Capítulo 3. Trabajo termodinámico

Trabajo

Cuando un sistema termodinámico experimenta un proceso, el trabajo que se realiza puede asociarse siempre a una fuerza. Sin embargo, es conveniente expresar el trabajo en función de las propiedades termodinámicas del sistema y por ello comenzaremos considerando el trabajo que se realiza cuando se produce un cambio de volumen en el mismo.

Nota:

En mecánica, el trabajo $d\'W$ de una fuerza cuyo punto de aplicación se desplaza una distancia ds, se define como:

$$d\'W = F\, cos\, \theta\, ds$$

Donde θ es el ángulo formado por los vectores $\vec{F}$ y $d\vec{s}$. Si $\vec{F}$ y $d\vec{s}$ tienen el mismo sentido, $\theta = 0^0$, $\cos\theta = 1$, el trabajo es igual a Fds.

En termodinámica se acostumbra a invertir este convenio de signos y definir el trabajo por:

$$d\'W = -F\cos\theta ds$$

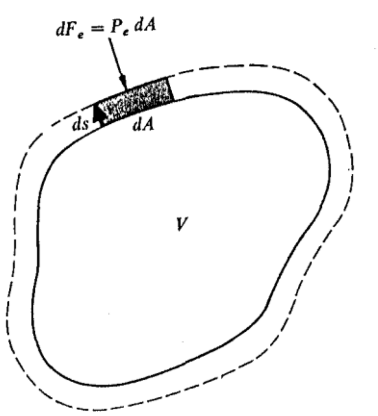
De esta forma, cuando los vectores $\vec{F}$ y $d\vec{s}$ tienen sentidos opuestos, $\theta = 180^0$, $\cos\theta = -1$, y el trabajo será igual a $+Fds$.

Trabajo en un cambio de volumen

En la figura se muestra un sistema de volumen V y forma arbitraria sobre el cual actúa una presión externa uniforme P_e. El límite del sistema es representado por una línea continua.
Supongamos que el sistema se expande en contra de esta presión, alcanzando finalmente la forma representada por la línea exterior de trazos.

$dF_e = P_e dA$: Fuerza externa que actúa sobre un elemento de la superficie límite de área dA.

$dF_e ds = P_e dA ds$: Trabajo de la fuerza. Donde ds es la distancia que el elemento de la superficie se desplaza hacia afuera.



Cuando se incluyen todos los elementos de superficie, el trabajo $d\acute{}W$ del proceso se determina integrando el producto $P_e dAds$ a toda la superficie:

$$d\acute{}W = P_e \int dAds$$

La integral es equivale al volumen comprendido entre los dos límites, es decir, al incremento dV del volumen del sistema.

$$d\acute{}W = P_e dV$$

-Cuando un sistema se expande contra una presión externa, dV es positivo, el trabajo es positivo y se dice que el sistema realiza un trabajo.

-Cuando el sistema se comprime, dV es negativo y se dice que el trabajo se realiza contra el sistema.

Nota: Utilizaremos el símbolo $d\acute{}W$ para destacar que el trabajo de un proceso infinitesimal es una diferencial inexacta.

El trabajo de fuerzas externas ejercido sobre los límites de un sistema se denomina frecuentemente trabajo externo. El trabajo externo en un cambio de volumen se expresa por la ecuación $d\acute{}W = P_e dV$, cualquiera sea la naturaleza del proceso.

Si un proceso es reversible, el sistema está esencialmente en equilibrio mecánico en todo momento y la presión externa P_e es igual a la presión P ejercida por el sistema contra los límites. Así, en un proceso reversible podemos sustituir P_e por P y escribir:

$$d\acute{}W = \mathrm{P}dV$$

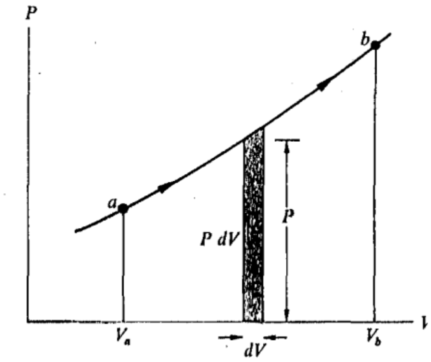
Si se trata de un proceso reversible finito en el cual el volumen varía de V_a a V_b , el trabajo total W es:

$$W = \int_{V_a}^{V_b} P\, dV$$

Unidad de Trabajo: 1 newton-metro (1 N m) o 1 joule (1 J).

Cuando se especifica la naturaleza de un proceso, P puede expresarse en función de V mediante la ecuación de estado del sistema y puede calcularse la integral.

La relación entre la presión y el volumen de un sistema en cualquier proceso reversible puede representarse por una curva en el plano P-V. En la figura, el área sombreada representa el trabajo en un pequeño cambio de volumen.



El trabajo total W realizado en un proceso finito es proporcional al área limitada por la curva que representa el proceso, el eje de volúmenes y las ordenadas de V_a y V_b.

Nota:

i) El W es positivo si el proceso se produce en el sentido indicado en la figura, es decir, desde un estado ***a*** a un estado ***b***.

ii) El W es negativo, si el proceso se produce en sentido opuesto (desde el estado ***b*** al estado ***a***).

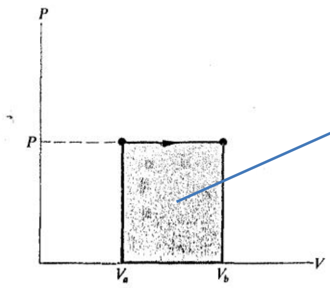
Cálculo del W para algunos procesos reversibles

i) Proceso isócoro: El volumen es constante.

Como en este caso V = constante, el trabajo es cero.

ii) Proceso isobárico: La presión es constante.

$$W = \mathrm{P}\int_{V_a}^{V_b} dV = P(V_b - V_a)$$

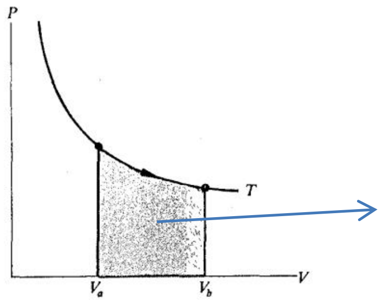


El trabajo se halla representado por el área del rectángulo sombreado.

iii) <u>Proceso isotérmico para un gas ideal:</u> La temperatura es constante.

EdE gas ideal $PV = nRT \quad \rightarrow \quad P = \frac{nRT}{V}$

$$W = \int_{V_a}^{V_b} \mathrm{P}dV = \int_{V_a}^{V_b} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_a}^{V_b} \frac{dV}{V} = nRT\, ln \frac{V_b}{V_a}$$



El trabajo se halla representado por el área sombreada en la figura.

<u>Nota</u>:

-Si $V_b > V_a$, el proceso es una expansión, $ln \frac{V_b}{V_a}$ es positivo y el W es positivo.

-Si $V_b < V_a$, el proceso es una compresión, $ln \frac{V_b}{V_a}$ es negativo y el W es negativo.

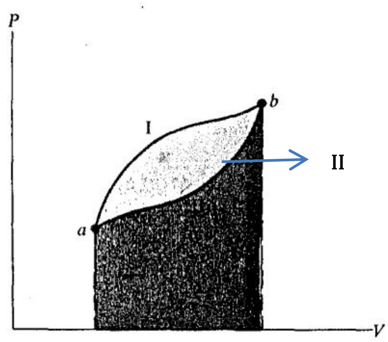
El trabajo depende de la trayectoria

Consideremos un sistema P-V-T que pasa de un estado de equilibrio inicial a “a” otro de equilibrio final “b”, por dos procesos reversibles distintos, representados por las trayectorias **I** y **II** de la figura.

El trabajo en cualquiera de los dos procesos se expresa como:

$$W = \int_{a}^{b} d'W = \int_{V_a}^{V_b} P\, dV$$

Como se observa en la figura, la presión P es una función diferente de V a lo largo de las dos trayectorias y, por tanto, el trabajo es también distinto.



El W del proceso I es igual al área total sombreada (área gris+área oscura) debajo de la trayectoria I.

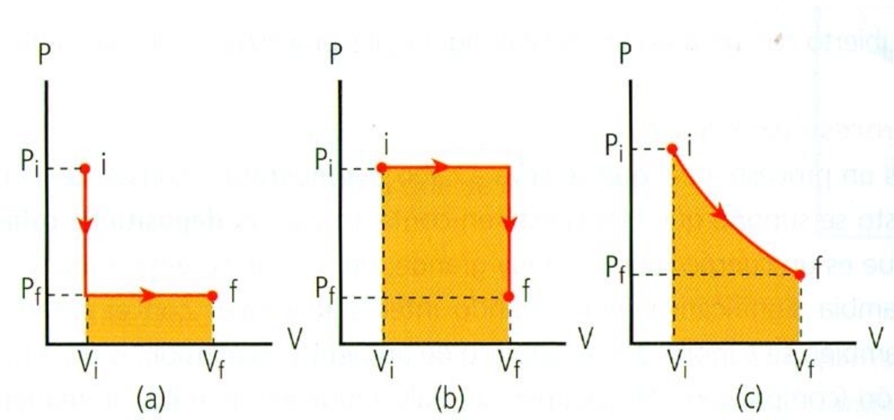
El W del proceso II es igual al área (oscura) bajo de la trayectoria II.

Nota:

i) El cambio de volumen entre los estados a y b $\longrightarrow$ $V_b - V_a$ es el mismo para cualquier trayectoria que une dichos estados.

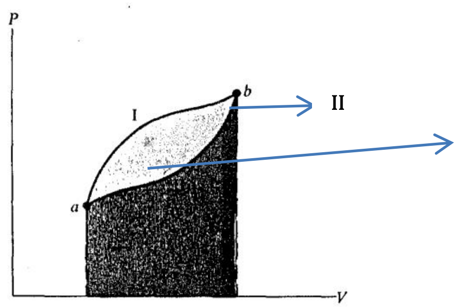
ii) El trabajo depende de la trayectoria o camino recorrido y no simplemente de los puntos extremos. Por tanto, la magnitud $d'W$ es una diferencial inexacta y el trabajo W no es una propiedad del sistema.

La figura muestra tres caminos, representados en un diagrama P-V, para conectar un estado inicial (P_i, V_i) y un estado final (P_f, V_f). Como se observa, el trabajo a lo largo de cada trayecto es distinto y está representado por las zonas sombreadas.



Proceso Cíclico

Cuando el sistema de la figura pasa del estado "a" al "b" a lo largo del camino **I** y después vuelve del estado "b" al "a" por el camino **II**, se dice que el sistema realiza un proceso cíclico.



El W positivo, a lo largo del camino I es mayor que el W negativo a lo largo del camino II. El W neto del ciclo es positivo, es decir que lo realiza el sistema.

El W neto está representado por el área comprendida dentro de la trayectoria cerrada.

Si el ciclo se recorre en sentido inverso (de "a" a "b" por camino II y luego de "b" a "a" por I) el W neto se realiza contra el sistema.

En cualquier caso, la magnitud del trabajo neto es:

$$W = \oint d'W = \oint PdV$$

Esto contrasta con la integral de una diferencial exacta a lo largo de una trayectoria cerrada que siempre es igual a cero.

Nota:

i) Las diferenciales de todas las propiedades de un sistema son exactas (Ejemplo: volumen, presión, temperatura, energía interna, etc.)

ii) Una magnitud cuya diferencial NO es exacta, NO es una propiedad termodinámica.

Propiedad Termodinámica: Ejemplo volumen

La diferencia de volumen entre 2 estados arbitrarios cualesquiera de un sistema, puede encontrarse sumando o integrando las variables infinitesimales de volumen dV que tienen lugar a lo largo de cualquier camino arbitrario entre 2 estados.

$$\int_{V_1}^{V_2} dV = V_2 - V_1$$

Proceso Cíclico: Los puntos 1 y 2 coinciden $V_1 = V_2 \rightarrow V_2 - V_1 = 0$

$$\oint dV = 0$$

Si la integral de una diferencial entre dos estados arbitrarios es independiente del camino recorrido, la integral extendida a una trayectoria cerrada es nula y la diferencial es exacta.

En general, si para 3 variables cualesquiera x, y, z tenemos una relación de la forma:

$$dZ = M(x,y)dx + N(x,y)dy$$

La diferencial es exacta si:

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x}$$