

2. Termodinámica macroscópica de gases

Sugerencias para el trabajo en clase:

Los siguientes problemas están pensados para abordar algunos aspectos particulares de la termodinámica de gases ideales y reales. En la mayoría de ellos, no es necesario hacer muchas cuentas para entender los ejercicios, y basta con saber plantear unas pocas relaciones importantes. Por esto, les proponemos que se tomen un tiempo para pensar cada uno sin hacer ninguna cuenta, y recién después planteen las ecuaciones que necesiten para resolverlos. También, las representaciones gráficas pueden ayudarlos mucho a entender de un modo cualitativo el comportamiento de un sistema. ¡Úsenlas lo máximo posible!

Problemas para hacer y discutir en clase:

- 1) Un cilindro contiene un gas a $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ y está dividido en dos partes iguales de volumen V por un pistón móvil sin rozamiento. El gas en ambas divisiones está a la misma presión. Se eleva hasta $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ la temperatura del gas de una de las divisiones y se mantiene la temperatura del gas en la otra división en el valor original. Se supone que el pistón del cilindro es aislador perfecto.
 - a) Describa cualitativamente cómo cambia el estado de equilibrio del sistema
 - b) ¿Qué variables (P , V , T) cambian en cada compartimiento?
 - c) Según lo respondido anteriormente: Son iguales o diferentes para cada compartimiento V_{final} y V_{inicial} ? Muestre cuál es la relación de volúmenes en el nuevo estado de equilibrio.

- 2) Dos bulbos de igual volumen V están unidos por medio de un tubo delgado de volumen despreciable y contienen n moles de hidrógeno a 0°C y 1 atm de presión. Este estado de equilibrio es perturbado de la siguiente manera: uno de los bulbos se sumerge en un baño de vapor a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ mientras que el otro se mantiene a 0°C .
 - a) ¿Cómo llega al equilibrio el nuevo sistema? Sin hacer cuentas, piensen que variables están fijas y cuales deben cambiar.
 - b) ¿Es igual o diferente la cantidad de moles de gas de cada bulbo en el nuevo equilibrio? ¿De qué variable/s depende esto para este sistema? Muéstrelo.

- 3) *Trabajo realizado por un gas.* Se tiene un cilindro con un pistón sin rozamiento que contiene V_1 de gas ideal monoatómico ($\gamma=5/3$) a presión atmosférica ($P_1=1\text{ atm}$) temperatura T_1 . Se comprime el gas hasta que el volumen sea V_2 (menor que V_1).
 - a) Sin hacer las cuentas numéricas, calcule el trabajo realizado por el gas en cada uno de los siguientes casos:
 - i. Si el proceso es isotérmico.
 - ii. Si el proceso es a $P_{\text{ext}} = \text{cte}$.
 - iii. Si el proceso es adiabático reversible.
 - b) Grafique en un diagrama P-V los procesos isotérmico y adiabático partiendo del estado inicial P_1, V_1, T_1 y muestre gráficamente el trabajo en cada caso. ¿Cuál es mayor y por qué?
 - c) El proceso a presión externa constante, ¿es reversible? Si es reversible, explique por qué. Y si considera que es irreversible, diga si puede graficar en un diagrama P-V la evolución del estado del sistema. ¿Cómo calcula el trabajo entonces?
 - d) ¿Cuánto varía la energía interna del gas en el proceso adiabático? ¿y en el isotérmico? (sin hacer cuentas, sólo diga si se puede calcular y cómo).

Importante: Recuerde que la energía interna de un gas ideal es una función de estado que sólo depende de la temperatura, es decir $U=U(t)$.

- 4) *Diferencias entre un gas ideal y un gas real.* La ecuación de estado de los gases ideales es una muy buena descripción de la termodinámica de los gases en condiciones de altas temperaturas y muy baja densidad. Sin embargo, cuando la temperatura y la presión son tales que el gas está cerca de la condensación, la descripción de 'gas ideal' se aleja notoriamente de la realidad. Hay muchas ecuaciones de estado que se propusieron para tener en cuenta el comportamiento de los gases reales. Entre ellas, sobresale por su simplicidad, la que elaboró en 1873 Johannes Diderik van der Waals. Teniendo en cuenta el tamaño de las moléculas y la atracción entre ellas, propuso una ecuación de estado que hoy lleva su nombre y que describe muy bien la termodinámica de los gases en un rango amplio de temperaturas y presiones. La ecuación de van der Waals es:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

La ecuación tiene dos parámetros, a y b , que dependen de cada gas. ¿Qué efectos tiene en cuenta cada uno de ellos?

- 5) *Sistema líquido-vapor.* Consideremos un sistema de dos fases, líquido-vapor. Consideremos un líquido encerrado en un cilindro que tiene un émbolo en un extremo. El espacio entre la superficie del líquido y la de contacto del émbolo estará lleno de vapor saturado a la presión P , que sólo depende de la temperatura del vapor y no de su volumen. Las isothermas para este sistema líquido-vapor se muestran en la figura de abajo (diagrama P-V).

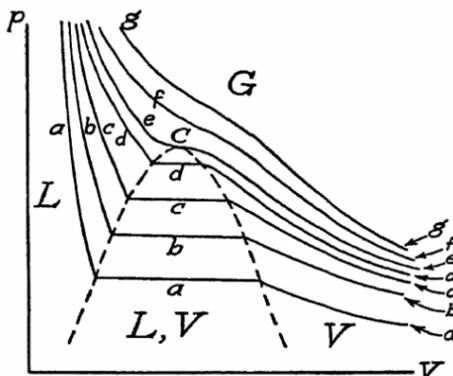


Fig. 13

Figura obtenida del libro *Termodinámica* de Enrico Fermi.

Analicen las isothermas. En las isothermas de temperaturas menores a la que C (temperatura crítica), se distinguen claramente 3 regiones por sus diferentes pendientes. ¿A qué se debe esa diferencia? ¿Cómo interpreta que la pendiente de las isothermas sea mucho mayor en la fase líquida que en la fase gaseosa?

- 6) Algunas isothermas que predice la ecuación de estado de van der Waals se muestran en la figura de abajo. Como vemos tienen un máximo y un mínimo de presión. Compare con las isothermas mostradas en el problema 5). Encuentre similitudes y diferencias. Analice especialmente lo que ocurre para temperaturas inferiores y superiores a la temperatura crítica.

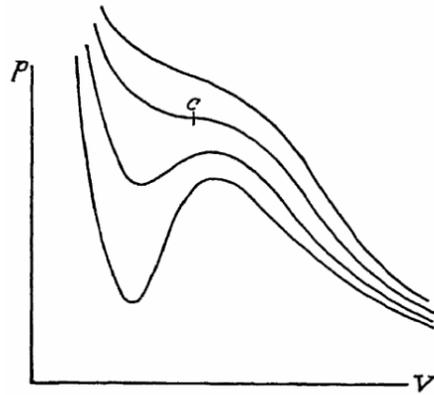


Fig. 14

Figura obtenida del libro *Termodinámica* de Enrico Fermi.

- ¿Cuál es la razón de las diferencias cualitativas entre los dos conjuntos de isothermas (problema 5) y problema 6)?
- Consideremos más en detalle lo que ocurre con una isoterma de una temperatura menor a la temperatura crítica. En la siguiente figura se muestran dos isothermas, una de la ecuación de van der Waals (curva que une los puntos ABCDEFG) y otra que tiene en cuenta la coexistencia de fases líquido-vapor como en el problema 5) (tramo BHDIF). Las dos isothermas son de la misma temperatura. ¿Cómo es esto posible?

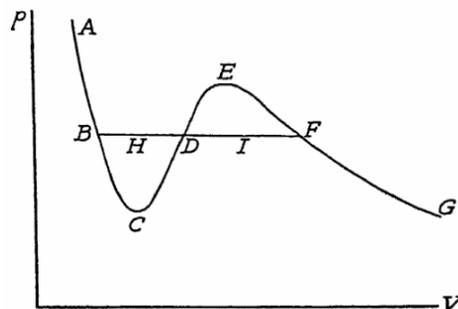


Fig. 15

Figura obtenida del libro *Termodinámica* de Enrico Fermi.

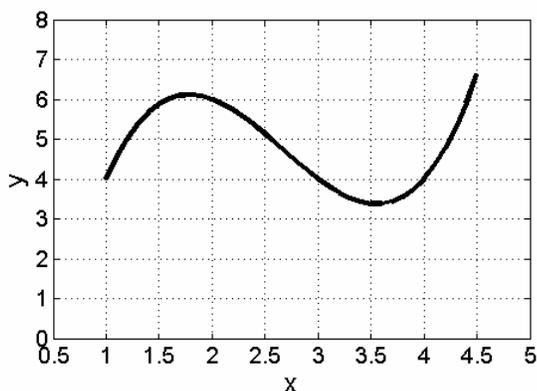
- Generalmente si se comprime un vapor no saturado hasta la presión de saturación, y luego reducimos aún más el volumen, generalmente se produce la condensación de una parte del vapor sin un nuevo incremento de la presión (tramo GFI...). Esto corresponde a las isothermas del problema 5). Sin embargo, si comprimimos el vapor de forma muy cuidadosa y lentamente, y lo mantenemos libre de partículas de polvo, podemos alcanzar una presión considerablemente mayor que la de saturación, sin llegar a la condensación. En esta situación decimos que **el vapor está sobresaturado**. Pero los estados sobresaturados son lábiles; cualquier leve alteración puede producir la condensación, haciendo que el sistema pase de un estado estable, caracterizado por una fase líquida y una de vapor. Dicho esto, considere el ciclo FEDIF y discuta si es reversible o irreversible.

- 7) *El problema de calcular una integral.* El trabajo de un gas durante una expansión se calcula como:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P(V).dV$$

¿Cómo se podría calcular el trabajo hecho por un gas si la función $P(V)$ es tal que no se puede calcular de forma analítica la integral? Este es un problema más común de lo que parece, ya que hay muchas situaciones (no sólo en termodinámica) en las que queremos integrar una función complicada o que ni siquiera conocemos su fórmula y sólo tenemos los valores numéricos (como en un experimento). En esos casos tenemos que calcular la integral *numéricamente*. ¿Cómo se puede hacer? *Ayuda: recuerde que geoméricamente, la integral es el área bajo la curva de la función.*

Por ejemplo, supongamos que queremos calcular la integral de la función $f(x)$ (ver figura) entre $x=1$ y $x=4.5$. Haga un cálculo a mano alzada de la integral y luego compare el resultado con el resultado exacto:

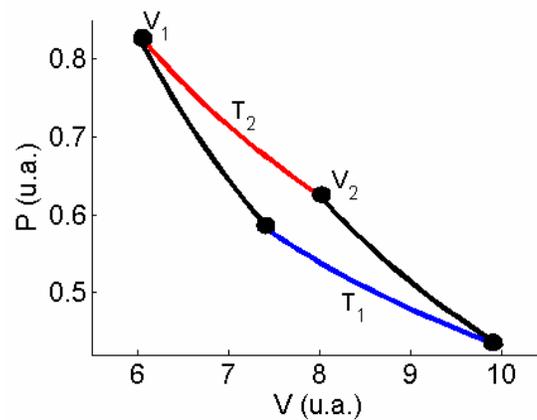


La función que graficamos es $f(x) = (x-1)(x-3)(x-4) + 4$ y la integral calculada en forma analítica es:

$$I = \int_1^{4.5} [(x-1)(x-3)(x-4) + 4] dx \cong 16.8$$

8) *Máquinas térmicas.* Se tiene una maquina que opera según el ciclo de Carnot entre las temperaturas T_1 y T_2 utilizando un gas ideal. El primer tramo del ciclo es una expansión isotérmica desde el volumen inicial V_1 hasta un volumen V_2 como se muestra en la figura.

- Conociendo T_1 , T_2 , V_1 y V_2 (o sea, los primeros dos estados del ciclo y la temperatura de la segunda fuente), ¿queda determinado cuanto deben valer los volúmenes V_3 y V_4 ? Si se puede, halle V_3 en función de los datos. (para simplificar suponga que $nR=1$ ($n=12,19512$ moles de gas en este ciclo))
- Ahora, supongamos que la misma maquina realiza un ciclo entre las mismas temperaturas T_1 y T_2 pero con una expansión inicial al doble del volumen ($V_2^* = 2 V_2$) ¿Serán iguales o distintos la eficiencia y el trabajo entregado de estos dos ciclos? Responda explicando por qué. Ilustrar su respuesta con un gráfico en el plano P-V.



Constantes:

$$T(^{\circ}\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273$$

$$R=0.082 \text{ l.atm/K.mol}$$