

Fundamentos Físicos de la Ingeniería I

Tema 5.- TERMODINÁMICA

• Trabajo

El trabajo es una transferencia de energía entre un sistema y su entorno debida al movimiento de alguna parte del entorno. el trabajo realizado por un fluido sobre su entorno es:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

El trabajo realizado por un sistema es positivo cuando se transfiera energía desde el sistema al exterior (entorno).

Trabajo en sistemas gaseosos (procesos reversibles):

(a) *Proceso isócoro* (volumen constante, $dV = 0$): $W = 0$.

(b) *Proceso isobárico* (presión constante, $dp = 0$):

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$$

(c) *Proceso isotermo* (temperatura constante, $dT = 0$), para un gas ideal $pV = nRT$ y si T es constante $p_1V_1 = p_2V_2$:

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = \\ &= p_1V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = p_2V_2 \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1V_1 \ln \frac{p_1}{p_2} \end{aligned}$$

(d) *Proceso adiabático* ($Q = 0$), para un gas ideal $pV^\gamma = \text{cte.}$:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad pV^\gamma = p_1V_1^\gamma \Rightarrow p = \frac{p_1V_1^\gamma}{V^\gamma}$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1V_1^\gamma}{V^\gamma} dV = \frac{p_1V_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(V_1/V_2 \right)^{\gamma-1} \right]$$

• Funciones de estado y ecuaciones de estado

Las *variables de estado* p , V , T y n para una sustancia están ligadas entre sí a través de una ecuación matemática que se denomina *ecuación de estado*. Por ejemplo, para un gas ideal:

$$pV = nRT$$

donde $R = 8.31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 2 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ es la constante universal de los gases. Un estado de equilibrio de un sistema puede representarse mediante un punto en el diagrama p - V . Los *procesos cuasiestáticos* son aquéllos en los que el sistema pasa a través de una sucesión de estados de equilibrio, y pueden representarse mediante curvas en un diagrama p - V .

• Primer principio de la Termodinámica. Energía interna

La relación entre la energía transferida entre un sistema y su entorno y el cambio de *energía interna* U del sistema es:

$$\Delta U = Q - W$$

El calor Q cedido al sistema y el trabajo W que éste realiza dependen de los detalles del proceso, sin embargo la energía interna es una función de estado: el cambio de energía interna $\Delta U = U_f - U_i$ depende sólo de los estados inicial (i) y final (f), y no del proceso realizado para ir de uno a otro. En la ecuación del primer principio el convenio de signos es el siguiente: $Q > 0$ si se cede calor al sistema desde el exterior y $W > 0$ si el sistema realiza trabajo sobre el exterior.

• Algunas aplicaciones del primer principio

(a) *Proceso isócoro* ($V = \text{cte.}$): El trabajo es nulo ($W = 0$) y aplicando el primer principio:

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

(b) *Proceso isobárico* ($p = \text{cte.}$): Se pueden dar ambos tipos de transferencia de energía entre el sistema y su entorno, calor Q y trabajo W .

(c) *Proceso adiabático* ($Q = 0$): $\Delta U = Q - W = -W$

(d) *Proceso isotérmico* ($T = \text{cte.}$): Un ejemplo de proceso

isotérmico es un cambio de fase.

(e) *Expansión libre de un gas ideal*: Si se tiene un recipiente con dos vasijas, en una de ellas hay un gas ideal y en la otra se ha hecho el vacío. Ambas cámaras están separadas y el recipiente aislado del exterior. Se abre la llave de paso entre las dos vasijas y el gas se expande libremente hasta que se igualan las presiones de los dos recipientes. En la expansión libre se observa que no cambia la temperatura del gas y por tanto $Q = 0$. El sistema tampoco realiza trabajo sobre su entorno $W = 0$, por tanto la energía interna no cambia $\Delta U = 0$. Como la presión y el volumen del gas han cambiado, U no es función ni de p ni de V , pero como la temperatura permanece constante, se puede concluir que *la energía interna de un gas ideal depende sólo de la temperatura*, $U(T)$. Como a volumen constante se tiene $dU = dQ = nC_v dT$ y U sólo depende de T , a presión constante también será $dU = nC_v dT$.

(f) *Proceso cíclico*: Los estados inicial y final coinciden. Como U es una función de estado, en un ciclo $\Delta U = 0$.

• Capacidades caloríficas de los gases

Capacidades caloríficas para un gas ideal monoatómico:

$$C_V = \frac{3}{2}R \quad C_p = C_V + R = \frac{5}{2}R$$

Capacidades caloríficas para un gas ideal diatómico:

$$C_V = \frac{5}{2}R \quad C_p = C_V + R = \frac{7}{2}R$$

La ecuación:

$$C_p - C_v = R$$

recibe el nombre de *relación de Meyer*. Un gas ideal que realiza un *proceso adiabático* cuasiestático experimenta cambios de presión y volumen que satisfacen la ecuación:

$$pV^\gamma = \text{cte.}$$

con $\gamma = C_p/C_v$. Para gases ideales monoatómicos $\gamma = 5/3 = 1.67$, y para gases ideales diatómicos $\gamma = 7/5 = 1.40$.

• Máquinas térmicas y segundo principio de la Termodinámica

Según la expresión de *Kelvin-Planck* del segundo principio de la Termodinámica, no es posible un ciclo en el que se extraiga calor de un foco a una sola temperatura y se convierta completamente en trabajo.

• Rendimiento de las máquinas térmicas y frigoríficas

Si una máquina térmica extrae calor Q_C de un foco caliente, realiza un trabajo W y cede calor Q_F a un foco frío, su rendimiento η es

$$\eta = \frac{W}{Q_C} = \frac{Q_C + Q_F}{Q_C} = \frac{Q_C - |Q_F|}{Q_C} = 1 - \frac{|Q_F|}{Q_C}$$

El rendimiento de una máquina frigorífica es:

$$\eta = \frac{Q_F}{|W|}$$

Según la expresión de *Clausius* del segundo principio, no es posible un proceso cuyo único resultado sea la transferencia de calor desde una temperatura baja a otra más alta, sin producir otro efecto.

• Ciclo de Carnot

Un proceso reversible es aquel que puede invertirse con sólo llevar a cabo cambios infinitesimales en el entorno, o alrededores, del sistema. Todo proceso que sea no reversible, es

un proceso irreversible. Una máquina de Carnot es una máquina reversible que trabaja entre dos focos a temperaturas T_C y T_F , siguiendo un ciclo formado por:

- 1.-Una expansión isoterma cuasiestática que absorbe calor del foco caliente a temperatura T_C .
- 2.-Una expansión adiabática cuasiestática hasta una temperatura más baja T_F .
- 3.-Una compresión isoterma cuasiestática que cede calor a un foco frío a temperatura T_F .
- 4.-Una compresión adiabática cuasiestática hasta el estado original (temperatura T_C).

El rendimiento del ciclo de Carnot es:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

y es el límite superior del rendimiento de las máquinas reales que operan entre esas dos temperaturas. Según el *teorema de Carnot*, todas las máquinas térmicas reversibles que operan entre dos temperaturas, T_C y T_F , tienen el mismo rendimiento y no hay ninguna máquina que opere entre estas temperaturas con rendimiento superior a ésta.

• Temperatura termodinámica

El cociente entre las temperaturas absolutas de dos focos viene definido por el cociente entre los calores cedido y absorbido por los mismos al verificar una máquina un ciclo de Carnot entre dichos focos:

$$\frac{T_F}{T_C} = \frac{|Q_F|}{|Q_C|}$$

La temperatura termodinámica T de un sistema viene definida como:

$$T = 273.16 \frac{|Q|}{|Q_3|} \text{ K}$$

donde Q y Q_3 son los intercambios de calor que tienen lugar en un ciclo de Carnot que opera entre el sistema y agua en su punto triple.

• Entropía

La entropía es una variable de estado. La diferencia de entropía entre dos estados próximos viene dada por:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

donde dQ_{rev} es el calor entregado al sistema en un proceso reversible que conecte dichos estados. La variación de entropía de un sistema puede ser positiva o negativa. La diferencia de entropía entre dos estados de un sistema viene dada por:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T}$$

donde la integral es válida para cualquier proceso reversible que conecte los dos estados. La entropía es una medida del desorden de un sistema.

• Cálculo de variaciones de entropía en diversos procesos

Cuando un sistema experimenta un proceso, el cambio de entropía sólo depende de los estados inicial y final, al ser una función de estado. Así, en un proceso real, sea reversible o irreversible, para calcular la entropía se utiliza un proceso reversible que conecte los estados inicial y final, teniendo en cuenta que el proceso reversible sólo se utiliza para el cálculo.

(i) *Cambio de fase*: Por ejemplo, para la fusión de un sólido como el hielo, el proceso es irreversible, pero imaginamos un proceso reversible que consista en utilizar un foco cuya temperatura sea insignificamente mayor que la del sólido, cediendo calor de forma reversible en el punto de fusión del hielo. El calor absorbido por el hielo es $Q_f = mL_f$, y como la temperatura no cambia:

$$\Delta S = S_{liq} - S_{sól} = \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dQ_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{mL_f}{T}$$

(ii) *Cambio de temperatura*: Por ejemplo si se calienta agua a presión constante, se usa un proceso reversible con focos con temperaturas insignificamente más altas que la del agua:

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{mc_p dT}{T} = mc_p \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = mc_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

(iii) *Cambio de volumen*: Por ejemplo para la expansión libre (proceso irreversible) de un gas ideal ($Q = 0$, $W = 0$, $\Delta U = 0$, $\Delta T = 0$), se imagina un proceso reversible isoterma entre dos estados (V_i, T) y (V_f, T) . De acuerdo al primer principio:

$$dQ = dU + pdV = 0 + pdV = pdV$$

y como $pV = nRT$,

$$\frac{dQ}{T} = \frac{pdV}{T} = \frac{nRT}{V} \frac{dV}{T} = \frac{nRdV}{V}$$

$$\Delta S = \int_{V_i}^{V_f} \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRdV}{V} = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

• Entropía y segundo principio

El cambio de la entropía del universo es igual a la suma de los cambios de entropía de un sistema y de su entorno. Según la expresión de la entropía del segundo principio, en cualquier proceso la entropía del universo o aumenta (si el proceso es irreversible) o permanece constante (si el proceso es reversible). El aumento de entropía de un sistema aislado en un proceso irreversible está relacionado con la pérdida de la oportunidad que dicho sistema tiene para realizar trabajo ($W_{perdido} = T \Delta S$). Los procesos irreversibles pasan de estados más ordenados a estados más desordenados. La entropía está relacionada con la probabilidad: un sistema altamente ordenado tiene baja probabilidad y baja entropía.