

Nociones de Termodinámica

La Termodinámica Clásica es la parte de la Física con la que se estudian y se describen los intercambios de calor y trabajo entre los sistemas y el medio que los rodea, mediante la aplicación de un criterio macroscópico. Según este criterio no se necesita hacer hipótesis acerca de cómo está constituida la materia y se recurre al empleo de un reducido número de variables a las que se llama variables termodinámicas. El tiempo no es una variable a considerar en Termodinámica dado que no se estudian los procesos en sí mismos sino que se establecen las relaciones entre las variables que definen los estados antes y después de dichos procesos y se hacen los balances correspondientes al intercambio de trabajo y calor.

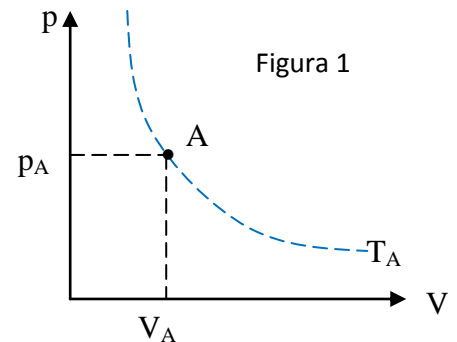
Entendemos por sistema a una parte del universo delimitada por una superficie real o imaginaria, para su estudio. El medio está constituido por todo aquello que no forma parte del sistema pero que puede influir en él. El conjunto formado por un sistema y su medio o entorno se denomina universo.

Los sistemas pueden ser abiertos (pueden intercambiar materia y energía con su medio exterior), cerrados (pueden intercambiar energía pero no materia), aislados (no pueden intercambiar materia ni energía).

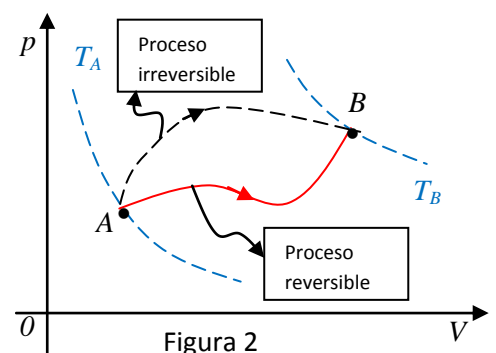
El equilibrio termodinámico es el estado que alcanzan espontáneamente los sistemas aislados. No es posible para un sistema salir del equilibrio termodinámico sin interactuar con el medio exterior. El equilibrio termodinámico comprende tres tipos de equilibrio: químico (se mantiene constante la masa de cada sustancia que forma el sistema, vale decir la composición), mecánico ($a_{CM}=0$, $\gamma=0$) y térmico (igual temperatura en todos sus puntos).

Llamamos sistema termodinámico a todo aquel sistema cuyos estados de equilibrio puedan ser descritos a través de los valores de la presión, el volumen, la temperatura y la composición molar. La ecuación que relaciona los valores de estas magnitudes en los estados de equilibrio de un sistema se denomina ecuación de estado. Una manera de expresar matemáticamente la ecuación de estado es $f(p; V; T; n_j) = 0$. En los casos en los que el equilibrio químico está asegurado, la ecuación de estado se reduce a $f(p; V; T) = 0$.

Los estados de equilibrio de cada sistema termodinámico pueden representarse como puntos en el plano p-V: el volumen y la presión de cada estado de equilibrio constituyen la abscisa y la ordenada, respectivamente, del punto que representa al estado en cuestión. Todos los estados de equilibrio de un mismo sistema que tienen igual temperatura definen una curva llamada isoterma. La temperatura de un estado A está representada por la isoterma que pasa por el punto A (Figura 1).



Se llama evolución o proceso termodinámico a la sucesión de cambios que experimenta un sistema para pasar de un estado de equilibrio a otro. Toda evolución debe comenzar y finalizar en estados de equilibrio. Si además los estados intermedios son también estados de equilibrio, la evolución se denomina reversible. Si la evolución contiene uno o más estados que no son de equilibrio, la evolución es irreversible. Cada evolución reversible puede ser representada por una línea continua en el plano p-V (Figura 2), no ocurre lo mismo con las irreversibles. Sin embargo, es común señalar la presencia de una evolución irreversible entre dos estados de equilibrio mediante una línea discontinua en la que no es posible identificar los estados intermedios (que no son de



equilibrio). En rigor, no existen evoluciones reales reversibles. Lo más cercano a una evolución reversible es una evolución cuasiestática en la que los estados intermedios son muy cercanos al equilibrio.

Observación:

Los términos “reversible” e “irreversible” no deben asociarse con la posibilidad o no de que el sistema vuelva al estado inicial sino con la proximidad de los estados intermedios con estados de equilibrio. Por ejemplo: si se calienta agua colocándola dentro de un recipiente puesto sobre una hornalla encendida, el agua tiene una diferencia de temperatura apreciable con respecto a la hornalla, está lejos del equilibrio térmico con ella, en consecuencia, esa forma de calentar el agua es irreversible. Sin embargo es posible que el agua vuelva a su temperatura inicial si se apaga la hornalla y se espera el tiempo necesario. Una manera cuasiestática de calentar el agua consistiría en colocarla en contacto con una fuente térmica que tengan una temperatura ligeramente superior a la suya, esperar a que alcance el equilibrio térmico, luego ponerla en contacto con otra fuente térmica a temperatura ligeramente superior a la de la primera fuente, esperar nuevamente el equilibrio térmico, y así sucesivamente hasta llegar a una fuente con la temperatura final deseada.

Otra observación:

Que una evolución sea cuasiestática no necesariamente significa que sea lenta. Por ejemplo: imaginemos un recipiente provisto de una válvula L, que permita el ingreso o la salida de aire, y de un manómetro de rama abierta con agua para evaluar la diferencia de presión entre el interior y el exterior. En el estado inicial, la válvula L está cerrada y el aire dentro del recipiente está en equilibrio a una presión ligeramente superior a la atmosférica. Esta diferencia de presión está determinada por el pequeño desnivel de agua h (que se establece del orden de 10 cm) como se representa en la Figura 3. A continuación se abre L permitiendo que salga el exceso de aire del recipiente hasta igualar su presión con la atmosférica y alcanzar nuevamente el equilibrio. Seguramente esta evolución es rápida pero, no obstante ello, es cuasiestática ¿por qué? La diferencia entre la presión del aire encerrado en el recipiente y la presión exterior está dada por la altura $h \approx 10 \text{ cm}$ mientras que la presión exterior expresada en términos de la altura de una columna de agua es de unos 1033,6 cm. Se puede ver que la diferencia de presiones entre el sistema y el medio es menor que el 1% del valor de la presión del medio y esto hace que la evolución se produzca “cerca” del equilibrio, que es la condición que debe cumplir para ser cuasiestática.

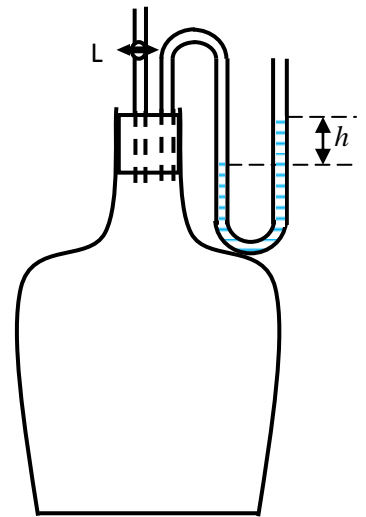


Figura 3

Trabajo termodinámico

El calor es la transferencia de energía entre un sistema y su medio debido a la diferencia de temperaturas entre ambos. Este intercambio de calor es denominado interacción térmica. Pero la interacción térmica no es la única vía de intercambio de energía entre un sistema y su medio, existe además la interacción mecánica. En tal sentido se aplica la expresión “trabajo termodinámico” haciendo alusión a un proceso de intercambio de energía que se desarrolla en el límite entre el sistema y el medio exterior y que no se debe a una diferencia de temperaturas sino a la existencia de fuerzas que mutuamente se ejercen y al desplazamiento del punto de aplicación de esas fuerzas por el movimiento del límite entre ambos. No se considera como trabajo termodinámico al que efectúan las fuerzas que una parte del sistema ejerce sobre otra. El trabajo termodinámico de un sistema durante una evolución se puede definir de diferentes maneras, una de ellas consiste en considerarlo como la variación de la energía potencial del medio exterior. Por

otra parte, la variación de la energía potencial cambiada de signo es el trabajo de las fuerzas exteriores conservativas, en consecuencia se puede decir que el trabajo termodinámico de un sistema durante una evolución es el opuesto del trabajo de las fuerzas exteriores conservativas. Simbólicamente:

$$W_{AB}^{Sist.} = \Delta U_{AB}^{Medio} = -W_{AB}^{F.ext.Cons.}$$

Recordar:

Para que un sistema haga un trabajo termodinámico no nulo se deben cumplir dos condiciones:

- Que cambie el volumen del sistema (si el volumen no cambia, el trabajo termodinámico del sistema es nulo).
- Que haya fuerzas hechas por el medio exterior sobre el sistema (no hay trabajo termodinámico hecho en contra del vacío)

Ejemplo:

La Figura 4 representa un cilindro provisto de un pistón de masa despreciable y área S . Dentro del cilindro hay cierta masa de gas en equilibrio comprimido por la acción de dos pesas y de la presión atmosférica p_0 . Al quitar la pesa más pequeña el pistón sube de la posición A a la posición B. Las fuerzas que el medio exterior ejerce al sistema luego de quitar la pesa pequeña son el peso P_2 y la fuerza $F_0 = p_0 \cdot S$ debida a la acción de la presión atmosférica sobre el pistón. Ambas fuerzas son conservativas¹, de dirección vertical, de sentido hacia abajo y sus puntos de aplicación experimentan un desplazamiento AB hacia arriba. El trabajo de estas fuerzas es:

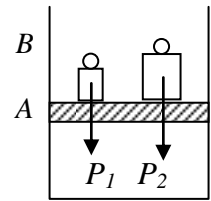


Figura 4

$$W_{AB}^{F.ext.Cons} = P_2 \cdot AB \cdot \cos 180^\circ + p_0 \cdot S \cdot AB \cdot \cos 180^\circ$$

$$W_{AB}^{F.ext.Cons} = -(P_2 + p_0 \cdot S) \cdot AB$$

El trabajo termodinámico del sistema es, según se ha definido, el opuesto del trabajo de las fuerzas exteriores conservativas, vale decir:

$$W_{AB}^{Sist.} = (P_2 + p_0 \cdot S) \cdot AB$$

Si el pistón al moverse tuviese rozamiento con el cilindro (que es una fuerza no conservativa), se produciría un cambio en la temperatura de ambos. Como consecuencia, el gas intercambiaría energía con ellos debido a una diferencia de temperatura y ese intercambio se contabilizaría como interacción térmica o, en otras palabras, como calor pero no como trabajo termodinámico.

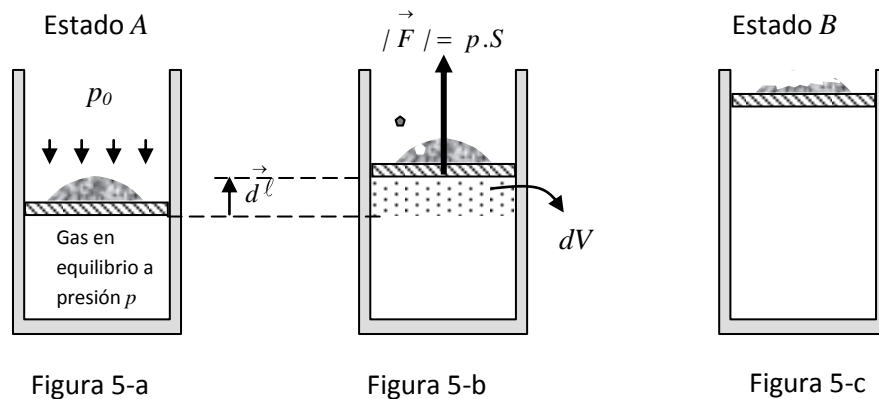
Trabajo termodinámico en evoluciones reversibles

En Física I se ha definido el trabajo elemental dW de una fuerza \vec{F} cuyo punto de aplicación efectúa un desplazamiento infinitesimal $d\vec{\ell}$ como el producto escalar de la fuerza por el desplazamiento: $dW = \vec{F} \times d\vec{\ell}$. Para el caso de un desplazamiento finito a lo

¹ El aire a la presión atmosférica p_0 constante, ejerciendo una fuerza también constante sobre el pistón, constituye un campo de fuerzas conservativo dado que si el pistón recorriera un camino cerrado cualquiera, por ejemplo ABA, el trabajo de la fuerza F_0 resultaría nulo. Dicho carácter conservativo es el que permite definir la energía potencial asociada a esa fuerza. La presión en un fluido representa una medida de la energía potencial por unidad de volumen.

largo de un camino comprendido entre los puntos A y B el trabajo es: $W_{AB} = \int_A^B \vec{F} \times d\vec{\ell}$. Estas expresiones pueden aplicarse al cálculo del trabajo termodinámico para las evoluciones reversibles, teniendo en cuenta que \vec{F} representa la fuerza que el sistema ejerce sobre el medio.

Veamos el caso de un sistema formado por el gas contenido en un cilindro provisto de un pistón móvil sin rozamiento y que experimenta un proceso reversible. El gas se encuentra inicialmente en equilibrio a la presión p equilibrada por la presión que provocan el peso de un puñado de arena ubicado sobre el pistón y el peso del pistón, más la presión atmosférica p_0 . El gas se encuentra en el estado A (Figura 5-a).



Imaginemos que se quita un grano de arena de tal forma que el pistón y la fuerza que ejerce el gas sobre él efectúan un desplazamiento muy pequeño $d\vec{\ell}$. El trabajo termodinámico del sistema es $dW = \vec{F} \times d\vec{\ell} = |\vec{F}| \cdot |d\vec{\ell}| \cdot \cos 0^\circ = F \cdot d\ell$. Pero la intensidad de la fuerza F se puede expresar como el producto de la presión del gas por el área S de la superficie del pistón. El trabajo queda entonces $dW = p \cdot S \cdot d\ell$. El producto $S \cdot d\ell$ representa la variación dV del volumen del sistema (Figura 5-b), con lo que el trabajo termodinámico elemental hecho por el sistema es:

$$dW = p \cdot dV$$

Si se quitan más granos de arena y el sistema evoluciona reversiblemente hasta el estado B (Figura 5-c), la expresión del trabajo termodinámico del sistema es:

$$W_{AB} = \int_A^B p \cdot dV \quad (1)$$

Recordar: La expresión (1) se aplica exclusivamente a procesos reversibles

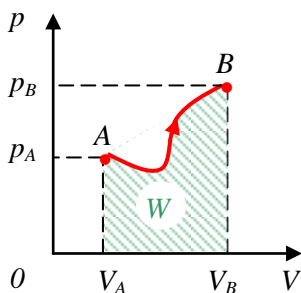


Figura 6

Desde el punto de vista gráfico, si se representa la **evolución reversible** AB en el plano p - V , el trabajo termodinámico del sistema queda representado por el área de la figura comprendida entre la curva que representa el proceso y el eje de abscisas (Figura 6). Si la representación de la evolución determina una figura en forma de rectángulo, triángulo rectángulo o trapecio, se puede aplicar la fórmula del área de dicha figura para obtener el valor absoluto del trabajo. El signo debe determinarse mediante una convención a tal efecto. Hay dos convenciones opuestas en relación con el signo del trabajo. Nosotros adoptamos la convención que surge de la forma

en que está planteada la ecuación (1), esto significa que: si el volumen final es mayor que el inicial, el trabajo es positivo, contrariamente si el volumen final es menor que el inicial, el trabajo es negativo.

En los casos en los que la evolución es reversible pero su gráfica no representa una función, se la debe dividir en partes que lo sean, se halla el área bajo cada una de las partes y luego se las suma teniendo en cuenta el signo que le corresponde a cada una.

Ejemplo: La evolución reversible AB representada en la Figura 7, se divide en dos partes mediante el estado intermedio I de tal forma que ambas partes representan funciones. El trabajo termodinámico del sistema es:

$$W_{AB} = + \text{Área bajo la curva } AI - \text{Área bajo la curva } IB$$

Obsérvese que los signos antepuestos a las áreas se corresponden con la convención de signos adoptada.

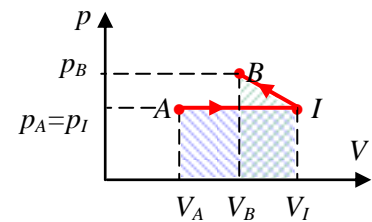


Figura 7

Primer principio de termodinámica

Dados dos estados de equilibrio A y B de un mismo sistema termodinámico, existen infinitas evoluciones reversibles e irreversibles que permiten que el sistema llegue del primer estado al segundo. Es posible desarrollar muchas de ellas en forma experimental y, en cada una, medir la cantidad de calor y el trabajo que el sistema intercambia con el medio. En los experimentos se encuentra que, en general, las cantidades de calor $Q_I, Q_{II}, Q_{III}, Q_{IV}, \dots$ resultan diferentes y lo mismo ocurre con las cantidades de trabajo correspondientes $W_I, W_{II}, W_{III}, W_{IV}, \dots$.

Se comprueban además ciertas importantes relaciones:

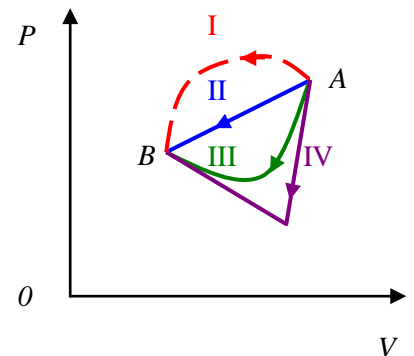
- Si en dos o más evoluciones coinciden las cantidades de calor intercambiadas, también coinciden las cantidades de trabajo.

$$\text{Si } Q_i = Q_j \Rightarrow W_i = W_j$$

- La diferencia entre la cantidad de calor y el trabajo da el mismo valor para todas las evoluciones del mismo sistema que comiencen en el estado A y terminen en el B .

$$Q_I - W_I = Q_{II} - W_{II} = Q_{III} - W_{III} = \dots = Q_j - W_j$$

- Si el sistema recorre un ciclo (vale decir un sucesión de evoluciones que comienza y termina en el mismo estado), la diferencia $Q - W$ da cero.
- Si la diferencia entre Q y W da el mismo resultado al pasar del estado A al B que al pasar del estado A al C , si se hace pasar al sistema desde el estado B al C , a través de cualquier evolución, la diferencia entre Q y W da cero.



La interpretación de estos resultados conduce a pensar en la existencia de una función de estado del sistema tal que sus variaciones, cuando dicho sistema evoluciona entre dos estados de equilibrio cualesquiera A y B coincidan con la diferencia $Q - W$. Dicha función es la energía interna U del sistema.

Cuando el sistema se encuentra en el estado de equilibrio A tiene una energía interna U_A , al pasar al estado B tiene una energía interna U_B . Si el sistema evoluciona desde el estado A al B , experimenta una variación de su energía interna $\Delta U_{AB} = U_B - U_A$ cuyo valor no depende de cuál sea el proceso a través del cual llega del primer estado al segundo.

La generalización de los resultados experimentales descriptos constituye el Primer Principio de la Termodinámica:

“La variación de la energía interna de un sistema al evolucionar entre dos estados de equilibrio A y B a través de cualquier proceso, es igual a la diferencia entre la cantidad de calor y el trabajo que el sistema intercambia con el medio exterior en cualquiera de las infinitas evoluciones posibles de dicho sistema entre los estados A y B .”

Simbólicamente:

$$\Delta U_{AB} = Q_{AB} - W_{AB} \quad (2)$$

Para procesos infinitesimales, la expresión (2) se escribe:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (2')$$

Importante recordar:

- Este principio se aplica a todo tipo de evoluciones del sistema, reversibles e irreversibles.
- Las variaciones de la energía interna no dependen de la evolución, dependen de los estados inicial y final.
- $\Delta U_{BA} = -\Delta U_{AB}$
- En todo ciclo es $\Delta U = 0$

Calores específicos de los gases

a. Calor específico molar a volumen constante

Imaginemos un sistema formado por n moles de cierto gas contenidos en un recipiente de paredes rígidas que permite la interacción térmica con el exterior. Experimentalmente se puede intercambiar calor con el gas, medir la cantidad de calor intercambiado y, en cada caso, medir la variación de temperatura. Puede comprobarse entonces que:

- Si se mantiene constante el número de moles y el gas, la cantidad de calor Q_v intercambiada por él² resulta directamente proporcional a la variación de la temperatura ΔT .

$$\text{Si } n = \text{constante} \Rightarrow Q_v \propto \Delta T$$

- Si se mantiene constante la variación de la temperatura y se varía el número de moles del mismo gas, la cantidad de calor Q_v es directamente proporcional al número de moles de gas.

$$\text{Si } \Delta T \text{ es constante} \Rightarrow Q_v \propto n$$

Estas dos proporcionalidades pueden resumirse en una sola:

$$Q_v \propto n \cdot \Delta T$$

que puede transformarse en igualdad introduciendo una constante:

$$Q_v = c_v \cdot n \cdot \Delta T \quad (3)$$

² El subíndice “v” indica que el intercambio de calor se produjo manteniendo el volumen constante.

La constante de proporcionalidad c_v es el calor específico molar a volumen constante del gas. En el Sistema Internacional de Unidades se expresa en $\frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$. Su valor indica qué cantidad de calor debe intercambiar cada mol del gas para variar su temperatura en un kelvin manteniendo constante su volumen.

b. Calor específico molar a presión constante

Consideramos ahora n moles de gas encerrado en un recipiente, por ejemplo un cilindro con un pistón móvil sin fricción como el que muestra la Figura 8, que mantiene constante la presión. Si se intercambia calor con el gas y en cada intercambio se miden la cantidad de calor y la variación de temperatura se encuentra que:

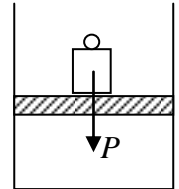


Figura 8

- Si se mantiene constante el número de moles y el gas, la cantidad de calor Q_p intercambiada por él³ resulta directamente proporcional a la variación de la temperatura ΔT .

$$\text{Si } n = \text{constante} \Rightarrow Q_p \propto \Delta T$$

- Si se mantiene constante la variación de la temperatura y se varía el número de moles del mismo gas, la cantidad de calor Q_p es directamente proporcional al número de moles de gas.

$$\text{Si } \Delta T \text{ es constante} \Rightarrow Q_p \propto n$$

Estas dos proporcionalidades pueden resumirse en una sola:

$$Q_p \propto n \cdot \Delta T$$

que puede transformarse en igualdad introduciendo una constante:

$$Q_p = c_p \cdot n \cdot \Delta T \quad (4)$$

La constante de proporcionalidad c_p es el calor específico molar a presión constante del gas. En el Sistema Internacional de Unidades se expresa en $\frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$. Su valor indica qué cantidad de calor debe intercambiar cada mol del gas para variar su temperatura en un kelvin manteniendo constante su presión.

Se encuentra experimentalmente que, si al mismo número de moles del mismo gas se le provoca el mismo cambio de temperatura a presión constante y a volumen constante resulta siempre $Q_p > Q_v$. La razón de esta diferencia es que cuando el gas recibe calor a volumen constante, lo invierte todo en variar la temperatura mientras que cuando se mantiene constante la presión, además del calor para variar la temperatura requiere energía para poder hacer trabajo moviendo el pistón con la pesa. En consecuencia debe ser siempre:

$$c_p > c_v$$

³ El subíndice "p" indica que el intercambio de calor se produjo manteniendo la presión constante.

Leyes de los gases

- Ley de Boyle-Mariotte: a temperatura constante la presión y el volumen de un gas son inversamente proporcionales. Simbólicamente

Si T es constante: $p \propto \frac{1}{V} \Rightarrow p \cdot V = \text{constante}$, o bien $p_A \cdot V_A = p_B \cdot V_B$ (siendo A y B dos estados de equilibrio del gas a igual temperatura)

- Leyes de Gay Loussac:
 - i. A volumen constante, la presión de un gas es directamente proporcional a su temperatura absoluta:

$$\text{Si } V \text{ es constante: } p \propto T \Rightarrow \frac{p_A}{T_A} = \frac{p_B}{T_B}$$

- ii. A presión constante, el volumen de un gas es directamente proporcional a su temperatura absoluta:

$$\text{Si } p \text{ es constante: } V \propto T \Rightarrow \frac{V_A}{T_A} = \frac{V_B}{T_B}$$

- Ecuación general del estado gaseoso $\frac{p_A \cdot V_A}{T_A} = \frac{p_B \cdot V_B}{T_B}$

- Ecuación de estado de los gases ideales

Un gas ideal es una extrapolación de los gases reales: un gas ideal sería aquél que a cualquier presión y cualquier temperatura se comporte como lo hacen los gases reales a baja presión y alta temperatura (vale decir a bajas concentraciones o bajo número de moléculas por unidad de volumen). Para cada estado de equilibrio de un gas ideal se cumple la relación $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ con

$$R = 0,082 \frac{\text{l.at}}{\text{mol.K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}} = 2 \frac{\text{cal}}{\text{mol.K}}$$

Importante:

Las leyes de Gay Loussac, la ecuación general del estado gaseoso y la ecuación de estado de los gases ideales sólo se cumplen con la temperatura absoluta.

Experimento de la expansión libre de Joule

Este experimento tiene como objetivo determinar de qué variables termodinámicas depende la energía interna de los gases ideales.

La Figura 9 representa dos recipientes, de paredes rígidas que permiten el intercambio de calor, que se vinculan entre sí a través de la llave L_2 y con el medio exterior a

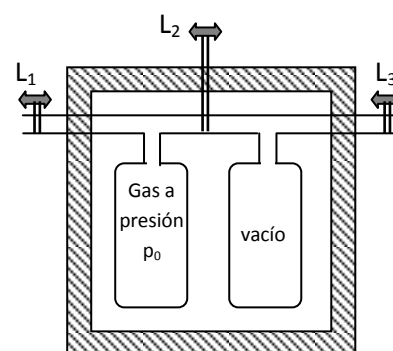


Figura 9

través de las llaves L_1 y L_3 . El conjunto se encuentra dentro de un calorímetro que contiene agua, rodeando a los recipientes, a la que se puede medir la temperatura.

El experimento consiste en hacer que el gas contenido inicialmente en uno de los recipientes, en equilibrio a la presión inicial p_0 , se expanda hacia el otro recipiente en el que se ha hecho vacío. Luego de hacerlo y esperar que el gas alcance nuevamente un estado de equilibrio, se advierte una pequeña variación de temperatura ΔT en el agua que rodea a los recipientes. Luego se repite el mismo experimento pero comenzando con una presión inicial cada vez menor. Se observa que el cambio de temperatura del agua, y consiguientemente de la temperatura del gas, se hace más pequeño a medida que se disminuye la presión inicial. Simbólicamente $\lim_{p_0 \rightarrow 0} \Delta T = 0$.

Si pensamos que el experimento se hace con un gas ideal, debería ocurrir que el cambio de temperatura para cualquier presión inicial sea igual al del gas real a muy baja presión, vale decir nulo.

Por lo tanto, si se hiciera la expansión libre (contra el vacío) con un gas ideal no habría cambio de su temperatura.

La ausencia de cambio de temperatura en el agua que rodea al sistema indicaría que ésta no intercambia calor con el gas ideal, en consecuencia para el gas ideal es $Q = 0$. Además el trabajo termodinámico hecho por el gas en la expansión es nulo porque se expande contra el vacío, no recibe fuerzas del medio exterior, por lo tanto $W = 0$.

Aplicando el primer Principio de la Termodinámica [ecuación (2)] obtenemos

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

Esto significa que, luego de la expansión libre, el gas ideal no cambiaría su energía interna U .

¿De qué variables depende U para el gas ideal?

Si fuese $U = f(p)$, debería haber sido $\Delta U \neq 0$ dado que la presión del gas cambió.

Si fuese $U = f(V)$, debería haber sido $\Delta U \neq 0$ dado que el volumen del gas cambió.

La única opción que queda es pensar que $U = f(T)$, vale decir que la energía interna de los gases ideales depende sólo de su temperatura absoluta.

Cálculo de la variación de la energía interna para gases ideales

Consideremos un sistema formado por n moles de un gas ideal que evolucionan de cualquier manera entre los estados de equilibrio A y B .

Dado que la energía interna es una función de estado, su variación a través de la evolución AB debe ser la misma que a través de cualquier otra evolución arbitrariamente elegida, por

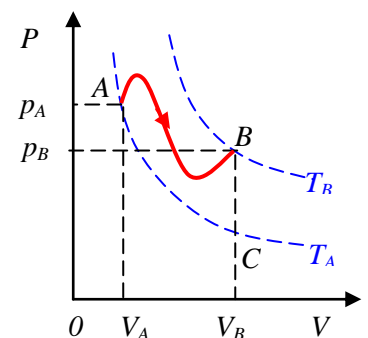


Figura 10

ejemplo la evolución AC a temperatura constante seguida de la evolución CB a volumen constante:

$$\Delta U_{AB} = \Delta U_{AC} + \Delta U_{CB} \quad (5)$$

Pero:

- $\Delta U_{AC} = 0$ porque se trata de un gas ideal y no cambia su temperatura por ser AC isotérmica.
- $\Delta U_{CB} = Q_{CB} - W_{CB}$ con $W_{CB} = 0$ porque en la evolución CB no hay cambio de volumen $\Rightarrow \Delta U_{CB} = Q_{CB} = c_V \cdot n \cdot (T_B - T_C) = c_V \cdot n \cdot (T_B - T_A)$

En consecuencia, la igualdad (5) queda:

$$\Delta U_{AB} = c_V \cdot n \cdot (T_B - T_A) \quad (6)$$

La ecuación (6) permite calcular la variación de la energía interna en toda evolución de un gas ideal entre los estados de equilibrio A y B sin importar de qué tipo de proceso se trata, reversible o irreversible, se cumple **siempre** para procesos de **gases ideales**, esa es la única restricción.

Relación de Mayer para los gases ideales

Consideremos n moles de gas ideal que experimentan una evolución infinitesimal reversible AB a presión constante (Figura 11). Aplicamos el Primer principio de la Termodinámica para evoluciones infinitesimales [ecuación (2')]

$$dU = \delta Q - \delta W$$

$$c_V \cdot n \cdot dT = c_p \cdot n \cdot dT - p \cdot dV$$

$$c_V \cdot n \cdot dT = c_p \cdot n \cdot dT - n \cdot R \cdot dT$$

Simplificando los factores comunes n y dT obtenemos: $c_V = c_p - R$

O su equivalente:

$$c_p - c_V = R$$

(7) *Relación de Mayer para gases ideales.*

Casos particulares:

- Para los gases monoatómicos ideales: $c_p = \frac{5}{2}R$ y $c_V = \frac{3}{2}R$
- Para los gases diatómicos ideales: $c_p = \frac{7}{2}R$ y $c_V = \frac{5}{2}R$

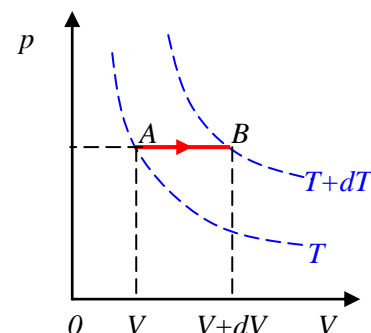


Figura 11

Evolución adiabática reversible de un gas ideal

El término “adiabática” significa “sin intercambio de calor”. Esto último NO SIGNIFICA QUE NO HAYA CAMBIO DE TEMPERATURA. Debe recordarse que está involucrado el trabajo termodinámico y ese trabajo se hace a expensas de la energía interna del sistema.

Imaginemos n moles de un gas ideal que describen una evolución adiabática reversible. Para una parte infinitesimal del proceso se cumple que

$$dU = \delta Q - \delta W$$

pero $dU = c_V \cdot n \cdot dT$, por tratarse de un gas ideal; δQ es cero, por tratarse de una evolución adiabática, y $\delta W = p \cdot dV$, por tratarse de un proceso reversible. En consecuencia:

$$c_V \cdot n \cdot dT = -p \cdot dV$$

Además, por la ecuación de estado de los gases ideales $p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$

$$\therefore c_V \cdot n \cdot dT = -\frac{n \cdot R \cdot T}{V} dV$$

Separando variables obtenemos

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{c_V} \frac{dV}{V}$$

Si integramos ambos miembros de la ecuación entre los valores de T y de V correspondientes a los estados A y B

$$\begin{aligned} \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} &= -\frac{R}{c_V} \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} \\ \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) &= -\frac{R}{c_V} \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \\ \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) &= \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{-\frac{R}{c_V}} \\ \frac{T_B}{T_A} &= \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{-\frac{R}{c_V}} \\ \frac{T_B}{T_A} &= \left(\frac{V_A}{V_B} \right)^{\frac{R}{c_V}} \quad (a) \end{aligned}$$

Mediante la relación de Mayer para gases ideales podemos hacer

$$\frac{R}{c_V} = \frac{c_p - c_V}{c_V} = \frac{c_p}{c_V} - 1$$

Definimos el coeficiente adiabático γ del gas como el cociente entre el calor específico molar a presión constante y el calor específico molar a volumen constante: $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$. Este coeficiente es un número adimensional y SIEMPRE MAYOR QUE 1.⁴ Aplicando esta definición, nos queda el exponente $\frac{R}{c_v} = \gamma - 1$ y llevándolo a la ecuación (a) se obtiene

$$\frac{T_B}{T_A} = \left(\frac{V_A}{V_B} \right)^{\gamma-1}$$

o su equivalente:

$$T_A \cdot V_A^{\gamma-1} = T_B \cdot V_B^{\gamma-1}$$

De un modo general, se cumple que el producto de la temperatura por el volumen elevado a la $\gamma - 1$ da el mismo resultado para todos los estados de la misma evolución adiabática, en consecuencia puede escribirse para las adiabáticas reversibles de los gases ideales

$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{constante} \quad (7)$$

Si despejamos de la ecuación de estado de los gases ideales $T = \frac{p \cdot V}{n \cdot R}$ y lo reemplazamos en la ecuación (7) obtenemos:

$$\frac{p \cdot V}{n \cdot R} V^{\gamma-1} = \text{constante}$$

Y multiplicando a ambos miembros de la igualdad por $n \cdot R$, el segundo miembro sigue siendo una constante (con diferente valor)

$$p \cdot V^\gamma = \text{constante} \quad (8)$$

La igualdad (8) es la función cuya representación gráfica nos da el proceso adiabático reversible en el plano p-V (Figura 12). La gráfica de la evolución adiabática reversible es un arco de hipérbola cuyas asíntotas son los ejes cartesianos. En relación con las isothermas, las adiabáticas resultan más “verticales” debido al exponente mayor que 1 en el volumen. La

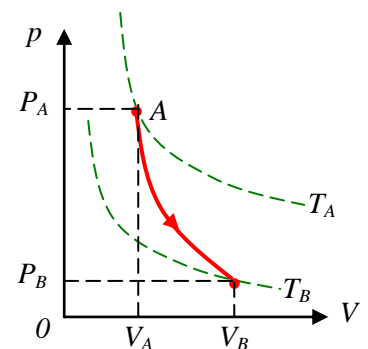


Figura 12

⁴ Para los gases ideales monoatómicos es $\gamma = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3}$ y para los diatómicos es $\gamma = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = \frac{7}{5}$

variación de la energía interna del gas ideal se puede obtener con la ecuación (6):

$$\Delta U_{AB} = c_V \cdot n \cdot (T_B - T_A)$$

Además $\Delta U_{AB} = Q_{AB} - W_{AB}$ y como $Q_{AB} = 0$

Queda $W_{AB} = -\Delta U_{AB}$.

También es posible hallar el trabajo termodinámico del sistema mediante la ecuación (1):

$$W_{AB} = \int_A^B p \cdot dV$$

pero $p \cdot V^\gamma = \text{constante} = k \Rightarrow p = \frac{k}{V^\gamma} = k \cdot V^{-\gamma}$ y reemplazando en la (1):

$$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} k \cdot V^{-\gamma} \cdot dV = k \frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \Big|_{V_A}^{V_B} = \frac{k \cdot V_B^{1-\gamma} - k \cdot V_A^{1-\gamma}}{1-\gamma}$$

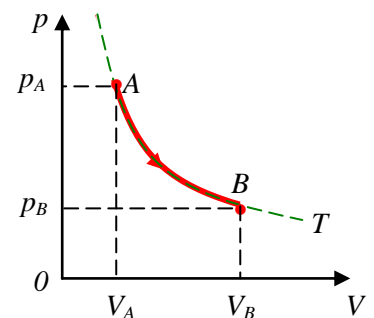
Reemplazando la constante k por $p_B V_B^\gamma$ en el primer término del dividendo y por $p_A V_A^\gamma$ en el segundo, queda

$$W_{AB} = \frac{p_B \cdot V_B^\gamma \cdot V_B^{1-\gamma} - p_A \cdot V_A^\gamma \cdot V_A^{1-\gamma}}{\gamma - 1}$$

$$W_{AB} = \frac{p_B \cdot V_B - p_A \cdot V_A}{1 - \gamma} \quad (9)$$

Evolución isotérmica reversible de un gas ideal

En esta evolución, la variación de la energía interna ΔU_{AB} es nula pero sin embargo **hay intercambio de calor** dado que hay trabajo puesto en juego. El calor intercambiado no puede calcularse con la ecuación (3), porque no es constante el volumen, ni con la (4) porque no es constante la presión. Para obtener Q_{AB} debemos calcular el trabajo aplicando la ecuación (1) por tratarse de un proceso reversible.



$$W_{AB} = \int_A^B p \cdot dV = \int_A^B \frac{nRT}{V} \cdot dV = nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nRT \ln(V) \Big|_{V_A}^{V_B}$$

$$W_{AB} = nRT \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \quad (10)$$

Observación: en virtud de la ecuación de estado de los gases ideales, el factor nRT de la ecuación (10) puede ser sustituido por $p_A V_A$ o por $p_B V_B$ indistintamente. Además, por la ley de Boyle-Mariotte, $\frac{V_B}{V_A} = \frac{p_A}{p_B}$ con lo que puede hacerse la sustitución del cociente de los volúmenes por el cociente de las presiones en el orden inverso en el argumento del logaritmo. Quedan así seis formas de calcular el trabajo y, consiguientemente, la cantidad de calor $Q_{AB} = W_{AB}$.

Evolución isobárica reversible de un gas ideal

$$\Delta U_{AB} = c_V \cdot n \cdot (T_B - T_A)$$

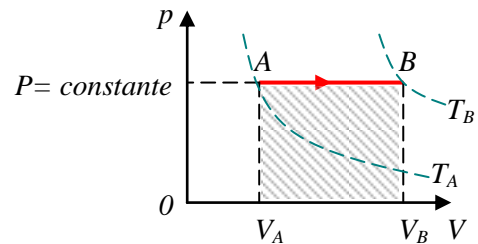
$$Q_{AB} = c_p \cdot n \cdot (T_B - T_A)$$

$$\Delta U_{AB} = Q_{AB} - W_{AB} \Rightarrow W_{AB} = Q_{AB} - \Delta U_{AB}$$

$$W_{AB} = c_p \cdot n \cdot (T_B - T_A) - c_V \cdot n \cdot (T_B - T_A)$$

$$W_{AB} = n \cdot (T_B - T_A) \cdot (c_p - c_V)$$

$$W_{AB} = n \cdot R \cdot (T_B - T_A)$$



Observación: aunque la evolución es a presión constante, la variación de la energía interna se calcula con c_V .

También se puede calcular el trabajo integrando la ecuación (1) o mediante el área que queda bajo la evolución (con el signo correspondiente).

$$W_{AB} = \int_A^B p \cdot dV = p \int_{V_A}^{V_B} dV \Rightarrow W_{AB} = p(V_B - V_A)$$

Evolución isócara reversible de un gas ideal

$$W_{AB} = 0$$

$$\Delta U_{AB} = Q_{AB} = c_V \cdot n \cdot (T_B - T_A)$$

