

TEMA 6 TERMODINÁMICA

1. CONCEPTO DE TERMODINÁMICA.

La termodinámica es la parte de la física que estudia los fenómenos en los que interviene el calor, estudiando las transformaciones físicas que produce y el estado de los cuerpos afectados.

En todo análisis termodinámico debemos dividir el universo en dos partes :

- **El sistema** : es la región del espacio en la que vamos a estudiar los cambios energéticos, que se encuentra separada de cuanto le rodea por unas superficies reales y/o imaginarias que se denominan fronteras r.
- **El exterior** o los alrededores que es la region que está fuera del sistema y con la que este interactúa.

2. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA :

Calor (Q) : El concepto tradicionalmente conocido como calor, utilizado aún antes de conocerse su naturaleza y cuya existencia se manifiesta por los cambios de temperatura en los cuerpos, no es otra cosa que una forma energía que poseen los cuerpos debido al estado de agitación que tienen los átomos y moléculas que los constituyen respecto de sus posiciones de equilibrio y que produce un movimiento medio nulo, imposible de conocer "*a priori*", ya que solo se manifiesta cuando se transfiere de un cuerpo a otro. El nivel energético o estado de agitación medio de los átomos es lo que conocemos por **temperatura**, magnitud intensiva que en una escala arbitraria nos representa la energía calorífica media que tiene cada átomo, que dependerá del tipo de átomos, de la cantidad total de ellos (masa) y de la cantidad total de energía calorífica (calor).

Energía interna (U) : es la energía total que posee un cuerpo o sistema independientemente de cual sea su naturaleza . Por lo tanto, es imposible de determinar en valor absoluto, pero si se pueden conocer sus variaciones. Esta magnitud es una función de estado, es decir, que depende únicamente del estado inicial y del final en una transformación termodinámica, y no de la forma en que se pase de uno a otro.

Adelanto, sin demostración, que en la variación de energía interna de un cuerpo viene dada por la siguiente expresión

$$\Delta U = m \cdot C_V \cdot (T_f - T_i)$$

Donde m es la masa y C_V el calor específico a volumen constante, que es función de la presión y la temperatura, expresados en las unidades adecuadas.

Equivalente mecánico del calor : Joule demostró que se puede transformar calor en trabajo (lógico, ya que el calor es una forma de energía) de forma que la relación entre las unidades de una y otro son :

$$1 \text{ caloría} = 4,18 \text{ Julios}$$

$$1 \text{ Julio} = 0,24 \text{ calorías}$$

Primer principio de la termodinámica : es una formulación del principio universal de la conservación de la energía aplicada a los procesos en los que se intercambia calor y trabajo, y lo podríamos enunciar como :

"La variación de la energía interna de un sistema es igual al calor comunicado al sistema desde el exterior menos el trabajo que el sistema efectúa sobre el exterior."

$$\Delta U = Q - W$$

Para aplicar esta fórmula es importante tener en cuenta que calor y trabajo se consideran positivos cuando llevan el sentido del enunciado y negativos cuando van a la inversa (es decir el calor comunicado por el sistema al exterior y el trabajo comunicado por el exterior al sistema son negativos), y que deben de ser expresados ambos en las mismas unidades, en calorías o en julios teniendo en cuenta el equivalente mecánico del calor.

Entalpía (H): Es una magnitud termodinámica que carece de significado físico y que se define de forma arbitraria como $H = U + P.V$. Su origen e importancia histórica está ligada al hecho de que la variación de esta magnitud nos dá el tranbajo producido en los procesos a presión constante (isóbaros) que son los principales en las máquinas de vapor

$$H = U + P.V$$

3. TIPOS DE TRANSFORMACIONES. CICLOS TERMODINÁMICOS. RENDIMIENTO DE UNA MÁQUINA TÉRMICA

3.1. CICLO TERMODINÁMICO.

Se denomina ciclo termodinámico a un proceso en el que un determinado fluido pasa por una sucesión de estados caracterizados por sus variables de estado : Presión, Volumen específico (inverso de la densidad) y temperatura. Cuando el estado final coincide con el inicial se dice que el ciclo es **cerrado**.

En toda transformación de energía térmica en mecánica se utiliza un fluido intermedio que va pasando por diferentes estados describiendo un ciclo termodinámico. Si debe producir trabajo de forma continua, el ciclo deberá ser cerrado.

3.2. TIPOS DE PROCESOS.

Cualquier proceso termodinámico entre dos estados diferentes, caracterizados por sus tres variables de estado, p, v y T, puede realizarse de una de las formas siguientes :

- **Isoterma** : A temperatura constante .

- a) Todo el calor comunicado se convierte en trabajo .
- b) En el diagrama P-V viene representada por una hipérbola equilátera
- c) En el diagrama T-S por una línea recta paralela al eje de ordenadas

(a) Aplicando el primer principio resulta que si $T = \text{cte} \Rightarrow \Delta U = m \cdot C_v \cdot \Delta T = 0$ luego

$$Q = W ;$$

(b) $p \cdot V = nRT = \text{Cte}$

$$(c) W = \int p \cdot dV = nRT \int \frac{dV}{V} = nRT \{ \ln V \} \Big|_1^2 = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

- **Isobara** : A presión constante

- a) Todo el calor comunicado se invierte en incrementar la entalpía
 - b) En el diagrama P-V se representa por una recta paralela al eje de abscisas
 - c) En el diagrama T-S se representa por una logarítmica de eje el de ordenadas
- El incremento de entalpía resultará :

$$\Delta H = \Delta (U + P \cdot V) = \Delta U + \Delta (P \cdot V) = \Delta U + p \cdot \Delta V + V \cdot \Delta p = \Delta U + \Delta W$$

y aplicando el primer principio resulta :

$$Q = \Delta H$$

- **Isócara** : A volumen constante

- a) Todo el calor comunicado se invierte en aumentar la energía interna .
- b) En el diagrama P-V se representa por una recta paralela al eje de ordenadas.
- c) En el diagrama T-S se representa por una logarítmica paralela al eje de ordenadas de mayor pendiente que la correspondiente isóbara.

En efecto, en este caso el trabajo realizado es nulo, y por el primer principio ;

$$Q = \Delta U$$

- **Adiabática** : Sin intercambio de calor con el exterior. Si el proceso fuese ideal, sin degradación de energía, la transformación adiabática coincide con la **isentrópica**

- a) El trabajo comunicado se invierte en aumentar la energía interna del sistema .
- b) En el diagrama P-V se representa por una curva parecida a la hipérbola pero de mayor pendiente que la de la correspondiente isoterma.
- c) En el diagrama T-S se representan por rectas verticales (paralelas al eje de ordenadas).

$$\Delta U = W$$

$$p \cdot V^\gamma = \text{cte} \quad \text{siendo} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} \approx 1,4 \text{ (aire)} \quad 1,33 \text{ (mezcla combustible)}$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^\gamma \quad \frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad \frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$$

3.3. REVERSIBILIDAD DE LAS TRANSFORMACIONES TERMODINÁMICAS.

Si no existiese degradación de la energía, los procesos termodinámicos podrían producirse espontáneamente en cualquiera de los dos sentidos, en cuyo caso se habla de procesos ideales reversibles. Los procesos reales son irreversibles, pues parte de la energía se degrada en la transformación y no es posible recuperarla para pasar de nuevo del estado final al inicial. Para que un proceso sea reversible, los procesos infinitesimales que lo constituyen deben de serlo, por lo que en realidad representa una sucesión de estados de equilibrio del sistema. Un proceso reversible debe cumplir las siguientes características :

- Cualquier modificación infinitesimal de las condiciones debe implicar un cambio de sentido del proceso.
- Debe ser infinitamente lento
- Su rendimiento es superior a la de cualquier otro proceso irreversible.
- Es imposible de realizar en la práctica

4. ENTROPÍA. DIAGRAMAS TERMODINÁMICOS

Los procesos de transformación reales ocurren de forma espontánea en un solo sentido, mientras que el inverso es imposible que se realice de forma espontánea, luego son todos irreversibles. Por su naturaleza, el sentido de la transformación es espontáneamente en la dirección que nos lleve a un estado final de mayor desorden.

4.1. ENTROPÍA

- Es una magnitud importantísima que representa el estado de desorden que presenta un sistema (en griego "entropía" significa confusión, vergüenza), y por lo tanto, la "calidad" de la energía que posee, ya que cuanto más orden haya, más fácil es desordenarlo, es decir, que es más fácil obtener el trabajo que esa energía representa. Es una función de estado cuyas variaciones sólo se pueden medir en las transformaciones reversibles. Clausius demostró que en los procesos a temperatura constante la variación de entropía es el calor absorbido por el sistema dividido por su temperatura.
- En un sistema aislado (que no intercambia ni calor ni trabajo con el exterior) las transformaciones reversibles conservan la entropía y las irreversibles la aumentan, siendo imposible en tales sistemas la existencia de procesos que produzcan una disminución de entropía.
- Es por eso que si consideramos el universo entero como un sistema aislado, como las transformaciones reales son irreversibles, la entropía del universo aumenta continuamente, por lo que la energía "se va degradando" y llegará un momento en que toda sea inutilizable. Es la denominada "muerte térmica del universo".
- En los procesos a temperatura constante se verifica que la variación de entropía viene dada por el cociente del calor intercambiado y la temperatura. Si el proceso no es isoterma, podemos considerarlo como una suma de infinitos procesos isotérmicos diferenciales, de forma que :

isotermos $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$ en general $S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$; aplicando el 1er principio

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dU + dW}{T} = \int_1^2 \left(\frac{C_v dT}{T} + \frac{pdV}{T} \right) = C_v \cdot \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + \int_1^2 \frac{RT}{v} \frac{dv}{T} = C_v \cdot \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right)$$

4.2. SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

De los estudios del físico francés Nicolas Leonard Sadi Carnot (1820) Se dedujo que si bien el trabajo puede transformarse íntegramente en calor, no es posible transformar totalmente el calor en trabajo. Estas conclusiones se materializan en el Segundo Principio de la termodinámica, que posee muchos enunciados equivalentes (el de Clausius, el de Carnot,) pero el más popular es el de Kelvin-Planck "**No es posible la existencia de una máquina térmica que produzca un trabajo intercambiando calor con una única fuente a temperatura constante**"

4.3. PRINCIPIOS DE CARNOT. CICLO DE CARNOT.

Sadi Carnot, ingeniero francés enunció los siguientes principios

1. Primer Principio de Carnot : Toda máquina reversible de Carnot tiene mayor rendimiento que cualquier máquina irreversible de Carnot que funcione entre las mismas temperaturas
2. Segundo Principio de Carnot : Todas las máquinas reversibles de Carnot que funcionen entre las mismas temperaturas tienen el mismo rendimiento.

El Ciclo de Carnot es un ciclo teórico, imposible de llevar a la práctica y que consta de 4 transformaciones termodinámicas :

1-2 Adición de Calor a temperatura constante de forma reversible.

2-3 Expansión reversible adiabática

3-4 Cesión de Calor a temperatura constante de forma reversible

4-1 Compresión reversible adiabática

El rendimiento termodinámico del ciclo de Carnot, que es el máximo que se puede obtener trabajando entre 2 determinadas temperaturas es :

$$\eta = \frac{W}{Q_A} = \frac{Q_A - Q_B}{Q_A} = 1 - \frac{Q_B}{Q_A} \quad ; \quad S_2 - S_1 = \frac{Q_A}{T_A} \quad y \quad S_3 - S_4 = \frac{Q_B}{T_B} \quad \text{Como } S_2 - S_1 = S_3 - S_4$$

$$\frac{Q_A}{T_A} = \frac{Q_B}{T_B} \Rightarrow \frac{Q_B}{Q_A} = \frac{T_B}{T_A} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{Q_B}{Q_A} = 1 - \frac{T_B}{T_A}$$

$$\boxed{\eta_T = 1 - \frac{T_B}{T_A}}$$

4.4. DIAGRAMA PV Y TS (DIAGRAMA ENTRÓPICO)

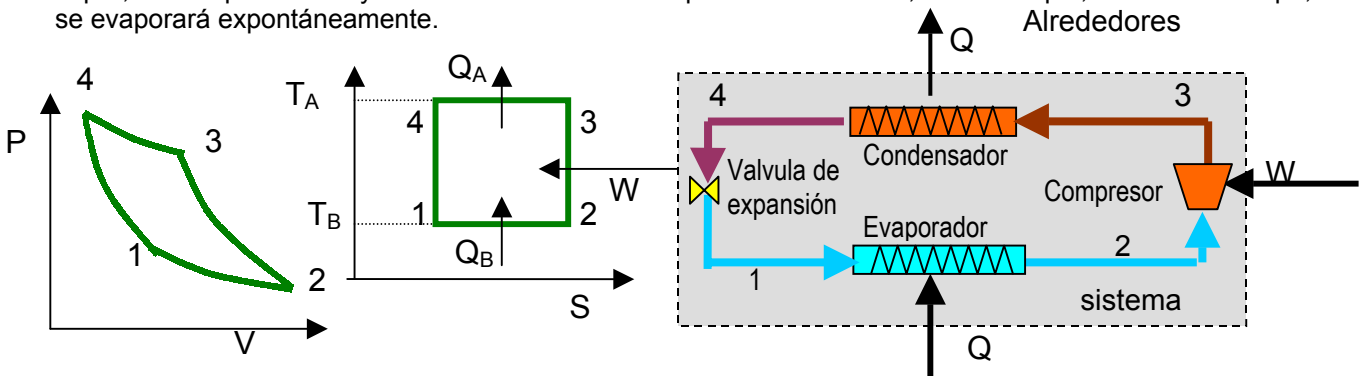
5. MÁQUINAS FRIGORÍFICAS.

Las máquinas frigoríficas son máquinas térmicas que funcionan de forma inversa a los motores térmicos, utilizando el trabajo comunicado para sacar calor de un foco frío y llevarlo a un foco caliente.

Hay 2 ciclos termodinámicos básicos :

CICLO DE VAPOR : Ciclo de Carnot Invertido :

- 1-2 Adición de calor a temperatura constante (baja): El fluido a una presión muy baja llega al evaporador, donde se produce su la evaporación a baja temperatura, absorbiendo calor del ambiente para al producirse el cambio de estado, por lo que se enfría aún más el aire contenido en el interior del frigorífico
- 2-3 Compresión adiabática en fase gaseosa, aumentándose notablemente la presión y la temperatura. Para ello es preciso comunicarle un trabajo procedente del exterior.
- 3-4 Cesión de calor a temperatura constante (alta). El gas muy caliente y a una presión muy elevada, superior a la ambiente, circula en el condensador por fuera de la máquina, con lo que se cede calor a la atmósfera y se produce la condensación del vapor que llega a alta presión sin cambio de temperatura.
- 4-1 Expansión adiabática del líquido, en una válvula de expansión, hasta una presión inferior a la de vapor, con lo que disminuye así mismo mucho la temperatura del fluido, de forma que, si se le dá tiempo, se evaporará espontáneamente.



CICLO DE GAS : Ciclo de Brayton Invertido

1-2 Adición de calor a presión constante. El gas a baja presión y temperatura llega al interior de la cámara, donde, al estar muy frío, espontáneamente toma calor del ambiente, enfriándolo, aumentando su temperatura pero no su presión.

2-3 Compresión adiabática, con lo que se aumenta mucho tanto la temperatura como la presión del gas. Para ello es preciso comunicar un trabajo desde el exterior.

3-4 Cesión de calor a presión contante. Cuando el gas a alta presión y temperatura, superior a la ambiente, pasa por un circuito intercambiador de calor en el exterior de la máquina, cede calor a la atmósfera a presión constante, y bajando su temperatura,

4-1 Expansión adiabática en fase gaseosa en una turbina, produciendo un trabajo que se comunica al compresor, disminuyendo el trabajo exterior necesario en esa fase. Al expandirse, a demás de bajar la presión, baja mucho la temperatura del gas.

BOMBA DE CALOR