

Laboratorio de Termodinámica

Jesús María Mora Mur

15 de enero de 2023

Índice

I Cálculo de Variables termodinámicas	3
1. Introducción.	3
1.1. Variables y ecuación de estado de los gases ideales.	3
1.2. Trabajo en un proceso termodinámico.	4
1.3. Primer principio de la termodinámica.	4
1.4. Capacidad calorífica.	4
1.5. Entalpía	5
2. Materiales utilizados en el laboratorio.	5
3. Método.	5
4. Presentación y análisis de los datos obtenidos.	6
4.1. Estimación del error de los moles.	7
4.2. Obtención de más datos.	8
4.2.1. Trabajo del proceso.	8
4.2.2. Calor intercambiado y variación de energía interna.	8
4.2.3. Entalpía	8
5. Discusión.	9
II Ciclos termodinámicos	9
6. Introducción.	9
6.1. Rendimiento de un ciclo termodinámico.	9
7. Materiales utilizados en el laboratorio.	10
8. Método.	10
9. Presentación y análisis de los datos obtenidos.	10
9.1. Cálculo del rendimiento de la máquina térmica y comparación con el de una máquina de Carnot.	13
10. Discusión.	14

Parte I

Cálculo de Variables termodinámicas

1. Introducción.

1.1. Variables y ecuación de estado de los gases ideales.

Un gas viene siempre definido por una serie de propiedades relacionadas entre sí, cuya modificación provoca cambios perceptibles en el comportamiento del gas que estudiamos. Así, para caracterizar un gas, atendemos, habitualmente, a las siguientes propiedades:

- La **presión**, p , definida como la fuerza que hacen las partículas del gas por unidad de superficie.
- La **cantidad de sustancia**, n , habitualmente medida en moles. El cambio entre masa (m) y cantidad de sustancia sigue la siguiente relación:

$$n = \frac{m}{M}$$

Donde M es la masa molar del gas en cuestión, esto es, la suma de las masas atómicas de sus constituyentes.

- La **temperatura** del gas, T , que podemos definir a grandes rasgos como una propiedad que mide todas las energías cinéticas de las partículas constituyentes del gas.
- El **volumen**, V , del espacio en el que confinamos el gas.

Así, podemos pensar en que el volumen, por ejemplo, puede escribirse como función de las otras variables mencionadas.

$$V = V(p, T, n)$$

Experimentalmente, se han deducido varias ecuaciones que definen el estado de un gas cuando una variable de las mencionadas arriba se deja constante. Dichos resultados empíricos nos llevan a otra ecuación, de especial importancia en la caracterización de los gases.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (1)$$

Donde $R = k = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$. En adelante, nos referiremos a esta ecuación como **ecuación de estado de los gases ideales**.

1.2. Trabajo en un proceso termodinámico.

En física, el trabajo entre 2 puntos se define como la fuerza por el desplazamiento entre dichos puntos, quedando la expresión siguiente:

$$W = \vec{F} \bullet \Delta \vec{r} = F \cdot \Delta r \cdot \cos \theta$$

Donde θ expresa el ángulo entre la fuerza y el desplazamiento. En termodinámica, sin embargo, el trabajo se puede expresar también como:

$$W = p \cdot \Delta V = p \cdot (V_f - V_0) \quad (2)$$

1.3. Primer principio de la termodinámica.

El primer principio de la termodinámica sostiene que la variación de energía interna en un sistema es igual a la diferencia entre el calor absorbido o desprendido por el sistema y su trabajo, según el criterio de signos utilizado en la asignatura.

$$\Delta U = Q - W \quad (3)$$

1.4. Capacidad calorífica.

La capacidad calorífica se define como:

$$C = \frac{\partial Q}{\partial T} \quad (4)$$

Si pensamos que dicha capacidad es a volumen constante, entonces la definimos como:

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} \quad (5)$$

Por otra parte, si la capacidad calorífica se mide a presión constante, se define como sigue:

$$C_p = C_V + p \cdot \Delta V \quad (6)$$

Podemos trabajar con (5) e integrar dicha ecuación, obteniendo que:

$$\Delta U = C_V \cdot \Delta T \quad (5)$$

Por último, sabemos que C_p y C_V para gases monoatómicos y diatómicos tienen los valores presentados en la siguiente tabla.

	Gas monoatómico	Gas diatómico
C_V	$\frac{3}{2} \cdot R$	$\frac{5}{2} \cdot R$
C_p	$\frac{5}{2} \cdot R$	$\frac{7}{2} \cdot R$

Cuadro 1: Capacidades caloríficas a presión y volumen constante para distintos tipos de gases

1.5. Entalpía

Definimos la entalpía como:

$$\Delta H = \Delta U + n \cdot R \cdot \Delta T \quad (7)$$

2. Materiales utilizados en el laboratorio.

En la realización del laboratorio hemos hecho uso de la herramienta **PHET**, realizada por la *Universidad de Colorado Boulder*. Esta herramienta tiene simuladores para trabajar contenidos experimentales de ciencias con el máximo detalle. La parte que nos ocupa es la correspondiente a las propiedades de los gases, que utilizamos accediendo a la siguiente ubicación web: https://phet.colorado.edu/sims/html/gas-properties/latest/gas-properties_en.html.

3. Método.

Dentro de la herramienta descrita, hemos accedido, en concreto, al apartado *Ideal*, en el que hemos simulado el comportamiento de un gas regido por la ecuación (1). Podemos modificar valores de temperatura, presión y volumen, así como las partículas de gas que introducimos en nuestro recipiente y su tipo.

Para esta simulación, se han introducido 300 moléculas del gas especificado como *heavy* en un recipiente que consideramos de medidas $10 \cdot 10 \cdot 9$ cm. Para realizar el trabajo consideraremos el gas *heavy* como un gas diatómico.

Manteniendo el volumen constante, con las medidas del ortoedro especificadas, calentamos o enfriamos el gas, apuntamos la temperatura y comprobamos la presión del gas. Al fluctuar, es necesario apuntar el valor máximo y mínimo, que promediaremos. Además, calcularemos su diferencia, que llamaremos Δp .

Para este experimento se han hecho 20 medidas, lo cual es suficiente, pues se obtienen datos de dispersión relativa del 2 %. Podemos describir (1) de la siguiente manera, despejando la presión:

$$p = \frac{nR}{V} \cdot T \quad (1)$$

Al manejar datos de presión y temperatura, podemos realizar una gráfica en la que la que estén dibujadas las duplas $(x, y) = (T, p)$ y ajustar los datos a una recta, que tendrá un valor de pendiente de:

$$m = \frac{nR}{V} \quad (8)$$

Ajustando por mínimos cuadrados obtendremos m y podremos, en último término, obtener los moles de gas en el recipiente despojándolos de (8) como sigue:

$$n = \frac{mV}{R} \quad (3)$$

Donde m es la pendiente de la recta.

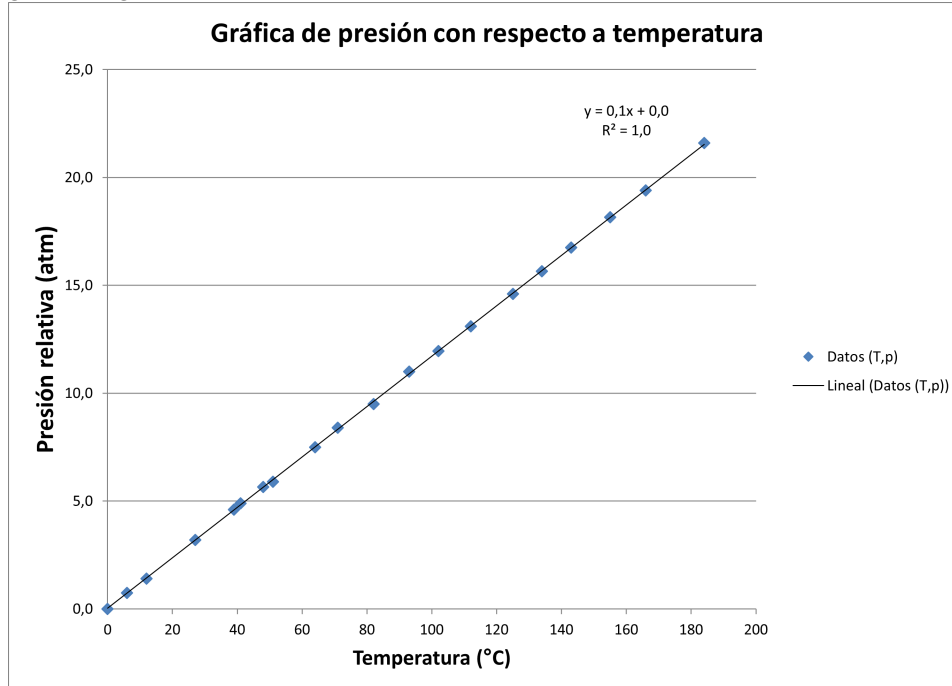
4. Presentación y análisis de los datos obtenidos.

n	T	T - T ₀	P _{max}	P _{min}	\bar{P}	P - P ₀	Δp
1	27	27	35,4	34,7	35,1	3,2	0,7
2	39	39	36,8	36,1	36,5	4,6	0,7
3	41	41	37,1	36,4	36,8	4,9	0,7
4	48	48	37,8	37,2	37,5	5,7	0,6
5	51	51	38,1	37,4	37,8	5,9	0,7
6	64	64	39,7	39	39,4	7,5	0,7
7	71	71	40,6	39,9	40,3	8,4	0,7
8	82	82	41,7	41	41,4	9,5	0,7
9	93	93	43,2	42,5	42,9	11,0	0,7
10	102	102	44,1	43,5	43,8	12,0	0,6
11	112	112	45,3	44,6	45,0	13,1	0,7
12	125	125	46,8	46,1	46,5	14,6	0,7
13	134	134	47,8	47,2	47,5	15,7	0,6
14	12	12	33,6	32,9	33,3	1,4	0,7
15	6	6	33	32,2	32,6	0,8	0,8
16	0	0	32,2	31,5	31,9	0,0	0,7
17	143	143	49	48,2	48,6	16,8	0,8
18	155	155	50,3	49,7	50,0	18,2	0,6
19	166	166	51,6	50,9	51,3	19,4	0,7
20	184	184	53,8	53,1	53,5	21,6	0,7

Cuadro 2: Datos obtenidos

Donde p especifica presiones y T temperaturas, en atmósferas y Kelvin respectivamente. Además, $T - T_0$ es el valor de la diferencia entre cada temperatura y el mínimo de la serie de temperaturas, como es también $p - p_0$ con las presiones.

Con estos datos, podemos representar los pares $(T_i - T_0, p_i - p_0)$ obteniendo el gráfico siguiente:



A la vista del gráfico vemos que la pendiente de la recta de ajuste es aproximadamente igual a **0,1**. Por ende, según lo especificado en (8), el número de moles en el recipiente es:

$$n = \frac{mV}{R} = 1,3 \text{ mol}$$

4.1. Estimación del error de los moles.

Para calcular la estimación del error en los moles de gas contenidos en el recipiente debemos recordar que no hemos medido los moles de forma directa. Lo que hemos hecho es medir la **presión**, el **volumen** y la **temperatura** para hacer cálculos y obtener finalmente los moles. Así pues, el error de los moles se obtendrá de la siguiente manera.

$$\epsilon_n = \frac{\partial n}{\partial m} \cdot \epsilon_m \quad (9)$$

Sea pues la función $n(m)$:

$$n(m) = \frac{mV}{R}$$

Su derivada es, pues:

$$\left[\frac{\partial n}{\partial m} \right]_{X^*} = \frac{V}{R}$$

Así, el error que obtendremos según (9) es:

$$\epsilon_n = \frac{V}{R} \cdot \epsilon_m = \frac{0,9 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} \cdot 2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{atm}}{\text{K}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (4)$$

Por lo que la medida de los moles será:

$$n = (1,3 + 2,5 \cdot 10^{-3}) \text{ mol}$$

4.2. Obtención de más datos.

4.2.1. Trabajo del proceso.

Según lo descrito en (2), definimos el trabajo como $W = p \cdot \Delta V$. Así, el trabajo es nulo si la presión fuere nula o el volumen no cambia. En nuestro caso, se cumple la segunda condición al mantener unas dimensiones de la caja de $(10 \cdot 10 \cdot 9) \text{ cm}$. Por ende, concluimos que el trabajo es nulo en todas las transformaciones realizadas.

4.2.2. Calor intercambiado y variación de energía interna.

Según (3) aplicado al caso que nos ocupa, podemos reescribir la ecuación como:

$$\Delta U = Q \quad (3)$$

Además, si unimos esta ecuación con (5) obtenemos lo siguiente:

$$Q = C_V \cdot \Delta T$$

Al ser nuestro gas diatómico, $C_V = \frac{5}{2} \cdot R$. Por ende, el calor intercambiado es:

$$Q = \frac{5}{2} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 184 \text{ K} \approx 37,72 \text{ J}$$

Según (3), este valor coincide con la variación de energía interna en el proceso.

4.2.3. Entalpía

Según la definición de entalpía que hemos dado en (7), en el proceso dicha magnitud ha variado en:

$$\Delta H = 37,72 \text{ J} + 1,3 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 184 \text{ K} \approx 57,3 \text{ J}$$

5. Discusión.

En esta primera parte del experimento hemos obtenido de forma experimental las variables termodinámicas del sistema que nos ha ocupado partiendo del tipo de gas, su presión, volumen y temperatura; que hemos ido variando.

Los moles de gas que teníamos los hemos obtenido con un error relativamente pequeño (0,2 %). Esto se puede explicar, en parte porque no estamos utilizando instrumentos *físicamente reales*, sino que nuestro laboratorio es simulado y hay una unidad informática a modo de *back-end* haciendo las cuentas con una precisión mucho mayor que la que podemos tener los seres humanos comprobando temperaturas o presiones. Por ende, no es de extrañar que el error sea muy pequeño en comparación con lo que veríamos en una situación de laboratorio real.

Aun así, consideramos la experiencia muy positiva, pues hemos obtenido unos datos correctos y precisos de las medidas que queríamos tomar.

Parte II

Ciclos termodinámicos

6. Introducción.

Un ciclo termodinámico es un proceso a través del cual se intercambia calor o trabajo entre dos sistemas termodinámicos siendo el punto de partida igual al punto del llegada.

En un ciclo termodinámico, por tanto, todas las funciones de estado, es decir, las que son independientes del camino, tienen valor nulo.

Hemos de recordar que el trabajo se define como:

- $W = 0$, si el **volumen** es constante.
- $W = p \cdot \Delta V$, si la **presión** es constante.
- $W = nRT \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} = nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$, si la **temperatura** es constante.

6.1. Rendimiento de un ciclo termodinámico.

Dado un ciclo termodinámico cualquiera, se define el rendimiento como:

$$\eta = \frac{W_{\text{neto}}}{Q_{\text{absorbido}}} \quad (10)$$

7. Materiales utilizados en el laboratorio.

En la realización del laboratorio hemos hecho uso de la herramienta **PHET**, realizada por la *Universidad de Colorado Boulder*. Al igual que en la parte 1, la sección que nos ocupa es la correspondiente a las propiedades de los gases, que utilizamos accediendo a la siguiente ubicación web: https://phet.colorado.edu/sims/html/gas-properties/latest/gas-properties_en.html.

8. Método.

Para realizar esta parte, hemos creado un ciclo termodinámico que consta de 4 etapas. Así, tendremos las siguientes, en el orden en el que aparecen:

1. Etapa isócara.
2. Etapa isóbara.
3. Etapa isócara.
4. Etapa isoterma.

Para comenzar y terminar en las mismas condiciones de **presión, volumen y temperatura**.

Tomaremos medidas de la presión y el volumen y representaremos en un diagrama de Clapeyron el ciclo. Las isotermas serán aproximadas a una recta para permitir un mejor tratamiento de los datos.

Así, podremos calcular el trabajo del proceso con las fórmulas escritas en la [Introducción](#) y haciendo la integral bajo la curva de la recta que une los dos puntos del ciclo entre dichos puntos, obteniendo el trabajo.

9. Presentación y análisis de los datos obtenidos.

Etapas	P_{min} antes	P_{max} antes	P_{antes}	V	T
1	34,6	35,1	34,85	0,9	298,15
2	39,6	39,6	39,6	0,9	339,15
3	39,6	39,6	39,6	1,035	390,15
4	29,8	30,4	30,1	1,035	298,15

Cuadro 3: Datos antes de transformar

Ahora, veamos los datos después de aplicar los cambios requeridos:

Medida	P _{min} después	P _{max} después	P _{después}	V	T
1	39,2	40	39,6	0,9	339,15
2	39,6	39,6	39,6	1,035	390,15
3	29,8	30,4	30,1	1,035	298,15
4	34,6	35,1	34,85	0,9	298,15

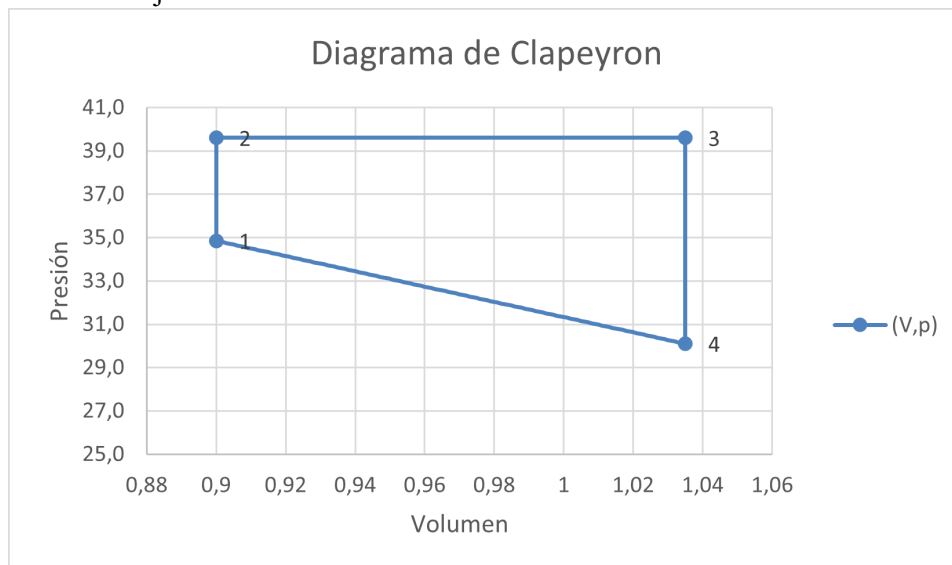
Cuadro 4: Datos después de aplicar la transformación

Así tenemos los siguientes puntos para representar en nuestro diagrama de Clapeyron:

Estado	V	p
1	0,9	34,9
2	0,9	39,6
3	1,035	39,6
4	1,035	30,1

Cuadro 5: Duplas de puntos

Obtenemos un gráfico como el que sigue, suponiendo que la transformación isotérmica se asemeja a una recta:



Vamos a calcular el trabajo del ciclo por etapas.

- En la transición de 1 a 2 no se realiza trabajo por ser isócara.
- En la transición de 2 a 3 el trabajo que se realiza es:

$$W = p \cdot \Delta V = 39,6 \text{ atm} \cdot (1,035 - 0,9) \text{ L} = 5,346 \text{ J}$$

- En la transición de **3** a **4** no se realiza trabajo por ser isócora.
- En la transición de **4** a **1** se realiza el trabajo isoterma siguiente:

$$W = nRT \cdot \ln \frac{V_f}{V_0} = 1,3 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot \ln \frac{0,9 \text{ L}}{1,035 \text{ L}} = -4,442 \text{ J}$$

Por lo que el trabajo total realizado es de:

$$W_{\text{total}} = W_{1,2} + W_{4,1} = (5,346 - 4,442) \text{ J} \approx 0,91 \text{ J}$$

Podemos también calcular el trabajo gráficamente, calculando las áreas debajo de las curvas que unen las etapas. Como hemos visto de forma simbólica solo comprobaremos la transformación de la etapa **2** a la **3** y de la **4** a la **1**:

Teorema 1 (Área del rectángulo) Sea B la base de un rectángulo y h su altura. Entonces su área es:

$$S = B \cdot h$$

Teorema 2 (Área del trapecio) Sea B la base mayor de un trapecio, b su base menor y h su altura. Entonces su área es:

$$S = \frac{B + b}{2} \cdot h$$

Según lo especificado en el [Teorema 1](#), el área bajo la curva que une los puntos **2** y **3** es:

$$S = B \cdot h = (1,035 - 0,9) \text{ u} \cdot 39,6 \text{ u} = 5,346 \text{ u}^2$$

Por otra parte, según lo especificado en el [Teorema 2](#), el área bajo la curva que une los puntos **4** y **1** es:

$$S = \frac{B + b}{2} \cdot h = \frac{(39,6 + 30,1) \text{ atm}}{2} \text{ u} \cdot (1,035 - 0,9) \text{ u} \approx 4,7 \text{ u}^2$$

Ya sabemos que el trabajo se calcula como la diferencia entre las áreas bajo estas curvas, calculadas arriba. El trabajo aproximado que obtenemos con las simplificaciones del gráfico es:

$$W = (5,346 - 4,7) \text{ J} = 0,646 \text{ J}$$

Lo cual implica un error de 0.264 J. El error relativo es del 29 %. Este error se explica por la simplificación realizada, que no tiene en cuenta la naturaleza hiperbólica de las isotermas, que al integrar implican un logaritmo neperiano.

9.1. Cálculo del rendimiento de la máquina térmica y comparación con el de una máquina de Carnot.

Según hemos definido en (10), el rendimiento de nuestra máquina depende del trabajo y del calor absorbido por el sistema. Hemos de calcular esta última magnitud para comprobar el rendimiento. Veamos el calor intercambiado en cada etapa:

- En la transición de 1 a 2 se intercambian:

$$Q = \Delta U = C_V \cdot \Delta T = \frac{5}{2} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 41 \text{ K} = 8,4 \text{ J}$$

- En la transición de 2 a 3 se intercambian:

$$\begin{aligned} Q &= \Delta U + W = C_V \cdot \Delta T + p \cdot \Delta V = \\ &= \frac{5}{2} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 51 \text{ K} + 39,6 \text{ atm} \cdot 0,135 \text{ L} = 15,8 \text{ J} \end{aligned}$$

- En la transición de 3 a 4 se intercambian:

$$Q = \Delta U = C_V \cdot \Delta T = \frac{5}{2} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (-92) \text{ K} = 8,405 \text{ J} = -18,8 \text{ J}$$

- En la transición de 4 a 1 el calor coincide con el trabajo al ser isoterma:

$$Q = W = nRT \cdot \ln \frac{V_f}{V_0} = 1,3 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot \ln \frac{0,9 \text{ L}}{1,035 \text{ L}} = -4,4 \text{ J}$$

Sabemos, según el criterio de signos utilizado en la asignatura, que el calor es **positivo** cuando es el sistema quien lo absorbe y al contrario cuando cede calor al entorno. Así, el calor **absorbido** por el sistema es:

$$Q_{\text{abs}} = Q_{1,2} + Q_{2,3} = 8,4 \text{ J} + 15,8 \text{ J} = 24,2 \text{ J}$$

Ahora, colocando todos los datos en (10) obtenemos un rendimiento de:

$$\eta = \frac{W_{\text{neto}}}{Q_{\text{abs}}} = \frac{0,91 \text{ J}}{24,2 \text{ J}} \approx 0,03 \approx 4 \%$$

Para una máquina de Carnot ideal, el rendimiento del ciclo es:

$$\eta_c = \frac{T_c - T_f}{T_c} = \frac{92 \text{ K}}{390,15 \text{ K}} \approx 0,24 \approx 24 \%$$

10. Discusión.

Mediante la realización de esta experimentación con los ciclos termodinámicos hemos visto cómo funcionan y la forma de calcular el trabajo que realiza nuestra máquina térmica. Podemos comprobar que nuestra máquina térmica es poco eficiente comparando nuestro ciclo con uno de Carnot. Sin embargo, cambiando el ciclo obtendríamos mejores resultados de rendimiento para obtener más trabajo hecho al sistema.

Por último, el gran error relativo que aparece al calcular el trabajo gráficamente se puede explicar al haber obviado que la isoterma en un **Plano de Clapeyron** queda representada por una **hipérbola** y no por una recta. Así, el trabajo difiere por que el área bajo la curva es, evidentemente, diferente en los dos casos.