
CAPITULO CUATRO

CALOR Y PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

4.1. TRABAJO Y CALOR

En el Capítulo 3 se explicó cómo se podría pasar un sistema de un estado inicial a otro final mediante un proceso cuasi-estático y cómo podría calcularse el trabajo realizado durante el proceso. Existen, sin embargo, otros medios de modificar el estado de un sistema que no implican necesariamente la realización de trabajo. Consideremos, por ejemplo, los tres procesos representados esquemáticamente en la Figura 4.1. En (a), un fluido experimenta una expansión adiabática en un sistema cilindro-pistón acoplado al entorno con un cuerpo suspendido de modo que, al tener lugar la expansión, el cuerpo es elevado mientras el fluido permanece siempre próximo al equilibrio*. En (b), un fluido en equilibrio con su vapor está en contacto a través de una pared diatérmica con los productos calientes de la combustión en un mechero bunsen y experimenta una vaporización, acompañada de aumento de temperatura y presión sin la realización de trabajo. En (c) se expande un fluido mientras está en contacto con la llama de un mechero bunsen.

Lo que sucede cuando dos sistemas a temperaturas distintas se colocan juntos es una de las experiencias más familiares de la humanidad. Es bien sabido que la temperatura final alcanzada por ambos sistemas es intermedia entre las dos temperaturas de partida. Hasta el comienzo del si-

* El ingenioso dispositivo de la Figura 4.1 se debe a E. Schmidt, *Thermodynamics: Principles and Applications to Engineering*, Dover, Nueva York, 1966.

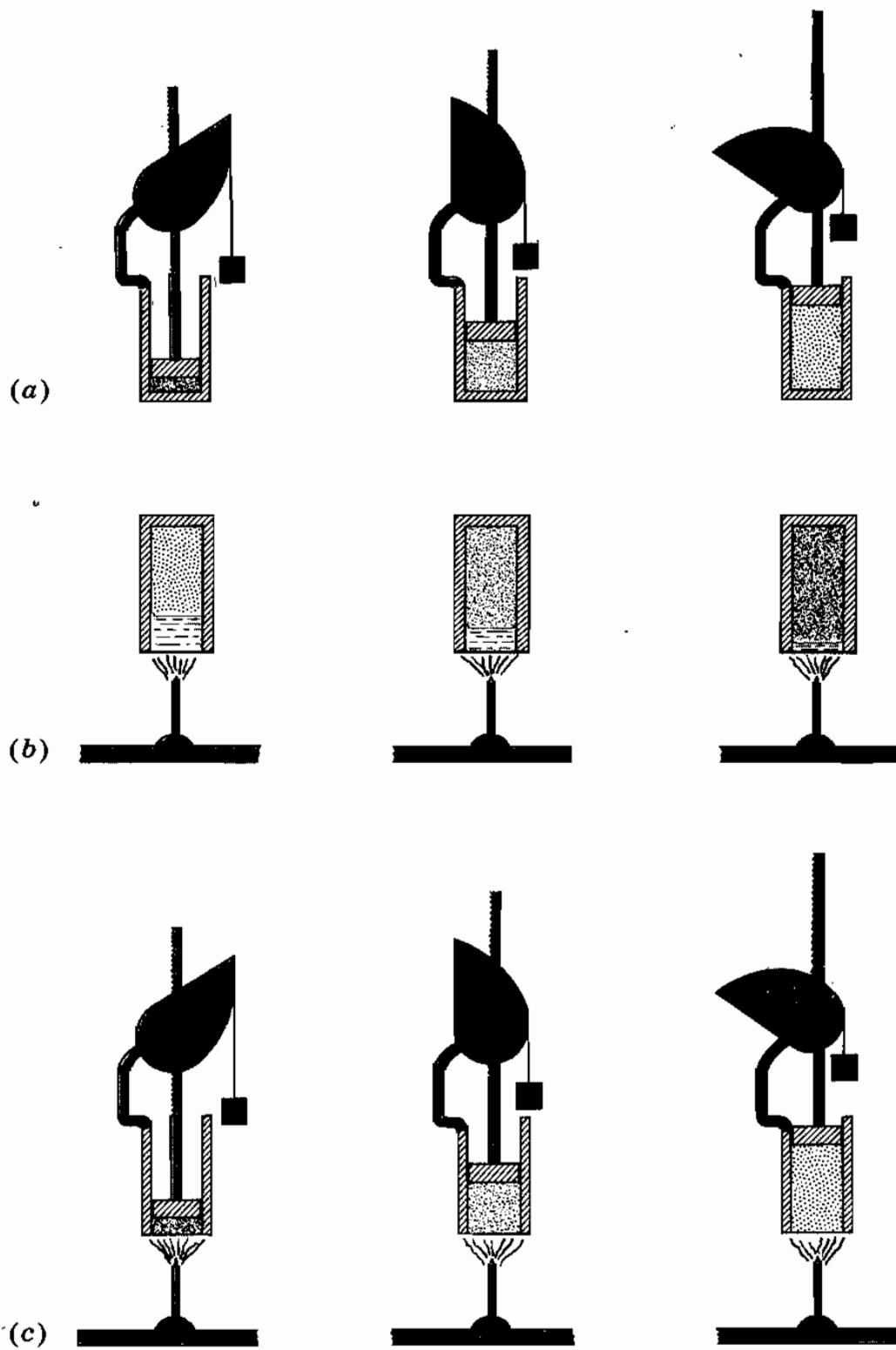


Figura 4.1. Distinción entre trabajo y calor. (a) Trabajo adiabático. (b) Flujo de calor sin trabajo. (c) Trabajo y calor.

glo XIX, tales fenómenos, que constituyen el objeto de la *calorimetría*, se explicaban postulando la existencia de una sustancia o forma de materia denominada *calórico*, o calor, en cada cuerpo. Se creía que un cuerpo a alta temperatura contenía mucho calórico y que uno a baja temperatura tenía sólo un poco. Cuando los dos cuerpos se ponían en contacto, el cuerpo rico en calórico cedía una parte al otro, y así la temperatura final era intermedia. Aunque actualmente sabemos que el calor no es una sustancia cuya cantidad total permanece constante, todavía atribuimos los cambios que tienen lugar en las Figuras 4.1b y c al paso de «algo» desde el cuerpo a mayor temperatura al cuerpo de temperatura menor, y ese algo le denominamos *calor*. Adoptamos, por tanto, una definición *calorimétrica* de calor como *aquello que se transmite entre un sistema y su entorno debido únicamente a una diferencia de temperatura*. Es evidente que una pared adiabática es aquella impermeable al calor, o *aislante al calor*, y que una pared diatérmica es un *conductor del calor*.

Es importante observar que la decisión sobre si un cambio de estado en particular supone la realización de trabajo o la transferencia de calor requiere, en primer lugar, una respuesta inequívoca a las preguntas siguientes: ¿cuál es el sistema y cuál es el entorno? En la Figura 4.2, por ejemplo, una resistencia sumergida en agua transporta una corriente suministrada por un generador eléctrico que se hace girar mediante un cuerpo que descende. Si suponemos ausencia de rozamiento en los ejes de las poleas y ausencia de resistencia eléctrica en el generador y en los cables de conexión, tenemos un dispositivo en el cual el estado termodinámico del sistema constituido por *el agua y la resistencia* varía por medios mecánicos, es decir, realizando trabajo. Sin embargo, si consideramos como sistema la resistencia y el agua como entorno, entonces existe una *transferencia de calor desde la resistencia* en virtud de la diferencia de temperatura entre la resistencia y el agua. También, si se considera como sistema una pequeña parte del agua y el resto como entorno, existe nuevamente transferencia de calor. Sin embargo, si considera-

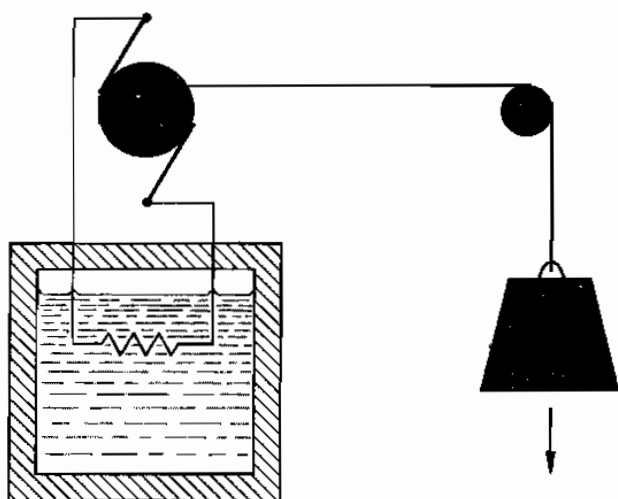


Figura 4.2. El que un proceso sea una interacción de trabajo o de calor depende de la elección del sistema.

mos el sistema compuesto constituido por el agua y la resistencia, el entorno no contiene objeto alguno cuya temperatura difiera de la del sistema y, por tanto, no se transfiere calor entre *este sistema compuesto y su entorno*.

4.2. TRABAJO ADIABATICO

Las Figuras 4.1a y 4.2 muestran que un sistema completamente rodeado por un contorno adiabático puede acoplarse todavía al entorno de forma que se realice trabajo. En la Figura 4.3 se muestran otros tres ejemplos sencillos de trabajo adiabático. Constituye un hecho experimental importante que el estado de un sistema pueda cambiarse de un estado inicial dado a un estado final realizando *únicamente* trabajo adiabático.

Consideremos el sistema compuesto representado en la Figura 4.4a, formado por un fluido hidrostático y una resistencia sumergida en él a ambos lados de una pared diatérmica. Este sistema puede experimentar una interacción de trabajo adiabático con su entorno de dos modos. Puede realizarse desplazando uno o ambos pistones hacia dentro o hacia fuera, ya sea lentamente (proceso cuasi-estático) de forma que $W = -\int P dV$, teniendo P su valor de equilibrio, o muy rápidamente (proceso no cuasi-estático) de forma que la presión en la cara del pistón sea menor que su valor de equilibrio. Si el pistón se empuja hacia afuera a una velocidad bastante superior a la velocidad de las moléculas del fluido, éste no realizará ningún trabajo sobre el pistón. Tal proceso se denomina *expansión libre* y se estudiará con cierto detalle en el próximo capítulo. Repitiendo: una forma de hacer trabajo es mediante el movimiento lento o rápido, hacia dentro o hacia fuera, de uno o ambos pistones. Otra manera de realizar trabajo sobre el sistema es por la disipación de energía eléctrica mediante resistencias, en las que se mantienen corrientes gracias a generadores que son accionados por cuerpos que caen. (Se podrían producir exactamente los mismos efectos mediante la disipación de energía mecánica en los fluidos por agitación irregular de los mismos con ruedas de paletas accionadas por cuerpos descendentes.)

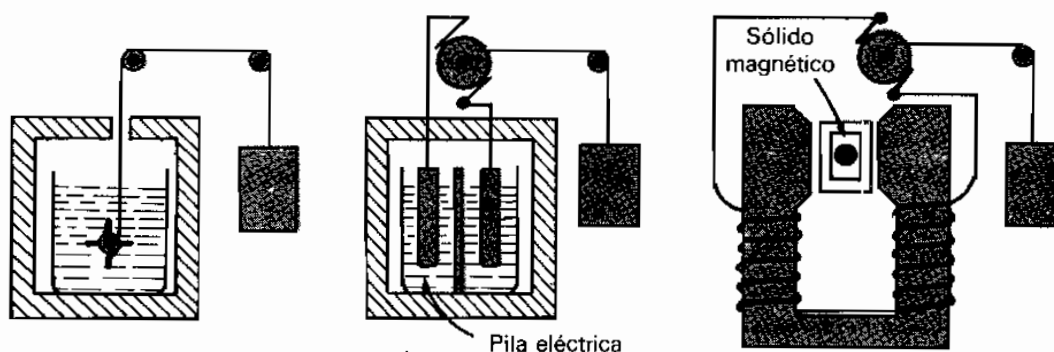


Figura 4.3. Trabajo adiabático.

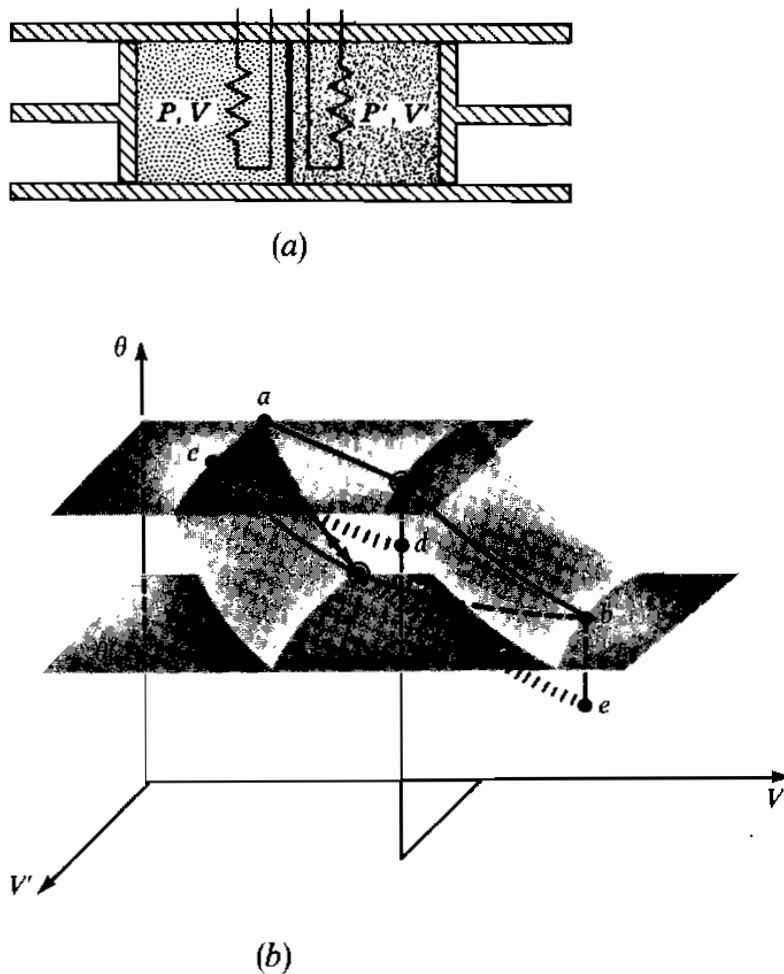


Figura 4.4. (a) Sistema compuesto sobre el cual puede realizarse trabajo adiabático de dos formas. (b) Los estados i y f están unidos por diferentes recorridos adiabáticos.

Como consideramos en el Capítulo 3, las coordenadas independientes más adecuadas de este sistema son θ , la temperatura, y los dos volúmenes V y V' . Los estados i y f del sistema, representados en la Figura 4.4b sobre un diagrama $\theta V V'$, se han seleccionado arbitrariamente, y es simple coincidencia que f corresponda a una temperatura mayor que i . En la trayectoria iaf , la curva de trazos ia representa una compresión adiabática cuasi-estática sin rozamiento efectuada con uno de los pistones. Se ha dibujado sobre una superficie que corta a los dos planos isotérmicos. En la Sección 8.7 se demostrará la existencia de tal superficie adiabática reversible, pero ahora debe observarse que, puesto que ia es efectuada sólo mediante un movimiento lento y sin rozamiento del pistón, puede ser realizada en *cualquiera* de los sentidos ia o ai . La curva af representa la disipación adiabática de energía eléctrica asociada a movimientos del pistón tales que mantienen constante la temperatura del sistema. En otras palabras, ¡la línea af representa un proceso que es a la vez adiabático e isotérmico! Sin embargo, existe una diferencia importante entre este proceso y el anterior: el proceso af sólo puede tener

lugar en un sentido. Se puede suministrar energía mediante el paso de corriente por una resistencia, pero no es posible extraerla.

La trayectoria ibf representa otra forma adiabática de modificar el estado del sistema de i a f . La curva ib representa el proceso de disipación realizado con resistencias, y la curva bf corresponde al proceso cuasi-estático conseguido usando sólo pistones sin rozamiento. Como antes, bf puede efectuarse en cualquier sentido, pero ib sólo en uno.

Desde luego existen otras muchas trayectorias adiabáticas que unen if , tales como $icdf$, en que el proceso cd es una expansión no cuasi-estática realizada mediante el movimiento rápido hacia fuera de uno o ambos pistones, y el proceso df se efectúa manteniendo inmóviles ambos pistones y disipando energía eléctrica en una o en ambas resistencias. Otra trayectoria adiabática posible consiste en el movimiento rápido hacia afuera de los pistones, provocando una expansión ie no cuasi-estática, seguida por una disipación isócara eb de energía eléctrica, y de una compresión bf cuasi-estática. Aunque nunca se han realizado medidas precisas del trabajo adiabático según diferentes trayectorias entre los dos mismos estados, las experiencias indirectas indican que el trabajo adiabático es el mismo a lo largo de tales trayectorias. La generalización de este resultado constituye el *primer principio de la termodinámica*:

Si un sistema es obligado a pasar de un estado inicial a otro final, utilizando solamente transformaciones adiabáticas, el trabajo realizado es el mismo para todas las trayectorias adiabáticas que unen los dos estados.

Siempre que se encuentra que una magnitud depende sólo de los estados inicial y final y no de la trayectoria que los une, puede deducirse una conclusión importante. El lector recordará de mecánica que al desplazar un objeto de un punto a otro en un campo gravitatorio, en ausencia de rozamiento el trabajo realizado depende sólo de las posiciones de ambos puntos y no de la trayectoria recorrida por el cuerpo. Se dedujo de ello que existe una función de las coordenadas espaciales del cuerpo cuyo valor final menos su valor inicial es igual al trabajo realizado. Esta función se denominó *función energía potencial*. De forma similar, el trabajo realizado al desplazar una carga eléctrica de un punto a otro en un campo eléctrico es también independiente de la trayectoria y, por tanto, es posible expresarlo como el valor de una función (la función potencial eléctrico) en su estado final menos su valor en el estado inicial. Del primer principio de la termodinámica se deduce, por consiguiente, que existe una función de las coordenadas de un sistema termodinámico cuyo valor en el estado final menos su valor en el estado inicial es igual al trabajo adiabático que se realiza al pasar de un estado a otro. Esta función se denomina *función energía interna*.

Representando por U la función energía interna, se tiene

$$W_{i \rightarrow f}(\text{adiabático}) = U_f - U_i, \quad (4-1)$$

donde los signos son tales que, si se realiza trabajo positivo sobre el sistema, aumenta su energía.

4.3. FUNCION ENERGIA INTERNA

La diferencia $U_f - U_i$ se interpreta físicamente como la variación de energía del sistema. Por consiguiente, la igualdad de la variación de energía y del trabajo adiabático expresa el principio de conservación de la energía. Sin embargo, debe destacarse que la ecuación expresa algo más que el principio de conservación de la energía. Establece que *existe una función energía* tal que la diferencia entre dos valores de la misma es igual a la variación de energía del sistema.

La energía interna es una función de tantas coordenadas termodinámicas como son necesarias para especificar el estado de un sistema. Los estados de equilibrio de un sistema hidrostático, por ejemplo, que puede describirse mediante tres coordenadas termodinámicas P , V y θ , quedan determinados completamente por sólo dos de ellas, puesto que la tercera queda fijada por la ecuación de estado. Por tanto, la energía interna puede imaginarse como función de sólo dos (cualesquiera) de las coordenadas termodinámicas. Esto es cierto para cada uno de los sistemas simples descritos en el Capítulo 2. No siempre es posible escribir esta función en forma matemática sencilla. Muy a menudo se desconoce la forma exacta de la función. Sin embargo, debe comprenderse que no es necesario conocer realmente cómo es la función energía interna, mientras podamos estar seguros de su existencia.

Si las coordenadas que caracterizan los dos estados difieren entre sí sólo en cantidades infinitesimales, la variación de energía interna es dU , siendo dU una diferencial exacta, ya que es la diferencial de una función que tiene existencia real. En el caso de un sistema hidrostático, si U se considera función de θ y V , entonces

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta dV,$$

o bien, considerando U función de θ y P ,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_P d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_\theta dP.$$

El lector notará que las dos derivadas parciales $(\partial U / \partial \theta)_V$ y $(\partial U / \partial \theta)_P$ no son iguales. La primera es función de θ y V y la segunda lo es de θ y P . Son matemáticamente distintas y tienen también un significado físico diferente.

4.4. FORMULACION MATEMATICA DEL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

Por el momento hemos considerado procesos según los cuales un sistema experimenta un cambio de estado mediante la realización de trabajo adiabático únicamente. Tales experimentos pueden llevarse a cabo con el

objeto de medir la variación de la función energía de un sistema, pero no son los procesos que habitualmente se llevan a cabo en el laboratorio. En la Figura 4.5 se han esquematizado dos ejemplos de procesos implicando cambios de estado que tienen lugar no-adiabáticamente. En (a) un gas está en contacto con la llama de un mechero bunsen cuya temperatura es mayor que la del gas, y al mismo tiempo se le permite expandirse. En (b) se aumenta la imanación de un sólido paramagnético mientras está en contacto con helio líquido, cuya temperatura es inferior a la del sólido. De hecho, una parte del helio se evapora durante la imanación.

Imaginemos dos experiencias distintas realizadas con el mismo sistema. En una medimos el trabajo adiabático necesario para cambiar el estado del sistema de i a f . Este trabajo es $U_f - U_i$. En la otra provocamos en el sistema el *mismo* cambio de estado, pero no adiabáticamente, y medimos el trabajo realizado. La conclusión de tales experiencias es que el *trabajo no adiabático* no es igual a $U_f - U_i$. Para que este resultado sea compatible con el principio de conservación de la energía, nos vemos obligados a deducir que ha existido transferencia de energía por medios *distintos de* la realización de trabajo. Esta energía, cuya transferencia entre el sistema y su entorno es necesaria para el cumplimiento del principio de conservación de la energía y que ha tenido lugar en virtud únicamente de la diferencia de temperatura entre el sistema y su entorno, es lo que anteriormente hemos llamado calor. Por consiguiente damos como definición *termodinámica* de calor la siguiente: *Cuando un sistema cuyo entorno se encuentra a distinta temperatura y sobre el cual puede realizarse trabajo experimenta un proceso, se denomina calor a la energía transferida por medios no mecánicos, y es igual a la diferencia entre la*

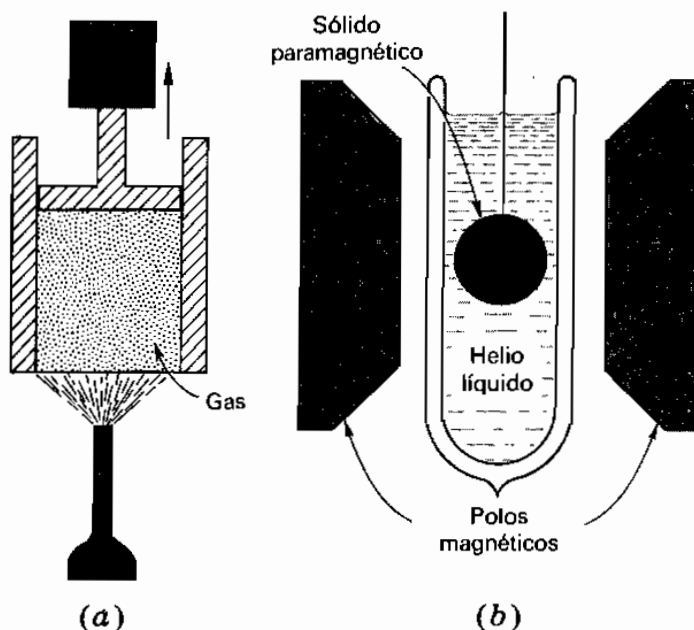


Figura 4.5. Procesos no adiabáticos.

variación de energía interna y el trabajo realizado. Designando esta diferencia por Q , que tiene

$$Q = U_f - U_i - (W),$$

o sea,

$$\boxed{U_f - U_i = Q + W} \quad (4-2)$$

en donde se ha adoptado como convenio que Q es positivo cuando penetra en el sistema y negativo cuando sale del mismo. La ecuación anterior constituye la *formulación matemática del primer principio de la termodinámica*.

Debe destacarse que la formulación matemática del primer principio contiene tres ideas afines: (1) la existencia de una función energía interna; (2) el principio de conservación de la energía; (3) la definición de calor como *energía* en tránsito en virtud de una diferencia de temperatura.

Pasaron muchos años hasta que se comprendió que el calor es energía. La primera evidencia realmente concluyente de que el calor no podía ser una sustancia la dio Benjamín Thompson, americano de Woburn, Massachusetts, quien más tarde llegó a ser el Conde Rumford de Baviera. En 1798, Rumford observó la elevación de temperatura de las virutas de bronce producidas en la perforación de cañones y dedujo que la causa del flujo de calor era el trabajo de perforación. Un año más tarde, Sir Humphry Davy intentó demostrar que dos trozos de hielo podrían fundirse por frotamiento mutuo. Su intención era demostrar que el calor es una forma de la energía, pero su experimento fue poco decisivo.

La idea de que el calor es una forma de energía fue relanzada en 1839 por un ingeniero francés, Séguin, y en 1842 por Mayer, médico alemán, pero ninguno de los dos realizó experiencias decisivas. Quedó para Joule, investigador independiente con laboratorio privado, durante el período de 1840 a 1849, el convencer al mundo mediante la realización de una serie de admirables experiencias acerca de la relación entre calor y trabajo y establecer de una vez para siempre la equivalencia de estas dos magnitudes. Von Helmholtz reconoció la excepcional importancia del trabajo de Joule y escribió, en 1847, una brillante comunicación aplicando las ideas de Joule a la fisicoquímica y la fisiología.

4.5. CONCEPTO DE CALOR

El calor es energía interna en tránsito. Fluye de una parte de un sistema a otra, o de un sistema a otro, en virtud únicamente de una diferencia de temperatura. Durante la transferencia no conocemos el proceso en conjunto, especialmente el estado final. Durante el proceso no se conoce el calor. La magnitud conocida durante el proceso es la velocidad de flujo de calor $\dot{Q}$, que es una función del tiempo. Por tanto, el calor es

$$Q = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \dot{Q} d\tau$$

y sólo puede determinarse cuando ha transcurrido el tiempo $\tau_2 - \tau_1$. Unicamente después de cesado el flujo podemos referirnos al calor-energía interna transferida desde un sistema a una cierta temperatura a un sistema a temperatura menor.

Sería tan incorrecto referirse al «calor en un cuerpo» como lo sería hablar del «trabajo en un cuerpo». La realización de trabajo y el flujo de calor son métodos mediante los cuales se modifica la energía interna de un sistema. Es imposible separar o dividir la energía interna en una parte mecánica y otra térmica.

Hemos visto que, en general, el trabajo realizado sobre o por un sistema no es función de las coordenadas del sistema, sino que depende de la trayectoria por la cual dicho sistema pasa del estado inicial al estado final. Exactamente lo mismo se aplica al calor cedido o tomado de un sistema. Q no es función de las coordenadas termodinámicas, sino que depende de la trayectoria. Por consiguiente, una cantidad infinitesimal de calor es una diferencial inexacta y se representa mediante el símbolo dQ .

Imaginemos un sistema A en contacto térmico con un sistema B , estando ambos rodeados por paredes adiabáticas. Para el sistema A sólo,

$$U_f - U_i = Q + W;$$

y para el sistema B sólo,

$$U'_f - U'_i = Q' + W'.$$

Sumando obtenemos

$$(U_f + U'_f) - (U_i + U'_i) = Q + Q' + W + W'.$$

Puesto que $(U_f + U'_f) - (U_i + U'_i)$ es la variación de energía del sistema compuesto y $W + W'$ es el trabajo realizado por el sistema compuesto, se deduce que $Q + Q'$ es el calor transferido por el sistema compuesto. Como el sistema compuesto está rodeado por paredes adiabáticas,

$$Q + Q' = 0,$$

$$y \quad Q = -Q'. \quad (4-3)$$

En otras palabras, *en condiciones adiabáticas, el calor perdido (o ganado) por el sistema A es igual al calor ganado (o perdido) por el sistema B .*

4.6. FORMA DIFERENCIAL DEL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA

Se denomina *proceso infinitesimal* un proceso que sólo implica variaciones infinitesimales de las coordenadas termodinámicas. Para tal proceso el primer principio se expresa

$$\boxed{dU = dQ + dW.} \quad (4-4)$$

Si el proceso infinitesimal es cuasi-estático, dU y δW pueden expresarse únicamente en función de coordenadas termodinámicas. Un proceso infinitesimal cuasi-estático es aquel en el que el sistema pasa de un estado inicial de equilibrio a otro estado de equilibrio próximo.

Para un proceso infinitesimal cuasi-estático de un sistema hidrostático, el primer principio toma la forma

$$dU = \delta Q - P dV, \quad (4-5)$$

siendo U función de dos cualesquiera de las tres coordenadas y P , naturalmente, función de θ y V . Para cada uno de los otros sistemas simples puede escribirse una ecuación similar, como muestra la Tabla 4.1.

Para estudiar sistemas más complicados basta con sustituir δW en el primer principio por dos o más expresiones. Por ejemplo, en el caso de un sistema compuesto formado por dos partes hidrostáticas separadas por una pared diatérmica, podemos expresar δQ como sigue:

$$\delta Q = dU + P dV + P' dV', \quad (4-6)$$

mientras que para un gas paramagnético

$$\delta Q = dU + P dV - \mu_0 \mathcal{H} dM. \quad (4-7)$$

Los miembros de la derecha de las Ecuaciones (4-5), (4-6) y (4-7) se denominan *formas diferenciales pfaffianas*, y el tema de su integrabilidad es un problema importante y de interés que se estudiará posteriormente. Sin embargo, llegados a este punto vale la pena exponer una diferencia fundamental entre las Ecuaciones (4-5) y (4-6), con el objeto de justificar el énfasis, aparentemente indebido, en los sistemas de más de dos coordenadas independientes. Dado que el miembro de la izquierda en las Ecuaciones (4-5) y (4-6) representa una cantidad infinitesimal de calor δQ , y puesto que el calor

Tabla 4.1. Primer principio de la termodinámica aplicado a sistemas simples

Sistema	Primer principio	U es función de <i>dos cualesquiera</i> de las coordenadas
Sistema hidrostático	$dU = \delta Q - P dV$	P, V, θ
Alambre	$dU = \delta Q + \mathcal{F} dL$	$\mathcal{F}, L, \theta$
Lámina superficial	$dU = \delta Q + \mathcal{J} dA$	$\mathcal{J}, A, \theta$
Pila eléctrica	$dU = \delta Q + \mathcal{E} dZ$	$\mathcal{E}, Z, \theta$
Sólido dieléctrico	$dU = \delta Q + E d\Pi$	E, Π, θ
Sólido paramagnético	$dU = \delta Q + \mu_0 \mathcal{H} dM$	$\mathcal{H}, M, \theta$

transferido depende de la trayectoria, δQ es una diferencial inexacta y las formas diferenciales pfaffianas son diferenciales inexactas. Sin embargo, una diferencial inexacta puede hacerse a menudo exacta multiplicándola por una función, denominada *factor integrante*. La forma diferencial pfaffiana que representa la δQ de un sistema sencillo con dos coordenadas independientes tiene la propiedad matemática de que *siempre es posible encontrar un factor integrante*. Esto no es consecuencia de una ley de la naturaleza; es un resultado puramente matemático debido a la existencia de sólo dos coordenadas independientes.

Sin embargo, cuando existen tres o más coordenadas independientes la situación es enteramente distinta. En general, una forma diferencial pfaffiana con tres diferenciales *no* admite un factor integrante. Pero, debido a la existencia de una nueva ley de la naturaleza (el segundo principio de la termodinámica), la forma diferencial pfaffiana que representa δQ *tiene* factor integrante. Es una circunstancia muy notable el hecho de que el factor integrante para δQ en sistemas con un número *cualquiera* de variables independientes es *una función arbitraria sólo de la temperatura empírica*, y que es la misma función *para todos los sistemas*. Esto nos permite definir una temperatura termodinámica absoluta (o Kelvin), como se indica en el Capítulo 7.

4.7. CAPACIDAD CALORIFICA Y SU MEDIDA

Cuando un sistema absorbe calor puede o no tener lugar una variación de temperatura, dependiendo de la naturaleza del proceso. Si un sistema experimenta un cambio de temperatura de θ_i a θ_f durante la transferencia de Q unidades de calor, se define como *capacidad calorífica* media del sistema la razón

$$\frac{Q}{\theta_f - \theta_i}.$$

Si tanto Q como $(\theta_f - \theta_i)$ se hacen pequeños, esta razón tiende hacia el valor instantáneo de la *capacidad calorífica* C :

$$C = \lim_{\theta_f \rightarrow \theta_i} \frac{Q}{\theta_f - \theta_i},$$

$$\boxed{C = \frac{\delta Q}{d\theta}}. \quad (4-8)$$

Al estudiar magnitudes extensivas (véase Sección 2.13), tales como el volumen o la energía interna, conviene a menudo dividir por la masa de la muestra y especificar el volumen por unidad de masa o la energía interna por

unidad de masa. Estas magnitudes se denominan magnitudes *específicas*, significando este adjetivo «por unidad de masa». La capacidad calorífica es una magnitud extensiva, y la «capacidad calorífica específica», abreviadamente «calor específico», se mide en $\text{J/kg} \cdot \text{K}$ o $\text{kJ/kg} \cdot \text{K}$. Cuando se comparan capacidades caloríficas específicas de diferentes sustancias, no aparecen regularidades importantes. Sin embargo, cuando se utiliza *una unidad de sustancia* (masa diferente para cada sustancia diferente) denominada *un mol*, se encuentran admirables regularidades (que se interpretarán en el Capítulo 9).

Un mol se define como la cantidad de sustancia que contiene tantas entidades elementales (moléculas, átomos, iones, etc.) como átomos hay en 0.012 kg de carbono-12. Este número de átomos de carbono-12 se denomina número de Avogadro N_A y es igual a 6.023×10^{23} partículas/mol. Si la masa de un átomo es m , la masa de un mol de átomos es mN_A . Esta cantidad, la *masa molar*, es lo que anteriormente se llamaba «peso molecular». Representando la masa molar por la mayúscula $\mathcal{M}$, tenemos

$$\mathcal{M} = mN_A,$$

y el número de moles n viene dado por

$$n = \frac{\text{masa total}}{\mathcal{M}}.$$

Si C es la capacidad calorífica de n moles, la *capacidad calorífica molar* c es

$$c = \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \frac{dQ}{d\theta}$$

y se mide en $\text{J/mol} \cdot \text{K}$ o $\text{kJ/kmol} \cdot \text{K}$.

La capacidad calorífica puede ser negativa, cero, positiva o infinita, dependiendo del proceso que experimenta el sistema durante la transferencia de calor. Sólo tiene un valor definido para un proceso definido. En el caso de un sistema hidrostático, la razón $dQ/d\theta$ tiene un valor único cuando se mantiene constante la presión. En estas condiciones, C se denomina *capacidad calorífica a presión constante* y se representa por C_p , siendo

$$C_p = \left(\frac{dQ}{d\theta} \right)_p. \quad (4-9)$$

En general, C_p es función de P y θ . De forma similar, la capacidad calorífica *a volumen constante* es

$$C_v = \left(\frac{dQ}{d\theta} \right)_v, \quad (4-10)$$

que depende de V y θ . En general, C_p y C_v son distintas. Ambas serán ampliamente estudiadas a lo largo del libro. Cada sistema simple tiene sus propias capacidades caloríficas, como muestra la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Capacidades caloríficas de sistemas simples

Sistema	Capacidades caloríficas	Símbolo
Hidrostático	A presión constante	C_P
	A volumen constante	C_V
Lineal	A tensión constante	C_σ
	A longitud constante	C_L
Superficial	A tensión superficial constante	C_λ
	A área constante	C_A
Eléctrico	A fem constante	$C_\mathcal{E}$
	A carga constante	C_Z
Dieléctrico	A campo eléctrico constante	G_E
	A polarización constante	G_n
Magnético	A campo magnético constante	$C_{\mathcal{H}}$
	A imanación constante	C_M

Cada capacidad es función de dos variables. Sin embargo, dentro de un pequeño intervalo de variación de estas coordenadas la capacidad calorífica puede considerarse prácticamente constante. Muy a menudo, una capacidad calorífica puede igualarse a otra sin mucho error. Así, la C_V de un sólido paramagnético es, a veces, muy aproximadamente igual a C_P .

La medida de la capacidad calorífica de los sólidos constituye uno de los trabajos experimentales más importantes de la física moderna, porque los valores numéricos de la capacidad calorífica proporcionan uno de los medios más directos de comprobar los cálculos de los físicos teóricos y de decidir sobre la validez de las hipótesis que constituyen algunas de las teorías modernas. Casi invariablemente se utiliza un método eléctrico de medida. Si alrededor de una muestra cilíndrica de sustancia se arrolla una resistencia y se toma como sistema el conjunto de resistencia y muestra, la energía eléctrica disipada en la resistencia se interpreta como trabajo. Sin embargo, cuando no se incluye la resistencia como parte del sistema la energía disipada en la resistencia y que fluye hacia la muestra en virtud de la diferencia de temperatura (aunque sea pequeña) entre ellos se designa como calor. A menudo la resistencia se denomina *bobina de calentamiento*. Si la intensidad en la resistencia es I y la diferencia de potencial entre sus extremos es $\mathcal{E}$, el calor dQ que cede la bobina de calentamiento durante un tiempo $d\tau$ es

$$dQ = \mathcal{E}I d\tau.$$

Si $\mathcal{E}$ se mide en voltios, I en amperios y τ en segundos, el calor se expresará en julios. La forma, tamaño y construcción del calorímetro, bobinas de calentamiento, termómetros, etc., dependen de la naturaleza del material a

estudiar y del intervalo de temperatura deseado. Es imposible describir un calorímetro que satisfaga todas las exigencias. En general, la medida de cualquier capacidad calorífica es un problema de investigación que exige todo el ingenio de un físico o fisicoquímico entrenado, los medios de un buen taller-laboratorio y la destreza de un experto soplador de vidrio.

En calorimetría moderna, particularmente en el caso de sólidos a bajas temperaturas, la muestra se suspende mediante finos hilos de nailon o de algún otro material mal conductor en un recinto en el que se ha hecho un vacío elevado. Se arrolla sobre la muestra una bobina de calentamiento y se coloca, dentro de un pequeño orificio practicado para tal fin, un termopar o un termómetro de resistencia (de platino, carbono o germanio, según el intervalo de temperatura). Los cables de conexión utilizados para el calentador, para el termómetro y para la diferencia de potencial entre los extremos de éste son muy finos con el fin de evitar que haya mucha transferencia de calor entre la muestra y su entorno. Se mide en función del tiempo la temperatura de la muestra; cuando se representa como indica la Figura 4.6, se obtiene la recta AB , denominada «período previo». En el instante correspondiente al punto B , se cierra un interruptor y se establece una corriente en el calentador al mismo tiempo que se pone en marcha un cronómetro eléctrico. Al cabo de un corto intervalo de tiempo $\Delta\tau$, se abre el interruptor y se pasa el cronómetro. De nuevo se mide la temperatura en función del tiempo y su representación da lugar a la recta DE , denominada «período posterior», en la Figura 4.6.

Por lo general, no se realiza ninguna lectura de temperatura ni de tiempo mientras funciona el cronómetro, esto es, desde B a D . Se traza una vertical que pase por el centro C de la recta BD y se prolongan las rectas de «período

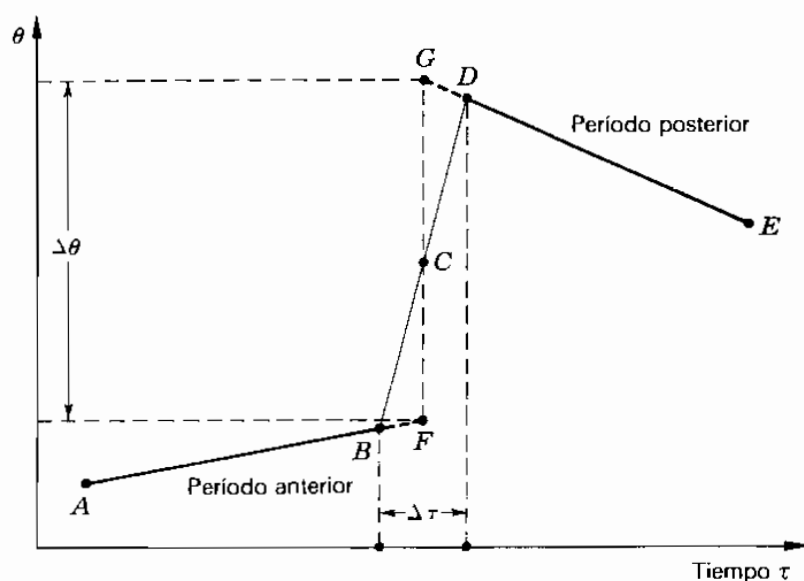


Figura 4.6. Gráfica de la temperatura en función del tiempo para la medición de la capacidad calorífica.

previo» y «período posterior» hasta cortar a dicha vertical en F y G . La capacidad calorífica molar c a la temperatura correspondiente al punto C viene dada entonces por

$$c = \frac{\mathcal{E} I \Delta \tau}{n \Delta \theta}.$$

A veces $\Delta \theta$ tiene un valor tan pequeño como 0.01 grado. En rigor, el gráfico de la Figura 4.6 no es una representación de θ en función de τ , sino de la resistencia R' en función de τ , y mediante un potenciómetro registrador resulta posible el trazado automático de toda la curva R'_τ . Si a partir de los gráficos del registrador se leen muchos valores de R' y de $\Delta R'$, con la ayuda de una calculadora se obtienen los correspondientes valores de θ , $\Delta \theta$ y c .

4.8. CAPACIDAD CALORIFICA DEL AGUA; LA CALORIA

Cuando, a mediados del siglo XVIII, se expuso por primera vez el tema de la calorimetría, las medidas se limitaban al intervalo de temperatura comprendido entre los puntos de solidificación y ebullición del agua. La unidad de calor que se encontró más adecuada se denominó *caloría* y se definió como la cantidad de calor necesaria para elevar un grado Celsius la temperatura de un gramo de agua. Para medir la cantidad de calor transferida entre un sistema y cierta cantidad de agua, solamente era necesario hacer dos mediciones: la de la masa de agua y la de la variación de su temperatura. Posteriormente, al realizar medidas más precisas y correcciones más esmeradas, se descubrió que el calor necesario para pasar un gramo de agua de 0 a 1°C era diferente, por ejemplo, del calor necesario para aumentar su temperatura de 30 a 31°C. Entonces se definió la *caloría* como el calor necesario para aumentar la temperatura de 14.5 a 15.5°C (*caloría a 15 grados*).

La cantidad de trabajo que debía disiparse en el agua —ya fuera manteniendo una corriente eléctrica en una resistencia sumergida en ella o agitándola de forma irregular— por unidad de masa de la misma para pasar de 14.5 a 15.5°C se denominó *equivalente mecánico del calor*, que resultó ser 4.1860 J/cal. En la década de 1920 se admitió que la medida de este equivalente mecánico del calor era realmente una medida del calor específico del agua, utilizando como unidad de calor el julio. Dado que el calor es una forma de energía y el julio es una unidad universal de energía, la *caloría* pareció superflua. En consecuencia, en una extensa e importante colección de tablas de constantes físicas publicada por entonces, que se denominaron «*International Critical Tables*», todas las magnitudes térmicas, tales como capacidades caloríficas específicas y molares, se expresaron en julios. Esta decisión resultó ser algo prematura. Los físicos y químicos preferían utilizar la *caloría*, e incluso cuando se utilizó el método calorimétrico eléctrico y las

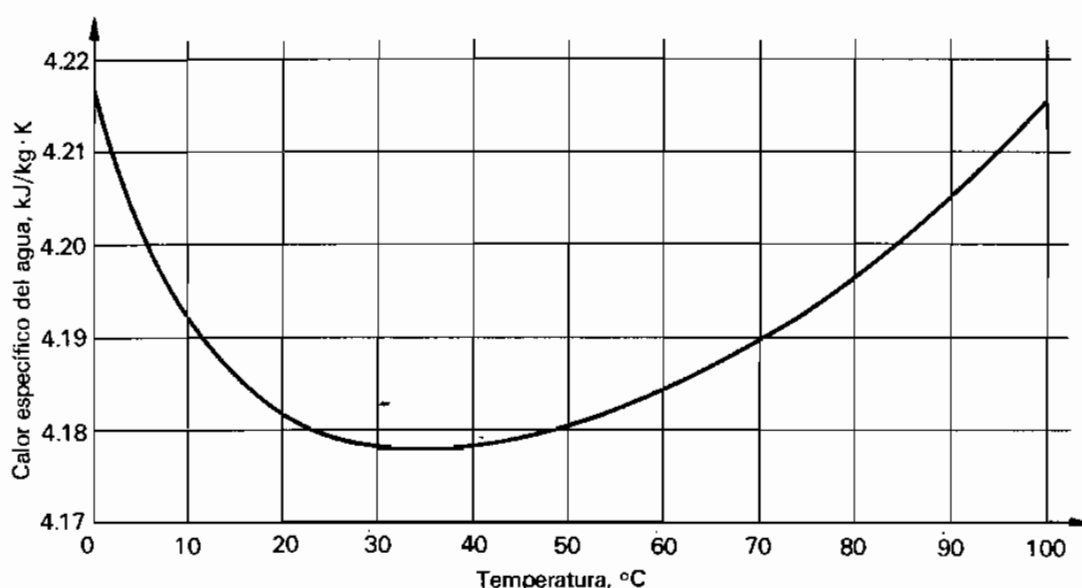


Figura 4.7. Calor específico del agua.

magnitudes térmicas se midieron realmente en julios, los resultados se pasaron después a calorías.

Actualmente la caloría está siendo abandonada entre los físicos y químicos, y todas las magnitudes térmicas se expresan en julios, al menos a temperaturas muy bajas o muy altas, a las cuales no se utiliza agua, sino métodos eléctricos exclusivamente. No hay equivalente mecánico del calor, pero en su lugar está el calor específico del agua, expresado en $\text{kJ/kg} \cdot \text{K}$, cuya variación con la temperatura en el intervalo de 0 a 100°C está representado en la Figura 4.7.

4.9. ECUACIONES PARA UN SISTEMA HIDROSTATICO

La formulación matemática del primer principio para un sistema hidrostático es

$$\delta Q = dU + P dV,$$

siendo U función de dos cualesquiera de las coordenadas P , V y θ . Eligiendo θ y V se tiene

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta dV.$$

Por tanto, la expresión del primer principio se convierte en

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V d\theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta + P \right] dV. \quad (4-11)$$

Dividiendo por $d\theta$ obtenemos

$$\frac{dQ}{d\theta} = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta + P \right] \frac{dV}{d\theta}. \quad (4-12)$$

Esta ecuación se cumple para *todo* proceso que implique cambios cualesquiera, $d\theta$ y dV , de temperatura y volumen.

(a) Si V es constante, $dV=0$, y

$$\left(\frac{dQ}{d\theta} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V.$$

Pero el término de la izquierda es, por definición, la capacidad calorífica C_V a volumen constante; por tanto,

$$\boxed{C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V} \quad (4-13)$$

Si U se calcula por medios matemáticos haciendo hipótesis especiales acerca de los átomos de una sustancia particular, uno de los primeros métodos de comprobación de estas hipótesis consiste en derivar U respecto a θ , a V constante y comparar el resultado con el valor de C_V medido experimentalmente.

(b) Si P es constante, la Ecuación (4-12) se convierte en

$$\left(\frac{dQ}{d\theta} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_P.$$

Pero, por definición, $(dQ/d\theta)_P = C_P$ y también $(\partial V/\partial \theta)_P = V\beta$. Por tanto,

$$C_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta + P \right] V\beta,$$

o sea,
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta = \frac{C_P - C_V}{V\beta} - P. \quad (4-14)$$

Aunque esta ecuación no es importante en esta forma, es un buen ejemplo de ecuación que relaciona una magnitud $(\partial U/\partial V)_\theta$, que generalmente no se mide, con magnitudes medibles como C_P , C_V y β .

4.10. FLUJO CUASI-ESTATICO DE CALOR; FUENTE DE CALOR

En el Capítulo 3 se vio que un proceso producido por una fuerza finita, no equilibrada, va acompañado de fenómenos tales como turbulencia y acelera-

ción, que no pueden estudiarse utilizando coordenadas termodinámicas referentes al sistema en conjunto. Se da una situación similar cuando existe una diferencia finita entre la temperatura de un sistema y la de su entorno. Se produce en el sistema una distribución no uniforme de temperatura, y el cálculo de esta distribución y su variación con el tiempo es la mayoría de las veces un complicado problema matemático. Sin embargo, durante un proceso cuasi-estático la diferencia entre la temperatura del sistema y la de su entorno es infinitesimal. En consecuencia, la temperatura del sistema es uniforme en todo él en cualquier instante, y sus variaciones son infinitamente lentas. El flujo de calor también es infinitamente lento y puede calcularse de forma sencilla en función de coordenadas termodinámicas referidas al sistema en conjunto.

Supongamos que un sistema se encuentra en buen contacto térmico con un cuerpo de masa muy grande y que tiene lugar un proceso cuasi-estático. Si la masa es suficientemente grande, un flujo finito de calor durante este proceso no producirá cambio apreciable en la temperatura del cuerpo. Por ejemplo, un cubito de hielo de tamaño ordinario arrojado al océano no provocará un descenso de la temperatura de éste. Ningún flujo ordinario de calor hacia la atmósfera producirá una elevación de la temperatura del aire atmosférico. El océano y la atmósfera constituyen ejemplos aproximados de un cuerpo ideal denominado *fente de calor*. *Una fuente de calor es un cuerpo de masa tan grande que puede absorber o ceder una cantidad ilimitada de calor sin experimentar cambio apreciable de su temperatura ni de cualquier otra coordenada termodinámica*. No ha de entenderse que no hay variación en las coordenadas termodinámicas de una fuente de calor cuando absorbe o cede una cantidad finita de calor. Existe una variación, pero es extraordinariamente pequeña, demasiado pequeña para ser medida. En otras palabras: en cualquier pequeña unidad de masa, todo cambio de una propiedad física es infinitesimal, pero en una fuente de calor existe un número infinito de tales unidades de masa.

Todo proceso cuasi-estático de un sistema en contacto con una fuente de calor sólo puede ser isotérmico. Para describir un flujo cuasi-estático de calor, que suponga una variación de temperatura, se podría concebir un sistema puesto en contacto sucesivamente con una serie de fuentes. Así, si imaginamos una serie de fuentes, cuyas temperaturas cubran el intervalo de θ_i a θ_f , puestas sucesivamente en contacto con un sistema a presión constante de capacidad calorífica C_p de tal modo que la diferencia de temperatura entre el sistema y la fuente con la que está en contacto sea infinitesimal, el flujo de calor será cuasi-estático y puede calcularse como sigue: por definición,

$$C_p = \left(\frac{dQ}{d\theta} \right)_p,$$

y, por tanto,

$$Q_p = \int_{\theta_i}^{\theta_f} C_p d\theta.$$

Por ejemplo, el calor absorbido por el agua de una serie de fuentes cuyas temperaturas varían de θ_i a θ_f , en un proceso isobárico cuasi-estático es

$$Q_P = \int_{\theta_i}^{\theta_f} C_P d\theta.$$

Si se supone que la capacidad calorífica C_P permanece prácticamente constante,

$$Q_P = C_P(\theta_f - \theta_i).$$

Para un proceso isocórico cuasi-estático

$$Q_V = \int_{\theta_i}^{\theta_f} C_V d\theta.$$

Consideraciones similares son válidas para otros sistemas y otros procesos cuasi-estáticos.

4.11. CONDUCCION DEL CALOR

Cuando se mantienen a temperaturas diferentes dos partes de un cuerpo y se mide la temperatura de cada pequeño elemento de volumen de la sustancia interpuesta entre ambas, la experiencia muestra una distribución continua de temperatura. El transporte de energía entre elementos de volumen adyacentes, en virtud de la diferencia de temperatura entre ellos, se denomina *conducción del calor*. La ley fundamental de la conducción del calor es una generalización de los resultados de las experiencias acerca del flujo lineal de calor a través de una placa, perpendicularmente a las caras. Se da a un trozo de material la forma de una placa de espesor Δx y área A . Una cara se mantiene a la temperatura θ y la otra a $\theta + \Delta\theta$. Se mide la cantidad Q de calor que fluye, perpendicularmente a las caras, en un tiempo τ . La experiencia se repite con otras placas del mismo material, pero con valores diferentes de Δx y A . Los resultados de tales experiencias demuestran que, para un valor dado de $\Delta\theta$, Q es proporcional al tiempo y al área. Asimismo, para un tiempo y área dados, Q es proporcional al cociente $\Delta\theta/\Delta x$, siempre que tanto $\Delta\theta$ como Δx sean pequeños. Estos resultados pueden escribirse de la forma:

$$\frac{Q}{\tau} \propto A \frac{\Delta\theta}{\Delta x},$$

que es sólo aproximada si $\Delta\theta$ y Δx son finitos, pero resulta rigurosamente cierta en el límite cuando $\Delta\theta$ e Δx tienden a cero. Si generalizamos este resultado para una placa de espesor infinitesimal dx , a través de la cual existe