

# PRINCIPIOS TERMODINÁMICOS



# PRINCIPIOS TERMODINÁMICOS

- ⇒ **INTRODUCCIÓN**
- ⇒ **CONCEPTOS PRELIMINARES**
- ⇒ **PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA**
- ⇒ **SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA**
- ⇒ **CÁLCULO DE LAS FUNCIONES DE ESTADO**

# INTRODUCCIÓN

**Definición del autor (5ª edición 1993 y 6ª edición 1999)**

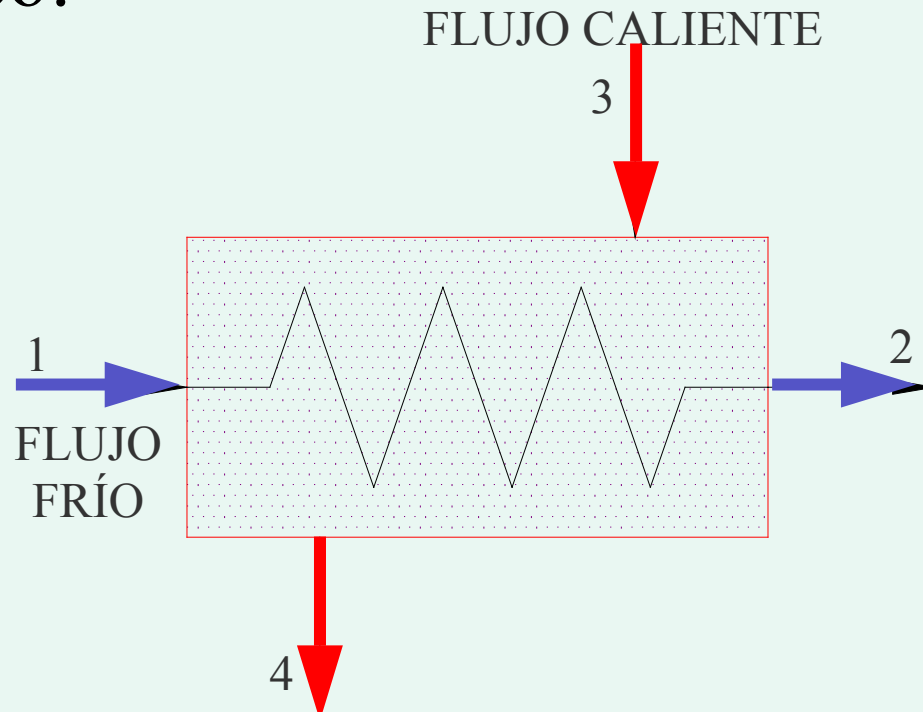
*La Termodinámica es una consecuencia lógica de dos axiomas físicos elementales: la ley de la conservación y la ley de la degradación de la energía. La Termodinámica en su primer principio aporta a la ley de la conservación dos nuevas formas de energía: el **calor** y la **energía interna**; y en su segundo principio aporta a la ley de la degradación la **herramienta (entropía)** mediante la cual puede calcularse la energía que se degrada en cualquier proceso. Así pues, la Termodinámica, que nació como una necesidad para el perfeccionamiento y desarrollo de los motores térmicos, se ha convertido en una base de conocimiento de toda la Física.*

Quiero decir que a pesar de apoyarse la Termodinámica en axiomas tan simples, y siendo poco o nada dependiente de conceptos previos a otras ramas de la Ciencia, le permite deducir y/o predecir resultados en todos aquellos procesos en los que se presentan intercambios de energía;

ya sea en las **máquinas térmicas**, en la **ingeniería química** o en la **transformación de materiales**.

La energía que interviene en un proceso real pierde calidad.

Esta pérdida de calidad representa un coste económico.



Hay energías 100% transformables en trabajo.

El calor y la energía interna son parcialmente transformables en *trabajo*:

*Exergía* la parte transformable

*Anergía* la no-transformable.

*En todo proceso energético existe destrucción de exergía*

Fijándonos como meta del *segundo principio* de la Termodinámica el cálculo de la *exergía destruida*, la *entropía*, que ha estado envuelta durante mucho tiempo de un halo misterioso, aparece de forma natural: como una *función necesaria* para que dicho cálculo sea posible en cualquier tipo de proceso energético.

La *exergía destruida* en un proceso industrial tiene mayor *coste económico* a medida que se avanza hacia el producto acabado.

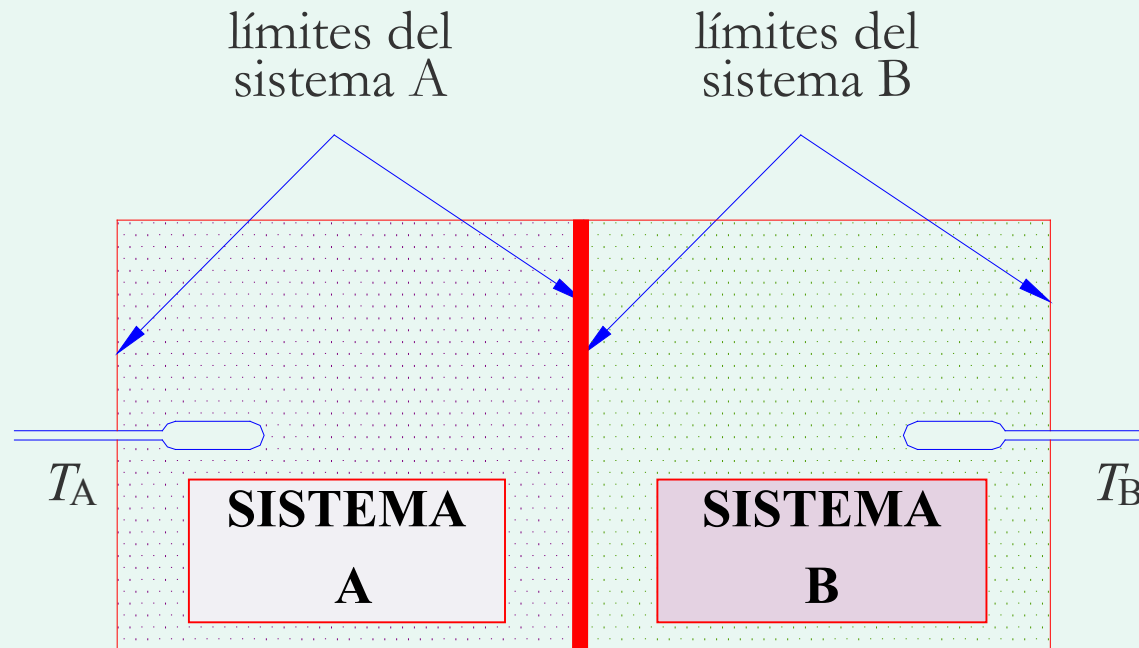
Su valoración es pues esencial para el análisis económico del proceso. Así nace una nueva ciencia: la *Termoeconomía*.



# Equilibrio térmico

Se dice que dos sistemas están en *equilibrio térmico* cuando tienen la misma temperatura.

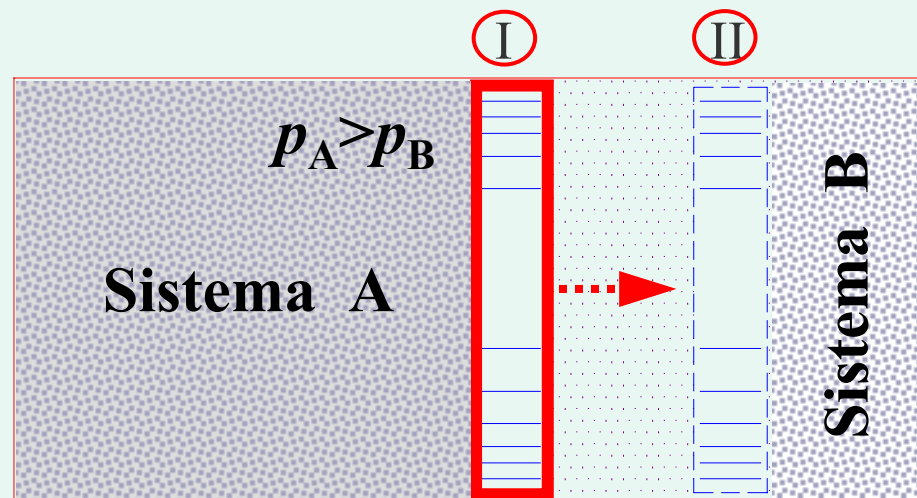
Llamaremos *pared adiabática* a aquella que impide el equilibrio térmico entre dos sistemas



# Equilibrio mecánico

Dos sistemas están en *equilibrio mecánico* cuando tienen la misma presión.

Si están a distinta presión y se ponen en contacto, buscan espontáneamente el equilibrio, si la pared que los separa lo permite.



# Medio exterior

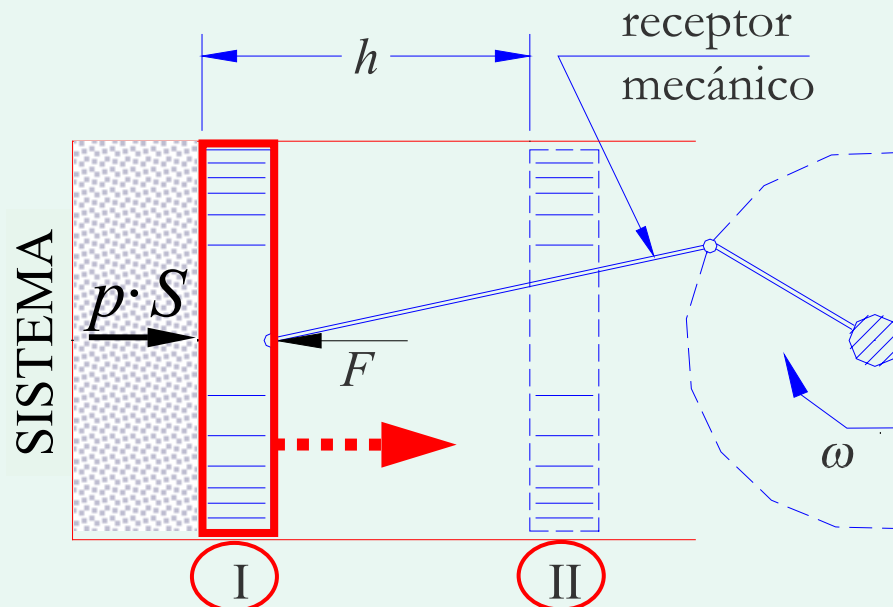
Al conjunto de sistemas que esté influyendo sobre el sistema en estudio.

La influencia puede ser *térmica* debida a una diferencia de temperaturas y/o *mecánica* debida a una diferencia de presiones.

# Clasificación de sistemas

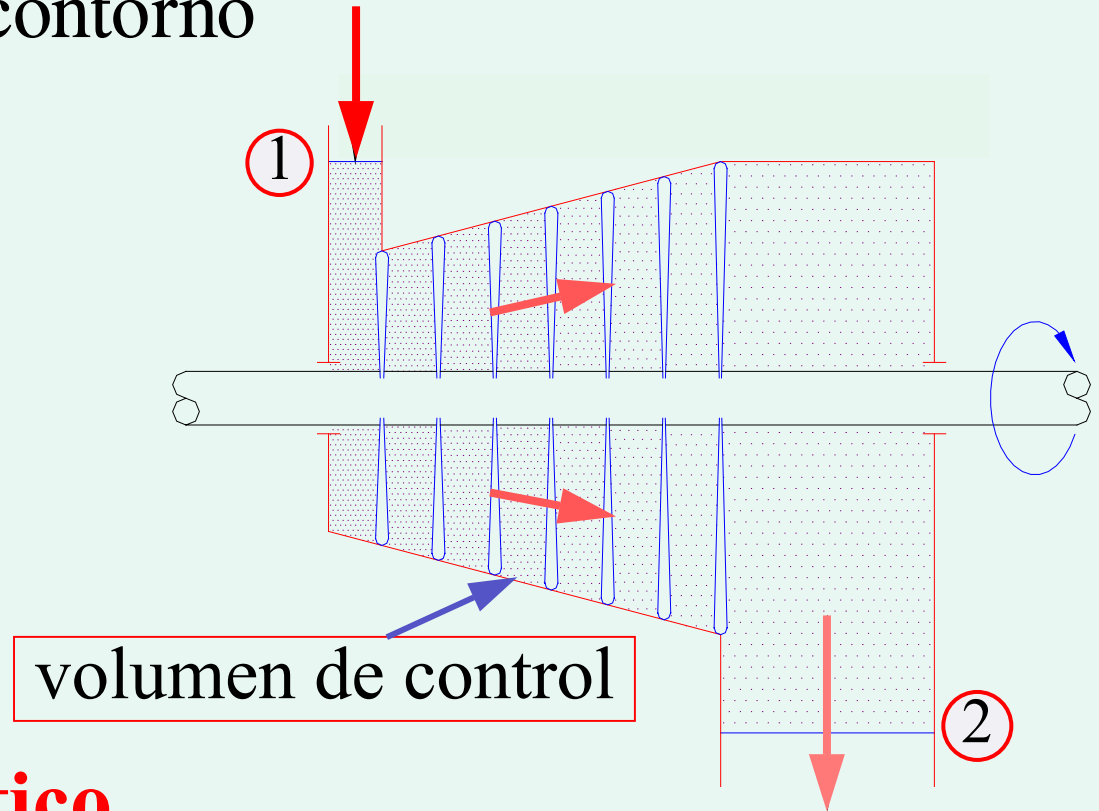
## Sistema cerrado

Es aquel cuya masa no varía durante un cambio de situación; por ejemplo, de la posición I a la II del émbolo



## Sistema abierto, o flujo

Es aquel que se mueve, o fluye, con relación a un contorno



## Sistema adiabático

Es aquel que tiene sus límites *adiabáticos*.

# PROPIEDADES DE UN SISTEMA

## Estado de un sistema

Propiedades de un sistema son aquellas magnitudes físicas cuyos valores definen la situación en que aquél se encuentra.

Si se conoce el valor de dos propiedades, puede calcularse el de las demás, y en consecuencia el estado quedará definido.

Cada tres propiedades están pues relacionadas entre sí.

## Ecuación de estado

$$f(p, v, T) = 0$$

## Funciones de estado

$$f(u, v, T) = 0$$

Cualquier magnitud física que pueda expresarse en función de dos propiedades será también una *propiedad* del sistema.

## Propiedades intensivas

Las que no dependen de la cantidad de masa:

presión  $p$

temperatura  $T$

viscosidad  $\mu$  y/o  $\nu$

velocidad del sonido  $a...$

## Propiedades extensivas

Las que sí dependen de la cantidad de masa:

volumen  $V$  ( $v$ )

energía interna  $U$  ( $u$ )

entalpía  $H$  ( $h$ )

entropía  $S$  ( $s$ )

exergía  $E$  ( $e$ )

capacidad calorífica  $C$  ( $c$ )...



El valor de una **propiedad extensiva** no informa del estado del sistema, a menos que se conozca la masa (***m***).

Dividiendo por ***m*** se obtiene su valor *específico*

$$v = \frac{V}{m}$$

## Características de las funciones de estado

La variación que sufre el valor de las propiedades sólo depende del valor de los estados inicial y final.

Si tenemos una expresión del tipo,

$$dz = X(x, y) \cdot dx + Y(x, y) \cdot dy ,$$

$x$  e  $y$  son propiedades del sistema, puede ocurrir,

a)  $dz$  puede integrarse (*total exacta*):

$$z = z(x, y)$$

$z$  es una nueva propiedad.

b)  $dz$  no puede integrarse como no sea a través de un camino,  $y = y(x)$ .

Hay veces que multiplicando  $dz$  *no exacta* por una función, la convertimos en *exacta*:

“es lo que ocurrirá con la entropía”

# PROCESOS Y CAMBIOS DE ESTADO

## Estados de equilibrio

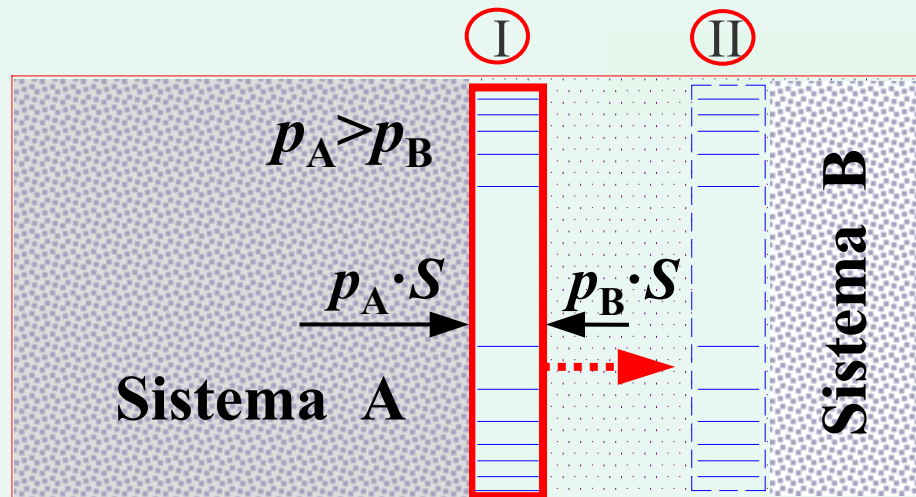
Cuando el valor de sus propiedades es el mismo en todos sus puntos.

Cuando un sistema pasa de un estado a otro, los estados intermedios no serán en *rigor* de equilibrio. Sin embargo:

- ⇒ hay ocasiones en que *casi* lo son
- ⇒ otras en que *no* podrán considerarse.

# Libre expansión

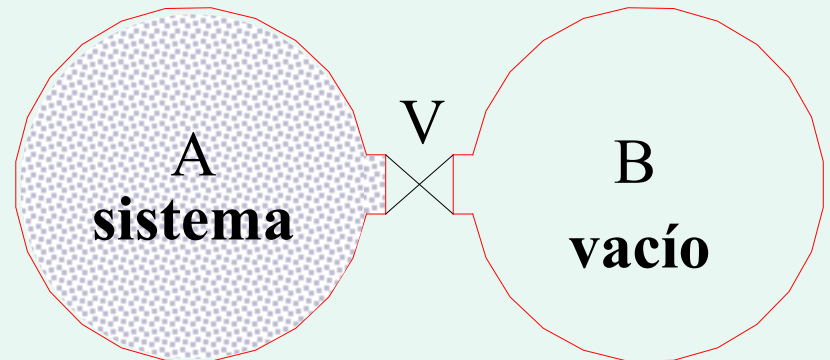
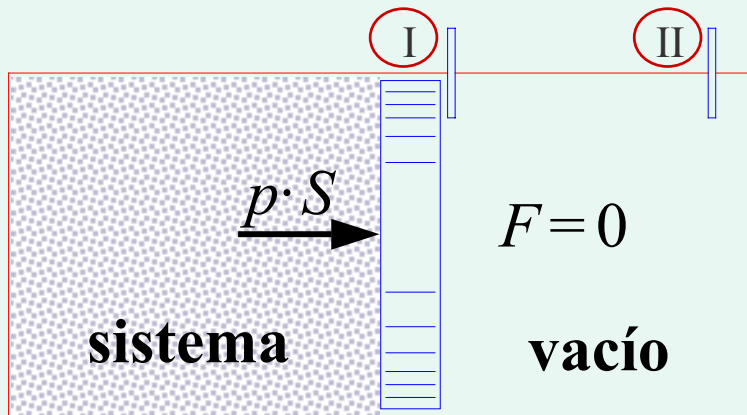
Un sistema sufre una *libre expansión* si la fuerza interior  $p \cdot S$  es mayor que la exterior  $F$ .



*en una libre expansión los estados intermedios no son ni pueden considerarse de equilibrio.*

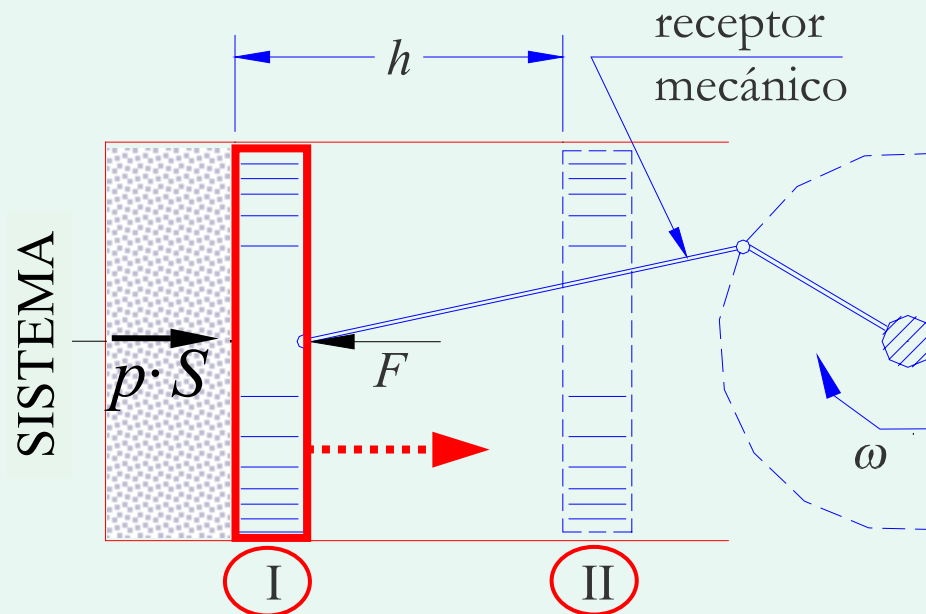
# Máxima libre expansión

Un sistema sufre una *máxima libre expansión* cuando la fuerza exterior  $F$  es nula.



# Expansión resistida

Cuando la diferencia de fuerzas interior y exterior es pequeña, se hablará de *expansión resistida*. Es lo que ocurre en máquinas de émbolo.



*prácticamente los estados intermedios son de equilibrio, y así lo vamos a considerar*

# Calentamiento o enfriamiento de un sistema

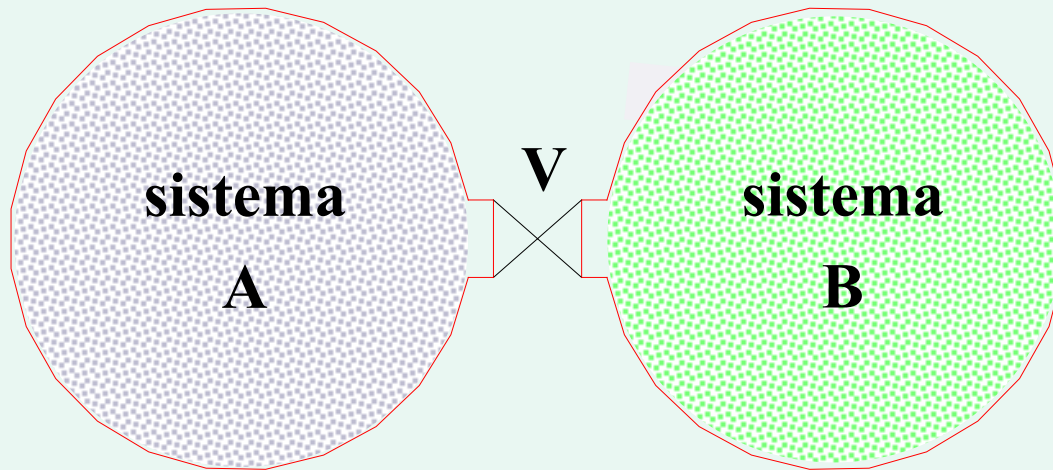
En realidad sólo son de equilibrio los estados inicial y final; sin embargo, en la práctica:

*el calentamiento o enfriamiento de un sistema puede considerarse como una sucesión de estados en equilibrio.*



# Mezcla de sistemas

- ⇒ iguales con distintas presiones y/o temperaturas,
- ⇒ diferentes con las mismas presión y/o temperatura,
- ⇒ diferentes con distintas presiones y/o temperaturas.



*en un proceso de mezcla los estados intermedios no son ni pueden considerarse de equilibrio.*

# Transformaciones y procesos termodinámicos

Se llama *transformación termodinámica* a la sucesión de estados por los que un sistema pasa cuando se le somete a un cambio.

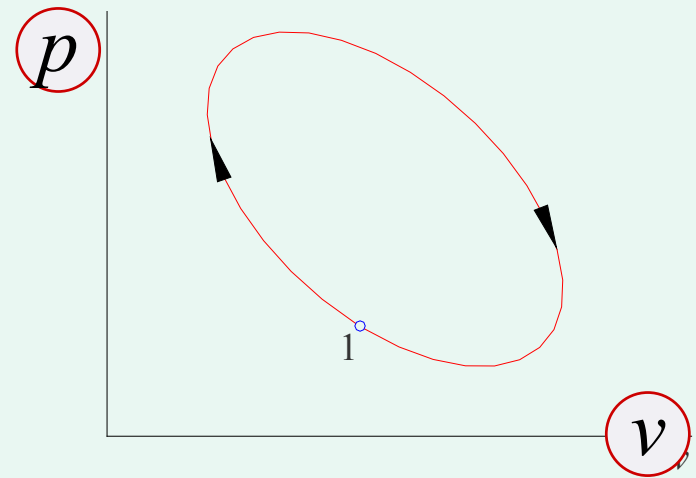
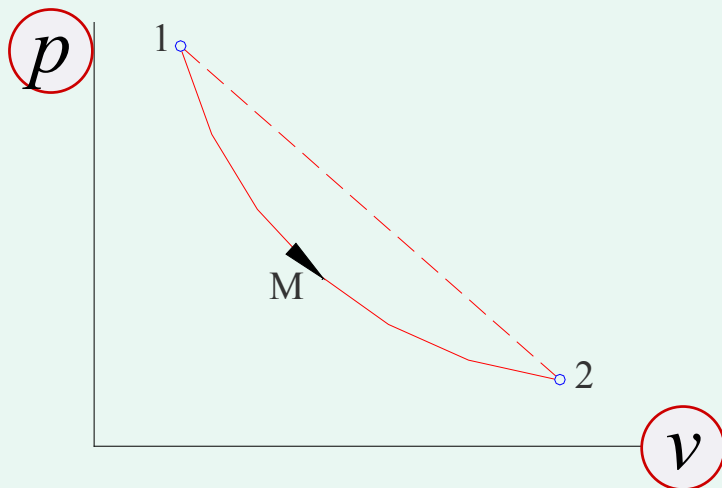
Una determinada transformación puede realizarse de infinitas formas; cada una de ellas es un *proceso termodinámico*.

La *transformación* termodinámica sólo afecta a un determinado sistema, con independencia de su medio exterior; en cambio, el *proceso* implica a todos los sistemas que intervienen en el mismo.

# Diagramas de estado

Se llama *diagrama de estado* a todo par de ejes, representativos de dos propiedades del sistema. Cada punto en el plano define pues un estado del sistema. Una transformación termodinámica quedaría representada por una línea.

Si sólo son de equilibrio los estados inicial y final los intermedios no podrán lógicamente representarse. Indicaremos esta situación uniendo los estados 1 y 2 mediante una recta de trazo discontinuo.



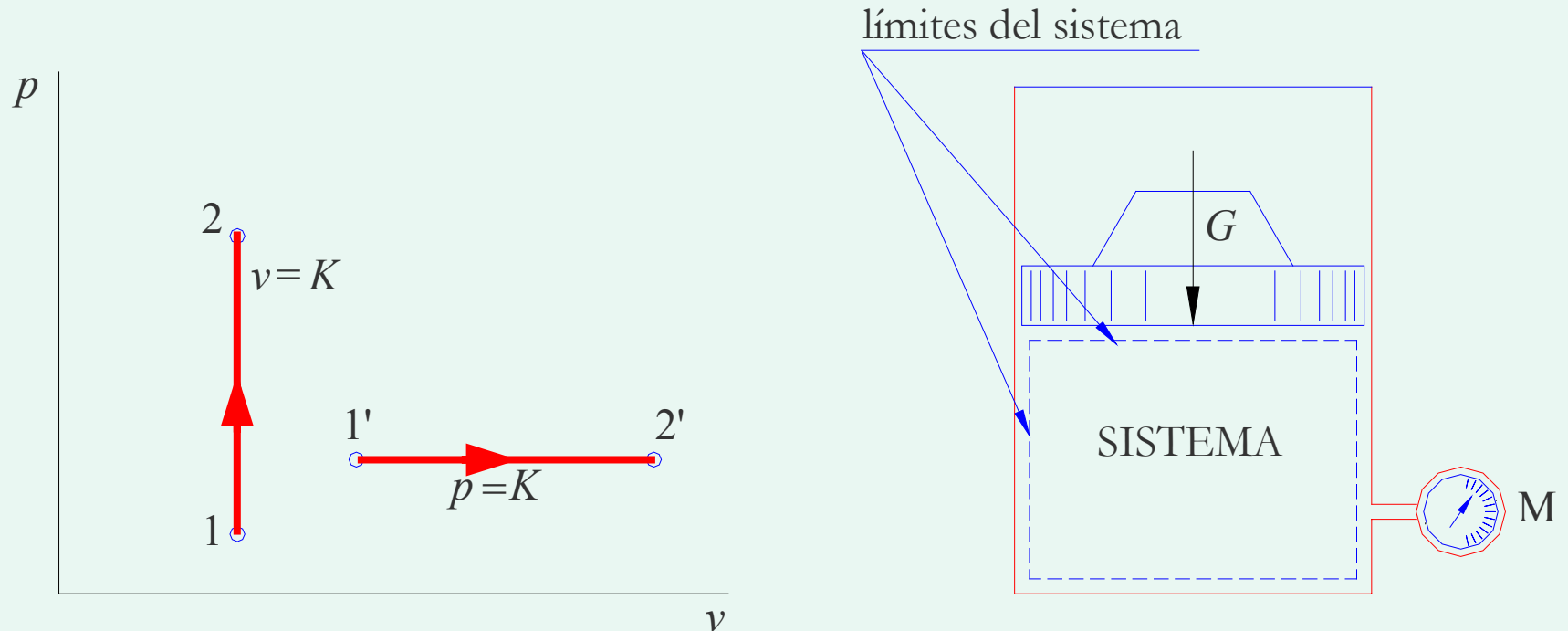
# Transformaciones teóricas

- **Isócoras, o a volumen constante**

$$v = K$$

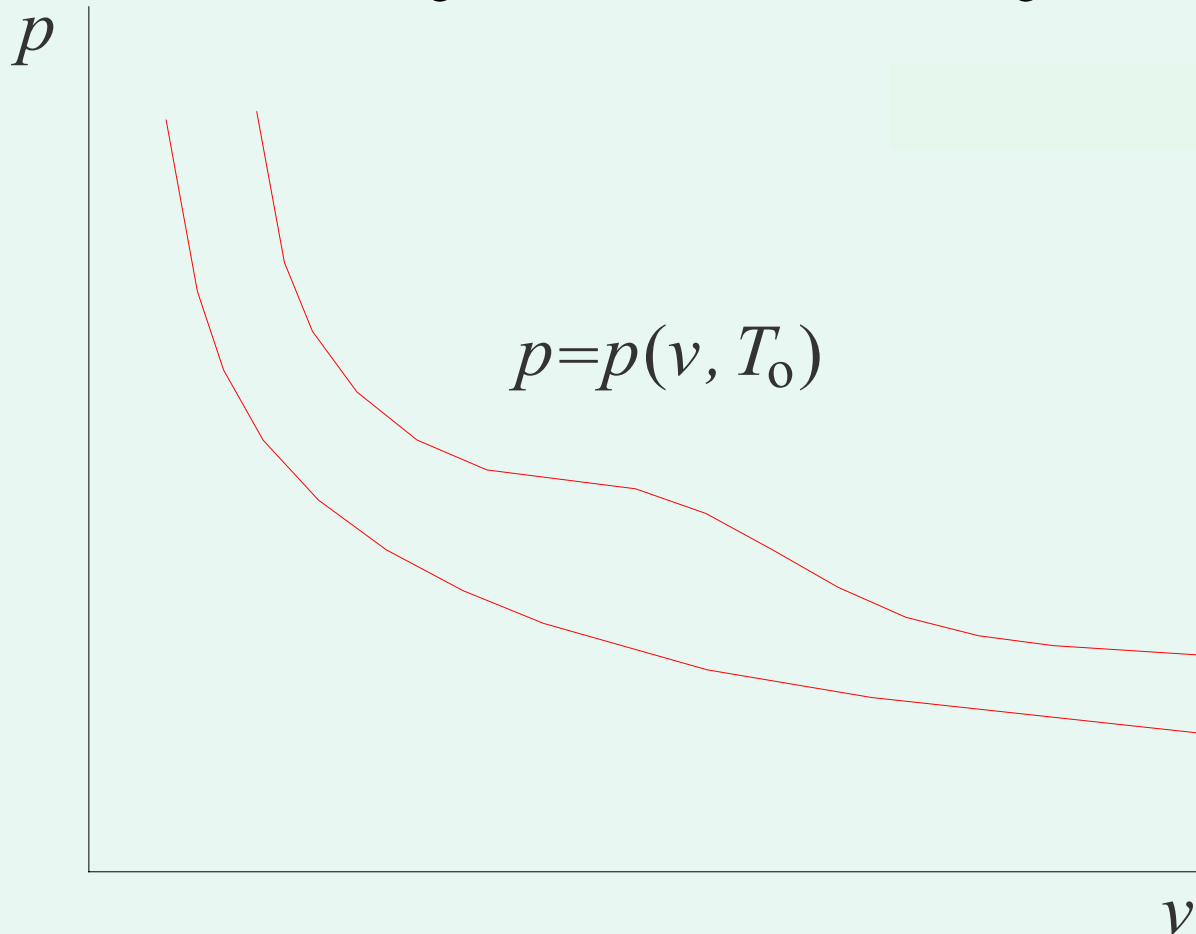
- **Isobaras, o a presión constante**

$$p = K$$



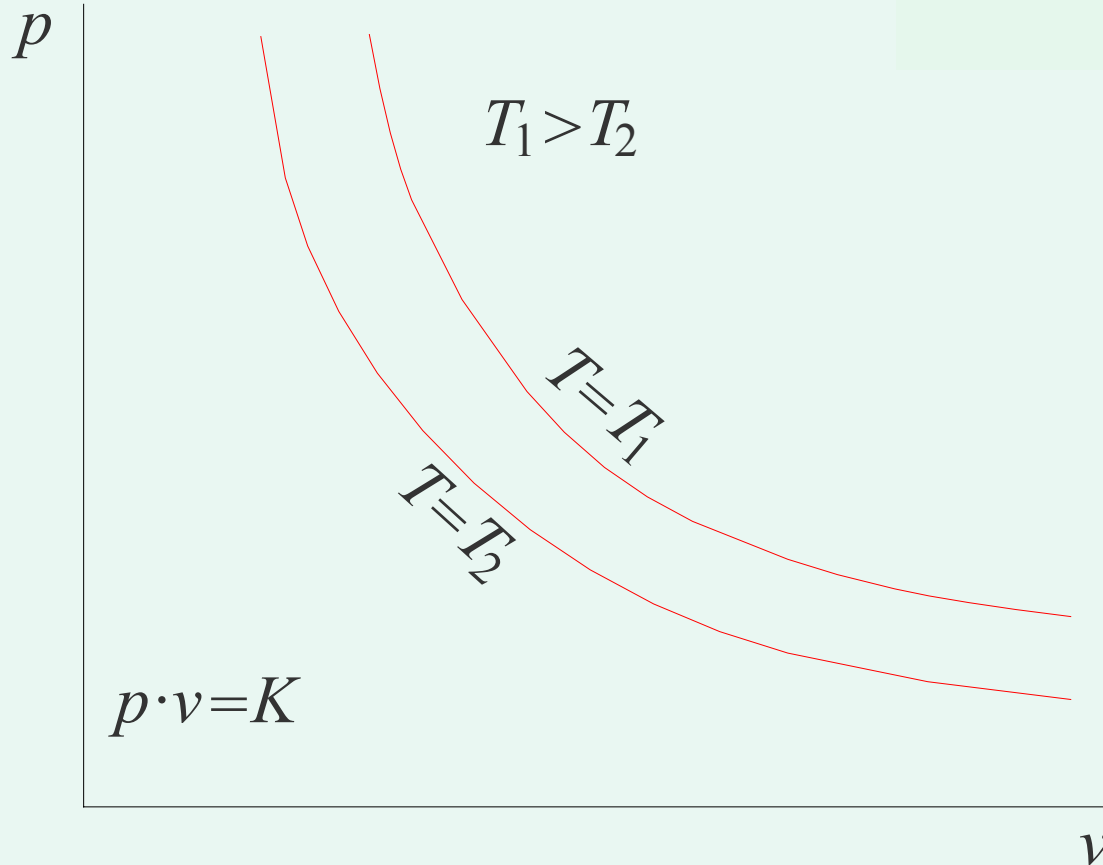
- **Isotermas, o a temperatura constante**

$$T = T_0 ; \quad p = p(v, T_0)$$



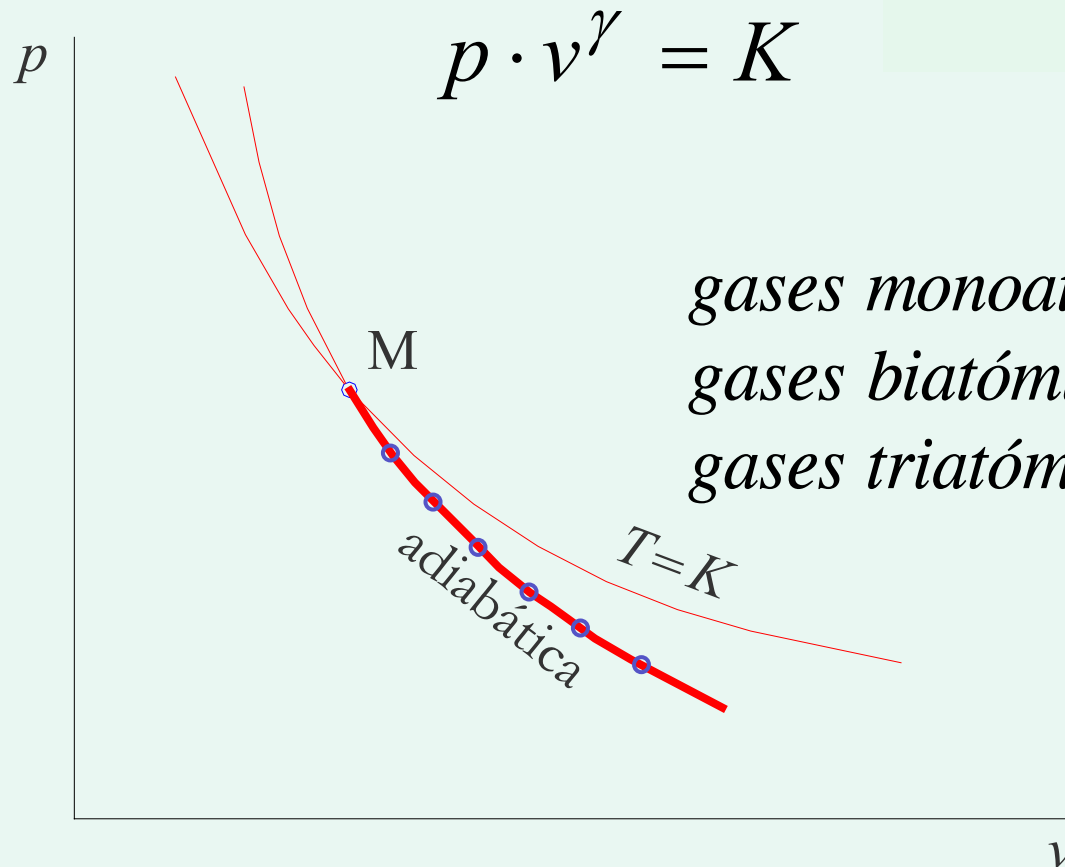
- **Isotermas de gases perfectos**

$$p \cdot v = R \cdot T_0$$



# • Adiabáticas

- el sistema ha de ser *adiabático*;
- no han de existir *rozamientos internos*



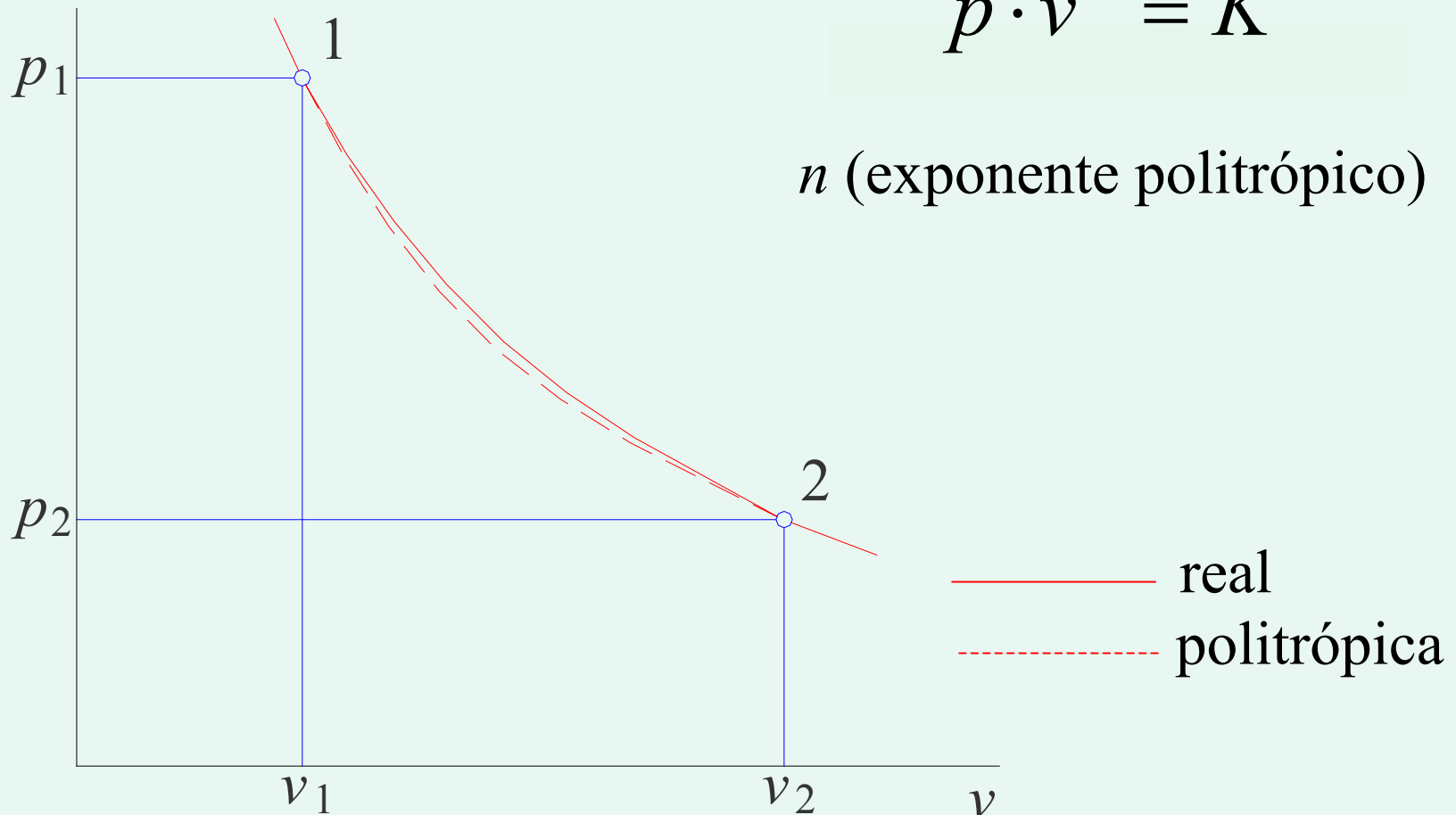
*gases monoatómicos,*      $\gamma = 1,66$   
*gases biatómicos,*      $\gamma = 1,40$   
*gases triatómicos,*      $\gamma = 1,33$

# • Politrópicas

Son transformaciones *teóricas* que sustituyen a las *reales*:

$$p \cdot v^n = K$$

$n$  (exponente politrópico)



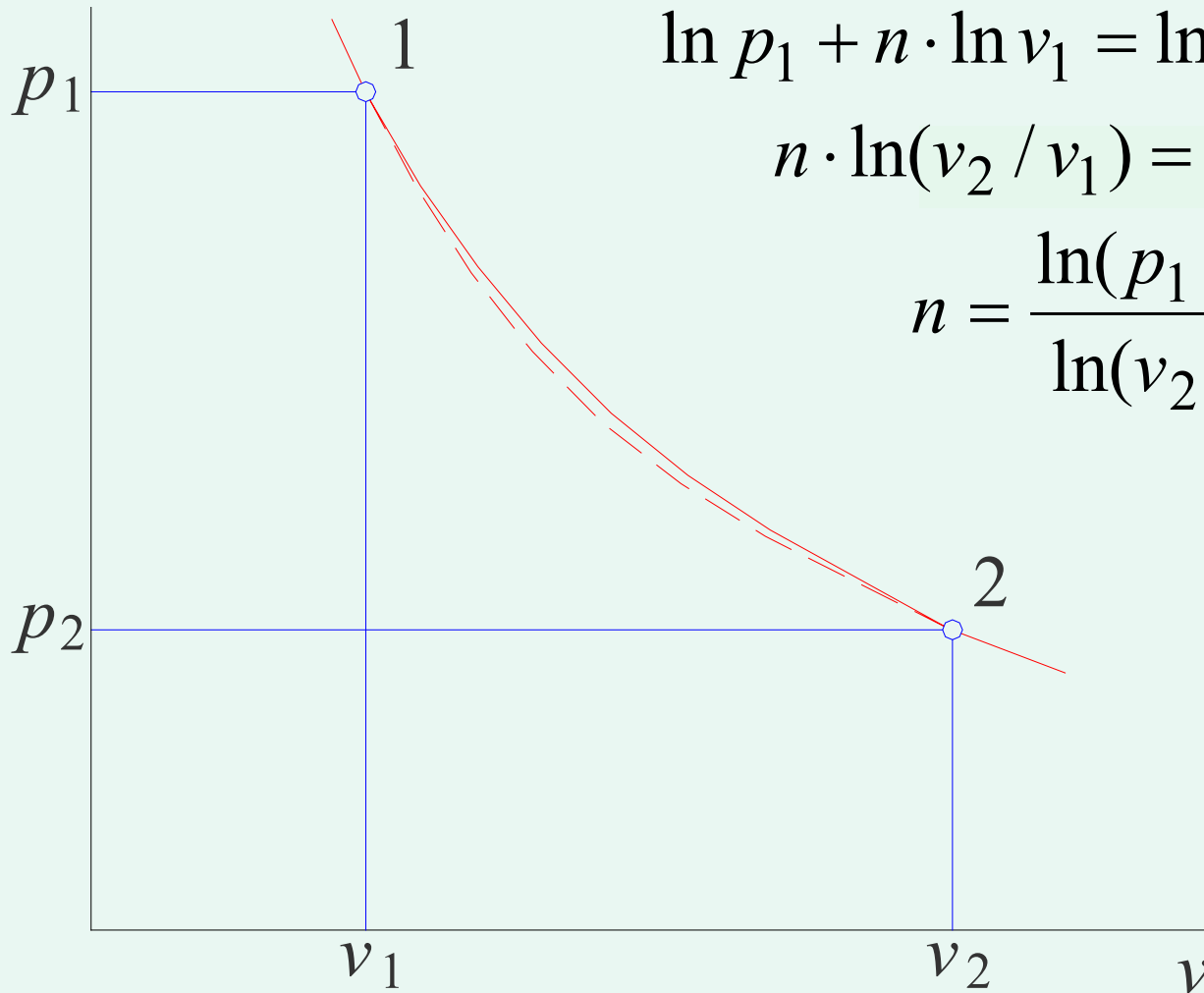


$$p_1 \cdot v_1^n = p_2 \cdot v_2^n$$

$$\ln p_1 + n \cdot \ln v_1 = \ln p_2 + n \cdot \ln v_2;$$

$$n \cdot \ln(v_2 / v_1) = \ln(p_1 / p_2)$$

$$n = \frac{\ln(p_1 / p_2)}{\ln(v_2 / v_1)}$$



Las transformaciones teóricas pueden considerarse un caso particular de las politrópicas:

$$\underline{p \cdot v^n = K}$$

*Isobaras*:  $p = K$

$$n = 0$$

*Isócoras*:  $v = K$ ;  $p^{1/n} \cdot v = K'$

$$n = \pm\infty$$

*Isotermas de un gas perfecto*:  $p \cdot v = K$

$$n = 1$$

*Adiabáticas* ( $p \cdot v^\gamma = K$ )

$$n = \gamma$$

## EJERCICIO

Calcular el exponente  $n$  de la politrópica 1-2.

Relación de volúmenes:  $v_2/v_1 = 10$

Presiones:  $p_1 = 16$  bar,  $p_2 = 1$  bar.

## Solución

$$n = \frac{\ln(p_1 / p_2)}{\ln(v_2 / v_1)}$$

$$n = \frac{\ln 16}{\ln 10} = \frac{2,77259}{2,30259} = 1,204$$

## Relaciones entre dos estados

- volúmenes y presiones

$$p_1 \cdot v_1^n = p_2 \cdot v_2^n ; \quad \frac{v_2}{v_1} = \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{1/n}$$

- temperaturas y volúmenes
- temperaturas y presiones

Dos estados 1 y 2 de la politrópica ha de satisfacer tanto a la ecuación de la politrópica, como a la ecuación de estado:

$$\underline{p \cdot v^n = K} \quad \text{y} \quad \underline{f(p, v, T) = 0}$$

Entre ambas se elimina  $p$  o  $v$

## Gas perfecto

$$p \cdot v^n = K \quad \text{y} \quad p \cdot v = R \cdot T$$

Entre dos estados 1 y 2:

$$p_1 \cdot v_1^n = p_2 \cdot v_2^n;$$

$$p_1 \cdot v_1 = R \cdot T_1; \quad p_2 \cdot v_2 = R \cdot T_2$$

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

## EJERCICIO

Calcúlese la temperatura del estado 2 y la relación de volúmenes del aire. Los datos son:

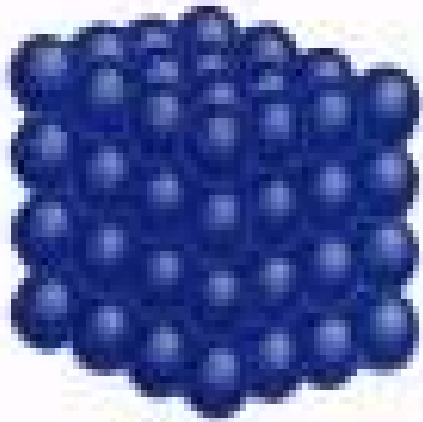
$$p_1 = 1 \text{ bar}; t_1 = 27 \text{ }^\circ\text{C}; p_2 = 20 \text{ bar.}$$

## Solución

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 20^{\frac{1,4-1}{1,4}} = 2,354; \quad T_2 = 706 \text{ K}$$

$$\frac{v_1}{v_2} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = 20^{\frac{1}{1,4}} = 8,498$$

# Cambios de fase de una sustancia pura



Sólido



Líquido



Gaseoso

*Sublimación progresiva (volatilización)*

*Fusión*

*Vaporización*

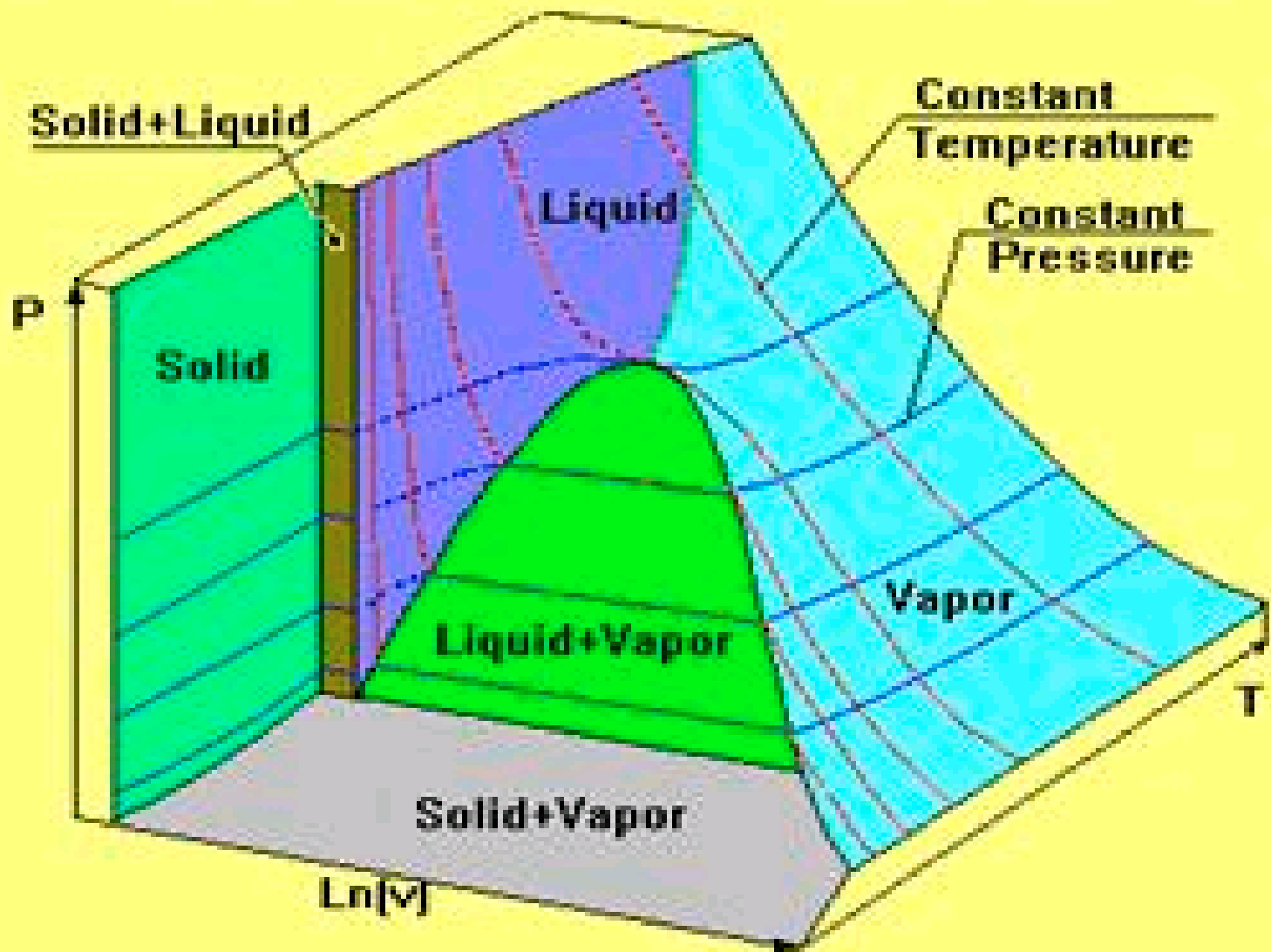


*Solidificación*

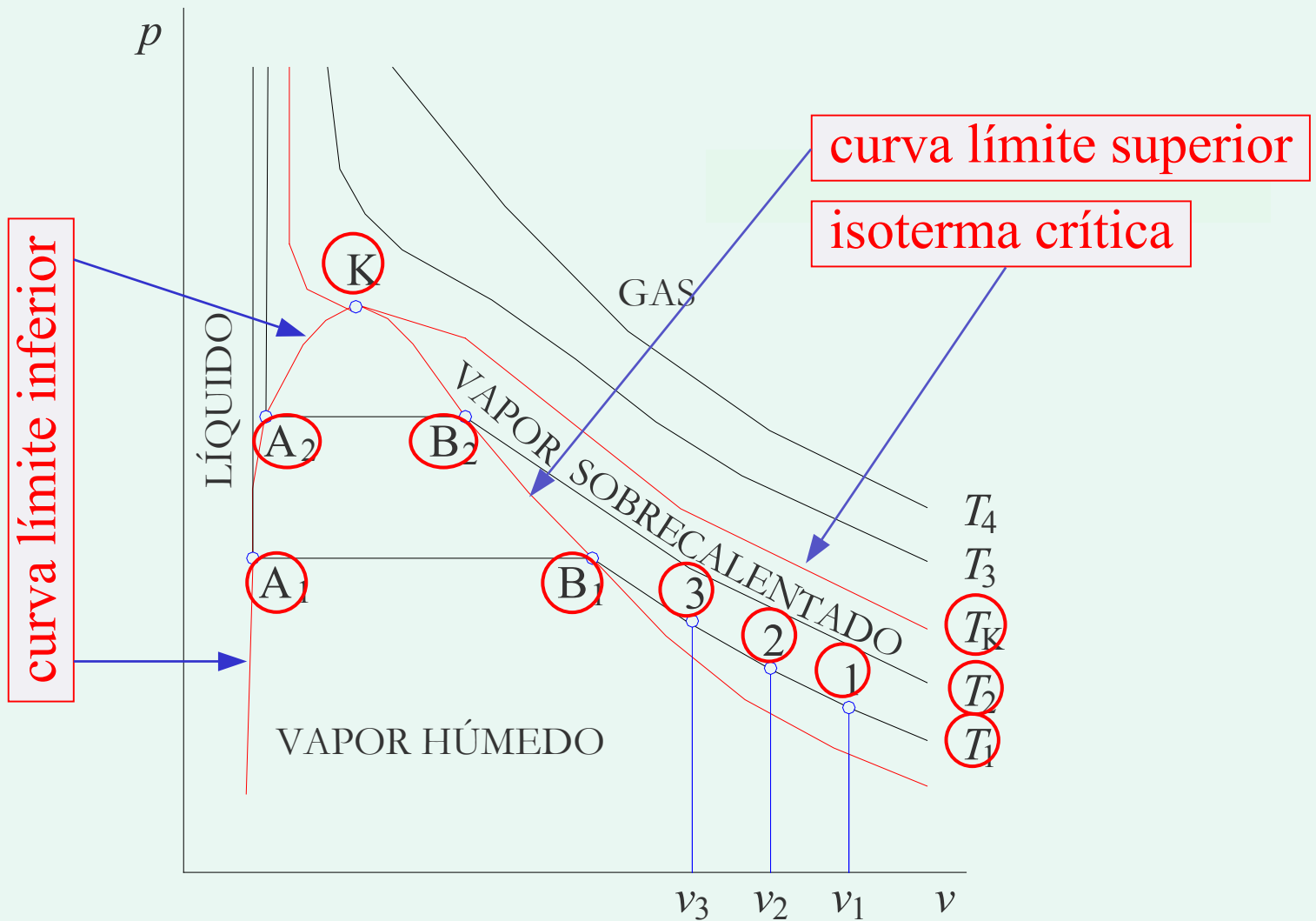
*Condensación*

*Sublimación regresiva*



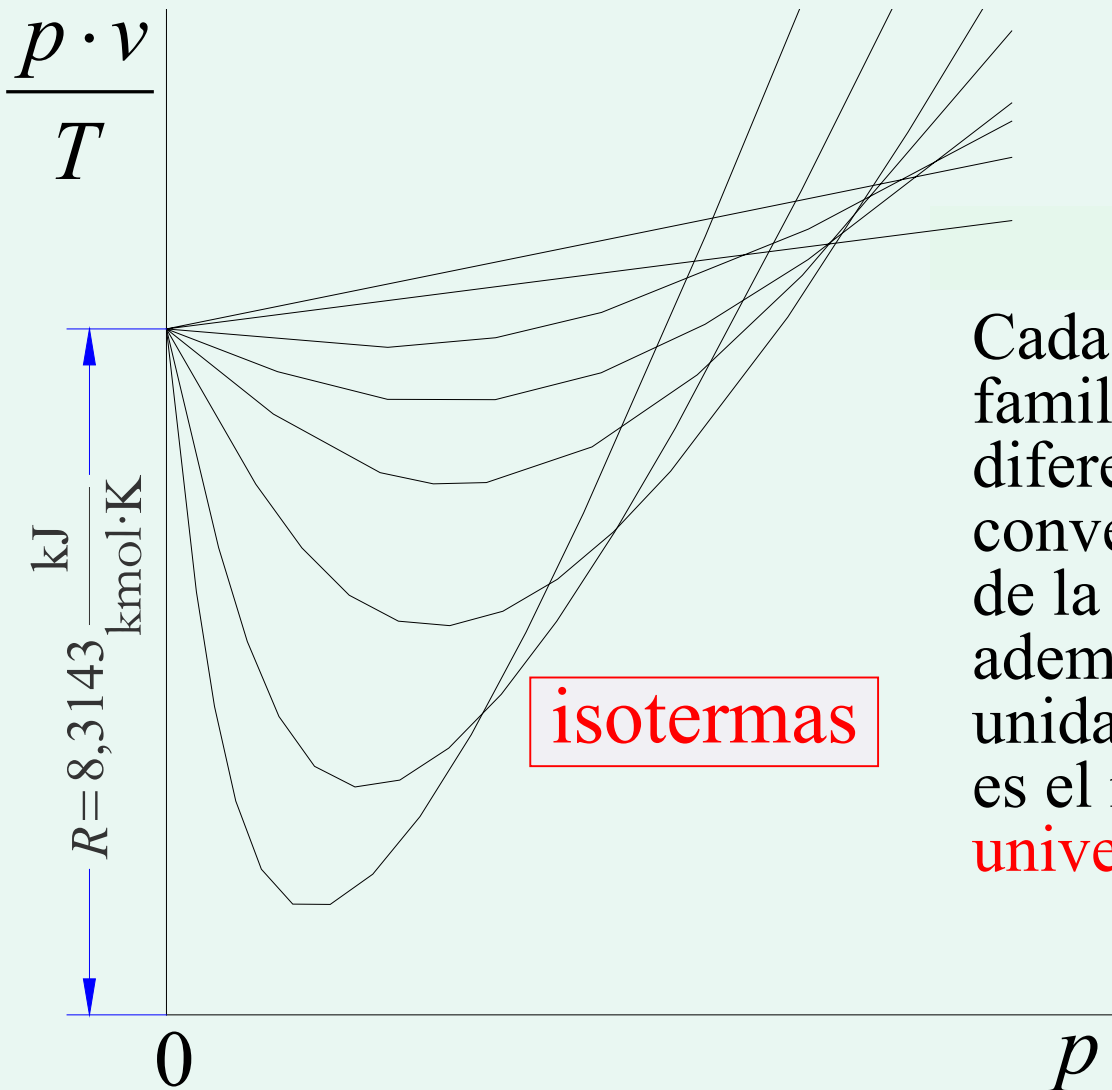


# Comportamiento de los fluidos



⇒ aire	$t_k = -140,7 \text{ °C}$	$p_k = 37,69 \text{ bar}$
⇒ H <sub>2</sub>	$t_k = -239,9 \text{ °C}$	$p_k = 12,97 \text{ bar}$
⇒ O <sub>2</sub>	$t_k = -118,4 \text{ °C}$	$p_k = 50,80 \text{ bar}$
⇒ N <sub>2</sub>	$t_k = -147,0 \text{ °C}$	$p_k = 33,90 \text{ bar}$
⇒ H <sub>2</sub> O	$t_k = 374,2 \text{ °C}$	$p_k = 221,2 \text{ bar}$
⇒ CO	$t_k = -140,2 \text{ °C}$	$p_k = 35,00 \text{ bar}$
⇒ CO <sub>2</sub>	$t_k = 31,0 \text{ °C}$	$p_k = 73,90 \text{ bar}$

Representemos las isotermas en este otro diagrama de estado



Cada fluido tiene una familia de **isotermas** diferente, pero también convergen en un punto de la ordenada, y si además se toma como unidad el mol, el punto es el mismo:  **$R$**  (constante universal de los gases).

## Constante molar de los gases.

$$R = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{p \cdot v}{T} = 8,3143 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol K}}$$

## Ecuación de los gases perfectos

$$\underline{p \cdot v = R \cdot T}$$

*gas perfecto es un gas imaginario, al cual tienden los gases reales a medida que su presión disminuye y/o a medida que su temperatura aumenta.*

