

Gas

un **GAS IDEAL** tiene las propiedades siguientes:
está formado por partículas llamadas moléculas. Estas se mueven irregularmente y obedecen las leyes de Newton del movimiento.
El número total de moléculas es grande.

El volumen de las moléculas mismas es una fracción inapreciablemente pequeña del volumen ocupado por el gas.

Entre moléculas no obran fuerzas de consideración, salvo durante los choques. Éstos son perfectamente elásticos y de duración insignificante.

El comportamiento de las masas encerradas de gases ideales se determina por las relaciones entre p , V o p , T , o V , T cuando la tercera cantidad T o V o p respectivamente, es mantenida constante; estas relaciones fueron obtenidas experimentalmente por Boyle, Gay-Lussac y Charles respectivamente.

LEY DE BOYLE. La presión (p) de un gas ideal varía inversamente a su volumen (V) si la temperatura (T) se mantiene constante.

$$p \propto 1/V \text{ con } T \text{ constante} \Rightarrow pV = \text{Constante}$$
$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

LEY DE GAY-LUSSAC. La presión (p) de un gas ideal varía directamente a su temperatura (T) si el volumen (V) se mantiene constante.

$p \propto T$ con V constante $\Rightarrow =$ Constante

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

LEY DE CHARLES. El volumen (V) de un gas ideal varía directamente a su temperatura (T) si la presión (p) se mantiene constante.

$V \propto T$ con p constante $\Rightarrow =$ Constante

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

ECUACIÓN DE ESTADO DE UN GAS IDEAL.

El comportamiento de gases ideales se caracteriza en términos de p , V y T . Tal ecuación se llama la ecuación del gas ideal.

El comportamiento de cualquier estado de la materia se puede caracterizar generalmente por una cierta relación entre la presión (p) y la densidad (ρ) que por supuesto corresponde al volumen (V).

La ecuación de los gases ideales puede obtenerse por la combinación de dos de las tres leyes de los gases indicadas anteriormente.

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad \text{o} \quad \frac{pV}{T} = \text{Constante}$$

Se encontró que el valor de la constante es dependiente en la masa del gas dado y también se encontró que no es igual para una unidad de masa de diferentes gases. Sin embargo, se encuentra que si lo es para 1 mol de masa (la masa numéricamente equivalente en gramos al peso molecular, ejemplo, 2 g para H₂, 32 g para el O₂, 28 g para el N₂, etc.) de cualquier gas ideal entonces el valor de la constante es igual para todos los gases

es igual para todos los gases. Esta constante igual para todos los gases es denotada generalmente por “ R ” y llamada la constante universal de los gases.

$$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} = 1,986 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$

La ecuación del gas ideal por lo tanto se escribe normalmente como

$$pV = nRT$$

Donde n = número de moles.

El número de moles se define como, el cociente de la masa de gas M a su peso molecular (M_0)

$$n = \frac{M}{M_0}$$

Si es m la masa de cada molécula de un gas y N es el número de las moléculas que hacen la masa total M .

N_a . = número de Avogadro = número de moléculas en 1 mol de gas (cualquier gas).

Entonces $M = mN$ y $M_0 = mN_A$.

$$\text{Por lo tanto } n = \frac{N}{N_A}$$

$$\text{Luego } pV = nRT = \frac{M}{M_0} RT = \frac{N}{N_A} RT$$

$$\text{Ahora, } pV = \frac{M}{M_0} RT \Rightarrow pV = \frac{mN}{mN_A} RT$$

$$\Rightarrow pV = N \frac{R}{N_A} T$$

El cociente entre las dos constantes R y N_a es la constante que designamos por k_B , la constante de Boltzmann.

$$k_B = \frac{8,314 \text{ J/mol K}}{6,022 \times 10^{23} / \text{mol}} = 1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Ejemplo 64. Un conductor inicia su viaje en una mañana fría cuando la temperatura es 4°C , y mide la presión de la llanta y ve que el manómetro lee 32 psi ($2,2 \times 10^5$ Pa). Después de manejar todo el día, las llantas se han calentado, y por la tarde la temperatura de las llantas se ha elevado a 50°C . Asumiendo que el volumen es constante, ¿a qué presión se habrá elevado el aire en las llantas? $1 \text{ atm} = 1,013 \text{ Pa} = 14,7 \text{ psi}$

Solución Tomar en cuenta que un manómetro mide la presión manométrica ($p_m = p - p_a$). Luego la presión inicial

$$p_1 = p_m + p_a \Rightarrow p_1 = 32 + 14,7 = 46,7 \text{ psi}$$

$$T_1 = 4 + 273,15 = 277,15 \text{ K y}$$

$$T_2 = 50 + 273,15 = 323,15 \text{ K}$$

$$p_1 V_1 = nRT_1 \text{ y } p_2 V_2 = nRT_2, V_1 = V_2$$

Dividiendo estas ecuaciones:

$$\frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} = \frac{nRT_1}{nRT_2} \Rightarrow$$

$$p_2 = \frac{T_2}{T_1} p_1 = \left(\frac{323,15}{277,15} \right) (46,7) = 54,5 \text{ psi}$$

absoluta

o $54,5 - 14,7 = 39,8 \text{ psi}$, presión manométrica.

Ejemplo 2. Un gas ideal ocupa un volumen de 100 cm³ a 20 °C y a una presión de 100 Pa. Determine el número de moles de gas en el recipiente.

Solución.

$$p = 100 \text{ Pa} = 9,8692 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

$$V = 100 \times 10^{-6} \text{ m}^3 = 0,1 \text{ litros}$$

$$t = 20 \text{ °C}$$

$$T = 293,15 \text{ K}$$

$$R = 0,082 \text{ litro atm/mol K} = 8,31 \text{ J/mol K}$$

Se puede hacer el cálculo en los dos sistemas de unidades usando

$$n = \frac{pV}{RT}$$

$$n = \frac{9,8692 \times 10^{-4} \times 0,1}{0,082 \times 293,15} = 4,11 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$n = \frac{100 \times 100 \times 10^{-6}}{8,31 \times 293,15} = 4,11 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

Ejemplo 3. Un cilindro con un émbolo móvil contiene un gas a una temperatura de 127 °C, una presión de 30 kPa y un volumen de 4 m³ ¿Cuál será su temperatura final si el gas se comprime a 2,5 m³ la presión aumenta a 90 kPa?

Solución.

$$p_1 = 30 \times 10^3 \text{ Pa}, V_1 = 4\text{m}^3, t_1 = 127 \text{ °C},$$

$$T_1 = 400,15\text{K}$$

$$p_2 = 90 \times 10^3 \text{ Pa}, V_2 = 2,5\text{m}^3$$

$$\text{De } n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{p_2 V_2}{RT_2}$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} T_1 = \frac{90 \times 10^3 \times 2,5}{30 \times 10^3 \times 4} 400,15$$
$$= 750,28\text{K} = 477,13 \text{ °C}$$

NOTA Estudiar los ejercicios del 65 al 75 de la separata

ENERGÍA INTERNA DE UN GAS IDEAL

Cuando añadimos calor a un cuerpo poniéndolo en contacto térmico con un cuerpo a mayor temperatura puede elevar su temperatura, fundirse o vaporizarse. Se pueden efectuar estos mismos cambios realizando trabajo que resulta en la disipación de energía mecánica por fricción.

La energía mecánica que se añade no desaparece, permanece dentro del cuerpo en forma de energía potencial y cinética asociada con los movimientos al azar de los átomos del cuerpo. A esta energía térmica se le conoce como **ENERGÍA INTERNA**, a la que vamos a denotar con la letra U .

Como vimos anteriormente $\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$ indica que la energía cinética traslacional media por molécula depende solo de la temperatura; no de la presión, el volumen ni el tipo de molécula. Podemos obtener la energía cinética por mol multiplicando la ecuación por el número de Avogadro y usando la relación $M = N_A m$:

$$N_A \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} M \overline{v^2} = \frac{3}{2} RT \quad (\text{energía cinética media por mol de gas})$$

Esta ecuación ilustra un resultado general llamado el teorema del equipartición de la energía que dice que cada "grado de libertad" de un gas contribuye una cantidad de $\frac{1}{2} k_B T$ a la energía interna total. Un grado de libertad es un movimiento independiente que puede contribuir a la energía total. Por ejemplo, una molécula tal como O_2 tiene, en principio, 7 grados de libertad. Tres se asocian a la traslación a lo largo de los ejes x , y , y z , tres se asocian a rotaciones sobre los ejes x , y , y z , y uno se asocia a las vibraciones de la molécula a lo largo del eje de O-O (como las masas que vibran en los extremos de un resorte). Sin embargo, desde el momento de la inercia I para las rotaciones sobre el eje O-O es aproximadamente cero, las rotaciones sobre este eje no agrega casi nada a la energía ($K = \frac{1}{2} I \omega^2$).

Un gas monoatómico como el helio tiene 3 grados de libertad. La energía interna total de n moles de un gas monoatómico (con tres grados de libertad) es:

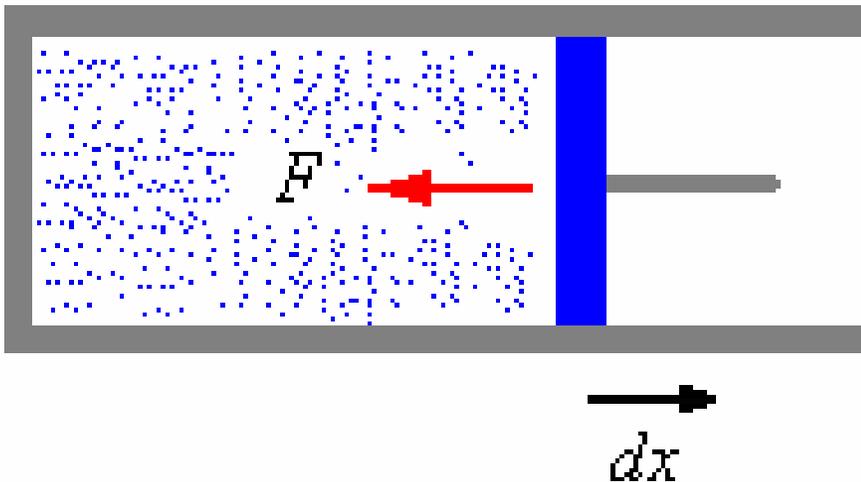
$$U = \frac{3}{2} nRT$$

La energía interna total de n moles de un gas diatómico (con cinco grados de libertad) es:

$$U = \frac{5}{2} nRT$$

TRABAJO REALIZADO POR UN GAS

Consideremos, por ejemplo, un gas dentro de un cilindro. Las moléculas del gas chocan contra las paredes cambiando la dirección de su velocidad, o de su momento lineal. El efecto del gran número de colisiones que tienen lugar en la unidad de tiempo, se puede representar por una fuerza F que actúa sobre toda la superficie de la pared



Si una de las paredes es un pistón móvil de área A , y éste se desplaza dx , el intercambio de energía del sistema con el mundo exterior puede expresarse como el trabajo realizado

$$dW = Fdx \text{ y } F = pA$$

Se tiene:

$$dW = (pA)dx = p(Adx) \Rightarrow dW = pdV$$

Siendo dV el cambio del volumen del gas.

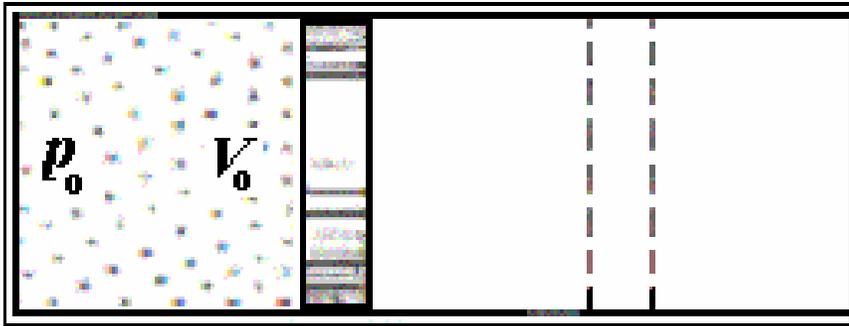
Expresión que nos permite al integrarla, calcular el trabajo entre dos estados, conociendo la relación entre la presión y el volumen.

$$W_{A \rightarrow B} = \int_A^B pdV$$

Ejemplo 4. En cierto cilindro un émbolo móvil encierra un volumen V_0 con presión p_0 . El émbolo se deja libre. ¿Qué trabajo ejecutará el gas sobre el émbolo?, si el volumen del gas, al desplazarse el émbolo, aumenta al doble, en tanto que la presión del gas en este caso:

a) permanece constante;

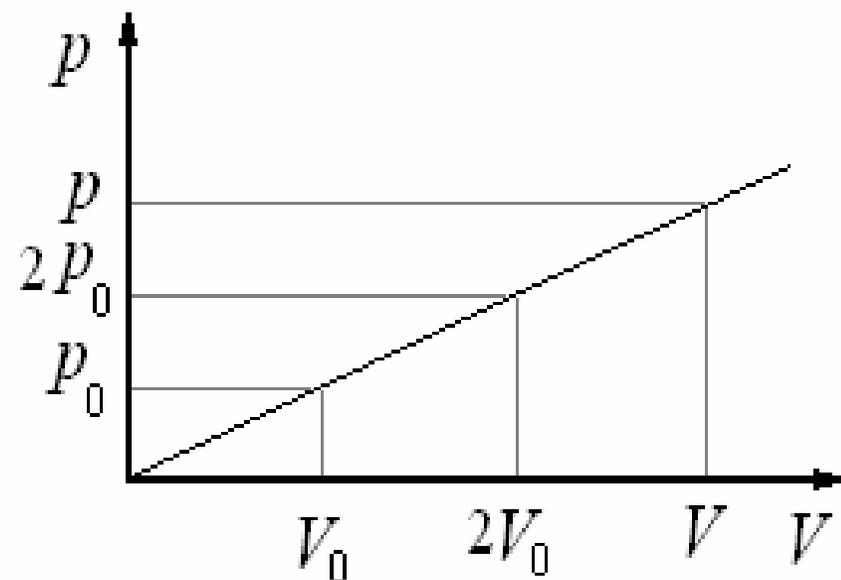
b) crece linealmente hasta la presión $2p_0$ a medida aumenta el volumen.



a) $p = \text{constante}$

$$\begin{aligned} W &= \int p dV \Rightarrow W = p_0 \int_{V_0}^{2V_0} dV = p_0 V \Big|_{V_0}^{2V_0} \\ &= W = p_0 (2V_0 - V_0) = p_0 V_0 \end{aligned}$$

b) El gráfico muestra la relación lineal de la presión y la temperatura.



$$\frac{p - p_0}{V - V_0} = \frac{2p_0 - p_0}{2V_0 - V_0} = \frac{p_0}{V_0} \Rightarrow p = \frac{p_0}{V_0}V$$

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_0}^{2V_0} \frac{p_0}{V_0} V dV \\ &= \frac{p_0}{V_0} \frac{V^2}{2} \Big|_{V_0}^{2V_0} = \frac{p_0}{2V_0} (4V_0^2 - V_0^2) \\ &= \frac{3}{2} p_0 V \end{aligned}$$

PROCESOS TERMODINÁMICOS.

El estado de un gas cualquiera o una mezcla de gases está determinado por su temperatura, su presión y su volumen. En el caso del gas ideal estas variables se unen por la relación para un mol de gas.

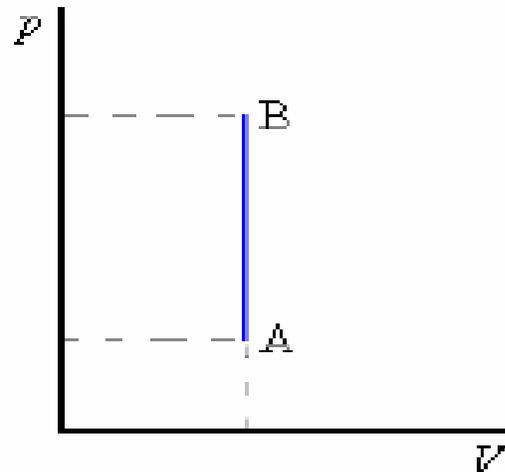
$$pV = RT$$

Isocórico o a volumen constante

No hay variación de volumen del gas, luego

$$W = 0, \quad Q = nc_V (T_B - T_A)$$

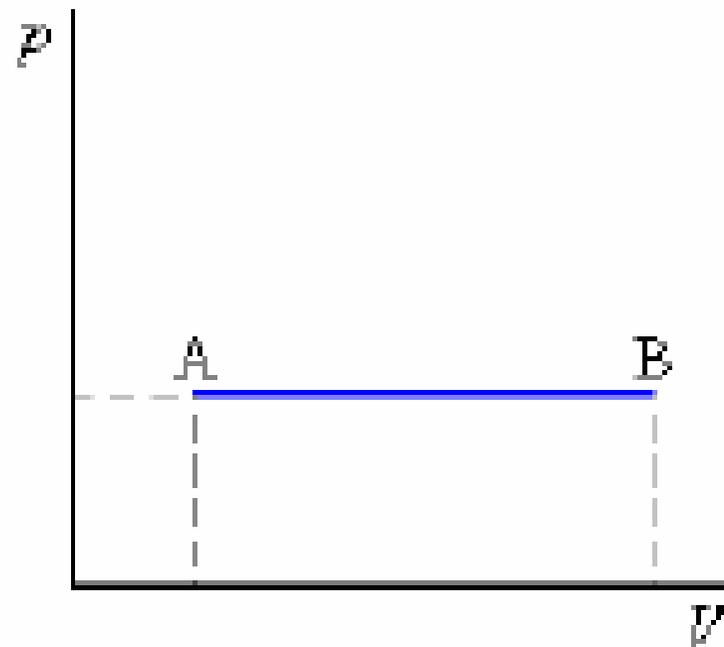
Donde c_V es el calor específico a volumen constante



Isobárico o a presión constante

$$W = p(V_B - V_A), \quad Q = nc_p(T_B - T_A)$$

Donde c_p es el calor específico a presión constante



Isotérmico o a temperatura constante

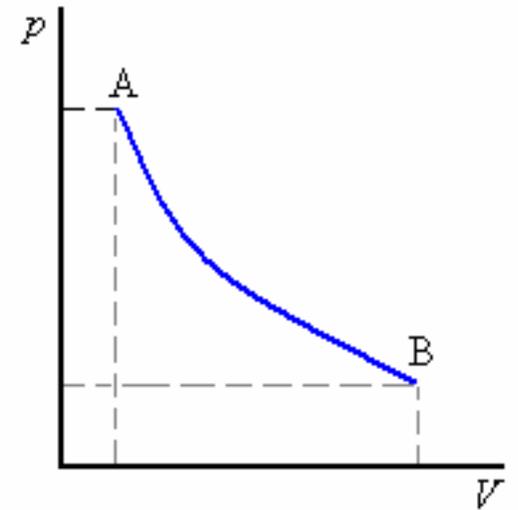
$$pV = nRT$$

La curva $p = \frac{\text{constante}}{V}$, representa la

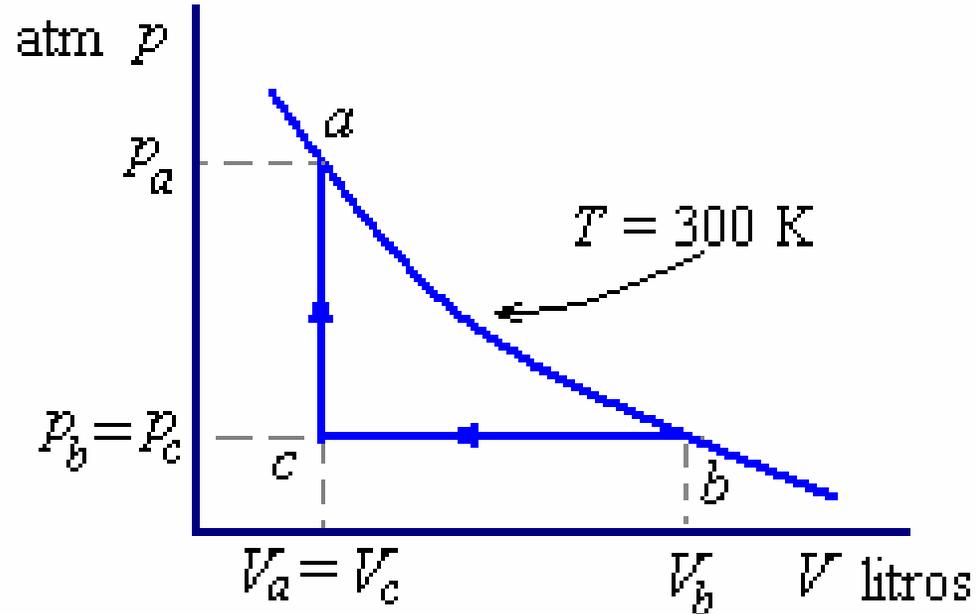
transformación en un diagrama $p - V$ es una hipérbola cuyas asíntotas son los ejes coordenados

$$W = \int_{V_A}^{V_B} p dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

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



Ejemplo. Una muestra de un gas ideal de 1 mol se lleva a través de un proceso termodinámico cíclico, como se muestra en la figura. El ciclo consta de tres partes, una expansión isotérmica ($a - b$), una compresión isobárica ($b - c$) y un aumento de la presión a volumen constante ($c - a$). Si $T = 300$ K, $P_a = 5$ atm, $P_b = P_c = 1$ atm. Determine el trabajo realizado por el gas durante el ciclo.



$$W = W_{ab} + W_{bc} + W_{ca}$$

Para una expansión isotérmica ab

$$\begin{aligned} W_{ab} &= \int_a^b p dV = \int_a^b nRT \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_a}{V_b} \\ &= nRT \ln \frac{P_a}{P_b} \end{aligned}$$

Para la compresión isobárica bc

$$W_{bc} = p_b (V_c - V_a)$$

Para la compresión isocórica ca no hay trabajo.

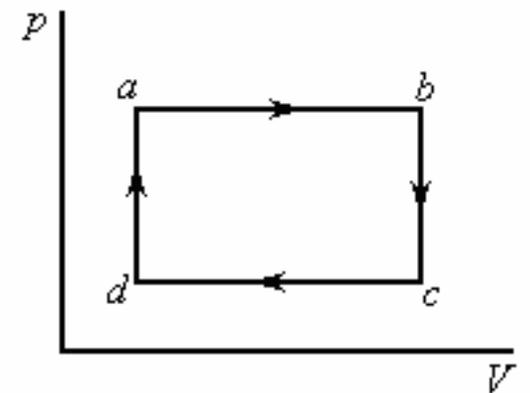
$$W_{ca} = 0$$

De tal manera:

$$W = nRT \ln \frac{p_a}{p_b} + p_c (V_c - V_a)$$

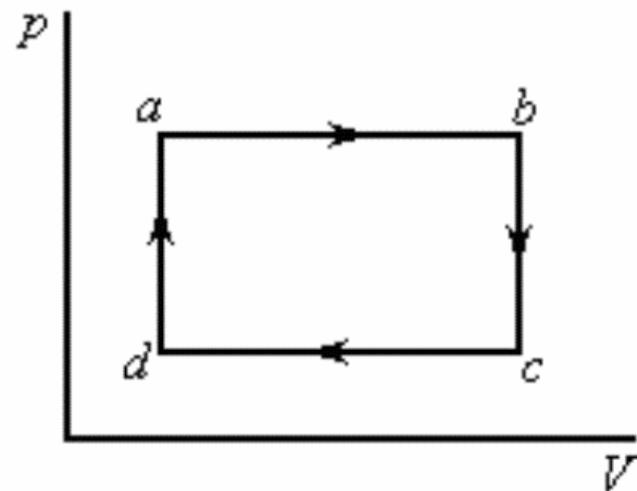
Ejemplo . Un mol de un gas ideal se encuentra en un estado inicial $p = 2$ atm y $V = 10$ litros indicado por el punto a en el diagrama pV de la figura. El gas se expande a presión constante hasta el punto b , cuyo volumen es 30 litros y luego se enfría a volumen constante hasta que su presión es de 1 atm en el punto c . Entonces se comprime a presión constante hasta alcanza su volumen original en el punto d y finalmente se calienta a volumen constante hasta que vuelve a su estado original.

- Determinar la temperatura de cada estado a , b , c y d .
- Determinar el calor añadido a lo largo de cada una de las etapas del ciclo.
- Calcular el trabajo realizado a lo largo de cada trayectoria.
- Determinar la energía de cada estado a , b , c y d .
- ¿Cuál es el trabajo neto realizado por el gas en el ciclo?



a) Por la ley del gas ideal: $pV = nRT$:

$$T = \frac{pV}{nR}$$



$$n = 1, R = 0,0821 \frac{\text{litro.atm}}{\text{mol.K}}$$

$$\text{En } a \begin{cases} p_a = 2 \text{ atm} \\ V_a = 10 \text{ litros} \end{cases} \text{ Luego } T = \frac{2 \times 10}{0,0821} = 243,6 \text{ K}$$

$$\text{En } b \begin{cases} p_b = 2 \text{ atm} \\ V_b = 30 \text{ litros} \end{cases} \text{ Luego } T = \frac{2 \times 30}{0,0821} = 730,8 \text{ K}$$

$$\text{En } c \begin{cases} p_c = 1 \text{ atm} \\ V_c = 30 \text{ litros} \end{cases} \text{ Luego } T = \frac{1 \times 30}{0,0821} = 365,4 \text{ K}$$

$$\text{En } d \begin{cases} p_d = 1 \text{ atm} \\ V_d = 10 \text{ litros} \end{cases} \text{ Luego } T = \frac{1 \times 10}{0,0821} = 121,8 \text{ K}$$

...

b)

De $a \rightarrow b$ (presión constante)

El calor suministrado es $Q = C_p \Delta T$

Siendo gas ideal (gas monoatómico)

$$C_p = \frac{5}{2} nR$$

$$\text{Como } n = 1, \text{ y } R = 2 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \Rightarrow C_p = 5 \frac{\text{cal}}{\text{K}}$$

$$\Delta T = 730,8 - 243,6 = 487,2 \text{ K}$$

$$Q = (5)(487,2) = 2436 \text{ calorías}$$

De $b \rightarrow c$ (volumen constante)

El calor suministrado es $Q = C_v \Delta T$

Siendo gas ideal (gas monoatómico)

$$C_p = \frac{3}{2} nR$$

$$\text{Como } n = 1, \text{ y } R = 2 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$

$$\Rightarrow C_p = 3 \frac{\text{cal}}{\text{K}}$$

$$\Delta T = 365,4 - 730,8 = -365,4 \text{ K}$$

$$Q = (3)(-365,4) = -1096,2 \text{ calorías}$$

De $c \rightarrow d$ (presión constante)

El calor suministrado es $Q = C_p \Delta T$

$$\Delta T = 121,8 - 365,4 = -243,6 \text{ K}$$

$$Q = (5)(-243,6) = -1218 \text{ calorías}$$

De $d \rightarrow a$ (volumen constante)

El calor suministrado es $Q = C_v \Delta T$

$$\Delta T = 243,6 - 121,8 = 121,8 \text{ K}$$

$$Q = (3)(121,8) = 365,4 \text{ calorías}$$

c)

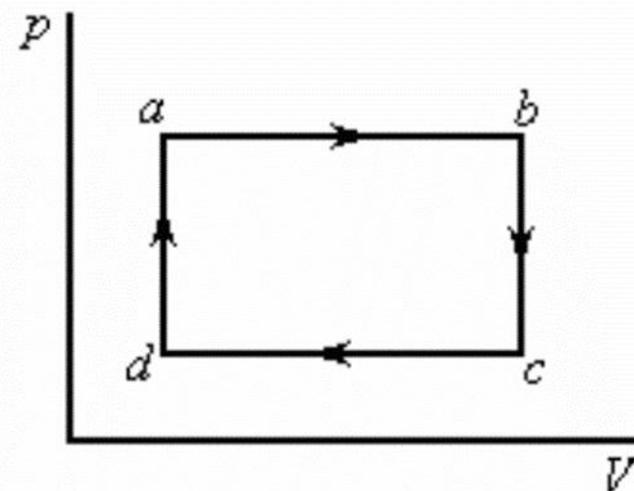
De $a \rightarrow b$ (presión constante)

El trabajo es $W = p(V_b - V_a)$

$$W = 2(30 - 10) = 40 \text{ litro atm}$$

Como $1 \text{ litro-atm} = 101,3 \text{ J} = 24,2 \text{ cal}$:

$W = 4052 \text{ J} = 968 \text{ calorías}$ (trabajo del sistema)



De $b \rightarrow c$ (volumen constante)

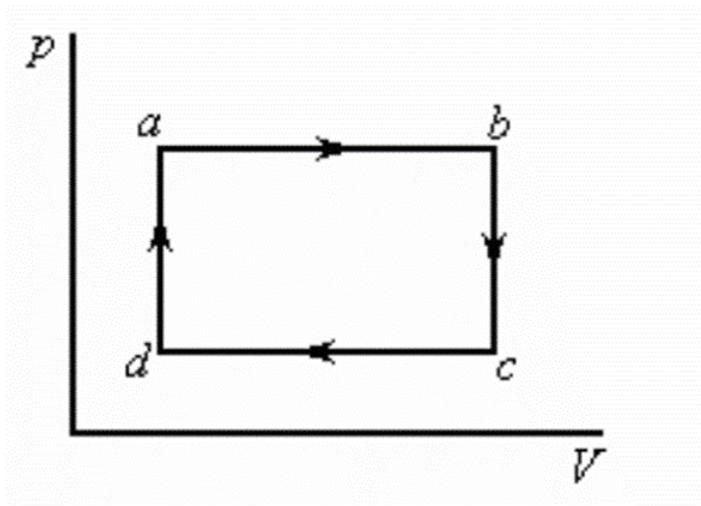
El trabajo es $W = 0$, (no hay trabajo).

De $c \rightarrow d$ (presión constante)

El trabajo es $W = p(V_d - V_c)$

$$W = 1(10 - 30) = -20 \text{ litro atm}$$

$W = -2026 \text{ J} = -484 \text{ calorías}$ (trabajo sobre sistema)



De $d \rightarrow a$ (volumen constante)

El trabajo es $W = 0$, (no hay trabajo).

d) Como

$$U = \frac{3}{2} nRT$$

$$= \frac{3}{2} (1 \text{ mol}) \left(2 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \right) T$$

$$= 3T$$

$$U_a = 3T_a = 3(243,6 \text{ K}) = 730,8 \text{ cal}$$

$$U_b = 3T_b = 3(730,8 \text{ K}) = 2192,4 \text{ K}$$

$$U_c = 3T_c = 3(365,4 \text{ K}) = 1096,2 \text{ K}$$

$$U_d = 3T_d = 3(121,8 \text{ K}) = 365,4 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \text{e) Trabajo neto} &= W_{ab} + W_{bc} + W_{cd} + W_{da} \\ &= 4052 + 0 - 2026 + 0 = 2026 \text{ J} \\ &= 487 \text{ cal} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Calor absorbido} &= Q_{ab} + Q_{bc} + Q_{cd} + Q_{da} \\ &= 2436 - 1096,2 - 1218 + 365,4 \\ &= 487 \text{ cal} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Trabajo neto} &= \text{calor absorbido} \\ &= \text{Calor que entra} - \text{calor que sale.} \end{aligned}$$

Nota Estudiar los ejercicios del 80 al 90 de la separata

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA.

“Es imposible construir una máquina de funcionamiento continuo que produzca trabajo mecánico derivado de la extracción de calor de un reservorio simple, sin dar calor, a un reservorio a temperatura más baja”

La experiencia nos dice que a pesar de que es muy fácil convertir energía mecánica completamente en energía térmica (como en la fricción), hay muchas restricciones para efectuar La transformación inversa.

La única forma en que somos capaces de efectuar la transformación continua de energía térmica en energía mecánica es teniendo “reservorios de calor” a dos temperaturas diferentes, e interactuando entre ellas una máquina que transforme una parte del calor que fluye del reservorio caliente al frío en trabajo (máquina térmica) .

En resumen, la segunda ley establece los procesos que sin violar la primera ley no ocurren en la naturaleza. La primera Ley establece simplemente la conservación de energía.

Ejemplo 108. Una mol de un gas monoatómico se lleva por un ciclo $abca$ como se muestra en la figura. El proceso $a \rightarrow b$ es un proceso isotérmico a 400K y el proceso $c \rightarrow a$ es un proceso adiabático.

- Hallar la presión, el volumen y la temperatura para los puntos a , b y c .
- Hallar el trabajo total en el ciclo.
- Hallar los calores en cada uno de los procesos (Q_{ab} , Q_{bc} y Q_{ca}).
- Hallar la eficiencia del ciclo.

