

# Tema 4 - EL GAS IDEAL

## ÍNDICE

1.	DEFINICIÓN DE GAS IDEAL .....	4.1
1.1	ECUACIÓN DE ESTADO TÉRMICA .....	4.1
1.2	ECUACIÓN DE ESTADO ENERGÉTICA .....	4.3
1.2.1	<i>Experiencia de Joule</i> .....	4.4
1.2.2	<i>Energía interna y entalpía de un Gas Ideal</i> .....	4.5
2.	EL GAS PERFECTO .....	4.6
3.	PROCESOS CUASISTÁTICOS EN GASES IDEALES .....	4.9
3.1	PROCESO ISOCORO .....	4.9
3.2	PROCESO ISOBARO .....	4.10
3.3	PROCESO ISOTERMO.....	4.10
3.4	PROCESO ADIABÁTICO.....	4.10
4.	EL PROCESO POLITRÓPICO .....	4.12
	BIBLIOGRAFIA .....	4.14
	EJEMPLOS DESARROLLADOS .....	4.15
	PROBLEMAS PROPUESTOS.....	4.20

El Modelo de Gas Ideal (MGI) es un modelo sencillo que describe de forma aproximada el comportamiento de los gases a bajas presiones.

## 1. DEFINICIÓN DE GAS IDEAL

El MGI consta de dos ecuaciones de estado: ecuación de estado térmica (relación  $P$ - $v$ - $T$ ) y ecuación de estado energética (relación  $u$ - $v$ - $T$ ). En realidad no son independientes: la ecuación de estado energética se puede deducir de la térmica; sin embargo, de momento las postularemos como dos ecuaciones independientes:

- Ecuación de estado térmica:  $PV=mRT$
- Ecuación de estado energética:  $u=u(T)$

### 1.1 ECUACIÓN DE ESTADO TÉRMICA

Es un hecho experimental para sustancias simples compresibles: la relación  $Pv/T$  se aproxima a un valor fijo a bajas presiones:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{Pv}{T} = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{P}{\rho T} = \lim_{v \rightarrow \infty} \frac{Pv}{T} = R_a \text{ [J/kg K]} \quad [4.1]$$

La constante  $R_a$  depende de cada sustancia, pero es independiente de la temperatura.

Si se expresa la ecuación [4.1] en volúmenes molares (multiplicando por el peso molecular del gas), el valor límite es el mismo para todos los gases

$$\lim_{v \rightarrow \infty} \frac{Pv_m}{T} = R \quad [4.2]$$

donde  $R$  es la constante universal de los gases, cuyo valor es

$$R = 8,31451 \left[ \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right] = 8,31451 \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{kmol K}} \right] \quad [4.3]$$

La relación entre las dos constantes (la universal y la de cada gas) viene dada por

$$R_a = \frac{R}{M} \quad [4.4]$$

Por tanto, la ecuación de estado térmica del GI (gases a bajas densidades) es cualquiera de las siguientes:

$$\boxed{\begin{array}{l} Pv = R_a T \\ P = \rho R_a T \\ Pv_m = RT \\ PV = m R_a T \\ PV = NRT \end{array}} \quad [4.5]$$

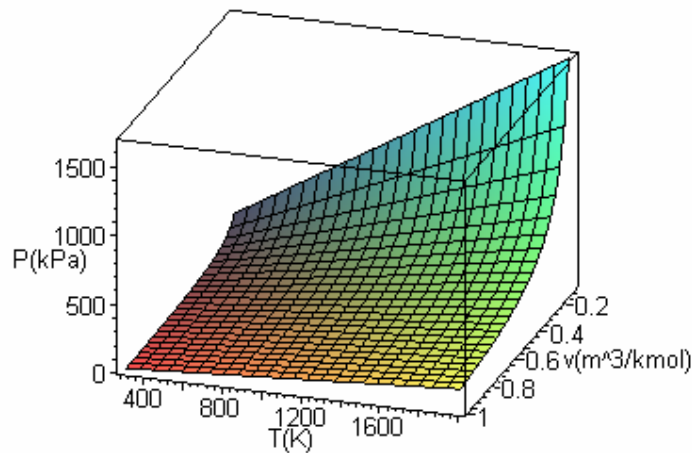
La desviación respecto al comportamiento del GI se mide con el factor de compresibilidad:

$$Z = \frac{Pv}{R_a T} = \frac{P}{\rho R_a T} \quad [4.6]$$

Es evidente que una definición alternativa del MGI es

$$\lim_{P \rightarrow 0} Z = 1 \quad [4.7]$$

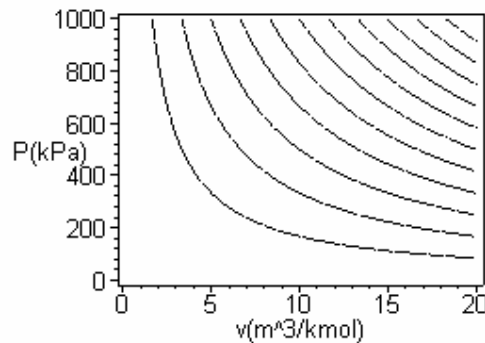
El comportamiento  $P$ - $v$ - $T$  de los gases no ideales (gases reales) se puede hacer analizando su desviación del MGI, con el factor de compresibilidad. Se ha comprobado que, si se expresan la presión y la temperatura divididas por la presión crítica y la temperatura crítica (coordenadas reducidas:  $P_r = P/P_c$ ,  $T_r = T/T_c$ ), el comportamiento de todos los gases reales es prácticamente idéntico, con pequeñas diferencias.



**Figura 4.1** – Superficie  $P$ - $v$ - $T$  de un gas ideal. Las líneas rectas dibujadas son isobaras. Se trata de una superficie reglada. Ha sido dibujada con el comando de Maple:

```
P:=R*T/v:plot3d(subs(R=8.314,P*1e-2),v=0.1..1,T=300..2000,axes=boxed,contours=20,orientation=[18,60],labels=[`v(m^3/kmol)`,`T(K)`,`P(kPa)`]);
```

La superficie  $P$ - $v$ - $T$  tiene el aspecto mostrado en la Figura 4.1. En la Figura 4.2 se muestran varias isothermas en el diagrama  $P$ - $v$ .



**Figura 4.2** – Isothermas en el plano  $P$ - $v$  de un gas ideal. Imagen dibujada con el comando de Maple:

```
restart:T:=P*v/R:plot3d(subs(R=8.314,T),v=0.1..20,P=0.1..1000,axes=boxed,style=contour,contours=10,color=black,orientation=[-90,0],labels=[`v(m^3/kmol)`,`P(kPa)`,`T(K)`]);
```

## 1.2 ECUACIÓN DE ESTADO ENERGÉTICA

La ecuación de estado energética relaciona una propiedad energética (p.ej. la energía interna o la entalpía) con las demás variables (presión, volumen y temperatura). Para un sistema simple, es función de dos variables,  $u=u(T,v)$ ; pero veremos que para el GI se reduce a  $u=u(T)$ . La deducción experimental se basa en la experiencia de Joule.

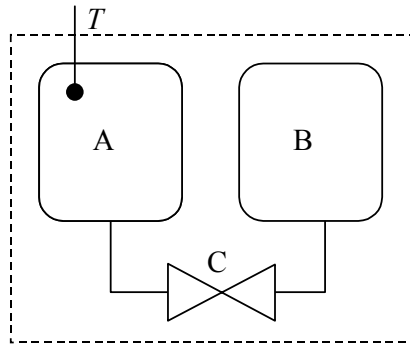
### 1.2.1 Experiencia de Joule

La experiencia de Joule es la expansión libre adiabática de un gas a bajas presiones. Joule dispuso de dos depósitos de cobre A y B, conectados por medio de una válvula C. En B se hace el vacío, y en A se introduce un gas a determinada presión. El conjunto está aislado térmicamente (adiabático). Se abre la válvula C, se permite que el sistema alcance el equilibrio y se mide cuidadosamente el cambio de temperatura del gas. Joule observó que, a bajas presiones, la temperatura del gas no cambiaba.

Análisis del proceso: es una expansión libre ( $W=0$ , expansión contra el vacío) adiabática ( $Q=0$ ) irreversible (no estático) en sistema cerrado. Aplicando el P1,

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

Luego es un proceso isoenergético (la energía interna se mantiene constante).



**Figura 4.3** – Experiencia de Joule.

La observación experimental de Joule puede resumirse en el *coeficiente de Joule*, que es la variación de la temperatura al cambiar el volumen en un proceso isoenergético:

$$\mu_J \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_u ; \text{ en este caso: } \lim_{P \rightarrow 0} \mu_J = 0 \quad [4.8]$$

Aplicando la regla de la cadena<sup>1</sup>, puede desarrollarse la definición del coeficiente de Joule:

<sup>1</sup> Dos modos de aplicar la regla de la cadena se pueden deducir de la siguiente manera: sea una función de estado  $x=x(y,z)$ , o también  $y=y(x,z)$ . Utilizando notación abreviada, las diferenciales totales de  $x$  e  $y$  se pueden expresar como  $dx = x_y dy + x_z dz$ , y  $dy = y_x dx + y_z dz$ . Sustituyendo  $dx$  en la segunda ecuación y agrupando términos, queda  $0=(y_x x_y - 1)dy + (y_x x_z + y_z)dz$ . Como  $dy$  y  $dz$  pueden tener cualquier valor, los coeficientes de la ecuación diferencial deben ser nulos. De ahí que  $y_x x_y = 1$ ;  $y_x x_z = -y_z \Rightarrow y_x x_z z_y = -1$ . Con

la notación habitual,  $\left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = 1$  y  $\left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = -1$ .

$$\mu_J = \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_u = - \frac{\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T}{\left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v} = - \frac{\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T}{c_v} = 0 \quad \therefore \quad \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = 0$$

Es decir, en un gas a bajas presiones (GI) la energía interna no depende del volumen; por tanto, sólo es función de la temperatura:

$$\boxed{u = u(T)} \quad [4.9]$$

que es la ecuación de estado energética del gas ideal. También puede expresarse en forma diferencial,

$$du = c_v dT \quad \text{ó} \quad dU = mc_v dT \quad [4.10]$$

donde  $c_v(T)$  será distinto para cada gas.

### 1.2.2 Energía interna y entalpía de un Gas Ideal

En un GI, la energía interna sólo depende de la temperatura (ecuación de estado energética). La entalpía de un GI también es función exclusiva de la temperatura:

$$h \equiv u + Pv = u(T) + RT = h(T)$$

En general, para **cualquier fluido**, la determinación del cambio de energía interna en un proceso se hace integrando la ecuación diferencial

$$u = u(T, v) \quad \therefore \quad du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \quad \therefore \quad \Delta u = \int_1^2 c_v dT + \int_1^2 \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

Para un **gas ideal** la segunda integral se anula. En la entalpía ocurre lo mismo, luego ambas funciones pueden calcularse en un GI integrando los calores específicos en los límites de temperatura del proceso:

$$\Delta u = \int_1^2 c_v dT; \quad \Delta h = \int_1^2 c_p dT \quad [4.11]$$

Como  $u$  y  $h$  son aquí funciones de una variable, los calores específicos de un GI son las derivadas totales, no las parciales:

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{du}{dT}; \quad c_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \frac{dh}{dT} \quad [4.12]$$

Los dos calores específicos principales ( $c_v$  y  $c_p$ ) no son independientes en un GI. Partiendo de la definición de entalpía,

$$h \equiv u + Pv \quad \therefore \quad dh = du + d(Pv) \quad \therefore \quad c_p dT = c_v dT + R dT$$

$$\therefore \quad \boxed{c_p = c_v + R} \quad (\text{relación de Mayer, sólo para GI}) \quad [4.13]$$

Como la energía interna y la entalpía de un GI son función exclusiva de  $T$ , sus primeras derivadas ( $c_v$  y  $c_p$ ) también lo son. El cociente de los calores específicos, denominado  $k$ , también es sólo función de la temperatura:

$$\boxed{k \equiv c_p / c_v} \quad [4.14]$$

Las ecuaciones [4.13] y [4.14] permiten expresar  $c_v$  y  $c_p$  en función de  $k$ :

$$c_v = \frac{R}{k-1} \quad c_p = \frac{kR}{k-1} \quad [4.15]$$

Las propiedades energéticas de los gases ideales suelen venir expresadas de dos maneras alternativas:

- como tabla para cada gas de  $u=u(T)$ ;
- o bien en función de los calores específicos de cada gas, que habitualmente se pueden ajustar a una expresión del tipo

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad [4.16]$$

En la Tabla 5 del Cuaderno de Tablas y Diagramas se muestran los coeficientes  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $d$  del calor específico para varios gases a bajas presiones.

## 2. EL GAS PERFECTO

Se llama gas perfecto al gas ideal con calores específicos constantes, es decir, aquél en el que la diferencia de energía interna –y de entalpía– es proporcional a la diferencia de temperatura entre dos estados. Supone una simplificación aún mayor del MGI. Experimentalmente se observa que, a las temperaturas habituales de trabajo ( $200 \text{ K} < T < 1000 \text{ K}$ ):

- Gases monoatómicos (He, Ne, Ar, etc.):  $c_v = 3R/2 \quad \therefore \quad c_p = 5R/2 \quad \therefore \quad k = 5/3 = 1,667$
- Gases biatómicos ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ , aire, etc.):  $c_v = 5R/2 \quad \therefore \quad c_p = 7R/2 \quad \therefore \quad k = 7/5 = 1,40$
- Gases poliatómicos ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SO}_2$ , etc.):  $k = 1,1 - 1,35$  (variable)

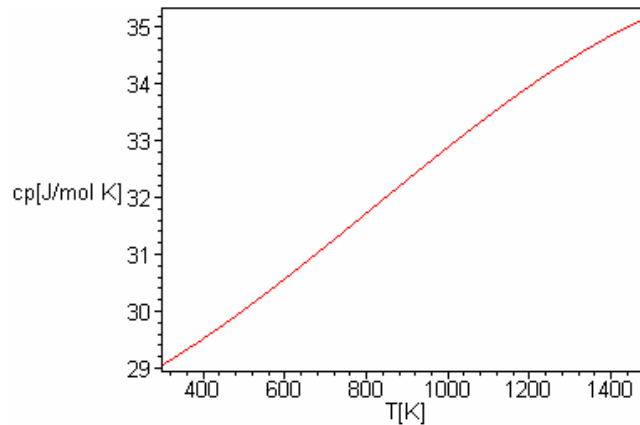
Los valores del calor específico en gases monoatómicos y biatómicos también se deducen teóricamente a partir de los postulados de la Mecánica Estadística (energía de un conjunto de partículas sin interacción, con determinada distribución de velocidades).

En todo caso, para cualquier gas en intervalos pequeños de temperatura se puede suponer que el calor específico es aproximadamente constante, o al menos que existe un va-

lor medio del calor específico en ese intervalo de temperaturas: por el teorema del valor medio, existe un valor medio de  $c_p$  en el intervalo considerado

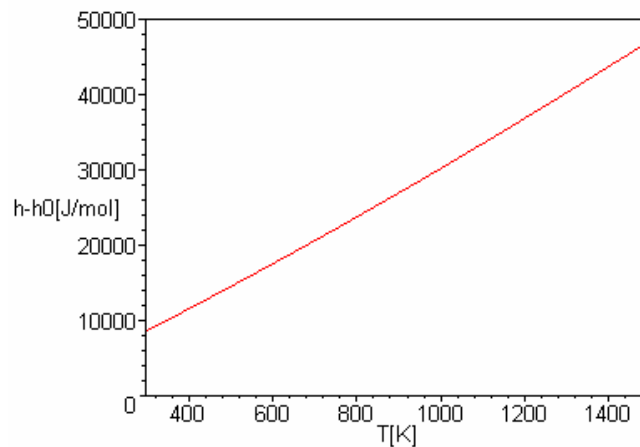
$$\Delta h = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = \bar{c}_p (T_2 - T_1) \quad \therefore \quad \bar{c}_p = \frac{\int_{T_1}^{T_2} c_p dT}{T_2 - T_1} \quad [4.17]$$

En la Tabla 6 del Cuaderno de Tablas y Diagramas se listan valores *medios* de  $c_p$  entre  $T_1 = 298 \text{ K}$  y  $T_2$  variable para varios gases.



**Figura 4.4** – Calor molar isobaro del aire: dependencia con la temperatura. Dibujo realizado con el comando de Maple:

```
restart:cp[aire]:=28.087+1.965e-3*T+4.8e-6*T^2-1.9648e-9*T^3:plot(cp[aire],T=298..1500,axes=boxed,labels=['T[K]','cp[J/mol K]']);
```



**Figura 4.5** – Entalpía molar del aire: dependencia con la temperatura. Dibujo realizado con Maple:

```
plot(int(cp[aire],T),T=298..1500,0..50000,axes=boxed,labels=['T[K]','h-h0[J/mol]']);
```

Para un GI con calores específicos constantes (gas perfecto), la energía interna y la entalpía son

$$\Delta U = mc_V \Delta T \quad \text{y} \quad \Delta H = mc_P \Delta T \quad [4.18]$$

Empleando la ecuación de estado térmica y las ecuaciones [4.11] es posible obtener otras expresiones para el cálculo de la variación de energía interna y entalpía, en función de  $k$  y los límites de presión y volumen en el proceso.

El calor específico varía poco con la temperatura, como puede verse en la Figura 4.4; esto justifica de modo razonable la aproximación de calor específico constante. De este modo, la entalpía de un GI varía de forma aproximadamente lineal con  $T$  (Figura 4.5).

### Ejemplo 4.1

Calcular el cambio de energía interna y entalpía cuando 2 kg de aire pasan de 25 °C a 500 °C. Repetir el cálculo para 2 kg de CO<sub>2</sub> y de H<sub>2</sub>.

#### Solución

De acuerdo con la Tabla 5, el calor molar del aire es:

$$c_p(\text{aire}) = 28,087 + 1,965 \cdot 10^{-3} T + 4,8 \cdot 10^{-6} T^2 - 1,9648 \cdot 10^{-9} T^3 \quad [\text{kJ/kmol K}]$$

En la Tabla 4 se leen el peso molecular y la constante R del aire:

$$M(\text{aire}) = 28,96 \quad [\text{kg/kmol}] \quad R(\text{aire}) = \bar{R}/M = 0,287097 \quad \text{kJ/kg K}$$

La variación de entalpía será

$$\begin{aligned} \Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} mc_p dT = \frac{2 \text{ [kg]}}{28,96 \text{ [kg/kmol]}} \int_{298}^{773} (28,087 + 1,965 \cdot 10^{-3} T + 4,8 \cdot 10^{-6} T^2 - 1,9648 \cdot 10^{-9} T^3) dT \quad [\text{kJ/kmol}] \\ &= \frac{2}{28,96} \left[ 28,087(773 - 298) + \frac{1,965 \cdot 10^{-3}}{2} (773^2 - 298^2) + \frac{4,8 \cdot 10^{-6}}{3} (773^3 - 298^3) - \frac{1,9648 \cdot 10^{-9}}{4} (773^4 - 298^4) \right] \\ &= 992,1 \quad [\text{kJ}] \end{aligned}$$

La variación de energía interna puede calcularse de la misma manera, integrando el calor molar isocoro, que a su vez se deduce de la relación de Mayer:

$$c_V = c_P - R = (28,087 - 8,314) + 1,965 \cdot 10^{-3} T + 4,8 \cdot 10^{-6} T^2 - 1,9648 \cdot 10^{-9} T^3 \quad [\text{kJ/kmol K}]$$

Otro modo más rápido para calcular  $\Delta U$  es mediante la definición de entalpía:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - mR\Delta T = 992,1 - 2(8,314/28,96)(500 - 25) = 719,4 \quad [\text{kJ}]$$

Para el cálculo de la entalpía también puede emplearse la Tabla 6, que da calores molares medios entre 25 °C y varios valores de  $T$ ; esta tabla se emplea mucho en Termoquímica y análisis de combustión, pues la temperatura de referencia en esos casos es siempre 25 °C:

$$\Delta H = m \langle c_p \rangle \Delta T = 2 (30,246/28,96)(500 - 25) = 992,2 \quad [\text{kJ}]$$

La suposición de gas perfecto biatómico daría los siguientes resultados:

$$\Delta U = mc_V \Delta T = m \frac{5R}{2} \Delta T = 2 (5)(8,314/28,96)/2 (500 - 25) = 681,8 \quad [\text{kJ}]$$

$$\Delta H = mc_P \Delta T = m \frac{7R}{2} \Delta T = 2 (7)(8,314/28,96)/2 (500 - 25) = 954,6 \quad [\text{kJ}]$$

Para el caso del CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> los calores molares isobaros son

$$c_p(\text{CO}_2) = 22,2426 + 59,77 \cdot 10^{-3} T - 34,987 \cdot 10^{-6} T^2 + 7,464 \cdot 10^{-9} T^3 \quad [\text{J/mol K}]$$

$$c_p(\text{H}_2) = 29,087 - 1,9146 \cdot 10^{-3} T + 4,00125 \cdot 10^{-6} T^2 - 0,8698 \cdot 10^{-9} T^3 \quad [\text{J/mol K}]$$

y los pesos moleculares,  $M(\text{CO}_2) = 44,010$ ;  $M(\text{H}_2) = 2,016$ . Se obtiene como resultado final:



$$\Delta H(\text{CO}_2) = 970,0 \text{ [kJ]}$$

$$\Delta U(\text{CO}_2) = 790,5 \text{ [kJ]}$$

$$\Delta H(\text{H}_2) = 13723 \text{ [kJ]}$$

$$\Delta U(\text{H}_2) = 9805 \text{ [kJ]}$$

Nótese el efecto del peso molecular.

### 3. PROCESOS CUASIESTÁTICOS EN GASES IDEALES

Consideramos ahora varios procesos elementales cuasiestáticos para un gas ideal. Conocemos la ecuación de estado y tenemos expresiones para calcular la energía interna y la entalpía; por tanto, se pueden obtener expresiones para el trabajo y el calor de procesos cuasiestáticos en sistema cerrado.

La expresión matemática que relaciona los estados termodinámicos intermedios de un proceso se denomina *ecuación de la línea de estados* (ELE). Es evidente que sólo está definida cuando los estados intermedios del proceso son estados de equilibrio, es decir, en procesos cuasiestáticos.

Para un sistema simple el trabajo en un proceso cuasiestático se puede calcular integrando

$$W = \int_1^2 PdV + W_d \quad (\text{con } W_d \leq 0) \quad [4.19]$$

Si el trabajo disipativo es nulo, el proceso será además reversible (cuasiestático y sin disipación). Supondremos en los casos siguientes que el trabajo disipativo es nulo; en caso contrario, habría que añadirlo al trabajo asociado al cambio de volumen para tener el trabajo total.

#### 3.1 PROCESO ISOCORO

En un proceso a volumen constante (isocoro) se cumple  $dV=0$ , el trabajo cuasiestático es cero y la interacción de calor se deduce de la Primera Ley,

$$Q = \Delta U = m \int_{T_1}^{T_2} c_V dT \quad [4.20]$$

y para  $c_V$  constante,

$$Q = \Delta U = mc_V(T_2 - T_1) \quad [4.21]$$

La ELE es simplemente  $V = V_1$ , o bien  $v = v_1$ .

### 3.2 PROCESO ISOBARO

Para un proceso a presión constante (isobaro), la ELE es  $P = P_1$ . El trabajo será

$$W = P(V_2 - V_1) = mR(T_2 - T_1) \quad [4.22]$$

y el calor se deduce de la Primera Ley,

$$Q - P\Delta V = \Delta U \quad \text{o bien} \quad Q = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} mc_p dT \quad [4.23]$$

que para  $c_p$  constante es

$$Q = \Delta H = mc_p(T_2 - T_1) \quad [4.24]$$

### 3.3 PROCESO ISOTERMO

En un proceso a temperatura constante (isotermo) la ELE es  $T = T_1$ . Por ser gas ideal,  $\Delta u = \Delta h = 0$ ; se deduce de P1:

$$Q = W = \int_1^2 PdV \quad [4.25]$$

Sustituyendo la ecuación de estado  $P = mRT/V$  e integrando se tiene

$$Q = W = mRT \ln \frac{V_2}{V_1} = P_1 V_1 \ln \frac{P_1}{P_2} \quad [4.26]$$

### 3.4 PROCESO ADIABÁTICO

Deduciremos en primer lugar la ELE. En un proceso adiabático  $\delta Q = 0$ , y la Primera Ley en forma diferencial es

$$dU = -\delta W \quad [4.27]$$

y para un proceso cuasiestático

$$mc_V dT = -PdV$$

Dividiendo ambos miembros por  $mRT = PV$  se deduce

$$\frac{c_V}{R} \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V}$$

que integrando para  $c_V$  constante conduce a

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{k-1} \quad [4.28]$$

o bien

$$TV^{k-1} = \text{cte.} \quad [4.29]$$

Empleando la ecuación de estado térmica del gas ideal, ec. [4.5], se pueden obtener otras expresiones de la ELE de un proceso adiabático cuasiestático y sin disipación en gas ideal. Se resumen en la Tabla 4.1 en función de los volúmenes específicos.

Como el calor es igual a cero, el trabajo en un proceso adiabático es

$$W = -\Delta U \quad [4.30]$$

Por tanto, usando la ecuación [4.18] y la ecuación de estado térmica del GI, ec. [4.5], es posible determinar el trabajo de un proceso adiabático para un GI en función de los estados inicial y final; si el calor específico es constante queda:

$$W = -mc_v(T_2 - T_1) \quad [4.31]$$

$$W = \frac{1}{k-1}(P_1V_1 - P_2V_2) \quad [4.32]$$

$$W = \frac{mRT}{k-1} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] \quad [4.33]$$

**Tabla 4.1** – *Diversas expresiones de la ecuación de la línea de estados de un proceso adiabático reversible en un gas ideal.*

Variables	Forma diferencial	Forma integral para $k = \text{cte.}$	
$T, v$	$\frac{dT}{T} + (k-1)\frac{dv}{v} = 0$	$TV^{k-1} = \text{cte.}$	$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^{1-k}$
$P, v$	$\frac{dP}{P} + k\frac{dv}{v} = 0$	$Pv^k = \text{cte.}$	$\frac{P_2}{P_1} = \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^{-k}$
$T, P$	$\frac{dT}{T} - \frac{k-1}{k}\frac{dP}{P} = 0$	$\frac{P^{\frac{k-1}{k}}}{T} = \text{cte.}$	$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}$

## 4. EL PROCESO POLITRÓPICO

Un proceso cuasiestático cuya ELE es  $Pv^n = \text{cte.}$  se denomina *proceso politrópico*. En el apartado anterior se han estudiado algunos casos especiales de procesos politrópicos:

proceso isocoro:	$v = \text{cte.}$	$Pv^\infty = \text{cte.}$	$n = \infty$
proceso isobaro:	$P = \text{cte.}$	$Pv^0 = \text{cte.}$	$n = 0$
proceso isoterma:	$T = \text{cte.}$	$Pv^1 = \text{cte.}$	$n = 1$
proceso adiabático cuasiestático:	$Q = 0$	$Pv^k = \text{cte.}$	$n = k$

Los procesos habituales de compresión o expansión de gases no son adiabáticos ni isoterms. Habitualmente estos procesos puede aproximarse a politrópicos con  $1 < n < k$  (aunque hay procesos con otros valores de  $n$ ).

La ELE de los procesos politrópicos en gases ideales puede deducirse planteando P1 en forma diferencial (proceso cuasiestático):

$$dU = \delta Q - \delta W = \delta Q - PdV - \delta W_d \quad \text{siendo } \delta W_d \leq 0 \quad [4.34]$$

Se define *proceso politrópico* aquél que tiene lugar con *capacidad calorífica* constante:  $C = mc = (\delta Q - \delta W_d)/dT = \text{cte.}$ ; es decir, un proceso a lo largo del cual la temperatura del gas varía proporcionalmente con el calor intercambiado con el entorno ( $\delta Q$ ) o “generado en el interior” por rozamiento ( $-\delta W_d$ ):

$$mcdT = \delta Q - \delta W_d \quad \text{siendo } \delta W_d \leq 0 \quad [4.35]$$

Sustituyendo [4.35] en [4.34] queda

$$dU = mcdT - PdV$$

Reorganizando y sustituyendo la ecuación de estado energética del GI, ec. [4.10],

$$m(c_V - c)dT = -PdV \quad [4.36]$$

Dividiendo ambos miembros por la ecuación de estado térmica  $mRT = PV$

$$\frac{c_V - c}{R} \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V} \quad \therefore \quad \frac{dT}{T} + \frac{R}{c_V - c} \frac{dV}{V} = 0 \quad [4.37]$$

Por analogía con la ELE de los procesos adiabáticos reversibles (Tabla 4.1), se define un parámetro  $n$  que viene dado por

$$\frac{R}{c_V - c} = n - 1 \quad \therefore \quad n = \frac{c_P - c}{c_V - c} \quad [4.38]$$

De este modo, para  $c_V = \text{cte.}$ ,  $n = \text{cte.}$ , y se deduce la ELE de un proceso politrópico en gas ideal, resumida en la Tabla 4.2 en función de diversas parejas de variables de estado; obsérvese el paralelismo con la Tabla 4.1. En el proceso adiabático  $c = 0$ , luego  $n = k$ .

El trabajo cuasiestático en un proceso politrópico se calcula a lo largo del camino en el que  $PV^n = P_1V_1^n = P_2V_2^n = \text{cte.}$ :

$$W = \int_1^2 PdV = P_1V_1^n \int_1^2 \frac{dV}{V^n} = \frac{P_1V_1^n}{1-n} (V_2^{1-n} - V_1^{1-n})$$

de donde se deducen las siguientes expresiones:

$$W = \frac{mR}{n-1} (T_1 - T_2) \quad [4.39]$$

$$W = \frac{1}{n-1} (P_1V_1 - P_2V_2) \quad [4.40]$$

$$W = \frac{mRT_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right] \quad [4.41]$$

La interacción de calor se puede calcular a partir de P1:

$$Q = \Delta U + W = mc_v(T_2 - T_1) + \frac{mR}{n-1}(T_2 - T_1) = mR(T_2 - T_1) \left[ \frac{1}{k-1} - \frac{1}{n-1} \right]$$

**Tabla 4.2** – Diversas expresiones de la ecuación de la línea de estados de un proceso politrópico en un gas ideal.

Variables	Forma diferencial	Forma integral para $k = \text{cte.}$
$T, v$	$\frac{dT}{T} + (n-1) \frac{dv}{v} = 0$	$Tv^{n-1} = \text{cte.}$ $\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^{1-n}$
$P, v$	$\frac{dP}{P} + n \frac{dv}{v} = 0$	$Pv^n = \text{cte.}$ $\frac{P_2}{P_1} = \left( \frac{v_2}{v_1} \right)^{-n}$
$T, P$	$\frac{dT}{T} - \frac{n-1}{n} \frac{dP}{P} = 0$	$\frac{P^{n-1}}{T} = \text{cte.}$ $\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}}$

### Ejemplo 4.2

A partir del Primer Principio, demostrar que para un gas ideal ( $Pv = RT$ ,  $du = c_v dT$ ), el exponente politrópico ( $Pv^n = \text{cte.}$ ) de una expansión o compresión adiabática viene dado por  $n = 1 + R/c_v = c_p/c_v = k$ .

**Solución**

$$q = 0 \Rightarrow w = -\Delta u; \quad \Delta u = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT = c_v (T_2 - T_1);$$

$$w = \int_{v_1}^{v_2} P dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{P_1 v_1^n}{v^n} dv = P_1 v_1^n \frac{v_2^{1-n} - v_1^{1-n}}{1-n} = \frac{P_2 v_2 - P_1 v_1}{1-n} = \frac{R}{1-n} (T_2 - T_1);$$

$$w = -\Delta u \Rightarrow \frac{R}{1-n} (T_2 - T_1) = -c_v (T_2 - T_1) \Rightarrow n = 1 + \frac{R}{c_v} = \frac{c_v + R}{c_v} = \frac{c_p}{c_v} = k, \text{ q.d.e.}$$

**Ejemplo 4.3**

No todos los procesos en gas ideal son politrópicos. Por ejemplo, deducimos ahora la proyección en el plano P-v (es decir, la ELE) de un proceso de expansión adiabática cuasiestática con rozamiento constante de valor  $r$ , sin otros tipos de trabajo.

**Solución**

La expresión del P1 en proceso cuasiestático es

$$dU = mc_v dT = -\delta W = -P_e dV$$

Por equilibrio de fuerzas (proceso cuasiestático),

$$P = P_e + r \Rightarrow mc_v dT = -(P - r) dV$$

A partir de  $mRT = PV$  se deduce  $m dT = (PdV + VdP)/R$ , que sustituyendo queda

$$(c_v/R)(PdV + VdP) = -(P - r)dV \quad \therefore (c_v P/R + P - r)dV + (c_v/R) VdP = 0$$

Agrupando términos se llega a la expresión diferencial de la ELE; en función de volúmenes específicos:

$$k dv/v + dP/(P - rR/c_p) = 0$$

que integrando para  $k = \text{cte.}$  queda

$$(P - rR/c_p) v^k = \text{cte.}$$

que evidentemente no es la ecuación de una politrópica.

No obstante, el trabajo en un proceso de estas características se puede calcular por el P1, sin necesidad de conocer la ELE:

$$W = -mc_v \Delta T = -(P_2 V_2 - P_1 V_1)/(k - 1)$$

**BIBLIOGRAFIA**

- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 110–127.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 65–74.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 46–53, 137–153.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 73–99.

## EJEMPLOS DESARROLLADOS

### Ejemplo 4.4

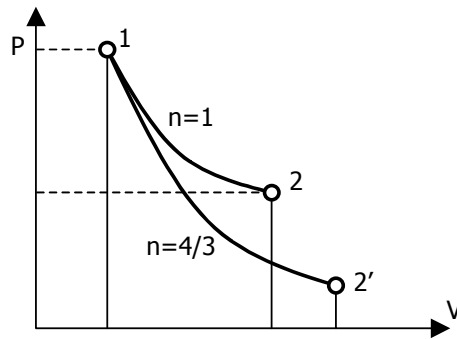
Un gas perfecto monoatómico sufre dos transformaciones politrópicas reversibles de clases  $\tau = \infty$  y  $\tau = 3$  desde el mismo estado inicial, que producen el mismo trabajo. En la primera transformación la presión se reduce a la mitad y la temperatura inicial es de 500 K. Calcular la temperatura final en la politrópica  $\tau = 3$  y el calor intercambiado en ambas transformaciones.

*Dato:* Relación entre el exponente politrópico  $n$  y la clase  $\tau$ :  $n = 1 + 1/\tau$ .

### Solución

Se sabe, por tratarse de un gas ideal monoatómico, que  $c_v = 3R/2$  y  $c_p = 5R/2$ .

Para  $\tau = \infty$ ,  $n = 1$  y para  $\tau = 3$ ,  $n = 4/3$ .



El trabajo de un proceso politrópico en gas ideal es

$$W_2 = \frac{NR(T_2 - T_1)}{1 - n}$$

Esta fórmula es aplicable al segundo proceso. El primer proceso, por contra, es isoterma cuasiestático ( $n=1$ ), por lo que el trabajo viene dado por:

$$W_1 = \int_1^2 P dV = \int_1^2 \frac{NRT}{V} dV = NRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = NRT_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Sustituyendo para 1 mol:  $w_1 = 500 R \cdot \ln 2$

$$w_2 = R (T_2 - 500) / (-1/3)$$

Como por el enunciado  $w_1 = w_2$ , al igualar y despejar se obtiene:

$$T_2 = 500 [1 - (\ln 2)/3] = \mathbf{384,47 \text{ K}}$$

Para calcular el calor intercambiado, se aplica el P1 a ambos procesos:

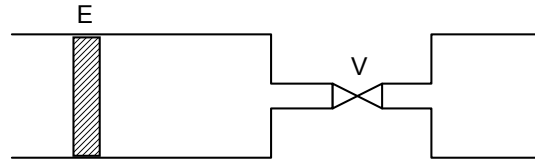
*Proceso 1:*  $q - w = \Delta u = 0$  (dado que el proceso es isoterma)

$$\mathbf{q_1 = w_1 = 500R \cdot \ln 2 = 2881,41 \text{ J/mol}}$$

*Proceso 2:*  $\mathbf{q_2 = w + \Delta u = w + c_v(T_2 - T_1) = 2881,41 + 3R/2(384,47 - 500) = 1440,4 \text{ J/mol}}$

### Ejemplo 4.5

(Examen del 10/02/95) El dispositivo de la figura está construido en su totalidad con paredes adiabáticas, incluido el émbolo de cierre E. Inicialmente el recinto de la derecha, cuyo volumen es mitad del de la izquierda, está vacío y la válvula V cerrada, mientras que en el recinto de la izquierda hay 20 litros de gas a 1 bar de presión y 25 °C de temperatura.



Por desplazamiento del émbolo se comprime reversiblemente el gas hasta reducir su volumen inicial a la mitad, en cuyo momento el émbolo se bloquea para asegurar su inmovilidad. Una vez alcanzado este estado intermedio se abre la válvula V, con lo que el gas pasa a un nuevo estado. Finalmente y suprimiendo el carácter adiabático de las paredes, se suministra o elimina reversiblemente el calor necesario para que el gas vuelva al estado inicial.

Calcular el calor y trabajo desarrollado en cada uno de los tres procesos descritos, así como las correspondientes variaciones de energía interna, representándose asimismo en el diagrama presión-volumen específico.

*Datos:* se supondrá el gas ideal con  $c_v = 20 \text{ J/mol K}$ , despreciándose el volumen del conductor que pone en comunicación los recintos.

### Solución

Conocido  $c_v$  y sus relaciones con  $c_p$  y  $k$ , se obtiene  $c_p = c_v + R = 28,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  y  $k = 1,41$ .

*Proceso 1-2:* Por ser adiabático,  $Q_{12} = 0$

$$W_{12} = -\Delta U_{12} = -Nc_v(T_2 - T_1) \quad [1]$$

Para determinar el número de moles  $N$ , se parte de la ecuación de estado del gas ideal en el estado 1:  $N = P_1V_1/RT_1 = 0,807 \text{ mol}$

Ahora hay que hallar  $T_2$ : basándonos en que 1-2 es un proceso adiabático reversible de un gas ideal,

$$P_2 = P_1(V_1/V_2)^k = 2,65 \text{ bar}; \quad T_2 = T_1 (P_2/P_1)^{R/c_p} = 396,5 \text{ K}$$

Sustituyendo en [1],  $W_{12} = -1612,2 \text{ J}$

Por el P1,  $\Delta U_{12} = -W_{12} = 1612,2 \text{ J}$

*Proceso 2-3:* Por ser también un proceso adiabático,  $Q_{23} = 0$ . Además,  $W_{23} = 0$  por tratarse de una expansión adiabática en ausencia de fuerzas exteriores (expansión libre o expansión contra el vacío). Lógicamente, por el P1 se obtiene  $\Delta U_{23} = 0$ .

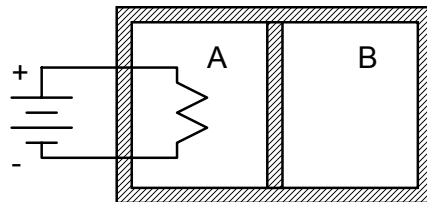
*Proceso 3-1:* Por tratarse de un proceso cíclico  $\Delta U_{\text{total}} = \Delta U_{12} + \Delta U_{23} + \Delta U_{31} = 0 \Rightarrow \Delta U_{31} = -1612,2 \text{ J}$ .

Por ser a  $V = \text{cte.} \Rightarrow W_{31} = 0$ .

Por el (P1)  $\Rightarrow Q_{31} = \Delta U_{31} = -1612,2 \text{ J}$ .

### Ejemplo 4.6

Un cilindro rígido de paredes adiabáticas, tiene un pistón, también adiabático, que puede moverse libremente sin rozamiento dentro del cilindro.



Inicialmente, el pistón divide al cilindro en dos partes iguales, denominadas A y B en la figura, y cada parte contiene 1 mol del mismo gas ideal a 300 K de temperatura y 100 kPa de presión.



Se instala en la parte A un calentador eléctrico por el cual se hace pasar una corriente de modo que aumente muy lentamente la temperatura de la parte A hasta 600 K.

Suponiendo despreciables las capacidades caloríficas del cilindro y del pistón y sabiendo que el calor específico del gas ideal es  $c_v = 5R/2$ , se pide hallar: (a) presión final de ambos compartimentos A y B; (b) temperatura final del compartimento B; (c) trabajo eléctrico suministrado al sistema por el calentador.

### Solución

(a) En la cámara B se da una compresión adiabática, cuasiestática y sin rozamiento. Así, puede decirse que  $Q_B = 0$  y que

$$P_B V_B^k = \text{cte.} \quad [1]$$

$$\text{donde: } k = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_v + R}{c_v} = \frac{\frac{5}{2}R + R}{\frac{5}{2}R} = \frac{7}{5} = 1,4$$

El volumen total del sistema a lo largo del proceso es constante:

$$V_{A1} + V_{B1} = V_{A2} + V_{B2} \quad [2]$$

Existe equilibrio mecánico, por lo que

$$P_{2A} = P_{2B} = P_2 \quad [3]$$

Ya que se trata de gases ideales, con [2] y [3] se puede escribir:

$$\frac{N_A R T_{A1}}{P_{A1}} + \frac{N_B R T_{B1}}{P_{B1}} = \frac{N_A R T_{A2}}{P_{A2}} + \frac{N_B R T_{B2}}{P_{B2}} \quad \therefore \frac{2T_1}{P_1} = \frac{T_{A2} + T_{B2}}{P_2} \quad [4]$$

De [1]:

$$P_{B1} V_{B1}^k = P_{B2} V_{B2}^k \quad \therefore P_{B1} \left( \frac{N_B R T_{B1}}{P_{B1}} \right)^k = P_{B2} \left( \frac{N_B R T_{B2}}{P_{B2}} \right)^k \quad \therefore \frac{T_{B2}}{T_{B1}} = \left( \frac{P_{B2}}{P_{B1}} \right)^{\frac{k-1}{k}} \quad [5]$$

Se tienen dos ecuaciones ([4] y [5]) y dos incógnitas ( $T_{B2}$  y  $P_{B2}$ ); resolviendo:

$$[4]: \quad \frac{2P_2}{P_1} = \frac{T_{A2}}{T_{A1}} + \frac{T_{B2}}{T_{B1}} = \frac{600}{300} + \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}$$

$$2 \left( \frac{P_2}{P_1} \right) = 2 + \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}$$

Por tanteos, se obtiene que  $P_2/P_1 = 1,569$ , de donde  **$P_2 = 156,9 \text{ kPa}$** .

(b) De [5],  **$T_{B2} = 300 \cdot (1,569)^{0,4/1,4} = 341,2 \text{ K}$** .

(c) Aplicando el P1,  $\Delta U_A = Q_A - W_A - W_{el} = -W_A - W_{el}$

$$\Delta U_B = Q_B - W_B = -W_B$$

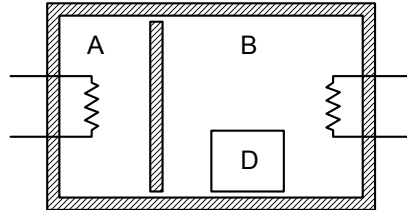
por otra parte,  $W_A = -W_B$

Con estas ecuaciones se concluye que :

$$\begin{aligned} \mathbf{W_{el}} &= -(\Delta U_A + \Delta U_B) = -\Delta U = -[N_A c_v (T_{2A} - T_{1A}) + N_B c_v (T_{2B} - T_{1B})] = \\ &= -[1,5/2 \cdot 8,314 (600 - 300) + 1,5/2 \cdot 8,314 (341,2 - 300)] = \mathbf{-7092 \text{ J}} \end{aligned}$$

### Ejemplo 4.7

Se dispone de un recipiente cerrado y aislado térmicamente, cuyo interior está dividido en dos cámaras A y B, por un émbolo libre sin rozamiento y también aislado. Cada cámara está provista de un sistema de calefacción eléctrica alimentado desde el exterior. En A hay 2 mol de un gas ideal biatómico a 300 K y 1 bar. En B hay cierta cantidad del mismo gas a igual presión y temperatura que en A, y además un depósito de 50 litros, de pared rígida y diatérmica, lleno con otra cantidad del mismo gas a la presión inicial de 3 bar. El volumen inicial de B (incluyendo el depósito D) es 3 veces el de A. El sistema experimenta la siguiente evolución:



**1ª etapa:** Mediante los sistemas eléctricos citados se calientan ambas cámaras, con lo que el émbolo se desplaza, interrumpiéndose el calentamiento cuando la temperatura del gas A alcanza los 600 K. El gas en A ha sufrido en la operación un proceso reversible y politrópico, de ecuación  $Pv^{-2} = \text{cte}$ .

**2ª etapa:** Concluida la 1ª etapa, se bloquea el émbolo y se quita su aislamiento térmico. Al alcanzarse el nuevo equilibrio térmico, el depósito que hay en B se rompe.

Se pide: (a) presión y temperatura en la cámara B al final de la 1ª etapa; (b) calor suministrado a cada cámara en julios; (c) temperatura en ambas cámaras al final de la 2ª etapa; (d) exceso de presión del depósito D sobre su entorno en el momento de su rotura.

### Solución

a) Presión y temperatura en la cámara B al final de la primera etapa.

Tomaremos  $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K} = 8,314 \text{ kPa}\cdot\text{l/mol}\cdot\text{K}$ .

- *Estado 1:*

$$N_{A1} = N_A = 2 \text{ mol (dato); } T_{A1} = 300 \text{ K (dato); } P_{A1} = 1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa (dato)}$$

$$\therefore V_{A1} = N_A R T_{A1} / P_{A1} = 2 \cdot 8,314 \cdot 300 / 100 = 49,89 \text{ l}$$

$$T_{B1} = T_{A1} = 300 \text{ K (dato); } P_{B1} = P_{A1} = 100 \text{ kPa (dato)}$$

$$V_{B1} + 50 = 3 V_{A1} = 149,66 \text{ l} \quad \therefore V_{B1} = 99,66 \text{ l}$$

$$\therefore N_{B1} = N_B = P_{B1} V_{B1} / R T_{B1} = 100 \cdot 99,66 / (8,314 \cdot 300) = 3,995 \text{ mol}$$

$$T_{D1} = T_{B1} = 300 \text{ K; } P_{D1} = 3 \text{ bar} = 300 \text{ kPa (dato); } V_{D1} = 50 \text{ l (dato)}$$

$$\therefore N_{D1} = N_D = P_{D1} V_{D1} / (R T_{D1}) = 300 \cdot 50 / (8,314 \cdot 300) = 6,014 \text{ mol}$$

- *Estado 2:*

$$T_{A2} = 600 \text{ K (dato)}$$

$$P_A V_A^{-2} = \text{cte.} \quad \therefore \frac{T_{A2}}{T_{A1}} = \left( \frac{P_{A2}}{P_{A1}} \right)^{\frac{n-1}{n}} \quad \therefore P_{A2} = P_{A1} \left( \frac{T_{A2}}{T_{A1}} \right)^{\frac{n}{n-1}} = 100 \left( \frac{600}{300} \right)^{\frac{-2}{-2-1}} = 158,7 \text{ kPa}$$

$$\therefore V_{A2} = N_A R T_{A2} / P_{A2} = (2 \cdot 8,314 \cdot 600) / 158,7 = 62,85 \text{ l}$$

$$P_{B2} = P_{A2} = \underline{158,7 \text{ kPa}}$$

$$V_{B2} + V_{D2} + V_{A2} = V_{B1} + V_{D1} + V_{A1} \quad \therefore$$

$$V_{B2} = V_{B1} + (V_{A1} - V_{A2}) = 99,66 + (49,89 - 62,85) = 86,69 \text{ l}$$

$$\therefore T_{B2} = P_{B2} V_{B2} / (N_B R) = 158,7 \cdot 86,69 / (3,995 \cdot 8,314) = \underline{414,26 \text{ K}}$$

$$V_{D2} = V_D = 50 \text{ l}$$

$$T_{D2} = T_{B2} = 414,26 \text{ K}$$

$$\therefore P_{D2} = N_D R T_{D2} / V_D = 6,014 \cdot 8,314 \cdot 414,26 / 50 = 414,3 \text{ kPa}$$

b) Calor suministrado a cada cámara en julios.

$$W_A = -N_A R (T_{A2} - T_{A1}) / (n - 1) = -2 \cdot 8,314 \cdot (600 - 300) / (-2 - 1) = 1 \text{ 663 J}$$

$$\Delta U_A = N_A c_V (T_{A2} - T_{A1}) = 2 \cdot (5/2) \cdot 8,314 \cdot (600 - 300) = 12 \text{ 472 J}$$

$$\therefore Q_A = W_A + \Delta U_A = 1 \text{ 663} + 12 \text{ 471} = \underline{14 \text{ 134 J}}$$

$$W_B = -W_A = -1 \text{ 663 J}$$

$$\Delta U_B = N_B c_V (T_{B2} - T_{B1}) = 3,995 \cdot (5/2) \cdot 8,314 \cdot (414,26 - 300) = 9 \text{ 488 J}$$

$$\therefore Q_B = W_B + \Delta U_B = -1 \text{ 663} + 9 \text{ 488} = \underline{7 \text{ 825 J}}$$

$$W_D = 0$$

$$\therefore Q_D = \Delta U_D = N_D c_V (T_{D2} - T_{D1}) = 6,014 \cdot (5/2) \cdot 8,314 \cdot (414,26 - 300) = \underline{14 \text{ 283 J}}$$

$$Q_i = Q_A = 14 \text{ 134 J}$$

$$Q_d = Q_B + Q_D = 22 \text{ 108 J}$$

c) Temperatura en ambas cámaras al final de la segunda etapa.

$$\text{- Estado 3: } T_{A3} = T_{B3} = T_{D3} = T_3$$

$$Q=0, W=0 \quad \therefore \Delta U_{23} = 0 \quad \therefore (\Delta U_A + \Delta U_B + \Delta U_D)_{23} = 0$$

$$N_A c_V (T_3 - T_{A2}) + N_B c_V (T_3 - T_{B2}) + N_D c_V (T_3 - T_{D2}) = 0$$

$$\therefore T_3 = (N_A T_{A2} + N_B T_{B2} + N_D T_{D2}) / (N_A + N_B + N_D) =$$

$$= (2 \cdot 600 + 3,995 \cdot 414,26 + 6,014 \cdot 414,26) / (2 + 3,995 + 6,014) = \underline{445,19 \text{ K}}$$

d) Exceso de presión del depósito D sobre su entorno en el momento de la rotura.

$$V_{B3} = V_{B2} = 86,69 \text{ l}$$

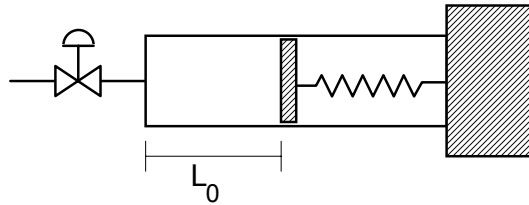
$$P_{B3} = N_B R T_3 / V_{B3} = 3,995 \cdot 8,314 \cdot 445,19 / 86,69 = 170,6 \text{ kPa} = 1,706 \text{ bar}$$

$$P_{D3} = N_D R T_3 / V_D = 6,014 \cdot 8,314 \cdot 445,19 / 50 = 445,2 \text{ kPa} = 4,452 \text{ bar}$$

$$\therefore P_{D3} - P_{B3} = 445,2 - 170,6 = 274,6 \text{ kPa} = \underline{2,746 \text{ bar}}$$

## PROBLEMAS PROPUESTOS

- 4.1. Se considera el recipiente cilíndrico de la figura, de paredes diatérmicas. La longitud del muelle, cuando sobre él no actúa ninguna fuerza, es igual a la altura del cilindro, siendo su constante de recuperación igual a  $k$ . Se supondrá despreciable el espesor del pistón. Por la válvula indicada en la figura se introduce una cierta cantidad de gas ideal, con un calor específico a volumen constante igual a  $c_v$ , con lo cual el muelle se comprime una longitud  $L_0$ .



Suministramos calor al gas muy lentamente, por lo que el gas se expande y efectúa un trabajo sobre el muelle. Se desea saber la cantidad de calor absorbida por el gas cuando su volumen llega a ser el doble del inicial, sabiendo que no hay rozamientos entre cilindro y pistón.

Datos:  $c_v = 12,471 \text{ J/mol K}$ ;  $k = 4,0 \text{ N/m}$ ;  $L_0 = 0,50 \text{ m}$ .

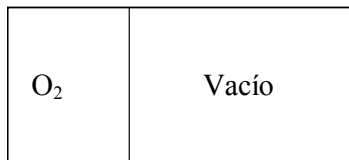
Solución:  $Q = 3kL_0^2 (1/2 + c_v/R) = 6 \text{ J}$ .

- 4.2. Un sistema cerrado consiste en un gas ideal con masa  $m$  y razón de calores específicos  $k$ . Si los efectos de energía cinética y potencial son despreciables, demostrar que para *cualquier* proceso adiabático el trabajo es

$$W = \frac{mR(T_2 - T_1)}{1 - k}$$

Solución:  $W = Q - \Delta U = -\int_1^2 dU = -mc_v(T_2 - T_1)$ ;  $c_v = kc_p = k(c_v + R) \Rightarrow c_v = \frac{R}{k-1}$ ,  
q.d.e.

- 4.3. Un depósito de  $0,08 \text{ m}^3$ , mostrado en la figura, está dividido en dos partes. La primera parte, de  $0,03 \text{ m}^3$  de volumen, contiene oxígeno a  $300 \text{ kPa}$ ,  $27 \text{ °C}$ . La segunda, de  $0,05 \text{ m}^3$  de volumen, está a vacío. Se rompe el tabique de separación y el gas se expande hasta ocupar todo el depósito.



Suponer el oxígeno como gas ideal con  $M = 32$ ,  $k = 1,4$ .

Determinar el estado final del sistema, y las interacciones de trabajo y calor en el proceso, si (a) el depósito está en contacto con un foco térmico a  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b) si el depósito está aislado.

Solución: (a)  $T_2 = 300,15\text{ K}$ ,  $P_2 = 112,5\text{ kPa}$ ,  $W = 0$ ,  $Q = 0$ ; (b)  $T_2 = 300,15\text{ K}$ ,  $P_2 = 112,5\text{ kPa}$ ,  $W = 0$ ,  $Q = 0$ .

- 4.4. La energía interna de un cierto gas ideal viene dada por  $u = R[(a - T) - a \ln(a - T)]$ , donde  $R$  es la constante de los gases y  $a$  otra constante. Calcular  $c_p$ ,  $c_v$  y el índice adiabático  $k$ .

Solución:  $c_v = RT/(a-T)$ ;  $c_p = Ra/(a-T)$ ;  $k = a/T$ .

- 4.5. Una locomotora choca contra un amortiguador neumático formado por dos cilindros gemelos de  $25\text{ cm}$  de diámetro y  $75\text{ cm}$  de longitud, donde hay aire a  $100\text{ kPa}$  y  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y hace retroceder  $60\text{ cm}$  los émbolos de los cilindros. Calcular la presión y temperatura final del aire encerrado y el trabajo de compresión en cada cilindro, si la compresión es adiabática. ¿Cuál sería el trabajo si la compresión fuera isoterma? Suponer procesos cuasiestáticos.

Calor específico del aire:  $c_p = 1,00\text{ kJ/kg K}$ .

- 4.6. Un parachoques está constituido por dos amortiguadores de un cuerpo de bomba, de  $10\text{ litros}$  cada uno, con aire. Choca un vagón de  $10\text{ t}$  a velocidad de  $2,7\text{ km/h}$  y se para. Supuesto rozamiento nulo, y que la temperatura inicial del aire es de  $17\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $1\text{ bar}$  de presión, calcular  $T_2$ ,  $P_2$  y  $V_2$ .

Suponer para el aire  $k = 1,41$ ;  $R = 287\text{ J/kgK}$ .

Solución:  $184,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $3,29\text{ dm}^3$ ;  $4,78\text{ bar}$ .

- 4.7. Un sistema de  $1\text{ kg}$  de oxígeno ( $\text{O}_2$ ) en las condiciones iniciales de  $P_1 = 0,15\text{ MPa}$  y  $v_1 = 0,6\text{ m}^3/\text{kg}$  experimenta un proceso cuasiestático que puede ser descrito por una línea recta en el diagrama  $P$ - $v$ , hasta el estado final de  $P_2 = 15\text{ MPa}$  y  $T_2 = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Determinar las interacciones de calor y trabajo en este proceso.

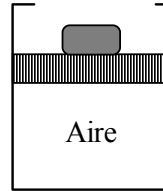
Solución:  $W = -4476,4\text{ kJ}$ ;  $Q = -4361,7\text{ kJ}$ .

- 4.9. Se expansionan  $5\text{ m}^3$  de un gas ideal, que está a  $0,4\text{ MPa}$  y  $77\text{ }^{\circ}\text{C}$ , hasta  $50\text{ m}^3$  y  $0,1\text{ MPa}$ , según un proceso politrópico. Calcular: (a) índice politrópico  $n$ ; (b) trabajo de expansión; (c) variación de energía interna; (d) cantidad de calor intercambiado.

Se supondrá que el proceso es cuasiestático sin rozamiento y que el índice adiabático  $k$  es constante e igual a  $1,4$ .

Solución: (a)  $0,602$ ; (b)  $7538\text{ kJ}$ ; (c)  $7502\text{ kJ}$ ; (d)  $15\text{ 040 kJ}$ .

- 4.10.** El cilindro vertical de la figura contiene 2 kg de aire a 20 °C y 0,5 MPa, y está cubierto por un pistón. Se transfiere calor al aire lentamente hasta que el pistón alcanza el tope. En ese estado, el volumen del cilindro es de 0,8 m<sup>3</sup>. Se continúa calentando hasta que la presión alcanza 2 MPa. Determinar: (a) la temperatura final en el cilindro; (b) las interacciones de calor y trabajo del aire.



Solución: (a) 2517 °C; (b)  $Q = 3812$  kJ;  $W = 232$  kJ.

- 4.11.** Un cilindro aislado térmicamente contiene 0,2 kg de nitrógeno (N<sub>2</sub>) a 3,5 MPa y 400 °C. El cilindro está cubierto por un pistón también aislado, de 50 kg, cuya área es de 180 cm<sup>2</sup>, y soporta una carga adicional de 150 kg. El pistón se mantiene en su lugar mediante un tope. Se elimina el tope y el pistón asciende, oscila durante unos instantes, y finalmente se detiene. Suponer que la presión atmosférica es de 100 kPa.

Determinar cuánto asciende el pistón.

Solución: 7,12 m.

- 4.12.** Se considera el sistema formado por un cilindro de paredes diatérmicas provisto de un émbolo y en cuyo interior hay 1 mol de un gas ideal. Sumergido el sistema en un baño termostático a la temperatura constante  $T_1$ , la presión del gas resulta ser  $P_1$ .

- 1) Si el gas se expande a velocidad despreciable y en ausencia de rozamientos, hasta la presión  $P_2$ , ¿cuál será el trabajo realizado por el sistema sobre el entorno?
- 2) Si entre el émbolo y el cilindro existe una fuerza de rozamiento constante e igual a  $r \cdot A$  y el gas se expande, a velocidad despreciable, hasta la presión  $P_2$ , ¿cuál sería el trabajo realizado por el sistema sobre su entorno?
- 3) Si a la presión del gas sólo se opone la presión atmosférica  $P_0$ , en ausencia de rozamientos, ¿cuál sería el trabajo realizado por el sistema sobre su entorno?
- 4) Si a la expansión del gas sólo se oponen la presión atmosférica y la fuerza de rozamiento citada en el segundo apartado, ¿cuál sería el trabajo realizado por el sistema sobre su entorno?

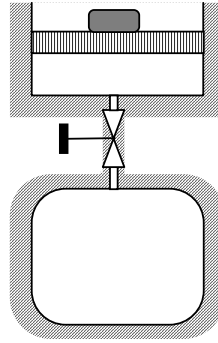
Solución:  $W_1 = -RT_1 \ln \frac{P_2}{P_1}$ ;  $W_2 = RT_1 \left[ \ln \frac{P_1}{P_2} - \frac{r}{P_2} \left( 1 - \frac{P_2}{P_1} \right) \right]$ ;  $W_3 = RT_1 \left( 1 - \frac{P_0}{P_1} \right)$ ;

$$W_4 = \frac{P_0 RT_1}{P_1} \left( \frac{P_1}{P_0 + r} - 1 \right).$$

- 4.13.** Un depósito de 0,20 m<sup>3</sup> contiene nitrógeno (gas ideal,  $M = 28$ ,  $k = 1,4$ ) a 2 MPa y 500 °C. El depósito está conectado a través de una válvula con un cilindro vertical

que está cubierto con un pistón de peso 20 kN. El área del pistón es  $A = 0,1 \text{ m}^2$ . Todo el sistema depósito-cilindro está bien aislado. La presión atmosférica es de 100 kPa.

Inicialmente el cilindro no contiene nitrógeno. Se abre la válvula y fluye nitrógeno hasta que se igualan las presiones del cilindro y el depósito.

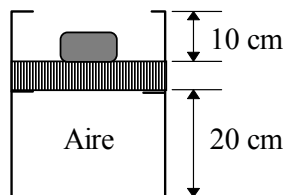


(a) Determinar la temperatura final en el cilindro si la temperatura final del tanque es  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . (b) Calcular la masa de nitrógeno que entra en el cilindro. (c) ¿Cuánto asciende el pistón en el proceso?

(Nota: comparar con el problema 3.3.)

Solución: (a) 603,1 K; (b) 1,3561 kg; (c) 8,10 m.

- 4.14.** Un cilindro contiene aire (gas ideal,  $k = 1,4$ ,  $M = 29$ ), y está cubierto por un pistón que puede moverse entre dos topes, como se muestra en la figura. La sección transversal del cilindro es de  $0,1 \text{ m}^2$ . El peso del pistón es de 2000 N, y la presión atmosférica de 100 kPa. Cuando el pistón se encuentra en la posición inferior, la presión en el interior del cilindro es de 80 kPa, y la temperatura de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . El aire comienza a calentarse desde el exterior, y al poco rato el pistón empieza a ascender hasta que llega al tope superior. El calentamiento continúa hasta que la temperatura alcanza  $727 \text{ }^\circ\text{C}$ .

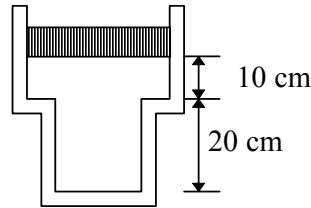


(a) Representar el proceso en un diagrama  $P-v$ . (b) ¿Cuál es la temperatura del aire contenido en el cilindro en el momento en que el pistón comienza a ascender? (c) ¿Cuál es la temperatura del aire cuando el pistón alcanza el tope superior? (d) ¿Cuál es la presión final dentro del cilindro? (e) Determinar las variaciones de energía interna y entalpía del aire para el proceso completo. (f) Determinar las interacciones de calor y trabajo entre el sistema y su entorno para el proceso completo.

- 4.15.** Aire (gas ideal,  $M = 29$ ,  $k = 1,4$ ) está contenido en el sistema de la figura, de geometría cilíndrica. La sección transversal de la zona ancha es de  $0,1 \text{ m}^2$ , y  $0,075 \text{ m}^2$  la de la zona estrecha. Cuando el cilindro se encuentra en la posición superior, la

presión dentro del recipiente es de 5 MPa y la temperatura de 327 °C. El aire se enfría, y el pistón baja hasta que llega al escalón. El aire continúa enfriándose hasta que la temperatura llega a 27 °C.

- (a) Dibujar el proceso en un diagrama  $P$ - $v$ . (b) ¿Cuál es la temperatura del aire cuando llega al escalón? (c) ¿Cuál es la presión del aire cuando su temperatura alcanza los 27 °C? (d) Calcular las interacciones de calor y trabajo durante el proceso completo. (e) Calcular la variación de energía y de entalpía del aire durante el proceso completo.

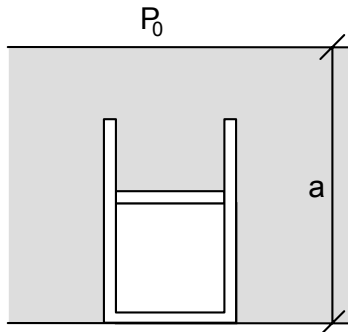


- 4.18.** Un cilindro adiabático, de 2 m<sup>2</sup> de sección, provisto de un émbolo también adiabático y que puede deslizarse sin rozamiento, contiene 1000 mol de un gas ideal de  $c_p = 30$  J/mol K, y está sumergido en el mar.

Cuando la marea está alta, la profundidad del agua es  $a = 20$  m, y el gas está a 300 K, en equilibrio. Sobre la superficie exterior del agua actúa en todo momento la presión atmosférica  $P_0 = 100$  kPa. La densidad del agua es  $\rho = 1050$  kg/m<sup>3</sup>.

- a) ¿Cuánto debe bajar la marea para que el émbolo llegue a la superficie del agua?  
b) ¿Cuál será la temperatura del gas en ese momento?

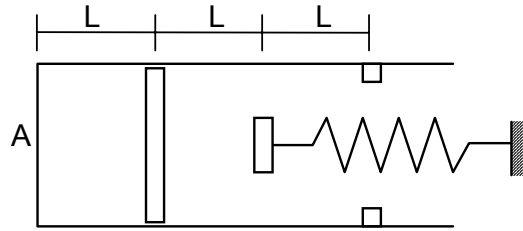
Considérese que el cilindro tiene la longitud exacta, de modo que ni se sale el émbolo ni se queda estancada agua dentro de las paredes del cilindro al final del proceso, y que la masa y el espesor del émbolo son despreciables.



Solución: (a) 10,385 m; (b) 231,3 K.

- 4.20.** (Examen del 12/09/97) El cilindro de la figura, de sección  $A$  (m<sup>2</sup>), contiene un gas ideal biatómico a temperatura ambiente ( $T_0=300$  K) y en equilibrio con la presión atmosférica ( $P_0=1$  bar). El pistón desliza sin fricción, y su masa y espesor son despreciables. La posición inicial del pistón es  $L$  (m). A una distancia  $L$  del pistón se encuentra el extremo de un muelle de constante  $k$  (N/m), que se encuentra relajado. A distancia  $L$  del extremo del muelle, el cilindro tiene unos topes para impedir el desplazamiento del pistón.





Se comunica calor al gas lentamente desde una fuente exterior, hasta que la temperatura alcanza  $2100 \text{ K}$ . Se sabe que la presión en el instante en que el pistón entra en contacto con los topes es de  $2 \text{ bar}$ . Se pide:

- Presión final del gas.
- Representación del proceso en un diagrama P-V.
- Calor total aportado al gas.
- Trabajo hecho por el gas contra el muelle.
- Variación de entropía del gas.

Nota: Expresar los resultados en unidades SI en función de  $A$  y  $L$ .