

Apunte Termodinámica

Patricio Whittingslow

Abril 2019

1. Principios

1.1. Principio de estado

Cuántas variables se necesitan para describir el estado termodinámico de un sistema?

N Número de variables independientes

n Número de formas pertinentes de intercambiar trabajo

$$N = n + 1$$

2. Gases Ideales

Ley de los Gases Ideales

$$p = \bar{n} k_B T = \frac{N \tilde{R} T}{V}$$

donde N es la cantidad de moles, $\tilde{R} = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ es la constante universal de gases ideales, R es la constante específica de un gas ideal, \bar{n} es la cantidad de moléculas de gas por metro cuadrado y k_B es la constante de Boltzmann $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$. Existe también la expresión específica para la ley:

$$p = \frac{RT}{v} = \rho RT$$

donde $R [\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}]$ es la constante específica del gas con el cual se trabaja y $v = \frac{1}{\rho}$ es el volumen específico.

Para un gas ideal (ambos c_v y c_p en $\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

$$c_p = \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_{p=\text{cte}} \quad c_v = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_{v=\text{cte}} \quad k = \frac{c_p}{c_v}$$

además se puede suponer que para gases ideales $c_p = c_v + R^*$ y que la energía interna depende solo de la temperatura:

$$\frac{\partial u}{\partial T} = \frac{du}{dT} \quad \frac{\partial h}{\partial T} = \frac{dh}{dT}$$

por ende

$$\Delta u = \int_{T_1}^{T_2} c_v(T) dT = u(T_2) - u(T_1) \quad \Delta h = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT = h(T_2) - h(T_1)$$

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 c_p dT - \int_1^2 R dp \approx s_2^0 - s_1^0 - R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 c_v dT + \int_1^2 R dv \approx s_2^0 - s_1^0 + R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

donde s^0 es la diferencia de entropía específica entre el estado x y un estado de referencia con temperatura T_0 .

$$s_x^0 = s_x - s_0 = \int_{T_0}^{T_x} \frac{c_p}{T} dT$$

*De esta igualdad sale que k es constante para gases ideales.

2.1. Gas Perfecto

Un gas perfecto es un gas ideal con propiedades independientes de la temperatura: c_p , c_v y R no dependen de la temperatura. Los gases nobles (He, Ar, Ne...) son ejemplos de gases cuyo c_p y c_v permanecen constantes ante cambios en temperatura.

$$s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Proceso isoentrópico para gas perfecto.

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} \right)^k = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{k-1}$$

donde $\rho = \frac{1}{v}$ es la densidad [kg m^{-3}].

Solo para gases perfectos vale lo siguiente

$$\Delta u = c_p \Delta T = c_p (T_2 - T_1) \quad \Delta h = c_v \Delta T = c_v (T_2 - T_1)$$

3. Procesos

3.1. Sistemas Cerrados y Abiertos

Ecuaciones Cardinales

$$dU = T dS - p dV \quad dH = T dS + V dp \quad (1)$$

para un sistema cerrado entonces $H = U + pV$.

La primera ley de termodinámica nos dice que para un sistema cerrado el cambio en energía interna es el calor que recibe Q menos el trabajo intercambiado con el entorno W

$$\Delta U = Q - W \rightarrow dU = \delta Q - \delta W \Rightarrow \delta Q - \delta W = T dS - p dV$$

donde δ es el diferencial inexacto. Esto se debe a que cuando integras δQ no te da ΔQ .

Los procesos reales tienen $\Delta S_{\text{Ais.}} > 0$, los reversibles son con $\Delta S_{\text{Ais.}} = 0$ y los imposibles son de $\Delta S_{\text{Ais.}} < 0$

$$\Delta S_{\text{Ais.}} = S_{\text{gen}} = \Delta S + \frac{Q_0}{T_0} \geq 0$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + (p - p_0) \frac{dV}{T} + \frac{\delta W_{0\text{Agit.}}}{T}$$

Desigualdad de Clausius:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

$$dS_{\text{gen}} = \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \delta Q + (p - p_0) \frac{dV}{T} + \frac{\delta W_{0\text{Agit.}}}{T}$$

3.2. Procesos Politrópicos

Un proceso politrópico es caracterizado por tener la forma:

$$pV^n = \text{cte}$$

tal que para $n \neq 1$

$$W = \int_1^2 \frac{\text{cte}}{V^n} dV = \frac{\text{cte} \cdot V^{1-n}}{1-n} \Big|_1^2 = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-n}$$

Los casos importantes son

$n = 0$ Proceso isobárico

$n = 1$ Proceso isotérmico

$n = k$ Proceso isoentrópico

3.3. Expansión Libre

Imaginemos ahora un proceso donde la fuente de presión p_0 es la presión del ambiente en el que se encuentra el **pistón de peso despreciable**. El sistema sigue siendo el contenido del pistón a presión p y esta en equilibrio con el entorno tal que $p = p_0$. Se reduce repentinamente la presión del entorno a la de vacío y el sistema comienza a expandirse hasta que el pistón llegue a tope. Esto es conocido como una *expansión libre*.

Una propiedad de una expansión libre es que el trabajo realizado por el sistema es igual a cero. Al expandirse el sistema no hay una fuerza que se oponga a la expansión.

Si las paredes son adiabáticas y se trata de un gas ideal tenemos que

- No cambia la energía interna del sistema
- $p_i V_i = N \tilde{R} T_i$

como la energía interna depende solo de la temperatura para un gas ideal tenemos que el proceso es isotérmico.

Analogía del globo

Un globo inflable que revienta en el vacío sin considerar efectos de la gravedad: las moléculas de gas se siguen moviendo con la velocidad y dirección que tenían en el momento del accidente. Como no hay cambio de velocidad no hay intercambio de energía, $\Delta U = 0$.

4. Trabajo intercambiado

El trabajo intercambiado se define como

$$W_{\text{intercambiado}} = W_{\text{realizado}} - W_{\text{roce}} + W_{\text{agitación}} \quad (2)$$

una vez seleccionado el sistema, se puede calcular el trabajo realizado.

$$W_{\text{realizado}} = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

5. Trabajo de roce

Para un pistón que contiene nuestro sistema, la presión de roce se puede definir como el desacople de presión entre el sistema y la fuente de presión (presión ejercida sobre el pistón). Para este caso simple vale

$$W_{\text{roce}} = \int_{V_1}^{V_2} (p - p_0) dV = \int_{V_1}^{V_2} \Delta p_{\text{roce}} dV$$

en general, la presión de roce se puede considerar como constante durante un proceso.

5.1. Compresión con roce constante

Para el caso especial $\Delta p_{\text{roce}} = \text{cte}$ se tiene que para un proceso de compresión con $p_0 > p$. Esto es porque el roce se opone al pistón. Y por naturaleza de las compresiones $V_2 < V_1$. Por ende

$$W_{\text{roce}} = \int_{V_1}^{V_2} \Delta p_{\text{roce}} dV = -|\Delta V| (-|\Delta p_{\text{roce}}|) = |W_{\text{roce}}|$$

5.2. Expansión con roce constante

Para una expansión resulta $p > p_0$, y $V_2 > V_1$.

$$W_{\text{roce}} = \int_{V_1}^{V_2} \Delta p_{\text{roce}} dV = |\Delta V| |\Delta p_{\text{roce}}| = |W_{\text{roce}}|$$

Se puede entonces concluir que para roce constante $W_{\text{roce}} > 0$.

6. Ciclos Fríos

Un ciclo frío tiene la virtud de ocurrir a k constante, o mejor dicho, c_p y c_v constante (*gas perfecto*). En este documento se van a tratar ciclos cerrados *estándares*[†] con gases ideales.

Como sabemos, la ley para gases ideales es:

$$p v = R T \quad (3)$$

para aire $R_{\text{aire}} = \frac{\bar{R}}{m_{\text{aire/mol}}} = 286,986 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \approx 287$.

Para los trayectos isoentrópicos de los ciclos fríos valen las formulas:

$$\frac{T_f}{T_i} = \left[\frac{p_f}{p_i} \right]^{\frac{k-1}{k}} \quad \frac{T_f}{T_i} = \left[\frac{V_i}{V_f} \right]^{k-1} \quad (4)$$

donde $k = \frac{c_p}{c_v}$ es constante.[‡] En el caso que c_p o c_v no fueran constantes en el trayecto se tiene que recurrir a una tabla para efectuar cálculos con

$$\frac{p^a(T_f)}{p^a(T_i)} = \frac{p_f}{p_i} \quad \frac{v^a(T_f)}{v^a(T_i)} = \frac{v_f}{v_i}$$

En los trayectos verticales del diagrama $p-V$ existe solo intercambio de calor dado que es a *volumen constante*. Para calcular el calor se puede optar por usar c_v , también conocido como el *calor específico a volumen constante*.

$$Q_{i-f} = c_v(T_f - T_i)$$

si da positivo es porque el calor está siendo entregado a la maquina (como por ejemplo, *una combustión*)

Un trayecto plano

En el caso que es un trayecto isoentrópico tenemos que **no** se intercambia calor. Por lo tanto se puede calcular el trabajo hecho/entregado en el trayecto de la forma

$$W_{i-f} = \int_{V_i}^{V_f} p dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = \int_{V_i}^{V_f} T_i \left(\frac{V_i}{V} \right)^{k-1} \cdot \frac{nR}{V} dV = nR V_i^{k-1} \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V^k}$$

aunque sería mas simple buscar en tabla los valores para la energía interna a las temperaturas dadas y usar la primera ley

$$\Delta U_{i-f} = \cancel{Q_{i-f}}^0 - W_{i-f} = U_i - U_f$$

6.1. Rendimiento térmico

Se define el rendimiento térmico como el trabajo útil sobre el calor entregado que se puede reescribir...

$$\eta = \frac{W_{\text{útil}}}{Q_{\text{aportado}}} = \frac{|Q_{\text{aportado}}| - |Q_{\text{extraído}}|}{Q_{\text{aportado}}}$$

note que $W_{\text{útil}}$ es la suma algebraica de los trabajos.

6.2. Ciclo Otto

$$Q_{23} = c_v(T_3 - T_2) \quad Q_{41} = c_v(T_1 - T_4)$$

viendo de aplicar la formula de rendimiento...

$$\eta_O = \frac{|c_v(T_3 - T_2)| - |c_v(T_1 - T_4)|}{c_v(T_3 - T_2)} = \frac{(T_3 - T_2) - (T_4 - T_1)}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1 \left(\frac{T_4}{T_1} - 1 \right)}{T_2 \left(\frac{T_3}{T_2} - 1 \right)}$$

usando las relaciones (4) para volúmenes[§] se puede llegar a la relación

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4}$$

luego queda que el rendimiento térmico del Otto esta dado por

$$\eta_O = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{k-1} = 1 - \frac{1}{r_c^{k-1}} \quad (5)$$

donde r_c es la relación de compresión $r_c = \frac{V_1}{V_2} > 1$

[†]Reversibles

[‡]Se hace énfasis que k es constante para ciclos fríos por tratarse de gases ideales.

[§]Tener en cuenta que $V_2 = V_3$ y $V_1 = V_4$.

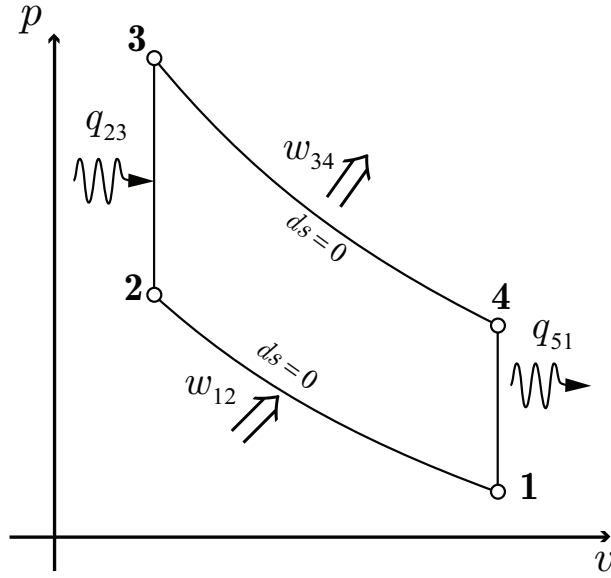


Figura 1: Ciclo Otto ideal. $q_{51} = q_{41}$

6.3. Ciclo Diesel

$$\eta_D = 1 - \frac{1}{r_c^{k-1}} \cdot \frac{r_v^k - 1}{k(r_v - 1)} \quad (6)$$

donde $r_c = \frac{V_1}{V_2}$ y r_v es la relación de *cut-off* para el trayecto plano: $r_v = \frac{V_3}{V_2} > 1$

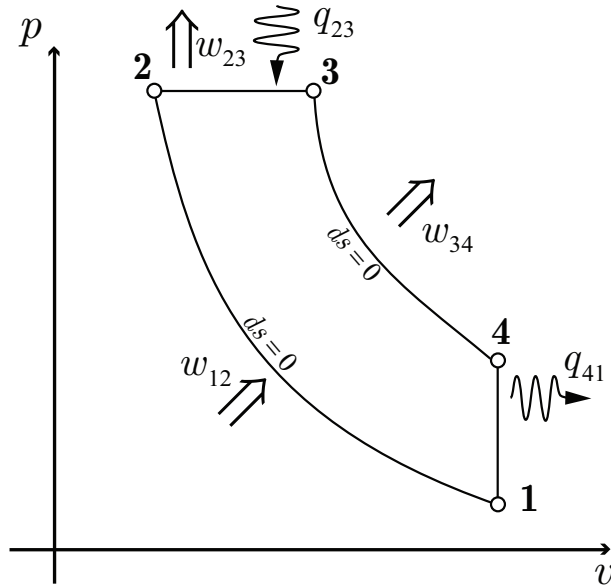


Figura 2: Ciclo Diésel ideal.

6.4. Ciclo Dual o Sabathé

También conocido como *Diésel mixto*.

$$\eta_s = 1 - \frac{T_5 - T_1}{(T_3 - T_2) + k(T_4 - T_3)} \quad (7)$$

$$\eta_s = 1 - \frac{1}{r_c^{k-1}} \cdot \frac{r_p(r_v)^k - 1}{(r_p - 1) + k r_p(r_v - 1)} \quad (8)$$

$r_c = \frac{V_1}{V_2}$, $r_v = \frac{V_4}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}$ y $r_p = \frac{p_3}{p_2} = \frac{p_4}{p_2}$ es la relación de presiones en la etapa a volumen constante.

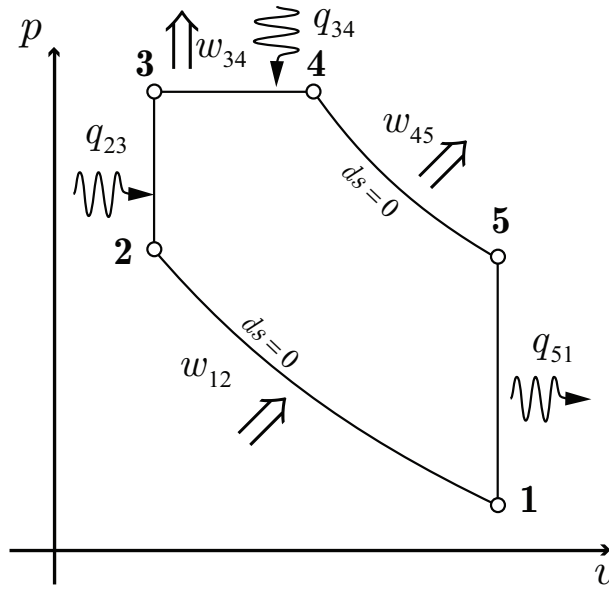


Figura 3: Ciclo Sabathé ideal.

7. Entropía y la Segunda Ley

7.1. Balance para volumen de control

$$\frac{dS_{vc}}{dt} = \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \sum_i \dot{m}_i^{\text{in}} s_i^{\text{in}} - \sum_k \dot{m}_k^{\text{out}} s_k^{\text{out}} + \dot{S}_{\text{gen}} \quad (9)$$

que en régimen estacionario se reduce a

$$\dot{S}_{\text{gen}} = - \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \sum_i \dot{m}_i^{\text{out}} s_i^{\text{out}} - \sum_k \dot{m}_k^{\text{in}} s_k^{\text{in}} \quad (10)$$

el cual se puede reducir para un problema con una fuente a T_{01} y una sola rama de caudal másico a: $\dot{S}_{\text{gen}} = -\frac{\dot{Q}}{T_{01}} + \dot{m} \Delta s$

7.1.1. Evaluación de generación de entropía

Para evaluar el término de transferencia de entropía ($\frac{\dot{Q}}{T}$) es necesario conocer la transferencia de calor que ocurre sobre la superficie del volumen de control, y aun mas problemático: *la temperatura*. Como conocer esto es difícil, o imposible, se suele considerar un **volumen de control agrandado** de tal forma que la temperatura sobre su superficie es igual a la temperatura de los alrededores T_{ambiente} . Se tiene que tomar en cuenta que con esta consideración no solo se tienen en cuenta las irreversibilidades del sistema de interés, pero también entran en juego las irreversibilidades del sistema agrandado.

8. Exergía

8.1. Sistema Cerrado

$$A_2 - A_1 = \int_1^2 \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \delta Q - [W - p_0(V_2 - V_1)] - T_0 S_{\text{gen}} \quad (11)$$

8.2. Volumen de control

Exergía específica del fluido

$$a_f = h - h_0 - T_0(s - s_0) + \frac{c^2}{2} + g z$$

de donde sale que

$$\Delta a_f = \Delta h - T_0 \Delta s + \Delta e_c + \Delta e_p \quad (12)$$

Donde la exergía destruida se puede calcular según $\dot{A}_{\text{destr}} = T_0 \dot{S}_{\text{gen}}$