

INTRODUCCIÓN TERMODINÁMICA DE GASES

LEY DE LOS GASES PERFECTOS

La relación fundamental que asocia las tres magnitudes básicas, presión, volumen y temperatura con la cantidad de gas es:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Donde:

P: Presión.

V: Volumen.

T: Temperatura.

n: Número de moles

R es una constante que depende del sistema de unidades que utilicemos. En este sentido, hay dos sistemas que se utilizan normalmente:

Sistema tradicional

P: Atmosferas.

V: Litros.

T: Grados Kelvin en este sistema y en TODOS.

Siendo entonces el valor de la constante

$$R = 0,082 \frac{at \cdot l}{mol \cdot ^\circ K}$$

Sistema Internacional

$$P: \frac{N}{m^2} = Pa$$

$$V: m^3$$

Siendo entonces la constante

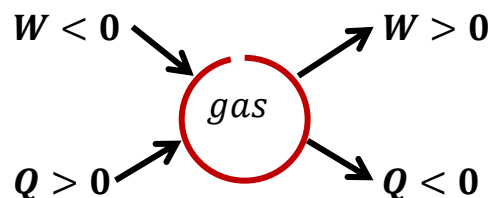
$$R = 8,31 \frac{J}{mol \cdot K}$$

El cálculo de moles, como sabemos de química, es el cociente entre los gramos de gas que tengamos y el valor de su peso molecular (siendo este un dato)

$$n = \frac{\text{masa (gr)}}{\text{Peso molecular}}$$

Recomendamos que, excepto en esta ley en la que tradicionalmente se ha trabajado en el sistema tradicional, en todas las demás, y sobre todo cuando calculemos energías, se utilice el sistema Internacional.

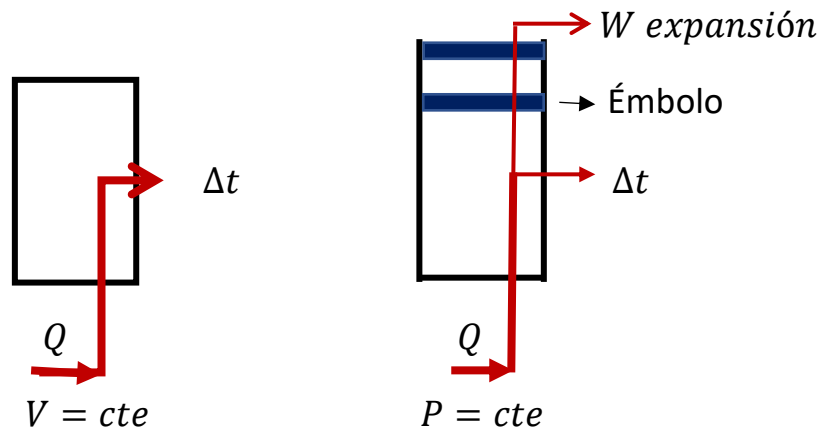
Los intercambios de energía que nosotros vamos a estudiar entre un gas y su entorno son de dos tipos: calor y trabajo mecánico. Como ya hemos comentado, hace falta distinguir el calor absorbido del desprendido y diferenciar también el trabajo mecánico dado al exterior (expansión) del trabajo captado del exterior (compresión). Por ello se sigue el siguiente convenio:



Este es el convenio tradicional que proviene de los físicos europeos que estudiaron la termodinámica en los siglos dieciocho y diecinueve. Aunque como tal convenio se puede cambiar, el cambio que se utiliza en otros libros nos parece una pérdida de tiempo, una complicación

innecesaria para los alumnos que se encuentran con fórmulas cambiadas según el texto en que se estudie.

Visto esto, fijémonos ahora que es fundamental a la hora de captar calor por parte del gas el distinguir si lo hace a presión constante de si lo hace a volumen constante:

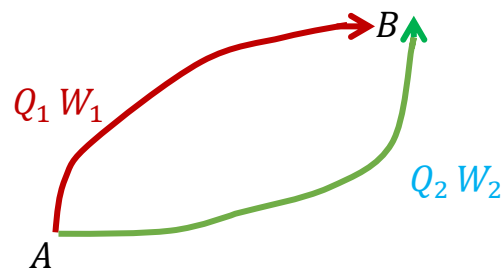


Como vemos, en el primer caso a **volumen constante, todo el calor suministrado al gas se invierte en incrementar su temperatura**. En el segundo, a **presión constante, parte del calor se invierte en incrementar la temperatura y otra parte de él se invierte en ejercer un trabajo contra el exterior**. Por lo tanto, es más difícil calentar un gas a presión constante que a volumen constante. De ahí que un gas tiene dos calores específicos, uno a presión constante c_p y otro a volumen constante c_v siendo, como hemos visto, $c_p > c_v$. Además, entre ellos existe la relación:

$$c_p - c_v = R$$

PRIMER PRINCIPIO DE TERMODINÁMICA

Cuando un gas pasa del estado $A (P_A, V_A, T_A)$ al estado $B (P_B, V_B, T_B)$ lo puede hacer de muchas maneras, por muchos “caminos” y pasando por distintos puntos intermedios. Se demuestra experimentalmente que el calor y el trabajo depende de la forma, del “camino” en que ha evolucionado del estado A al estado B . Por eso se dice que **el calor y el trabajo NO son funciones de estado pues dependen del camino efectuado.**



Sin embargo, se demuestra que la suma de esas energías es siempre la misma para el mismo estado inicial y el mismo estado final:

$$Q_1 - W_1 = Q_2 - W_2 = \dots = \Delta U$$

El signo menos del trabajo es por el convenio elegido. A esa suma de energías que si faltan estarán en el gas, o provenir de él si sobran, la llamamos variación de la energía interna del gas ΔU aplicando el principio de la conservación de la energía.

El primer principio de termodinámica toma entonces la forma:

$$Q - W = \Delta U$$

TIPOS DE TRANSFORMACIONES

Se estudian cuatro tipos de transformaciones básicas en un gas. Vamos a estudiar cómo calcular las tres energías fundamentales, Q , W y ΔU en cada uno de ellos, en función de las presión, volumen y temperatura (y el número de moles, factor necesario muchas veces pero

que no es una magnitud “propiamente” termodinámica y suele ser un dato o sino de fácil cálculo).

Antes de continuar, recalamos algunas **fórmulas generales que relacionan P, V, T, c_p, c_v, R EN CUALQUIER TIPO DE PROCESO.**

$$PV = nRT \rightarrow |n = cte| \rightarrow \frac{P_A V_A}{T_A} = \frac{P_B V_B}{T_B}$$

$$W_A^B = \int_{V_A}^{V_B} p dV$$

$$c_p - c_v = R \rightarrow \begin{cases} \text{gases diatómicos} & \begin{cases} c_p = \frac{7}{2}R \text{ J/mol}^\circ\text{K} \\ c_v = \frac{5}{2}R \text{ J/mol}^\circ\text{K} \end{cases} \\ \text{gases monoatómicos} & \begin{cases} c_p = \frac{5}{2}R \text{ J/mol}^\circ\text{K} \\ c_v = \frac{3}{2}R \text{ J/mol}^\circ\text{K} \end{cases} \end{cases}$$

Coeficiente adiabático

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

El coeficiente adiabático aparece en las demostraciones, pero, en este resumen, decir sólo que aparecerá en algunas fórmulas.

Saber también qué para trabajar en el sistema internacional, en el que la unidad de presión es el **Pascal**, las equivalencias entre dicha unidad, la atmósfera y el Bar son

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$$

$$1 \text{ at} = 101300 \text{ Pa} \quad 1 \text{ at} = 1,01 \text{ bar} \quad (1 \text{ P} = 10^{-5} \text{ Bar})$$

A continuación, vamos a ver cómo se calculan las tres energías en los cuatro procesos básicos.

TRANSFORMACIONES A VOLUMEN CONSTANTE (Isocoras)

Es este uno de los procesos más sencillos pues, al permanecer el volumen constante, el trabajo de expansión es nulo.

$$W = 0$$

$$Q_v = c_v n \Delta t$$

Y aplicando el primer principio

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

$$\Delta U = c_v n \Delta t$$

Esta fórmula para la variación de la energía interna **la podremos aplicar siempre a cualquier tipo de proceso** pues, como hemos dicho, es una función de estado y no depende del camino, del proceso llevado por el gas.

TRANSFORMACIONES A PRESIÓN CONSTANTE

$$Q_p = c_p n \Delta t$$

$$W_A^B = \int_{v_A}^{v_B} p dV = |p = cte| = p \int_{V_A}^{V_B} dV = p \Delta v \rightarrow$$

$$W_A^B = p \Delta V$$

La energía interna, aunque podemos aplicar la fórmula más sencilla anterior de los procesos a volumen constante, también la podemos despejar en este proceso aplicando el primer principio:

$$\Delta U = Q - W = c_p n \Delta t - p \Delta V$$

TRANSFORMACIONES A TEMPERATURA CONSTANTE

Si recordamos lo que hemos comentado en las transformaciones a volumen constante la variación de energía interna es, independientemente del proceso

$$\Delta U = c_v n \Delta t$$

Por lo que, **en los procesos isotermos**, al permanecer la temperatura constante, **la variación de energía interna vale cero**.

$$\Delta U = 0$$

$$W_A^B = \int_A^B p dV = \left| pV = nRT \rightarrow p = \frac{nRT}{V} \right| = \int_A^B \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$W_A^B = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Y el calor lo calculamos aplicando el primer principio:

$$Q - W = \Delta U \rightarrow Q = W = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

En la fórmula anterior, y según de los datos de que dispongamos, se puede utilizar la igualdad

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{P_A}{P_B}$$

(Que proviene de la fórmula general)

$$\left(\frac{P_A V_A}{T_A} = \frac{P_B V_B}{T_B} \rightarrow |T_A = T_B| \rightarrow P_A V_A = P_B V_B \rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{P_A}{P_B} \right)$$

TRANSFORMACIONES ADIABÁTICAS

La transformación adiabática se define cuando el calor intercambiado por el gas con el exterior es cero. Esto puede ocurrir porque esté encerrado en un recipiente de paredes adiabáticas (no dejan pasar el calor, como las paredes de un termo) o porque el proceso es suficientemente rápido para que no se pueda captar o ceder calor. En este caso, las tres energías son:

$$Q = 0$$

$$\Delta U = c_v n \Delta t$$

Y teniendo en cuenta la relación del primer principio

$$W = -c_v n \Delta t$$

También el trabajo se puede calcular en este caso con

$$W = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{1 - \gamma}$$

También, en un proceso adiabático se pueden relacionar el volumen, la presión y la temperatura con las siguientes fórmulas

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

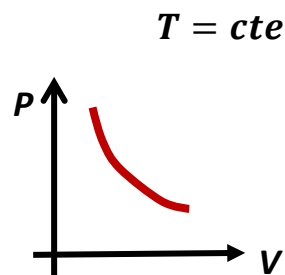
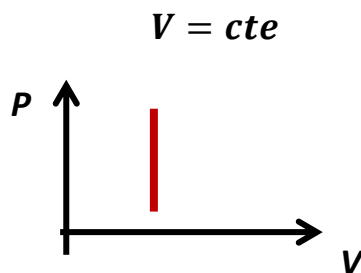
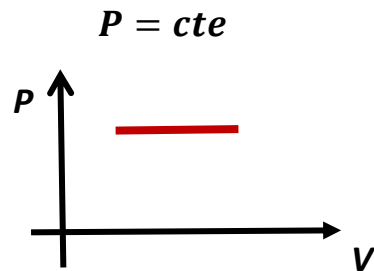
Con toda esta información, lo mejor es hacer una tabla que tendremos muy presente a la hora de hacer los problemas.

	W	Q	ΔU
$V = cte$	$W = 0$	$c_v n \Delta T$	$c_v n \Delta T$
$P = cte$	$W = P \Delta V$	$c_p n \Delta T$	$c_v n \Delta T$
$T = cte$	$nRT \ln \frac{P_0}{P_f}$ $nRT \ln \frac{V_f}{V_0}$	$nRT \ln \frac{V_f}{V_0}$	0
Adiabática	$-c_v n \Delta t$ $\frac{P_f V_f - P_i V_i}{1 - \gamma}$	0	$c_v n \Delta T$

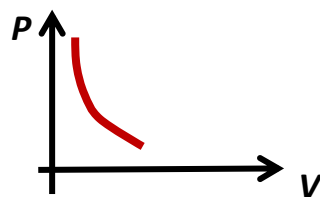
Fórmulas proceso adiabático
$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$ $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$
Fórmulas generales
$PV = nRT \rightarrow n = cte \rightarrow \frac{P_A V_A}{T_A} = \frac{P_B V_B}{T_B}$ $W_A^B = \int_{V_A}^{V_B} p dV$ $c_p - c_v = R \quad \gamma = \frac{c_p}{c_v}$

DIAGRAMAS PV

Es muy normal representar las transformaciones que sufre un gas en un proceso en un diagrama PV. En él, los distintos tipos de transformaciones de las que hemos hablado tienen la siguiente forma.

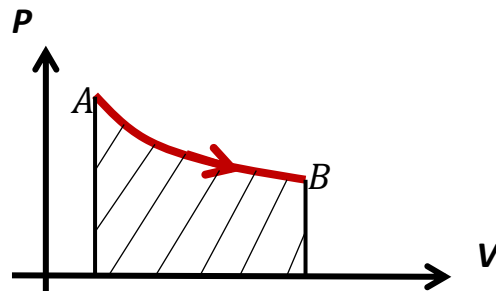


Adiabático $Q=0$



Parecida a la isoterma pero más inclinada

Por último, hay que recalcar que en un diagrama PV el trabajo se puede calcular como el área que forma la línea que define el proceso con el eje de horizontal de la variable V, con signo positivo si es una expansión y con signo negativo si es una compresión.

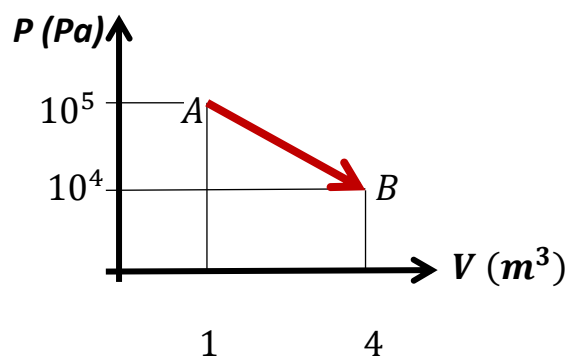


El área rayada, y en positivo por ser una expansión, representa el trabajo hecho por el gas al ir del estado A al estado B. Si hubiera ido desde el estado B al estado A el trabajo hubiera sido el mismo pero negativo al ser de compresión.

Esta idea nos puede servir para calcular el trabajo en un proceso que no sea de los cuatro anteriores estudiados.

Ejemplo.

Sabiendo que la variación de energía interna en el proceso $A \rightarrow B$ ha sido 40 Julios, calcular el trabajo y el calor en dicho proceso:



$$W_A^B = (4 - 1)10^4 + \frac{1}{2}(4 - 1)(10^5 - 10^4) = 1,65 \cdot 10^5 J$$

Y positivo por tratarse de una expansión.

Para calcular el calor basta con aplicar el primer principio:

$$Q - W = \Delta U \rightarrow Q - 1,65 \cdot 10^5 = 40 \rightarrow Q = 164960 J$$

Acabamos este resumen diciendo que **si el gas realiza un ciclo** (el estado final coincide con el estado inicial) **la variación de energía interna total es cero** pues el gas no ha cambiado de estado.

Para resolver un problema sobre la evolución de un gas lo primero que haremos es, utilizando las fórmulas generales y también las propias para un proceso adiabático, calcular la presión, el volumen y la temperatura en cada uno de los vértices del diagrama PV. Después, y con estos datos conocidos, calcular las tres energías en cada fase del camino recorrido.