

SISTEMA CERRADO

Es el sistema que sólo puede intercambiar energía con su entorno, pero no materia.

LEY DE GASES IDEALES

$$PV = nRT \quad (1)$$

ayuda nemotécnica: $PaVo = RaToN$

Nota: Un gas ideal nunca podría convertirse en líquido o sólido por mucho que se enfriara o comprimiera. La ley de los gases ideales debe corregirse para considerar las fuerzas atractivas y repulsivas. Por ejemplo, la repulsión mutua entre moléculas tiene el efecto de excluir a las moléculas vecinas de una cierta zona alrededor de cada molécula. Así, una parte del espacio total deja de estar disponible para las moléculas en su movimiento aleatorio.

ENTALPIA

$$H = U + PV \quad (2)$$

La Entalpía es la cantidad de energía de un sistema termodinámico que éste puede intercambiar con su entorno. Por ejemplo, en una reacción química a presión constante, el cambio de entalpía del sistema es el calor absorbido o desprendido en la reacción. En un cambio de fase, por ejemplo de líquido a gas, el cambio de entalpía del sistema es el calor latente, en este caso el de vaporización. En un simple cambio de temperatura, el cambio de entalpía por cada grado de variación corresponde a la capacidad calorífica del sistema a presión constante.

PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

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

o, en su forma diferencial,

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (4)$$

La primera ley de la termodinámica afirma que la energía total de cualquier sistema aislado se conserva. Se trata de la generalización de la segunda ley de Newton (conservación del movimiento), mediante el reconocimiento de que el calor Q es una forma de energía y de la energía interna U como una propiedad intrínseca de la materia.

Nota: dU representa un cambio infinitesimal en el valor de U y la integración da una diferencia entre dos valores

$$\int_{U_1}^{U_2} dU = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (5)$$

mientras que δ denota una cantidad infinitesimal y la integración da una cantidad finita

$$\int \delta Q = Q \quad \int \delta W = W \quad (6)$$

El trabajo mecánico ocurre cuando una fuerza que actúa sobre el sistema lo mueve a través de una distancia. Tal como en mecánica este trabajo se define por la integral

$$W = - \int F dl \quad (7)$$

donde F es la componente de la fuerza que actúa en la dirección del desplazamiento dl . En la forma diferencial esta ecuación se escribe:

$$\delta W = -F dl \quad (8)$$

donde δW representa una cantidad diferencial de trabajo. La convención de signos usual establece que el valor de W es negativo cuando el trabajo se hace sobre el sistema y positivo cuando es hecho por éste.

En termodinámica, a menudo se encuentra trabajo efectuado por una fuerza distribuida sobre un área, por ejemplo, por una presión P que actúa a través de un volumen V , como en el caso de una presión de fluido ejercida sobre un pistón. En esta situación, el trabajo diferencial se expresa más convenientemente como

$$\delta W = -P dV \quad (9)$$

Donde P es la presión externa ejercida sobre el sistema. El trabajo en termodinámica NO siempre es de ese tipo. Por ejemplo; considere un alambre (sistema termodinámico) que se estira desde una longitud L_1 hasta L_2 . La fuerza aplicada es infinitesimalmente mayor que la tensión del alambre, por lo que podemos considerar el proceso como cuasiestático. Además, el alambre obedece a la Ley de Hooke, por lo que $F = kL$. En ese caso, el trabajo realizado al alambre es

$$W = -\frac{k}{2}(L_2^2 - L_1^2) \quad (10)$$

La convención de signos utilizada para una cantidad de calor Q es opuesta a la que se utiliza para el trabajo. El calor añadido a un sistema se da con un número positivo, en tanto que el calor extraído de un sistema se da con un número negativo.

PROBLEMAS

P1

[PROPUESTO] Un gas monoatómico ideal clásico que contiene N átomos está inicialmente a una temperatura T_o en un volumen V_o . Al gas se le permite expandirse lentamente hasta un volumen final $7V_o$ en una de tres maneras diferentes:

- a) a temperatura constante
- b) a presión constante
- c) adiabáticamente

Para cada una de estas alternativas, calcule el trabajo realizado por el gas, la cantidad de energía transferida al gas por calentamiento y la temperatura final. Expresé todas sus respuestas en función de N , T_o , V_o y k .

P2

El cilindro de la figura tiene un émbolo de 4 cm^2 , y está ligado a un punto fijo mediante un resorte de constante elástica K , que se encuentra en su largo natural. En su interior hay aire inicialmente a Presión atmosférica, a Temperatura de T_o , ocupando un volumen V_o . ¿Cuánto calor debe entregarse al aire del cilindro para que su presión se eleve a 3 atm ? Indicación: Considere el aire como gas ideal biatómico.

$$(C_V = \frac{5}{2}nR)$$

Sol:

Estado Inicial: $P_i = P_o, T_i = T_o, V_i = V_o$

Figura 1:

Estado Final: $P_f = 3P_o, T_f = ?, V_f = ?$

Suponemos que el trabajo es reversible, y entonces $W = \int PdV = \int Pd(Ax) = A \int Pdx$
Dándonos el origen $x_o = 0$, tenemos que calcular x_f .

Aplicando equilibrio de fuerzas obtenemos $F_{gas} - F_{aire} - F_{resorte} = 0$

$$PA - P_oA - kx_f = 0 \rightarrow P = \frac{P_oA + kx_f}{A} \quad (11)$$

Como se cumple siempre, también se cumple para el estado final; Como $P_f = 3P_o$, tenemos que

$$x_f = \frac{2P_oA}{k} \quad (12)$$

Reemplazando el resultado de la ecuación (11) en la ecuación del trabajo y desarrollando la integral, desde $x_o = 0$ hasta el x_f recién encontrado, obtenemos que

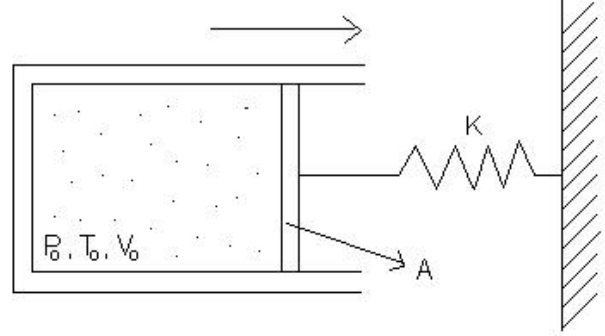
$$W = \frac{4P_o^2A^2}{k} \quad (13)$$

Utilizando la Primera Ley de la Termodinámica ($\Delta U = Q - W$), y que el gas es ideal ($dU = C_V dT$) y biatómico ($C_V = \frac{5}{2}nR$), se tiene que

$$dU = \frac{5}{2}nRdT \quad (14)$$

Integrando entre los estados inicial y final se obtiene

$$\Delta U = \frac{5}{2}nR(T_f - T_i) \quad (15)$$



Conocemos T_i , falta conocer T_f . Para ello usamos la ecuación de los gases ideales PAVO = RATON al inicio (y al final

$$P_o V_o = nRT_o \rightarrow V_o = \frac{nRT_o}{P_o} \quad (16)$$

$$P_f V_f = nRT_f \rightarrow T_f = \frac{P_f V_f}{nR} \quad (17)$$

Reemplazando $P_f = 3P_o$, y $V_f = V_o + x_f A$, se obtiene

$$T_f = 3P_o \frac{(V_o + x_f A)}{nR} \quad (18)$$

Si reemplazamos el valor de x_f en esta última ecuación, obtenemos

$$T_f = \frac{3T_o + 6P_o^2 A^2}{knR} \quad (19)$$

Finalmente,

$$\Delta U = \frac{5nR}{2} \left(3T_o + \frac{6P_o^2 A^2}{knR} - T_o \right) \quad (20)$$

Y,

$$Q = W + \Delta U = \frac{4P_o^2 A^2}{k} - \frac{5nR}{2} \left(\frac{6P_o^2 A^2}{knR} + 2T_o \right) \quad (21)$$

P3

Un cilindro aislado térmicamente, consta de dos cámaras de igual volumen V_o . La cámara interior ha sido vaciada; la cámara superior contiene n moles de gas ideal de capacidad calórica constante C_V y Temperatura T_o . El gas se encuentra en equilibrio con la presión atmosférica exterior P_o a través de un émbolo de masa despreciable y que puede deslizarse sin roce.

Repentinamente se establece una comunicación entre las cámaras a través de un orificio en el tabique que los separa, permitiendo que el gas se expanda.

Cuando el émbolo deja de oscilar, una vez alcanzado el nuevo estado de equilibrio, calcular:

- Temperatura final T_f
- Variación del volumen ΔV correspondiente al desplazamiento del émbolo
- Variación de la energía interna experimentada por el gas.

Sol:

El proceso puede dividirse en dos:

1. Se mantiene el pistón superior fijo y se considera expansión libre

$P_{ext} = 0 \Rightarrow W = 0$, como $Q = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$, en el caso de gas ideal se tiene $U = U(T)$, luego

$$\Delta U = 0 \Rightarrow T = Cte \quad (22)$$

$$\text{inicio} \quad P_o V_o = nRT_o \quad (23)$$

$$\text{fin} \quad P_f(2V_o) = nRT_o \quad \Rightarrow \quad P_f = \frac{P_o}{2} \quad (24)$$

2. Se suelta el pistón, con lo que existe un trabajo W_{ext} al comprimir el gas $2V_o \rightarrow V_f$, $Q = 0$ (*proceso adiabático cuasiestático*)($\Delta U = -W$).

$$W = \int PdV \quad (25)$$

$$= P_o(V_f - 2V_o) \quad (26)$$

El valor negativo se debe a que es el trabajo realizado por la atmósfera sobre el sistema.

$$dU = C_V dT \quad / \int \Rightarrow \Delta U = C_V(T_f - T_o) \quad (27)$$

luego,

$$C_V(T_f - T_o) = -P_o(V_f - 2V_o) \quad (28)$$

Pero,

$$P_f V_f = nRT_f \quad \rightarrow \quad T_f = \frac{P_f V_f}{nR} \quad V_f = \frac{nRT_f}{P_f} = \frac{nRT_f}{P_o} \quad (29)$$

Reemplazando V_f en la ecuación 28:

$$C_V(T_f - T_o) = -P_o\left(\frac{nRT_f}{P_o} - 2V_o\right) \quad \Rightarrow \quad T_f = \frac{C_V T_o + 2P_o V_o}{C_V + nR} \quad (30)$$

Con esto, la variación de energía interna del gas será:

$$\Delta U = C_V(T_f - T_o) \quad (31)$$

$$= C_V \left[\frac{C_V T_o + 2P_o V_o}{C_V + nR} - T_o \right] \quad (32)$$

y la variación de volumen:

$$\Delta V = V_f - V_i \quad (33)$$

$$= \frac{nR}{P_o} \left[\frac{C_V T_o + 2P_o V_o}{C_V + nR} \right] - 2V_o \quad (34)$$

P4

Se puede modelar la atmósfera terrestre como un gas ideal a temperatura constante T_0 . Demostrar que, en estas condiciones, la presión atmosférica local disminuye exponencialmente con la altura sobre el nivel del mar, donde la presión es P_0 .

Indicación: Suponer que el aire se comporta como un líquido entre dos puntos inmediatamente cercanos.

Sol:

Si el aire se comporta como líquido, entonces es válida la ecuación de la hidroestática

$$P = -\rho g z \quad (35)$$

$$dP = -\rho g dz \quad (36)$$

$$\frac{dP}{dz} = -\rho g \quad (37)$$

Pero ¿Cómo relaciono ρ con P ? A través de la Ec. de Estado de los Gases Ideales PAVO=RATÓN.

$$PV = RTn \quad (38)$$

$$\frac{PV}{m} = \frac{nRT}{m} \quad (39)$$

pero

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (40)$$

y

$$PM = \frac{m}{n} \quad (41)$$

$$\Rightarrow \frac{P}{\rho} = \frac{RT}{PM} \quad (42)$$

Llamando

$$\tilde{R} = \frac{PV}{mT} = \frac{R}{PM} \quad (43)$$

se tiene que

$$P = \rho \tilde{R} T \quad (44)$$

Luego,

$$\frac{dP}{dz} = \frac{-Pg}{\tilde{R}T} \quad (45)$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{-g dz}{\tilde{R}T} \quad (46)$$

$$P = P_0 e^{\frac{-gz}{\tilde{R}T}} \quad (47)$$

P5

En un cilindro horizontal cerrado en ambos extremos y con un pistón adiabático en su interior, que puede deslizarse sin roce, se encuentra un volumen de V_i de un gas ideal monoatómico a cada lado del pistón, ambos a una presión de P_0 y a una temperatura de T_0 . Si todas las paredes son adiabáticas, excepto la del extremo izquierdo del cilindro, por donde se entrega calor lentamente al gas de la cámara izquierda hasta que el gas de la cámara derecha alcanza $2P_0$. Calcular:

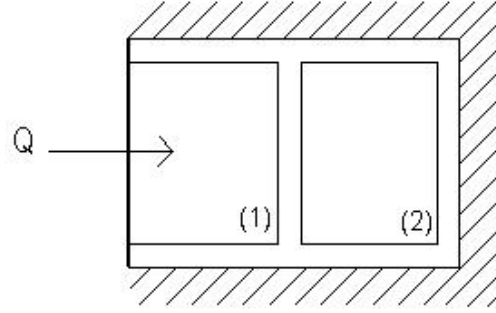


Figura 2:

1. W recibido sobre el gas de la cámara derecha.
2. T_f del gas de la cámara derecha.
3. T_f del gas de la cámara izquierda.
4. Calor entregado al gas de la cámara izquierda.

Sol:

1.

$$PV^\gamma = \text{cte} = P_0 V_0^\gamma = \beta \implies P = \frac{\beta}{V^\gamma} \quad (48)$$

$$W_2 = \beta \int_{V_i}^{V_f} V^{-\gamma} = \frac{\beta}{1-\gamma} (V_f^{-\gamma+1} - V_i^{-\gamma+1}) \quad (49)$$

2.

$$\Delta U_2 = Q_2 - W_2 = nC_v(T_f - T_0) \quad (50)$$

Esto último, ya que $Q_2 = 0$

$$\implies T_{f2} = T_0 - \frac{\beta}{(1-\gamma)nC_v} (V_f^{-\gamma+1} - V_i^{-\gamma+1}) \quad (51)$$

3.

$$P_{f1} = P_{f2} \quad (52)$$

$$V_{f1} = 2V_0 - V_{f2} \quad (53)$$

$$\implies T_{f1} = \frac{P_{f1}(2V_0 - V_{f2})}{nR} \quad (54)$$

4.

$$\Delta U_T = Q - W_T \quad (55)$$

$$\Delta U_1 = Q_1 - W_1 \quad (56)$$

con $W_1 = -W_2$

$$\implies Q_1 = \Delta U_1 - W_2 \quad (57)$$