

# LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

# 19



Esta locomotora de vapor opera aprovechando la primera ley de la termodinámica. Cuando se genera calor quemando madera o carbón en el motor de la locomotora, una parte de la energía se invierte en elevar la temperatura del agua del motor (que hierve y produce vapor de agua). El resto es utilizado por el vapor para expandirse y efectuar trabajo que impulsa a la locomotora hacia adelante.

¿El vapor de agua podría impulsar la locomotora efectuando trabajo al *condensarse*?

Cada vez que conducimos un automóvil, que encendemos un acondicionador de aire o cocinamos algún alimento, recibimos los beneficios prácticos de la *termodinámica*, o sea el estudio de las relaciones en las que intervienen: el calor, el trabajo mecánico y otros aspectos de la energía y de su transferencia. Por ejemplo, en el motor de un automóvil, se genera calor por la reacción química entre el oxígeno y la gasolina vaporizada en los cilindros. El gas caliente empuja los pistones de los cilindros, efectuando trabajo mecánico que se utiliza para impulsar el vehículo. Éste es un ejemplo de *proceso termodinámico*.

La primera ley de la termodinámica, es fundamental para entender tales procesos, es una extensión del principio de conservación de la energía; amplía este principio para incluir el intercambio de energía tanto por transferencia de calor como por trabajo mecánico e introduce el concepto de la *energía interna* de un sistema. La conservación de la energía desempeña un papel vital en todas las áreas de la física, y la primera ley tiene una utilidad muy amplia. Para plantear las relaciones de energía con precisión, necesitaremos el concepto de *sistema termodinámico*, y estudiaremos el *calor* y el *trabajo* como dos formas de introducir o extraer energía en semejante sistema.

## 19.1 | Sistemas termodinámicos

Ya hemos estudiado la transferencia de energía por trabajo mecánico (capítulo 6) y por transferencia de calor (capítulos 17 y 18). Ahora podemos combinar y generalizar estos principios.



**19.1** El maíz en la olla es un sistema termodinámico. En el proceso termodinámico que se muestra aquí, se agrega calor al sistema y éste efectúa trabajo sobre el entorno para levantar la tapa de la olla.

Siempre hablaremos de transferencia de energía hacia o de algún *sistema* específico. El sistema podría ser un dispositivo mecánico, un organismo biológico o cierta cantidad de material como el refrigerante de un acondicionador de aire o el vapor de agua que se expande en una turbina. En general, un **sistema termodinámico** es cualquier conjunto de objetos que conviene considerar como una unidad y que podría intercambiar energía con el entorno. Un ejemplo conocido es una cantidad de granos de maíz palomero en una olla con tapa. Al colocarse la olla en una estufa, se agrega energía al maíz por conducción de calor; al reventar el maíz y expandirse, realiza trabajo al ejercer una fuerza hacia arriba sobre la tapa y desplazarla (Fig. 19.1). El *estado* del maíz cambia en este proceso, ya que el volumen, la temperatura y la presión del maíz cambian cuando revienta. Un proceso así, en el que hay cambios en el estado de un sistema termodinámico, se denomina **proceso termodinámico**.

En mecánica, usamos mucho el concepto de *sistema* en relación con los diagramas de cuerpo libre y la conservación de la energía y la cantidad de movimiento. En los sistemas *termodinámicos*, al igual que en todos los demás, es indispensable definir con claridad desde un principio exactamente lo que está o no incluido en el sistema. Sólo así podremos describir sin ambigüedad las transferencias de energía al y desde el sistema. En nuestro ejemplo del maíz palomero, definimos el sistema como el maíz, sin incluir la olla, la tapa ni la estufa.

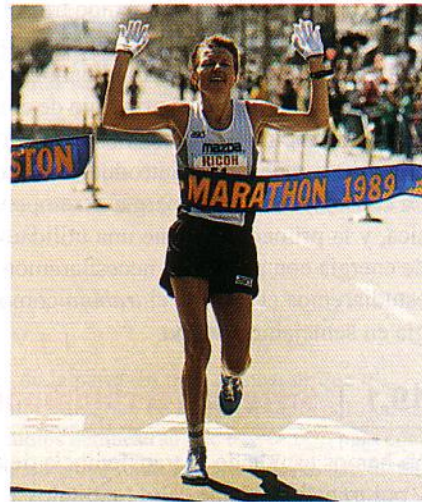
La termodinámica tiene sus raíces en muchos problemas prácticos aparte del inflado de rosetas de maíz (Fig. 19.2). El motor de un automóvil y los motores a reacción de un avión usan el calor de la combustión del combustible para realizar trabajo mecánico e impulsar el vehículo. El tejido muscular de los organismos vivos metaboliza la energía química del alimento y realiza trabajo mecánico sobre el entorno del organismo. Una máquina o una turbina de vapor usa el calor de combustión del carbón u otro combustible para realizar trabajo mecánico, como es el impulsar un generador eléctrico o arrastrar un tren.

### Signos del calor y el trabajo en termodinámica

Describimos las relaciones de energía de cualquier proceso termodinámico en términos de la cantidad de calor  $Q$  agregada *al* sistema y el trabajo  $W$  realizado *por* él. Tanto  $Q$  como  $W$  pueden ser: positivos, negativos o cero. (Fig. 19.3). Un valor positivo de  $Q$  representa flujo de calor *al* sistema, con un suministro de energía correspondiente; un  $Q$  negativo representa flujo de calor hacia *fuera* del sistema

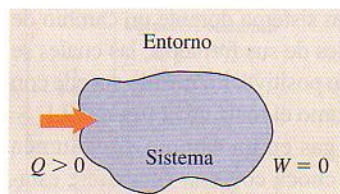


(a)

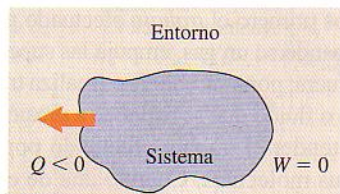


(b)

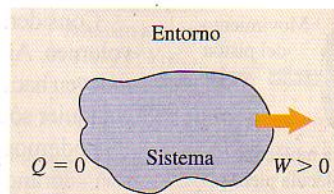
**19.2** (a) Un motor a reacción usa el calor de combustión de su combustible para realizar trabajo impulsando el vehículo. (b) El ser humano y otros organismos biológicos son sistemas demasiado complicados como para analizarlos cabalmente en este libro, pero los mismos principios de termodinámica básicos son válidos en su caso.



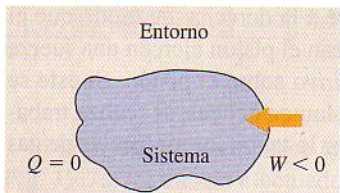
(a) Si se agrega calor *al* sistema,  $Q$  es positivo.



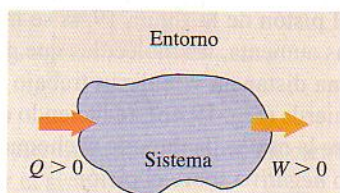
(b) Si *sale* calor del sistema,  $Q$  es negativo.



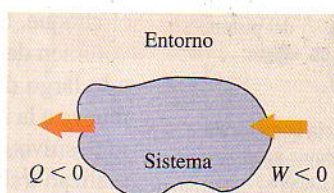
(c) Si el sistema realiza trabajo,  $W$  es positivo.



(d) Si se realiza trabajo *sobre* el sistema,  $W$  es negativo.



(e) Se agrega calor al sistema y éste efectúa trabajo



(f) Sale calor del sistema y se realiza trabajo sobre el sistema.

(expulsado). Un valor positivo de  $W$  representa trabajo realizado *por* el sistema contra el entorno, como el de un gas en expansión, y por lo tanto corresponde a la energía que *sale* del sistema. Un  $W$  negativo, como el realizado durante la compresión de un gas, cuando el entorno realiza trabajo *sobre* el gas, representa energía que *entra en* el sistema. Usaremos estas convenciones de manera consistente en los ejemplos de este capítulo y el siguiente.

**19.3** Un sistema termodinámico podría intercambiar energía con su entorno mediante calor [(a) y (b)], trabajo [(c) y (d)] o calor y trabajo simultáneamente [(e) y (f)]. Tome nota de las convenciones de signo para  $Q$  y  $W$ .

**CUIDADO** Nuestra regla de signo para el trabajo es *opuesta* a la que usamos en mecánica, donde siempre hablamos del trabajo realizado por las fuerzas que actúan *sobre* un cuerpo. En termodinámica, suele ser más conveniente tomar  $W$  como el trabajo efectuado por el sistema, de modo que, cuando un sistema se expanda, la presión, el cambio de volumen y el trabajo sean todos positivos. Tenga cuidado de usar las reglas de signo para el trabajo y el calor de forma consistente.

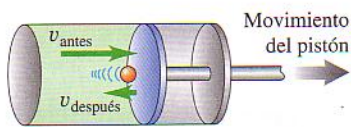
### Evalúe su comprensión

En el ejemplo 17.8 (sección 17.6), ¿qué signo tiene  $Q$  para el café? ¿Para la taza de aluminio? Si un bloque se desliza por una superficie horizontal con fricción, ¿qué signo tiene  $W$  para el bloque?

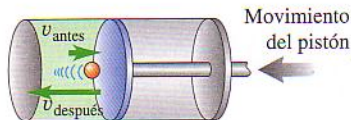
## 19.2 | Trabajo realizado al cambiar el volumen

Una cantidad de gas en un cilindro con un pistón móvil es un ejemplo sencillo pero común de sistema termodinámico. Los motores de combustión interna, las máquinas de vapor y las compresoras de refrigeradores y acondicionadores de aire usan alguna versión de este tipo de sistema. En las siguientes secciones usaremos el sistema de gas en un cilindro para explorar varios tipos de procesos en los que hay transformaciones de energía.

Usaremos una perspectiva microscópica, basada en las energías cinética y potencial de las moléculas individuales de un material, para desarrollar nuestra intuición respecto a las cantidades termodinámicas. No obstante, es importante entender que los principios centrales de la termodinámica pueden tratarse *macroscópicamente*, sin referencia a modelos microscópicos. De hecho, parte de la utilidad y generalidad de la termodinámica radica en que *no* depende de los detalles estructurales de la materia.

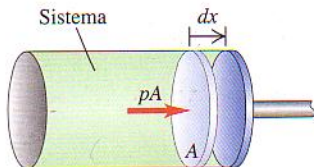


(a) El pistón se aleja de la molécula durante el choque: la molécula pierde energía cinética y efectúa trabajo positivo sobre el pistón



(b) El pistón se mueve hacia la molécula durante el choque: la molécula gana energía cinética y efectúa trabajo negativo sobre el pistón

**19.4** Una molécula que golpea un pistón (a) efectúa trabajo positivo si el pistón se está alejando de la molécula y (b) efectúa trabajo negativo si el pistón se está acercando a la molécula. Por lo tanto, un gas efectúa trabajo positivo cuando se expande como en (a) pero trabajo negativo cuando se comprime como en (b).



**19.5** El trabajo infinitesimal realizado por el sistema durante la pequeña expansión  $dx$  es  $dW = pA dx$ .



**19.6** Cuando se quema combustible en los cilindros del motor de un automóvil, la mezcla de gases calientes se expande y efectúa una cantidad de trabajo dada por la ecuación (19.2).

Consideremos primero el *trabajo* efectuado por un sistema durante un cambio de volumen. Al expandirse un gas, empuja las superficies de sus fronteras, las cuales se mueven hacia afuera; por tanto, siempre realiza trabajo positivo. Lo mismo sucede con cualquier sólido o fluido que se expande a presión, como el maíz de la figura 19.1.

Podemos entender el trabajo efectuado por un gas en un cambio de volumen considerando sus moléculas. Cuando una de ellas choca con una superficie estacionaria, ejerce una fuerza momentánea sobre ella pero no realiza trabajo porque la superficie no se mueve. En cambio, si la superficie se mueve, como un pistón de un motor de gasolina, la molécula *sí* realiza trabajo sobre la superficie durante el choque. Si el pistón de la figura 19.4a se mueve a la derecha, de modo que el volumen del gas aumenta, las moléculas que golpean el pistón ejercen una fuerza a lo largo de una distancia y realizan trabajo *positivo* sobre el pistón. Si éste se mueve a la izquierda (Fig. 19.4b), reduciendo el volumen del gas, se realiza trabajo *positivo sobre* la molécula durante el choque. Por lo tanto, las moléculas de gas realizan trabajo *negativo* sobre el pistón.

La figura 19.5 muestra un sistema cuyo volumen puede cambiar (un gas, líquido o sólido) en un cilindro con pistón móvil. Suponga que el área transversal del cilindro es  $A$  y la presión ejercida por el sistema en la cara del pistón es  $p$ . La fuerza total  $F$  ejercida por el sistema sobre el pistón es  $F = pA$ . Si el pistón se mueve hacia afuera una distancia infinitesimal  $dx$ , el trabajo  $dW$  realizado por dicha fuerza es

$$dW = F dx = pA dx$$

Pero

$$A dx = dV$$

donde  $dV$  es el cambio infinitesimal de volumen del sistema. Así, podemos expresar el trabajo efectuado por el sistema en este cambio infinitesimal de volumen como

$$dW = p dV \quad (19.1)$$

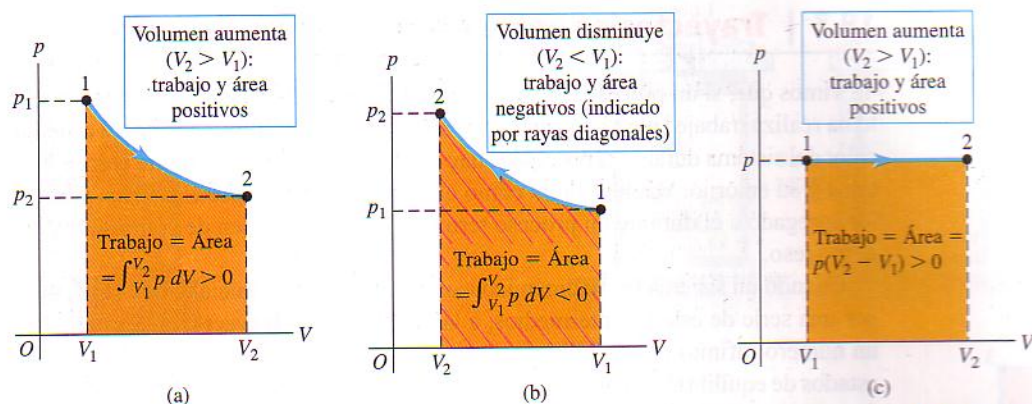
En un cambio finito de volumen de  $V_1$  a  $V_2$ ,

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (\text{trabajo efectuado en un cambio de volumen}) \quad (19.2)$$

En general, la presión del sistema puede variar durante un cambio de volumen. Eso sucede, por ejemplo, en los cilindros de un motor de automóvil durante el movimiento hacia arriba y hacia abajo de los pistones (Fig. 19.6). Para evaluar la integral de la ecuación (19.2), hay que saber cómo varía la presión en función del volumen. Podemos representar esta relación en una gráfica de  $p$  en función de  $V$  (un diagrama  $pV$ , que describimos al final de la sección 18.1). La figura 19.7a muestra un ejemplo sencillo. En ella, la ecuación (19.2) se representa gráficamente como el *área* bajo la curva de  $p$  contra  $V$  entre los límites  $V_1$  y  $V_2$ . (En la sección 6.3 usamos una interpretación similar del trabajo efectuado por una fuerza  $F$  como el área bajo la curva de  $F$  contra  $x$  entre los límites  $x_1$  y  $x_2$ .)

Según la regla planteada en la sección 19.1, el trabajo es *positivo* cuando un sistema se *expande*. En una expansión del estado 1 al 2 en la figura 19.7a, el área bajo la curva y el trabajo son positivos. Una *compresión* de 1 a 2 (Fig. 19.7b) da un área *negativa*; cuando un sistema se comprime, su volumen disminuye y realiza trabajo *negativo* sobre su entorno (véase también la Fig. 19.4b).

**CAUIDADO** Al usar la ecuación (19.2), recuerde que  $V_1$  es el volumen *inicial* y  $V_2$  es el volumen *final*. Es por ello que se invirtieron los subíndices 1 y 2 en la figura 19.7b, en comparación con la figura 19.7a, aunque ambos procesos se dan entre los mismos dos estados termodinámicos.



**19.7** El trabajo efectuado es igual al área bajo la curva en una gráfica  $pV$ . (a) En una expansión, el trabajo efectuado es positivo. (b) En una compresión el trabajo efectuado es negativo. (c) En un proceso a volumen constante, es fácil calcular el trabajo efectuado porque el área (en este caso positiva) es rectangular.

Si la presión  $p$  permanece constante mientras el volumen cambia de  $V_1$  a  $V_2$  (Fig. 19.7c), el trabajo efectuado por el sistema es

$$W = p(V_2 - V_1) \quad (19.3)$$

(trabajo efectuado en un cambio de volumen a presión constante)

En cualquier proceso en el que el volumen es *constante*, el sistema no efectúa trabajo porque no hay desplazamiento.

### Ejemplo 19.1

## Expansión isotérmica de gas ideal

Un gas de comportamiento ideal sufre una *expansión isotérmica* (a temperatura constante) a una temperatura  $T$ , durante la cual su volumen cambia de  $V_1$  a  $V_2$ . ¿Cuánto trabajo efectúa el gas?

### SOLUCIÓN

**IDENTIFICAR Y PLANTEAR:** Nos piden calcular el trabajo efectuado durante un cambio de volumen, lo que implica que debemos usar la ecuación (19.2). Para ello, necesitamos conocer la presión en función del volumen, lo cual está dado por la ley del gas ideal, ecuación (18.3). Aunque estemos tentados a hacerlo, *no podemos* usar la ecuación (19.3) porque lo que se mantiene constante es la temperatura, no la presión.

**EJECUTAR:** Por la ecuación (19.2),

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV$$

Por la ecuación (18.3), la presión  $p$  de  $n$  moles de gas ideal que ocupan un volumen  $V$  a una temperatura absoluta  $T$  es

$$p = \frac{nRT}{V}$$

donde  $R$  es la constante de los gases. Sustituimos esto en la integral, sacamos las constantes  $n$ ,  $R$  y  $T$ , y evaluamos:

$$W = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(gas ideal, proceso isotérmico)

Además, si  $T$  es constante,

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \text{o bien} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$$

así que el trabajo isotérmico también puede expresarse como

$$W = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (\text{gas ideal, proceso isotérmico})$$

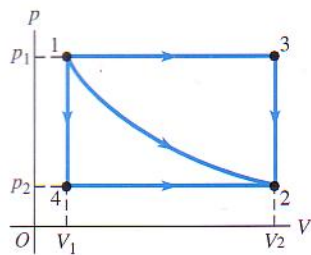
**EVALUAR:** Comprobamos nuestro resultado recordando que, en una expansión,  $V_2 > V_1$  y el cociente  $V_2/V_1$  es mayor que 1. El logaritmo de un número mayor que 1 es positivo, así que  $W > 0$ , como debe ser. Como verificación adicional, examinemos nuestra segunda expresión para  $W$ : en una expansión isotérmica, el volumen aumenta y la presión disminuye, así que  $p_2 < p_1$ , el cociente  $p_1/p_2 > 1$  y  $W = nRT \ln(p_1/p_2)$  es también positivo.

Estos resultados también son válidos para una *compresión isotérmica* de un gas, en la que  $V_2 < V_1$  y  $p_2 > p_1$ .

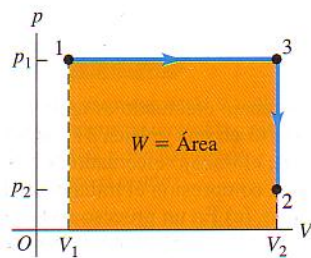
### Evalúe su comprensión

En una expansión isotérmica de  $n$  moles de gas ideal a una temperatura  $T$ , ¿cuántas veces mayor que el volumen inicial debe ser el volumen final para que el gas efectúe un trabajo igual a  $nRT$ ? ¿Y para que efectúe un trabajo de  $2nRT$ ?

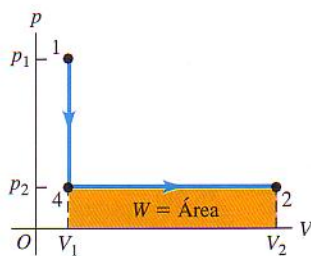
### 19.3 | Trayectorias entre estados termodinámicos



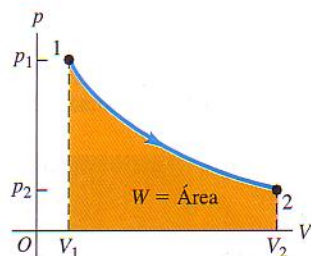
(a)



(b)



(c)



(d)

**19.8** (a) Tres trayectorias distintas entre el estado 1 y el estado 2. (b) – (d) El trabajo efectuado por el sistema durante una transición entre dos estados depende de la trayectoria recorrida.

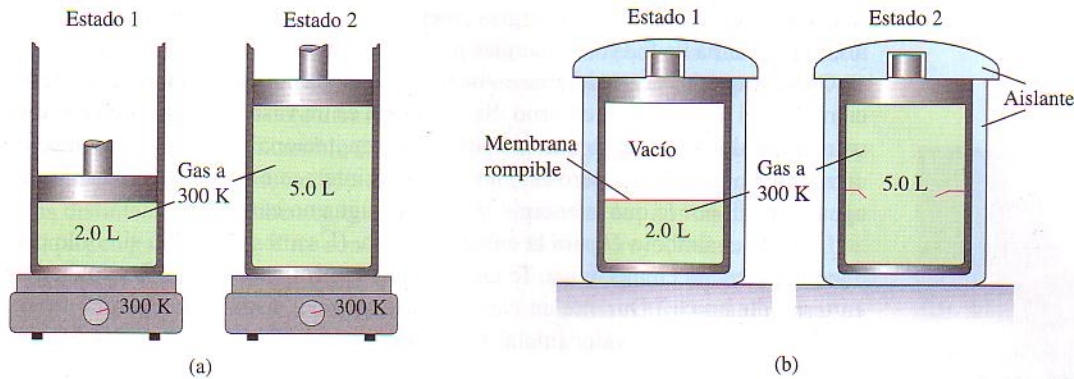
Ya vimos que, si un proceso termodinámico implica un cambio de volumen, el sistema realiza trabajo (positivo o negativo) sobre su entorno. También entrará o saldrá calor del sistema durante el proceso si hay una diferencia de temperatura entre el sistema y su entorno. Veamos ahora cómo el trabajo efectuado por el sistema y el calor agregado a él durante un proceso termodinámico dependen de cómo se realiza el proceso.

Cuando un sistema termodinámico cambia de un estado inicial a uno final, pasa por una serie de estados intermedios, a la que llamamos **trayectoria**. Siempre hay un número infinito de posibilidades para dichos estados intermedios. Si todos son estados de equilibrio, el camino podrá graficarse en un diagrama  $pV$  (Fig. 19.8a). El punto 1 representa un estado inicial con presión  $p_1$  y volumen  $V_1$ , y el punto 2 representa un estado final con presión  $p_2$  y volumen  $V_2$ . Para pasar del estado 1 al 2, podríamos mantener la presión en  $p_1$  mientras el sistema se expande al volumen  $V_2$  (punto 3, Fig. 19.8b) y luego reducir la presión a  $p_2$  (tal vez reduciendo la temperatura) mientras se mantiene el volumen en  $V_2$  (al punto 2 del diagrama). El trabajo efectuado por el sistema durante este proceso es el área bajo la línea  $1 \rightarrow 3$ ; no se efectúa trabajo durante el proceso a volumen constante  $3 \rightarrow 2$ . O bien, el sistema podría seguir la trayectoria  $1 \rightarrow 4 \rightarrow 2$  (Fig. 19.8c); en tal caso, el trabajo es el área bajo la línea  $4 \rightarrow 2$ , ya que no se efectúa trabajo durante el proceso a volumen constante  $1 \rightarrow 4$ . La curva continua de 1 a 2 (Fig. 19.8d) es otra posibilidad, y el trabajo para esta trayectoria es diferente del de cualquiera de las otras dos.

Concluimos que *el trabajo realizado por el sistema depende no sólo de los estados inicial y final, sino también de los estados intermedios, es decir, de la trayectoria*. Además, podemos llevar al sistema por una serie de estados que formen un ciclo, como  $1 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ . En este caso, el estado final será el mismo que el inicial, pero el trabajo total efectuado por el sistema *no* es cero. (De hecho, se representa en la gráfica con el área encerrada por el ciclo; ¿puede demostrarlo? Véase el ejercicio 19.8.) Por lo tanto, no tiene sentido hablar de la cantidad de trabajo *contenida* en un sistema. En cierto estado, un sistema puede tener valores definidos de las coordenadas de estado:  $p$ ,  $V$  y  $T$ , pero sería absurdo decir que tiene un valor definido de  $W$ .

Al igual que el trabajo, el *calor* agregado a un sistema termodinámico cuando cambia de estado depende de la trayectoria del estado inicial al final. Por ejemplo, supongamos que nos interesa cambiar el volumen de cierta cantidad de gas ideal de 2.0 L a 5.0 L manteniendo la temperatura en  $T = 300$  K. La figura 19.9 muestra dos formas diferentes de hacerlo. En la figura 19.9a, el gas está en un cilindro provisto de un pistón, con un volumen inicial de 2.0 L. Dejamos que el gas se expanda lentamente, suministrando calor con el calentador eléctrico para mantener la temperatura en 300 K. Después de expandirse de esta forma lenta, controlada e isotérmica, el gas alcanza su volumen final de 5.0 L, absorbiendo una cantidad definida de calor en el proceso.

La figura 19.9b muestra un proceso distinto que conduce al mismo estado final. El recipiente está rodeado por paredes aislantes y dividido por una membrana delgada rompible en dos compartimentos. La parte inferior tiene un volumen de 2.0 L, y la superior, de 3.0 L. En el compartimento inferior colocamos la misma cantidad del mismo gas que en la figura 19.9a, también a 300 K. El estado inicial es el mismo que antes. Ahora rompemos la membrana; el gas sufre una expansión rápida sin control, sin que pase calor por las paredes aislantes. El volumen final es de 5.0 L, como en la figura 19.9a. El gas no realiza trabajo durante esta expansión porque



**19.9** (a) Expansión isotérmica lenta y controlada de un gas de un estado inicial 1 a un estado final 2 con la misma temperatura pero menor presión. (b) Expansión rápida, sin control, del mismo gas, partiendo del mismo estado 1 y terminando en el mismo estado 2.

no empuja contra algo que se mueva. Esta expansión sin control de un gas a un vacío se denomina **expansión libre**; hablaremos más de ella en la sección 19.6.

Se ha observado experimentalmente que, si un gas con comportamiento ideal sufre una expansión libre, no hay cambio de temperatura. Por lo tanto, el estado final del gas es el mismo que en la figura 19.9a. Los estados intermedios (presiones y volúmenes) durante la transición del estado 1 al 2 son diferentes en los dos casos; las figuras 19.9a y 19.9b representan *dos trayectorias distintas* que conectan los *mismos estados* 1 y 2. En la trayectoria de la figura 19.9b, *no* se transfiere calor al sistema, y éste *no* efectúa trabajo. Al igual que el trabajo, *el calor depende no sólo de los estados inicial y final, sino también de la trayectoria.*

Por esta dependencia de la trayectoria, es absurdo decir que un sistema “contiene” cierta cantidad de calor. Para ver esto, suponga que asignamos un valor arbitrario al “calor de un cuerpo” en algún estado de referencia. Entonces, es de suponer que el “calor en el cuerpo” en algún otro estado sería igual al calor en el estado de referencia más el calor agregado cuando el cuerpo pasa al segundo estado. Pero eso es ambiguo, como acabamos de ver; el calor agregado depende *de la trayectoria* que se sigue del estado de referencia al segundo estado. Debemos concluir que *no* hay una forma congruente de definir el “calor en un cuerpo”; no es un concepto útil.

Si bien no tiene sentido hablar del “trabajo en un cuerpo” o el “calor en un cuerpo”, pero *sí* lo tiene hablar de la cantidad de *energía interna* en un cuerpo. Este importante concepto es nuestro siguiente tema.

### Evalúe su comprensión

Si hay un mol de gas en los sistemas de la figura 19.9, ¿cuánto trabajo efectúa el gas en el proceso mostrado en (a)? ¿Y en el mostrado en (b)?

## 19.4 | Energía interna y la primera ley de la termodinámica

La energía interna es uno de los conceptos más importantes de la termodinámica. En la sección 7.3, cuando hablamos de los cambios de energía de un cuerpo que se desliza con fricción, mencionamos que calentar un cuerpo aumentaba su energía interna y que enfriarlo la disminuía. Pero, ¿qué *es* energía interna? Podemos verla de varios modos; comencemos con uno basado en las ideas de la mecánica. La materia consiste en átomos y moléculas, y éstas se componen de partículas que tienen energía cinética y potencial. Definimos *tentativamente* la **energía interna** de un

sistema como la suma de las energías cinéticas de todas sus partículas constituyentes, más la suma de todas las energías potenciales de interacción entre ellas.

Observe que la energía interna *no* incluye la energía potencial debida a la interacción entre el sistema y su entorno. Si el sistema es un vaso con agua, colocarlo en una repisa alta aumenta su energía potencial gravitacional debida a la interacción entre el vaso y la Tierra, pero esto no afecta las interacciones de las moléculas del agua entre sí, por lo que la energía interna del agua no cambia.

Usamos el símbolo  $U$  para la energía interna. (Usamos el mismo símbolo para energía potencial en mecánica. Tenga presente que  $U$  tiene un significado distinto en termodinámica.) Durante un cambio de estado del sistema, la energía interna podría cambiar de un valor inicial  $U_1$  a uno final  $U_2$ . Denotamos el cambio con  $\Delta U = U_2 - U_1$ .

Sabemos que la transferencia de calor es transferencia de energía. Si agregamos cierta cantidad de calor  $Q$  a un sistema y éste no realiza trabajo, la energía interna aumenta en una cantidad igual a  $Q$ ; es decir,  $\Delta U = Q$ . Si el sistema efectúa un trabajo  $W$  expandiéndose contra su entorno y no se agrega calor durante ese proceso, sale energía del sistema y  $U$  disminuye. Es decir, si  $W$  es positivo,  $\Delta U$  es negativo, y viceversa:  $\Delta U = -W$ . Si hay *tanto* transferencia de calor *como* trabajo, el cambio *total* de energía interna es

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q - W \quad (\text{primera ley de la termodinámica})(19.4)$$

Podemos reacomodar esto así:

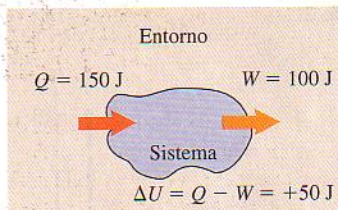
$$Q = \Delta U + W \quad (19.5)$$

El mensaje de la ecuación (19.5) es que, en general, cuando se agrega calor  $Q$  a un sistema, una parte de esta energía agregada permanece en el sistema, modificando su energía interna en una cantidad  $\Delta U$ ; el resto sale del sistema cuando éste efectúa un trabajo  $W$  contra su entorno. Puesto que  $W$  y  $Q$  pueden ser: positivos, negativos o cero,  $\Delta U$  puede ser: positiva, negativa o cero para diferentes procesos (Fig. 19.10).

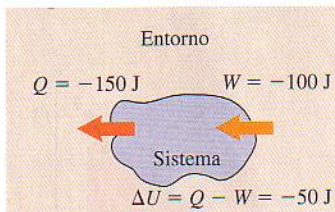
La ecuación (19.4) o (19.5) es la **primera ley de la termodinámica**: una generalización del principio de conservación de la energía para incluir la transferencia de energía como calor y como trabajo mecánico. Como veremos en capítulos posteriores, este principio puede extenderse a clases de fenómenos aún más amplias mediante la identificación de formas adicionales de energía y de transferencia de energía. En todas las situaciones en que ha parecido que la energía total en todas las formas conocidas no se conserva, ha sido posible identificar una nueva forma de energía tal que la energía total, incluida la nueva forma, *sí* se conserva. Hay energía asociada a: campos eléctricos, campos magnéticos y, según la teoría de la relatividad, a la masa misma.

Al principio de esta explicación, definimos tentativamente la energía interna en términos de energías cinética y potencial microscópicas, pero esto tiene desventajas. *Calcular* la energía interna de este modo para cualquier sistema real sería demasiado complicado. Además, esta definición no es *operativa* porque no describe cómo determinar la energía interna a partir de cantidades físicas que podamos medir directamente.

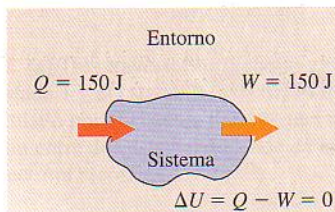
Veamos, pues, la energía interna de otro modo. Definimos el *cambio* de energía interna  $\Delta U$  durante cualquier cambio de un sistema como la cantidad dada por la ecuación (19.4),  $\Delta U = Q - W$ . Ésta *sí* es una definición operativa, porque podemos medir  $Q$  y  $W$ ; no define la  $U$  misma, sólo  $\Delta U$ . Ésta no es una deficiencia, porque podemos *definir* que la energía interna de un sistema tiene cierto valor en algún



(a) Se agrega al sistema más calor que el trabajo efectuado por éste: la energía interna del sistema aumenta



(b) Sale del sistema más calor que el trabajo efectuado: la energía interna del sistema disminuye



(c) El calor agregado al sistema es igual al trabajo que éste realiza: la energía interna del sistema no cambia.

**19.10** En un proceso termodinámico, la energía interna  $U$  de un sistema puede: (a) aumentar ( $\Delta U > 0$ ), (b) disminuir ( $\Delta U < 0$ ) o (c) no cambiar ( $\Delta U = 0$ ).



estado de referencia, y luego usar la ecuación (19.4) para definir la energía interna en cualquier otro estado. Esto es análogo a como manejamos la energía potencial en el capítulo 7, donde definimos arbitrariamente que la energía potencial de un sistema mecánico era cero en cierta posición.

Esta nueva definición cambia una dificultad por otra. Si definimos  $\Delta U$  con la ecuación (19.4), entonces, cuando el sistema pase del estado 1 al 2 por dos trayectorias distintas, ¿cómo sabemos que  $\Delta U$  es el mismo para los dos caminos? Ya vimos que, en general,  $Q$  y  $W$  no son iguales para diferentes trayectorias. Si  $\Delta U$ , que es  $Q - W$ , también depende de la trayectoria,  $\Delta U$  será ambiguo. De ser así, el concepto de energía interna de un sistema merecerá la misma crítica que el concepto erróneo de cantidad de calor contenida en un sistema, como vimos al final de la sección 19.3.

La única forma de contestar esta pregunta es *experimentando*. Medimos  $Q$  y  $W$  para varios: materiales, cambios de estado y trayectorias, para ver si  $\Delta U$  depende de la trayectoria o no. Los resultados de todas esas investigaciones son claros e inequívocos: si bien  $Q$  y  $W$  dependen de la trayectoria,  $\Delta U = Q - W$  es independiente de la trayectoria. El cambio de energía interna de un sistema durante un proceso termodinámico depende sólo de los estados inicial y final, no de la trayectoria que lleva de uno al otro.

La experimentación, pues, es la justificación definitiva para creer que un sistema termodinámico en cierto estado tiene una energía interna única que depende sólo de ese estado. Un planteamiento equivalente es que la energía interna  $U$  de un sistema es función de las coordenadas de estado:  $p$ ,  $V$  y  $T$  (de hecho, de cualesquier dos de ellas, ya que las tres variables están relacionadas por la ecuación de estado).

Es correcto decir que la primera ley de la termodinámica, dada por la ecuación (19.4) o (19.5), representa la conservación de la energía en procesos termodinámicos, pero un aspecto *adicional* importante de la primera ley es el hecho de que la energía interna depende sólo del estado del sistema en cuestión (Fig. 19.11). En cambios de estado, el cambio de energía interna es independiente de la trayectoria.

Todo esto podría parecer un tanto abstracto si nos contentamos con pensar que la energía interna es energía mecánica microscópica. Nada tiene de malo esa perspectiva, y la usaremos varias veces en nuestra explicación. No obstante, si queremos definiciones *operativas* precisas, la energía interna, como el calor, puede y debe definirse de forma independiente de la estructura microscópica detallada del material.

Vale la pena mencionar dos casos especiales de la primera ley de la termodinámica. Un proceso que tarde o temprano vuelve un sistema a su estado inicial es un proceso *cíclico*. En un proceso así, el estado final es el mismo que el inicial, así que el cambio *total* de energía interna debe ser cero. Entonces

$$U_2 = U_1 \quad \text{y} \quad Q = W$$

Si el sistema realiza una cantidad neta de trabajo  $W$  durante este proceso, deberá haber entrado en el sistema una cantidad igual de energía como calor  $Q$ , pero no es necesario que  $Q$  o  $W$  individualmente sean cero (Fig. 19.12).

Otro caso especial se da en un sistema *aislado*, que no realiza trabajo sobre su entorno ni intercambia calor con él. Para cualquier proceso que se efectúa en un sistema aislado:

$$W = Q = 0$$

y por tanto

$$U_2 = U_1 = \Delta U = 0$$

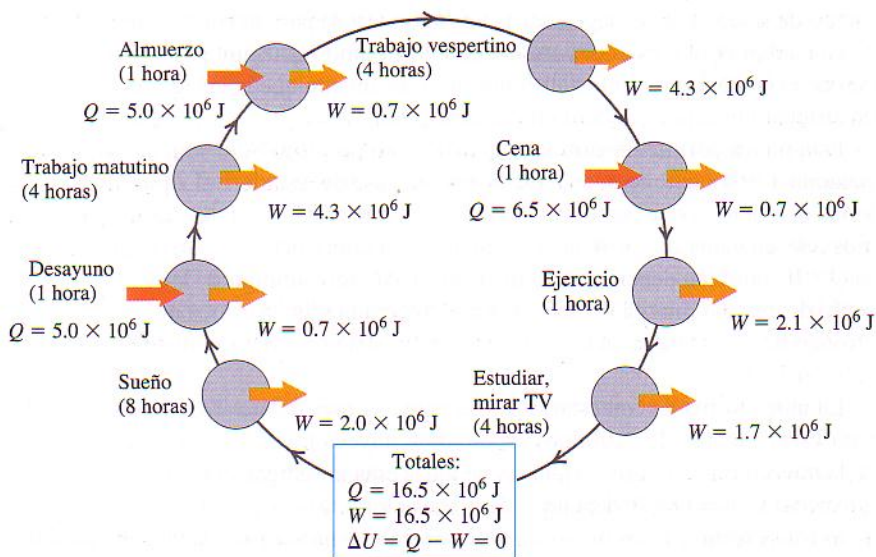
En otras palabras, *la energía interna de un sistema aislado es constante*.



**19.11** La energía interna de una taza de café depende únicamente de su estado termodinámico: cuánta agua y café molido contiene, y a qué temperatura está. No depende de cómo se preparó el café (el camino termodinámico que llevó a su estado actual).

Activ  
ONLINE  
Physics

8.6 Calor, energía interna y la primera ley de la termodinámica



**19.12** Todos los días, nuestro cuerpo (un sistema termodinámico) realiza un proceso termodinámico cíclico como el que se muestra aquí. Se agrega calor  $Q$  metabolizando comida, y el cuerpo realiza un trabajo  $W$  al respirar, caminar y efectuar otras actividades. Si volvemos al mismo estado al final del día,  $Q = W$  y el cambio neto de nuestra energía interna es cero.

### Estrategia para resolver problemas

## Primera ley de la termodinámica

**IDENTIFICAR** *los conceptos relevantes:* La primera ley de la termodinámica es el planteamiento de la ley de conservación de la energía en su forma más general. Podemos aplicarla a *cualquier* situación en la que nos interesen los cambios de energía interna de un sistema, el flujo de calor a o de un sistema, o el trabajo efectuado por o sobre un sistema.

**PLANTEAR** *el problema siguiendo estos pasos:*

1. Defina cuidadosamente el sistema termodinámico.
2. La primera ley de la termodinámica se concentra en sistemas que sufren procesos termodinámicos. En algunos problemas, los procesos tendrán dos o más pasos; asegúrese de identificar el estado inicial y el final de cada paso.
3. Identifique las cantidades conocidas y las incógnitas.
4. Compruebe que tiene suficientes ecuaciones. La primera ley,  $\Delta U = Q - W$ , sólo puede aplicarse una vez a cada paso de un proceso termodinámico, así que en muchos casos se necesitarán ecuaciones adicionales. Las más utilizadas son: la ecuación (19.2) para el trabajo efectuado durante un cambio de volumen y la ecuación de estado del material que constituye el sistema termodinámico (en el caso del gas ideal,  $pV = nRT$ ).

**EJECUTAR** *la solución como sigue:*

1. No deberá extrañarle que le digamos que la consistencia de unidades es vital. Si  $p$  está en Pa y  $V$  en  $\text{m}^3$ ,  $W$  debe estar en joules. Si no, lo mejor es convertir las unidades de presión y volumen a Pa y  $\text{m}^3$ . Si una capacidad calorífica se da en calorías, lo más fácil suele ser convertirla en joules. Ten-

ga especial cuidado con los moles. Si usa  $n = m_{\text{tot}}/M$  para convertir masa total a moles, recuerde que, si  $m_{\text{tot}}$  está en kg,  $M$  debe estar en  $\text{kg/mol}$ . Las unidades usuales para  $M$  son *gramos* por mol; ¡tenga cuidado!

2. El cambio de energía interna  $\Delta U$  en cualquier proceso termodinámico o serie de procesos es independiente de la trayectoria, sea que la sustancia se comporte como gas ideal o no. Esto es crucial en los problemas de este capítulo y el siguiente. En algunos casos, se da suficiente información acerca de una trayectoria entre el estado inicial y el final como para calcular  $\Delta U$  para esa trayectoria. Dado que  $\Delta U$  es el mismo para cualquier trayectoria entre dos estados dados, podremos relacionar las diversas cantidades de energía para otras trayectorias.
3. Si un proceso consta de varios pasos discretos, suele ser útil graficar y tabular:  $Q$ ,  $W$  y  $\Delta U$  para cada paso. Coloque estas cantidades para cada paso en una línea distinta y acomódelas en columnas. Así, podrá aplicar la primera ley a cada línea, y podrá sumar las columnas y aplicar la primera ley a las sumas. ¿Entiende por qué?
4. Despeje las incógnitas siguiendo los pasos (1)-(3).

**EVALUAR** *la respuesta:* Verifique que sus resultados sean razonables. En particular, asegúrese de que cada respuesta tenga el signo algebraico correcto. Recuerde que  $Q$  positivo implica *entrada* de calor en el sistema y  $Q$  negativo implica *salida* de calor del sistema.  $W$  positivo implica que el sistema efectúa trabajo sobre su entorno, mientras que un valor negativo implica que el entorno efectúa trabajo sobre el sistema.

Ejemplo  
19.2

## Para quemar el postre

Un estudiante de 60 kg se propone comer un mantecado de 900 calorías (con crema batida) y luego subir corriendo varios tramos de escaleras para quemar la energía que ingirió. ¿A qué altura debe trepar?

## SOLUCIÓN

**IDENTIFICAR:** La ingestión del mantecado corresponde a un flujo de calor hacia el cuerpo, mientras que la subida de las escaleras implica efectuar trabajo. Podemos relacionar estas cantidades con la primera ley de la termodinámica.

**PLANTEAR:** El sistema consiste del cuerpo del estudiante. Nos dice que 900 calorías alimentarias de calor entran en el organismo. El objetivo de subir corriendo las escaleras es lograr que el estado final del sistema sea igual al inicial (ni más gordo ni más delgado), así que no hay cambio neto de energía interna:  $\Delta U = 0$ . El trabajo necesario para elevar una masa  $m$  una altura  $h$  es  $W = mgh$ ; la incógnita es  $h$ .

**EJECUTAR:** Usamos la primera ley de la termodinámica:  $\Delta U = 0 = Q - W$ , así que  $Q = W$ : el trabajo efectuado subiendo escaleras de-

be ser igual al calor aportado por el mantecado. Utilizando  $W = mgh$ , la altura que hay que subir es  $h = Q/mg$ . Antes de sustituir valores en esta ecuación, convertimos unidades: una caloría de valor alimentario es 1 kcal = 1000 cal = 4190 J (con tres cifras significativas), así que

$$Q = 900 \text{ kcal} (4190 \text{ J/1 kcal}) = 3.77 \times 10^6 \text{ J}$$

Entonces

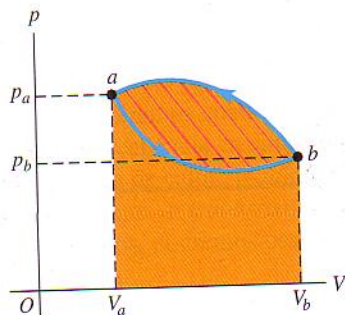
$$h = \frac{Q}{mg} = \frac{3.77 \times 10^6 \text{ J}}{(60.0 \text{ kg})(9.80 \text{ m/s}^2)} \\ = 6410 \text{ m} \quad (\text{cerca de } 21,000 \text{ ft})$$

**EVALUAR:** ¡Buena suerte! Hemos supuesto una eficiencia de conversión de energía alimentaria en trabajo mecánico del 100%; esto no es muy realista. Hablaremos más de la eficiencia después.

Ejemplo  
19.3

## Un proceso cíclico

La figura 19.13 es una gráfica  $pV$  para un proceso *cíclico*, en el que los estados inicial y final son el mismo. Inicia en  $a$  y procede en sentido antihorario en la gráfica  $pV$  hasta  $b$  y vuelve a  $a$ , siendo el trabajo total  $W = -500 \text{ J}$ . a) ¿Por qué es negativo el trabajo? b) Calcule el cambio de energía interna y el calor agregado en el proceso.



**19.13** El trabajo neto efectuado por el sistema en el proceso  $aba$  es de  $-500 \text{ J}$ . ¿Cuál habría sido si el proceso se hubiera realizado en sentido horario en esta gráfica  $pV$ ?

## SOLUCIÓN

**IDENTIFICAR Y PLANTEAR:** Este proceso termodinámico tiene dos pasos:  $a \rightarrow b$  siguiendo la curva inferior de la figura 19.13 y  $b \rightarrow a$  siguiendo la curva superior. Sin embargo, las preguntas (a) y (b) se refieren a *todo* el proceso cíclico  $a \rightarrow b \rightarrow a$  (dando toda la vuelta en la Fig. 19.13).

**EJECUTAR:** a) El trabajo realizado es igual al área bajo la curva, tomando el área positiva cuando aumenta el volumen y negativa cuando disminuye. El área bajo la curva inferior de  $a$  a  $b$  es positiva, pero es menor que el valor absoluto del área negativa bajo la curva superior de  $b$  a  $a$ . Por tanto, el área neta (encerrada por la trayectoria y marcada con diagonales rojas) y el trabajo son negativos. Dicho de otro modo, el entorno efectúa *sobre* el sistema 500 J más de trabajo que el trabajo efectuado *por* el sistema.

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

**EVALUAR:** Este ejemplo ilustra un principio general de las gráficas  $pV$  de procesos cíclicos: el trabajo total es positivo si el proceso recorre el ciclo en dirección horaria, y es negativo si el proceso recorre el ciclo en dirección antihoraria (como en la Fig. 19.13).

Ejemplo  
19.4

## Comparación de procesos termodinámicos

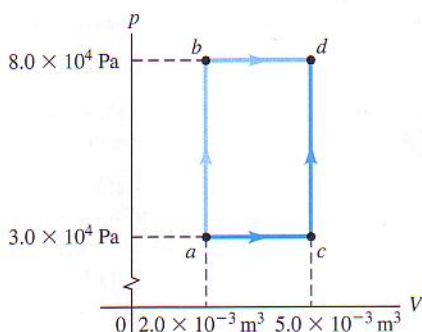
La gráfica  $pV$  de la figura 19.14 muestra una serie de procesos termodinámicos. En el proceso  $ab$ , se agregan 150 J de calor al sistema; en el  $bd$ , se agregan 600 J. Calcule: a) el cambio de energía interna  $\Delta U$  en el proceso  $ab$ ; b)  $\Delta U$  en el proceso  $abd$  (azul claro) y c) el calor total agregado en el proceso  $acd$  (azul oscuro).

## SOLUCIÓN

**IDENTIFICAR Y PLANTEAR:** En todos los procesos, usaremos  $\Delta U = Q - W$ . Nos dan  $Q_{ab} = +150$  J y  $Q_{bd} = +600$  J (los dos valores son positivos porque se *agrega* calor al sistema). Las incógnitas son: (a)  $\Delta U_{ab}$ , (b)  $\Delta U_{abd}$  y (c)  $Q_{acd}$ .

**EJECUTAR:** a) No hay cambio de volumen durante el proceso  $ab$ , así que  $W_{ab} = 0$  y  $\Delta U_{ab} = Q_{ab} = 150$  J.  
b) El proceso  $bd$  se da a presión constante, así que el trabajo efectuado por el sistema durante la expansión es

$$\begin{aligned} W_{bd} &= p(V_2 - V_1) \\ &= (8.0 \times 10^4 \text{ Pa})(5.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - 2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \\ &= 240 \text{ J} \end{aligned}$$



19.14 Gráfica  $pV$  que muestra los diversos procesos termodinámicos.

El trabajo total para el proceso  $abd$  es

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

y el calor total es

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

Aplicando la ecuación (19.4) a  $abd$ , obtenemos

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

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

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

El trabajo total para la trayectoria  $acd$  es

$$\begin{aligned} W_{acd} &= W_{ac} + W_{cd} = p(V_2 - V_1) + 0 \\ &= (3.0 \times 10^4 \text{ Pa})(5.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - 2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \\ &= 90 \text{ J} \end{aligned}$$

Ahora aplicamos la ecuación (19.5) al proceso  $acd$ :

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

He aquí una tabulación de las distintas cantidades:

PASO	$Q$	$W$	$\Delta U = Q - W$	PASO	$Q$	$W$	$\Delta U = Q - W$
$ab$	150 J	0 J	150 J	$ac$	?	90 J	?
$bd$	600 J	240 J	360 J	$cd$	?	0 J	?
$abd$	750 J	240 J	510 J	$acd$	600 J	90 J	510 J

**EVALUAR:** Vemos que, a pesar de que  $\Delta U$  es el mismo (510 J) para  $abd$  y para  $acd$ ,  $W$  (240 J contra 90J) y  $Q$  (750 J contra 600 J) tienen muy diferentes valores para los dos procesos.

Observe que no tenemos suficiente información para obtener  $Q$  ni  $\Delta U$  en los procesos:  $ac$  y  $cd$ . No obstante, pudimos analizar el proceso compuesto  $acd$  comparándolo con el proceso  $abd$ , que tiene los mismos estados inicial y final y para el cual poseemos información más completa.

Ejemplo  
19.5

## Termodinámica del agua en ebullición

Un gramo de agua ( $1 \text{ cm}^3$ ) se convierte en  $1671 \text{ cm}^3$  de vapor cuando se hierve a presión constante de 1 atm ( $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ). El calor de vaporización a esta presión es  $L_v = 2.256 \times 10^6 \text{ J/kg}$ . Calcule: a) el trabajo efectuado por el agua al vaporizarse y b) su aumento de energía interna.

## SOLUCIÓN

**IDENTIFICAR Y PLANTEAR:** El agua se evapora a presión constante, así que podemos usar la ecuación (19.3) para calcular el trabajo  $W$  efectuado por el agua. Podemos calcular el calor  $Q$  añadido al

agua a partir de la masa y el calor de vaporización; después podremos calcular el cambio de energía interna empleando  $\Delta U = Q - W$ .

**EJECUTAR:** a) Por la ecuación (19.2), el trabajo efectuado por el agua al vaporizarse es

$$\begin{aligned} W &= p(V_2 - V_1) \\ &= (1.013 \times 10^5 \text{ Pa})(1671 \times 10^{-6} \text{ m}^3 - 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3) \\ &= 169 \text{ J} \end{aligned}$$

b) Por la ecuación (17.20), el calor agregado al agua para vaporizarla es

$$Q = mL_v = (10^{-3} \text{ kg})(2.256 \times 10^6 \text{ J/kg}) = 2256 \text{ J}$$

Por la primera ley de la termodinámica [ecuación (19.4)], el cambio de energía interna es

$$\Delta U = Q - W = 2256 \text{ J} - 169 \text{ J} = 2087 \text{ J}$$

**EVALUAR:** Para vaporizar 1 g de agua, debemos agregar 2256 J de calor. Casi toda esta energía (2087 J) permanece en el sistema como aumento de la energía interna. Los 169 J restantes salen del sistema cuando éste efectúa trabajo contra su entorno al expandirse de líquido a vapor. El aumento de energía interna se asocia en su mayor parte a las fuerzas intermoleculares que mantienen a las moléculas en el estado líquido. Estas fuerzas son de atracción, así que las energías potenciales correspondientes son mayores después de realizarse trabajo para separar las moléculas y formar vapor. Es como aumentar la energía potencial gravitacional de un elevador alejándolo del centro de la Tierra.

## Cambios infinitesimales de estado

En los ejemplos anteriores, el estado inicial y el final difieren en una cantidad finita. Más adelante consideraremos cambios *infinitesimales* de estado en los que se agrega una cantidad pequeña de calor  $dQ$  al sistema, éste efectúa un trabajo pequeño  $dW$  y la energía interna cambia en  $dU$ . En un proceso así, expresamos la primera ley en su forma diferencial:

$$dU = dQ - dW \quad (19.6)$$

(primera ley de la termodinámica, proceso infinitesimal)

En los sistemas que veremos, el trabajo  $dW$  está dado por  $dW = p dV$ , así que también podemos escribir la primera ley así:

$$dU = dQ - p dV \quad (19.7)$$

### Evalúe su comprensión

Considere un proceso termodinámico que va directamente del estado  $a$  al estado  $d$  del ejemplo 19.4. En la gráfica  $pV$  de la figura 19.14, ese proceso es una línea recta de  $a$  a  $d$ . Calcule el cambio de energía interna para el proceso.

## 19.5 | Tipos de procesos termodinámicos

En esta sección, describiremos cuatro clases específicas de procesos termodinámicos que se dan con frecuencia en situaciones prácticas y que podemos resumir como: “sin transferencia de calor” o *adiabáticos*, “a volumen constante” o *isocóricos*, “a presión constante” o *isobáricos* y “a temperatura constante” o *isotérmicos*. Con algunos de ellos, podremos usar una versión simplificada de la primera ley de la termodinámica.

### Proceso adiabático

Definimos un **proceso adiabático** como uno en el que no entra ni sale calor del sistema;  $Q = 0$ . Podemos evitar el flujo de calor ya sea rodeando el sistema con



#### 8.4 Variables de estado y ley del gas ideal

material térmicamente aislante o realizando el proceso con tal rapidez que no haya tiempo para un flujo de calor apreciable. Por la primera ley, para todo proceso adiabático,

$$U_2 - U_1 = \Delta U = -W \quad (\text{proceso adiabático}) \quad (19.8)$$

Cuando un sistema se expande adiabáticamente,  $W$  es positivo (el sistema efectúa trabajo sobre su entorno), así que  $\Delta U$  es negativo y la energía interna disminuye. Si un sistema se *comprime* adiabáticamente,  $W$  es negativo (el entorno efectúa trabajo sobre el sistema) y  $\Delta U$  aumenta. En muchos sistemas (no en todos), el aumento de energía interna va acompañado por un aumento de temperatura.

La carrera de compresión en un motor de combustión interna es un proceso aproximadamente adiabático. La temperatura aumenta al comprimirse la mezcla aire-combustible en el cilindro. La expansión del combustible quemado durante la carrera de potencia también es aproximadamente adiabática, con un descenso de temperatura. En la sección 19.8 consideraremos procesos adiabáticos en el gas ideal.

#### Proceso isocórico

Un **proceso isocórico** se efectúa a *volumen constante*. Si el volumen de un sistema termodinámico es constante, no efectúa trabajo sobre su entorno;  $W = 0$  y

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q \quad (\text{proceso isocórico}) \quad (19.9)$$

En un proceso isocórico, toda la energía agregada como calor permanece en el sistema como aumento de energía interna. Calentar un gas en un recipiente cerrado de volumen constante es un ejemplo de proceso isocórico. Los procesos *ab* y *cd* del ejemplo 19.4 son también ejemplos de procesos isocóricos. (Hay tipos de trabajo que no implican un cambio de volumen. Por ejemplo, podemos efectuar trabajo sobre un fluido agitándolo. En algunos libros, “isocórico” implica que no se efectúa ningún tipo de trabajo.)

#### Proceso isobárico

Un **proceso isobárico** se efectúa a *presión constante*. En general, ninguna de las tres cantidades:  $\Delta U$ ,  $Q$  y  $W$  es cero en un proceso isobárico, pero aun así es fácil calcular  $W$ . Por la ecuación (19.3),

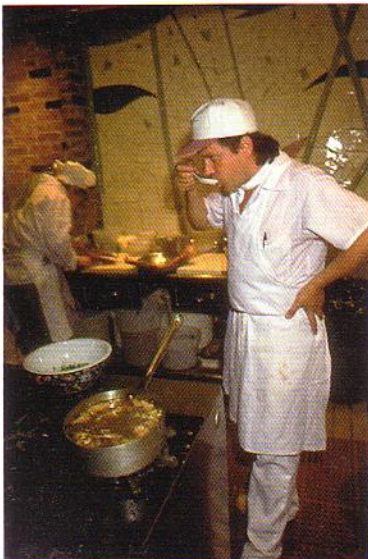
$$W = p(V_2 - V_1) \quad (\text{proceso isobárico}) \quad (19.10)$$

El ejemplo 19.5 se refiere a un proceso isobárico: hervir agua a presión constante (Fig. 19.15).

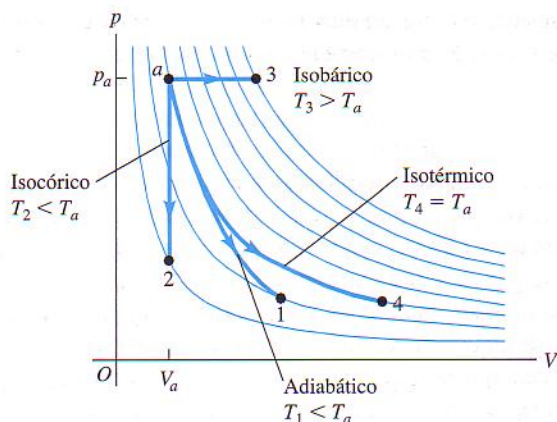
#### Proceso isotérmico

Un **proceso isotérmico** se efectúa a *temperatura constante*. Para ello, todo intercambio de calor con el entorno debe efectuarse con tal lentitud para que se mantenga el equilibrio térmico. En general, ninguna de las cantidades:  $\Delta U$ ,  $Q$  o  $W$  es cero en un proceso isotérmico.

En algunos casos especiales, la energía interna de un sistema depende *únicamente* de su temperatura, no de su presión ni su volumen. El sistema más conocido que posee esta propiedad especial es el gas ideal, como veremos en la siguiente sección. En tales sistemas, si la temperatura es constante, la energía interna también lo es;  $\Delta U = 0$  y  $Q = W$ . Es decir, toda la energía que entre en el sistema como calor  $Q$  deberá salir como trabajo  $W$  efectuado por el sistema. El ejemplo 19.1,



**19.15** Casi todos los procesos de cocción son isobáricos, pues la presión del aire sobre una cazuela o sartén, o dentro de un horno de microondas, se mantiene prácticamente constante mientras se calienta la comida. (En la Fig. 19.20 se muestra un ejemplo de proceso adiabático en la cocina.)



**19.16** Cuatro procesos distintos para una cantidad constante de gas ideal, todos parten del estado  $a$ . Para el proceso adiabático,  $Q = 0$ ; para el isocórico,  $W = 0$ ; y para el isotérmico,  $\Delta U = 0$ . La temperatura sólo aumenta durante la expansión isobárica.

que implica un gas ideal, es un ejemplo de proceso isotérmico en el que  $U$  es constante. En casi todos los demás sistemas, la energía interna depende de la presión y de la temperatura, así que  $U$  podría variar incluso si  $T$  es constante.

La figura 19.16 muestra una gráfica  $pV$  para cada uno de estos cuatro procesos con una cantidad constante de gas ideal. La trayectoria seguida en un proceso adiabático ( $a$  a 1) se llama **adiabática**. Una línea vertical (volumen constante) es una **isocórica**; una línea horizontal (presión constante) es una **isobárica**; y una curva de temperatura constante (las líneas azul claro) es una **isoterma**.

### Evalúe su comprensión

¿Cuáles de los procesos de la figura 19.8 son isocóricos? ¿Cuáles son isobáricos? ¿Es posible saber si alguno de los procesos es isotérmico o adiabático?

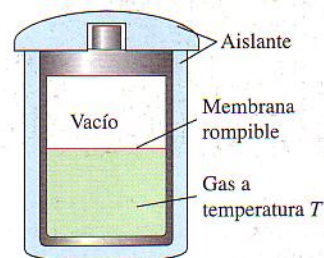
## 19.6 | Energía interna del gas ideal

Ahora demostraremos que, para el gas ideal, la energía interna  $U$  depende sólo de la temperatura, no de la presión ni del volumen. Consideremos de nuevo el experimento de expansión libre descrito en la sección 19.3. Un recipiente térmicamente aislado con paredes rígidas se divide en dos compartimentos mediante una membrana (Fig. 19.17). Un compartimiento tiene una cantidad de gas ideal; el otro está al vacío.

Si la membrana se rompe o se elimina, el gas se expande para llenar ambas partes del recipiente. El gas no efectúa trabajo sobre su entorno porque las paredes del recipiente no se mueven, y no fluye calor a través del aislante. Por lo tanto,  $Q$  y  $W$  son cero, y la energía interna  $U$  es constante. Esto se cumple para cualquier sustancia, sea o no el gas ideal.

¿Cambia la temperatura durante una expansión libre? Supongamos que *sí* cambia, aunque la energía interna no lo hace. En tal caso, debemos concluir que la energía interna depende de  $T$  y  $V$ , o bien de  $T$  y  $p$ , pero ciertamente no sólo de la temperatura. En cambio, si  $T$  es constante durante una expansión libre, para la cual sabemos que  $U$  es constante a pesar de que tanto  $p$  como  $V$  cambian, tendremos que concluir que  $U$  depende sólo de  $T$ , no de  $p$  ni de  $V$ .

Muchos experimentos han demostrado que, cuando un gas de baja densidad sufre una expansión libre, su temperatura *no* cambia. Tal gas es en esencia el gas ideal. La



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

conclusión es: **La energía interna de un gas ideal depende sólo de su temperatura, no de su presión ni de su volumen.** Esta propiedad, además de la ecuación de estado del gas ideal, forma parte del modelo de gas ideal. Cerciórese de entender que, para el gas ideal,  $U$  sólo depende de  $T$ , pues usaremos muchas veces este hecho.

En el caso de los gases que no se comportan como el gas ideal, hay cambios de temperatura durante las expansiones libres, aunque la energía interna es constante. Esto indica que la energía interna no puede depender sólo de la temperatura; debe depender también de la presión. Desde la perspectiva microscópica, en la que  $U$  es la suma de las energías cinéticas y potenciales de todas las partículas que constituyen el sistema, esto no es sorprendente. Los gases de comportamiento no ideal suelen tener fuerzas de atracción intermoleculares y, cuando sus moléculas se separan, aumentan las energías potenciales correspondientes. Si la energía interna total es constante, las energías cinéticas deben disminuir. La temperatura está relacionada directamente con la energía cinética molecular; por tanto, en un gas así, una expansión libre usualmente produce una *caída* de la temperatura.

### Evalúe su comprensión

¿Es probable que la energía interna de un sólido sea independiente de su volumen, como sucede con el gas ideal? Explique su razonamiento. (*Sugerencia:* Véase la figura 18.17.)

## 19.7 | Capacidad calorífica del gas ideal

Definimos el calor específico y la capacidad calorífica molar en la sección 17.5. También comentamos al final de esa sección que el calor específico o la capacidad calorífica molar de una sustancia depende de las condiciones en que se agrega calor. Suele ser más fácil medir la capacidad calorífica de un gas en un recipiente cerrado en condiciones de volumen constante. La cantidad correspondiente es la **capacidad calorífica molar a volumen constante**, denotada con  $C_V$ . En el caso de sólidos y líquidos, las mediciones generalmente se realizan en la atmósfera a presión atmosférica constante, y llamamos a la cantidad correspondiente **capacidad calorífica molar a presión constante**,  $C_p$ . Si  $p$  y  $V$  no son constantes, tenemos un número infinito de capacidades caloríficas posibles.

Consideremos a  $C_V$  y  $C_p$  del gas ideal. Para medir  $C_V$ , elevamos la temperatura del gas en un recipiente rígido de volumen constante (despreciando su expansión térmica). Para medir  $C_p$ , dejamos que el gas se expanda apenas lo suficiente para mantener la presión constante al aumentar la temperatura.

¿Por qué son diferentes estas dos capacidades caloríficas molares? La respuesta está en la primera ley de la termodinámica. En un aumento de temperatura con volumen constante, el sistema no efectúa trabajo y el cambio de energía interna  $\Delta U$  es igual al calor agregado  $Q$ . En un aumento de temperatura a presión constante, en cambio, el volumen *debe* aumentar; si no, la presión (dada por la ecuación de estado del gas ideal,  $p = nRT/V$ ) no se podría permanecer constante. Al expandirse el material, realiza un trabajo  $W$ . Según la primera ley,

$$Q = \Delta U + W \quad (19.11)$$

Para un aumento de temperatura dado, el cambio de energía interna  $\Delta U$  de un gas con comportamiento ideal tiene el mismo valor sin importar el proceso (recuerde que la energía interna del gas ideal sólo depende de la temperatura, no de la presión ni del volumen). La ecuación (19.11) indica entonces que el suministro de calor en un proceso a presión constante debe ser *mayor* que en uno a volumen



constante, porque se requiere energía adicional para el trabajo  $W$  realizado durante la expansión. Así,  $C_p$  del gas ideal es mayor que  $C_v$ . La gráfica  $pV$  de la figura 19.18 muestra esta relación. Para el aire,  $C_p$  es 40% mayor que  $C_v$ .

En el caso de unas cuantas sustancias (una de las cuales es el agua entre  $0^\circ\text{C}$  y  $4^\circ\text{C}$ ) el volumen *disminuye* durante el calentamiento. En este caso,  $W$  es negativo, el suministro de calor es *menor* que en el caso a volumen constante, y  $C_p$  es *menor* que  $C_v$ .

Podemos deducir una relación sencilla entre  $C_p$  y  $C_v$  para el gas ideal. Consideremos primero el proceso a *volumen* constante. Colocamos  $n$  moles de gas ideal a temperatura  $T$  en un recipiente de volumen constante, que colocamos en contacto térmico con un cuerpo más caliente; una cantidad infinitesimal de calor  $dQ$  fluye hacia el gas, y su temperatura aumenta en una cantidad infinitesimal  $dT$ . Por la definición de  $C_v$ , la capacidad calorífica molar a volumen constante,

$$dQ = nC_v dT \quad (19.12)$$

La presión aumenta durante este proceso, pero el gas no realiza trabajo ( $dW = 0$ ) porque el volumen es constante. La primera ley en forma diferencial [ecuación (19.6)] es  $dQ = dU + dW$ . Puesto que  $dW = 0$ ,  $dQ = dU$  y la ecuación (19.12) puede escribirse como

$$dU = nC_v dT \quad (19.13)$$

Consideremos ahora un proceso a *presión* constante con el mismo cambio de temperatura  $dT$ . Colocamos el mismo gas en un cilindro con un pistón que permitimos moverse apenas lo suficiente para mantener una presión constante. Otra vez, ponemos el sistema en contacto con un cuerpo más caliente. Al fluir calor hacia el gas, se expande a presión constante y efectúa trabajo. Por la definición de  $C_p$ , la capacidad calorífica molar a presión constante, la cantidad de calor  $dQ$  que entra en el gas es

$$dQ = nC_p dT \quad (19.14)$$

El trabajo  $dW$  efectuado por el gas en este proceso a presión constante es

$$dW = p dV$$

También podemos expresar  $dW$  en términos del cambio de temperatura  $dT$  usando la ecuación de estado del gas ideal,  $pV = nRT$ . Al ser  $p$  constante, el cambio de  $V$  es proporcional al cambio de  $T$ :

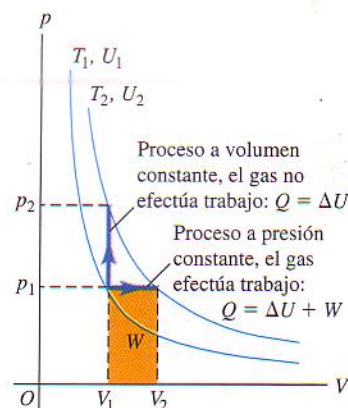
$$dW = p dV = nR dT \quad (19.15)$$

Ahora sustituimos las ecuaciones (19.14) y (19.15) en la primera ley,  $dQ = dU + dW$ . Obtenemos

$$nC_p dT = dU + nR dT \quad (19.16)$$

Llegamos ahora al meollo del cálculo. El cambio de energía interna  $dU$  para el proceso a presión constante está dado aún por la ecuación (19.13),  $dU = nC_v dT$ , pese a que ahora el volumen no es constante. ¿Por qué? Recuerde lo dicho en la sección 19.6: una de las propiedades del gas ideal es que su energía interna depende *sólo* de la temperatura. Por tanto, el cambio de energía interna durante un proceso debe estar determinado sólo por el cambio de temperatura. Si la ecuación (19.13) es válida para el gas ideal durante un proceso, debe ser válida para el gas ideal durante *cualquier* proceso con el mismo  $dT$ . Por tanto, podemos sustituir  $dU$  en la ecuación (19.16) por  $nC_v dT$ :

$$nC_p dT = nC_v dT + nR dT$$



**19.18** Elevación de la temperatura del gas ideal de  $T_1$  a  $T_2$  mediante un proceso a volumen o a presión constante. En el gas ideal,  $U$  depende sólo de  $T$ , así que  $\Delta U$  es el mismo en ambos procesos. Sin embargo, en el proceso a presión constante, es preciso añadir más  $Q$  para aumentar  $U$  y también efectuar un trabajo  $W$ . Por lo tanto,  $C_p > C_v$ .



- 8.7 Capacidad calorífica
- 8.8 Proceso isocórico
- 8.9 Proceso isobárico
- 8.10 Proceso isotérmico

Al dividir cada término entre el factor común  $n dT$ , tenemos

$$C_p = C_V + R \quad (\text{capacidades caloríficas molares del gas ideal}) \quad (19.17)$$

Como lo anticipamos, la capacidad calorífica molar del gas ideal a presión constante es *mayor* que a volumen constante; la diferencia es la constante de los gases  $R$ . (Desde luego,  $R$  debe expresarse en las mismas unidades que  $C_p$  y  $C_V$ , como  $\text{J/mol} \cdot \text{K}$ .)

Hemos usado el modelo del gas ideal para deducir la ecuación (19.17), pero resulta que muchos gases reales a presiones moderadas se ajustan a él con muy poco error. En la tabla 19.1 se dan valores medidos de  $C_p$  y  $C_V$  para varios gases reales a baja presión; la diferencia en casi todos los casos es aproximadamente  $R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ .

**Tabla 19.1** Capacidades caloríficas molares de gases a baja presión

Tipo de gas	Gas	$C_V$ ( $\text{J/mol} \cdot \text{K}$ )	$C_p$ ( $\text{J/mol} \cdot \text{K}$ )	$C_p - C_V$ ( $\text{J/mol} \cdot \text{K}$ )	$\gamma = C_p/C_V$
Monoatómico	He	12.47	20.78	8.31	1.67
	Ar	12.47	20.78	8.31	1.67
Diatómico	H <sub>2</sub>	20.42	28.74	8.32	1.41
	N <sub>2</sub>	20.76	29.07	8.31	1.40
	O <sub>2</sub>	20.85	29.17	8.31	1.40
	CO	20.85	29.16	8.31	1.40
Poliatómico	CO <sub>2</sub>	28.46	36.94	8.48	1.30
	SO <sub>2</sub>	31.39	40.37	8.98	1.29
	H <sub>2</sub> S	25.95	34.60	8.65	1.33

La tabla también muestra que la capacidad calorífica molar de un gas está relacionada con su estructura molecular, como vimos en la sección 18.4. De hecho, las dos primeras columnas de la tabla 19.1 son las mismas de la tabla 18.1.

La última columna de la tabla 19.1 da los valores de la **razón de capacidades caloríficas** adimensional,  $C_p/C_V$ , denotada por  $\gamma$ .

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \quad (\text{razón de capacidades caloríficas}) \quad (19.18)$$

(Esto también se llama “razón de calores específicos”.) En el caso de los gases,  $C_p$  siempre es mayor que  $C_V$  y  $\gamma$  siempre es mayor que 1. Esta cantidad desempeña un papel importante en los procesos *adiabáticos* de gases con comportamiento ideal, que estudiaremos en la siguiente sección.

Podemos usar nuestro análisis de la capacidad calorífica del gas ideal según la teoría cinética (sección 18.4) para predecir los valores de  $\gamma$ . Por ejemplo, un gas monoatómico con comportamiento ideal tiene  $C_V = \frac{3}{2}R$ . Por la ecuación (19.17),

$$C_p = C_V + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

así que

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3} = 1.67$$

Como muestra la tabla 19.1, esto concuerda a grandes rasgos con los valores de  $\gamma$  calculados a partir de capacidades caloríficas medidas. Para la mayor parte de los gases diatómicos a temperatura ambiente,  $C_V = \frac{5}{2}R$ ,  $C_p = C_V + R = \frac{7}{2}R$ , y

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = \frac{7}{5} = 1.40$$

lo cual también concuerda aproximadamente con los valores medidos.

Un recordatorio final: para el gas ideal, el cambio de energía interna en *cualquier* proceso está dado por  $\Delta U = nC_V\Delta T$ , sea constante o no el volumen. Esta relación, muy útil en el siguiente ejemplo, se cumple para otras sustancias sólo si el volumen es constante.

### Ejemplo 19.6

### Enfriamiento de una habitación

Una recámara común contiene unos 2500 moles de aire. Calcule el cambio de energía interna de esta cantidad de aire cuando se enfría de 23.9°C a 11.6°C a presión constante de 1.00 atm. Trate el aire como gas ideal con  $\gamma = 1.400$ .

#### SOLUCIÓN

**IDENTIFICAR Y PLANTEAR:** Se trata de un proceso a presión constante. Nuestro primer impulso podría ser obtener  $C_p$  y luego calcular  $Q$  a partir de  $Q = nC_p\Delta T$ , determinar el cambio de volumen, calcular el trabajo efectuado por el gas con  $W = p\Delta V$ , y finalmente usar la primera ley para obtener  $\Delta U$ . Esto sería correcto, pero hay una forma mucho más fácil. Para un gas con comportamiento ideal,  $\Delta U = nC_V\Delta T$  en *cualquier* proceso, sea o no constante el volumen. Por tanto, sólo necesitamos obtener  $C_V$  y usar esta expresión para  $\Delta U$ . Nos dan el número de moles y las temperaturas inicial y final.

**EJECUTAR:** Nos dan el valor de  $\gamma$  para el aire, así que usamos las ecuaciones (19.17) y (19.18) para determinar  $C_V$ :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}$$

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1} = \frac{8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}}{1.400 - 1} = 20.79 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

Entonces

$$\Delta U = nC_V\Delta T$$

$$= (2500 \text{ mol})(20.79 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(11.6^\circ\text{C} - 23.9^\circ\text{C})$$

$$= -6.39 \times 10^5 \text{ J}$$

**EVALUAR:** Un acondicionador de aire tendría que extraer esta energía interna del aire de la habitación y transferirla al aire exterior. Veremos cómo se hace esto en el capítulo 20.

### Evalúe su comprensión

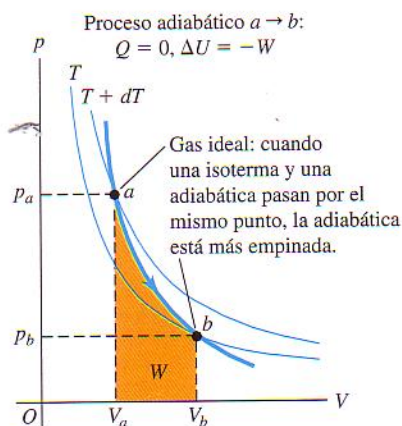
¿Sería más fácil enfriar la recámara (ejemplo 19.6) si el aire fuera un gas monoatómico con comportamiento ideal? Si así es, ¿qué tanto más fácil sería?

## 19.8 | Procesos adiabáticos para el gas ideal

Un proceso adiabático, definido en la sección 19.5, es un proceso en el que no hay transferencia de calor entre un sistema y su entorno. Esto es una idealización, pero un proceso es aproximadamente adiabático si el sistema está bien aislado o si el proceso se efectúa con tal rapidez que no hay tiempo para que haya un flujo de calor apreciable.

En un proceso adiabático,  $Q = 0$  y, por la primera ley,  $\Delta U = -W$ . En la gráfica  $pV$  de la figura 19.19 se muestra un proceso adiabático para el gas ideal. Al expandirse el gas de  $V_a$  a  $V_b$ , realiza trabajo positivo, así que su energía interna disminuye y su temperatura baja. Si el punto  $a$ , que representa el estado inicial, está en una isoterma a temperatura  $T + dT$ , entonces el punto  $b$  para el estado final está en una isoterma distinta a una temperatura menor  $T$ . Para el gas ideal, una





**19.19** Gráfica  $pV$  de un proceso adiabático ( $Q = 0$ ) para el gas ideal. Al expandirse el gas de  $V_a$  a  $V_b$ , efectúa un trabajo positivo  $W$  sobre su entorno, su energía interna disminuye ( $\Delta U = -W < 0$ ) y su temperatura baja de  $T + dT$  a  $T$ . (También se muestra un proceso adiabático en la Fig. 19.16.)

curva adiabática en cualquier punto siempre es *más empinada* que la isoterma que pasa por el mismo punto. Para una *compresión* adiabática de  $V_b$  a  $V_a$ , la situación se invierte y la temperatura aumenta.

El aire en los tubos de salida de los compresores de aire usados en las gasolineras y los equipos para pintar por aspersión y llenar tanques de buceo siempre está más caliente que el aire que entra en el compresor; la razón es que la compresión es rápida y por lo tanto casi adiabática. Hay *enfriamiento* adiabático cuando abrimos una botella de refresco. El gas inmediatamente arriba de la superficie del líquido se expande rápidamente en un proceso casi adiabático; la temperatura del gas baja tanto que el vapor de agua que contiene se condensa, formando una nube miniatura.

**CUIDADO** Tenga presente que, al hablar de "calentamiento adiabático" y "enfriamiento adiabático", en realidad queremos decir "subir la temperatura" y "bajar la temperatura", respectivamente. En un proceso adiabático, el cambio de temperatura se debe al trabajo realizado por el sistema o sobre él; no hay flujo de calor.

Podemos deducir una relación entre el volumen y los cambios de temperatura para un proceso adiabático infinitesimal en el gas ideal. La ecuación (19.13) da el cambio de energía interna  $dU$  para *cualquier* proceso del gas ideal, adiabático o no, así que tenemos  $dU = nC_V dT$ . Además, el trabajo efectuado por el gas durante el proceso está dado por  $dW = p dV$ . Entonces, dado que  $dU = -dW$  para un proceso adiabático, tenemos

$$nC_V dT = -p dV \quad (19.19)$$

Para obtener una relación que contenga sólo el volumen  $V$  y la temperatura  $T$ , eliminamos  $p$  usando la ecuación del gas ideal en la forma  $p = nRT/V$ . Después de sustituir esto en la ecuación (19.19) y reacomodar,

$$nC_V dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0$$

El coeficiente  $R/C_V$  se puede expresar en términos de  $\gamma = C_p/C_V$ . Tenemos

$$\frac{R}{C_V} = \frac{C_p - C_V}{C_V} = \frac{C_p}{C_V} - 1 = \gamma - 1$$

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0 \quad (19.20)$$

Dado que  $\gamma$  siempre es mayor que 1 para un gas,  $(\gamma - 1)$  siempre es positivo. Esto implica que, en la ecuación (19.20),  $dV$  y  $dT$  siempre tienen signos opuestos. Una *expansión* adiabática de un gas ideal ( $dV > 0$ ) siempre produce una *caída* de temperatura ( $dT < 0$ ), y una *compresión* adiabática ( $dV < 0$ ) siempre va acompañada de un *aumento* de temperatura ( $dT > 0$ ); esto confirma nuestra predicción (Fig. 19.20).

Para cambios finitos de temperatura y volumen, integramos la ecuación (19.20), obteniendo

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{constante}$$

$$\ln T + \ln V^{\gamma-1} = \text{constante}$$

$$\ln(TV^{\gamma-1}) = \text{constante}$$



**19.20** Vapor de agua caliente escapa con gran rapidez por la tapa de esta olla de presión. Por ello, casi no tiene tiempo de intercambiar calor con su entorno y su expansión es casi adiabática. Al aumentar el volumen del vapor, su temperatura baja tanto [vea la ecuación (19.22)] que se siente fresco en la mano de este chef.

y, por último,

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante} \quad (19.21)$$

Así, para un estado inicial  $(T_1, V_1)$  y un estado final  $(T_2, V_2)$ ,

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad (\text{proceso adiabático, gas ideal}) \quad (19.22)$$

Puesto que usamos la ecuación del gas ideal para deducir las ecuaciones (19.21) y (19.22), las  $T$  siempre deben ser temperaturas *absolutas* (Kelvin).

También podemos convertir la ecuación (19.21) en una relación entre la presión y el volumen eliminando  $T$  con la ayuda de la ecuación del gas ideal en la forma  $T = pV/nR$ . Sustituyendo esto en la ecuación (19.21), obtenemos

$$\frac{pV}{nR} V^{\gamma-1} = \text{constante}$$

o bien, puesto que  $n$  y  $R$  son constantes,

$$pV^\gamma = \text{constante} \quad (19.23)$$

Para un estado inicial  $(p_1, V_1)$  y un estado final  $(p_2, V_2)$ , la ecuación (19.23) se convierte en

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \quad (\text{proceso adiabático, gas ideal}) \quad (19.24)$$

También podemos calcular el *trabajo* efectuado por un gas con comportamiento ideal durante un proceso adiabático. Sabemos que  $Q = 0$  y  $W = -\Delta U$  para *cualquier* proceso adiabático. Para el gas ideal,  $\Delta U = nC_V(T_2 - T_1)$ . Si conocemos el número de moles  $n$  y las temperaturas inicial y final, tenemos simplemente

$$W = nC_V(T_1 - T_2) \quad (\text{proceso adiabático, gas ideal}) \quad (19.25)$$

También podemos usar  $pV = nRT$  en esta ecuación para obtener

$$W = \frac{C_V}{R}(p_1 V_1 - p_2 V_2) = \frac{1}{\gamma - 1}(p_1 V_1 - p_2 V_2) \quad (19.26)$$

(proceso adiabático, gas ideal)

(Usamos el resultado  $C_V = R/(\gamma - 1)$  del ejemplo 19.6.) Si el proceso es una expansión, la temperatura baja,  $T_1$  es mayor que  $T_2$ ,  $p_1 V_1$  es mayor que  $p_2 V_2$  y el trabajo es *positivo*, como esperaríamos. Si el proceso es una compresión, el trabajo es negativo.

En todo este análisis de los procesos adiabáticos, hemos usado la ecuación de estado del gas ideal, que sólo es válida para estados de *equilibrio*. Estrictamente, nuestros resultados sólo son válidos para un proceso tan rápido que no permite un intercambio de calor apreciable con el entorno (de modo que  $Q = 0$  y el proceso sea adiabático), pero lo bastante lento como para que el sistema no se aleje mucho del equilibrio térmico y mecánico. Aun si no se satisfacen estrictamente estas condiciones, las ecuaciones (19.22), (19.24) y (19.26) dan aproximaciones útiles.

Ejemplo  
19.7

## Compresión adiabática en un motor a diesel

La razón de compresión de un motor a diesel es de 15 a 1; esto implica que el aire de los cilindros se comprime a  $\frac{1}{15}$  de su volumen inicial (Fig. 19.21). Si la presión inicial es de  $1.01 \times 10^5$  Pa y la temperatura inicial es de  $27^\circ\text{C}$  (300 K), calcule la presión y temperatura finales después de la compresión. El aire es en su mayor parte una mezcla de oxígeno y nitrógeno diatómicos; trátelo como gas ideal con  $\gamma = 1.40$ .

## SOLUCIÓN

**IDENTIFICAR Y PLANTEAR:** Nos dan la presión inicial  $p_1 = 1.01 \times 10^5$  Pa y la temperatura inicial  $T_1 = 300$  K, y nos dicen que la relación entre los volúmenes inicial y final es  $V_1/V_2 = 15$ . Puesto que el gas tiene comportamiento ideal y el proceso es adiabático, podemos obtener la temperatura final  $T_2$  con la ecuación (19.22), y la presión final  $p_2$ , con la ecuación (19.24).

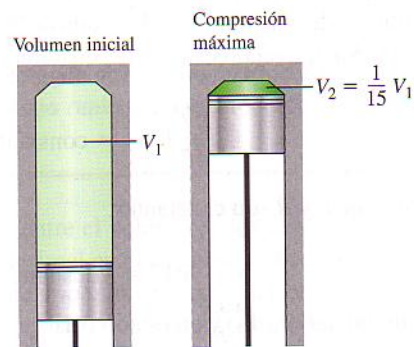
**EJECUTAR:** Por la ecuación (19.22),

$$T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = (300 \text{ K}) (15)^{0.40} = 886 \text{ K} = 613^\circ\text{C}$$

Por la ecuación (19.24),

$$\begin{aligned} p_2 &= p_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = (1.01 \times 10^5 \text{ Pa}) (15)^{1.40} \\ &= 44.8 \times 10^5 \text{ Pa} = 44 \text{ atm} \end{aligned}$$

**EVALUAR:** Si la compresión hubiera sido isotérmica, la presión final habría sido 15 atm; sin embargo, dado que la temperatura también aumenta durante una compresión adiabática, la presión final es mucho mayor. Cuando se inyecta combustible en los cilindros cerca del final de la carrera de compresión, la alta temperatura que el aire alcanza durante la compresión hace que el combustible se encienda espontáneamente, sin necesidad de bujías.



19.21 Compresión adiabática de aire en un cilindro de un motor a diesel.

Ejemplo  
19.8

## Trabajo efectuado en un proceso adiabático

En el ejemplo 19.7, ¿cuánto trabajo efectúa el gas durante la compresión si el volumen inicial del cilindro es de  $1.00 \text{ L} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ? Suponga que  $C_V$  para el aire es de  $20.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  y  $\gamma = 1.40$ .

## SOLUCIÓN

**IDENTIFICAR Y PLANTEAR:** Usaremos la ecuación (19.25) para determinar el trabajo efectuado. Nos dan la temperatura inicial  $T_1$  y ya calculamos la temperatura final  $T_2$  en el ejemplo 19.7. No nos dan el número de moles  $n$ , pero podemos calcularlo a partir de los datos, empleando la ecuación del gas ideal  $pV = nRT$ .

**EJECUTAR:** El número de moles es

$$\begin{aligned} n &= \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{(1.01 \times 10^5 \text{ Pa})(1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(300 \text{ K})} \\ &= 0.0405 \text{ mol} \end{aligned}$$

y la ecuación (19.25) da

$$\begin{aligned} W &= nC_V(T_1 - T_2) \\ &= (0.0405 \text{ mol})(20.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(300 \text{ K} - 886 \text{ K}) \\ &= -494 \text{ J} \end{aligned}$$

**EVALUAR:** Podemos comprobar nuestro resultado con la ecuación (19.26), la expresión alterna para el trabajo efectuado por el gas ideal en un proceso adiabático:

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{\gamma - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2) \\ &= \frac{1}{1.40 - 1} \left[ (1.01 \times 10^5 \text{ Pa})(1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \right. \\ &\quad \left. - (44.8 \times 10^5 \text{ Pa}) \left( \frac{1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{15} \right) \right] \\ &= -494 \text{ J} \end{aligned}$$

El trabajo es negativo porque el gas se comprime.

## Evalúe su comprensión

Si se comprime cierta cantidad de un gas monoatómico con comportamiento ideal a la mitad de su volumen inicial, ¿en qué factor cambia la presión si la compresión es isotérmica? ¿Y si es adiabática? ¿Cambiarían estas respuestas si el gas fuera diatómico?

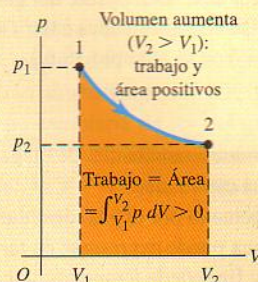
## RESUMEN

Un sistema termodinámico puede intercambiar energía con su entorno por transferencia de calor o mediante trabajo mecánico. Cuando un sistema a presión  $p$  cambia su volumen de  $V_1$  a  $V_2$ , efectúa una cantidad de trabajo  $W$  dada por la integral de  $p$  respecto al volumen. Si la presión es constante, el trabajo efectuado es igual a  $p$  multiplicado por el cambio de volumen. Un valor negativo de  $W$  implica que se efectúa trabajo sobre el sistema. (Véase el ejemplo 19.1.)

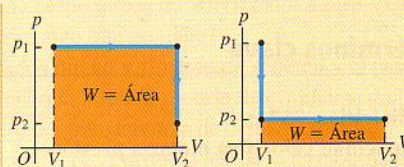
$$W = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV \quad (19.2)$$

$$W = p(V_2 - V_1) \quad (19.3)$$

(sólo presión constante)



En cualquier proceso termodinámico, el calor añadido al sistema y el trabajo efectuado por el sistema no sólo dependen de los estados inicial y final, también dependen de la trayectoria (la serie de estados intermedios por los que pasa el sistema).

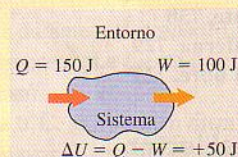


La primera ley de la termodinámica establece que, cuando se añade calor  $Q$  a un sistema mientras éste efectúa un trabajo  $W$ , la energía interna  $U$  cambia en una cantidad igual a  $Q - W$ . Esta ley también puede plantearse para un proceso infinitesimal. (Véanse los ejemplos 19.2, 19.3 y 19.5.)

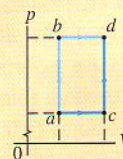
$$\Delta U = Q - W \quad (19.4)$$

$$dU = dQ - dW \quad (19.6)$$

(proceso infinitesimal)

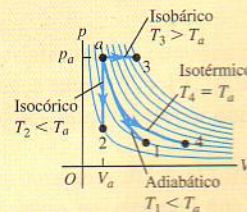


La energía interna de cualquier sistema termodinámico depende exclusivamente de su estado. El cambio de energía interna durante cualquier proceso depende únicamente de los estados inicial y final, no de la trayectoria seguida. La energía interna de un sistema aislado es constante. (Véase el ejemplo 19.4.)



Algunos procesos termodinámicos importantes:

- Proceso adiabático: no entra ni sale calor del sistema;  $Q = 0$ .
- Proceso isocórico: volumen constante;  $W = 0$ .
- Proceso isobárico: presión constante;  $W = p(V_2 - V_1)$ .
- Proceso isotérmico: temperatura constante.



La energía interna del gas ideal depende únicamente de su temperatura, no de su presión ni su volumen. En el caso de otras sustancias, la energía interna generalmente depende tanto de la presión como de la temperatura.

Las capacidades caloríficas molares  $C_p$  y  $C_V$  del gas ideal difieren por  $R$ , la constante del gas ideal. La razón adimensional de capacidades caloríficas,  $C_p/C_V$ , se denota con  $\gamma$ . (Véase el ejemplo 19.6.)

$$C_p = C_V + R \quad (19.17)$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \quad (19.18)$$

En un proceso adiabático de un gas con comportamiento ideal, las cantidades  $TV^{\gamma-1}$  y  $pV^\gamma$  son constantes. El trabajo efectuado por el gas ideal durante una expansión adiabática puede expresarse en términos de los valores inicial y final de la temperatura, o en términos de los valores inicial y final de la presión y el volumen. (Véanse los ejemplos 19.7 y 19.8.)

$$\begin{aligned} W &= nC_V(T_1 - T_2) \\ &= \frac{C_V}{R}(p_1V_1 - p_2V_2) \\ &= \frac{1}{\gamma - 1}(p_1V_1 - p_2V_2) \quad (19.25), (19.26) \end{aligned}$$

## Términos clave

adiabática, 737  
capacidad calorífica molar a presión constante, 738  
capacidad calorífica molar a volumen constante, 738  
energía interna, 729  
expansión libre, 729

isobárica, 737  
isocórica, 737  
isoterma, 737  
primera ley de la termodinámica, 730  
proceso adiabático, 735  
proceso isobárico, 736

proceso isocórico, 736  
proceso isotérmico, 736  
proceso termodinámico, 724  
razón de capacidades caloríficas, 740  
sistema termodinámico, 724  
trayectoria, 728

## Notas del lector



## Respuesta a la pregunta inicial del capítulo

No. El trabajo efectuado por un gas cuando su volumen cambia de  $V_1$  a  $V_2$  es igual a la integral  $\int p dV$  entre esos dos límites de volumen. Si el gas se contrae, el volumen final  $V_2$  es menor que el inicial  $V_1$ , y el gas efectúa trabajo negativo. Para impulsar la locomotora, el gas debe efectuar trabajo positivo, así que el gas no contribuye a la propulsión mientras se contrae.

## Respuestas a las preguntas de Evalúe su comprensión

**Sección 19.1** Sale calor del café, así que  $Q_{\text{café}} < 0$ ; entra calor en la taza de aluminio, así que  $Q_{\text{aluminio}} > 0$ . En mecánica, diríamos que se efectúa trabajo negativo *sobre* el camión, porque el coche ejerce sobre el camión una fuerza que se opone al movimiento del camión. En termodinámica, en cambio, usamos la convención opuesta y decimos que  $W > 0$ , lo cual implica que el camión efectúa trabajo positivo sobre el coche (y lo empuja hacia adelante).

**Sección 19.2** Usamos la expresión  $W = nRT \ln(V_2/V_1)$ . Si  $W = nRT$ , entonces  $\ln(V_2/V_1) = 1$  y  $V_2/V_1 = e = 2.718$ . Si  $W = 2nRT$ , entonces  $\ln(V_2/V_1) = 2$  y  $V_2/V_1 = e^2 = 7.389$ . Observe que la razón de expansión  $V_2/V_1$  debe aumentar a más del doble para que el trabajo efectuado sea el doble.

**Sección 19.3** La situación de la figura 19.9a es una expansión isotérmica, así que, por el ejemplo 19.1, el gas efectúa un trabajo  $W = nRT \ln(V_2/V_1) = (1.00 \text{ mol})(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(300 \text{ K}) \ln[(5.0 \text{ L}) / (2.0 \text{ L})] = 2.3 \times 10^3 \text{ J}$ . El gas no efectúa trabajo en la expansión libre de la figura 19.9b.

**Sección 19.4** El cambio de energía interna durante un proceso termodinámico depende únicamente de los estados inicial y final, no de la trayectoria recorrida. Por lo tanto, el cambio de energía interna para el proceso *ad* es el mismo que para cualquiera de los procesos *abd* o *acd* del ejemplo 19.4:  $\Delta U_{ad} = 510 \text{ J}$ .

**Sección 19.5** En un diagrama  $pV$  como los de la figura 19.8, los procesos isocóricos se representan con líneas verticales (de volumen constante), y los procesos isobáricos, con líneas horizontales (de presión constante). Por tanto, los procesos  $1 \rightarrow 4$  y  $3 \rightarrow 2$  son isocóricos, mientras que los procesos  $1 \rightarrow 3$  y  $4 \rightarrow 2$  son isobáricos. El proceso  $1 \rightarrow 2$  de la figura 19.8 se representa con una línea curva, que a primera vista se parece a los procesos adiabático e isotérmico del gas ideal en la figura 19.16. Pero sin más información, es imposible saber si el proceso  $1 \rightarrow 2$  es: isotérmico, adiabático o ninguna de las dos cosas.

**Sección 19.6** Utilizando el modelo de un sólido de la figura 18.17, vemos que la energía interna de un sólido *sí* depende de su volumen. Comprimir el sólido implica comprimir los “resortes” que hay entre los átomos, aumentando la energía potencial que almacenan y, por lo tanto, la energía interna del sólido.

**Sección 19.7** La capacidad calorífica molar del gas monoatómico ideal a volumen constante es  $C_V = \frac{3}{2}R = 12.47 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ , que es  $\frac{2}{3}$  del valor real de  $C_V$  para el aire calculado en el ejemplo 19.6. Por lo tanto, para el mismo número de moles  $n$  y cambio de temperatura  $\Delta T$ , la cantidad de energía que sería necesario extraer sería sólo  $\frac{2}{3}$  de la cantidad inicial.

**Sección 19.8** En un proceso isotérmico,  $pV = \text{constante}$ . Si el volumen disminuye a la mitad de su valor inicial, la presión deberá aumentar al doble. En contraste, en un proceso adiabático,  $pV^\gamma = \text{constante}$  y la presión aumenta en un factor de  $2^\gamma = 2^{5/3} = 3.17$ . (Puesto que la presión final es mayor en el caso adiabático, se efectúa más trabajo en la compresión adiabática.) Si el gas fuera diatómico, el resultado isotérmico no cambiaría (la ley del gas ideal no cambia), pero el resultado adiabático sería diferente debido al cambio en  $\gamma$ . ¿Puede demostrar que, si  $\gamma = 1.40$  para el gas diatómico, la presión aumentaría en un factor de 2.64?

## Preguntas para análisis

**P19.1** No es correcto decir que un cuerpo contiene cierta cantidad de calor; no obstante, un cuerpo puede transferir calor a otro. ¿Cómo puede un cuerpo ceder algo que no tiene?

**P19.2** Si le dan los estados inicial y final de un sistema y el cambio correspondiente de energía interna, ¿podría determinar si dicho cambio se debió a trabajo o a transferencia de calor? Explique.

**P19.3** Comente la aplicación de la primera ley de la termodinámica a una alpinista que ingiere alimentos, se calienta y suda mucho durante un ascenso, y efectúa mucho trabajo mecánico para subir su cuerpo a la cima. ¿Qué sucede durante el descenso? La alpinista también se acalora durante el descenso. ¿La fuente de esta energía es la misma que durante el ascenso?

**P19.4** Cuando se derrite hielo a  $0^\circ\text{C}$ , su volumen disminuye. ¿El cambio de energía interna es: mayor, menor o igual que el calor añadido? ¿Cómo lo sabe?

**P19.5** El ejemplo 19.5 (sección 19.4) describe un proceso que se efectúa a una temperatura constante de  $100^\circ\text{C}$ . ¿Por qué, entonces, no podemos usar en este ejemplo las expresiones para  $W$  que deducimos para un proceso isotérmico en el ejemplo 19.1 (sección 19.2)?

**P19.6** Si traducimos literalmente sus raíces griegas, “isotérmico” significa “mismo calor”. Mencione tantos motivos como se le ocurran para decir que tal traducción literal es engañosa.

**P19.7** Imagine un gas constituido exclusivamente por electrones con carga negativa. Las cargas iguales se repelen, así que los electrones ejercen fuerzas de repulsión entre sí. ¿Cabe esperar que la temperatura de semejante gas: aumente, baje o no cambie durante una expansión libre? ¿Por qué?

**P19.8** Hay unos cuantos materiales que se contraen cuando su temperatura aumenta, como el agua entre  $0^\circ\text{C}$  y  $4^\circ\text{C}$ . ¿Cabría esperar que  $C_p$  para tales materiales sea mayor o menor que  $C_V$ ? ¿Por qué sí o por qué no?

**P19.9** En un proceso a volumen constante,  $dU = nC_V dT$ . En cambio, en un proceso a presión constante, *no* se cumple que  $dU = nC_V dT$ . ¿Por qué no?

**P19.10** Si soplamos sobre el dorso de nuestra mano con la boca bien abierta, el aliento se siente tibio. En cambio, si cerramos parcialmente la boca como para pronunciar una “o” y soplamos sobre la mano, el aliento se siente fresco. ¿Por qué?

**P19.11** En un tibio día de verano, se usó un cilindro grande de gas comprimido (propano o butano) para alimentar varios quemadores

grandes de gas durante una comida al aire libre. Después de un rato, se formó escarcha en el exterior del tanque. ¿Por qué?

**P19.12** En el carburador de un motor para coche o avión, el aire fluye por una abertura relativamente pequeña y luego se expande. Si el tiempo es fresco y con niebla, llega a formarse hielo en esa abertura, aunque la temperatura del aire exterior esté arriba de cero. ¿Por qué?

**P19.13** Para cada una de las ecuaciones siguientes, ¿la ecuación es válida únicamente para procesos isotérmicos o adiabáticos o isobáricos o isocóricos, o es válida para todos los procesos:  $p_1V_1^\gamma = p_2V_2^\gamma$ ;  $Q = nC_p\Delta T$ ;  $Q = nC_v\Delta T$ ;  $\Delta U = nC_v\Delta T$ ;  $Q = \Delta U + W$ ;  $W = p\Delta V$ ?

**P19.14** Cuando se usa una bomba manual para inflar los neumáticos de una bicicleta, la bomba se calienta después de un rato. ¿Por qué? ¿Qué sucede con la temperatura del aire en la bomba al comprimirse? ¿Por qué sucede eso? Cuando se levanta el mango de la bomba para succionar aire exterior al interior de la bomba, ¿qué sucede con la temperatura del aire admitido? ¿Por qué sucede eso?

**P19.15** Los vientos prevalecientes en la isla hawaiana de Kauai soplan del noreste. Los vientos se enfrían al subir por las faldas del monte Waialeale (altura 1523 m), haciendo que se condense vapor de agua y que llueva. Hay mucha más precipitación en la cima que en la base de la montaña. De hecho, el monte Waialeale es el lugar más lluvioso del planeta, con una precipitación media de 11.7 m al año. ¿Qué hace que se enfríen los vientos?

**P19.16** Aplicando las mismas consideraciones que en la pregunta 19.15, explique por qué la isla de Niihau, unos cuantos kilómetros al suroeste de Kauai, es casi un desierto, y los campos agrícolas de esa isla requieren riego.

**P19.17** Cuando un gas se comprime adiabáticamente contra el aire circundante, su temperatura aumenta aunque no fluya calor hacia el gas. ¿De dónde proviene la energía que eleva la temperatura?

**P19.18** Cuando un gas se expande adiabáticamente, efectúa trabajo sobre su entorno. Pero, si no fluye calor hacia el gas, ¿de dónde proviene la energía para efectuar trabajo?

## Ejercicios

### Sección 19.2 Trabajo realizado al cambiar el volumen

### Sección 19.3 Trayectorias entre estados termodinámicos

**19.1** Dos moles de gas ideal se calientan a presión constante desde  $T = 27^\circ\text{C}$  hasta  $107^\circ\text{C}$ . a) Dibuje una gráfica  $pV$  para este proceso. b) Calcule el trabajo efectuado por el gas.

**19.2** Tres moles de gas ideal tienen una temperatura inicial de  $127^\circ\text{C}$ . Manteniendo constante la temperatura, el volumen se aumenta hasta que la presión baja al 40.0% de su valor original. a) Dibuje una gráfica  $pV$  para este proceso. b) Calcule el trabajo efectuado por el gas.

**19.3** Cinco moles de gas ideal se mantienen a una temperatura constante de  $53.0^\circ\text{C}$  mientras la presión del gas se aumenta de 1.00 atm a 3.00 atm. a) Dibuje una gráfica  $pV$  para este proceso. b) Calcule el trabajo efectuado por el gas.

**19.4** Seis moles de gas ideal están en un cilindro provisto en un extremo con un pistón móvil. La temperatura inicial del gas es  $27.0^\circ\text{C}$  y la presión es constante. Como parte de un proyecto de diseño de maquinaria, calcule la temperatura final del gas una vez que ha efectuado  $1.75 \times 10^3$  J de trabajo.

**19.5** Un cilindro metálico con paredes rígidas contiene 2.50 mol de oxígeno gaseoso. El gas se enfría hasta que la presión disminuye al 30.0% de su valor original. Se puede despreciar la contracción térmica del cilindro. a) Dibuje un diagrama  $pV$  para este proceso. b) Calcule el trabajo efectuado por el gas.

**19.6** Un gas a presión constante de  $1.50 \times 10^5$  Pa y con volumen inicial de  $0.0900$  m<sup>3</sup> se enfría hasta que su volumen es  $0.0600$  m<sup>3</sup>. a) Dibuje un diagrama  $pV$  para este proceso. b) Calcule el trabajo efectuado por el gas.

**19.7** Un gas se somete a dos procesos. En el primero, el volumen permanece constante en  $0.200$  m<sup>3</sup> y la presión aumenta de  $2.00 \times 10^5$  Pa a  $5.00 \times 10^5$  Pa. El segundo proceso es una compresión a un volumen de  $0.120$  m<sup>3</sup>, a presión constante de  $5.00 \times 10^5$  Pa. a) Muestre ambos procesos en un diagrama  $pV$ . b) Calcule el trabajo total efectuado por el gas durante los dos procesos.

**19.8 Trabajo efectuado en un proceso cíclico.** a) En la figura 19.8a, considere el ciclo cerrado  $1 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ . Este es un proceso cíclico en el que los estados inicial y final son el mismo. Calcule el trabajo total efectuado por el sistema en este proceso y demuestre que es igual al área encerrada por el ciclo. b) ¿Qué relación hay entre el trabajo efectuado por el proceso de la parte (a) y el efectuado si se recorre el ciclo en la dirección opuesta,  $1 \rightarrow 4 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$ ? Explique.

### Sección 19.4 Energía interna y la primera ley de la termodinámica

**19.9** En cierto proceso químico, un técnico de laboratorio suministra 254 J de calor a un sistema. Al mismo tiempo, el entorno efectúa 73 J de trabajo sobre el sistema. ¿Cuánto aumentó la energía interna del sistema?

**19.10** Un gas en un cilindro se expande desde un volumen de  $0.110$  m<sup>3</sup> a  $0.320$  m<sup>3</sup>. Fluye calor hacia el gas con la rapidez mínima que permite mantener la presión constante a  $1.80 \times 10^5$  Pa durante la expansión. El calor total añadido es de  $1.15 \times 10^5$  J. a) Calcule el trabajo efectuado por el gas. b) Calcule el cambio de energía interna del gas. c) ¿Importa si el gas tiene comportamiento ideal o no? ¿Por qué sí o por qué no?

**19.11** Cinco moles de un gas monoatómico con comportamiento ideal y temperatura inicial de  $127^\circ\text{C}$  se expanden. Al hacerlo, absorben 1200 J de calor y efectúan 2100 J de trabajo. Calcule la temperatura final del gas.

**19.12** Se reduce la presión de un sistema mientras el volumen se mantiene constante. Si fluye calor hacia el sistema durante este proceso, ¿la energía interna del sistema aumenta o disminuye? Explique su razonamiento.

**19.13** Un gas en un cilindro se mantiene a presión constante de  $2.30 \times 10^5$  Pa mientras se enfría y comprime de  $1.70$  m<sup>3</sup> a  $1.20$  m<sup>3</sup>. La energía interna del gas disminuye  $1.40 \times 10^5$  J. a) Calcule el trabajo efectuado por el gas. b) Obtenga el valor absoluto  $|Q|$  del flujo de calor hacia o desde el gas, e indique la dirección del flujo. c) ¿Importa si el gas tiene comportamiento ideal o no? ¿Por qué sí o por qué no?

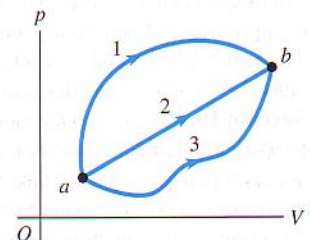


Figura 19.22 Ejercicio 19.14.

**19.14** Un sistema se lleva del estado  $a$  al estado  $b$  siguiendo las tres trayectorias que se muestran en la figura 19.22. a) ¿Por cuál trayectoria es mayor el trabajo efectuado por el sistema? ¿Y menor? b) Si  $U_b > U_a$ , ¿por cuál trayectoria es mayor el valor absoluto  $|Q|$  de la transferencia de calor? En esa trayectoria, ¿el sistema absorbe o desprende calor?

**19.15 Donas: ¡desayuno de campeones!** Una dona representativa contiene 2.0 g de proteínas, 17.0 g de carbohidratos y 7.0 g de grasas. Los valores medios de energía alimentaria de esas sustancias son de 4.0 kcal/g para las proteínas y carbohidratos y 9.0 kcal/g para las grasas. a) Al hacer ejercicio intenso, una persona representativa consume energía a razón de 510 kcal/h. ¿Cuánto tiempo hay que hacer ejercicio para “quemar” una dona? b) Si fuera posible convertir la energía de una dona en energía cinética del cuerpo entero, ¿con qué rapidez se podría mover una persona después de comer una dona. Suponga que la masa de la persona es de 60 kg y exprese su respuesta en m/s y en km/h.

**19.16** Un líquido se agita irregularmente en un recipiente bien aislado, con lo que aumenta su temperatura. Considere el líquido como el sistema. a) ¿Se ha transferido calor? ¿Cómo lo sabe? b) ¿Se ha efectuado trabajo? ¿Cómo lo sabe? ¿Por qué es importante que la agitación sea irregular? c) ¿Qué signo tiene  $\Delta U$ ? ¿Cómo lo sabe?

**19.17** Un sistema se lleva por el ciclo de la figura 19.23, del estado  $a$  al  $b$  y de regreso al  $a$ . El valor absoluto de la transferencia de calor durante un ciclo es de 7200 J. a) ¿El sistema absorbe o desprende calor cuando recorre el ciclo en la dirección indicada en la figura? ¿Cómo lo sabe? b) ¿Qué trabajo  $W$  efectúa el sistema en un ciclo? c) Si el sistema recorre el ciclo en dirección antihoraria, ¿absorbe o desprende calor en un ciclo? ¿Qué magnitud tiene el calor absorbido o desprendido en un ciclo antihorario?

**19.18** Un sistema termodinámico sufre un proceso cíclico como se muestra en la figura 19.24. El ciclo consiste en dos lazos cerrados, el lazo I y el lazo II. a) Durante un ciclo completo, ¿el sistema efectúa trabajo: positivo o negativo? b) En cada lazo, I y II, ¿el trabajo neto efectuado por el sistema es: positivo o negativo? c) Durante un ciclo completo, ¿entra calor en el sistema o sale de él? d) En cada lazo, I y II, ¿entra calor en el sistema o sale de él?

**19.19** Un estudiante efectúa un experimento de combustión quemando una mezcla de combustible y oxígeno en una lata metálica de volumen constante rodeada por un baño de agua. Durante el experimento, la temperatura del agua aumenta. Considere la mezcla de combustible y oxígeno como el sistema. a) ¿Se transfirió calor?

¿Cómo lo sabe? b) ¿Se efectuó trabajo? ¿Cómo lo sabe? c) ¿Qué signo tiene  $\Delta U$ ? ¿Cómo lo sabe?

**19.20 Agua en ebullición a alta presión.** Cuando se hierve agua a una presión de 2.00 atm, el calor de vaporización es de  $2.20 \times 10^6$  J/kg y el punto de ebullición es de  $120^\circ\text{C}$ . A esta presión, 1.00 kg de agua tiene un volumen de  $1.00 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup>, y 1 kg de vapor de agua tiene un volumen de 0.824 m<sup>3</sup>. a) Calcule el trabajo efectuado cuando se forma 1.00 kg de vapor de agua a esta temperatura. b) Calcule el incremento en la energía interna del agua.

### Sección 19.5 Tipos de procesos termodinámicos

#### Sección 19.6 Energía interna del gas ideal

#### Sección 19.7 Capacidad calorífica del gas ideal

**19.21** En un experimento para simular las condiciones dentro de un motor de automóvil, 645 J de calor se transfieren a 0.185 moles de aire contenidos en un cilindro cuyo volumen es de 40.0 cm<sup>3</sup>. En un principio, el aire está a una presión de  $3.00 \times 10^6$  Pa y una temperatura de 780 K. a) Si el volumen del cilindro se mantiene fijo, ¿qué temperatura final alcanza el aire? Suponga que el aire es prácticamente nitrógeno puro y use los datos de la tabla 19.1 aunque la presión no es baja. Dibuje una gráfica  $pV$  para este proceso. b) Calcule la temperatura final del aire si se permite que el volumen del cilindro aumente mientras la presión se mantiene constante. Dibuje una gráfica  $pV$  para este proceso.

**19.22** Un cilindro contiene 0.0100 moles de helio a  $T = 27.0^\circ\text{C}$ . a) ¿Cuánto calor se requiere para elevar la temperatura a  $67.0^\circ\text{C}$  manteniendo constante el volumen? Dibuje una gráfica  $pV$  para este proceso. b) Si, en vez del volumen, se mantiene constante la presión del helio, ¿cuánto calor se requiere para elevar la temperatura de  $27.0^\circ\text{C}$  a  $67.0^\circ\text{C}$ ? Dibuje una gráfica  $pV$  para este proceso. c) ¿Qué explica la diferencia entre las respuestas a las partes (a) y (b)? ¿En qué caso se requiere más calor? ¿Qué sucede con el calor adicional? d) Si el gas tiene comportamiento ideal, ¿cuánto cambia la energía interna en la parte (a)? ¿En la (b)? Compare las respuestas y explique cualquier diferencia.

**19.23** Se aumenta la temperatura de cinco moles de gas, de  $-10.0^\circ\text{C}$  a  $+20.0^\circ\text{C}$ . Calcule el calor que se deberá transferir al gas si éste es: (a) He a presión constante de 1.5 atm b) Ar en un volumen constante de 8.2 m<sup>3</sup> c) CO<sub>2</sub> a presión constante de 20,000 Pa.

**19.24** Cuando una cantidad de gas ideal monoatómico se expande a una presión constante de  $4.00 \times 10^4$  Pa, el volumen del gas aumenta de  $2.00 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup> a  $8.00 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup>. ¿Cuánto cambia la energía interna del gas?

**19.25** Un gas con comportamiento ideal se expande mientras la presión se mantiene constante. Durante este proceso ¿entra calor al gas o sale de él? Justifique su respuesta.

**19.26** Fluye calor  $Q$  hacia un gas monoatómico con comportamiento ideal y el volumen aumenta mientras la presión se mantiene constante. ¿Qué fracción de la energía calorífica se usa para efectuar el trabajo de expansión del gas?

**19.27** La temperatura de 0.150 moles de gas ideal se mantiene constante en  $77.0^\circ\text{C}$  mientras su volumen se reduce al 25.0% de su volumen inicial. La presión inicial del gas es de 1.25 atm. a) Determine el trabajo efectuado por el gas. b) Determine el cambio de

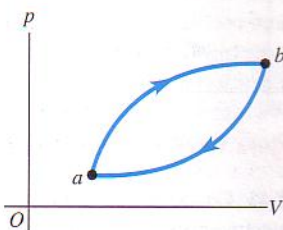


Figura 19.23 Ejercicio 19.17.

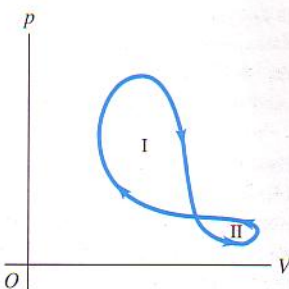


Figura 19.24 Ejercicio 19.18.

energía interna. c) ¿El gas intercambia calor con su entorno? Si lo hace, ¿cuánto es? ¿El gas absorbe o desprende calor?

**19.28** Durante una compresión isotérmica de gas ideal, es preciso extraer 335 J de calor al gas para mantener la temperatura constante. ¿Cuánto trabajo efectúa el gas durante el proceso?

**19.29** Propano ( $C_3H_8$ ) gaseoso se comporta como gas ideal con  $\gamma = 1.127$ . Determine la capacidad calorífica molar a volumen constante y a presión constante.

**19.30** Un cilindro contiene 0.250 moles de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) gaseoso a una temperatura de  $27.0^\circ C$ . El cilindro cuenta con un pistón sin fricción, el cual mantiene una presión constante de 1.00 atm sobre el gas. El gas se calienta hasta que su temperatura aumenta a  $127.0^\circ C$ . Suponga que el  $CO_2$  se puede tratar como gas ideal. a) Dibuje una gráfica  $pV$  para este proceso. b) ¿Cuánto trabajo efectúa el gas en este proceso? c) ¿Sobre qué se efectúa ese trabajo? d) ¿Cuánto cambia la energía interna del gas? e) ¿Cuánto calor se suministró al gas? f) ¿Cuánto trabajo se habría efectuado si la presión hubiera sido 0.50 atm?

**19.31** Etano ( $C_2H_6$ ) gaseoso tiene  $\gamma = 1.220$  y puede tratarse como gas ideal. a) Si 2.40 moles de etano se quieren calentar de  $20.0^\circ C$  a  $25.0^\circ C$  a una presión constante de 1.00 atm, ¿cuánto calor se requerirá? ¿Cuánto cambiará la energía interna del etano?

### Sección 19.8 Procesos adiabáticos para el gas ideal

**19.32** Un gas monoatómico con comportamiento ideal que está a una presión de  $1.50 \times 10^5$  Pa y ocupa un volumen de  $0.0800$  m<sup>3</sup> se comprime adiabáticamente a un volumen de  $0.0400$  m<sup>3</sup>. a) Calcule la presión final. b) ¿Cuánto trabajo efectúa el gas? c) Determine la razón temperatura final:temperatura inicial del gas. ¿Esta compresión calienta o enfría el gas?

**19.33** El motor de un automóvil deportivo Ferrari F355 admite aire a  $20.0^\circ C$  y 1.00 atm y lo comprime adiabáticamente a 0.0900 veces el volumen original. El aire se puede tratar como gas ideal con  $\gamma = 1.40$ . a) Dibuje una gráfica  $pV$  para este proceso. b) Calcule la temperatura y presión finales.

**19.34** Dos moles de monóxido de carbono (CO) están a una presión de 1.2 atm y ocupan un volumen de 30 litros. Después, el gas se comprime adiabáticamente a  $\frac{1}{3}$  de ese volumen. Suponga que el gas tiene comportamiento ideal. ¿Cuánto cambia su energía interna? ¿La energía interna aumenta o disminuye? ¿La temperatura del gas aumenta o disminuye durante el proceso? Explique.

**19.35** En un proceso adiabático con gas ideal, la presión disminuye. ¿La energía interna del gas aumenta o disminuye durante ese proceso? Explique su razonamiento.

**19.36** Se permite que un gas con comportamiento ideal a 4.00 atm y 350 K se expanda adiabáticamente a 1.50 veces su volumen inicial. Calcule la presión y temperatura finales si el gas es: a) monoatómico; b) diatómico con  $C_V = \frac{5}{2}R$ .

**19.37** Durante una expansión adiabática, la temperatura de 0.450 moles de argón (Ar) baja de  $50.0^\circ C$  a  $10.0^\circ C$ . El argón puede tratarse como gas ideal. a) Dibuje una gráfica  $pV$  para este proceso. b) ¿Cuánto trabajo realiza el gas? c) ¿Cuánto cambia la energía interna del gas?

**19.38** Un cilindro contiene 0.100 moles de un gas monoatómico con comportamiento ideal a una presión de  $1.00 \times 10^5$  Pa, en un volumen de  $2.50 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup>. a) Calcule la temperatura inicial del gas en kelvins. b) Se permite que el gas se expanda al doble de su volumen inicial. Calcule la temperatura (en kelvins) y la presión final

nales del gas si la expansión es: i) isotérmica; ii) isobárica; iii) adiabática.

**19.39** Una cantidad de dióxido de azufre ( $SO_2$ ) gaseoso ocupa un volumen de  $5.00 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup> a una presión de  $1.10 \times 10^5$  Pa. El gas se expande adiabáticamente a un volumen de  $1.00 \times 10^{-2}$  m<sup>3</sup>. Suponga que el gas tiene comportamiento ideal. a) Calcule la presión final del gas. (Sugerencia: Véase la tabla 19.1. b) ¿Cuánto trabajo efectúa el gas sobre su entorno? c) Determine la razón temperatura final: temperatura inicial del gas.

### Problemas

**19.40** Una cantidad de aire se lleva del estado  $a$  a  $b$  siguiendo una trayectoria recta en una gráfica  $pV$  (Fig. 19.25). a) En este proceso, ¿la temperatura del gas: aumenta, disminuye o no cambia? Explique. b) Si  $V_a = 0.0700$  m<sup>3</sup>,  $V_b = 0.1100$  m<sup>3</sup>,  $p_a = 1.00 \times 10^5$  Pa y  $p_b = 1.40 \times 10^5$  Pa, ¿cuánto trabajo efectúa el gas en este proceso? Suponga que el gas tiene comportamiento ideal.

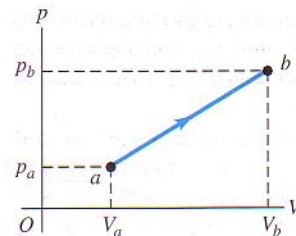


Figura 19.25 Problema 19.40.

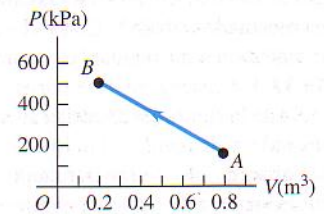


Figura 19.26 Problema 19.41.

**19.41** Cuatro moles de  $O_2$  se llevan de A a B con el proceso que se muestra en una gráfica  $pV$  de la figura 19.26. Suponga que el gas tiene comportamiento ideal. Calcule el flujo de calor  $Q$  durante este proceso. ¿Entra calor en el gas o sale de él?

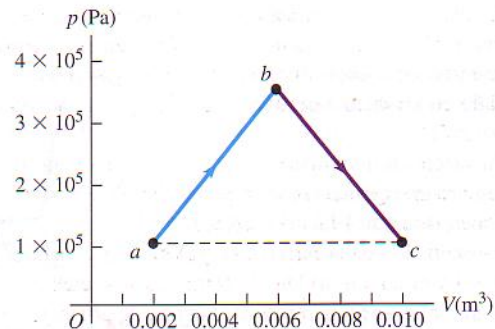


Figura 19.27 Problema 19.42.

**19.42** a) Un tercio de mol de He gaseoso se lleva por la trayectoria  $abc$  indicado por la línea continua de la figura 19.27. Suponga que el gas tiene comportamiento ideal. ¿Cuánto calor entra en el gas o sale de él? b) Si el gas pasara del estado  $a$  al  $c$  siguiendo la línea horizontal punteada de la figura 19.27, ¿cuánto calor en-

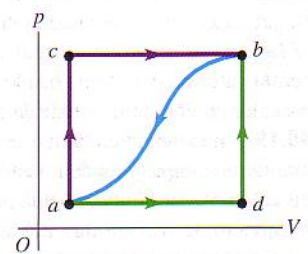
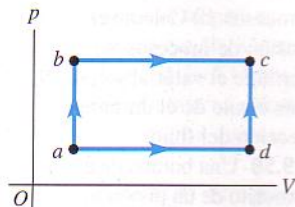


Figura 19.28 Problema 19.43.

traría en el gas o saldría de él? c) Compare  $Q$  en las partes (a) y (b) y explique cualquier diferencia.

**19.43** Cuando un sistema se lleva del estado  $a$  al  $b$  por la trayectoria  $acb$  (Fig. 19.28),  $90.0 \text{ J}$  de calor entran en el sistema y éste efectúa  $60.0 \text{ J}$  de trabajo. a) ¿Cuánto calor entra en el sistema por la trayectoria  $adb$  si el trabajo efectuado por el sistema es de  $15.0 \text{ J}$ ? b) Cuando el sistema regresa de  $b$  a  $a$  siguiendo la trayectoria curva, el valor absoluto del trabajo efectuado por el sistema es de  $35.0 \text{ J}$ . ¿El sistema absorbe o desprende calor? ¿Cuánto? c) Si  $U_a = 0$  y  $U_d = 8.0 \text{ J}$ , ¿cuánto calor se absorbe en los procesos  $ad$  y  $db$ ?

**19.44** Un sistema termodinámico se lleva del estado  $a$  al estado  $c$  de la figura 19.29 siguiendo la trayectoria  $abc$  o bien la trayectoria  $adc$ . Por la trayectoria  $abc$ , el trabajo  $W$  efectuado por el sistema es de  $450 \text{ J}$ . Por la trayectoria



**Figura 19.29** Problemas 19.44 y 19.45.

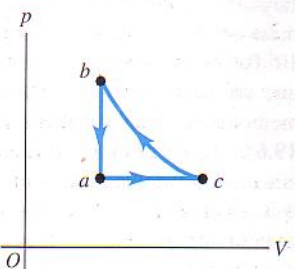
$adc$ ,  $W$  es de  $120 \text{ J}$ . Las energías internas de los cuatro estados mostrados en la figura son:  $U_a = 150 \text{ J}$ ,  $U_b = 240 \text{ J}$ ,  $U_c = 680 \text{ J}$  y  $U_d = 330 \text{ J}$ . Calcule el flujo de calor  $Q$  para cada uno de los cuatro procesos:  $ab$ ,  $bc$ ,  $ad$  y  $dc$ . En cada proceso, ¿el sistema absorbe o desprende calor?

**19.45** La figura 19.29 muestra cuatro estados de un sistema termodinámico:  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $d$ . El volumen del sistema es  $V_a$  tanto en el estado  $a$  como en el  $b$ , y es  $V_c$  tanto en el estado  $c$  como en el  $d$ . La presión del sistema es  $p_a$  tanto en el estado  $a$  como en el  $d$ , y  $p_c$  tanto en el estado  $b$  como en el  $c$ . Las energías internas de los cuatro estados son:  $U_a$ ,  $U_b$ ,  $U_c$  y  $U_d$ . Para cada uno de los procesos:  $ab$ ,  $bc$ ,  $ad$  y  $dc$ , calcule: a) el trabajo efectuado por el sistema; b) el flujo de calor al sistema durante el proceso; c) El sistema se puede llevar del estado  $a$  al  $c$  siguiendo la trayectoria  $abc$  o bien la  $adc$ . Calcule el flujo neto de calor al sistema y el trabajo neto efectuado por el sistema en cada trayectoria. ¿Por cuál trayectoria es mayor el flujo neto de calor? ¿Por cuál es mayor el trabajo neto? d) Un amigo le dice que las cantidades de flujo de calor deben ser iguales para la trayectoria  $abc$  y la trayectoria  $adc$ , porque el estado inicial ( $a$ ) y el final ( $c$ ) del sistema son los mismos por ambas trayectorias. ¿Cómo respondería a esta afirmación?

**19.46** Dos moles de  $\text{N}_2$  gaseoso participan en el ciclo  $abcd$ . La presión del gas en cada estado es:  $p_a = p_d = 6000 \text{ Pa}$  y  $p_b = p_c = 2000 \text{ Pa}$ . El volumen del gas en cada estado es:  $V_a = V_b = 2.00 \text{ m}^3$  y  $V_c = V_d = 9.00 \text{ m}^3$ . El gas puede tratarse como ideal. a) Dibuje una gráfica  $pV$  para el ciclo. b) Calcule el trabajo total efectuado por (o sobre) el gas en un ciclo completo. ¿El gas efectúa trabajo o se efectúa trabajo sobre él? c) Calcule el calor neto absorbido (o desprendido) por el gas en un ciclo.

¿Entra calor en el gas o sale de él?

**19.47** Dos moles de un gas monoatómico con comportamiento ideal se someten al ciclo  $abc$ . En un ciclo completo, salen  $800 \text{ J}$  de calor del gas. El proceso  $ab$  se efectúa a presión constante; y el  $bc$ , a volumen constante. Los estados  $a$  y  $b$  tienen temperaturas



**Figura 19.30** Problema 19.48.

$T_a = 200 \text{ K}$  y  $T_b = 300 \text{ K}$ . a) Dibuje una gráfica  $pV$  para el ciclo. b) ¿Cuánto trabajo  $W$  se efectúa en el proceso  $ca$ ?

**19.48** Tres moles de gas ideal se llevan por el ciclo  $abc$  de la figura. 19.30. Para este gas,  $C_p = 29.1 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ . El proceso  $ac$  se efectúa a presión constante, el proceso  $ba$  se efectúa a volumen constante y el proceso  $cb$  es adiabático. La temperatura del gas en los estados:  $a$ ,  $c$  y  $b$  es:  $T_a = 300 \text{ K}$ ,  $T_c = 492 \text{ K}$  y  $T_b = 600 \text{ K}$ . Calcule el trabajo total  $W$  del ciclo.

**19.49** Un gas monoatómico con comportamiento ideal sufre un aumento de presión mientras su volumen se mantiene fijo (proceso  $ab$ ). Luego se reduce su volumen a presión constante hasta que su temperatura vuelve al valor que tenía en el estado  $a$  (proceso  $bc$ ). La presión en los estados  $b$  y  $c$  es de  $6.00 \times 10^4 \text{ Pa}$ ; los volúmenes en esos estados son:  $V_b = 0.700 \text{ m}^3$  y  $V_c = 0.300 \text{ m}^3$ . a) Dibuje los procesos  $ab$  y  $bc$  en la misma gráfica  $pV$ . b) Calcule el flujo total de calor para estos dos procesos.

**19.50** Nitrógeno gaseoso en un recipiente expandible se enfría de  $50.0^\circ$  a  $10.0^\circ$  manteniendo constante la presión en  $3.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ . El calor total desprendido por el gas es de  $2.50 \times 10^4 \text{ J}$ . Suponga que el gas tiene comportamiento ideal. a) Calcule el número de moles del gas. b) Calcule el cambio de energía interna del gas. c) Calcule el trabajo efectuado por el gas. d) ¿Cuánto calor desprendería el gas con el mismo cambio de temperatura si el volumen fuera constante?

**19.51** En cierto proceso, un sistema desprende  $2.15 \times 10^5 \text{ J}$  de calor al tiempo que se contrae bajo una presión externa constante de  $9.50 \times 10^5 \text{ Pa}$ . La energía interna del sistema es la misma al principio y al final del proceso. Calcule el cambio de volumen del sistema. (El sistema *no* tiene comportamiento ideal.)

**19.52** Un cilindro con un pistón móvil sin fricción como el de la figura 19.5 contiene una cantidad de helio gaseoso. En un principio, su presión es de  $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ , su temperatura es de  $300 \text{ K}$  y ocupa un volumen de  $1.50 \text{ L}$ . Después, el gas se somete a dos procesos. En el primero, el gas se calienta y se permite que el pistón se mueva a modo de mantener la temperatura constante en  $300 \text{ K}$ . Esto continúa hasta que la presión alcanza  $2.50 \times 10^4 \text{ Pa}$ . En el segundo proceso, el gas se comprime a presión constante hasta que vuelve a su volumen original de  $1.50 \text{ L}$ . Suponga que el gas tiene comportamiento ideal. a) Muestre ambos procesos en una gráfica  $pV$ . b) Calcule el volumen del gas al final del primer proceso y la presión y temperatura del gas al final del segundo proceso. c) Calcule el trabajo total efectuado por el gas durante ambos procesos. d) ¿Qué tendría que hacer con el gas para volverlo a su presión y temperatura originales?

**19.53 Proceso termodinámico en un líquido.** Una ingeniera química está estudiando las propiedades del metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) líquido. Usa un cilindro de acero con área de sección transversal de  $0.0200 \text{ m}^2$  que contiene  $1.20 \times 10^{-2} \text{ m}^3$  de metanol. El cilindro está equipado con un pistón ajustado que sostiene una carga de  $3.00 \times 10^4 \text{ N}$ . La temperatura del sistema se aumenta de  $20.0^\circ\text{C}$  a  $50.0^\circ\text{C}$ . El coeficiente de expansión de volumen del metanol es de  $1.20 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , su densidad es de  $791 \text{ kg/m}^3$  y su calor específico a presión constante es  $c_p = 2.51 \times 10^3 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ . Se puede despreciar la expansión del cilindro de acero. Calcule: a) el aumento de volumen del metanol; b) el trabajo mecánico efectuado por el metanol contra la fuerza de  $3.00 \times 10^4 \text{ N}$ ; c) la cantidad de calor añadida al metanol; d) el cambio de energía interna del metanol; e) Con base en sus resultados, explique si hay una diferencia apreciable entre los calores específi-

cos  $c_p$  (a presión constante) y  $c_v$  (a volumen constante) del metanol en estas condiciones.

**19.54 Proceso termodinámico en un sólido.** Un cubo de cobre de 2.00 cm por lado cuelga de un hilo. (Las propiedades físicas del cobre se dan en las tablas 14.1, 17.2 y 17.3.) El cubo se calienta con un mechero de 20.0°C a 90.0°C. El aire que rodea al cubo está a presión atmosférica ( $1.01 \times 10^5$  Pa). Calcule: a) El aumento de volumen del cubo; b) el trabajo mecánico efectuado por el cubo para expandirse contra la presión del aire circundante; c) la cantidad de calor agregada al cubo; d) el cambio de energía interna del cubo; e) Con base en sus resultados, explique si hay una diferencia sustancial entre los calores específicos  $c_p$  (a presión constante) y  $c_v$  (a volumen constante) del cobre en estas condiciones.

**19.55 Proceso termodinámico en un insecto.** El escarabajo bombardero africano *Stenaptinus insignis* puede emitir un



Figura 19.31 Problema 19.55.

chorro de líquido repelente por la punta móvil de su abdomen (Fig. 19.31). El cuerpo del insecto posee depósitos de dos sustancias; cuando el insecto se molesta, las sustancias se combinan en una cámara de reacción, produciendo un compuesto que se calienta de 20°C a 100°C por el calor de reacción. La elevada presión que se genera permite expulsar el compuesto con una rapidez de hasta 19 m/s (68 km/h) para asustar a depredadores de todo tipo. (El escarabajo que se muestra en la figura está atado a un alambre sujeto a su espalda con cera. Está respondiendo al apretón que se aplicó a su pata delantera izquierda con unas pinzas. El insecto mide 2 cm a lo largo.) Calcule el calor de reacción de las dos sustancias (en J/kg). Suponga que el calor específico de las dos sustancias y del producto es igual al del agua,  $4.19 \times 10^3$  J/kg · K, y que la temperatura inicial de las sustancias es de 20°C.

**19.56 Motor de aire comprimido.** Se está diseñando un motor que opera con aire comprimido. Entra aire en el motor a una presión de  $1.60 \times 10^6$  Pa y sale a una presión de  $2.80 \times 10^5$  Pa. ¿Qué temperatura debe tener el aire comprimido para que no haya posibilidad de formación de escarcha en los tubos de escape del motor? Suponga que la expansión es adiabática. (Nota: Se forma escarcha si el aire húmedo se enfría a menos de 0°C durante la expansión.)

**19.57 Chinook.** En ciertas épocas del año, fuertes vientos llamados “chinooks” soplan desde el oeste bajando por las faldas orientales de las Rocallosas hacia Denver y regiones circunvecinas. Aunque las montañas son frías, el viento en Denver es muy caliente; pocos minutos después de llegar el chinook, la temperatura llega a subir 20°C. (“Chinook” es una palabra en una lengua indígena norteamericana que significa “devorador de nieve”). Se presentan vientos similares en los Alpes (llamados “foehns”) y en el sur de California (donde se llaman “Santa Anas”). a) Explique por qué la temperatura del viento chinook aumenta al descender las laderas. ¿Por qué es importante que el viento sea rápido? b) Suponga que sopla un viento fuerte hacia Denver (elevación 1630 m) desde el Pico Grays (80 km al oeste de Denver, con una elevación de 4350 m), donde la presión del aire es de  $5.60 \times 10^4$  Pa y la temperatura del aire es

–15.0°C. La temperatura y presión en Denver antes de que llegue el viento son 2.0°C y  $8.12 \times 10^4$  Pa. ¿En cuántos grados Celsius subirá la temperatura en Denver cuando llegue el chinook?

**19.58** La capacidad calorífica molar a volumen constante de cierto gas con comportamiento ideal es  $C_V$ . Una muestra de este gas ocupa inicialmente un volumen  $V_0$  a una presión  $p_0$  y una temperatura absoluta  $T_0$ . El gas se expande isobáricamente a un volumen  $2V_0$  y luego se sigue expandiendo adiabáticamente hasta un volumen final de  $4V_0$ . a) Dibuje una gráfica  $pV$  para esta sucesión de procesos. b) Calcule el trabajo total efectuado por el gas en esta sucesión de procesos. c) Calcule la temperatura final del gas. d) Determine el valor absoluto  $|Q|$  del flujo total de calor que entra en el gas o sale de él durante esta sucesión de procesos, e indique la dirección del flujo.

**19.59** Una bomba de aire tiene un cilindro de 0.250 m de longitud, provisto de un pistón móvil. La bomba se utiliza para comprimir aire de la atmósfera (a una presión absoluta de  $1.01 \times 10^5$  Pa) e introducirlo en un tanque muy grande cuya presión manométrica es de  $4.20 \times 10^5$  Pa. (Para el aire,  $C_V = 20.8$  J/mol · K.) a) El pistón inicia la carrera de compresión en el extremo abierto del cilindro. ¿Qué distancia se ha movido el pistón en el cilindro cuando comienza a fluir aire del cilindro al tanque? Suponga que la compresión es adiabática. b) Si el aire se introduce en la bomba a 27.0°C, ¿qué temperatura tendrá una vez comprimido? c) ¿Cuánto trabajo efectúa la bomba al introducir 20.0 moles de aire en el tanque?

**19.60 Turbocargadores e interenfriadores para motores.** La potencia desarrollada por un motor de automóvil es directamente proporcional a la masa de aire que se puede introducir en el volumen de los cilindros del motor para reaccionar químicamente con la gasolina. Muchos automóviles tienen un turbocargador que comprime el aire antes de que entre en el motor, para que haya mayor masa de aire en el mismo volumen. Esta compresión rápida, prácticamente adiabática, también calienta el aire. A fin de comprimir el aire aún más, se le hace pasar por un interenfriador en el cual intercambia calor con su entorno a presión prácticamente constante. Después, el aire es succionado hacia los cilindros. En una instalación típica, se introduce aire en el turbocargador a presión atmosférica ( $1.01 \times 10^5$  Pa), densidad  $\rho = 1.23$  kg/m<sup>3</sup> y temperatura 15.0°C. Se le comprime adiabáticamente a  $1.45 \times 10^5$  Pa. En el interenfriador, el aire se enfría a la temperatura original de 15.0 °C a presión constante de  $1.45 \times 10^5$  Pa. Dibuje una gráfica  $pV$  para esta sucesión de procesos. b) Si el volumen de uno de los cilindros del motor es de 575 cm<sup>3</sup>, ¿qué masa de aire salida del interenfriador llenará el cilindro a  $1.45 \times 10^5$  Pa? En comparación con la potencia desarrollada por un motor que admite aire a  $1.01 \times 10^5$  Pa a 15.0°C, ¿qué porcentaje de aumento de potencia se obtiene empleando un turbocargador y un interenfriador? c) Si no se usa el interenfriador, ¿qué masa de aire salida del turbocargador llenará el cilindro a  $1.45 \times 10^5$  Pa? En comparación con la potencia desarrollada por un motor que admite aire a  $1.01 \times 10^5$  Pa a 15.0°C, ¿qué porcentaje de aumento de potencia se obtiene empleando un turbocargador solo?

**19.61** Un gas monoatómico con comportamiento ideal se expande lentamente al doble de su volumen original, efectuando 300 J de trabajo en el proceso. Calcule el calor añadido al gas y el cambio de energía interna del gas si el proceso es: a) isotérmico; b) adiabático; c) isobárico.

**19.62** Un cilindro con pistón contiene 0.250 moles de oxígeno a  $2.40 \times 10^5$  Pa y 355 K. El oxígeno puede tratarse como gas ideal. Primero, el gas se expande isobáricamente al doble de su volumen original. Después, se comprime isotérmicamente a su volumen original y, por último, se enfría isocóricamente hasta su presión original. a) Muestre esta serie de procesos en una gráfica  $pV$ . b) Calcule la temperatura durante la compresión isotérmica. c) Calcule la presión máxima. d) Calcule el trabajo total efectuado por el pistón sobre el gas durante la serie de procesos.

**19.63** Use las condiciones y procesos del problema 19.62 para calcular: a) El trabajo efectuado por el gas, el calor añadido a él y su cambio de energía interna durante la expansión inicial. b) El trabajo efectuado, el calor añadido y el cambio de energía interna durante el enfriamiento final. c) El cambio de energía interna durante la compresión isotérmica.

**19.64** Un cilindro con pistón contiene 0.150 moles de nitrógeno a  $1.80 \times 10^5$  Pa y 300 K. El nitrógeno puede tratarse como gas ideal. Primero, el gas se comprime isobáricamente a la mitad de su volumen original. Luego, se expande adiabáticamente hasta su volumen original. Por último, se calienta isocóricamente hasta su presión original. a) Muestre esta serie de procesos en una gráfica  $pV$ . b) Calcule las temperaturas al principio y al final de la expansión adiabática. c) Calcule la presión mínima.

**19.65** Use las condiciones y procesos del problema 19.64 para calcular: a) El trabajo efectuado por el gas, el calor añadido a él y su cambio de energía interna durante la compresión inicial. b) El trabajo efectuado, el calor añadido y el cambio de energía interna durante la expansión adiabática. c) El trabajo efectuado, el calor añadido y el cambio de energía interna durante el calentamiento final.

**19.66 Comparación de procesos termodinámicos.** En un cilindro, 1.20 moles de un gas monoatómico con comportamiento ideal, a  $3.60 \times 10^5$  Pa y 300 K, se expande hasta triplicar su volumen. Calcule el trabajo efectuado por el gas si la expansión es: a) isotérmica; b) adiabática; c) isobárica. d) Muestre cada proceso en una gráfica  $pV$ . ¿En qué caso es máximo el valor absoluto del trabajo efectuado por el gas? ¿Y mínimo? e) ¿En qué caso es máximo el valor absoluto de la transferencia de calor? ¿Y mínimo? f) ¿En qué caso es máximo el valor absoluto del cambio de energía interna del gas? ¿Y mínimo?

**19.67** Un globo flexible contiene 0.350 moles de sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) gaseoso. En un principio, el  $\text{H}_2\text{S}$  tiene un volumen de  $7.00 \times 10^3$  cm<sup>3</sup> y una temperatura de 27.0°C. Primero, el  $\text{H}_2\text{S}$  se expande isobáricamente hasta duplicar su volumen. Después, se expande adiabáticamente hasta que la temperatura vuelve a su valor inicial. Suponga que el  $\text{H}_2\text{S}$  tiene comportamiento ideal. a) Dibuje un diagrama del proceso en una gráfica  $pV$ . b) ¿Cuánto calor se suministra en total al  $\text{H}_2\text{S}$  durante el proceso? c) Calcule el cambio total de energía interna del  $\text{H}_2\text{S}$ . d) Calcule el trabajo total hecho por el  $\text{H}_2\text{S}$ . e) Calcule el volumen final.

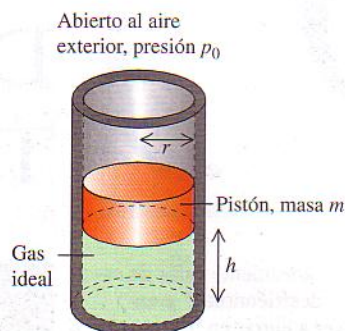


Figura 19.32 Problemas de desafío 19.68.

## Problemas de desafío

**19.68 Oscilaciones de un pistón.** Un cilindro vertical de radio  $r$  contiene una cantidad de gas ideal, y está provisto de un pistón con masa  $m$  que puede moverse libremente (Fig. 19.32). El pistón y las paredes del cilindro carecen de fricción y están hechos con un aislante térmico perfecto. La presión del aire exterior es  $p_0$ . En equilibrio, el pistón está a una altura  $h$  sobre la base del cilindro. a) Calcule la presión absoluta del gas atrapado bajo el pistón cuando está en equilibrio. b) Se tira del pistón para subirlo una distancia corta y después se suelta. Calcule la fuerza neta que actúa sobre el pistón cuando su base está a una distancia  $h + y$  sobre la base del cilindro, donde  $y$  es mucho menor que  $h$ . c) Después de que el pistón se desplaza del equilibrio y se suelta, oscila verticalmente. Calcule la frecuencia de estas pequeñas oscilaciones. Si el desplazamiento no es pequeño, ¿las oscilaciones son armónicas simples? ¿Cómo lo sabe?

**19.69** La ecuación de estado de Van der Waals, es una representación aproximada del comportamiento de los gases a presión elevada, está dada por la ecuación (18.7):

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

donde  $a$  y  $b$  son constantes con diferentes valores para diferentes gases. En el caso especial de  $a = b = 0$ , ésta es la ecuación del gas ideal. a) Calcule el trabajo efectuado por un gas que obedece esta ecuación de estado, durante una expansión isotérmica de  $V_1$  a  $V_2$ . Demuestre que su respuesta concuerda con el resultado para el gas ideal obtenido en el ejemplo 19.1 (sección 19.2) cuando se hace  $a = b = 0$ . b) Para etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) gaseoso,  $a = 0.554 \text{ J} \cdot \text{m}^3/\text{mol}^2$  y  $b = 6.38 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ . Calcule el trabajo  $W$  efectuado por 1.80 mol de etano cuando se expande de  $2.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  a  $4.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  a una temperatura constante de 300 K. Efectúe el cálculo utilizando: i) la ecuación de estado de Van der Waals y ii) la ecuación de estado del gas ideal. c) ¿Qué tan grande es la diferencia entre los dos resultados de  $W$  en la parte (b)? ¿Con cuál ecuación de estado es mayor  $W$ ? Utilice la interpretación de los términos  $a$  y  $b$  dada en la sección 18.1 para explicar por qué debe ser así. ¿Son importantes en éste caso las diferencias entre las dos ecuaciones de estado?