



Unidad 2: Los principios de la termodinámica

PRIMER PRINCIPIO, SU FORMULACIÓN MATEMÁTICA, APLICACIONES A LAS TRANSFORMACIONES EN GASES. SEGUNDO PRINCIPIO, FORMAS DE ENUNCIARLO Y COROLARIOS. EL CICLO DE CARNOT, RENDIMIENTO. CICLO INVERTIDO, EFICIENCIA. ENTROPÍA.

Primera ley de la termodinámica

La **primera ley de la termodinámica** es un caso especial de la ley de conservación de energía que describe procesos que solo cambian la energía interna y las únicas transferencias de energía son mediante calor y trabajo. Consideremos un sistema que sufre cambios en su energía interna U y los únicos mecanismos de transferencia son el calor Q y el trabajo W se cumple:

$$\Delta U = Q - W$$

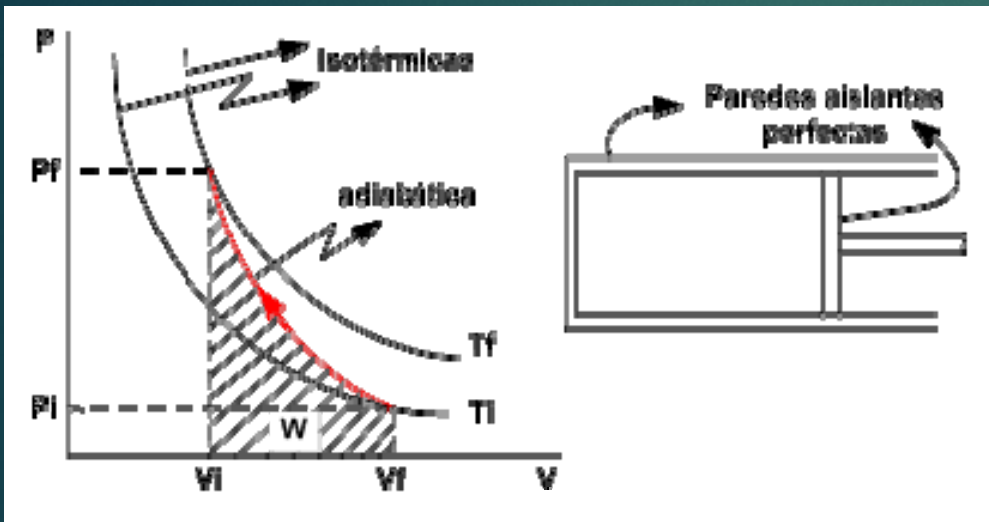
El cambio de la energía interna del sistema es igual a la suma de la energía transferida a través de la frontera del sistema por medio del calor y trabajo.

Si el cambio es infinitesimal podemos escribir la siguiente ecuación:

$$dU = dQ - dW$$

Aplicaciones de la primera ley de la termodinámica

Vamos aplicar la primera ley a procesos que tienen lugar en un gas.

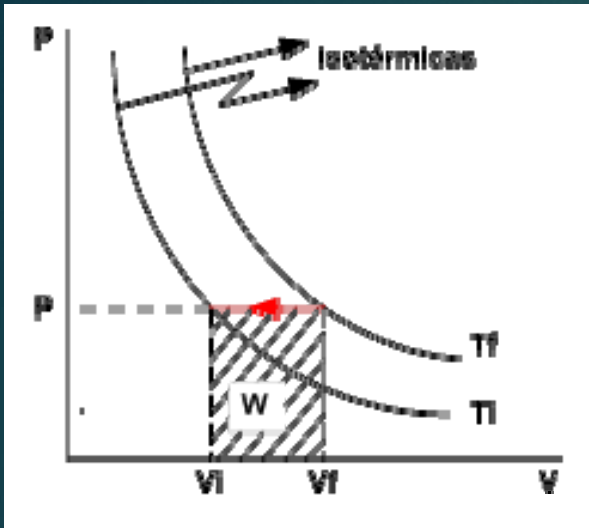


Proceso Adiabático: es aquel en el cual ninguna energía entra ni sale del sistema en forma de calor o sea $Q = 0$. Otra forma de lograr un proceso adiabático es hacerlo rápido ya que la transferencia de energía en frío de calor lenta.

Aplicando la primera ley tenemos que:

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

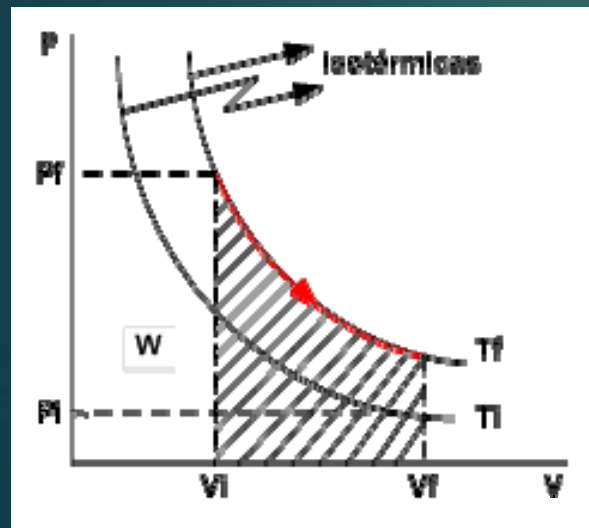
Se ha observado que para muchos sistemas la energía interna depende solo de la temperatura. Si esta es la situación la energía de un gas depende solo de la temperatura, si se realiza trabajo al comprimir el gas, aumenta la energía interna y aumenta también la temperatura.



Proceso isobárico ($P = \text{cte.}$): es un proceso realizado a presión constante. El trabajo realizado sobre el gas será simplemente el producto de la presión constante multiplicado por el cambio de volumen

$$W = P (V_f - V_i)$$

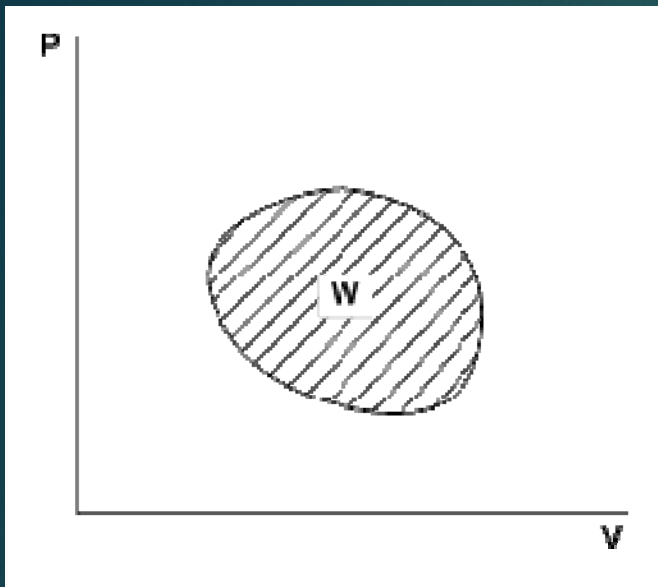
En el diagrama PV se representa por una línea horizontal



Proceso isotérmico ($T = \text{cte.}$): un proceso que se desarrolla a temperatura constante se denomina proceso isotérmico. Como la energía interna de un gas es función solo de la temperatura, podemos escribir

$$\Delta U = 0 \quad \rightarrow \quad Q = +W$$

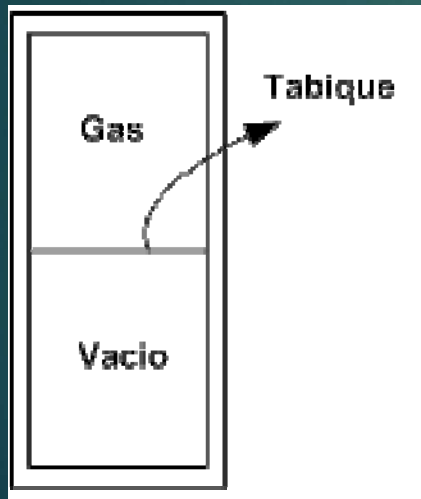
Cualquier energía que se suministra al gas en forma de trabajo abandona el sistema en forma de calor por lo que la energía interna permanece constante



Proceso cíclico: es cuando el proceso comienza y termina en el mismo estado. En este caso la variación de energía es cero

$$\Delta U = 0 \rightarrow Q = +W$$

El trabajo neto realizado por el ciclo es igual al área delimitada por la trayectoria que representa el proceso en el diagrama PV



Expansión en el vacío: supongamos un recipiente de paredes rígidas recubiertas de un aislante térmico. El recipiente está dividido en dos partes por un delgado tabique. Si entonces rápidamente se retira el tabique de separación, el gas irrumpe en el vacío produciéndose la expansión en el vacío. Puesto que las paredes del recipiente son rígidas, no se realiza trabajo exterior y dado que el recipiente se ha mantenido aislado el proceso es adiabático por lo que

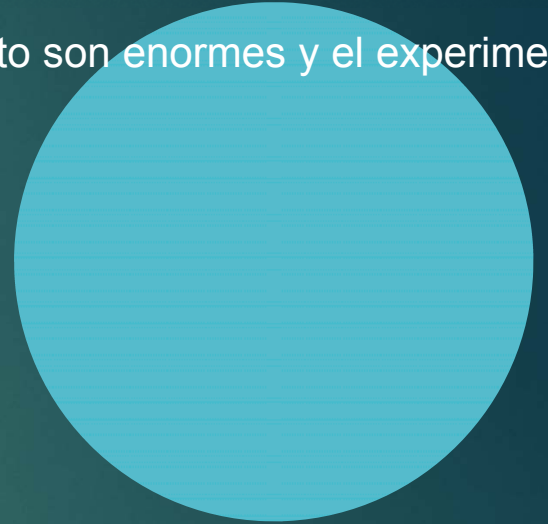
$$Q = 0 \quad y \quad W = 0$$

Por consiguiente y en virtud del primer principio

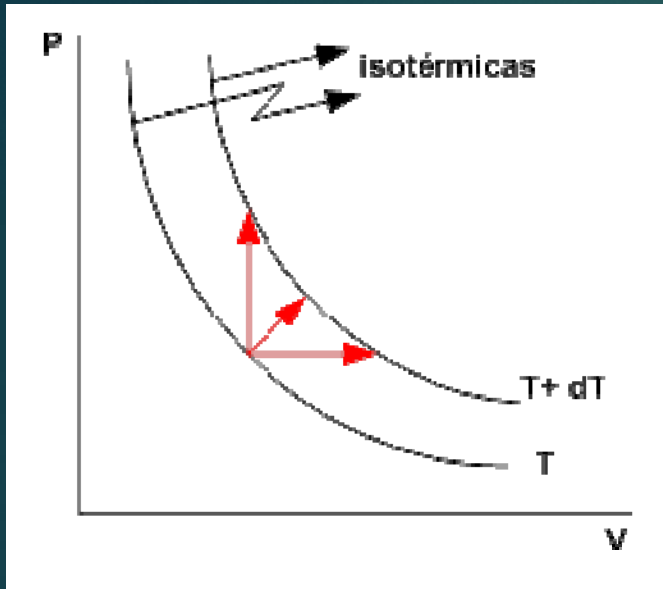
$$U_1 = U_2$$

Las energías internas inicial y final son iguales

El valor de la variación de temperatura (en caso que lo hubiese) que tiene como consecuencia de la expansión es de interés teórico. Por las dificultades prácticas para llevar a cabo este experimento son enormes y el experimento no ha podido realizarse.



Calores específicos molares de un gas perfecto



La temperatura de un gas puede elevarse en condiciones distintas. Se puede mantener el volumen constante, mantener la presión constante o permitir que ambas varíen de forma arbitraria.

En cada caso es diferente la energía calorífica necesaria para producir la elevación de temperatura en una unidad de masa. Es decir que un gas puede tener diferentes calores específicos. En la práctica se usa a presión constante y a volumen constante. Vamos elegir la unidad de masa el mol. El calor específico se denomina calor específico molar o capacidad calorífica

molar y la indicaremos como C_p y C_v .

Si tenemos n moles de un gas perfecto con una capacidad calorífica molar a volumen constante C_v y elevamos su temperatura en un dT tenemos:

$$dQ = n C_v dT$$

Y el trabajo realizado es nulo

Aplicando el primer principio:

$$dQ = dU + P dV$$

Como estamos en una transformación a volumen constante tenemos que

$$P dV = 0$$

Nos queda entonces que: $n C_V dT = dU$

Ahora si a la misma masa se la calienta a presión constante para que la temperatura varíe la misma cantidad de calor consumido

$$dQ = n C_p dT$$

El gas se expande en un dV

Aplicando el primer principio

$$dQ = n C_p dT = dU + P dV$$

La variación de energía interna es la misma en ambos procesos puesto que es igual el cambio de temperatura, combinando tenemos:

$$\begin{aligned} n C_p dT &= n C_V dT + P dV \\ n (C_p - C_V) dT &= P dV \end{aligned}$$

Siendo $P dV$ el trabajo durante la expansión isobárica ($P = \text{cte.}$)

Diferenciando la ecuación de estado

$$P dV = n R dT$$

$$n (C_P - C_V) dT = n R dT$$

$$(C_P - C_V) = R \rightarrow \text{cte. universal de los gases}$$

La capacidad calorífica molar a presión constante es mayor que la capacidad calorífica a volumen constante siendo la diferencia igual a la constante universal de los gases.

El valor de R debe expresarse en las mismas unidades que Cp y Cv que es cal / mol °C.

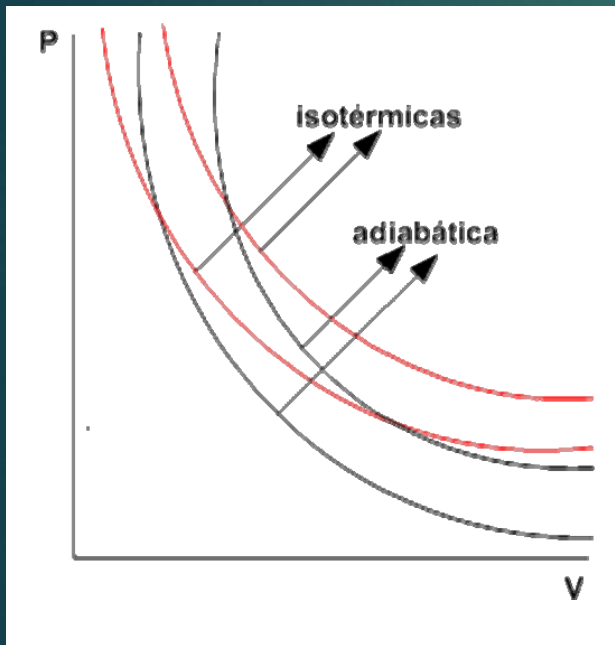
Este resultado se obtiene para gases perfectos pero es muy parecido para gases reales a baja presión

$$R = 8,31 \left[\frac{J}{mol \text{ } ^\circ K} \right] = \frac{8,31 \left[\frac{J}{mol \text{ } ^\circ K} \right]}{4,186 \left[\frac{J}{cal} \right]} = 1,99 \left[\frac{cal}{mol \text{ } ^\circ K} \right] \sim 2 \left[\frac{cal}{mol \text{ } ^\circ K} \right]$$

Compresión adiabática de un gas perfecto

Cuando se comprime adiabáticamente un gas perfecto, el trabajo realizado sobre el gas incrementa su energía interna y como la energía interna de un gas depende solo de la temperatura esta se eleva.

En una expansión adiabática ocurre al revés.



La curva adiabática tiene en cualquier punto mayor pendiente que la isoterma. Cuando se recorre una adiabática de derecha a izquierda (compresión) la temperatura aumenta.

Queremos encontrar la relación entre la temperatura T y el volumen V .

Partiendo de

$$dQ = dU + P dV$$
$$P = \frac{n R T}{V}$$

Como el:

$$dQ = 0$$

En el caso de los gases perfectos:

$$dU = n C_V dT$$

Reemplazando en la ecuación dQ tenemos:

$$n C_V dT + n R T \frac{dV}{V} = 0$$

Dividiendo por T

$$C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0$$

Recordando que

$$R = C_P - C_V$$

Y sacando factor común C_V

$$\left(\frac{dT}{T} + \frac{C_P - C_V}{C_V} \frac{dV}{V} \right) = 0$$

$$\left[\frac{dT}{T} + \left(\frac{C_P}{C_V} - 1 \right) \frac{dV}{V} \right] = 0$$

Si hacemos

$$\delta = \frac{C_P}{C_V}$$

Nos queda:

$$\left[\frac{dT}{T} + (\delta - 1) \frac{dV}{V} \right] = 0$$



Integrando

$$\ln T + (\delta - 1) \ln V = \ln C$$

Por propiedad de logaritmo

$$\ln (T V^{\delta-1}) = \ln C$$

$$(T V^{\delta-1}) = C$$

Para los estados 1 y 2

$$T_1 V_1^{\delta-1} = T_2 V_2^{\delta-1}$$

Si despejamos T en la ecuación de estado y reemplazo

$$T = \frac{P V}{n R}$$

$$P V V^{\delta-1} = cte n R$$

$$P V^{\delta} = cte$$

$$P_1 V_1^{\delta} = P_2 V_2^{\delta}$$

δ = se denomina exponente adiabático

$\delta = 1,67$ gas monoatómico

$\delta = 1,40$ gas biatómico

Maquinas térmicas - Segunda ley de la termodinámica

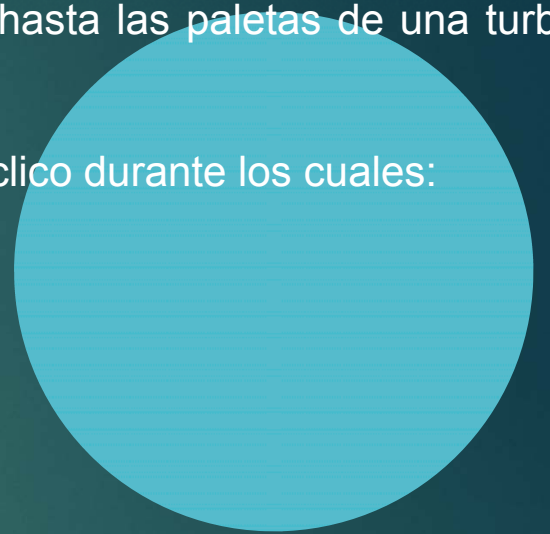
La máquina térmica es un dispositivo que convierte energía calorífica en otras formas de trabajo mecánico.

En una central de generación de energía eléctrica se quema carbón o algún otro combustible y la energía interna resultante se emplea en convertir agua líquida en vapor. Este vapor se dirige hasta las paletas de una turbina haciéndola girar, la turbina finalmente mueve el generador eléctrico.

En general una maquina térmica conduce una sustancia a través del proceso cíclico durante los cuales:

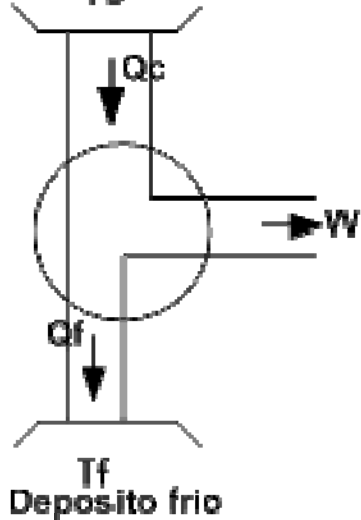
- a. Se extrae energía de una fuente.
- b. La máquina realiza un trabajo.
- c. La máquina cede energía a una fuente de menor temperatura.

Un gráfico esquemático de una maquina térmica seria la siguiente:



Deposito caliente

T_C



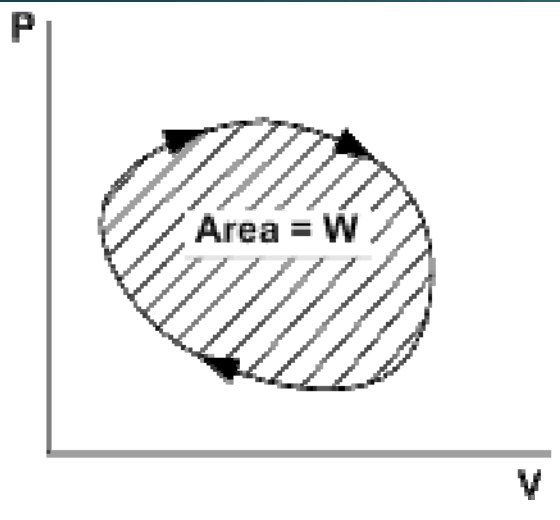
La máquina absorbe una cantidad de energía Q_c del depósito caliente y realiza W y a continuación cede energía Q_f al depósito frío. Puesto que la sustancia de trabajo recorre un ciclo sus energías internas inicial y final son las mismas de modo que $\Delta U = 0$

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

$$Q_{neto} = |Q_C| - |Q_F| = W$$

El trabajo realizado por la maquina es igual al calor neto absorbido por la máquina.

Si la sustancia de trabajo es un gas el trabajo neto realizado por la maquina será igual al área encerrada por la curva representativa del proceso en el diagrama PV.

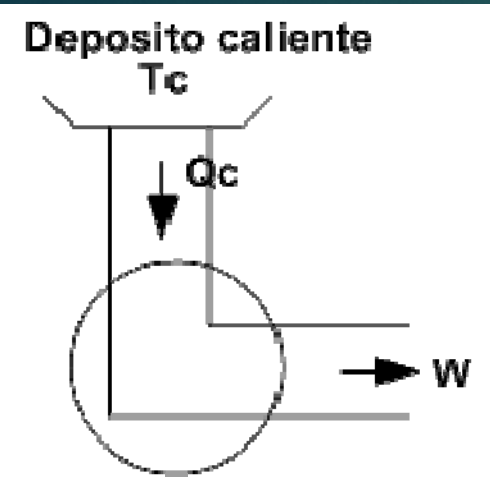


La eficiencia térmica de la maquina η se define como el cociente entre el trabajo neto realizado por la máquina y la energía absorbida del depósito caliente durante el ciclo.

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

La eficiencia es el cociente entre lo que se gana y lo que se gasta. De acuerdo con la ecuación, la eficiencia solo podría ser del 100% si $Q_f = 0$.

Es decir si no se cede energía al depósito frío.



En otras palabras, una maquina térmica de eficiencia del 100% tendría que ceder en forma de trabajo mecánico toda la energía que absorbe. El enunciado de Kelvin Planck de la segunda ley de la termodinámica puede enunciarse: ***“es imposible construir una maquina térmica que funcionando cíclicamente, pueda absorber energía de un depósito y convertirla completamente en trabajo”***

Procesos reversibles e irreversibles

Un proceso reversible es aquel para el cual el sistema puede revertirse a las condiciones iniciales a lo largo de la misma trayectoria y para la cual cada punto de la trayectoria esta en un estado de equilibrio. Si no cumple estos requisitos será irreversible.

Los procesos naturales son irreversibles, siendo procesos reversibles una idealización.

Se propone una máquina térmica teórica que sea lo más eficiente posible. Para entender su naturaleza, primero se debe examinar el significado de los procesos reversibles e irreversibles. En un proceso reversible el sistema se somete al proceso que puede regresar a sus condiciones iniciales a lo largo de la misma trayectoria sobre un diagrama PV, y cada punto a lo largo de dicha trayectoria está en estado de equilibrio. Un proceso que no satisface estos requisitos es irreversible.

Todos los procesos naturales son irreversibles.

Por ejemplo:

- a) Si dos objetos a diferentes temperaturas se ponen en contacto térmico la energía siempre fluye desde el objeto mas caliente al más frio. Nunca se observa que fluye del objeto más frio hacia el más caliente.

- b. Una pelota que se deja caer al suelo y rebota varias veces y finalmente alcanza el reposo y la energía potencial gravitatoria se transforma en energía interna de la pelota y el suelo. Nunca se ha visto que una pelota en el suelo tome energía interna del suelo y comience a rebotar por si sola.
- c. Una cucharada de azúcar en una taza de café se disuelve. Nunca se ha visto un proceso en el que este azúcar disuelto, vuelva a formarse en granos de azúcar.

Cuando un proceso real sucede muy despacio, de modo que el sistema está en cada momento muy cerca del equilibrio térmico este proceso se aproxima a un proceso reversible.

La máquina de Carnot

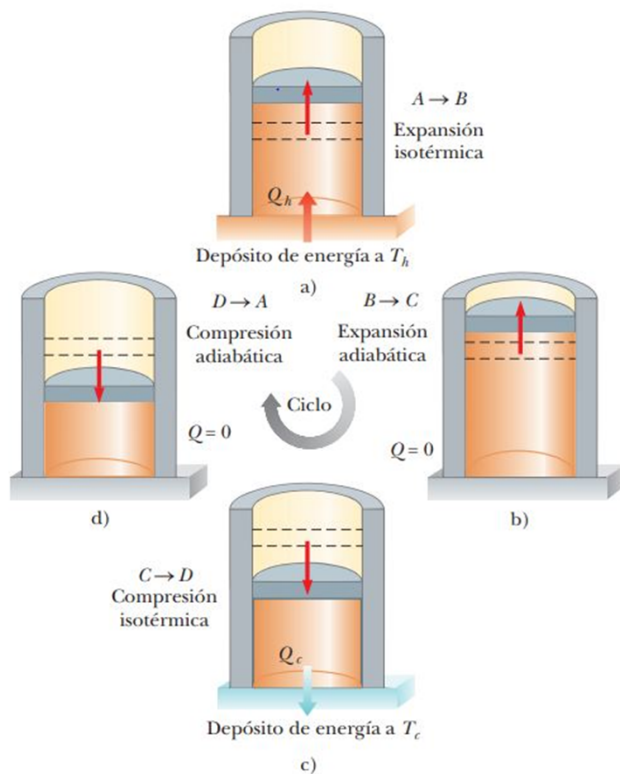
En 1824 un ingeniero francés llamado Sadi Carnot describió una máquina teórica, ahora llamada máquina de Carnot, que es de gran importancia desde puntos de vista prácticos y teóricos. Él demostró que una máquina térmica que funciona en un ciclo reversible ideal, llamado ciclo de Carnot, entre dos depósitos de energía es la máquina más eficiente posible. Tal máquina ideal establece un límite superior sobre las eficiencias de todas las otras máquinas. Esto es: el trabajo neto realizado, en el ciclo de Carnot, por una sustancia de trabajo es la mayor cantidad de trabajo posible para una cantidad determinada de energía suministrada a la sustancia a la temperatura superior. El teorema de Carnot se puede establecer del modo siguiente:

Ninguna máquina térmica que funcione entre dos depósitos de energía puede ser más eficiente que una máquina de Carnot que funcione entre los mismos dos depósitos.

Para probar la validez de este teorema, imagine dos máquinas térmicas que funcionan entre los mismos depósitos de energía. Una es una máquina de Carnot con eficiencia η_c , y la otra es una máquina con eficiencia η , donde se supone $\eta > \eta_c$. Ya que el ciclo en la máquina de Carnot es reversible, la máquina puede funcionar en reversa como un refrigerador.

La máquina más eficiente se usa para impulsar la máquina de Carnot como un refrigerador de Carnot. La salida por trabajo de la máquina más eficiente se iguala con la entrada por trabajo del refrigerador de Carnot. Para la combinación de máquina y refrigerador, no ocurre intercambio por trabajo con los alrededores. Ya que se supuso que la máquina es más eficiente que el refrigerador, el resultado neto de la combinación es una transferencia de energía del depósito frío al caliente sin que se realice trabajo sobre la combinación. De acuerdo con el enunciado de Clausius sobre la segunda ley, este proceso es imposible. Por tanto, la suposición $\eta > \eta_c$ debe ser falsa. ***Todas las máquinas reales son menos eficientes que la máquina de Carnot porque no funcionan a través de un ciclo reversible.*** La eficiencia de una máquina real se reduce aún más por dificultades prácticas como fricción y pérdidas de energía por conducción.

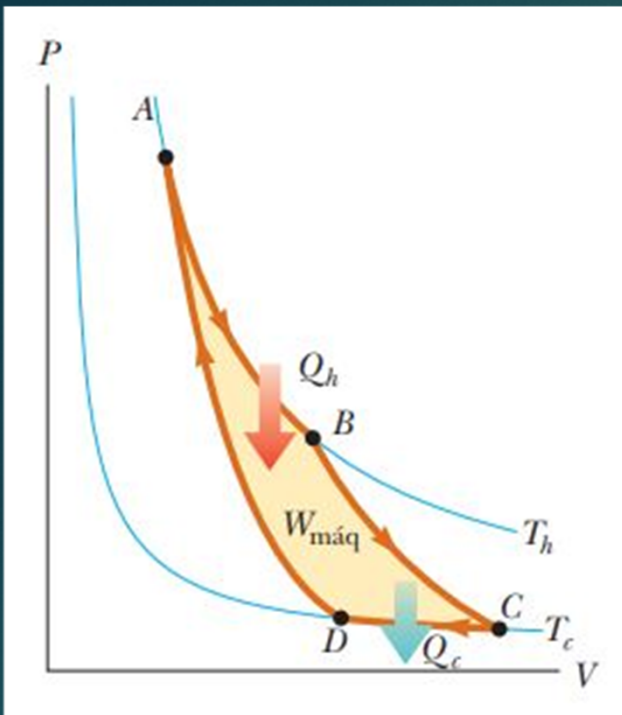
Para describir el ciclo de Carnot que tiene lugar entre las temperaturas T_c y T_h , suponga que la sustancia de trabajo es un gas ideal contenido en un cilindro adaptado con un pistón móvil en un extremo. Las paredes del cilindro y el pistón son térmicamente no conductoras. En la figura se muestran cuatro etapas del ciclo de Carnot, y el diagrama PV para el ciclo se muestra en la siguiente figura. El ciclo de Carnot consiste de dos procesos adiabáticos y dos procesos isotérmicos, todos reversibles:



1. El proceso $A \rightarrow B$ (figura a) es una expansión isotérmica a temperatura T_h . El gas se coloca en contacto térmico con un depósito de energía a temperatura T_h . Durante la expansión, el gas absorbe energía Q_h del depósito a través de la base del cilindro y realiza trabajo W_{AB} para elevar el pistón.

2. En el proceso $B \rightarrow C$ (figura b), la base del cilindro se sustituye por una pared térmicamente no conductora y el gas se expande adiabáticamente; esto es, no entra ni sale energía del sistema por calor. Durante la expansión, la temperatura del gas disminuye de T_h a T_c y el gas realiza trabajo W_{BC} para elevar el pistón.

3. En el proceso $C \rightarrow D$ (figura c), el gas se coloca en contacto térmico con un depósito de energía a temperatura T_c y se comprime isotérmicamente a temperatura T_c . Durante este tiempo, el gas expulsa energía Q_c al depósito y el trabajo que el pistón realiza sobre el gas es W_{CD} .



4. En el proceso final $D \rightarrow A$, (figura d), la base del cilindro se sustituye por una pared no conductora y el gas se comprime adiabáticamente. La temperatura del gas aumenta a T_h y el trabajo que el pistón realiza sobre el gas es W_{DA} . La eficiencia térmica de la máquina está dada por la ecuación

$$\eta = \frac{W_{máq}}{|Q_h|} = \frac{|Q_h| - |Q_c|}{|Q_h|} = 1 - \frac{|Q_c|}{|Q_h|}$$

Carnot demostró que para un ciclo :

$$\frac{|Q_c|}{|Q_h|} = \frac{T_c}{T_h}$$

Por tanto, la eficiencia térmica de una máquina de Carnot es:

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

Este resultado indica que todas las máquinas de Carnot que funcionan entre las mismas dos temperaturas tienen la misma eficiencia. Se puede aplicar a cualquier sustancia de trabajo que funciona en un ciclo de Carnot entre dos depósitos de energía. De acuerdo con esta ecuación, la eficiencia es cero si $T_c = T_h$, como uno esperaría. La eficiencia aumenta conforme T_c baja y T_h se eleva. Sin embargo, la eficiencia puede ser la unidad (100%), sólo si $T_c = 0 \text{ K}$. Tales depósitos no están disponibles; debido a eso, la máxima eficiencia siempre es menor que 100%.

En la mayoría de los casos prácticos, T_c está cerca de temperatura ambiente, que es aproximadamente 300 K. En consecuencia, por lo general uno lucha por aumentar la eficiencia al elevar T_h . En teoría, una máquina térmica con ciclo de Carnot que funcione en reversa constituye la bomba de calor más efectiva posible, y ello determina el máximo COP para una combinación dada de temperaturas de depósito caliente y frío. Al usar las ecuaciones siguientes, se ve que el máximo COP para una bomba de calor en su modo de calentamiento es:

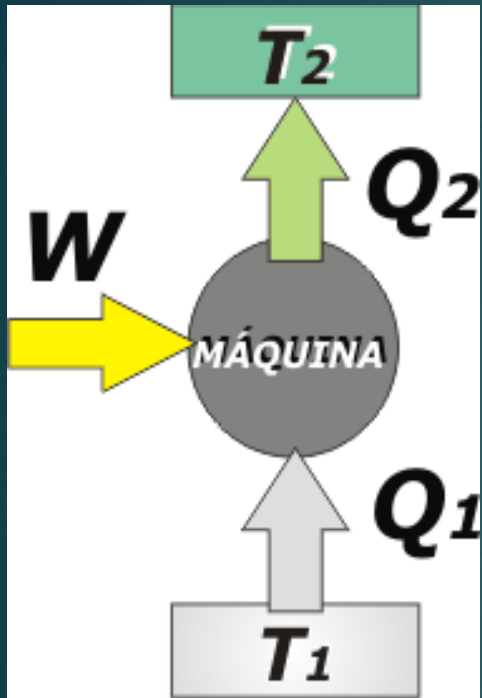
$$COP(\text{modo de calentamiento}) = \frac{|Q_h|}{W} = \frac{|Q_h|}{|Q_h| - |Q_c|} = \frac{1}{1 - \frac{|Q_c|}{|Q_h|}} = \frac{T_h}{T_h - T_c}$$

El COP de Carnot para una bomba de calor en el modo de enfriamiento es:

$$COP(\text{modo de enfriamiento}) = \frac{T_c}{T_h - T_c}$$

Conforme la diferencia entre las temperaturas de los dos depósitos tiende a cero en esta expresión, el COP teórico tiende a infinito. En la práctica, la baja temperatura de los serpentines de enfriamiento y la alta temperatura en el compresor limitan el COP a valores por abajo de 10

Maquinas Frigoríficas



Este es el esquema típico de una máquina frigorífica (que no deja de ser una máquina térmica más) trabajando a régimen constante (o sea, sin variar su propia temperatura), y por lo tanto manteniendo constante su energía interna, $\Delta U = 0$. Vamos a usar como ejemplo típico una heladera.

La **fente caliente**, acá representada con el rectángulo verde (que podría ser el medio ambiente). La temperatura de la fuente caliente es T_2 , con $T_1 < T_2$, lógicamente.

La **máquina** propiamente dicha que, por lo general, funciona cíclicamente

Las tres **flechas** son: Q_1 el calor tomado de la fuente fría; Q_2 el calor despedido hacia al ambiente; y W el trabajo realizado sobre la máquina (habitualmente un motor eléctrico que está justo al lado de la máquina propiamente dicha).

Lógicamente, toda máquina frigorífica que se precie, debe cumplir ciegamente el primer principio de la termodinámica: $Q_1 - Q_2 = W$. Si nos fijamos que acá el trabajo debe ser negativo ya que la máquina lo recibe (todo el mundo sabe que la heladera no funciona si no se la enchufa) con lo cual, podriamos concluir que la máquina frigorífica calienta más que lo que enfría.

Eficiencia (Rendimiento)

El concepto de eficiencia η , en termodinámica es lo mismo que rendimiento (conceptualmente hablando) y no es diferente que en el lenguaje coloquial. Una máquina (como un negocio) es más eficiente cuanto mayor sea el beneficio y cuanto menor sea el costo o la inversión. En el caso de la máquina frigorífica el beneficio es claramente calor extraído de la fuente fría (el gabinete de la heladera, la habitación con aire acondicionado, lo que sea) y la inversión es el trabajo del motorcito eléctrico que enchufamos a la corriente domiciliaria y después nos llega la factura

$$\eta = \frac{Q_1}{W}$$

Como es fácil deducir de la definición, la eficiencia -igual que el rendimiento- es un número, no tiene unidades

Videos de Entropía

<https://www.youtube.com/watch?v=2mjjv1DESrU>

<https://www.youtube.com/watch?v=hz78Tn6uuHw>

