

TÍTULO: *Trabajo, calor y primer principio de la termodinámica*

OBJETIVOS

- Diferenciar calor y trabajo como dos formas diferenciadas de intercambiar energía entre sistemas.
- Identificar el trabajo con la acción de fuerzas que producen desplazamientos.
- Identificar el calor como el intercambio de energía causado por una diferencia de temperatura o por procesos radiativos.
- Establecer el principio cero de la Termodinámica.
- Establecer el primer principio de la Termodinámica.

CAMBIOS EN LA ENERGÍA DE UN SISTEMA. CALOR Y TRABAJO

La energía interna de un sistema U puede cambiar por la interacción con otro u otros sistemas que tomamos de forma genérica como el exterior. El intercambio de energía entre el sistema y el exterior se realiza a través de la superficie de separación del sistema, pudiendo distinguirse dos tipos de intercambios de energía:

- **Trabajo**, como resultado de la acción de una fuerza que provoca un desplazamiento en el sistema.
- **Calor**, energía transferida debido a una diferencia de temperatura o por procesos radiativos.

TRABAJO

Una forma de transferir energía es mediante la realización de un trabajo. Todas las formas de trabajo son consecuencia de una fuerza exterior \mathbf{F} que da lugar a un desplazamiento $d\mathbf{s}$; es decir

$$\delta W = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s} \quad (15.1)$$

El trabajo es el producto escalar de \mathbf{F} por $d\mathbf{s}$. Tanto \mathbf{F} como $d\mathbf{s}$ son magnitudes vectoriales caracterizadas por una intensidad (su módulo) y una dirección en el espacio. Con la notación δW para una pequeña cantidad de trabajo (en lugar de una diferencial matemática dW) se refleja que el trabajo no es una propiedad del sistema y que; por tanto, dados dos procesos diferentes que conduzcan a un mismo cambio en la energía del sistema, el valor del intercambio de energía en forma de trabajo puede ser diferente en cada proceso; es decir, el trabajo no es una magnitud matemáticamente diferenciable, pues depende del camino. A lo largo de un proceso global, el trabajo total realizado W será

$$W = \int_{\text{inicial}}^{\text{final}} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s} \quad (15.2)$$

donde la integral se extiende desde la situación (estado) inicial a la situación (estado) final del proceso. La fuerza exterior \mathbf{F} puede ser una fuerza mecánica que produce un desplazamiento de la superficie que delimita al sistema o puede ser una fuerza de otro tipo, como es la fuerza sobre una carga eléctrica que se desplaza en un campo eléctrico o la fuerza sobre una partícula con momento magnético desplazándose en un campo magnético.

El trabajo no es una propiedad intrínseca del sistema, sino que es una forma de transferir energía entre el sistema y el exterior. Ejemplos de fuerzas que dan lugar a un trabajo y modifican la energía interna de un sistema con:

- Una fuerza sobre las paredes del recipiente del sistema que causa un cambio en el volumen del sistema.
- Una fuerza eléctrica que causa un desplazamiento de cargas.
- Un campo magnético que cambia la orientación de los espines en un material.

En las fichas sobre termodinámica de este curso, se tomará como positivo el trabajo cuando se realiza sobre el sistema (por ejemplo, en la compresión de un gas debido a fuerzas externas sobre las paredes) y como negativo cuando es el sistema el que realiza el trabajo sobre los alrededores (como es el caso de la expansión de un gas contra la presión de los alrededores).

CALOR

En el lenguaje de la vida diaria se utiliza la palabra calor en contraposición a frío, estando ambas ligadas a la temperatura de los objetos. En ciencia, el calor tiene un sentido diferente que conviene establecer de manera precisa sin ambigüedades. Así, el *calor* es la *energía transferida debido a una diferencia de temperatura o por procesos radiativos*¹. Habitualmente se denota por el símbolo Q . El calor es un intercambio de energía a nivel microscópico:

- Entre sistemas a diferente temperatura por el intercambio de energía durante la interacción microscópica entre los elementos microscópicos de ambos sistemas.
- Por absorción o por emisión de una radiación.

El calor tampoco es una magnitud característica de la temperatura del sistema, ni una energía propia de los cuerpos, sino *una energía en tránsito* ligada a procesos físicos como transferencia de energía entre objetos a diferente temperatura, presencia de gradientes de temperatura en las superficies de separación de distintos sistemas (o volúmenes de control), o procesos de emisión o absorción de radiación. Un sistema no contiene calor (tampoco se puede decir que contenga trabajo), sino que, debido a su temperatura, el sistema tiene la posibilidad de transferir energía en forma de calor cuando se pone en contacto térmico con otro sistema que se encuentra a distinta temperatura. La temperatura de los sistemas en contacto térmico determina el sentido de la transferencia de calor, pues siempre cede energía en forma de calor el cuerpo a mayor temperatura y la recibe el cuerpo que se encuentra a temperatura inferior. Manteniendo el mismo criterio de signos que para el trabajo, definimos una transferencia de calor a un sistema como positiva cuando la energía es recibida por el sistema y una transferencia de calor negativa cuando el sistema cede esta energía.

Existen diferentes mecanismos físicos para la transferencia de calor:

- **Conducción**, transferencia de calor debida a la interacción a nivel molecular de cuerpos a diferente temperatura, a través de la superficie de separación.
- **Convección**, transferencia de energía causada por el movimiento de corrientes a diferencia de temperatura en un líquido o gas
- **Radiación**, transferencia de energía por absorción o por emisión de energía electromagnética (fotones).

La transferencia de calor por diferencias de temperatura entre dos sistemas se realiza a través de los contornos (o las superficies de volúmenes de control), de modo que puede modularse la intensidad de la transferencia en forma de calor, modificando la superficie total de contacto entre los sistemas (a menor superficie de contacto menor transferencia de energía) o bien modificando las propiedades de las superficies de separación entre sistemas.

¹ Esta confusión se da en castellano, pero no en otros idiomas. En inglés se utilizan dos vocablos diferentes, *hot* para calor de caliente y *heat* para un tipo de energía. En francés, también existen dos palabras diferentes, *chaud* y *chaleur*. En castellano, ambas palabras podrían traducirse como distintas acepciones de la palabra calor.

PRINCIPIO CERO DE LA TERMODINÁMICA

Cuando en un mismo cuerpo existen distintos valores de la temperatura en diferentes regiones, las interacciones a nivel molecular de las moléculas de una región con las de la otra tienden a igualar las temperaturas de ambas zonas. Este proceso de tendencia al equilibrio térmico conlleva una transferencia de energía en forma de calor desde las regiones calientes a las regiones frías del cuerpo. De la misma manera, cuando se ponen en contacto dos cuerpos que tienen una temperatura diferente (se introduce un objeto sólido frío en una bañera de agua caliente, o se ponen en contacto dos sólidos a diferente temperatura) las moléculas en la superficie de cada objeto interactúan con las del otro, de modo que las moléculas del cuerpo a mayor temperatura tienden a aumentar la agitación térmica de las del cuerpo a menor temperatura; se produce así una transferencia de energía en forma de calor desde el cuerpo a mayor temperatura al cuerpo más frío (a través de la superficie de contacto entre ambos). Esta transferencia cesa cuando dejan de existir diferencias de temperatura entre regiones o entre cuerpos en contacto. Los sistemas en contacto tienden pues a un equilibrio térmico en el que sus temperaturas se igualan (principio cero de la termodinámica).

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

El *primer principio de la termodinámica* no es más que el principio de conservación de la energía: la energía no se crea ni se destruye, sólo se transforma de un tipo a otro de energía mediante procesos de transferencia energética (calor y trabajo). Este primer principio se compone de dos partes:

1.- En un sistema termodinámico la energía interna U es una función de estado (esto es, depende del estado termodinámico del sistema, pero no de la forma en que se ha llegado a dicho estado) que puede ponerse como

$$U = U(T, V, c_i) \quad (15.3)$$

Siendo T la temperatura absoluta del sistema, V el volumen y c_i las concentraciones de las distintas especies que constituyen el sistema. Para un sistema puro, la energía interna depende exclusivamente de la temperatura absoluta y del volumen ocupado por el sistema

$$U = U(T, V) \quad (15.4)$$

2.- Además, el primer principio establece que los cambios en la energía interna se deben a los intercambios de energía del sistema con el exterior (en forma de trabajo y/o calor). Es decir

$$\Delta U = U_{final} - U_{inicial} = W + Q \quad (15.5)$$

siendo W y Q los intercambios de energía en forma de calor y de trabajo durante el proceso termodinámico que lleva al sistema desde el estado inicial al estado final. Esta última relación (15.5) es válida para cualquier tipo de procesos tanto cuasiestáticos como no cuasiestáticos.

CAPACIDAD TÉRMICA DE UN SISTEMA

En procesos infinitesimales, el calor transferido a un sistema puede determinarse a partir del cambio en la temperatura del sistema (dT) y del valor de una propiedad del sistema conocida como capacidad térmica, C_X , definida como la cantidad de calor, δQ , que hay que suministrar al sistema para aumentar su temperatura en dT , manteniendo constantes uno o varios parámetros del sistema que se denotan globalmente por X (para el caso de un sistema puro, este parámetro suele ser bien el volumen V o bien la presión p). Es decir,

$$C_X = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_X \quad (15.6)$$

A partir del primer principio (15.5), la relación (15.6) puede escribirse en la forma

$$C_X = \left(\frac{dU}{dT} - \frac{\delta W}{dT} \right)_X \quad (15.7)$$

Se define el calor específico molar como la capacidad térmica por mol de sustancia

$$c_X = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} - \frac{\delta W}{dT} \right)_X \quad (15.8)$$

Cuando no se realiza ningún trabajo sobre el sistema, la capacidad térmica correspondiente es siempre una cantidad positiva. En las relaciones (15.7) y (15.8), dU puede obtenerse a partir de la ecuación de estado térmica del sistema y δW a partir de (15.1). En general, el valor así obtenido de c_X depende del estado del sistema (del volumen y de la temperatura en el caso de un sistema puro en equilibrio). Es decir, la capacidad térmica se puede determinar mediante (15.7) si se conoce la ecuación de estado del sistema (como ocurre para un gas ideal). En otro caso, solo se puede determinar experimentalmente. Mediante esta determinación experimental, se han obtenido las capacidades térmicas de muchos sistemas y están tabuladas.

Para gases, en un proceso a volumen constante no se realiza trabajo y la capacidad térmica a volumen constante está dada por

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (15.9)$$

En cambio, para un proceso a presión constante, el gas al recibir energía en forma de calor aumenta su temperatura debiendo aumentar también su volumen para mantener constante la presión. Este aumento de volumen requiere que el sistema realice un trabajo sobre los alrededores ($\delta W < 0$), de manera que la capacidad térmica a presión constante se define como

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} - \frac{\delta W}{dT} \right)_p \quad (15.10)$$

En consecuencia, $C_p > C_V$.

Para líquidos y sólidos, su volumen varía muy débilmente con la temperatura (su coeficiente de dilatación térmica es muy pequeño) y no suele distinguirse entre ambas, definiéndose una única capacidad térmica

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (15.11)$$

Cuando un proceso se verifica manteniéndose constante el conjunto de parámetros X , el calor total transferido en el proceso puede calcularse como

$$Q = \int_{\text{inicial}}^{\text{final}} C_X dT \quad (15.12)$$

Si la capacidad calorífica es independiente de la temperatura, esta relación se simplifica a

$$Q = C_X (T_f - T_i) \quad (15.13)$$

Siendo T_f y T_i las temperaturas final e inicial del sistema, respectivamente.

PROCESOS CON REALIZACIÓN DE TRABAJO Y/O INTERCAMBIO DE CALOR

El trabajo está asociado a una acción global que cambia alguno de los parámetros externos que condicionan el estado del sistema (el volumen permitido, por ejemplo) mientras que el calor es un proceso microscópico que no cambia por sí mismo los parámetros externos, pero se manifiesta en un intercambio macroscópico de energía. En función del tipo de transferencia de energía en un proceso, estos se pueden catalogar en:

- Proceso adiabático, cuando no se permite el intercambio en forma de calor ($Q = 0, W \neq 0$).
- Interacción térmica, cuando no se realiza trabajo ($Q \neq 0, W = 0$).
- Interacción general. En una interacción general de un sistema con sus alrededores hay un intercambio de energía tanto en forma de trabajo como de calor ($Q \neq 0, W \neq 0$) pero ambos pueden distinguirse como transferencias diferenciadas de energía.

FOCO TÉRMICO

Se denomina foco térmico a un sistema con una capacidad térmica muy grande (en relación con la capacidad térmica de los sistemas con los que interacciona), de manera que cuando el foco se pone en contacto con otro sistema a diferente temperatura, se produce un intercambio de energía en forma de calor (el foco cede calor al sistema si el sistema estaba más frío que el foco o bien el sistema absorbe calor del sistema si es el sistema estaba más caliente inicialmente que el foco). Se alcanza el equilibrio térmico cuando el sistema alcanza la temperatura del foco, pero la temperatura del foco no cambia durante el proceso. Ejemplos de foco serían una bañera con una gran cantidad de agua con respecto a un pequeño objeto que se pueda sumergir en la bañera, un objeto inmerso en la atmósfera terrestre o un sistema inmerso en el mar.

Ejemplo sencillo

Temperatura de equilibrio

Se define la caloría (denotada por *cal*), como la cantidad de calor necesaria para elevar en 1 grado centígrado la temperatura de 1 gramo de agua líquida. Equivale a 4,184 J (julios). Se pone en contacto térmico 1 kg de agua a 20 °C con 3 kg de agua a 80 °C. El conjunto está aislado y no intercambia energía con ningún otro medio exterior. Determínese la temperatura final de equilibrio y la cantidad de energía en forma de calor transferida entre ambos sistemas-

Denotamos por sistema 1 al formado por el kg de agua ($M_1 = 1$ kg y temperatura inicial $T_1 = 20$ °C) y como sistema dos al formado por los 3 kg de agua ($M_2 = 3$ kg, inicialmente a $T_1 = 80$ °C). Cuando los dos sistemas alcanzan el estado final de equilibrio, su temperatura ha de ser la misma (la denotamos como T_f). El calor recibido por el sistema 1 ha sido

$$Q_1 = M_1 C (T_f - T_1)$$

Y el “recibido” por el sistema 2

$$Q_2 = M_2 C (T_f - T_2)$$

Puesto que el conjunto está aislado, la energía interna total no varía y al no realizarse trabajo, se debe cumplir que

$$Q_1 + Q_2 = 0$$

De manera que (dividiendo por C)

$$M_1 (T_f - T_1) + M_2 (T_f - T_2) = 0$$

Es decir

$$(T_f - 20) + 3(T_f - 80) = 0$$

Y, en definitiva

$$T_f = 65 \text{ °C} = 338,15 \text{ K}$$

El calor recibido por el sistema 1, ha sido

$$Q_1 = 188,28 \text{ J}$$

Mientras que el calor “recibido” por el sistema 2, ha sido

$$Q_2 = -188,28 \text{ J}$$

El signo menos de Q_2 indica que el sistema 2 no ha recibido calor, sino que ha cedido esta cantidad de calor que ha sido recibida por el sistema 1.

Nota: En termodinámica, se debe utilizar el valor de la temperatura del sistema en kelvin, pero dado que en las expresiones anteriores solo aparece la temperatura como una diferencia entre dos valores, es lo mismo utilizar grados centígrados que kelvin, pues ambos sistemas de medida se diferencian en una cantidad aditiva que se cancela cuando se quiere calcular una diferencia de temperaturas. Así una

diferencia de temperatura de 20 K es lo mismo que una diferencia de 20 °C. Ahora bien, en las expresiones en las que la temperatura aparece multiplicando o dividiendo a otras funciones, siempre debe utilizarse la temperatura medida en kelvin.

Ejercicio de autoevaluación

Para pasar un bloque de hielo a 0 °C a fase líquida se necesita aportar una energía de 334 kJ/kg. Esta energía se utiliza para el cambio de fase sin que cambie la temperatura del agua que pasa de estado sólido a estado líquido, quedando a la misma temperatura de 0 °C.

En un vaso de 200 g de agua a 25 °C se añade un cubito de hielo de 40 g a 0° C. Calcúlese la temperatura final de equilibrio del agua. Téngase en cuenta que la capacidad térmica del agua líquida es 4,184 kJ/kg.

Respuesta: 7,53 °C = 280,68 K

REFERENCIAS

- P. A. Tipler y G. Mosca, Física para la Ciencia y la Tecnología (volumen 1C), 5ª Edición, Editorial Reverté, 2005.
- J.L. Castillo Gimeno y P.L. García Ybarra, Introducción a la Termodinámica Estadística mediante problemas, Editorial UNED.

AUTOR

- José L. Castillo