



TEMA 7

CALOR

1. INTRODUCCIÓN

2. EVALUACIÓN DE LA ENERGÍA PUESTA EN JUEGO EN FORMA DE CALOR:

- Coeficientes calorimétricos y unidades

3. ESTUDIO DE LA FUNCIÓN DE ESTADO ENERGÍA INTERNA

4. PROCESOS FUNDAMENTALES EN TERMODINÁMICA

- Ecuaciones de diferentes procesos

5. BALANCE DE ENERGÍA EN GAS IDEAL



REFERENCIAS



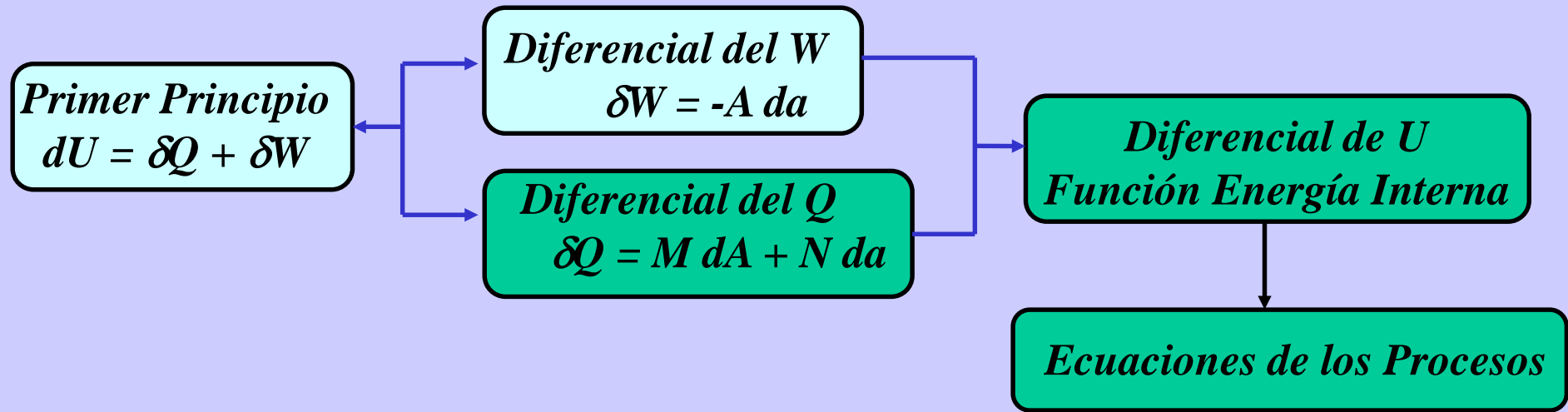
- * *C. Fernández Pineda, S. Velasco Maíllo (Termodinámica) (2009):*
Capítulo 4: (Primer principio)

- * *M.W. Zemansky y R.H. Dittman (Calor y Termodinámica):*
Capítulo 4 - (Calor y primer principio de la Termodinámica)

- * *J. Aguilar Peris (Curso de Termodinámica):*
Capítulo 4 - (Procesos termodinámicos)
- (δQ / coeficientes calorimétricos)
Capítulo 5 - (Ecuación energética del gas ideal)



1. INTRODUCCIÓN





2. EVALUACIÓN DE LA ENERGÍA PUESTA EN JUEGO EN FORMA DE CALOR: Coeficientes calorimétricos

* *Sistema (p, V, T)*

$$(T, V): \delta Q = C_V dT + l dV$$

$$(T, p): \delta Q = C_p dT + h dp$$

$$(V, p): \delta Q = \lambda dV + \mu dp$$

* *Coeficientes calorimétricos:*

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V$$

$$l = \left(\frac{\delta Q}{dV} \right)_T$$

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p$$

$$h = \left(\frac{\delta Q}{dp} \right)_T$$

$$\lambda = \left(\frac{\delta Q}{dV} \right)_p$$

$$\mu = \left(\frac{\delta Q}{dp} \right)_V$$

C_V y C_p : *Capacidades caloríficas* $\rightarrow [C_x]: J/K$

c_v y c_p : *Calores específicos* $\rightarrow [c_x]: J K^{-1}kg^{-1}$

$c_{v,m}$ y $c_{p,m}$: *Calores específicos molares*

$\rightarrow [c_{x,m}]: J K^{-1}mol^{-1}$

$$c_x = \frac{C_x}{m}$$

$$c_{x,m} = \frac{C_x}{n}$$

m : *Masa*

n : *Número de moles*

Para cualquier proceso:

$$C_{proc.} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{proc.}$$

\rightarrow *Número ilimitado de capacidades caloríficas de un sistema*

Capacidad calorífica



Energía recibida por el sistema
en forma de calor ($Q > 0$)

Aumento de la temperatura del cuerpo
(*en ausencia de cambios de fase*):

$$T_1 \longrightarrow T_2$$

$T_2 > T_1$

Sistema: cuerpo homogéneo (gas, líquido o sólido)

Capacidad calorífica media C_{media}

$$C_{media} = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

Capacidad calorífica C

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{Q}{\Delta T} \right) = \frac{\delta Q}{dT}$$

[C]: J/K

Capacidad calorífica específica o calor específico c

$$c = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT} \quad [c]: J K^{-1} kg^{-1}$$

Capacidad calorífica molar o calor molar C_m o \bar{C}

$$\bar{C} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT} \quad [\bar{C}]: J K^{-1} mol^{-1}$$

Capacidad calorífica (C):

- $C > 0$; $C < 0$; $C = 0$; $C = \infty$ (según naturaleza del proceso si no tenemos en cuenta el segundo principio de la termodinámica)

- Valor definido sólo para un proceso dado

$$C_{proc.} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{proc.} \rightarrow \text{Número ilimitado de capacidades caloríficas de un sistema}$$

- Depende el estado termodinámico del sistema

- Ej. Sistema hidrostático (pVT) se define:

➤ Capacidad calorífica a presión constante (C_p):

➤ Capacidad calorífica a volumen constante (C_V):

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p$$
$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V$$

$$C_p \geq C_V \geq 0$$

(condiciones de estabilidad térmica)



Determinación experimental de capacidades caloríficas o calores específicos

CALORÍMETROS



Determinación de las capacidades caloríficas de sólidos



Determinación de las capacidades caloríficas de líquidos por el método de calentamiento



Determinación de capacidades caloríficas de líquidos por el método de Callendar



**Capacidad
calorífica**

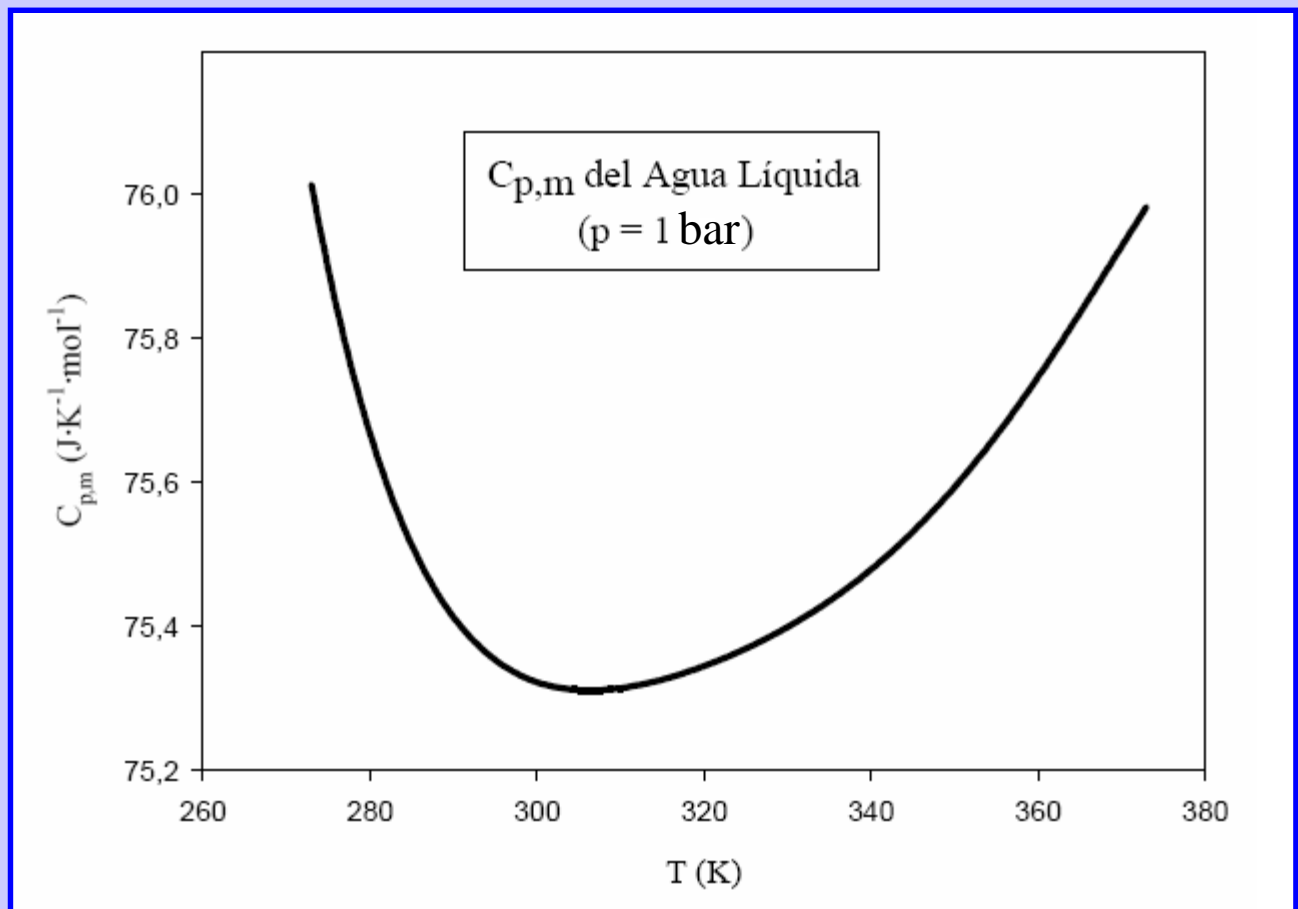
Estado termodinámico

Estado de agregación

Variedad alotrópica

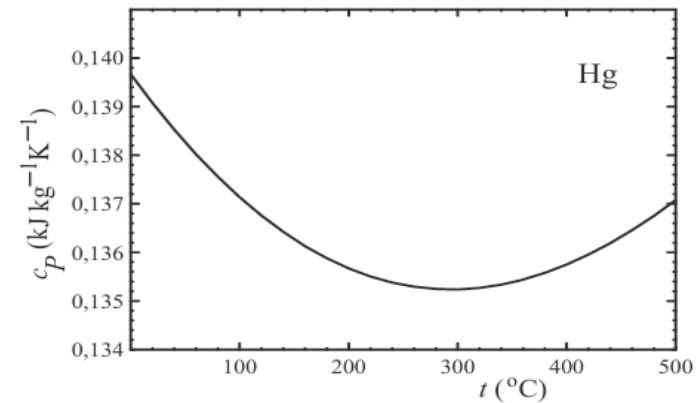
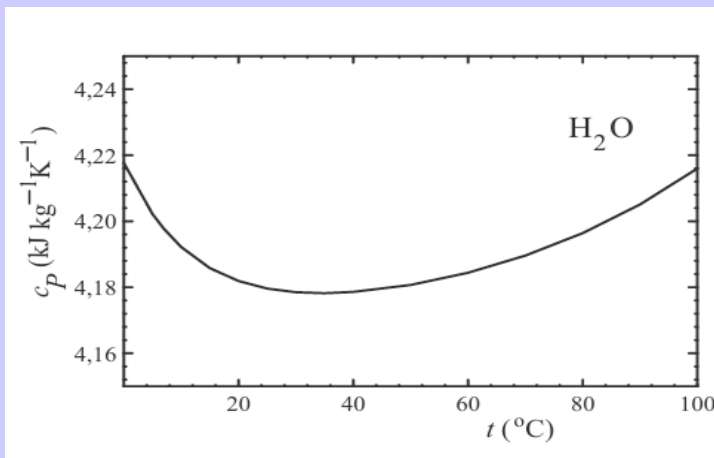
Ejemplos:

*** Agua líquida:**



Calor específico de líquidos

- No existe ningún modelo que explique el comportamiento del calor específico de los líquidos
- Calor específico de líquidos ($0.8 - 4.2 \text{ kJ K}^{-1}\text{kg}^{-1}$, excepto Hg $0.138 \text{ kJ K}^{-1}\text{kg}^{-1}$) $>$ Calor específico sólidos
- Para la mayoría de líquidos, c_p es prácticamente independiente de P
- Para la mayoría de líquidos, c_p aumenta al aumentar T \longleftrightarrow la dependencia de c_p con T no es despreciable (benceno, glicerina)
- Sin embargo, para algunos líquidos como el agua y el mercurio, c_p es prácticamente independiente de T presentando un mínimo.

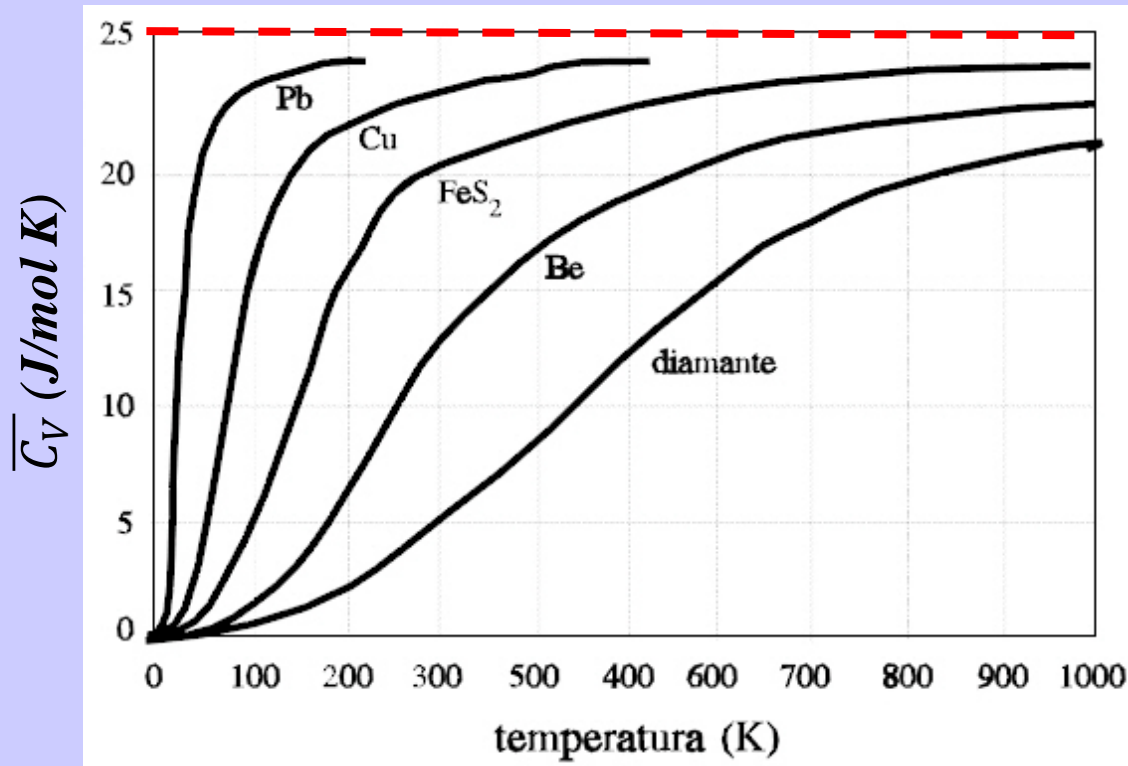


Calor específico de algunos líquidos a $P = 1 \text{ bar}$

Sustancia	t ($^{\circ}\text{C}$)	c_P (kJ/kg·K)	Sustancia	t ($^{\circ}\text{C}$)	c_P (kJ/kg·K)
Alcohol etílico	0	2,240	Mercurio	0	0,1401
	25	2,433		20	0,1392
Alcohol metílico	0	2,370		40	0,1385
	20	2,512		60	0,1379
Benceno	5	1,629	80	0,1375	
	20	1,700	100	0,1369	
	60	1,860	150	0,1356	
	90	1,980	Agua	0	4,2234
Éter etílico	0	2,215		15	4,1868
	30	2,290		20	4,1809
	120	3,362		40	4,1768
Glicerina	180	4,358		60	4,1840
	0	2,261		80	4,1968
	50	2,512		100	4,2138
	100	2,801			

Introducción a la Termodinámica, C. Fernández-Pineda y S. Velasco. Ed. Síntesis (2009)

Calor específico de sólidos



➔ *Del estudio experimental de muchos sólidos monoatómicos, se dedujo que a altas temperaturas:*

Ley de Dulong y Petit: $\overline{C}_V \approx 3R \approx 25 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$

Calor específico de sólidos

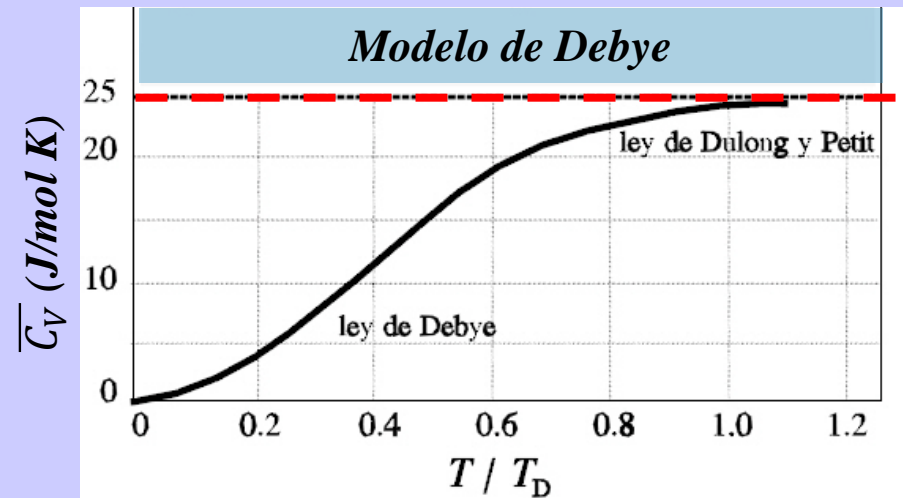
Por procedimientos cuánticos Debye demostró que el comportamiento del calor molar a volumen constante de los sólidos cristalinos:

$$\overline{C}_V = 3R F(T/T_D) \quad \text{función Debye}$$

T_D : temperatura de Debye
(característica del sólido)

- $T \gg T_D \Rightarrow F(T/T_D) = 1 \Rightarrow \overline{C}_V = 3R$
(cristales monoatómicos satisfacen la ley de Dulong y Petit)

- $T \ll T_D \Rightarrow \overline{C}_V = \frac{12R\pi^4}{5M} \left(\frac{T}{T_D}\right)^3$
(satisfacen la ley T^3 de Debye)



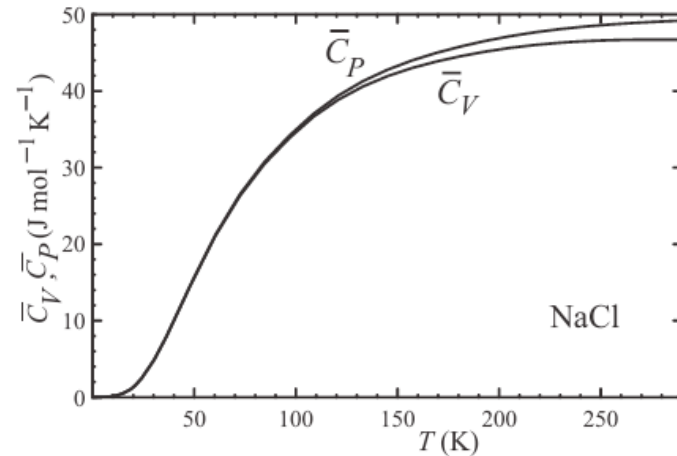
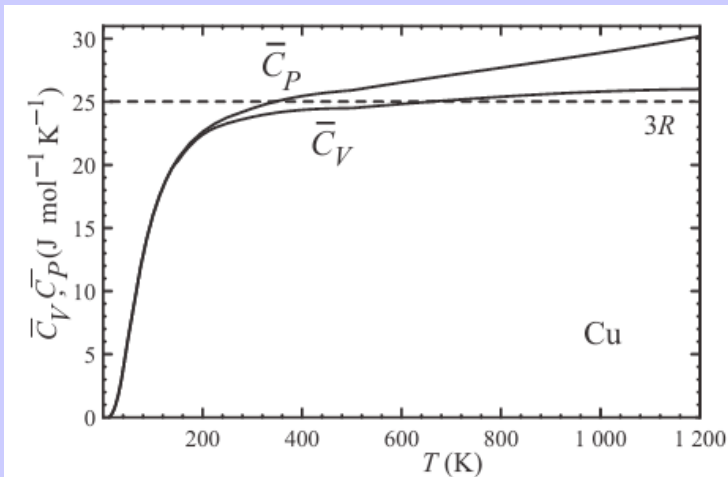
Calor específico de sólidos

\overline{C}_p y \overline{C}_V de los sólidos cristalinos aumentan al aumentar la temperatura

$$\overline{C}_p \neq \overline{C}_V \text{ (a altas } T\text{)}$$

$$\overline{C}_p \simeq \overline{C}_V \text{ (a bajas } T\text{)}$$

Ej. Variación con la temperatura de los calores molares del cobre (Cu) y de la sal común (NaCl)



Introducción a la Termodinámica, C. Fernández-Pineda y S. Velasco. Ed. Síntesis (2009)

Calor específico de gases: Coeficiente adiabático

Para los gases ideales (Teoría cinética). C_x depende de su atomicidad

$$C_p - C_v = R$$

Coeficiente adiabático (γ)

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

(Se requiere un cambio muy grande en T para inducir una variación apreciable en γ)

Gases	Monoatómicos	Diatómicos	Gas Poliatómico
\overline{C}_V	3/2 R	5/2 R	<i>$\overline{C}_V, \overline{C}_p$ y γ varían con la temperatura y de forma diferente para cada gas</i>
\overline{C}_p	5/2 R	7/2 R	
γ	1.67 \simeq cte	1.40 \simeq cte	

	Gas Poliatómico lineal	Gas Poliatómico no lineal
\overline{C}_V	7/2 R	3 R
\overline{C}_p	9/2 R	4 R
γ	9/7	4/3



Otros coeficientes calorimétricos:

$$l = \left(\frac{\delta Q}{dV} \right)_T \leftrightarrow \text{Calor latente (Cambio de fase fusión, solidificación, vaporización, condensación y sublimación)}$$

$$h = \left(\frac{\delta Q}{dp} \right)_T \leftrightarrow \text{No recibe un nombre específico}$$

$$\lambda = \left(\frac{\delta Q}{dV} \right)_p \quad \mu = \left(\frac{\delta Q}{dp} \right)_v \leftrightarrow \text{Calores sensibles}$$

Relaciones entre estos coeficientes:

$$\begin{array}{ccccc} \delta Q = C_v dT + l dV & \leftrightarrow & dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV & \rightarrow & \mu = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v \\ \delta Q = \left[C_v \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p + l \right] dV + C_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp & \leftrightarrow & \delta Q = \lambda dV + \mu dp & \rightarrow & \lambda = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p + l \end{array}$$

$$l = \frac{C_p - C_v}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}$$

$$h = - \frac{C_p - C_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v}$$

$$\lambda = \frac{C_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}$$

$$\mu = \frac{C_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v}$$



* *Generalización:*

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V$$

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P$$

$$C_a = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_a$$

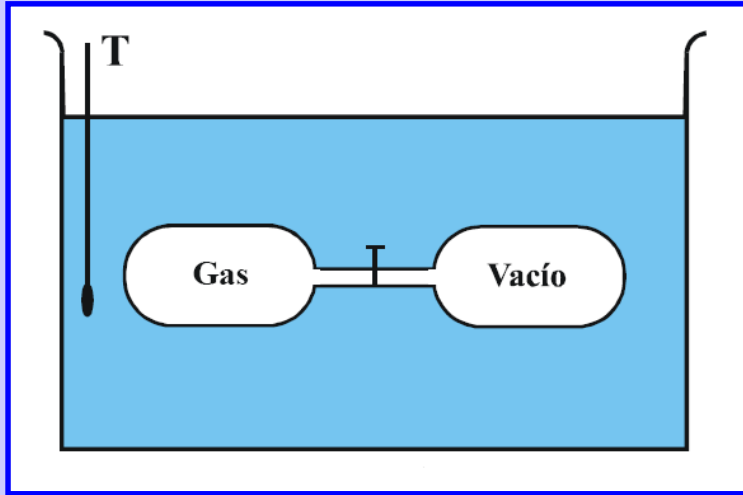
$$C_A = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_A$$

Capacidades caloríficas de sistemas simples:

Sistema	Capacidades caloríficas	Símbolo
Hidrostático	Presión constante	C_p
	Volumen constante	C_V
Lineal	Tensión constante	C_σ
	Longitud constante	C_L
Superficial	Tensión superficial constante	C_s
	Área constante	C_A
Eléctrico	<i>fem</i> constante	C_ε
	Carga constante	C_Z
Dieléctrico	Campo eléctrico constante	C_E
	Polarización constante	C_n
Magnético	Campo magnético constante	C_H
	Imanación constante	C_M



3. ESTUDIO DE LA FUNCIÓN DE ESTADO ENERGÍA INTERNA



Gas a baja presión (Gas ideal)

$$\Rightarrow W = 0 \quad (P = 0 \leftrightarrow \text{Vacío})$$

$\Rightarrow Q = 0$ (*no se produce intercambio de energía en forma de calor entre el gas y el agua*)

Primer Principio:

$$\Delta U = Q + W = 0$$

$$\rightarrow U_2 = U_1$$

“La energía interna del gas no ha variado”

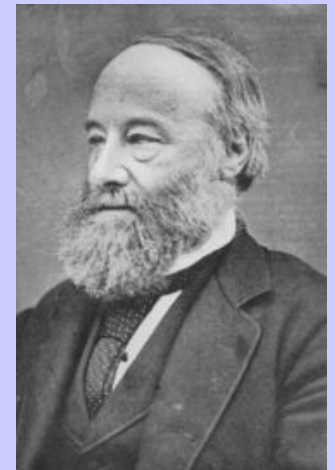
** Expansión libre*

*P ha variado
V ha variado
T invariante*

$$U = U(T)$$

Gas ideal

1ª ley de Joule (1843)



*James Prescott Joule
(1818-1889)*



*** Variables de estado (T, V)**

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\delta W = -pdV$$

$$dU = \delta W + \delta Q \Rightarrow \delta Q = dU - \delta W \rightarrow \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

*** Si $dV = 0$ (Proceso isócoro) \rightarrow** $\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = C_V dT \rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

*** Si $dp = 0$ (Proceso isóbarico) \rightarrow** $\delta Q_p = C_V dT_p + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV_p$ $\delta Q_p = C_p dT$

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Relación generalizada de Mayer



$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Si gas ideal \rightarrow 1ª ley de Joule $U = U(T)$

$$dU = C_V dT$$

Integración entre (U_0, T_0) y $(U, T) \rightarrow$

$$U = U_0 + \int_{T_0}^T C_V dT$$

$$U = U_0 + C_V (T - T_0)$$

$$C_V = \text{Cste}$$

Ecuación energética del gas ideal

Gas ideal:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

$$C_p - C_V = nR$$

Relación de Mayer

Relación puente (Relación adelantada)

$$U = U(T, V) \leftrightarrow p = p(T, V)$$

Relación energética

Relación térmica

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$



* Si el Gas cumple la ecuación de Van der Waals :

Para n moles

$$\left(p + \frac{a n^2}{V^2} \right) (V - n b) = nRT$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{an^2}{V^2}$$

$$dU = C_v dT + \frac{an^2}{V^2} dV$$

$$U = U_0 + \int_{T_0}^T C_v dT + an^2 \left(\frac{1}{V_0} - \frac{1}{V} \right)$$

Ecuación energética de un gas de Van der Waals

Energía de interacción entre moléculas

* **Relación generalizada de Mayer** \Rightarrow

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

* **Coeficientes calorimétricos:**

$$l = \frac{C_p - C_v}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$h = - \frac{C_p - C_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\lambda = \frac{C_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}$$

$$\mu = \frac{C_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}$$

\leftrightarrow **Variables de estado** (T, p) y (p, V)



** Las ecuaciones térmica y energética de estado de una cuerda elástica están dadas por:*

$$F = kT(L - L_0)$$

$$U = C_L T$$

siendo k , L_0 y C_L constantes. Determine:

a)- La diferencia entre C_F y C_L

b)- La ecuación de las adiabáticas reversibles en coordenadas (T, L)



4. PROCESOS FUNDAMENTALES EN TERMODINÁMICA: (Ecuaciones de diferentes procesos)

→ *Un sistema puede realizar un número infinito de procesos. 4 son fundamentales:*

a) *Proceso isobárico*

b) *Proceso isócoro*

c) *Proceso isoterma*

d) *Proceso adiabático*

¿Podemos establecer una clasificación adecuada de todos estos procesos?

→ *Sí. Índice de politropía (Procesos politrópicos)*

Primer Principio: *Variables de estado (T, V) y un proceso cualquiera*

$$\delta Q = C_X dT$$

$$\delta W = -pdV$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$C_X dT = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV$$

Como:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\rightarrow C_X dT = C_V dT + \frac{C_p - C_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} dV$$

$$\rightarrow dT + \left(\frac{C_p - C_X}{C_V - C_X} - 1 \right) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0$$

$$\rightarrow dT + (n-1) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0$$



* **Índice de politropía (n):**

$$n = \frac{C_p - C_x}{C_v - C_x}$$

Proceso	Capacidad calorífica	Índice de politropía
Isóbaro	C_p	0
Isócoro	C_v	∞
Isotermo	∞	1
Adiabático	0	$\gamma = C_p / C_v$

Coficiente adiabático

- **Variables de estado T y V:**

$$\rightarrow dT + (n-1) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0$$

Proceso	Sistema (p, V, T)	Gas ideal
Isóbaro	$dT - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0$	$V = Cte.T$
Adiabático	$dT + (\gamma-1) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0$	$T V^{\gamma-1} = Cste$

1ª ley de Gay-Lussac



- Si (p, V) Variables de estado:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + n\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0$$

Proceso	Sistema (p, V, T)	Gas ideal
Isotermo $n=1$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0$	$pV = Cte$
Adiabático $n=\gamma$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \gamma\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0$	$pV^\gamma = Cte.$

Ley de Boyle-Mariotte

Ecuación de Poisson

- Si (T, p) Variables de estado:

$$dT + \frac{1-n}{n}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp = 0$$

Proceso	Sistema (p, V, T)	Gas ideal
Isócoro $n \rightarrow \infty$	$dT - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp = 0$	$p = Cte.T$
Adiabático $n=\gamma$	$dT + \frac{1-\gamma}{\gamma}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp = 0$	$pT^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = Cte.$

2ª ley de Gay-Lussac

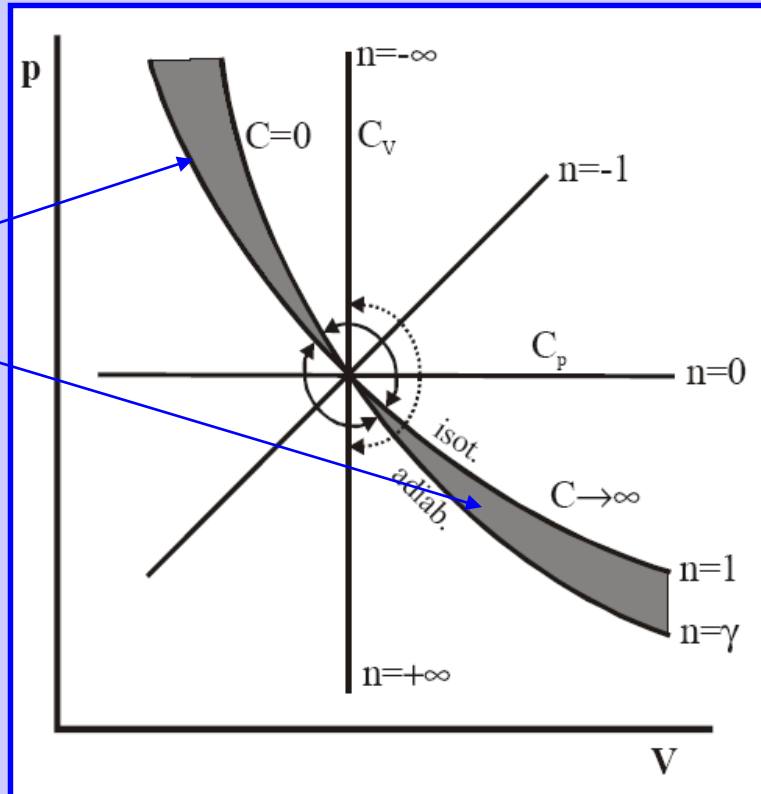


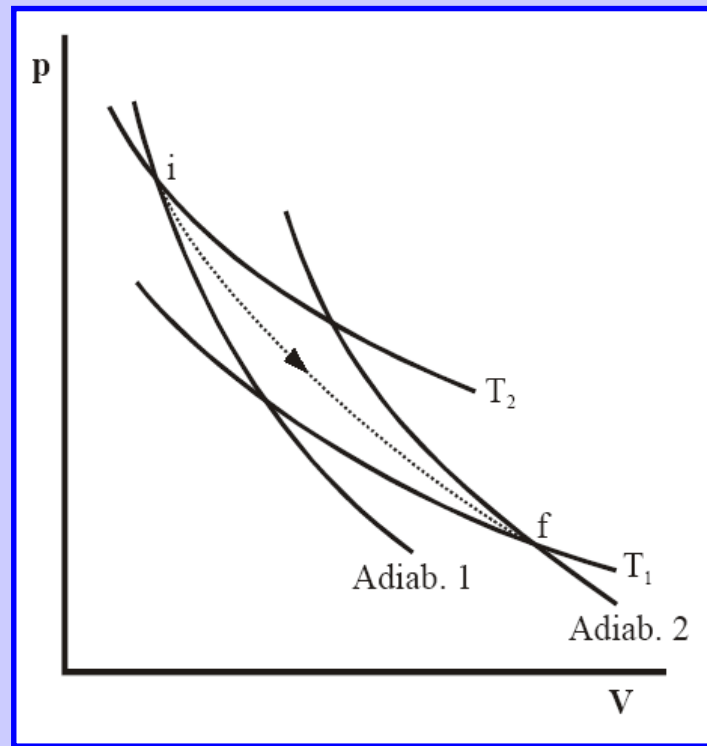
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + n \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0$$

$$pV^n = Cte.$$

$$n = \frac{C_p - C_x}{C_v - C_x}$$

$$C < 0$$





* *Procesos que tienen asociada $C_x < 0$*

$$C_{i \rightarrow f} = \left. \frac{Q_{if}}{\Delta T} \right)_{i \rightarrow f}$$

Siendo $\Delta T < 0$: $\Delta T = T_1 - T_2$

$$\delta Q = \lambda dV + \mu dp = \frac{C_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} dV + \frac{C_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V} dp$$



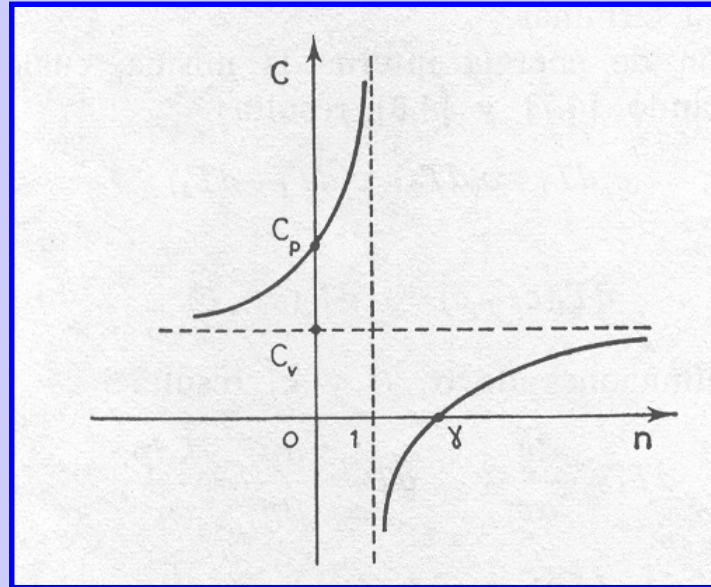
* Si gas ideal:

$$\delta Q = C_v \frac{pV}{nR} \left(\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} \right) = C_v \frac{pV}{nR} d(\ln pV^\gamma) > 0$$

$$\Delta T < 0: \Delta T = T_1 - T_2$$

$$\Rightarrow C_{i \rightarrow f} < 0$$

$$C_x = C_v \frac{\gamma - n}{1 - n}$$



C_x es negativo para valores de $1 < n < \gamma$



** Se controla la expansión de un mol de gas ideal de modo que su presión varía de acuerdo con la ley:*

$$P = aV + b$$

donde a y b son constantes y V el volumen.

Las presiones inicial y final son 100 y 30 Pa y los correspondientes volúmenes son 3 y 10 m³.

- Calcule el intercambio de calor que ha tenido lugar en el proceso.

Si elegimos como origen de energías internas el punto inicial:

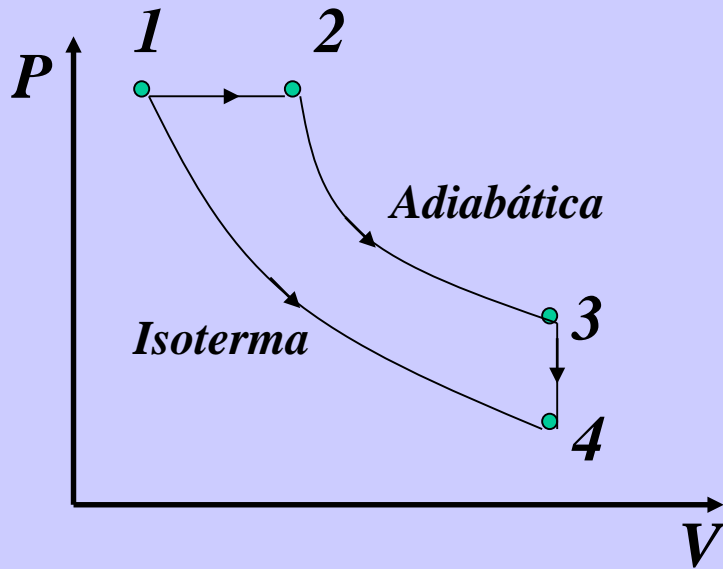
- ¿En qué punto alcanza la energía su valor más alto?

- ¿Cuál es este valor?.

Índice adiabático del gas $\gamma = 1.39$.



** Un mol de gas ideal monoatómico realiza el ciclo de la Figura siguiente y, además, conocemos los datos de la Tabla presentada a continuación:*



	1	2	3	4
p (bar)				10
V (l)	1	2		
T (K)				300

Complete la Tabla y calcule el calor y el trabajo intercambiados por el gas en el ciclo.



⇒ 5. *BALANCE DE ENERGÍA EN GAS IDEAL*



** Dos moles de un gas ideal ($C_{v,m}=2.5 R$) realizan un proceso adiabático y cuasiestático desde las condiciones $P_1=12 \text{ bar}$ y $V_1=1 \text{ l}$ hasta que su presión se reduce al valor ambiental $P_2=1 \text{ bar}$. Hallar el trabajo intercambiado y las variaciones de energía interna.*