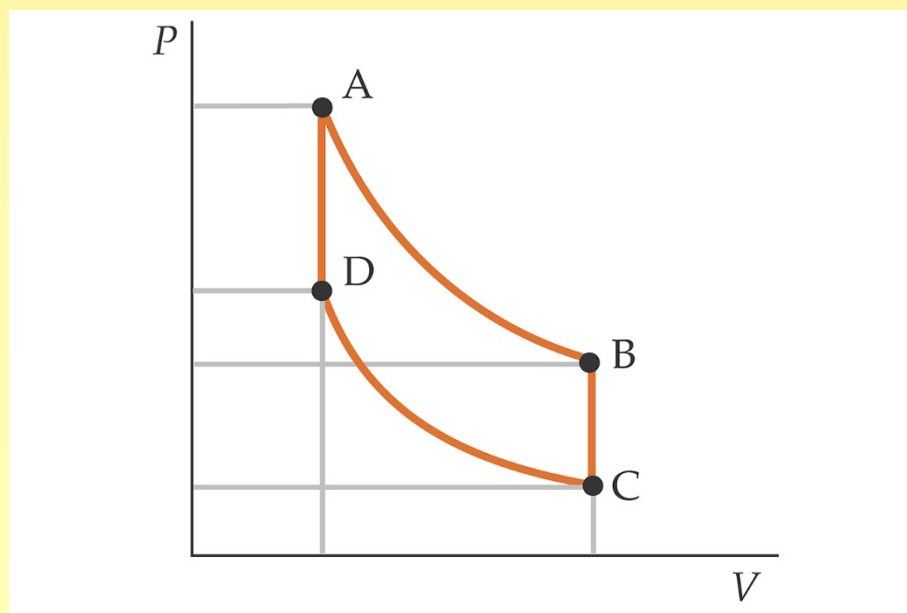
$$\left. \begin{aligned} P_A &= 2 \text{ atm} \approx 2 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \\ V_A &= 2 \text{ l} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \\ T_A &= 20 \text{ °C} = 293.15 \text{ °K} \end{aligned} \right|$$



$$\left. \begin{aligned} P_A V_A^\gamma &= P_B V_B^\gamma \Rightarrow P_B = P_A \frac{V_A^\gamma}{V_B^\gamma} = 2 \left(\frac{2}{4} \right)^{1.4} \text{ atm} = 0.7579 \text{ atm} \\ V_B &= 4 \text{ l} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \\ \frac{P_B V_B}{P_A V_A} &= \frac{T_B}{T_A} \Rightarrow T_B = T_A \frac{P_B V_B}{P_A V_A} = 293 \frac{0.7579 \cdot 4}{2 \cdot 2} \text{ °K} = 222.17 \text{ °K} \end{aligned} \right|$$

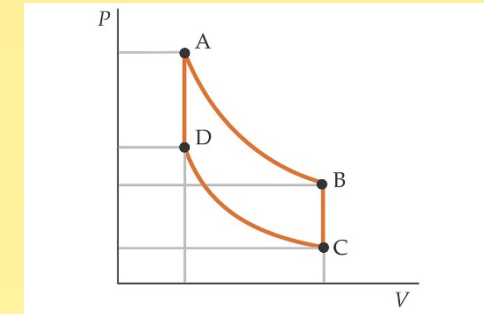
$$W_{AB} = \frac{P_B V_B - P_A V_A}{\gamma - 1} \approx \frac{75790 \text{ N/m}^2 \cdot 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 - 2 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{1.4 - 1} = -242.1 \text{ J}$$

Ejemplo 11.- En el punto D de la figura, la presión y la temperatura de 2 moles de un gas ideal diatómico son 2 atm y 360 K. El volumen del gas en el punto B del diagrama PV es tres veces mayor que en el punto D y su presión es doble que la del punto C . Las trayectorias AB y CD representan procesos isotermos. El gas realiza un ciclo completo a lo largo de los procesos $DABCD$. Determinar el trabajo total realizado por el gas y el calor suministrado al gas a lo largo de cada porción del ciclo.



Calor y primer principio de la Termodinámica. Expansión adiabática cuasiestática de un gas.

En el punto D de la figura, la presión y la temperatura de 2 moles de un gas ideal diatómico son 2 atm y 360 K. El volumen del gas en el punto B del diagrama PV es tres veces mayor que en el punto D y su presión es doble que la del punto C . Las trayectorias AB y CD representan procesos isotermos. El gas realiza un ciclo completo a lo largo de los procesos $DABCD$. Determinar el trabajo total realizado por el gas y el calor suministrado al gas a lo largo de cada porción del ciclo.

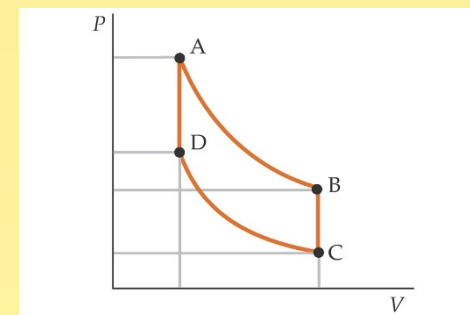


1. Inicialmente tenemos:

Puntos	P (atm)	V	T (°K)
A	P_A	V_D	T_A
B	$2 \cdot P_C$	$3 \cdot V_D$	T_A
C	P_C	$3 \cdot V_D$	360
D	2	V_D	360

Calor y primer principio de la Termodinámica. Expansión adiabática cuasiestática de un gas.

En el punto D de la figura, la presión y la temperatura de 2 moles de un gas ideal diatómico son 2 atm y 360 K. El volumen del gas en el punto B del diagrama PV es tres veces mayor que en el punto D y su presión es doble que la del punto C . Las trayectorias AB y CD representan procesos isotermos. El gas realiza un ciclo completo a lo largo de los procesos $DABCD$. Determinar el trabajo total realizado por el gas y el calor suministrado al gas a lo largo de cada porción del ciclo.



1. Inicialmente tenemos:

Puntos	P (atm)	V	T (°K)
A	P_A	V_D	T_A
B	$2 \cdot P_C$	$3 \cdot V_D$	T_A
C	P_C	$3 \cdot V_D$	360
D	2	V_D	360

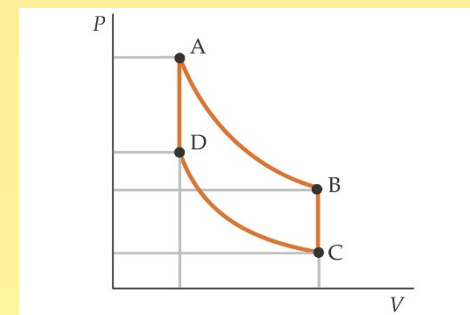
2. Teniendo en cuenta que se trata de un gas ideal podemos calcular el volumen que ocupa en D :

$$P_D V_D = nRT_D \Rightarrow V_A = V_D = \frac{nRT_D}{P_D} = \frac{2 \cdot 8.314 \cdot 360}{2 \cdot 101325} \text{ m}^3 = 0.02954 \text{ m}^3 = 29.54 \text{ l}$$

3. Por lo tanto, tenemos: $V_B = V_C = 3V_D = 88.62 \text{ l}$

Calor y primer principio de la Termodinámica. Expansión adiabática cuasiestática de un gas.

En el punto D de la figura, la presión y la temperatura de 2 moles de un gas ideal diatómico son 2 atm y 360 K. El volumen del gas en el punto B del diagrama PV es tres veces mayor que en el punto D y su presión es doble que la del punto C . Las trayectorias AB y CD representan procesos isotermos. El gas realiza un ciclo completo a lo largo de los procesos $DABCD$. Determinar el trabajo total realizado por el gas y el calor suministrado al gas a lo largo de cada porción del ciclo.



1. Inicialmente tenemos:

Puntos	P (atm)	V	T (°K)
A	P_A	V_D	T_A
B	$2 \cdot P_C$	$3 \cdot V_D$	T_A
C	P_C	$3 \cdot V_D$	360
D	2	V_D	360

2. Teniendo en cuenta que se trata de un gas ideal podemos calcular el volumen que ocupa en D :

$$P_D V_D = nRT_D \Rightarrow V_A = V_D = \frac{nRT_D}{P_D} = \frac{2 \cdot 8.314 \cdot 360}{2 \cdot 101325} \text{ m}^3 = 0.02954 \text{ m}^3 = 29.54 \text{ l}$$

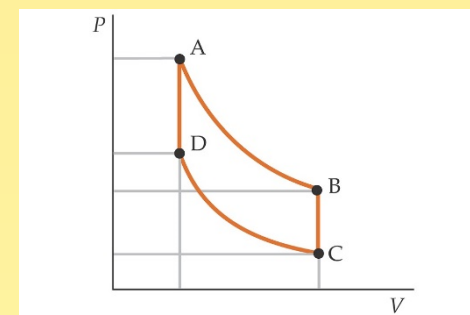
3. Por lo tanto, tenemos: $V_B = V_C = 3V_D = 88.62 \text{ l}$

4. Utilizando, nuevamente que se trata de un gas ideal llegamos a: $P_C V_C = nRT_C \Rightarrow P_C = \frac{nRT_C}{V_C} = \frac{2 \cdot 8.314 \cdot 360}{0.08862} \text{ Pa} = 67547.732 \text{ Pa} = 0.6666 \text{ atm}$

5. Por lo tanto: $P_B = 2P_C = 1.3333 \text{ atm}$

Calor y primer principio de la Termodinámica. Expansión adiabática cuasiestática de un gas.

En el punto D de la figura, la presión y la temperatura de 2 moles de un gas ideal diatómico son 2 atm y 360 K. El volumen del gas en el punto B del diagrama PV es tres veces mayor que en el punto D y su presión es doble que la del punto C . Las trayectorias AB y CD representan procesos isotermos. El gas realiza un ciclo completo a lo largo de los procesos $DABCD$. Determinar el trabajo total realizado por el gas y el calor suministrado al gas a lo largo de cada porción del ciclo.



1. Inicialmente tenemos:

Puntos	P (atm)	V	T (°K)
A	P_A	V_D	T_A
B	$2 \cdot P_C$	$3 \cdot V_D$	T_A
C	P_C	$3 \cdot V_D$	360
D	2	V_D	360

2. Teniendo en cuenta que se trata de un gas ideal podemos calcular el volumen que ocupa en D :

$$P_D V_D = nRT_D \Rightarrow V_A = V_D = \frac{nRT_D}{P_D} = \frac{2 \cdot 8.314 \cdot 360}{2 \cdot 101325} \text{ m}^3 = 0.02954 \text{ m}^3 = 29.54 \text{ l}$$

3. Por lo tanto, tenemos: $V_B = V_C = 3V_D = 88.62 \text{ l}$

4. Utilizando, nuevamente que se trata de un gas ideal llegamos a: $P_C V_C = nRT_C \Rightarrow P_C = \frac{nRT_C}{V_C} = \frac{2 \cdot 8.314 \cdot 360}{0.08862} \text{ Pa} = 67547.732 \text{ Pa} = 0.6666 \text{ atm}$

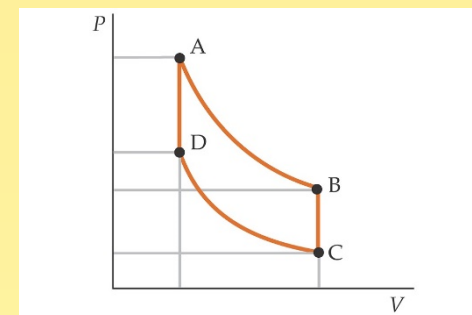
5. Por lo tanto: $P_B = 2P_C = 1.3333 \text{ atm}$

6. Utilizando en el punto B que se trata de un gas ideal: $P_B V_B = nRT_B \Rightarrow T_B = \frac{P_B V_B}{nR} = \frac{1.3333 \cdot 101325 \cdot 0.08862}{2 \cdot 8.314} \text{ °K} = 720 \text{ °K}$

7. Por lo tanto: $T_A = T_B = 720 \text{ °K}$

Calor y primer principio de la Termodinámica. Expansión adiabática cuasiestática de un gas.

En el punto D de la figura, la presión y la temperatura de 2 moles de un gas ideal diatómico son 2 atm y 360 K. El volumen del gas en el punto B del diagrama PV es tres veces mayor que en el punto D y su presión es doble que la del punto C . Las trayectorias AB y CD representan procesos isotermos. El gas realiza un ciclo completo a lo largo de los procesos $DABCD$. Determinar el trabajo total realizado por el gas y el calor suministrado al gas a lo largo de cada porción del ciclo.



1. Inicialmente tenemos:

Puntos	P (atm)	V	T (°K)
A	P_A	V_D	T_A
B	$2 \cdot P_C$	$3 \cdot V_D$	T_A
C	P_C	$3 \cdot V_D$	360
D	2	V_D	360

2. Teniendo en cuenta que se trata de un gas ideal podemos calcular el volumen que ocupa en D :

$$P_D V_D = nRT_D \Rightarrow V_A = V_D = \frac{nRT_D}{P_D} = \frac{2 \cdot 8.314 \cdot 360}{2 \cdot 101325} \text{ m}^3 = 0.02954 \text{ m}^3 = 29.54 \text{ l}$$

3. Por lo tanto, tenemos: $V_B = V_C = 3V_D = 88.62 \text{ l}$

4. Utilizando, nuevamente que se trata de un gas ideal llegamos a: $P_C V_C = nRT_C \Rightarrow P_C = \frac{nRT_C}{V_C} = \frac{2 \cdot 8.314 \cdot 360}{0.08862} \text{ Pa} = 67547.732 \text{ Pa} = 0.6666 \text{ atm}$

5. Por lo tanto: $P_B = 2P_C = 1.3333 \text{ atm}$

6. Utilizando en el punto B que se trata de un gas ideal: $P_B V_B = nRT_B \Rightarrow T_B = \frac{P_B V_B}{nR} = \frac{1.3333 \cdot 101325 \cdot 0.08862}{2 \cdot 8.314} \text{ °K} = 720 \text{ °K}$

7. Por lo tanto: $T_A = T_B = 720 \text{ °K}$

9. Resumiendo:

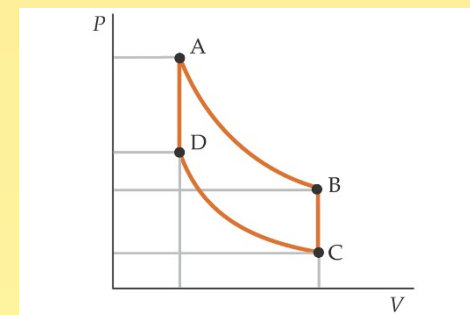
8. Finalmente:

$$\left. \begin{array}{l} P_A V_A = P_B V_B \\ P_B = 2P_C \\ V_B = V_C \end{array} \right| \Rightarrow \left. \begin{array}{l} P_A = \frac{P_B V_B}{V_A} = \frac{2P_C V_C}{V_A} \\ P_C V_C = P_D V_D \end{array} \right| \Rightarrow P_A = \frac{2P_D V_D}{V_A} = 2P_D = 4 \text{ atm}$$

Puntos	P	V	T
A	405300 Pa	29.54 l	720 °K
B	135086 Pa	88.62 l	720 °K
C	67543 Pa	88.62 l	360 °K
D	202650 Pa	29.54 l	360 °K

Calor y primer principio de la Termodinámica. Expansión adiabática cuasiestática de un gas.

En el punto *D* de la figura, la presión y la temperatura de 2 moles de un gas ideal diatómico son 2 atm y 360 K. El volumen del gas en el punto *B* del diagrama *PV* es tres veces mayor que en el punto *D* y su presión es doble que la del punto *C*. Las trayectorias *AB* y *CD* representan procesos isotermos. El gas realiza un ciclo completo a lo largo de los procesos *DABCD*. Determinar el trabajo total realizado por el gas y el calor suministrado al gas a lo largo de cada porción del ciclo.



Puntos	P	V	T
A	405300 Pa	29.54 l	720 °K
B	135086 Pa	88.62 l	720 °K
C	67543 Pa	88.62 l	360 °K
D	202650 Pa	29.54 l	360 °K

10. Proceso A=>B: Es un proceso isotermo en el que el trabajo vale:

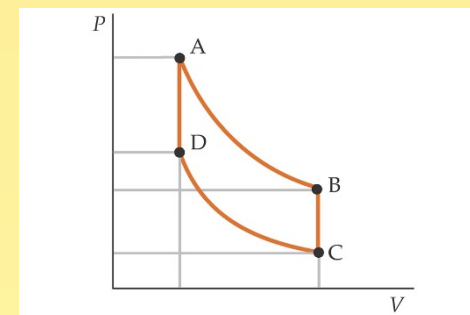
$$W_{AB} = -\int_{V_A}^{V_B} P dV = -nRT_A \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nRT_A \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) = 2 \cdot 8.314 \cdot 720 \cdot \ln\left(\frac{29.54}{88.62}\right) = -13.153 \text{ kJ}$$

11. Proceso A=>B: La variación de energía interna es cero: $\Delta E_{\text{int}}^{AB} = 0$

12. Proceso A=>B: Por el primer principio de la Termodinámica: $Q_{AB} = 13.153 \text{ kJ}$

Calor y primer principio de la Termodinámica. Expansión adiabática cuasiestática de un gas.

En el punto *D* de la figura, la presión y la temperatura de 2 moles de un gas ideal diatómico son 2 atm y 360 K. El volumen del gas en el punto *B* del diagrama *PV* es tres veces mayor que en el punto *D* y su presión es doble que la del punto *C*. Las trayectorias *AB* y *CD* representan procesos isotermos. El gas realiza un ciclo completo a lo largo de los procesos *DABCD*. Determinar el trabajo total realizado por el gas y el calor suministrado al gas a lo largo de cada porción del ciclo.



Puntos	P	V	T
A	405300 Pa	29.54 l	720 °K
B	135086 Pa	88.62 l	720 °K
C	67543 Pa	88.62 l	360 °K
D	202650 Pa	29.54 l	360 °K

10. Proceso A=>B: Es un proceso isotermo en el que el trabajo vale:

$$W_{AB} = -\int_{V_A}^{V_B} P dV = -nRT_A \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nRT_A \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) = 2 \cdot 8.314 \cdot 720 \cdot \ln\left(\frac{29.54}{88.62}\right) = -13.153 \text{ kJ}$$

11. Proceso A=>B: La variación de energía interna es cero: $\Delta E_{\text{int}}^{AB} = 0$

12. Proceso A=>B: Por el primer principio de la Termodinámica: $Q_{AB} = 13.153 \text{ kJ}$

13. Proceso B=>C: El trabajo es cero: $W_{BC} = 0 \text{ kJ}$

14. Proceso B=>C: La variación de energía interna será:

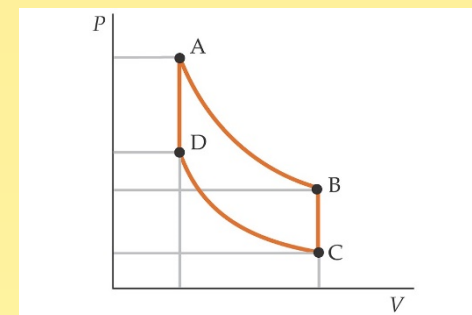
$$\Delta E_{\text{int}}^{BC} = C_V \Delta T = \frac{5}{2} n R \Delta T = \frac{5}{2} \cdot 2 \cdot 8.314 (720 - 360) \text{ J} = 14.965 \text{ kJ}$$

15. Proceso B=>C: Por el primer principio de la Termodinámica:

$$Q_{BC} = 14.965 \text{ kJ}$$

Calor y primer principio de la Termodinámica. Expansión adiabática cuasiestática de un gas.

En el punto *D* de la figura, la presión y la temperatura de 2 moles de un gas ideal diatómico son 2 atm y 360 K. El volumen del gas en el punto *B* del diagrama *PV* es tres veces mayor que en el punto *D* y su presión es doble que la del punto *C*. Las trayectorias *AB* y *CD* representan procesos isotermos. El gas realiza un ciclo completo a lo largo de los procesos *DABCD*. Determinar el trabajo total realizado por el gas y el calor suministrado al gas a lo largo de cada porción del ciclo.



Puntos	P	V	T
A	405300 Pa	29.54 l	720 °K
B	135086 Pa	88.62 l	720 °K
C	67543 Pa	88.62 l	360 °K
D	202650 Pa	29.54 l	360 °K

10. Proceso A=>B: Es un proceso isoterma en el que el trabajo vale:

$$W_{AB} = -\int_{V_A}^{V_B} P dV = -nRT_A \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nRT_A \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) = 2 \cdot 8.314 \cdot 720 \cdot \ln\left(\frac{29.54}{88.62}\right) = -13.153 \text{ kJ}$$

11. Proceso A=>B: La variación de energía interna es cero: $\Delta E_{\text{int}}^{AB} = 0$

12. Proceso A=>B: Por el primer principio de la Termodinámica: $Q_{AB} = 13.153 \text{ kJ}$

13. Proceso B=>C: El trabajo es cero: $W_{BC} = 0 \text{ kJ}$

14. Proceso B=>C: La variación de energía interna será:

$$\Delta E_{\text{int}}^{BC} = C_V \Delta T = \frac{5}{2} nR \Delta T = \frac{5}{2} \cdot 2 \cdot 8.314 \cdot (720 - 360) \text{ J} = 14.965 \text{ kJ}$$

15. Proceso B=>C: Por el primer principio de la Termodinámica:

$$Q_{BC} = 14.965 \text{ kJ}$$

16. Proceso C=>D: Es un proceso isoterma:

$$W_{CD} = nRT_C \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right) = 2 \cdot 8.314 \cdot 360 \cdot \ln\left(\frac{88.62}{29.54}\right) = 6.576 \text{ kJ}$$

$$\Delta E_{\text{int}}^{CD} = 0 \quad Q_{CD} = -6.576 \text{ kJ}$$

17. Proceso D=>A: Es un proceso a volumen constante:

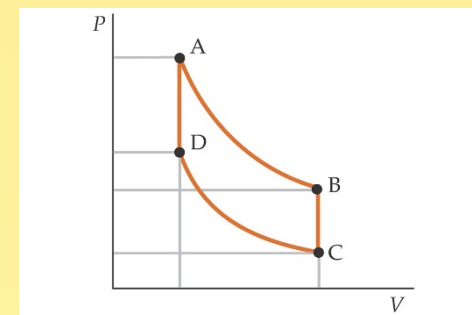
$$W_{DA} = 0 \text{ kJ}$$

$$\Delta E_{\text{int}}^{DA} = \frac{5}{2} nR \Delta T = \frac{5}{2} \cdot 2 \cdot 8.314 \cdot (360 - 720) \text{ J} = -14.965 \text{ kJ}$$

$$Q_{DA} = -14.965 \text{ kJ}$$

Calor y primer principio de la Termodinámica. Expansión adiabática cuasiestática de un gas.

En el punto *D* de la figura, la presión y la temperatura de 2 moles de un gas ideal diatómico son 2 atm y 360 K. El volumen del gas en el punto *B* del diagrama *PV* es tres veces mayor que en el punto *D* y su presión es doble que la del punto *C*. Las trayectorias *AB* y *CD* representan procesos isotermos. El gas realiza un ciclo completo a lo largo de los procesos *DABCD*. Determinar el trabajo total realizado por el gas y el calor suministrado al gas a lo largo de cada porción del ciclo.



Puntos	P	V	T
A	405300 Pa	29.54 l	720 °K
B	135086 Pa	88.62 l	720 °K
C	67543 Pa	88.62 l	360 °K
D	202650 Pa	29.54 l	360 °K

10. Proceso A=>B: Es un proceso isoterma en el que el trabajo vale:

$$W_{AB} = -\int_{V_A}^{V_B} P dV = -nRT_A \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nRT_A \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) = 2 \cdot 8.314 \cdot 720 \cdot \ln\left(\frac{29.54}{88.62}\right) = -13.153 \text{ kJ}$$

11. Proceso A=>B: La variación de energía interna es cero: $\Delta E_{\text{int}}^{AB} = 0$

12. Proceso A=>B: Por el primer principio de la Termodinámica: $Q_{AB} = 13.153 \text{ kJ}$

13. Proceso B=>C: El trabajo es cero: $W_{BC} = 0 \text{ kJ}$

14. Proceso B=>C: La variación de energía interna será:

$$\Delta E_{\text{int}}^{BC} = C_V \Delta T = \frac{5}{2} nR \Delta T = \frac{5}{2} \cdot 2 \cdot 8.314 (720 - 360) \text{ J} = 14.965 \text{ kJ}$$

15. Proceso B=>C: Por el primer principio de la Termodinámica:

$$Q_{BC} = 14.965 \text{ kJ}$$

16. Proceso C=>D: Es un proceso isoterma:

$$W_{CD} = nRT_C \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right) = 2 \cdot 8.314 \cdot 360 \cdot \ln\left(\frac{88.62}{29.54}\right) = 6.576 \text{ kJ}$$

$$\Delta E_{\text{int}}^{CD} = 0 \quad Q_{CD} = -6.576 \text{ kJ}$$

17. Proceso D=>A: Es un proceso a volumen constante:

$$W_{DA} = 0 \text{ kJ}$$

$$\Delta E_{\text{int}}^{DA} = \frac{5}{2} nR \Delta T = \frac{5}{2} \cdot 2 \cdot 8.314 (360 - 720) \text{ J} = -14.965 \text{ kJ}$$

$$Q_{DA} = -14.965 \text{ kJ}$$

18. En el ciclo completo tendremos:

$$W_T = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = (-13.153 + 0 + 6.576 + 0) \text{ kJ} = -6.577 \text{ kJ}$$

$$Q_T = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA} = (13.153 + 14.965 - 6.576 - 14.965) \text{ kJ} = 6.577 \text{ kJ}$$

$$\Delta E_{\text{int}}^T = 0$$