

Ley fundamental de los gases

Para una determinada cantidad de sustancia (gas),
la T , el V y la p no son mag. independientes.
 \therefore cualq. de ellas pueden expresarse en función
de las otras dos.

Ec. de estado de
un gas ideal

$$pV = nRT$$

Un gas ideal es aquel cuyas
partículas que lo componen
no interaccionan entre sí.

Siendo un ESTADO el conjunto de variables
termodinámicas que producen el equilibrio del
sistema, & sea: el estado NO es $f(T)$.

n, p, V y T son variables de estado

R : CTE. UNIVERSAL DE LOS GASES IDEALES \Rightarrow

tiene = valor para todos los gases $1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$

$$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad \text{o} \quad 1,986 \frac{\text{cal}}{\text{K}} \quad 1 \text{ J} = 0,24 \text{ cal}$$

n : No de moles (es la cantidad de sustancia
que contiene tantas entidades elementales,
como ser átomos, moléculas, ... como hay
en 12g de C_{12})

Concepto de Q y W :

El Q es la U transferida entre un sistema y su entorno debido únicamente a una ΔT entre ellos.

Recordemos la convención de signos:

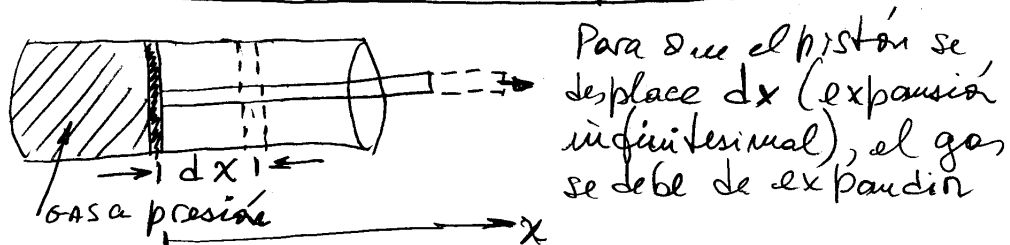
Si el sistema recibe o absorbe $Q \Rightarrow Q > 0$ SISTEMA
cede $Q \Rightarrow Q < 0$

El W es otro tipo de transferencia de U , pero no depende de ΔT , ya que $W = \vec{F} \cdot \vec{d}$

Convención de signos:

Si el sistema realiza W (al exterior) $\Rightarrow W > 0$ SISTEMA
recibe (del exterior) $\Rightarrow W < 0$

Presión de un gas sobre un pistón :



$$P = \frac{F}{A} \Rightarrow F = PA ; dW = F \cdot dx \Rightarrow dW = P \cdot A \cdot dx$$

$$\text{Siendo } A \cdot dx = dV \therefore dW = P dV$$

Si $dV > 0 \Rightarrow dW > 0$, o sea, el sistema realiza W al exterior. Integrando

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P \cdot dV$$

observase que si $V = \text{cte}$ (isocórico) $\therefore dV = 0 \Rightarrow$

$$\boxed{dW = 0}$$

En el SI: $[Pa]$ Pascal

$$1 Pa = \frac{1 N}{1 m^2}$$

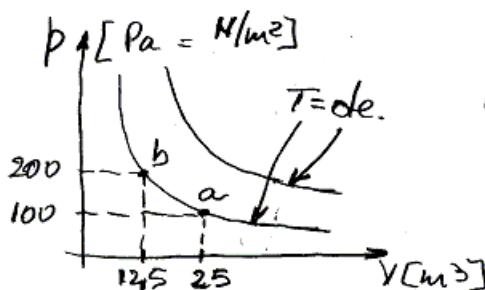
$$1 atm = 101325 Pa$$

Se denomina volumen V a la medida del espacio ocupado por un cuerpo (gas) $\Rightarrow [V] = m^3$

Se denomina temperatura T a la medida de la cantidad de Φ de un cuerpo (gas)

$$[T] = K \text{ o } ^\circ C$$

Diagrama $p-V$:



Para una cierta cantidad de gas:

Si $T = cte. \Rightarrow p \cdot V = cte$
(ya que $pV = nRT$). \therefore

$$p = \frac{cte}{V} \Rightarrow \text{hipérbola} \Rightarrow$$

para $T = cte \Rightarrow$ las curvas
son hipérbolas equiláteras

El estado b tiene el doble de p que el a , pero $\frac{1}{2}$ de V

Supongamos un gas en 2 condiciones de p, V y $T \neq$:

$$p_1 V_1 = n R T_1 \Rightarrow \frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = n R$$

$$p_2 V_2 = n R T_2 \Rightarrow \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2} = n R$$

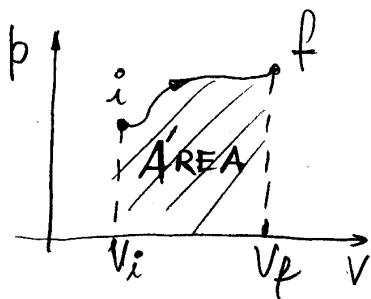
$$\boxed{\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}}$$

Si consideramos la densidad: $\rho = \frac{m}{V}$ del gas

Como $V_1 \neq V_2 \Rightarrow p_1 \neq p_2 \Rightarrow$
pero $m_1 = m_2$

$$\boxed{\frac{p_1}{T_1 \rho_1} = \frac{p_2}{T_2 \rho_2}}$$

Transformación desde un estado inicial a otro final



La integral: $W = \int_{V_i}^{V_f} p dV$

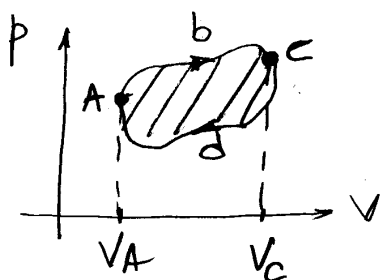
representa el W realizado

$$[p \cdot V] = \frac{N}{m^2} m^3 = N \cdot m = J \quad \nabla$$

Obsérvese que en el gráfico esto representado x el área bajo la curva.

Transformación cíclica

Se llama ciclo a una transformación que lleve al sistema nuevamente a su estado inicial.



El ciclo está representado x la curva cerrada $ABcDA$

Porción Abc :

$W_{Abc} > 0$ ya que $\Delta V > 0 \Rightarrow$

W_{Abc} es = al área $AbcV_CV_AA$

Porción cDA :

$W_{cDA} < 0$ ya que $\Delta V < 0$

W_{cDA} es = al área cV_CV_AAc

El trabajo total $W =$ diferencia entre ambas áreas. $\therefore W =$ área delimitada x el ciclo

IMPORTANTE: $W > 0$ x q' recorremos el ciclo en el sentido horario

TERMODINÁMICA

Es la rama de la física que describe los estados de equilibrio a nivel macroscópico.

Obsérvese que un gas pase de un estado de equilibrio a a otro estado de equilibrio b , a través de una transformación, pero el Termodinámica se estudia exclusivamente los estados en su situación de equilibrio.

La Termodinámica No modeliza (el átomo está compuesto de un núcleo \oplus y electrones $\circ \circ \circ$), sino usa métodos experimentales (la presión de un gas en un recipiente aumenta cuando disminuimos su volumen).

Principio 0 de la termo:

Cuando 2 sist. están en equilibrio mutuo, comparten una propiedad (magnitud medible), que es la T .

1RA Ley de la termo:

Es, esencialmente, la formulación del principio de conservación de la U , que reza:

"La U no se crea, ni se destruye" o

también "En un sistema se cumple:

$$U_{entra} - U_{sale} = \Delta U_{sistema}$$

Esta ley da una definición precisa del Q , adjudicándole el status de U .

Consideremos una posibilidad: al sistema entra energía en forma de calor Q y sale en forma de trabajo W : $U_{entra} = Q$ y $U_{sale} = W$

Entonces, el Q se puede convertir, a través de una transformación apropiada, en W mecánico y así, almacenarse.

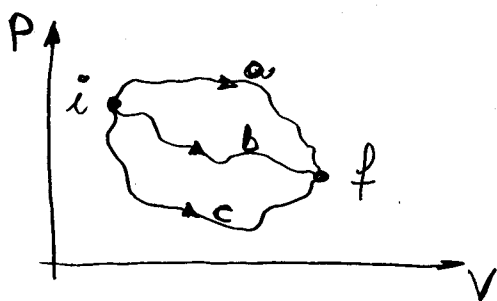
Enunciado del 1er. principio

En toda transformación, la ΔU de un sistema es = al Q entregado al mismo, menos el W realizado por el sistema hacia al exterior

$$\Delta U = Q - W$$

ΔU : Variación de U de un sistema
 Q : calor que recibe el sistema
 W : Trabajo que realiza el sistema al exterior

Análisis de las dependencias de ΔU , Q y W :



El W realizado para las transformaciones de i hasta f no sólo dependen de los estados i y f , sino también como se lleva a

esto el proceso $\Rightarrow W_a \neq W_b \neq W_c$.

Ídem para el Q recibido en los 3 procesos a , b y c .

Esto indica que W y Q no son variables de estado, ya que ésta caracteriza al estado de un sistema en equilibrio, sin importar como llegó a él.

En cambio, ΔU sólo depende del estado i y f . $\therefore \Delta U$ es una variable de estado (como lo es P , T y V).

Procesos reversibles e irreversibles

Procesos irreversibles

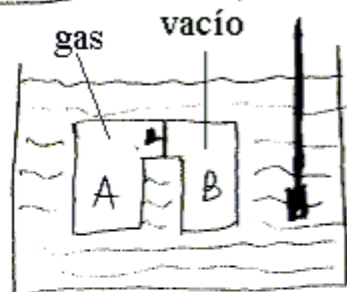
Los procesos reales se producen en una dirección preferente. Es así como el calor fluye en forma espontánea de un cuerpo más cálido a otro más frío, pero el proceso inverso sólo se puede lograr con alguna influencia externa. Cuando un bloque desliza sobre una superficie, finalmente se detendrá. La energía mecánica del bloque se transforma en energía interna del bloque y de la superficie. Estos procesos unidireccionales se llaman *procesos irreversibles*. En general, un proceso es irreversible si el sistema y sus alrededores no pueden regresar a su estado inicial. Todos los procesos son **irreversibles**.

Procesos reversibles

Un proceso es *reversible* si su dirección puede invertirse en cualquier punto mediante un cambio infinitesimal en las condiciones externas. Una transformación reversible se realiza mediante una sucesión de estados de equilibrio del sistema con su entorno y es posible devolver al sistema y su entorno al estado inicial por el mismo camino. Reversibilidad y equilibrio son, por tanto, equivalentes. Si un proceso real se produce en forma cuasiestática, es decir lo suficientemente lento como para que cada estado se desvíe en forma infinitesimal del equilibrio, se puede considerar reversible. En los procesos reversibles, el sistema nunca se desplaza más que diferencialmente de su equilibrio interno o de su equilibrio con su entorno. Si una transformación no cumple estas condiciones es irreversible.

En la realidad, las transformaciones reversibles no existen, ya que no es posible eliminar por completo efectos disipativos, como la fricción, que produzcan calor o efectos que tiendan a perturbar el equilibrio, como la conducción de calor por diferencias de temperatura. Por lo tanto no debe sorprender que los procesos en la naturaleza sean irreversibles. El concepto de proceso reversible es de especial importancia para establecer el límite teórico de la eficiencia de las máquinas térmicas.

U sólo es $f(T)$ (Método de Joule)



Dentro del calorímetro, Joule colocó un recipiente provisto de 2 cámaras (A y B), comunicadas x un tubo, provisto de una llave para aislar las dos cámaras.

Cuando el termómetro introducido en el calorímetro indicaba que se había alcanzado el equilibrio térmico, Joule abrió la llave para permitir el desplazamiento del gas de A a B hasta que $p_A = p_B$. Observó que prácticamente no hubo cambio en la lectura del termómetro \Rightarrow no se había

producida transferencia de Q del agua del calorímetro a las cámaras y viceversa $\therefore Q=0$

Aplicando la 1ra ley: $\Delta U = Q - W \Rightarrow$

$$\Delta U + W = 0$$

ΔU : es la variación de U del sistema

W : es el trabajo realizado x el sistema al exterior

Obsérvese que el gas se expande en el vacío \therefore no hace F sobre el exterior \Rightarrow el W de expansión del gas será nulo: $W=0$, entonces,

$$\boxed{\Delta U = 0} \quad \neq \text{variación de } U \text{ interna}$$

Analícemos: ¿Qué parámetros termodinámicos involucra a la experiencia?

Respuesta: P, V y T

¿Hubo ΔP ? \Rightarrow **SÍ** (disminuyó P cuando se abrió la llave)

¿Hubo ΔV ? \Rightarrow **SÍ** (aumento V cuando se abrió la llave, aunque este aumento no generó W)

¿Hubo ΔT ? \Rightarrow **NO** (el termómetro NO registró cambio)

Bonus $\Delta U = 0 \Rightarrow U = \text{cte. y } T = \text{cte.} \rightarrow U = f(T)$ exclusiva

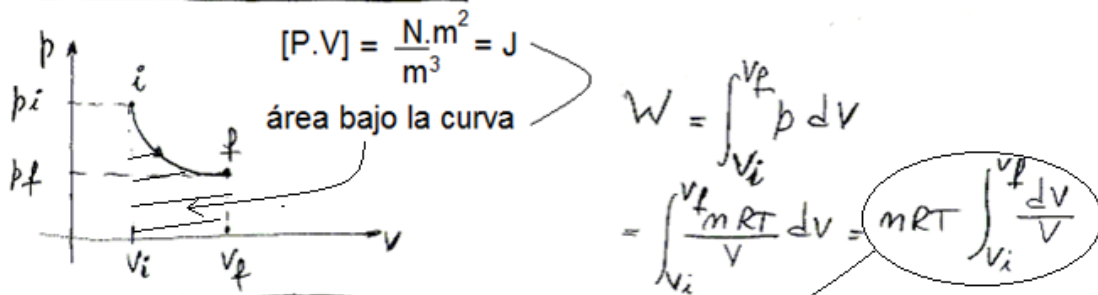
Definición parcial de Energía Interna : U

La energía interna de un gas es el calor Q almacenado en él en forma de U cinética

Si no hay cambio de T \rightarrow no cambia $\Delta U \rightarrow$ si nos movemos en un diagrama PV en una hipérbola de T constante: $\Delta U = 0 \rightarrow U = \text{cte.}$ independiente de los cambios en los valores de otros parámetros.

Analizamos los PROCESOS, definidos como el conjunto de cambios que le suceden a un sistema.

Proceso isotérmico: ($T = \text{cte.}$) Recordar $PV = nRT$



$$W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

como $p_1 V_1 = p_2 V_2$ (ya que $pV = \text{cte}$) $\Rightarrow \frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow$

$$W = nRT \ln \frac{p_i}{p_f}$$

Ej. de gas ideal comprimido con estado inicial p_i, v_i, T y con $T_{ext} = T_{int}$



El gas se expande isotérmicamente, para ello, en su expansión, el gas absorbe Q del exterior $\Rightarrow Q > 0$

El gas realiza W al exterior $\Rightarrow W > 0$

$$\Delta U = Q - W$$

Analicemos:

Estado inicial: $p_i, v_i, T \Rightarrow p_i v_i = nRT$

- final: $p_f, v_f, T \Rightarrow p_f v_f = nRT$

$$p_i v_i = p_f v_f$$

También recordan que al no haber cambio de $T \Rightarrow$

$$\Delta U = 0 \Rightarrow Q - W = 0 \Rightarrow \boxed{Q = W}$$

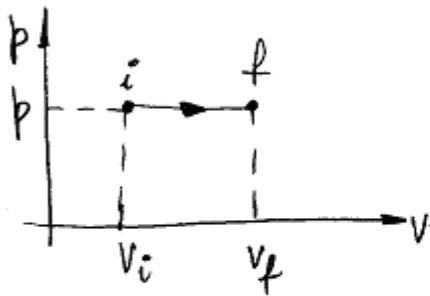
Este proceso convirtió la cantidad de Q en W , pero no es muy útil, ya que ocurre una única vez (la presión inicial p_i disminuye hasta la atmosférica y no hay más expansión).

Para que el sistema sea repetitivo \Rightarrow es necesario hacer un W sobre el gas para comprimirlo nuevamente.

Cada repetición: expansión - compresión se le llama CICLO

Es el principio de funcionamiento de una máquina térmica \Rightarrow un dispositivo para convertir repetidamente Q en W .

Proceso isobárico : ($p = \text{cte.}$)



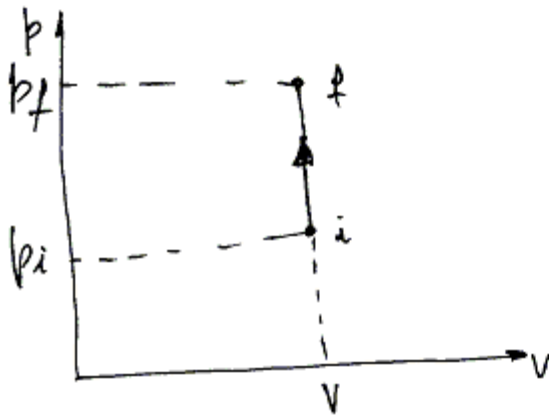
Para llevar un gas, a $p = \text{cte}$ desde un V_i a un V_f , con $V_f > V_i \Rightarrow$ se necesita calentar el gas.

$$Q = m C_{ep} (T_f - T_i)$$

C_{ep} = calor específico del gas a presión cte [$\text{cal} / \text{kg} \cdot ^\circ\text{C}$]

El W será: $W = p \cdot (V_f - V_i)$

Proceso Isocórico : ($V = \text{cte.}$)



Para aumentar la p de un gas a $V = \text{cte} \Rightarrow$ hay que calentarlo

$$Q = m C_{ev} (T_f - T_i)$$

como $\Delta V = 0 \Rightarrow W = 0$

Proceso adiabático : $Q = \text{cte}$

En una transformación o proceso adiabático; no existe intercambio de Q entre el sistema y su entorno.

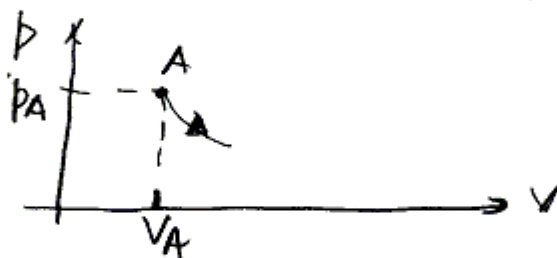
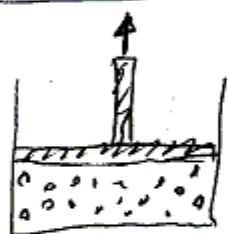
Recordando el 1er principio:

$$\Delta U = Q - W \Rightarrow \Delta U = -W \quad \therefore$$

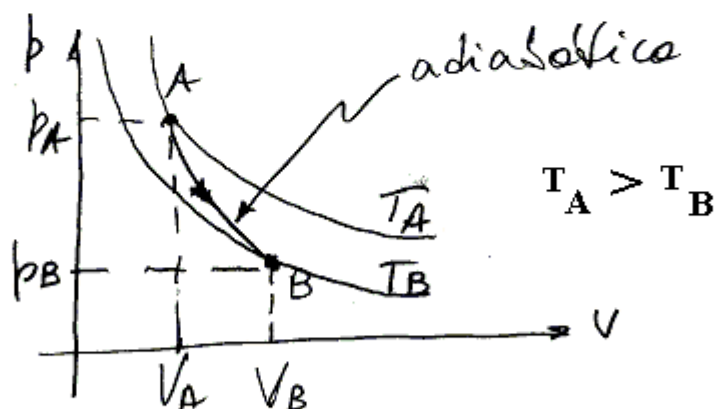
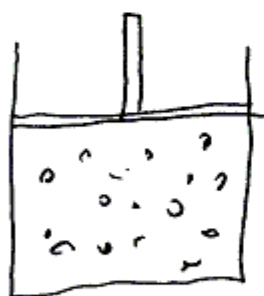
El sistema realiza W al exterior a expensas de una disminución de $\Delta U \Rightarrow W_{\text{ext}} \therefore \Delta U \downarrow$
 Si, desde el exterior se realizara W al sistema $\Rightarrow \Delta U \uparrow$

Como $\Delta U = f(T) \therefore \text{si } \Delta U \downarrow \Rightarrow \Delta T \downarrow$
 y viceversa.

Análisis de una expansión adiabática:



$p \downarrow$
 $V \uparrow$



En el proceso descrito $\Rightarrow V \uparrow; p \downarrow$ y $T \downarrow$

Observarse: Varían simultáneamente V, p y T , pero NO son independientes entre sí

Una adiabática se acerca asintóticamente a ambos ejes (p y V), al igual que las isotermas,

Una adiabática interseca a cada isoterma sólo una vez

Las adiabáticas y las isotermas son hipérbolas, pero durante la expansión, la adiabática pierde + presión que la isoterma \Rightarrow la adiabática es + vertical.

En un proceso sin intercambio de Q : ADIBÁTICO
se cumple:

$$p V^{\gamma} = cte$$

$$\gamma = \frac{C_{ep}}{C_{ev}}$$

γ : coeficiente de dilatación o factor de expansión adiabático

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV \quad \text{y} \quad \Delta U = -W \quad (\text{proceso adiabático})$$

$$p = \frac{cte}{V^{\gamma}} \quad \therefore \quad W = \int_{V_i}^{V_f} \frac{cte}{V^{\gamma}} dV = cte \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V^{\gamma}}$$

$$W = \frac{cte}{1-\gamma} \left(V_f^{(1-\gamma)} - V_i^{(1-\gamma)} \right)$$

$$\Delta U = - \frac{cte}{1-\gamma} \left(V_f^{(1-\gamma)} - V_i^{(1-\gamma)} \right)$$

$$\text{pero: } V^{(1-\gamma)} = \frac{V}{V^{\gamma}} \Rightarrow \Delta U = - \frac{cte}{1-\gamma} \left(\frac{V_f}{V_f^{\gamma}} - \frac{V_i}{V_i^{\gamma}} \right)$$

$$\text{también: } p V^{\gamma} = cte \Rightarrow V^{\gamma} = \frac{cte}{p} \Rightarrow$$

$$\Delta U = - \frac{cte}{1-\gamma} \left(\frac{V_f}{\frac{cte}{p_f}} - \frac{V_i}{\frac{cte}{p_i}} \right) \quad \therefore$$

$$\Delta U = - \frac{1}{1-\gamma} \left(V_f p_f - V_i p_i \right)$$

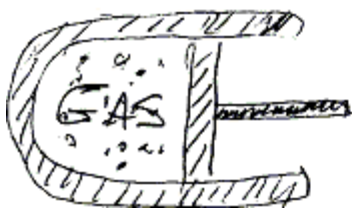
$$pV = nRT \text{ y si } n = 1 \Rightarrow$$

$$p_i V_i = RT_i \text{ y } p_f V_f = RT_f$$

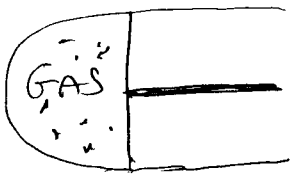
$$\Delta U = - \frac{1}{1-\gamma} (RT_f - RT_i)$$

$$\boxed{\Delta U = - \frac{R}{1-\gamma} (T_f - T_i)}$$

Ej. de proceso adiabático



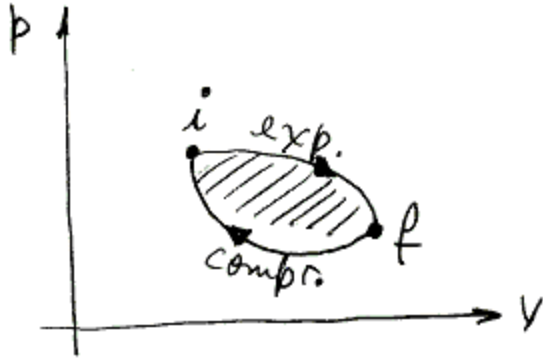
Cilindro con aislación térmica



Motor automovil (llamado motor de explosión interna): El proceso de expansión y compresión es demasiado

Rápido para que el Q involucrado se intercambie con su entorno.

Ej. transformación a $\Delta U = \text{cte.}$



Expansión: el sistema realiza $W \oplus$ sobre el ext.
Compresión: el sistema realiza $W \ominus$ sobre el ext.

El W total realizado x el sistema en el ciclo es
= al área encerrada x el diagrama

Si el ciclo progresa en el sentido horario \Rightarrow
 $W_{\text{EXP.}} > W_{\text{COMPR.}}$

Q representa el valor total absorbido x el sistema
en el ciclo completo; como $\Delta U = 0$, x la 1ra ley:

$$\boxed{W = Q}$$

Todo el Q absorbido se convierte en W

Cuando estudiemos el 2do. principio termo veremos existe una imposibilidad al respecto.