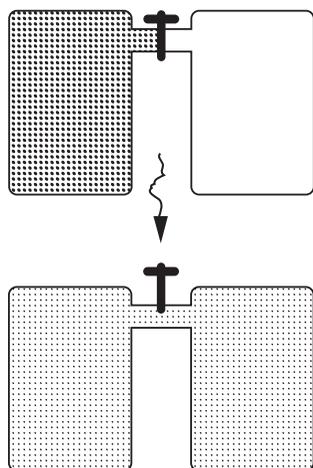


Aplicaciones a gases ideales

Expansión adiabática libre de un gas ideal.

Nos interesa saber de qué variables depende la energía interna de un gas ideal. Para ello describiremos una experiencia realizada por Joule conocida como *expansión adiabática libre de un gas ideal*.

Se utiliza un recipiente rígido adiabático que consta de dos compartimentos adyacentes conectados por una llave de paso inicialmente cerrada. En el compartimento de la izquierda se coloca un gas de comportamiento cercano al ideal y en el de la derecha se hace vacío (presión nula). Se coloca un termómetro dentro del recipiente ocupado y se abre la llave dejando expandir libremente al gas, que va a ocupar ambos recintos. Se observa que la temperatura indicada por el termómetro es la misma antes y después de la expansión.



Dado que el gas no ha hecho trabajo (se expandió en contra del vacío) y que tampoco intercambiado calor (el recipiente es adiabático), se deduce que su energía interna no ha variado, a pesar de que el volumen y la presión del gas cambiaron. De allí puede concluirse que la *energía interna de un gas ideal sólo es función de su temperatura*.

La energía interna de un gas ideal sólo es función de su temperatura

En la expansión adiabática libre de un gas ideal, el gas no intercambia calor ni hace trabajo, por lo tanto su energía interna no cambia. Experimentalmente se observa que la temperatura no cambia mientras se modifica la presión y el volumen. Se concluye, entonces, que la energía interna de un gas ideal sólo es función de su temperatura.

Es razonable que la energía interna de un gas ideal dependa sólo de la temperatura, ya que sus moléculas idealmente puntuales no interactúan entre sí ni sufren transformaciones internas; entonces toda la energía que hay es la cinética de traslación de las moléculas, proporcional a la temperatura absoluta.

Calor específico molar de un gas ideal.

Cuando un gas se calienta a volumen constante, todo el calor que absorbe se invierte en aumentar su energía, y por ende su temperatura. En cambio, cuando un gas se calienta a presión constante se expande y hace trabajo, por lo que sólo parte del calor absorbido se invierte en aumentar la energía interna. Por eso, para aumentar la temperatura de un gas se necesita más calor por mol si el proceso es a presión constante que si es a volumen constante.

Definamos el calor específico molar a volumen constante c_V y el calor específico molar a presión constante c_p :

$$c_V = \frac{Q_V}{n \cdot \Delta T}$$

$$c_p = \frac{Q_p}{n \cdot \Delta T}$$

El calor específico molar depende de la atomicidad:

- para gases ideales monoatómicos: $c_V = 3/2 \cdot R$ y $c_p = 5/2 \cdot R$
- para gases ideales diatómicos: $c_V = 5/2 \cdot R$ y $c_p = 7/2 \cdot R$

(donde R es la constante universal de los gases).

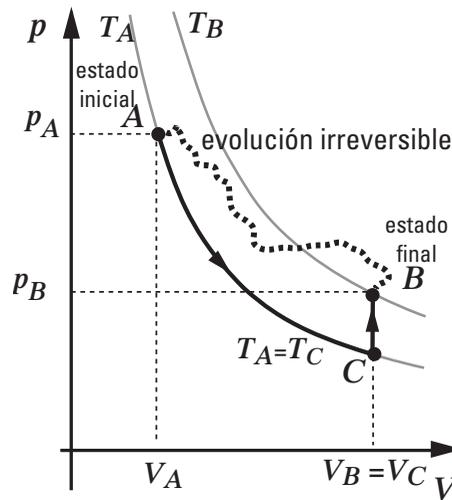
Observamos que el c_p es mayor al correspondiente c_V .

Cálculo de la variación de la energía interna de un gas ideal.

Ya sabemos que la variación de la energía interna de un gas ideal depende exclusivamente de la variación de temperatura: si aumenta su temperatura entonces aumenta la energía interna; si disminuye la temperatura, disminuye su energía interna y si su temperatura no cambia, tampoco cambia la energía interna.

Calculemos la variación de la energía interna en una evolución cualquiera (reversible o no) entre dos estados *A* y *B* cuyas temperaturas sean T_A y T_B respectivamente. Considerando que la energía interna es una función de estado, bastará calcular su variación en alguna evolución en la que consideremos sencillo su cálculo pues este resultado será válido para cualquier evolución entre *A* y *B*.

Observemos el gráfico: queremos calcular la variación de la energía interna cuando el sistema evoluciona irreversiblemente desde *A* hasta *B*; vemos que resulta sencillo calcularla pasando por *C*:



La variación de la energía interna entre A y B es la misma cualquiera sea la evolución. Para su cálculo siempre es posible imaginar una evolución reversible como la ACB: isotérmica de A a C y luego isocórica de C a B.

$$\Delta U_{AB\text{ irrev}} = \Delta U_{ACB}$$

$$\Delta U_{ACB} = \Delta U_{AC} + \Delta U_{CB}$$

$$\text{y } \Delta U_{AC} = 0 \text{ pues } T_A = T_C$$

entonces:

$$\Delta U_{ACB} = \Delta U_{CB} = Q_{CB} - L_{CB}$$

$$\text{y } L_{CB} = 0 \text{ pues es una evolución isocórica}$$

entonces:

$$\Delta U_{ACB} = Q_{CB} = n \cdot c_V \cdot \Delta T_{CB}$$

Para cualquier evolución entre *A* y *B*:

$$\Delta U_{AB} = n \cdot c_V \cdot \Delta T_{AB}$$

Se usa c_V (calor específico molar a volumen constante) aunque la evolución no sea isocórica, n es el número de moles del gas y ΔT es la variación de temperatura del gas entre los estados considerados.

Ejemplo

En la figura se muestra el gráfico $p(V)$ de un gas monoatómico ideal ($c_V = 3/2 R$ y $c_P = 5/2 R$) que evoluciona en forma reversible a lo largo del ciclo indicado **ABCA**. Un ciclo es cualquier evolución en la cual el sistema vuelve al estado inicial después de pasar por otros estados. El ciclo está compuesto por tres etapas:

AB: Una evolución isocórica, donde el volumen es de 3 litros y la presión disminuye desde 6 kPa hasta 2 kPa

BC: Una expansión isobárica, donde la presión es de 2 kPa y el volumen aumenta de 3 litros a 5 litros

CA: Una tercera etapa donde aumenta su presión y disminuye su volumen en forma lineal hasta volver al estado inicial **A**.

Calcularemos para cada etapa y para todo el ciclo:

- el trabajo realizado por el gas
- el calor intercambiado por el gas
- la variación de energía interna del gas

AB:

El trabajo en esta etapa es nulo porque el gas no cambia su volumen (el área bajo la curva es cero). Así que la pérdida de energía interna del gas (la temperatura en **B** es menor a la de **A**) se debe exclusivamente a la pérdida de calor.

$$\Delta U_{AB} = Q_{AB} - L_{AB} = Q_{AB} = n \cdot c_V \cdot \Delta T_{AB} = n \cdot \frac{3}{2} R \cdot T_B - n \cdot \frac{3}{2} R \cdot T_A$$

$$\Delta U_{AB} = Q_{AB} = \frac{3}{2} (p_B \cdot V_B - p_A \cdot V_A) = \frac{3}{2} (2 \cdot 3 \cdot \text{kPa} \cdot \text{l} - 6 \cdot 3 \cdot \text{kPa} \cdot \text{l})$$

$$\Delta U_{AB} = Q_{AB} = \frac{3}{2} (-12 \cdot \text{kPa} \cdot \text{l}) = -18 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = -18 \text{ J}.$$

El gas disminuye su energía interna en 18 J que es la energía que cede en forma de calor.

BC:

En esta evolución el sistema aumenta su energía interna (la temperatura en **C** es mayor que en **B**), a pesar de que hace trabajo sobre el entorno (se expande). Deducimos que debe haber absorbido calor.

$$\Delta U_{BC} = Q_{BC} - L_{BC} = n \cdot c_P \cdot \Delta T_{BC} - p_B \cdot \Delta V_{BC}$$

$$\Delta U_{BC} = \frac{5}{2} (p_C \cdot V_C - p_B \cdot V_B) - 2 \cdot \text{kPa} \cdot 2 \cdot \text{l} = \frac{5}{2} (10 \text{ J} - 6 \text{ J}) - 4 \text{ J}$$

$$\Delta U_{BC} = 10 \text{ J} - 4 \text{ J} = 6 \text{ J}.$$

El gas absorbe 10 J de calor y hace un trabajo de 4 J (área rayada horizontal) así que aumenta su energía interna en 6 J. También calcularemos la variación de la energía interna con la fórmula general:

$$\Delta U_{BC} = n \cdot c_V \cdot \Delta T_{BC} = n \cdot \frac{3}{2} R \cdot T_C - n \cdot \frac{3}{2} R \cdot T_B$$

$$\Delta U_{BC} = \frac{3}{2} (p_C \cdot V_C - p_B \cdot V_B) = \frac{3}{2} (10 \text{ J} - 6 \text{ J}) = 6 \text{ J}.$$

CA:

Calculamos el cambio de energía interna con la fórmula general:

$$\Delta U_{CA} = n \cdot c_V \cdot \Delta T_{CA} = n \cdot \frac{3}{2} R \cdot T_A - n \cdot \frac{3}{2} R \cdot T_C$$

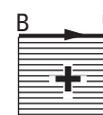
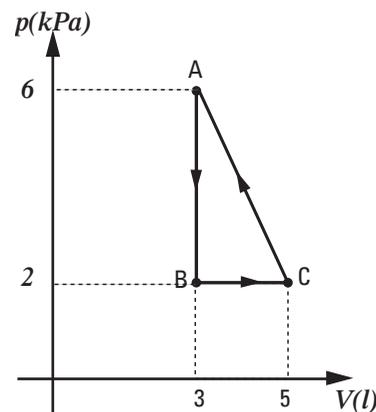
$$\Delta U_{CA} = \frac{3}{2} (p_A \cdot V_A - p_C \cdot V_C) = \frac{3}{2} (18 \text{ J} - 10 \text{ J}) = 12 \text{ J}.$$

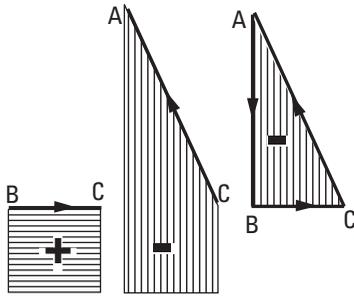
El gas se comprime, es decir, recibe trabajo (es negativo), calculamos su módulo con el área bajo la gráfica (área rayada vertical) sumando el área del rectángulo de base 2 litros (5 l - 3 l) y altura 2 kPa, más el área del triángulo de base 2 litros y altura 4 kPa (6 kPa - 2 kPa):

$$L_{CA} = -(2 \text{ l} \cdot 2 \text{ kPa} + \frac{1}{2} \cdot 2 \text{ l} \cdot 4 \text{ kPa}) = -8 \text{ J}$$

$$Q_{CA} = \Delta U_{CA} + L_{CA} = 12 \text{ J} + (-8 \text{ J}) = 4 \text{ J}.$$

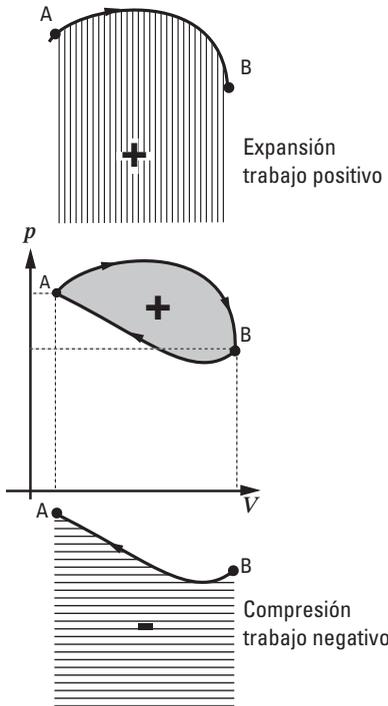
En esta etapa el gas aumenta su energía interna en 12 J porque absorbe 4 J de calor y recibe del entorno 8 J en forma de trabajo.





$$L_{BC} + L_{CA} = L_{ABCA}$$

$$4 J + (-8 J) = -4 J$$



En un ciclo recorrido en **sentido horario** el área en la expansión (+) es mayor que en la compresión (-), entonces la suma de los trabajos da por resultado un trabajo total positivo.

Para todo el ciclo:

Para calcular el trabajo en todo el ciclo sumamos el trabajo en las tres etapas:

$$L_{ciclo} = L_{AB} + L_{BC} + L_{CA} = 0 + 4J + (-8J) = -4J.$$

En la expansión **BC** el trabajo es positivo; en la compresión **CA** el trabajo es negativo y de mayor valor absoluto que en la expansión. Por eso el trabajo total en el ciclo es negativo: el entorno hace un trabajo sobre el gas.

Podemos pensarlo así: la suma de esos tres trabajos equivale, en módulo, al área encerrada por la curva correspondiente al gráfico $P(V)$ del ciclo. El módulo del trabajo intercambiado por el gas a lo largo del ciclo indicado es igual al área rayada del triángulo **ABC**. O sea que podemos expresar el trabajo, en valor absoluto calculando el área dentro del triángulo.

$$|L_{ciclo}| = \frac{1}{2}((5 - 3)l \cdot (6 - 2)kPa) = \frac{1}{2} \cdot 2 \cdot 10^{-3} m^3 \cdot 4 \cdot 10^3 Pa = 4J.$$

Nos resta considerar algo importante: ¿cuál es el signo de este trabajo?, ¿es trabajo realizado por el gas o realizado sobre el gas?

Analicemos el caso de un ciclo cualquiera para sacar conclusiones generales. Cuando el gas recorre un ciclo lo hace, por definición, a lo largo de una curva cerrada. Imaginemos una curva recorrida en sentido horario (en el sentido de las agujas del reloj) que parte desde **A**, llega hacia **B** y luego vuelve desde **B** hasta **A** (ver gráfico).

- En el tramo de **A** hacia **B** el trabajo es positivo, el gas se expande, e igual al área encerrada bajo la curva $P(V)$.
- En el tramo que va desde **B** hasta **A** el trabajo es negativo, porque disminuye el volumen, y es igual a menos el área encerrada bajo la curva $P(V)$.
- El área en la expansión (trabajo positivo) es mayor que en la compresión (trabajo negativo).

Como la curva está recorrida en sentido horario la suma de los dos trabajos da por resultado un trabajo positivo. Si la curva se recorriera en sentido contrario, antihorario, las consideraciones serían exactamente opuestas, el tramo superior correspondería a un trabajo negativo y el inferior correspondería a un trabajo positivo y el resultado daría un trabajo negativo.

Volviendo a nuestro problema, el ciclo de la figura, el triángulo está recorrida en sentido antihorario, por lo tanto el trabajo será la superficie del triángulo con signo negativo de acuerdo a la convención adoptada: $L_{ciclo} = -4 J$ esto quiere decir que el entorno realiza trabajo sobre el sistema.

Para calcular el calor intercambiado por el gas durante el ciclo tenemos que usar una propiedad que se deriva del primer principio. El primer principio asegura que la energía interna se calcula como:

$$\Delta U = Q - L_{sistema}$$

La energía interna es una función de estado, por lo que su variación depende solo de los estados inicial y final, y como estamos en un ciclo podemos asegurar que:

$$\Delta U_{ciclo} = 0$$

$$(en\ efecto\ \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA} = -18J + 6J + 12J = 0)$$

y por lo tanto en cualquier ciclo vale que:

$$Q_{ciclo} = L_{ciclo}$$

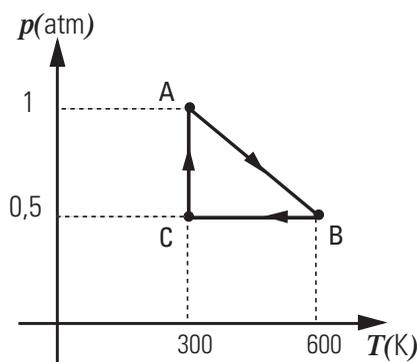
$$(en\ efecto,\ Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA} = L_{AB} + L_{BC} + L_{CA}$$

$$-18J + 10J + 4J = 0 + 4J - 8J = -4J).$$

Es decir que el sistema estudiado en este ejemplo, a lo largo de todo el ciclo, recibe 4 joules de trabajo y los cede en forma de calor.

Ejemplo

Un mol de gas ideal evoluciona según el ciclo **ABCA** de la figura. ¿Cuál es el calor intercambiado (en l. atm) entre **C** y **A**?



En este caso es importante notar dos cosas:

- el gráfico del problema no es un gráfico $p(V)$ como los que vimos hasta ahora, por lo tanto no podremos obtener el trabajo a partir de calcular las áreas en este gráfico.
- como el gráfico representa p versus T , vemos que la evolución entre **C** y **A** es isoterma (a temperatura constante).

Para resolver el problema debemos averiguar la variación de energía interna y el trabajo del gas entre **C** y **A**.

- La variación de energía interna entre **A** y **C** es cero porque el gas evoluciona en forma isotérmica y por lo tanto $\Delta U = 0$ (la energía interna de un gas ideal depende sólo de la temperatura).
- El trabajo entre **C** y **A** podemos calcularlo haciendo el gráfico $p(V)$ entre **C** y **A**. El área gris en el gráfico de la derecha corresponde al trabajo de compresión, que es negativo.

El trabajo en una isoterma es:

$$L_{C \rightarrow A} = \int_C^A \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot dV = n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_A}{V_C}\right).$$

Y recordando que en la isoterma **AC** resulta que:

$$p_A \cdot V_A = p_C \cdot V_C$$

podemos reescribir la expresión anterior como:

$$L_{C \rightarrow A} = n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_C}{p_A}\right)$$

$$L_{C \rightarrow A} = 1 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{l} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 300 \text{ K} \cdot \ln \frac{1}{2} = -17 \text{ l} \cdot \text{atm}.$$

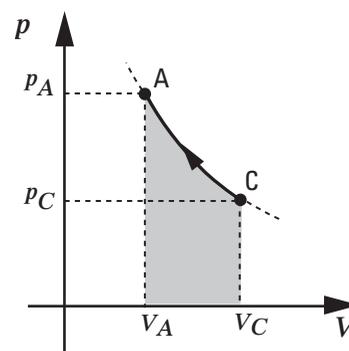
Teniendo en cuenta el primer principio, resulta:

$$\Delta U_{C \rightarrow A} = Q_{C \rightarrow A} - L_{C \rightarrow A}$$

$$0 = Q_{C \rightarrow A} - L_{C \rightarrow A}$$

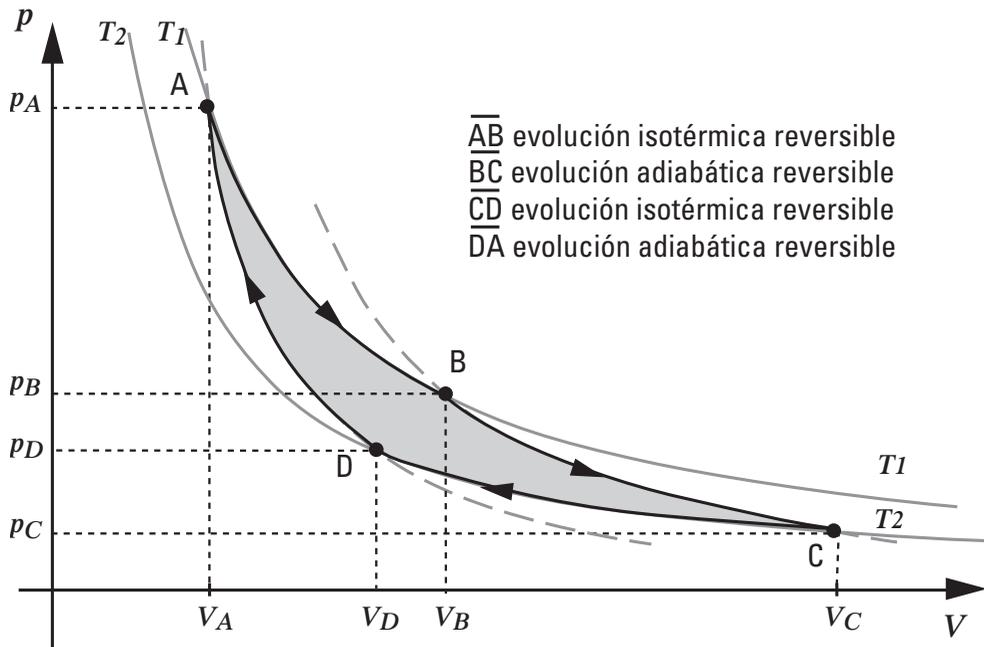
$$Q_{C \rightarrow A} = L_{C \rightarrow A} = -17 \text{ l} \cdot \text{atm}$$

Es decir que el sistema entre entre **C** y **A**. recibe energía en forma de trabajo y la cede íntegramente en forma de calor, sin modificar su energía interna.



Ejemplo

Este es el diagrama $p(V)$ de un gas ideal que realiza un ciclo reversible denominado *ciclo de Carnot*.



Ciclo de Carnot. El sistema evoluciona cíclicamente absorbiendo calor a la temperatura T_1 y cediendo menos cantidad de calor a la T_2 ($T_2 < T_1$); el resto de la energía la entrega en forma de trabajo, que corresponde al área gris.

Analicemos el trabajo, calor y energía interna para cada etapa y para el ciclo **ABCD**.

AB- Es una expansión: el sistema hace trabajo sobre el entorno, el trabajo es positivo. Es isotérmica: la energía interna no varía, por lo tanto el sistema absorbe calor a la temperatura T_1 y toda esa energía la invierte en hacer trabajo.

BC- Es una expansión: el sistema hace trabajo sobre el entorno, el trabajo es positivo. Es adiabática: el sistema no intercambia calor, por lo tanto el sistema hace trabajo a costa de una pérdida de energía interna, la temperatura baja: T_2 es menor que T_1 .

CD- Es una compresión: el entorno hace trabajo sobre el sistema, el trabajo es negativo. Es isotérmica: la energía interna no varía, por lo tanto toda la energía que el sistema recibe en forma de trabajo la cede en forma de calor a la temperatura T_2 .

DA- Es una compresión: el entorno hace trabajo sobre el sistema, el trabajo es negativo. Es adiabática: el sistema no intercambia calor, por lo tanto toda la energía que el sistema recibe en forma de trabajo la invierte en aumentar su energía interna, aumenta la temperatura desde T_2 hasta T_1 .

ABCD- El trabajo total en el ciclo es positivo, el sistema hace trabajo sobre el entorno (la curva se recorre en sentido horario), corresponde, gráficamente, al área pintada de gris. Como en todos los ciclos, la variación de la energía interna del sistema es cero porque vuelve a su estado inicial. Por lo tanto el calor neto intercambiado con el entorno es positivo y de igual valor al trabajo total en el ciclo. El sistema evoluciona cíclicamente absorbiendo calor a la temperatura T_1 y cediendo menos cantidad de calor a la T_2 ($T_2 < T_1$); el resto de la energía la entrega en forma de trabajo.

Ejemplo

El Tour de Francia es una competencia de ciclismo que dura tres semanas en la que los participantes recorren 3500 km en un total de 21 etapas (una por día). En ese período el ciclista come y bebe mucho: el contenido energético de los alimentos ingeridos diariamente es de 7500 kcal y bebe casi 10 litros diarios de líquido. Sin embargo, el atleta mantiene su peso más o menos estable.

En una de las etapas, los velocistas recorren 190 km, en camino horizontal, demorando unas 6 horas. El trabajo mecánico que desarrolla el ciclista depende, casi en su totalidad, de la fuerza de resistencia aerodinámica a las que tendrá que hacer frente, en razón de la gran velocidad que desarrolla. Marchando con velocidad constante en el llano, el trabajo mecánico es de, aproximadamente, 6 MJ; el 80 % de ese valor corresponde al esfuerzo contra la resistencia del aire.

a) Suponiendo que el resto del día el atleta descanse, consumiendo sólo 70 kcal por hora (ver recuadro: **TMR: Tasa metabólica en reposo**), ¿cuál es el consumo energético adicional (respecto al reposo) por participar de la carrera?

Como el ciclista mantiene su peso, entonces, la entrada y salida de energía se compensan: el aporte energético de la alimentación diaria repone el desgaste energético del día.

Si hubiera descansado todo el día su consumo energético habría sido de 1680 kilocalorías (70 kcal/h x 24 h = 1680 kcal).

Como el aporte energético de la alimentación diaria es de 7500 kcalorías, el consumo energético adicional por participar de la carrera es de 5820 kilocalorías (7500 kcal – 1680 kcal = 5820 kcal).

b) Compare este valor con el trabajo mecánico, ¿qué falta considerar para cerrar el balance energético?

El trabajo mecánico es de unos 6000 kJ que equivalen a 1435 kcal (6000 kJ / 4,18 kcal). Sólo una parte del consumo energético adicional se invierte en trabajo mecánico, el resto se disipa en forma de calor. Entonces, cerrando el balance, el calor liberado es de 4385 kcal (5820 kcal – 1435 kcal = 4385 kcal).

c) El ciclista pierde la mayor parte del calor por evaporación de agua en los pulmones, la mucosa y la piel; también calienta el aire que respira. Y si el tiempo es cálido pierde, proporcionalmente, poco calor por radiación y convección. Teniendo en cuenta que el calor latente a la temperatura corporal es de unos 580 cal/g, estime cuánta agua de su cuerpo se evapora.

Suponiendo que pierda 4000 kcal por evaporación, el agua evaporada sería de 6890 gramos de agua (4000 kcal / 580 cal/g = 6890 g), que equivalen a 6,9 litros. Es coherente con el hecho de que el ciclista consume casi 10 litros diarios de líquido.

d) Para este recorrido horizontal de 190 km, ¿cuál es el valor de la fuerza media de resistencia del aire?

El módulo del trabajo de la fuerza del aire a lo largo de un camino de 190 km es de 4800 kJ (80 % de 6000 kJ), entonces la fuerza media de rozamiento del aire es de 25,2 N (4800 kJ / 190 km = 25,2 N).

e) La fuerza de resistencia del aire es directamente proporcional al cuadrado de la velocidad. Si suponemos que en un caso típico la constante de proporcionalidad k vale 0,31 kg/m ¿cuál sería el valor



Foto: Joel Saget

TMR: Tasa metabólica en reposo

Es el valor mínimo de potencia necesario para realizar las funciones metabólicas esenciales. Corresponde al ritmo de consumo energético de una persona en reposo y despierta en una habitación a temperatura agradable y después de un ayuno de 10 horas. El valor medio de la tasa metabólica basal para un hombre joven de 70 kg es de unos 70 kcal/h. A veces se expresa por unidad de peso corporal. El consumo energético diario con esa tasa representa del 50% al 70% del gasto energético diario de las personas sedentarias. El 50 % de la TMR es para el funcionamiento del cerebro, el 30 % para el aparato circulatorio, y el 20 % para el resto de los órganos. La TMR se mide a través del volumen y temperatura del aire que espira la persona, a la que le ponen una mascarilla con un tubo que lo recoge.

Equivalente energético del oxígeno

Como más del 95% de la energía consumida por el organismo proviene de reacciones del oxígeno con los distintos alimentos, la tasa metabólica se puede calcular con bastante precisión a partir del consumo de oxígeno en un determinado tiempo. En término medio la energía liberada por litro de oxígeno consumido es de 4825 calorías.

Caloría grande. En la literatura de nutrición es frecuente usar una unidad antigua (actualmente incorrecta) para expresar la energía liberada por los distintos alimentos o consumida por los diversos procesos funcionales del organismo: la Caloría (con C mayúscula) que equivale a 1000 calorías.