

II BLOQUE: PRINCIPIOS DE MÁQUINAS

8. LOS PRINCIPIOS DE LA TERMODINÁMICA

8.1. EL CALOR

El calor es una energía en tránsito de un cuerpo a otro, aumentando o disminuyendo la energía que poseen las partículas de dichos cuerpos.

El calor se mide en función del aumento de temperatura que produce, usando para ello distintas unidades como:

- la caloría → cantidad de calor necesaria para calentar 1g de agua 1°C.

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

8.1.a. Calentamiento de líquidos y sólidos sin cambio de fase

La cantidad de calor (q) necesario para aumentar la temperatura de un cuerpo, se calcula mediante la relación:

$$q = m C_e \Delta T^{\circ}$$

Donde (C_e) es el calor específico de la sustancia, es decir, el calor necesario para aumentar 1°C la T° de 1g de masa de ese material.

$$[\text{cal}] = \left[\text{g} \cdot \frac{\text{cal}}{\text{g}^{\circ}\text{C}} \cdot ^{\circ}\text{C} \right]$$

8.1.b. Calentamiento de gases

En el calentamiento de gases, la dilatación térmica es muy relevante, por lo que el fenómeno es muy distinto según se realice a presión constante o a volumen etc.

Por ello se hace necesario definir:

- C_p = calor molar a presión etc

- C_v = calor molar a volumen etc.

De modo que las ecuaciones resultantes son:

$$q = n C_p \Delta T^{\circ}$$

$n = n^{\circ}$ moles

$$q = n \cdot C_v \cdot \Delta T^{\circ}$$

Se comprueba que los valores de C_p y C_v , guardan las relaciones:

$C_p > C_v$

$$C_p = C_v + R \Rightarrow C_p - C_v = R$$

es la relación de Mayer

$$R = \text{cte. gases} = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} = 1,98 \frac{\text{cal}}{\text{K mol}}$$

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma$$

γ = coeficiente adiabático

8.2. LA TEMPERATURA

La temperatura es la energía interna de un cuerpo que depende de la energía cinética media de las partículas que lo componen.

8.2.2. Escalas termométricas

Los aparatos usados en la medida de la t° , se basan en la dilatación térmica que producen sobre una sustancia conocida o alguna otra variación física. (termómetros)

Algunos fenómenos, como la ebullición y fusión del agua pura, a 1 atm, siempre se producen a la misma t° , sirviendo como referencia a las escalas termométricas, como:

- Escala centígrada o Celsius $1^{\circ}\text{C} =$
- Escala Fahrenheit $1^{\circ}\text{F} = 1,8^{\circ}\text{C} + 32$
- Escala absoluta o Kelvin $1^{\circ}\text{K} = 273 + ^{\circ}\text{C}$

8.3. TERMODINÁMICA

La termodinámica estudia los procesos de transformación de trabajo en calor y viceversa, estableciendo la equivalencia trabajo-calor y las condiciones en que pueda obtenerse trabajo a partir de energía térmica.

8.3.2. Sistema termodinámico

Un sistema termodinámico es una parte del universo separada de lo que le rodea por medio de superficies reales o imaginarias. Pueden ser:

- homogéneos o heterogéneos, en función de su composición interna.
- Abiertos: si intercambian materia y energía con el exterior
- Cerrados: si solo intercambian energía
- Aislados: si no existe intercambio. El único realmente aislado sería el Universo en conjunto.

Los sistemas se describen por los valores que adquieren algunas de sus propiedades, que define el estado del sistema. Algunas de estas variables termodinámicas, poseen valores definidos para cada estado del sistema, independientemente del proceso que haya sufrido para alcanzarlo, son las funciones de estado. Como:

- presión
- volumen
- temperatura
- energía interna
- entropía

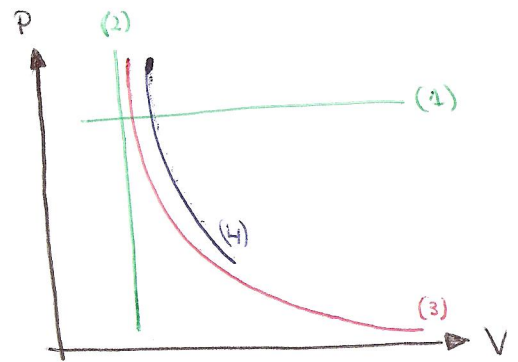
No son independientes entre sí, la ecuación de estado de los gases ideales los relaciona: $pV = nRT$

La termodinámica estudia los estados de equilibrio, independientes del tiempo.

8.3.b. Transformaciones de un sistema termodinámico.

Las transformaciones pueden tener lugar bajo distintas condiciones:

- Isoboras: con presión constante ($V=KT$) (1)
- Iso coras: con volumen constante ($P=KT$) (2)
- Iso termas: con temperatura constante ($PV=cte$) (3)
- Adiabáticos: con calor nulo ($PV^\gamma=cte$) (4) ($q=0$)



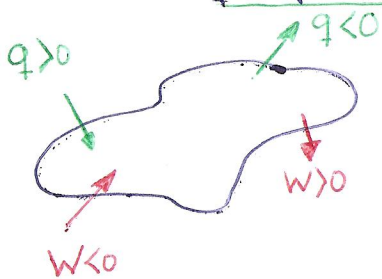
8.4. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

En la realidad, nunca todo el calor se transforma en trabajo, de forma que una parte se convierte en trabajo y la otra en energía interna (U), como energía de los partículas de un cuerpo, esto es, la temperatura. De esta manera, el primer principio de la termodinámica se expresa matemáticamente como:

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

Esto responde al principio de conservación de la energía. La energía interna (U), es una función de estado, mientras que el calor y el trabajo dependen de los procesos sufridos por el sistema.

De este principio se deduce que es imposible crear una máquina (o máquina) que produzca trabajo sin consumir (como mínimo) el equivalente en calor y energía interna.



Si un sistema evoluciona de modo que el punto de inicio es el mismo que el final, hablamos de un ciclo, donde $\Delta U = 0$ luego el calor (q) es igual al trabajo (w)

$$\Delta U = 0 \Rightarrow q = w$$

Si se produce una expansión de un gas, en condiciones isoterms, y sin trabajo exterior, se comprueba que no hay variación de la energía interna. De esta forma se observa que ésta sólo depende de la temperatura, pues $P \propto 1/V$.

De forma que:

$$\Delta U = n \cdot C_v \Delta T$$

8.4.2. Cálculos de variables en transformaciones de gases ideales.

- Transformación isocora:

$$\Delta V = 0 \Rightarrow W_{\text{exp}} = 0 \quad (W_{\text{exp}} = \int_A^B p \, dV)$$

$$\Delta U = n \cdot C_v \Delta T^a \Rightarrow \Delta U = q - W \Rightarrow q = n C_v \Delta T^a$$

- Transformación isobara:

$$W_{\text{exp}} = p \cdot \Delta V = n R \Delta T^a$$

$$q = n C_p \Delta T^a$$

$$\Delta U = n C_v \Delta T^a$$

- Transformación isoterma: $\Delta T^a = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$

$$W_{\text{exp}} = \int_1^2 p \cdot dV = \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV \Rightarrow W_{\text{exp}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$\begin{matrix} \parallel & \parallel \\ p_1 V_1 & p_2 V_2 \\ \parallel & \parallel \\ p_1 & p_2 \end{matrix}$

$$q = \Delta U + W_{\text{exp}} \Rightarrow q = W_{\text{exp}}$$

- Transformación adiabática: $q = 0$

$$q = \Delta U + W_{\text{exp}} \Rightarrow W_{\text{exp}} = -\Delta U = -n C_v \Delta T^a$$

8.5. SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

A pesar de lo enunciado en el primer principio, la transformación de $q \Rightarrow W$, no es tan sencilla como que el $W = q$, sino que se verifica que para un proceso cíclico $q > W$, ya que el sistema transmite calor al exterior, a los refrigerantes. Se pone de manifiesto que el q y el W son cualitativamente distintos.

8.5.7. Procesos reversibles e irreversibles

Son procesos reversibles aquellos cuyo sentido se puede invertir en cualquier momento modificando infinitesimalmente las condiciones externas, manteniendo el sistema en equilibrio. Los procesos irreversibles son aquellos cuyos estados intermedios no son de equilibrio.

Los procesos reversibles no se dan en la naturaleza, y se caracterizan por que:

- Cualquier cambio infinitesimal varía el sentido del proceso.
- Es infinitamente lento
- Su rendimiento es superior a cualquiera irreversible,
- Es irrerealizable

8.5.b. Evolución de un sistema. Desorden.

Los procesos irreversibles, naturales y espontáneos; solo se verifican en un sentido. En el sentido que implique mayor desorden, es decir, existe una tendencia natural a evolucionar a estados con mayor desorden.

8.5.c. Desorden y entropía

El grado de desorden de un sistema se determina por su entropía (S). Se trata de una función de estado cuyas variaciones solo son medibles en procesos reversibles.

Demostrando que es:

$$dS = \frac{dq_{\text{absorbido}}}{T} = \left[\frac{dQ}{K} \right]$$

En los procesos reversibles que tienen lugar en un sistema aislado, la entropía es constante.

En los procesos irreversibles la entropía siempre crece, $dS > 0$, aunque tengan lugar en un sistema aislado.

La entropía mide el grado de desorden de un sistema, en los procesos irreversibles siempre aumenta y en los reversibles en sistemas aislados, permanece constante. Es imposible la disminución espontánea de la entropía.

8.5.d. 2º principio de la termodinámica

Es imposible la realización de un proceso cuyo resultado sea la absorción de calor de una sola foco y la producción de una cantidad equivalente de trabajo.

Carnot descubrió que al transformar el calor (Q) en trabajo (W) es preciso que el sistema "expulse" calor (q_2) hacia otro foco. No puede existir una máquina que consuma calor de una sola fuente y lo transforme íntegramente en trabajo, móvil perpetuo de segunda especie.

Para que un sistema realice trabajo a partir de la aplicación de calor desde un foco, debe de existir al menos otro que reciba calor del sistema, que estén a distintas T .

a) Ambos focos ceden calor. IMPOSIBLE: $q_1 > 0; q_2 > 0$

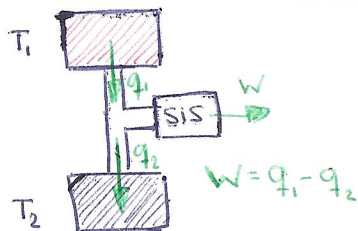
b) $q_1 < 0; q_2 > 0$ ($|q_1| < |q_2|$) Imposible: absorbe menos calor que el que desprende

c) $q_1 > 0; q_2 < 0$ ($|q_1| > |q_2|$) máquinas térmicas, la diferencia del calor se convierte en trabajo $W = |q_1 - q_2|$

El rendimiento de una máquina térmica será:

$$\eta = \frac{W}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = 1 - \frac{q_2}{q_1}$$

$$\eta < 1$$



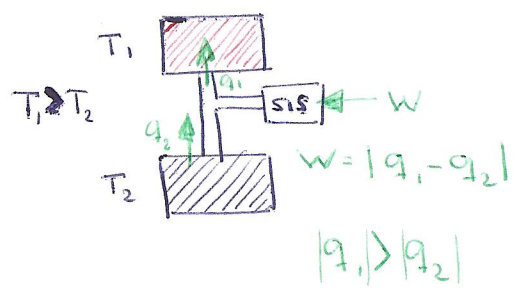
$$T_1 > T_2$$

$$q \neq W$$

$$q > W$$

$$W > 0$$

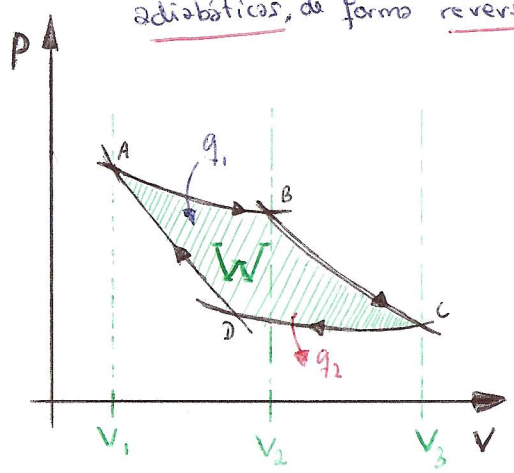
Las máquinas frigoríficas funcionan a la inversa, es decir, absorben calor de un foco frío (q_2) y ceden calor a un foco caliente (q_1), ~~realizando~~ consumiendo un trabajo. Para este tipo de máquinas existe el coeficiente de efecto frigorífico o eficiencia frigorífica:



$$\epsilon = \frac{q_2}{W} = \frac{q_2}{q_1 - q_2} = \frac{q_2}{q_1} - 1$$

8.6. CICLO DE CARNOT

Es un proceso cíclico simple, compuesto por dos transformaciones isotermas y otras dos adiabáticas, de forma reversible, describiendo una curva cerrada.



El sistema puede estar en cualquier estado e incluso cambiar de fase, pero para simplificar el estudio, consideramos que es un gas ideal.

FASE AB: se produce una expansión isotérmica:

$$\Delta T^a = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \quad q_{AB} = q_1 \quad W_{AB} = W_1 \quad W_{exp} = \int_A^B p dV = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Delta U = q_1 - W_1 \Rightarrow q_1 = W_1$$

FASE BC: tiene lugar una transformación adiabática:

$$q = 0 \quad \Delta U = q - W_{exp} \Rightarrow \Delta U = -W_{exp} = nC_v \Delta T^a$$

$$\Delta T^a = T_c - T_b < 0$$

FASE CD: existe un proceso isotérmico:

$$\Delta T^a = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$$

$$q_{CD} = q_2 \quad W_{CD} = W_2 \quad q_2 = W_2$$

$$W_2 = \int_C^D p dV = nRT \ln \frac{V_D}{V_C}$$

FASE DA: es una transformación adiabática

$$q = 0 \quad \Delta U = -W_{comp} = nC_v \Delta T^a$$

$$\Delta U = nC_v \Delta T^a \quad T_A - T_D > 0$$

Dado que es un proceso cíclico se desprende lo siguiente:

$$\Delta U = 0 \Rightarrow \Delta U_{BC} = \Delta U_{DA} \Rightarrow W_{BC} = W_{DA}$$

$$\Delta U_T = q_T - W_T \Rightarrow q_T = W_T \Rightarrow W_T = q_1 - |q_2|$$

De esta forma podemos averiguar el rendimiento del sistema:

$$\eta = \frac{W}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = 1 - \frac{q_2}{q_1}$$

Si estudiamos las distintas fases del ciclo desde el punto de vista de la entropía del sistema, observamos que solo se produce en las fases donde existe variación (absorción o expulsión) de calor, luego:

$$\text{FASE AB} \rightarrow \Delta S_{AB} = \frac{q_1}{T_1}$$

$$\text{FASE CD} \rightarrow \Delta S_{CD} = \frac{q_2}{T_2}$$

$$\text{FASE BC} \rightarrow q=0 \Rightarrow \Delta S_{BC}=0$$

$$\text{FASE DA} \rightarrow q=0 \Rightarrow \Delta S_{DA}=0$$

Como la entropía es una función de estado, el valor ha de ser el mismo que tuviese al principio, al tratarse de un ciclo, es decir:

$$\Delta S_T = 0 \Rightarrow \Delta S_{AB} - \Delta S_{CD} = 0 \Rightarrow \frac{q_1}{T_1} = \frac{q_2}{T_2} \Rightarrow \frac{q_2}{q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

De esta igualdad podemos deducir una nueva forma de calcular el rendimiento:

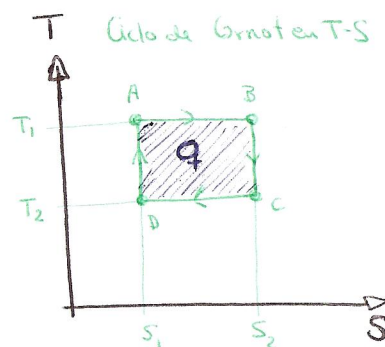
$$\eta = 1 - \frac{q_2}{q_1} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

El rendimiento sólo depende de las temperaturas absolutas de los dos focos.

8.7. DIAGRAMAS ENTROPICOS

En vez de utilizar los típicos diagramas p-V, a veces resulta útil representar los procesos en diagramas T-S, llamados diagramas entrópicos.

En los ciclos, el área delimitada es el calor, pero como es igual al trabajo, resulta muy útil.



8.8. ENTROPÍA Y DEGRADACIÓN DE LA ENERGÍA

En comparación con el trabajo mecánico, el calor es una energía degradada pues ha perdido parte de su capacidad de convertirse en trabajo.

El aumento de entropía, supone degradación de energía.