

Escuela: CENS RODEO

Docente: Rolando Gastón Olarte

Año: TERCERO

Ciclo: Superior

Turno: VESPERTINO

Área Curricular: QUIMICA

🚦 Título de la propuesta: TERMODINÁMICA.

GUIA N°7: INVESTIGAR ESTOS TEMAS

Preguntas:

- 1) - ¿Cuántos moles de oxígeno ocupan un volumen de 10 litros cuando su presión es de 4 atmósferas y su temperatura de 27°C?
- 2) - Un tubo de 20 litros de volumen contiene 4 moles de gas a 300k de temperatura. ¿cuál es el valor de su presión?
- 3) - Una masa de 0,1 mol de gas se encuentran en un recipiente con un embolo. Se lo calienta hasta una temperatura 400 k manteniéndose su presión en 1 atmósfera. ¿Cuánto vale su volumen en estas condiciones?
- 4) - ¿Qué trabajo realiza sobre el medio una masa de gas contenida en un dispositivo cerrado, que se expande a una presión constante de 2 atm, desde un volumen de $2 \cdot 10^{-3} \text{m}^3$ hasta $6 \cdot 10^{-3} \text{m}^3$?

La unión de esas testativas en el sentido de lograr que la caótica diversidad de resultados experimentales armonizados correspondan a un sistema lógicamente ordenado.

Albert Einstein

9 TERMODINÁMICA

CONTENIDOS

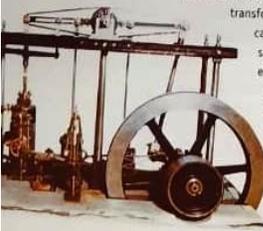
- Termodinámica
- Los gases y la teoría cinético-molecular
- Energía interna de un sistema
- Relación entre trabajo, calor y energía interna
- Primer Principio de la Termodinámica
- Procesos termodinámicos
- Máquinas térmicas
- Segundo Principio de la Termodinámica
- Entropía
- Ciclo de Carnot
- Máquinas frigoríficas

El mecánico inglés Thomás Savery (1650-1715), construyó en 1698 una máquina para bombear agua de las profundidades de las minas. Utilizó la presión del vapor para generar energía mecánica con fines industriales. La máquina de Savery fue perfeccionada por Thomás Newcomen (1663-1729) y se utilizó en muchos países europeos durante casi un siglo. El mecánico escocés James Watt (1736-1819), mientras reparaba una máquina de Newcomen, se dio cuenta de que el rendimiento de este sistema era poco satisfactorio. Por lo tanto, en 1765 construyó su propia máquina perfeccionando el mecanismo anterior.

Esa época fue decisiva para la física, ya que los científicos comprendieron que muchos fenómenos mecánicos, ópticos, eléctricos o magnéticos podían interpretarse con el mismo concepto de energía. En todos estos procesos se producen intercambios y transformaciones de energía en un mismo sistema o entre sistemas. Se desarrolló así la **termodinámica** como ciencia a fines del siglo XVIII y principios del XIX, debido a la necesidad de aprovechar las transformaciones de energía térmica y mecánica. Los aportes de la termodinámica son muy amplios si se desean conocer los principios energéticos de diversos sistemas, como por ejemplo, un motor, una máquina, un ecosistema, o el universo.

En el siglo XVII se aceptaba que el calor era una manifestación del movimiento. Los científicos de la época mantuvieron la idea de Galileo, que opinaba que el calor estaba asociado con la agitación de las pequeñas partículas de materia que componen a todos los cuerpos. Con la llegada del siglo XVIII se produjo un cambio de concepción sobre la teoría de la combustión, basada en la hipótesis de la existencia de una *materia ígnea*, sin peso, que poseerían la madera, el carbón y la pólvora, a la que llamaron **flogisto**.

En la máquina de Watt el vapor se condensa en un recipiente especial llamado condensador y se conecta a un cilindro mediante un tubo que se cierra en sus extremos.



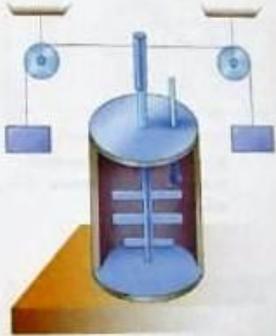
Años más tarde, alrededor de 1787, el químico Joseph Louis Lavoisier (1736-1813) llamó **calórico** a esa sustancialidad de la materia que fluiría desde los cuerpos de mayor temperatura a los de menor temperatura. Sin embargo, la teoría del calórico fue fuertemente criticada en 1798 por Benjamin Thompson (1753-1814), quien contempló la gran cantidad de calor liberada al fabricar los cañones de guerra. Ordenó que se preparara un cañón de latón que introdujo en dos galones de agua fría que giraban contra una fresa de acero despuntada. La temperatura del agua aumentó hasta llegar a hervir. Los defensores de la teoría del calórico sostenían que el calórico era extraído del latón por la fresa, pero Thompson demostró que se podía seguir generando calor mientras se realizaba el trabajo. No era posible que el latón tuviese una cantidad inagotable de una sustancia como el calórico. Julius Robert Mayer, en su primer ensayo escrito en 1842, desafió también a la teoría del calórico y propuso que las distintas formas de energía eran cuantitativamente indestructibles y cualitativamente convertibles. Así comenzó a imponerse el concepto de energía sobre el del calórico.

Alrededor del 1850 el rigor de las investigaciones de James Prescott Joule (1818-1889), junto con la aceptación creciente de la teoría cinética, pusieron de manifiesto la equivalencia del trabajo y el calor, y dejaron atrás las ideas sobre el calórico. Joule utilizó un aparato con unas pesas que, al caer, hacían girar un conjunto de paletas sumergidas en agua. La disminución de la energía mecánica debida al rozamiento se calculaba a partir del peso de las pesas y las alturas de las cuales caían. Conociendo la masa de agua y el aumento de su temperatura pudo determinar la cantidad de calor equivalente al trabajo realizado por las pesas. Los resultados aportados fueron traducidos a las actuales unidades:

$$1 \text{ kcal} = 1000 \text{ cal} = 4186 \text{ joule}$$

Por lo tanto, para producir 4186 joule de energía, o 1000 cal, elevan 1 °C la temperatura de 1 kg de agua.

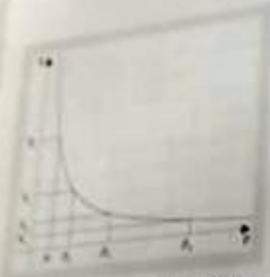
Cámara frigorífica.



Aparato utilizado por Joule para medir el equivalente mecánico del calor.

Los gases

Una masa de gas ocupa un volumen que depende de las condiciones de presión y temperatura a las que se encuentra. Las leyes de los gases estudian el comportamiento de un gas si se mantienen constantes algunas magnitudes y se varían las restantes. Estas leyes, junto con la teoría cinético-molecular, permitieron establecer un modelo de partículas que se empleó para comprender y explicar la naturaleza de la materia.



Representación gráfica de la evolución de un gas a temperatura constante o isoterma.

Ley de Boyle: evolución de un gas a temperatura constante

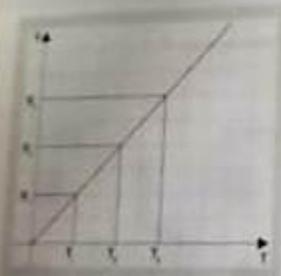
Robert Boyle (1627-1691) observó que si se comprime o se expande un gas a temperatura constante cuando la presión aumenta, el volumen se reduce y viceversa. Sus mediciones concluyeron en la ley que lleva su nombre y dice:

En una evolución a temperatura constante el volumen de una determinada masa de gas, es inversamente proporcional a la presión de ese gas.

La expresión matemática de esta ley es:

$$p \cdot V = K \quad \text{o bien} \quad p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$$

donde p indica la presión del gas, V su volumen y K es una constante.



Representación gráfica de la evolución de un gas a volumen constante o isobaria.

Ley de Charles y Gay-Lussac: evolución de un gas a presión constante

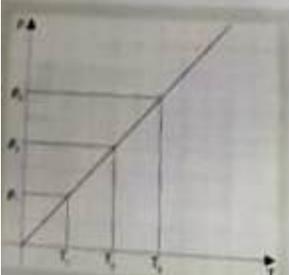
Jacques Charles (1746-1823) y Joseph Gay-Lussac (1778-1850) observaron que el volumen de un gas a presión constante disminuye a medida que desciende la temperatura. Las mediciones efectuadas llevaron a enunciar la ley que vincula el volumen con la temperatura absoluta:

En una evolución a presión constante el volumen de una determinada masa gaseosa es directamente proporcional a su temperatura absoluta.

La expresión matemática es la siguiente:

$$\frac{V}{T} = K \quad \text{o bien} \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

donde V es el volumen del gas, T la temperatura y K es constante.



Representación gráfica de la evolución de un gas a presión constante o isocórica.

Ley de Charles y Gay-Lussac: evolución de un gas a volumen constante

Cuando se encierra un gas en un recipiente de tal manera que su volumen se mantiene fijo y varía su temperatura, se observan variaciones de presión. La ley que describe esta situación indica que:

En la evolución de un gas a volumen constante, la presión de una determinada masa gaseosa es directamente proporcional a su temperatura absoluta.

La expresión matemática es la siguiente:

$$p \cdot V = K \quad \text{o bien} \quad \frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2}$$

donde p es la presión del gas, T la temperatura y K es constante.

Aplicación de las leyes de los gases

Un recipiente contiene 10 litros de gas a una presión de 1,5 atm. ¿Cuál será su volumen si manteniéndose la temperatura constante, la presión se eleva a 2 atm?

De este sistema se conocen: el estado inicial $V_1 = 10$ litros, $p_1 = 1,5$ atm y la presión en el estado final $p_2 = 2$ atm. Es necesario calcular el volumen del estado final, es decir, V_2 . A temperatura constante, según la ley de Boyle, se cumple que $p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$. Entonces, el volumen V_2 que se desea conocer es: $V_2 = \frac{p_1 \cdot V_1}{p_2}$

Como un litro equivale a $1 \text{ dm}^3 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ y una atmósfera de presión normal equivale a $101\,300 \text{ Pa}$ o bien $101\,300 \text{ N/m}^2$, entonces:

$$V_2 = \frac{1,5 \cdot 101\,300 \text{ N/m}^2 \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{2 \cdot 101\,300 \text{ N/m}^2} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 7,5 \text{ litros}$$

Ecuación general de los gases ideales

Se dice que un gas se comporta como un **gas ideal** cuando cumple con las tres leyes anteriores. Un gas real se aproxima a uno ideal cuando se encuentra a baja presión y a alta temperatura. Siempre que la masa permanezca constante y la temperatura se exprese en escala Kelvin, la ecuación matemática, que combina los resultados de las tres leyes de los gases enunciadas, llamada **ecuación general de estado** es:

$$\frac{p \cdot V}{n \cdot T} = R \quad \text{o bien} \quad \frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2}$$

donde P es la presión, T la temperatura, V el volumen, n es el número de moles y R es constante.

Como un mol de cualquier gas a 1 atm de presión y 273 K de temperatura ocupa un volumen de 22,4 litros, se pueden reemplazar estos valores en la ecuación anterior y se obtiene:

$$R = \frac{p \cdot V}{n \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22,4 \text{ l/mol}}{1 \text{ mol} \cdot 273 \text{ K}} = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Como 1 litro = $1 \text{ dm}^3 = 0,001 \text{ m}^3$ y 1 atmósfera de presión normal es equivalente a $101\,300 \text{ Pa}$ o a $101\,300 \text{ N/m}^2$, luego la constante en el sistema internacional se expresa como:

$$R = \frac{0,082 \cdot 0,001 \text{ m}^3 \cdot 101\,300 \text{ N/m}^2}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

se abrevia R y se llama **constante universal de los gases ideales**.

La **ecuación general de los gases ideales** para n moles es entonces:

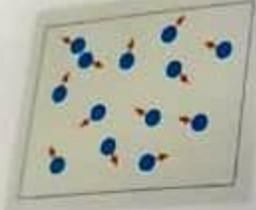
$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

La teoría cinético-molecular

En 1868 el físico escocés James C. Maxwell (1831-1879) y el físico austriaco Ludwig Boltzmann (1844-1906) retomaron una idea que había desarrollado en 1738 el suizo Daniel Bernoulli (1700-1782). Según este modelo los gases están formados por una gran cantidad de moléculas que se mueven al azar. Desarrollaron, así, la **teoría cinético-molecular** de los gases cuyos postulados principales son los siguientes.

■ Las moléculas de los gases están muy separadas entre sí y entre ellas no existen fuerzas de atracción ni de repulsión. Las moléculas tienen masa, pero su volumen se considera despreciable comparado con el volumen total del gas. Las moléculas se mueven continuamente en línea recta y al azar, y chocan entre sí o bien con las paredes de los recipientes que las contienen. Se dice que están en permanente estado de agitación térmica. En un sistema gaseoso, las moléculas tienen diferentes velocidades y por lo tanto distintas energías cinéticas. La energía cinética promedio de dichas partículas es proporcional a la temperatura absoluta del gas. Es decir, a una misma temperatura, las moléculas de cualquier gas tienen la misma energía cinética media.

■ La presión que el gas ejerce sobre el recipiente se debe a los choques de las moléculas con el recipiente en todas direcciones. Como los choques entre moléculas son elásticos, la energía cinética total del sistema se conserva; es decir, no cambia por efecto de estos choques.



Modelo molecular de un sistema gaseoso, según la teoría cinético-molecular.

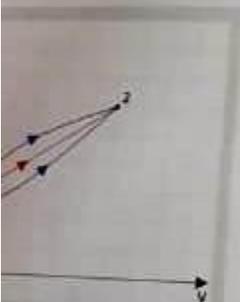
La energía interna de un sistema

Los sistemas materiales están formados por partículas que poseen cierta cantidad de energía relacionada con sus movimientos y posiciones. La suma de todas las energías de todas las partículas que lo integran se denomina **energía interna** del sistema. Por ejemplo, en un proceso de combustión, la energía química de la sustancia combustible se transforma en energía interna de sus partículas. Se produce, entonces, un aumento de la velocidad de dichas partículas; o sea, aumenta la energía cinética de cada una, lo que implica un incremento de la temperatura. La variación de la energía interna del combustible se transfiere al mismo sistema o a otros sistemas en contacto. La energía interna depende del estado de cada sistema y no del estado de cada partícula, ya que es imposible medir la energía de cada una de las partículas que forman el sistema, pero se pueden analizar las variaciones de energía del sistema, al pasar de una situación o estado inicial a otra situación o estado final. Es importante señalar que: *la variación de la energía interna del sistema entre dos estados considerados es siempre la misma*; es decir, no depende de la transformación necesaria para pasar de un estado a otro.

Si un sistema sufre una transformación desde un estado a otro y después vuelve al estado inicial, la variación de la energía interna del sistema es cero. El estado de un sistema está determinado por las posiciones y movimientos de sus partículas. Si se llama U_1 a la energía interna de un sistema en el estado 1 y U_2 a la energía interna en el estado 2, la variación de la energía interna ΔU que sufre el sistema es siempre la misma, independientemente de las transformaciones necesarias para cambiar del estado 1 al estado 2.

Se puede expresar esta variación de energía interna de la siguiente forma:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$



Representación gráfica de la evolución de la energía interna de un sistema al pasar de un estado inicial a otro estado final. La variación de la energía interna del sistema no depende del camino de la transformación necesaria para cambiar su energía interna.

1. ¿Cuántos moles de oxígeno ocupan un volumen...

Cálculo de trabajo en la evolución de un gas

Los conceptos trabajo, calor y energía son muy importantes en el estudio de cualquier proceso termodinámico. Cuando se trabaja sobre un sistema, por ejemplo, cuando se comprime un gas o un resorte, la energía interna del sistema por lo general aumenta. En cambio, cuando el sistema trabaja sobre el medio -por ejemplo, al expandirse el gas-, la energía interna del sistema disminuye. Es importante señalar que en ciertos procesos el trabajo se hace sobre el sistema y en otros el trabajo es realizado por el sistema. De igual forma ocurre con el intercambio de energía en forma de calor. Se denominan **procesos exotérmicos** a aquellos en los que un sistema libera calor al medio, y **procesos endotérmicos** a aquellos en los que el sistema absorbe calor del medio.

Cuando un sistema intercambia energía en forma de calor y trabajo, se utiliza la siguiente convención de signos.

- En un proceso endotérmico, es decir, si el sistema recibe calor del medio, el signo del calor (Q) es positivo. En los procesos exotérmicos -o sea, si el sistema cede o libera calor al medio- el signo es negativo.

- Si el sistema realiza trabajo sobre el medio -se expande-, el trabajo (W) es positivo. Si, en cambio, el medio realiza trabajo sobre el sistema, o sea, si el sistema se contrae, el signo de trabajo es negativo.

Al analizar el sistema formado por un gas que está contenido dentro de un dispositivo provisto con una tapa móvil o émbolo, de manera que el volumen pueda variar, puede observarse que el gas ejerce presión sobre la superficie interior del recipiente y sobre el émbolo debido a los choques constantes de sus moléculas que están en continuo movimiento. Si el sistema se encuentra en equilibrio, la presión y la temperatura dentro del recipiente se consideran uniformes en todos sus puntos. Si se ejerce una fuerza sobre el émbolo y éste baja, el gas se comprime disminuyendo su volumen. Las moléculas del gas chocarán con mayor frecuencia y aumentan de este modo la presión. El sistema recibe energía del medio en forma de trabajo o por la acción de la fuerza externa y se produce un aumento de la energía interna del sistema.

El trabajo necesario para comprimir el gas es:

$$W = F_{\text{ext}} \cdot \Delta x \quad (1)$$

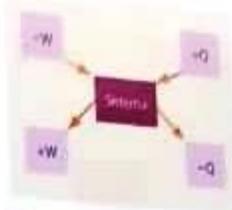
donde F_{ext} es la fuerza ejercida sobre el émbolo del sistema, Δx la distancia que se desplaza el émbolo, y W el trabajo.

Como además se sabe que $p = \frac{F}{S}$, siendo p la presión, F la fuerza y S la superficie, se puede escribir $F = p \cdot S$ y reemplazando en la expresión del trabajo (1) queda que: $W = p \cdot S \cdot \Delta x$

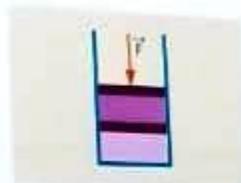
Pero $S \cdot \Delta x$ es el volumen desplazado, por lo cual el trabajo que produjo la variación de volumen en el gas es igual al producto de la presión por la variación de volumen, o sea:

$$W = p \cdot \Delta V \quad \text{o bien} \quad W = p \cdot (V - V_0)$$

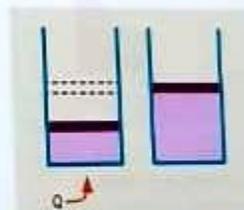
Según la convención adoptada, este trabajo es positivo cuando el sistema entrega energía al exterior y se expande, y negativo cuando la recibe y se comprime.



Convención de signos del calor y el trabajo.



Si se ejerce una fuerza sobre el émbolo, el gas se comprime.



Si se entrega calor al gas, éste se expande.

4. ¿Qué trabajo realiza sobre el medio una masa de gas contenida en un dispositivo cerrado, que se expande a una presión constante de 2 atm, desde un volumen de $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ hasta $6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$?

RECURSOS ENERGETICOS

Recordatorio: todo debe estar relacionado con la Química