

Unidad 1: Fundamentos de termología Introducción: termómetros, escalas termométricas y termometría. Cantidad de calor y calorimetría. Equivalente mecánico del calor. **Transformaciones en gases: Leyes básicas. Representación en diagramas P-V. Trabajo en las transformaciones notables.**

### Descripción macroscópica de un gas ideal

En un gas las fuerzas interatómicas son muy débiles (incluso pueden considerarse como inexistentes en una buena aproximación). En un gas, no hay una separación de equilibrio para los átomos, y, por lo tanto, no podemos definir el “volumen” a una temperatura dada, como consecuencia, no podemos utilizar las expresiones anteriores, puesto que no podemos definir el volumen en el comienzo del proceso.

Si introducimos un gas en un recipiente, este se expande de manera uniforme hasta ocupar todo el recipiente, por lo tanto, el gas no tiene ni un volumen ni una presión fijas:

- volumen: el del recipiente que lo contiene
- presión: depende del tamaño del recipiente

Objetivo: estudiar las propiedades de un gas a presión y temperatura, confinado en un recipiente de volumen (ecuación de estado)

Definición de gas ideal

#### Modelo de gas ideal:

Un gas ideal es un conjunto de átomos o moléculas que se mueven aleatoriamente, sin ejercer fuerzas entre sí y que ocupan una parte despreciable del volumen del recipiente que los contiene. Una aproximación muy buena en el caso de considerar gases con baja densidad.

Experimentalmente, la ecuación de estado de un gas a una presión baja (en la cual la aproximación de gas ideal funciona bien), es relativamente sencilla.

Podemos expresar la cantidad de gas que hay en un volumen determinado en función del número de moles  $n$ .

**Definición de mol:** Un **mol** de una sustancia es la cantidad de sustancia que contiene un **número de Avogadro**  $N_A = 6,022 \times 10^{23}$  de partículas constituyentes (átomos o moléculas).

El número de moles de una sustancia  $n$  está relacionado con su masa  $m$  a través de la expresión:

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

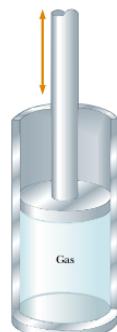
donde  $M$  es la masa molar de la sustancia. La masa molar de cada elemento químico es la masa atómica, expresada en gramos/mol.

#### Ecuación de estado de un gas ideal

Si un gas ideal confinado en un recipiente cilíndrico cuyo volumen puede variarse por medio de un émbolo móvil, Se supone que el cilindro no tiene fugas, la masa (o el número de moles) del gas permanece constante.

Para tal sistema, los experimentos proporcionan la siguiente información:

- Ley de Boyle: cuando el gas se mantiene a temperatura constante  $T = \text{constante}$ , la presión es inversamente proporcional al volumen.
- Ley de Charles y Gay-Lussac: cuando el gas se mantiene a presión constante  $P = \text{constante}$ , el volumen es directamente proporcional a la temperatura.



- Ley de Gay-Lussac: Cuando el volumen del gas se mantiene constante, la presión es directamente proporcional a la temperatura.

Estas observaciones se resumen mediante la ecuación de estado para un gas ideal:

$$PV = nRT$$

$n$  =números de moles

$R$  = Constante universal de los gases

$T$  = Temperatura absoluta (K)

Constante universal de los gases en el sistema internacional

$$R = 8,31 \frac{J}{mol K}$$

Si la presión se expresa en atmósferas y el volumen en litros, por lo tanto  $R$  tiene el valor de:

$$R = 0,0821 \frac{atm l}{mol K}$$

El volumen que ocupa un mol, de cualquier gas (supuesto ideal) a presión atmosférica y a una temperatura de 0 °C (o 273 K) es de 22,4 L

### Ecuación de estado de un gas ideal

$$PV = nRT$$

$$\frac{PV}{T} = nR = \text{constante}$$

$$\frac{PV}{T} = \text{constante}$$

Otra forma de la ecuación de estado

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

La podemos expresar en función del número total de moléculas N.

$$PV = nRT = \frac{N}{N_A} R T$$

$$PV = N k_B T$$

$$k_B = \frac{R}{N_A}$$

$k_B$  = constante de Boltzmann

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \times 10^{-23} J/K$$

### Trabajo en los procesos termodinámicos

#### Variables de estado

En termodinámica, el estado macroscópico de un sistema se describe mediante magnitudes tales como la presión, el volumen, la temperatura y la energía interna. Por eso a estas magnitudes se las denomina como **variables de estado**.

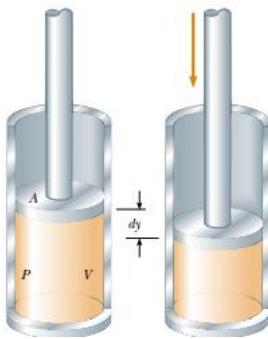
Para cualquier condición dada del sistema, podemos identificar los valores de las variables de estado, pero, para definirla es necesario darse cuenta de que el estado macroscópico de un sistema sólo puede quedar especificado si el sistema se encuentra en **equilibrio térmico interno**, por ejemplo, en el caso de un gas contenido en un recipiente, el equilibrio térmico interno exige que todas las partes del gas estén a la misma presión y temperatura. Las variables de estado son características de un sistema en equilibrio térmico.

## Variables de transferencia

Estas variables sólo tienen un valor distinto de cero si tiene lugar un proceso en el que se transfiera energía a través de los límites del sistema. No están asociadas a un estado determinado del sistema, sino a un cambio en el estado del mismo. Las variables de transferencia son características de un proceso en el que se transfiere energía entre un sistema y su entorno.

### Trabajo realizado sobre un sistema deformable (gas)

Supongamos un gas en equilibrio térmico contenido en un recipiente cilíndrico cerrado mediante un émbolo móvil y sin rozamiento de área  $A$ .



El gas ocupa un volumen  $V$  y ejerce una presión uniforme  $P$  sobre las paredes del cilindro y del émbolo.

Supongamos que el gas se comprime quasi-estáticamente (lo suficientemente despacio como para conseguir que el sistema esté en equilibrio térmico en todo momento).

Cuando una fuerza exterior empuja el émbolo hacia el interior del cilindro (si tomamos el eje  $y$  creciendo hacia arriba, la fuerza tendrá signo negativo), desplazándolo una distancia  $d\vec{r} = dy \hat{j}$

El trabajo realizado sobre el gas

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{r} = -F\hat{j} \cdot dr\hat{j} = -Fdy = PAdy$$

Donde  $Ady = dV$  variación de volumen del gas

$$dW = -PdV$$

- Si se comprime el gas es negativo y el trabajo realizado sobre el gas es positivo.
- Si se expande el gas es positivo y el trabajo realizado sobre el gas es negativo.
- Si el volumen permanece constante, el trabajo realizado sobre el gas es cero.

$$dW = -PdV$$

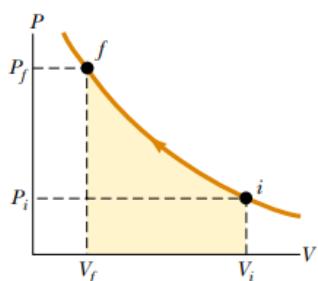
El trabajo total realizado sobre el gas cuando el volumen varía de  $V_i$  a  $V_f$  es:

$$dW = -PdV$$

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

Para evaluar esta integral es necesario saber cómo varía la presión en función del volumen durante el proceso de expansión.

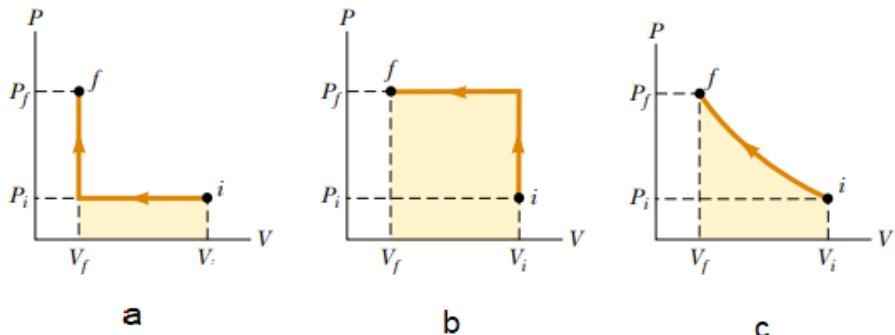
En general, la presión no es constante durante el proceso que lleva un gas desde el estado inicial hasta un cierto estado final. Si la presión y el volumen son conocidos en caso paso del proceso, podemos dibujar el estado del sistema en cada paso del proceso en un diagrama  $PV$



La curva representada es la trayectoria seguida entre los estados inicial y final.

El trabajo realizado sobre un gas en un proceso cuasi-estático que lo lleve desde un estado inicial a un estado final es igual al área (con signo negativo) situada bajo la curva del diagrama  $PV$ , evaluada entre los puntos inicial y final.

Para el caso de la compresión de un gas contenido en un cilindro, el trabajo realizado depende de la trayectoria seguida entre el estado inicial y el estado final.



- a-  $W = -P_i(V_i - V_f)$
- b-  $W = -P_f(V_f - V_i)$
- c- La función  $P(V)$  debe ser conocida

## Unidad 2: Los principios de la termodinámica

**Primer principio, su formulación matemática, aplicaciones a las transformaciones en gases.** Segundo principio, formas de enunciarlo y corolarios. El ciclo de Carnot, rendimiento. Ciclo invertido, eficiencia. Entropía.

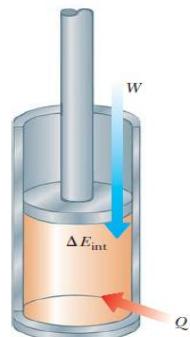
### Primera ley de la termodinámica

Es un caso particular de la ley de conservación de la energía, en la cual:

- la única variación en la energía de un sistema se produce en su energía interna  $E_{int}$
- los únicos mecanismos de transferencia de energía son el calor  $Q$  y el trabajo  $W$ .

$$\Delta E_{int} = Q + W$$

La variación de la energía interna de un sistema es igual a la suma de la energía transferida a través de los límites del sistema por medio de calor y la transferida por medio de trabajo.



Aunque el calor y el trabajo considerados por separado dependan del camino recorrido para conectar los estados inicial y final, la suma de ambos es independiente, y sólo está determinada por los estados inicial y final.

La primera ley de la termodinámica  $dE_{int} = dQ + dW$

A continuación, se investigan algunos casos especiales en los que se aplica la primera ley. Primero, considere un sistema aislado, que no interactúa con sus alrededores. En este caso, no tiene lugar la transferencia de energía por calor y el trabajo consumido en el sistema es cero; por tanto, la energía interna permanece constante. Es decir, ya  $Q = W = 0$ , se sigue que  $E_{int} = 0$ ; en consecuencia  $E_{int,i} = E_{int,f}$ . Se concluye que **la energía interna  $E_{int}$  de un sistema aislado permanece constante**.

Considere el caso de un sistema que intercambia energía con sus alrededores y se lleva a través de un proceso cíclico, que comienza y termina en el mismo estado. En este caso, el cambio en la energía interna de nuevo debe ser cero porque  $E_{int}$  es una variable de estado; por lo tanto, la energía  $Q$  agregada al sistema debe ser igual al negativo del trabajo  $W$  consumido en el sistema durante el ciclo. Es decir, en un proceso cíclico,

$$\Delta E_{int} = 0 \text{ y } Q = -W \text{ (Proceso cíclico)}$$

En un diagrama PV, un proceso cíclico aparece como una curva cerrada. Se puede demostrar que, en un proceso cíclico, el trabajo neto invertido en el sistema por cada ciclo es igual al área encerrada por la trayectoria que representa el proceso en un diagrama PV.

### Algunas aplicaciones de la primera ley de la termodinámica

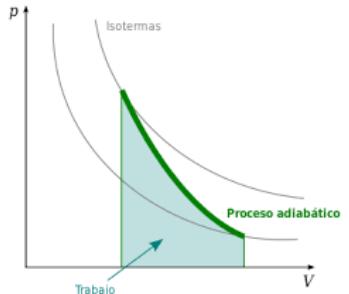
Antes de aplicar la primera ley de la termodinámica a sistemas específicos, es útil definir primero algunos procesos termodinámicos idealizados.

Tipos de procesos termodinámicos

#### Proceso adiabático

Es aquel durante el cual no entra ni sale energía del sistema por calor;  $Q = 0$ . Podemos evitar el flujo de calor ya sea rodeando el sistema con material térmicamente aislante o realizando el proceso con tal rapidez que no haya tiempo para un flujo de calor apreciable. Por la primera ley, para todo proceso adiabático se obtiene

$$\Delta E_{int} = W \text{ (proceso adiabático)}$$



#### Proceso isobárico

Es un proceso que se realiza a presión constante. Si el émbolo puede moverse libremente, la presión del gas que haya en el interior del cilindro se debe a la presión atmosférica y al peso del émbolo. En tal proceso, los valores del calor y el trabajo por lo general son distintos de cero. El trabajo consumido en el gas en un proceso isobárico es simplemente

$$W = -P(V_f - V_i) \text{ (proceso isobárico)}$$

En un diagrama PV, un proceso isobárico se representa por una línea horizontal.

#### Proceso isovolumétrico

Es un proceso que tiene lugar a volumen constante

$$W = 0$$

$$\Delta E_{int} = Q \text{ (proceso isovolumétrico)}$$

En un proceso isovolumétrico, si se suministra energía en forma de calor toda la energía se utiliza en aumentar su energía interna.

En un diagrama PV, un proceso isovolumétrico se representa por una línea vertical.

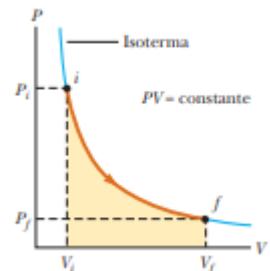
#### Proceso isotérmico

Es un proceso que se presenta a temperatura constante.

Una gráfica de PV a temperatura constante para un gas ideal produce una curva hiperbólica llamada isoterma.

La energía interna de un gas ideal sólo es una función de la temperatura. En consecuencia, en un proceso isotérmico que involucra un gas ideal,  $\Delta E_{int} = 0$ . Para un proceso isotérmico, se concluye de la primera ley que la transferencia de energía  $Q$  debe ser igual al negativo del trabajo consumido en el gas; es decir,

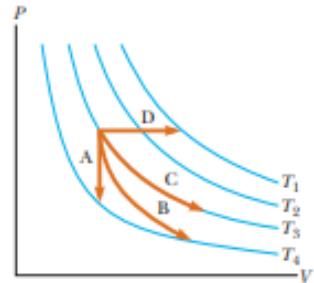
$$Q = -W$$



## Trabajo en un proceso isotérmico

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln[V] \frac{V_f}{V_i} = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

En el siguiente gráfico se caracterizan los cuatro procesos termodinámicos. La trayectoria A es isovolumétrica, la trayectoria B es adiabática, la trayectoria C es isotérmica y la trayectoria D es isobárica.



## Calor específico molar de un gas ideal

Considere un gas ideal que se somete a varios procesos tales que el cambio en temperatura es  $\Delta T = T_f - T_i$  para todos los procesos.

Ya que  $\Delta T$  es la misma para cada trayectoria, el cambio de energía interna  $\Delta E_{int}$  es el mismo para todas las trayectorias.

El trabajo W consumido en el gas (el negativo del área bajo las curvas) es diferente para cada trayectoria.

Energía agregada al gas por calor

$$Q = nC_V \Delta T \text{ (volumen constante)}$$

$$Q = nC_P \Delta T \text{ (presión constante)}$$

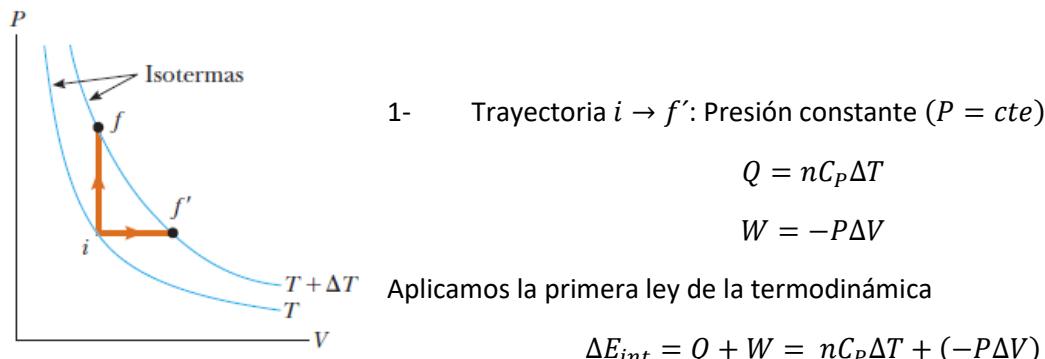
$C_V$  = calor específico molar a volumen constante

$C_P$  = calor específico molar a presión constante

El calor específico de un gas depende del tipo de transformación.

Trayectoria  $i \rightarrow f$ : Volumen constante ( $V = cte$ )  $W = 0$

$$\Delta E_{int} = Q = nC_V \Delta T$$



Si,  $P \Delta V = nR \Delta T$  y  $\Delta E_{int} = nC_V \Delta T$

Al sustituir

$$nC_V \Delta T = nC_P \Delta T - nR \Delta T$$

Simplificando  $n$  y  $\Delta T$

$$C_P - C_V = R$$

Esta expresión se aplica a cualquier gas ideal y predice que el calor específico molar de un gas ideal a presión constante, es mayor que el calor específico molar a volumen constante en una cantidad R (constante universal de los gases).

**Proporción de los calores específicos molares para un gas ideal.**

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

Gas monoatómico  $\gamma = 1,67$

Gas diatómico  $\gamma = 1,40$

**Transformaciones termodinámicas**

Ecuación de estado de un gas ideal	$P V = n R T$
Ecuación de una transformación adiabática	$P V^\gamma = \text{Constante}$
Relación entre los calores específicos	$C_P - C_V = R$
Índice adiabático de un gas ideal	$\gamma = C_P / C_V$
Primer ley de la Termodinámica	$\Delta E_{int} = Q + W$