

POLITÉCNICA

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
E.T.S. de Ingenieros Agrónomos

Termodinámica



La termodinámica estudia las transformaciones que experimenta un sistema, desde el punto de vista energético. Durante las transformaciones cambian las variables que determinan el estado del sistema



El conjunto de variables que determinan el estado de un sistema se denominan variables de estado y están relacionadas mediante una ecuación matemática denominada ecuación de estado.

Las variables macroscópicas que determinan el estado de un sistema (gas) son la presión, el volumen y la temperatura.



Un gas experimenta una transformación termodinámica cuando se modifican sus variables de estado. Inicialmente se encuentra en un estado caracterizado por una presión P_i , un volumen V_i y una temperatura T_i y en el estado final tiene P_f , V_f , T_f



Una transformación es reversible cuando, una vez alcanzado el estado final, el proceso se puede realizar en sentido inverso, volviendo al estado inicial tanto el sistema como el entorno.

Un proceso reversible se representa mediante una línea continua y uno irreversible por línea discontinua



Gas perfecto

Un gas perfecto cumple la ecuación de estado de los gases perfectos de Clapeyron

$$pV = nRT$$



Gas perfecto

Un mol de cualquier gas en condiciones normales de presión y temperatura (1 atm, 273K) ocupa 22,4 litros

$$R = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22,4 \text{ l}}{1 \text{ mol} \cdot 273 \text{ K}} = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \frac{1,013 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}}{\text{atm}} \frac{10^{-3} \text{ m}^3}{\text{l}} = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$



Calores específicos de un gas perfecto

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

Calor necesario para elevar un grado la temperatura de un gas

$$C = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT}$$

Calor específico molar



Calores específicos de un gas perfecto

$$C_p = \frac{1}{n} \frac{dQ_p}{dT}$$

Calor específico a presión constante

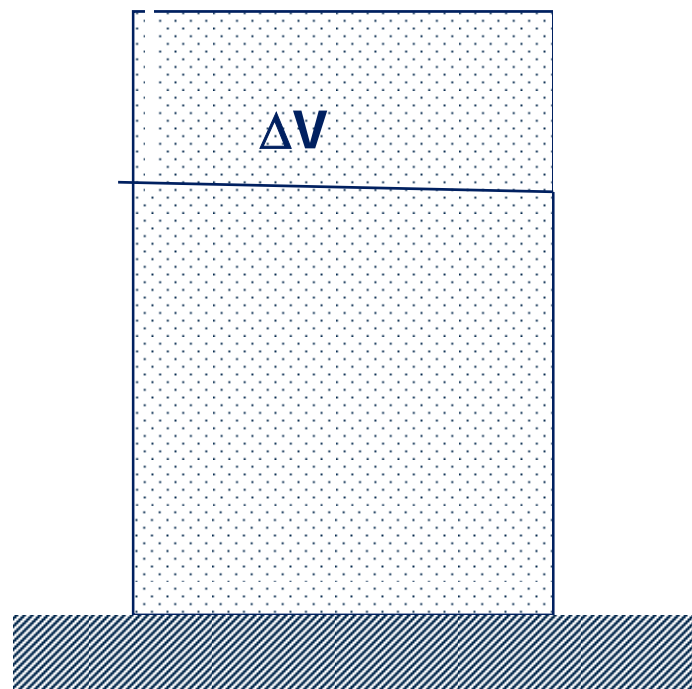
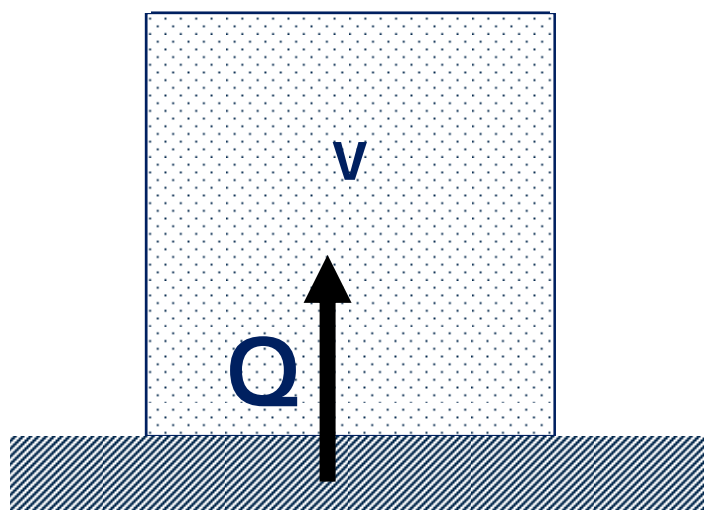
$$C_v = \frac{1}{n} \frac{dQ_v}{dT}$$

Calor específico a volumen constante



Primer Principio

$$Q = W + \Delta U$$





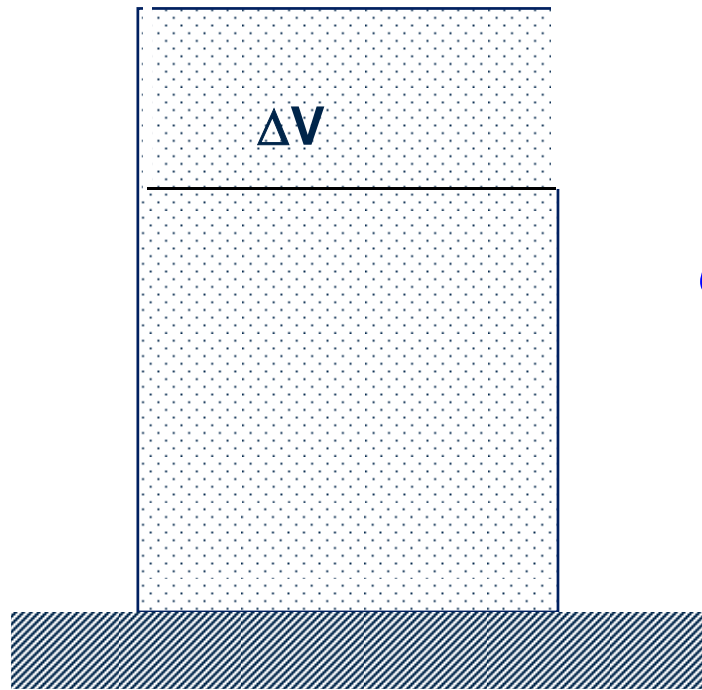
Cuando un gas experimenta una transformación se modifican sus variables de estado. Tanto el calor intercambiado como el trabajo realizado dependen del tipo de transformación que se realice pero su diferencia no depende del proceso y sólo depende de los estados inicial y final

$$Q_{1 \rightarrow 2} - W_{1 \rightarrow 2} = U_2 - U_1$$



Primer Principio

$$Q = W + \Delta U$$



$$dW = F \cdot x = PS \cdot x = PdV$$

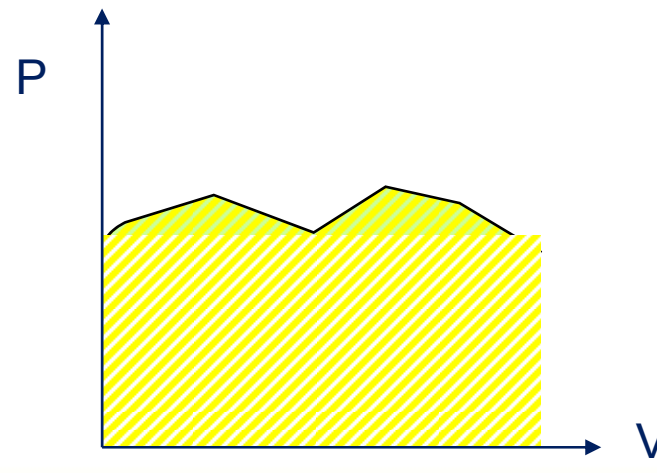
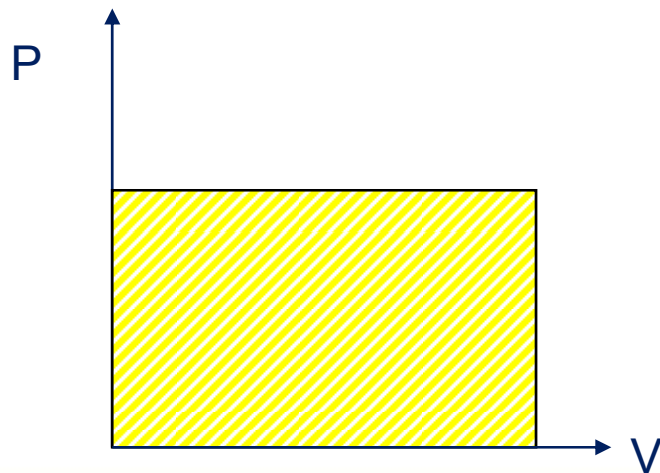


Primer Principio

$$W = \int p dV$$

$$Q = W + \Delta U$$

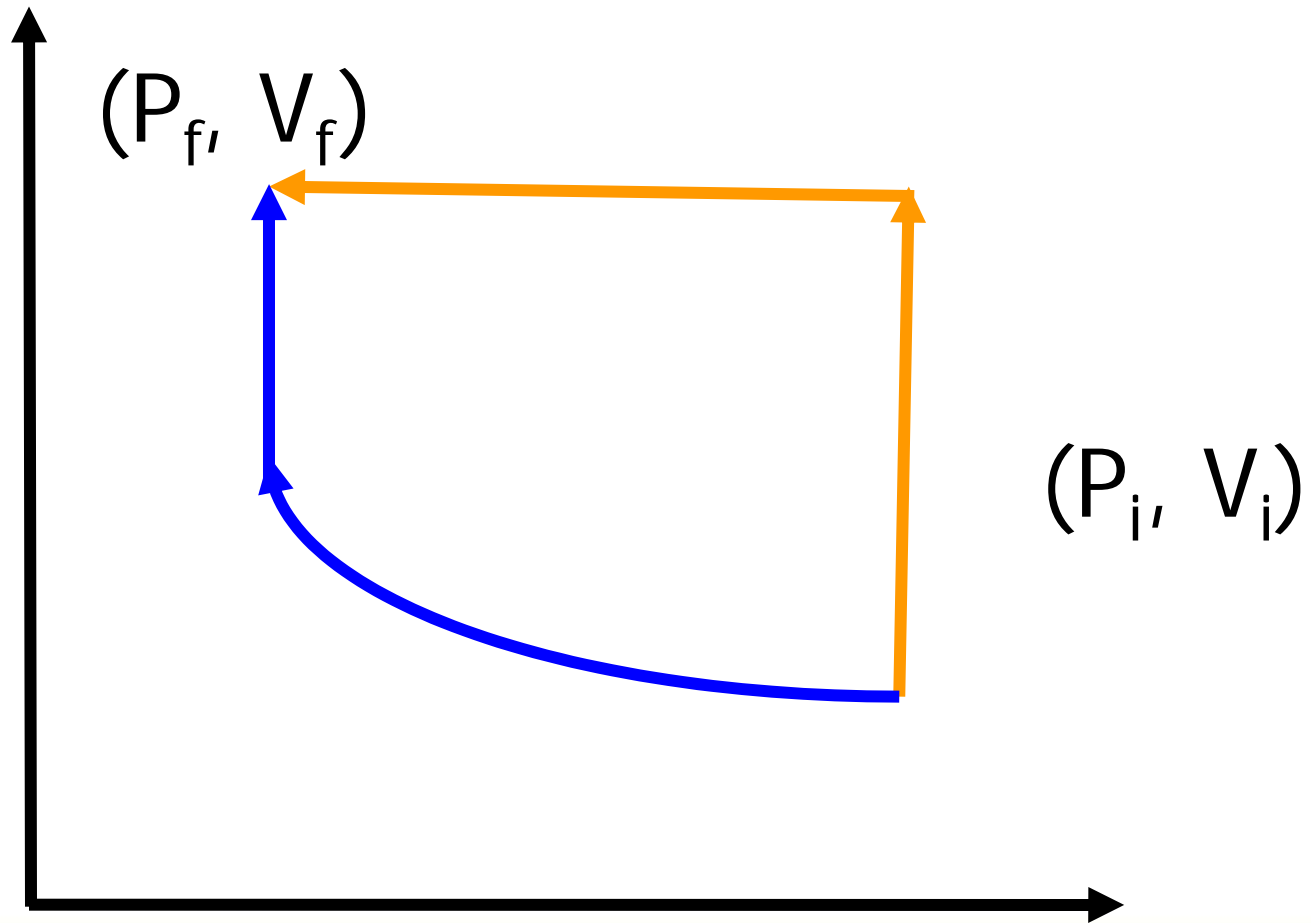
Gráficamente, el trabajo es el área bajo la curva (en el diagrama P-V)





Primer Principio

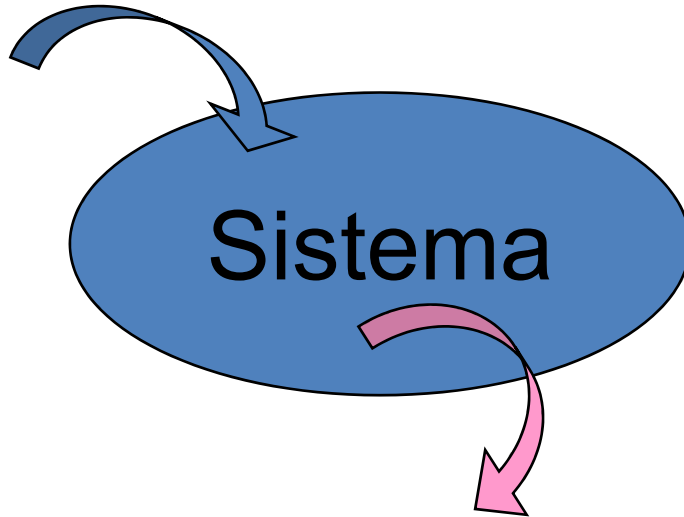
$dQ-dW=dU$ independientemente del camino





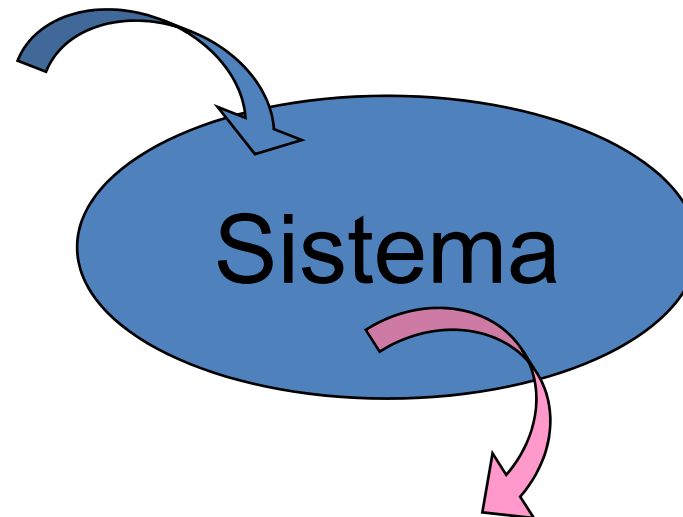
Convenio de signos

$$Q > 0$$



$$W > 0$$

$$W < 0$$



$$Q < 0$$

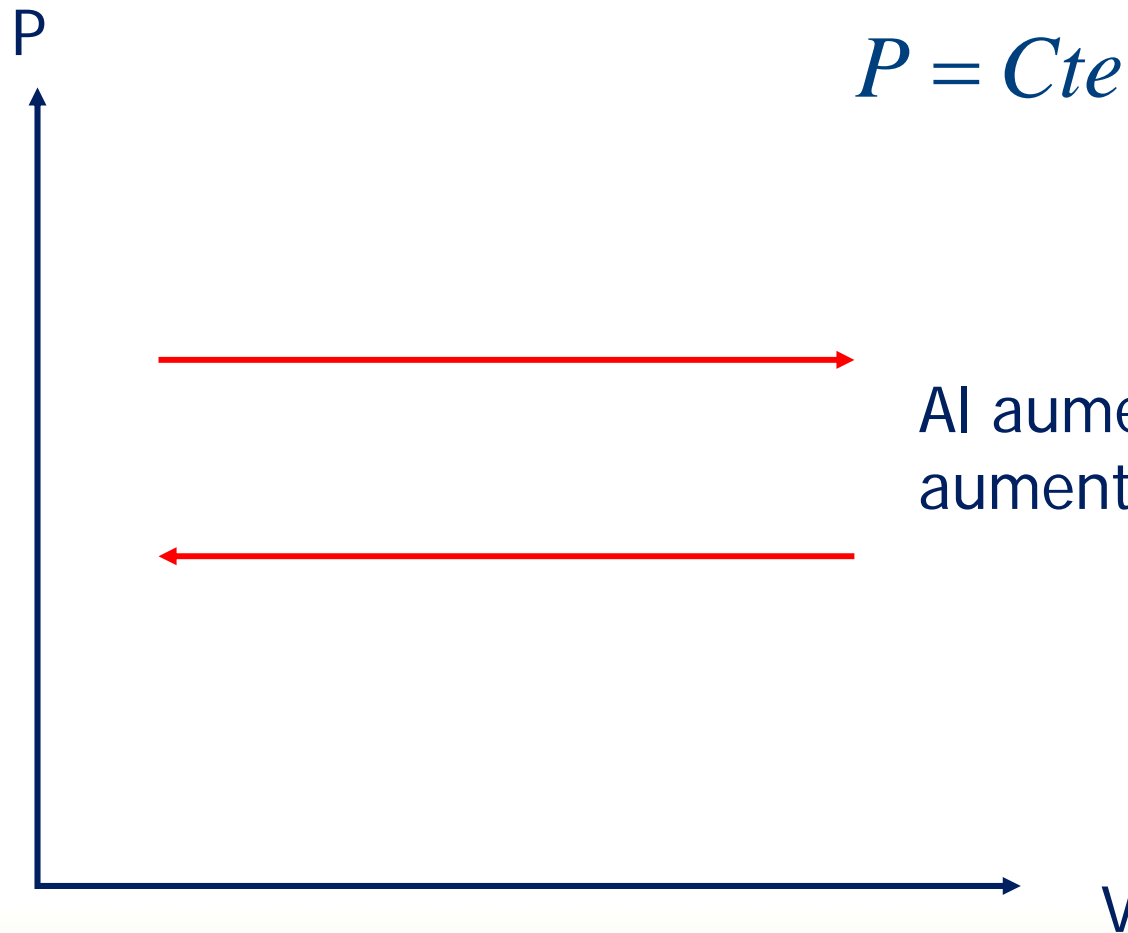


$$dQ = PdV + nc_v dT$$

Primer principio cuando las variables de estado varían infinitesimalmente



Proceso isóbaro



$$P = Cte = \frac{nRT_1}{V_1} = \frac{nRT_2}{V_2}$$

Al aumentar el volumen
aumenta la temperatura



Proceso isóbaro

$$dQ = nc_p dT \quad dU = nc_v dT \quad dW = PdV$$

•Calor

$$Q_{i \rightarrow f} = nc_p (T_f - T_i)$$

•Variación de U

$$U_f - U_i = nc_v (T_f - T_i)$$

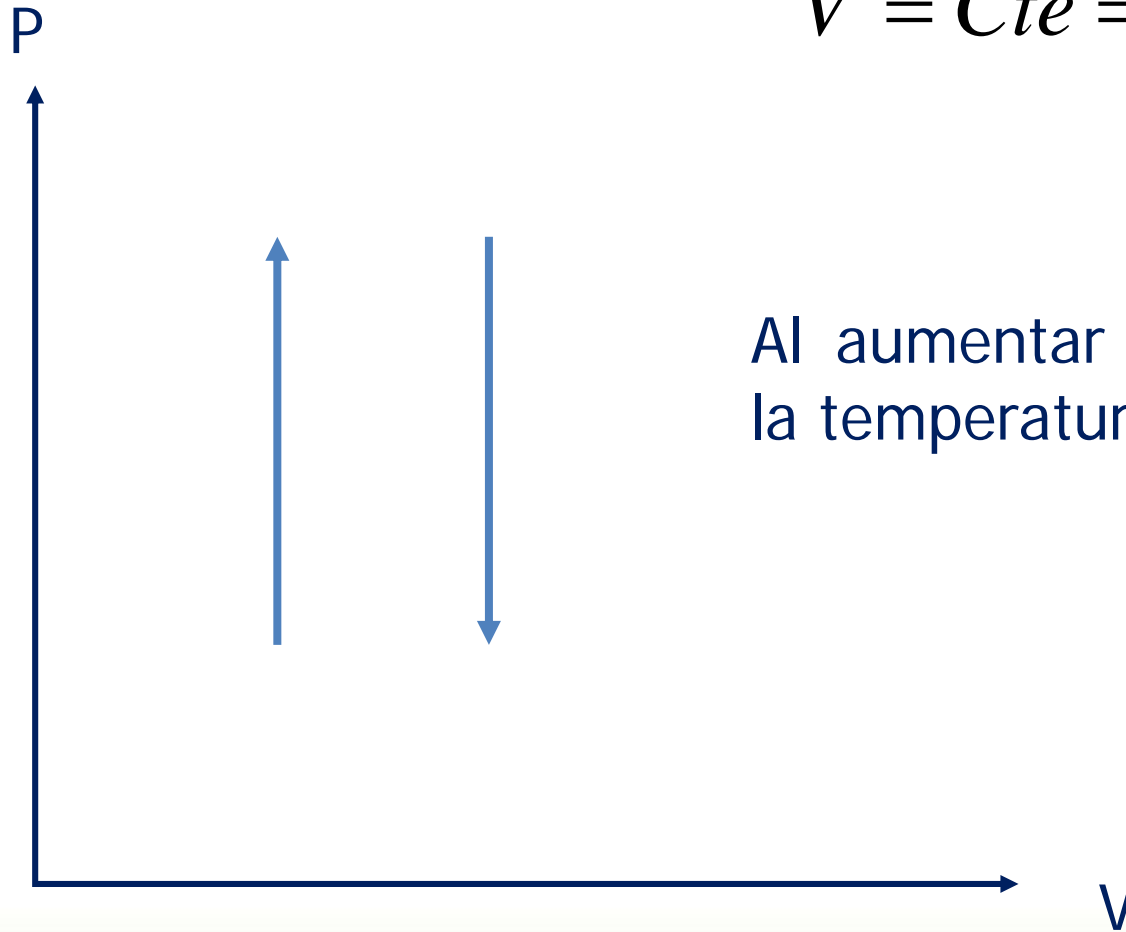
•Trabajo

$$W_{i \rightarrow f} = P(V_f - V_i) = nR(T_f - T_i)$$



Proceso isócoro

$$V = Cte = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{nRT_2}{P_2}$$



Al aumentar la presión aumenta la temperatura



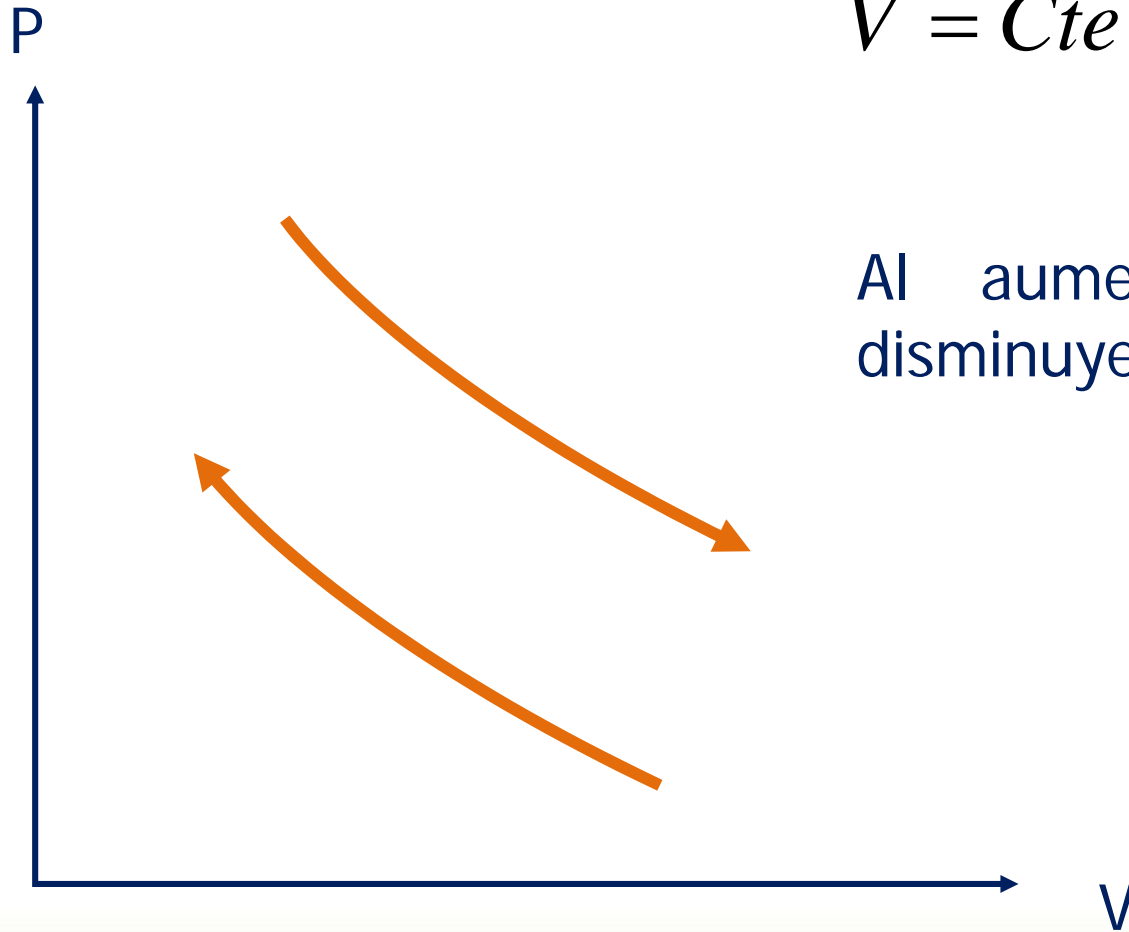
Proceso isócoro

$$dQ = nc_v dT \quad dU = nc_v dT \quad dW = PdV$$

- Calor $Q_{i \rightarrow f} = nc_v (T_f - T_i)$
- Variación de U $U_f - U_i = nc_v (T_f - T_i)$
- Trabajo $W_{i \rightarrow f} = 0$



Proceso isoterma



$$V = Cte = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{nRT_2}{P_2}$$

Al aumentar el volumen disminuye la presión



Proceso isoterma

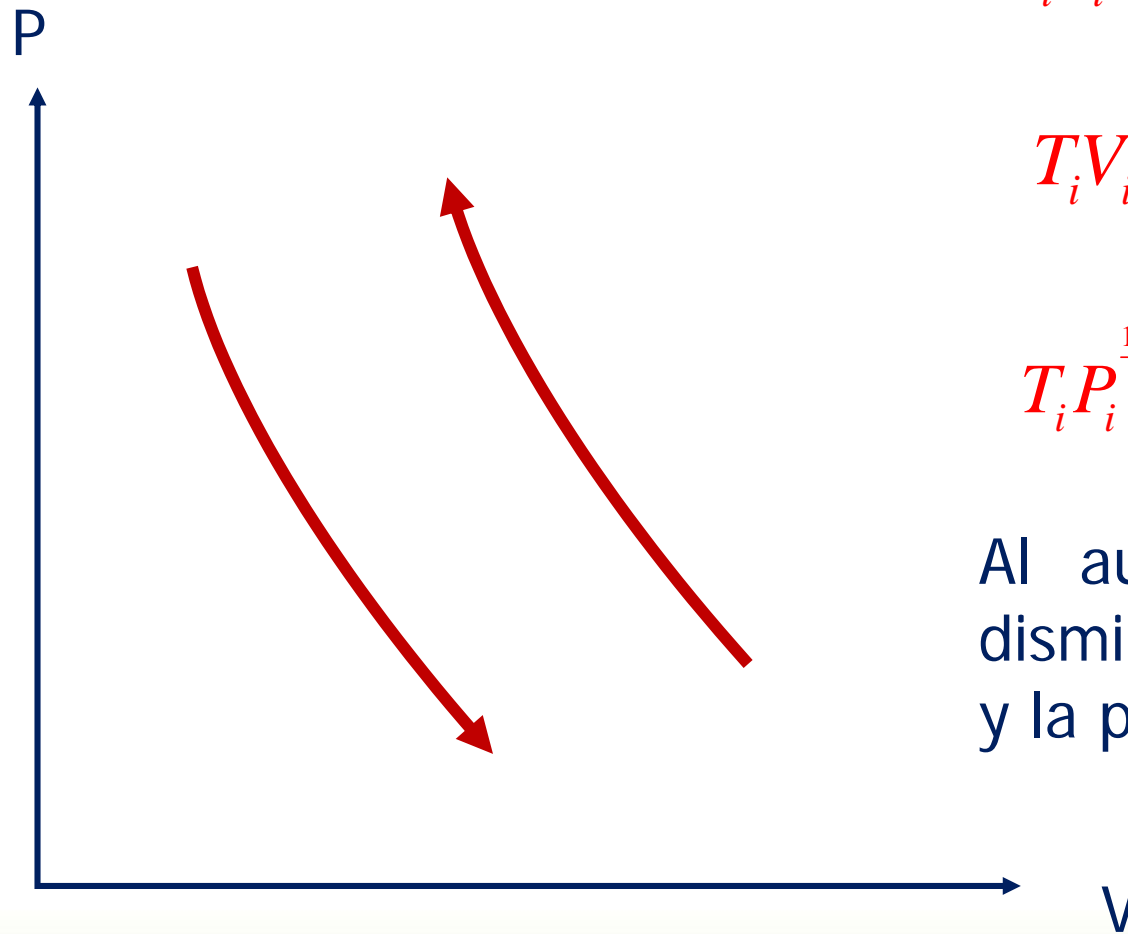
$$dQ = dW = PdV = \frac{nRT}{V}dV \quad dU = 0$$

• Variación de U $U_f - U_i = 0$

• Trabajo y calor $Q_{i \rightarrow f} = W_{i \rightarrow f} = nRTL \frac{V_f}{V_i}$



Proceso adiabático



$$P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma = cte$$

$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1} = cte$$

$$T_i P_i^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_f P_f^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = cte$$

Al aumentar el volumen disminuyen la temperatura y la presión



Proceso adiabático

$$dQ = 0$$

$$dU = nc_v dT$$

$$dW = -dU$$

• Calor

$$Q_{i \rightarrow f} = 0$$

• Variación de U

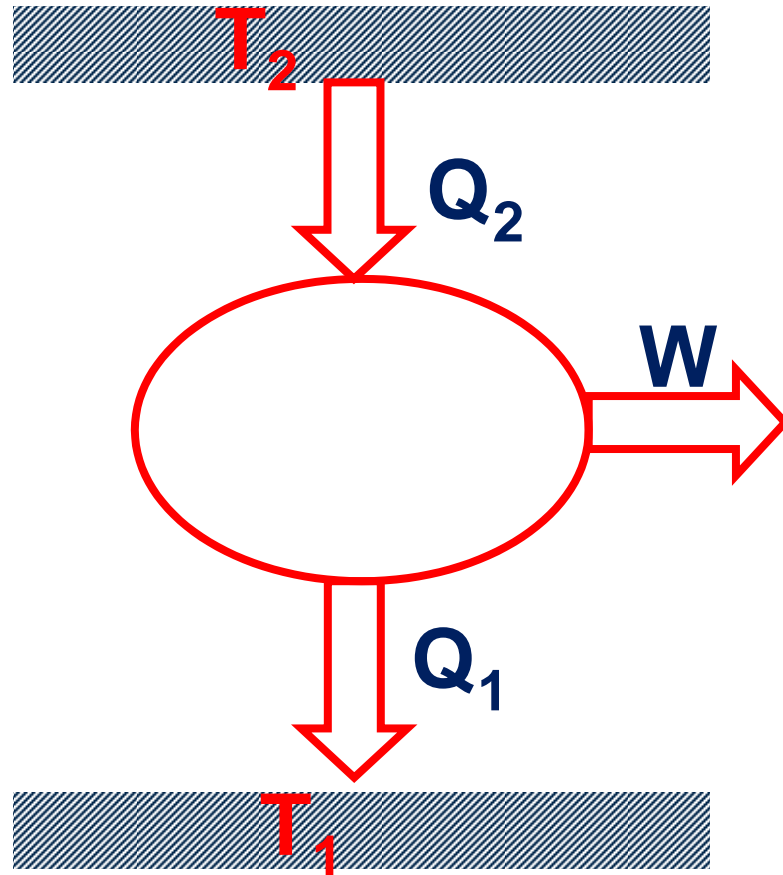
$$U_f - U_i = nc_v (T_f - T_i)$$

• Trabajo

$$W_{i \rightarrow f} = nc_v (T_i - T_f)$$



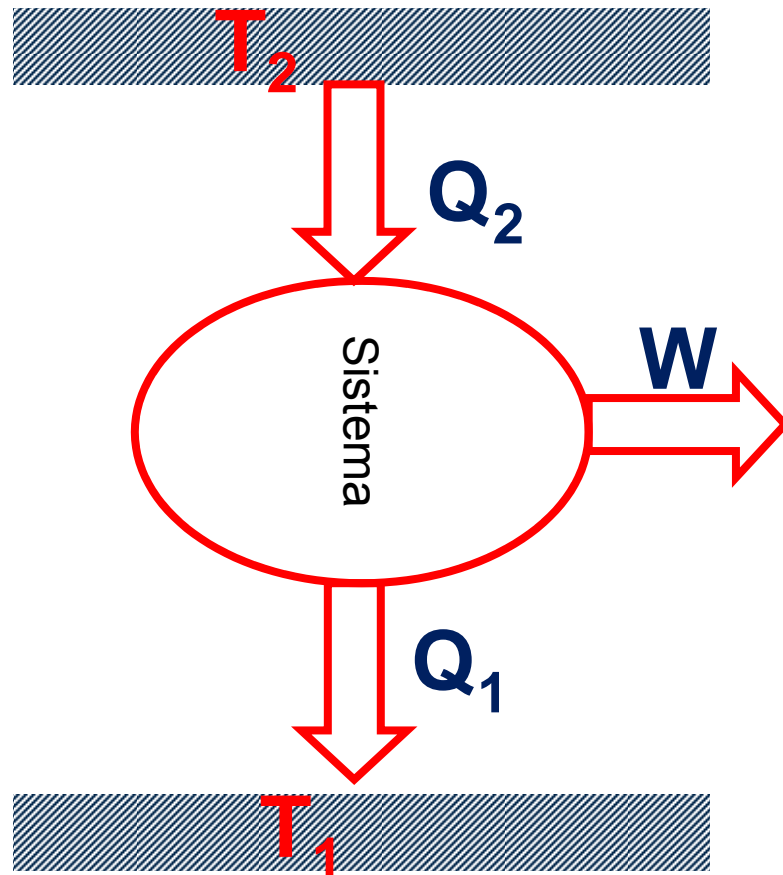
Motores térmicos



Máquina de funcionamiento cíclico, que produce trabajo extrayendo calor de un foco y cediendo calor a un foco a temperatura inferior



Rendimiento de un motor térmico



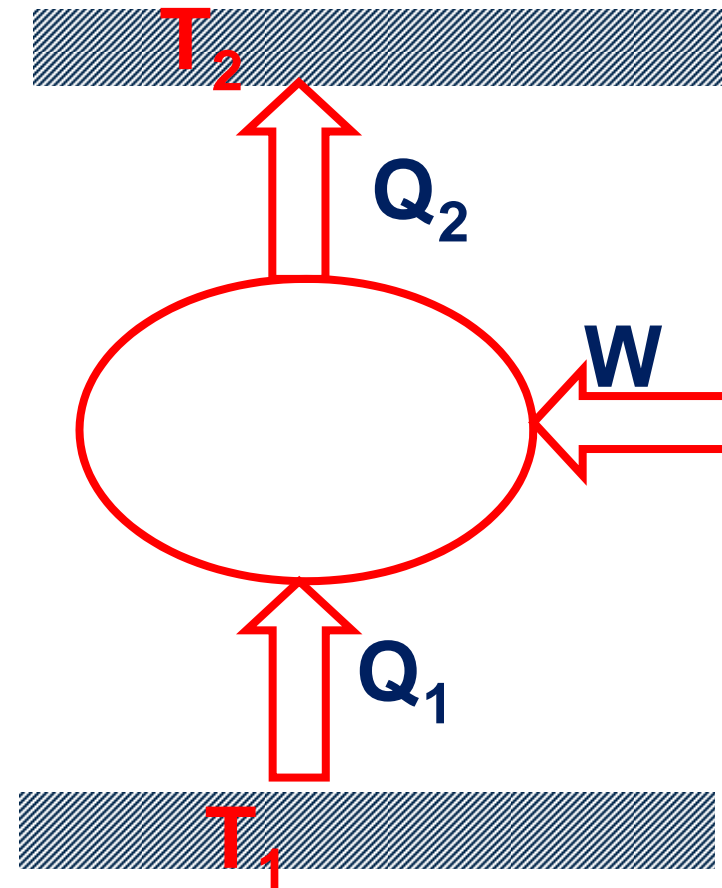
Cociente entre el trabajo producido y el calor extraído del foco caliente

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{absorbido}}}$$



Máquinas frigoríficas

Máquina de funcionamiento cíclico, que a expensas del trabajo que consume, extrae calor de un foco y cede calor a foco temperatura superior

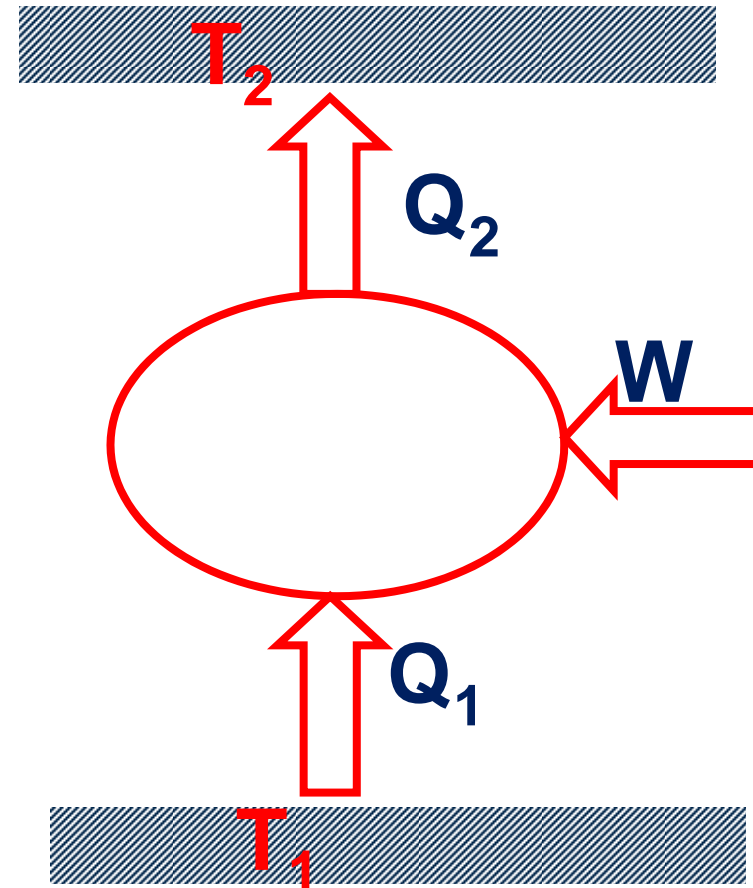




Eficiencia de una máquina frigorífica

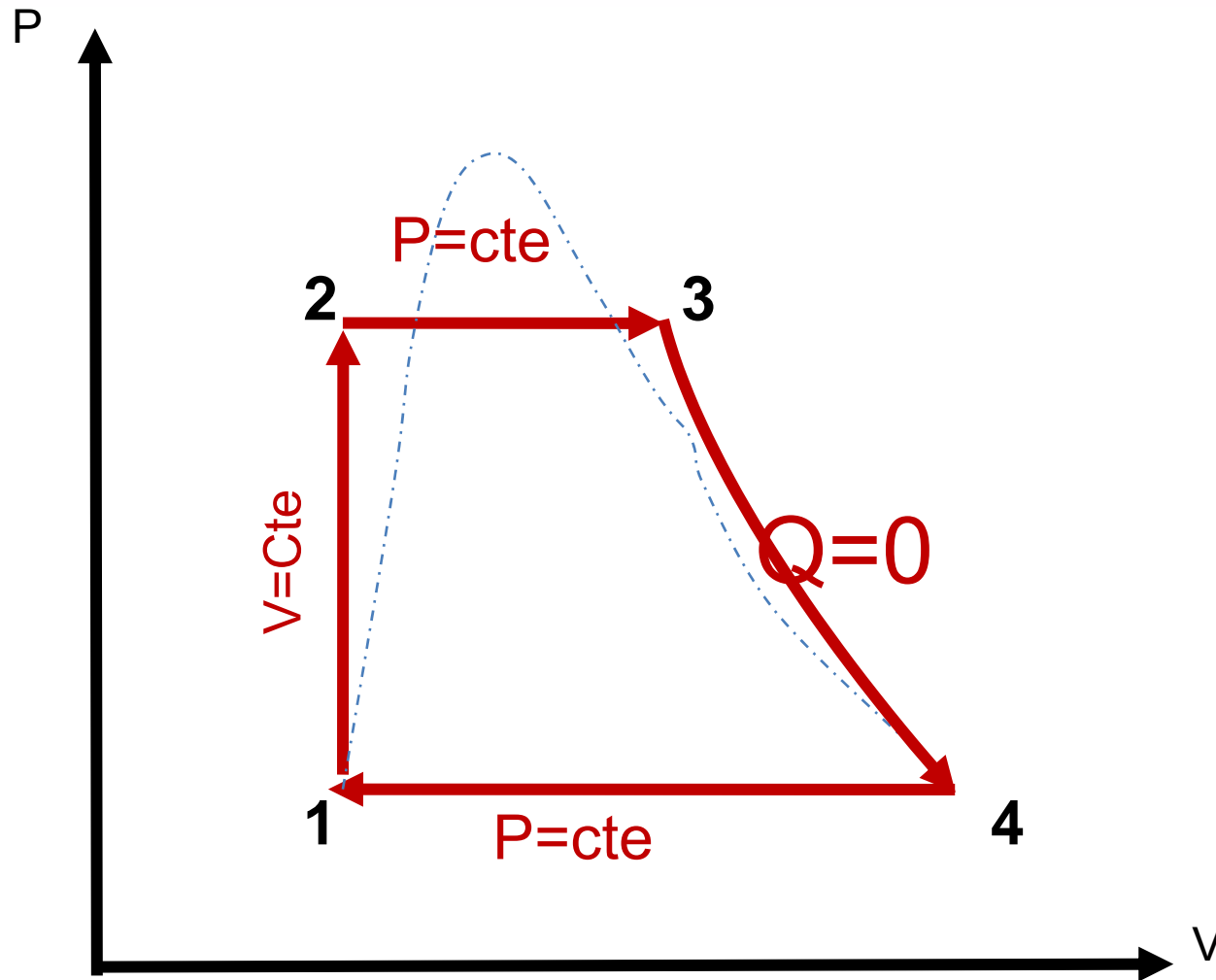
Cociente entre el calor absorbido por el sistema (del foco inferior) y el valor absoluto del trabajo

$$E = \frac{Q_{\text{absorbido}}}{|W|}$$



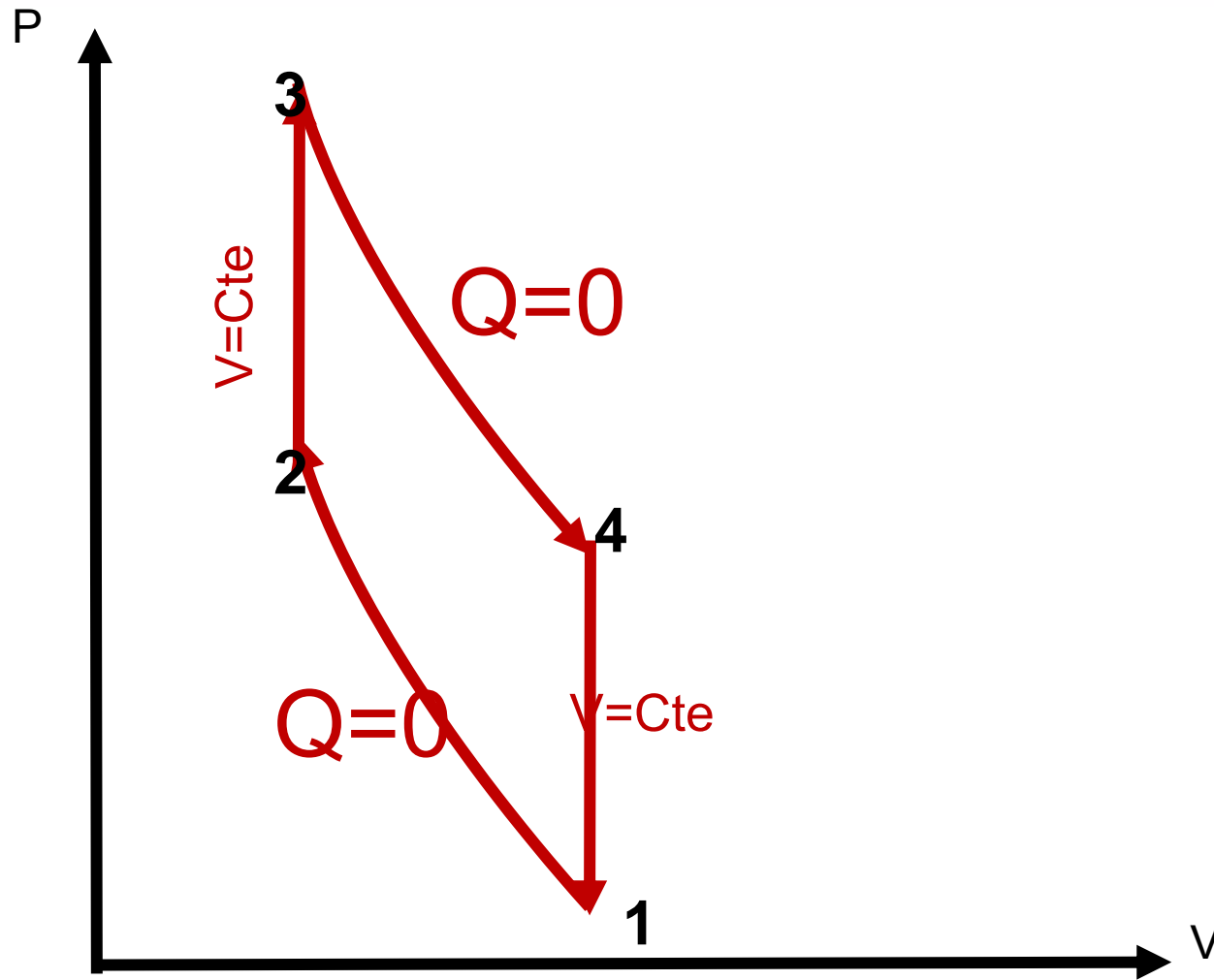


Ciclo de Rankine. Motor de combustión interna



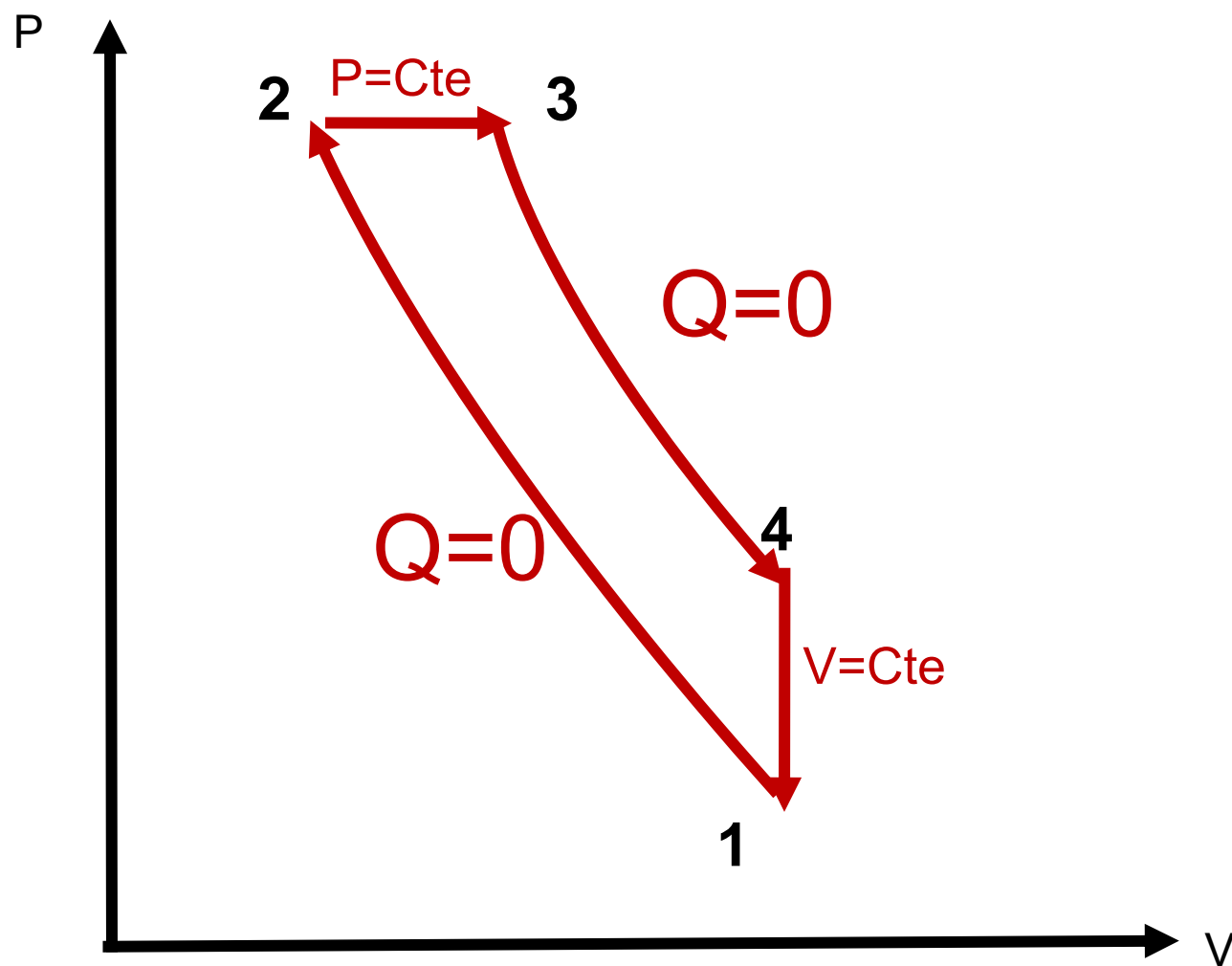


Ciclo de Otto



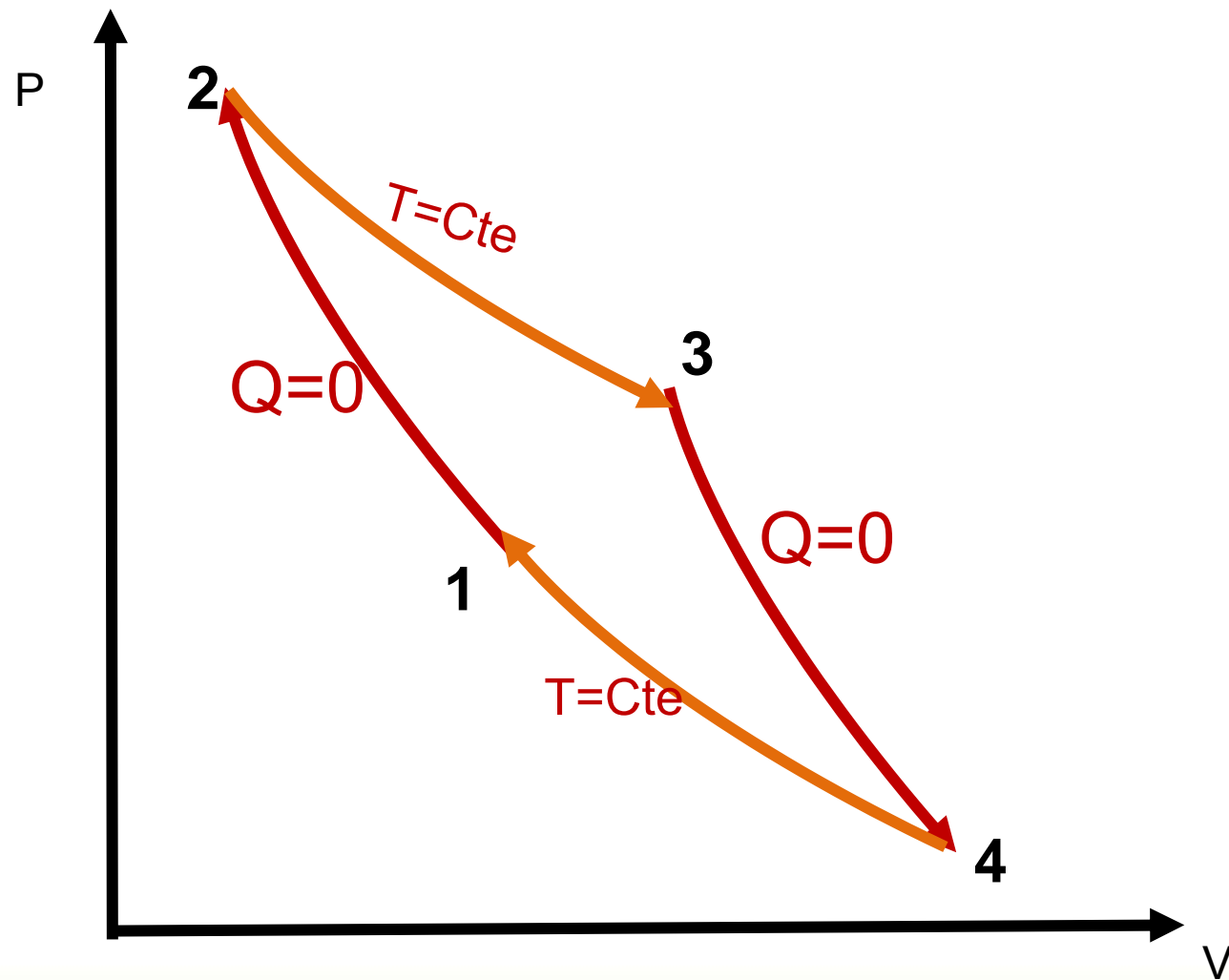


Ciclo de Diesel



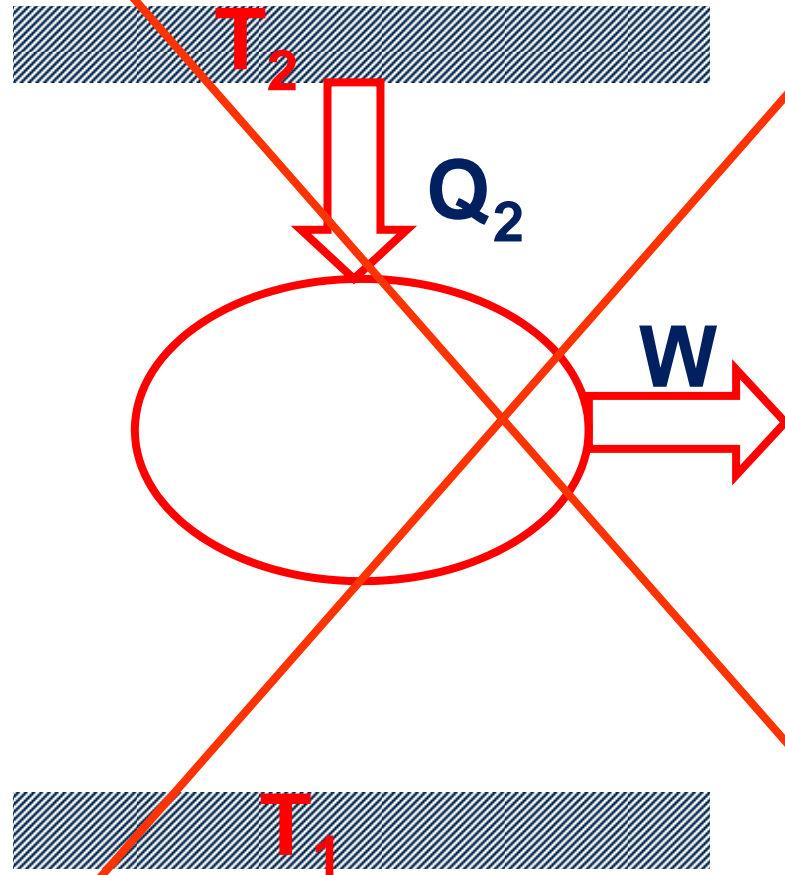


Ciclo de Carnot





Segundo principio

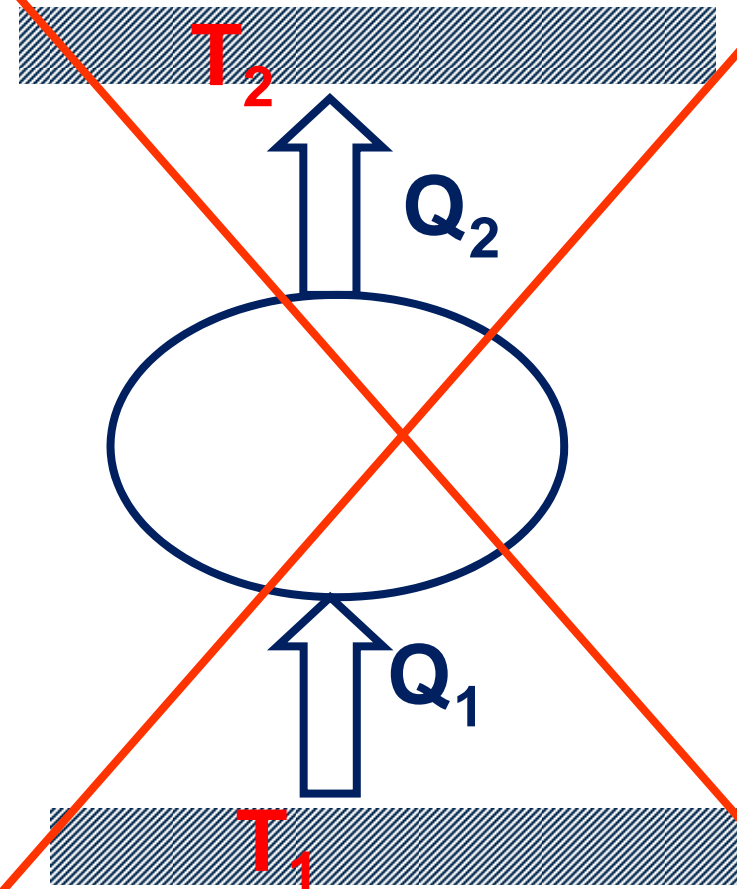


Es imposible una máquina de funcionamiento cíclico cuyo único resultado sea producir trabajo, intercambiando calor con un único foco térmico



Segundo principio

Es imposible una máquina de funcionamiento cíclico que extraiga calor de un foco térmico y lo ceda íntegramente a un foco a temperatura superior sin aporte de trabajo exterior





Entropía

Cuando un gas experimenta una transformación se modifican sus variables de estado. El calor intercambiado depende del tipo de transformación que se realice. Si en una etapa elemental se intercambia un calor dQ , el cociente entre dQ y la temperatura no se modifica y se denomina entropía

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$



Variaciones de entropía

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{PdV + nc_v dT}{T} = nR \frac{dV}{V} + nc_v \frac{dT}{T}$$

$$S_f - S_i = nRL \frac{V_f}{V_i} + nc_v L \frac{T_f}{T_i}$$



Variaciones de entropía

Isóbaro

$$S_f - S_i = nc_p L \frac{T_f}{T_i}$$

Isócoro

$$S_f - S_i = nc_v L \frac{T_f}{T_i}$$

Isotermo

$$S_f - S_i = nRL \frac{V_f}{V_i}$$

Adiabático

$$S_f - S_i = 0$$



Diagrama entrópico proceso isóbaro

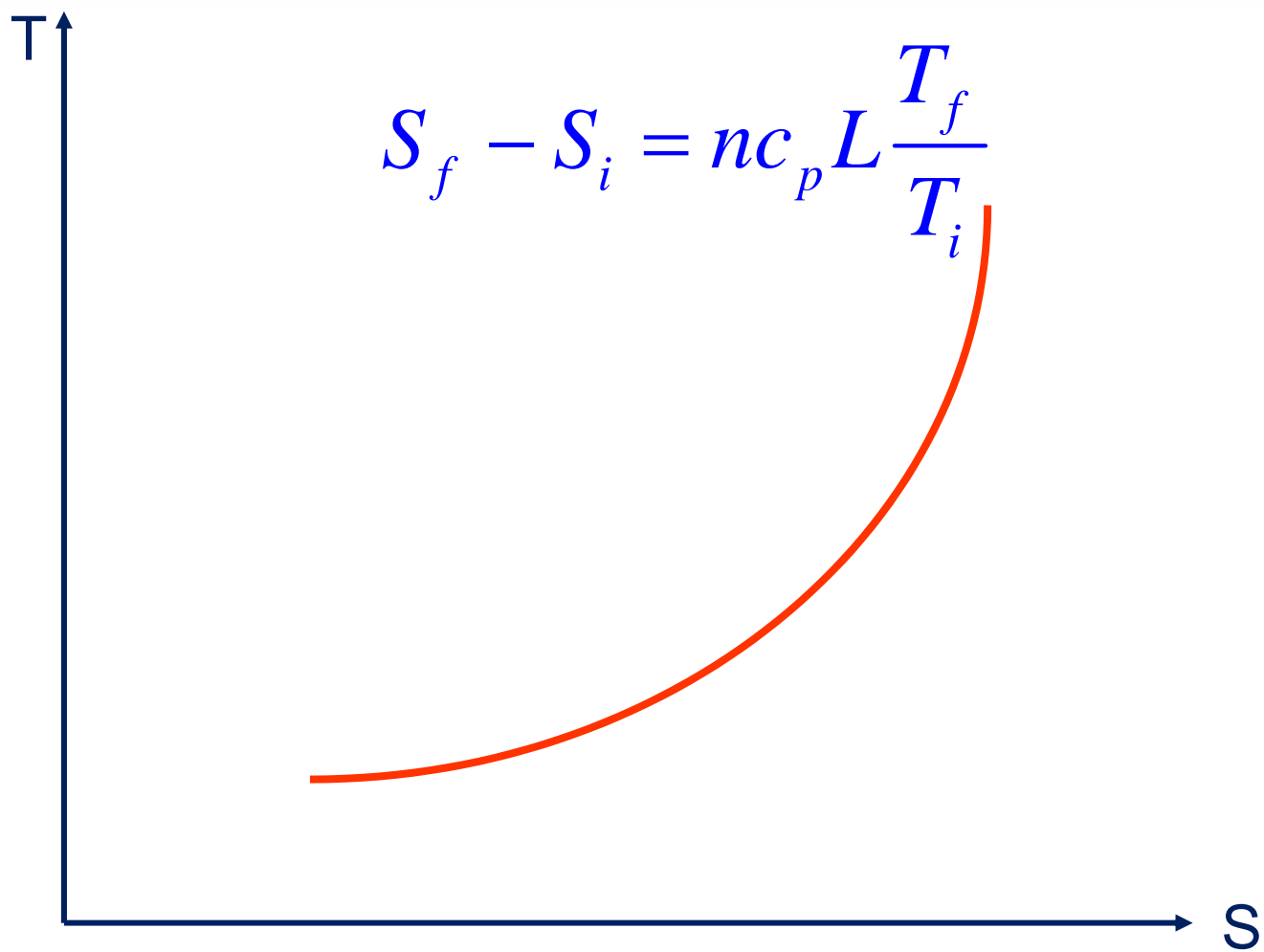




Diagrama entrópico proceso isócoro

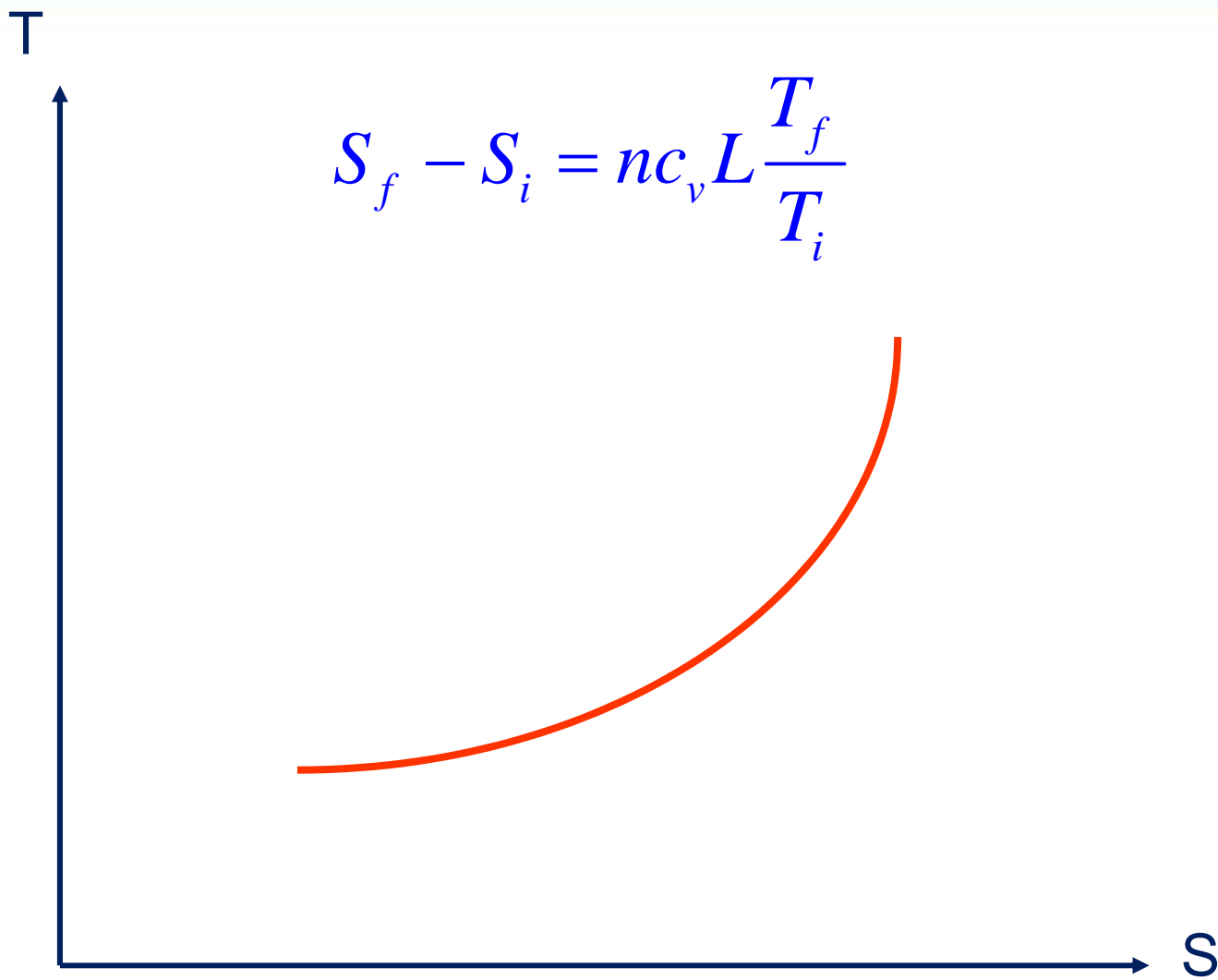




Diagrama entrópico proceso isoterma

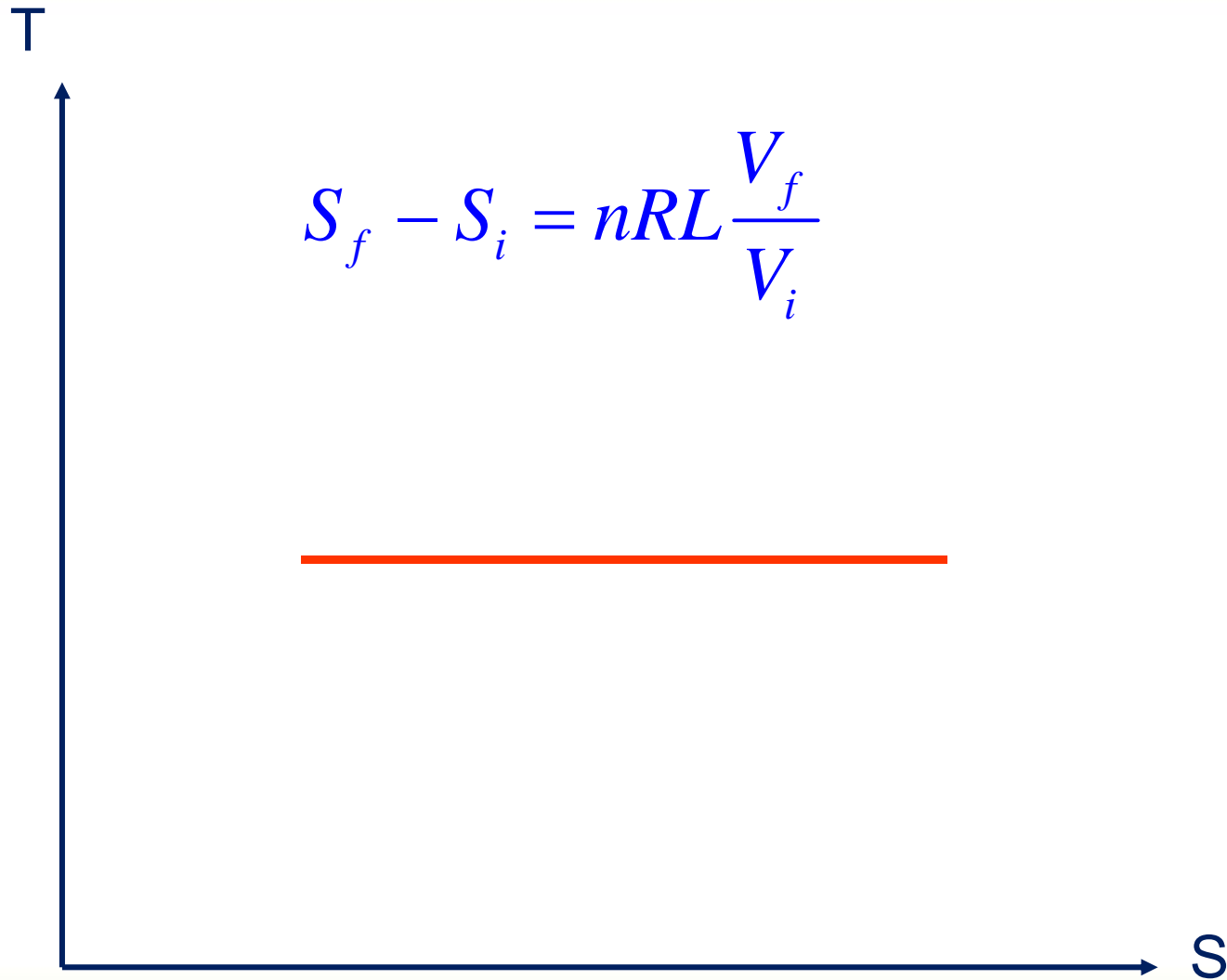
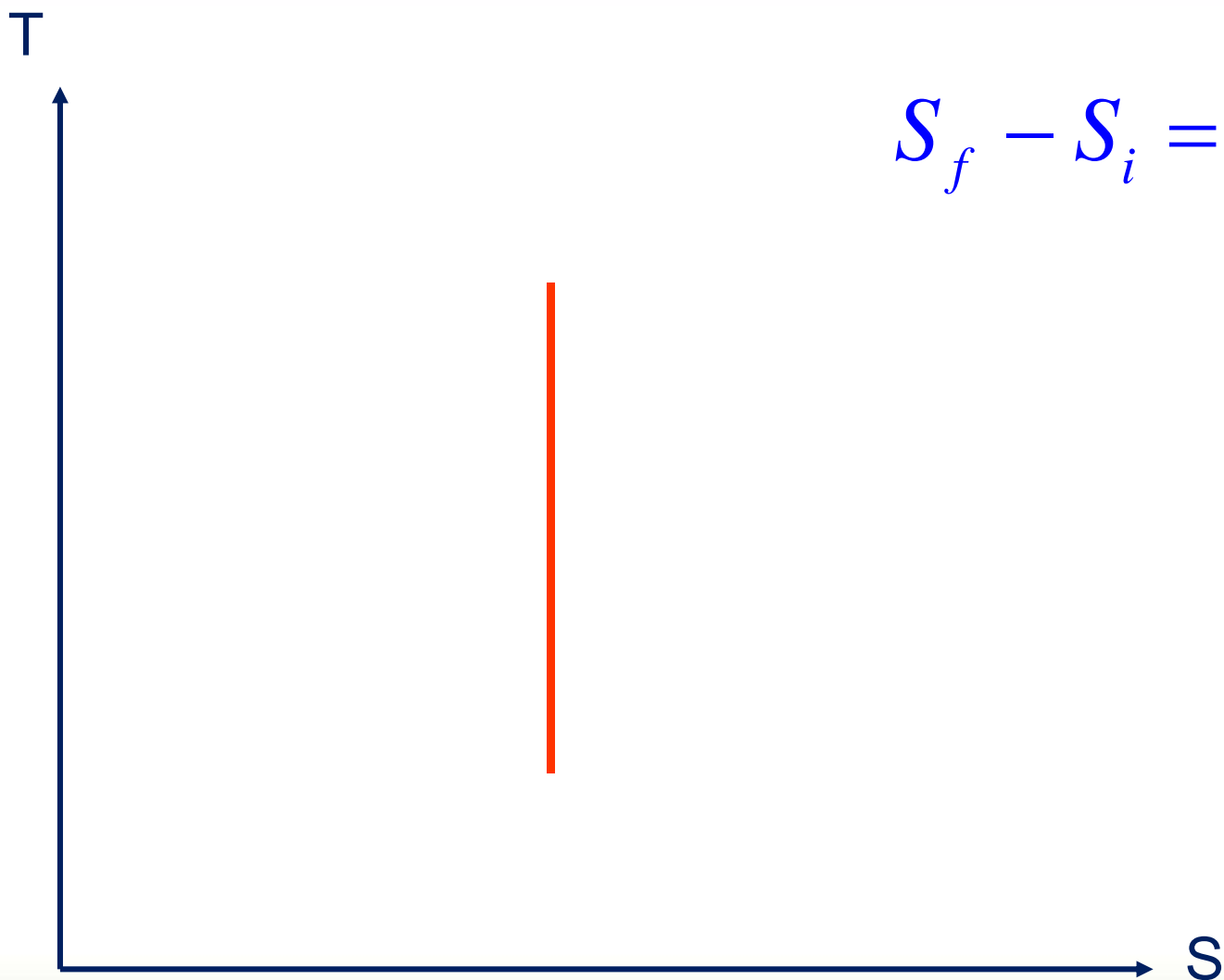




Diagrama entrópico proceso adiabático

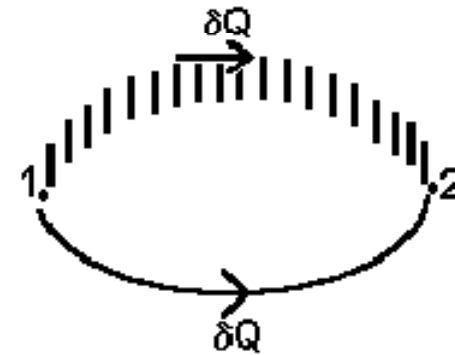




Desigualdades de Clausius

$$dW_R > dW_I$$

$$dQ_R > dQ_I$$



$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

$$0 \geq \oint \frac{dQ}{T}$$