



TERMODINÁMICA.- TEMA 2

CURSO 2009-2010

Bases Físicas del Medio Ambiente
2º de Ciencias Ambientales
Profesor: Juan Antonio Antequera Barroso

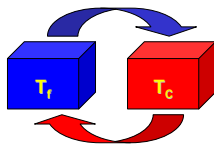


Termodinámica

Termodinámica: Parte de la Física que estudia macroscópicamente las transformaciones de energía, estados de agregación de la materia y condiciones de equilibrio químico.

Biofísica de los procesos atmosféricos

Equilibrio Térmico



Propiedad Termométrica: TEMPERATURA

Principio cero: "Si dos objetos están en equilibrio con un tercero, ambos se encuentran entre sí en equilibrio".

Si dos objetos tienen la misma temperatura es porque se encuentran en equilibrio térmico

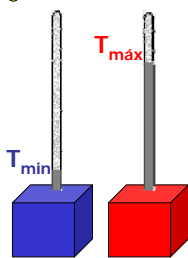
2

Termodinámica

ESCALAS DE TEMPERATURA: CELSIUS, FAHRENHEIT Y KELVIN



Nos da idea de lo caliente o lo frío que está un objeto.



T_{máx}: Punto de ebullición

T_{mín}: Punto de fusión

- Escala Celsius o Centígrada

$$t_c = \frac{L_t - L_0}{L_{100} - L_0} 100^\circ$$

- Escala Fahrenheit

$$\frac{\Delta T(^{\circ}C)}{\Delta T(^{\circ}F)} = \frac{100}{180} = \frac{5}{9} \Rightarrow 1^{\circ}C = \frac{9}{5}^{\circ}F$$

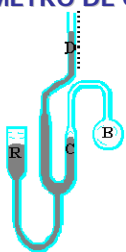
$$T(^{\circ}C) = \frac{5}{9}[T(^{\circ}F) - 32]$$

3

Termodinámica

TERMÓMETRO DE GAS

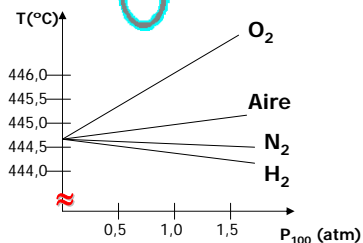
Termómetro de Gas a volumen Constante



- Difieren los resultados en los puntos intermedios no a 0° y a 100° C.

- Los termómetros de gas solucionan este problema

$$t_c = \frac{P_t - P_0}{P_{100} - P_0} 100^\circ \quad V = \text{cte}$$

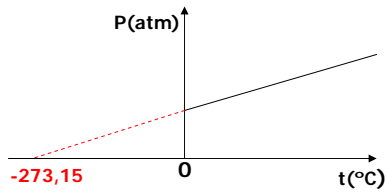


Cuando la densidad de gas tiende a cero todos los termómetros de gas dan el mismo valor de temperatura.

4

Termodinámica

TERMÓMETRO DE GAS



El límite es siempre el mismo con independencia del gas utilizado.

Mejor reproducción del punto triple del agua.

Equilibrio a:

■ $P = 4,58 \text{ mm Hg}$

■ $T = 0,01^\circ\text{C}$

$$T = \frac{273,16K}{P_3} P$$

Independencia del gas utilizado en el termómetro

Relación Celsius-Kelvin

$$T = t_c + 273,15$$

5

Termodinámica

LEY DE LOS GASES IDEALES

Gases a bajas densidades

GASES IDEALES

- Si comprimimos el gas a $T = \text{cte}$
- Si expandimos el gas a $T = \text{cte}$

$$PV = cte$$

LEY DE BOYLE

$$PV = CT$$

LEY DE GAY-LUSSAC

C: constante de proporcionalidad

6

Termodinámica

LEY DE LOS GASES IDEALES

$$PV \stackrel{\approx}{=} nRT$$

$R = 8,314 \text{ J/molK} = 0,08206 \text{ Latm/molK}$

ECUACIÓN DE ESTADO = $f(P, V, T)$

7

Termodinámica

CALOR.- NATURALEZA FÍSICA

CALOR: Energía transferida de un cuerpo a otro debido (por ejemplo) a una diferencia de temperatura

Siglo XVIII \longrightarrow TEORÍA DEL CALÓRICO

Joule \longrightarrow ΔQ asociada a ΔE_m

$$Q = C\Delta T = mC_e\Delta T$$

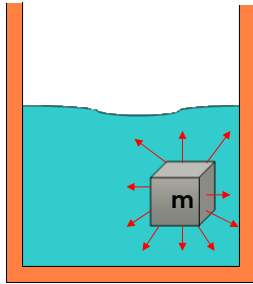
C: capacidad calorífica
C_e: calor específico

$C_{\text{AGUA}}: 1 \text{ cal/g } ^\circ\text{C} = 1 \text{ Kcal/Kg } ^\circ\text{C} = 1 \text{ Kcal/Kg K} = 4.184 \text{ KJ/Kg K}$

8

Termodinámica

CALORIMETRÍA



$$Q_{cedido} = mC(T_{io} - T_f)$$

$$Q_{absorbido} = m_{ag}C_{ag}(T_f - T_{ia}) + m_r C_r (T_f - T_{ia})$$

$$Q_{cedido} = Q_{absorbido}$$

$$mC(T_{io} - T_f) = m_{ag}C_{ag}(T_f - T_{ia}) + m_r C_r (T_f - T_{ia})$$

Ejemplo: Para medir el calor específico del plomo calentamos 600 g de plomo a 100°C y lo situamos en un calorímetro de aluminio de masa 200 g que contiene 500 g de agua inicialmente a 17,3°C. Si la temperatura final de la mezcla es de 20°C, ¿cuál es el calor específico del plomo? (El calor específico del aluminio es 0,900 KJ/Kg K)

9

Termodinámica

CAMBIO DE FASE Y CALOR LATENTE



Los cambios de fase se producen a una temperatura fija.

Por ejemplo: el agua pura a P_{atm} cambia de sólido a líquido a 0° C.

$$Q_F = mL_F \begin{cases} S \rightarrow L \\ L \rightarrow S \end{cases}$$

$$Q_V = mL_V \begin{cases} L \rightarrow G \end{cases}$$

$$L_F = 333,5 \text{ KJ/Kg} = 79,7 \text{ Kcal/Kg}$$

$$L_V = 2,26 \text{ MJ/Kg} = 540 \text{ Kcal/Kg}$$

Ejemplo: ¿Cuánto calor hay que suministrar a 1,5 Kg de hielo a una presión de 1 atm desde -20°C hasta que todo el hielo se haya vaporizado?

10

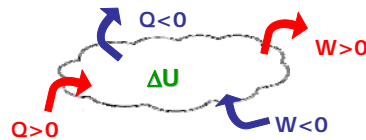
Termodinámica

EXPERIMENTO DE JOULE Y LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA



Determinación del trabajo necesitado para elevar la temperatura de un gramo de agua un grado celsius. Joule encontró que se necesitaba 4,184 J para elevar la temperatura de 1 gramo de agua 1°C.

Primera Ley de la Termodinámica: suma del calor añadido y el trabajo hecho por el sistema iguala al cambio de la energía interna del sistema \Leftrightarrow CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA



$$Q = \Delta U + W$$

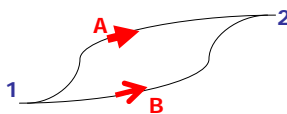
CALOR ABSORBIDO

TRABAJO REALIZADO

11

Termodinámica

EXPERIMENTO DE JOULE Y LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA



ΔU : energía interna, es una función de estado. Su valor no depende del camino seguido, sólo del estado inicial y el final.

P, V, T, Q y W, no son funciones de estado. Q y W no están asociados a un estado particular del gas.

Para muy pequeñas cantidades

$$\Delta U_A = \Delta U_B$$

$$Q_A \neq Q_B$$

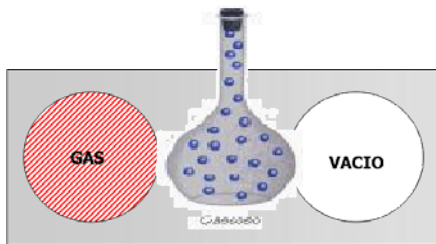
$$W_A \neq W_B$$

$$\delta Q = dU + \delta W$$

12

Termodinámica

LA ENERGÍA INTERNA DE UN GAS IDEAL



Energía cinética traslacional

$$K = U = \frac{3}{2} nRT$$

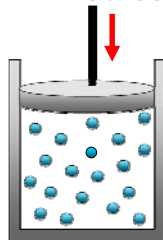
Experimento de Joule: Expansión libre

$T_{\text{inicial}} = T_{\text{final}}$ para gases de baja densidad $\Rightarrow U = f(T)$

13

Termodinámica

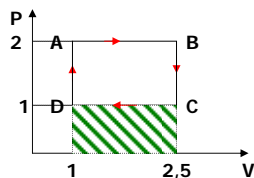
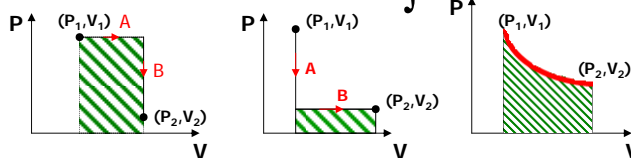
PROCESOS CUASISTÁTICOS



$$dW = Fdx = PAdx = PdV$$

DIAGRAMAS P-V

$$W = \int PdV$$



Ejemplo: Un gas ideal experimenta un ciclo como el de la figura. El gas comienza a un volumen de $V_A = 1\text{L}$ y una $P_A = 2\text{atm}$, se expande a $P = \text{cte}$ hasta $V_B = 2,5\text{L}$, después de ello es enfriado $V_C = V_B = \text{cte}$ hasta que $P_C = 1\text{atm}$. Entonces es comprimido a $P_D = P_C = 1\text{atm}$, hasta que su volumen es $V_D = 1\text{L}$. Encontrar el trabajo hecho por el gas en el ciclo y el calor total del ciclo.

14

Termodinámica

CAPACIDAD CALORÍFICA DE LOS GASES

La capacidad calorífica de una sustancia provee información sobre su energía interna \Rightarrow estructura molecular.

C_p : capacidad calorífica a $P=\text{cte}$ } $C_p > C_v$
 C_v : capacidad calorífica a $V=\text{cte}$ }

Para sólidos y líquidos $\longrightarrow C_v \approx C_p$

Para gases $\longrightarrow C_p - C_v$

$$C_v = \frac{dU}{dT}$$

$$C_p = C_v + nR$$

$$C_v \approx \frac{3}{2}R \quad (\text{Gases monoatómicos})$$

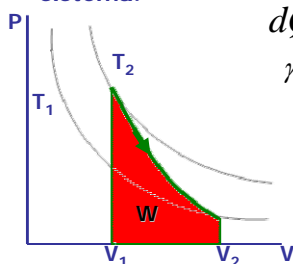
$$C_v \approx \frac{5}{2}R \quad (\text{Gases diatómicos})$$

15

Termodinámica

EXPANSIÓN ADIABÁTICA CUASIESTÁTICA DE UN GAS

Proceso en el que no existe flujo de calor ni entrante ni saliente del sistema.



$$dQ = dU + dW = C_v dT + p dV = 0$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad \longrightarrow \quad \text{COEFICIENTE ADIABÁTICO}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{cte} \quad PV^{\gamma} = \text{cte}$$

$$W_{\text{ADIABÁTICO}} = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1}$$

Ejemplo: Una cantidad de aire ($\gamma=1.4$) se expande adiabática y cuasiestáticamente desde una presión inicial de 2 atm y volumen 2 L, a una temperatura ambiente (20°C) hasta dos veces su volumen original. A) ¿Cuál es la presión final? B) ¿Cuál es la temperatura final? C) ¿Cuál es el trabajo realizado por el gas?

16

Termodinámica

SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

¿Qué significa “conservar” la energía si la cantidad total de la energía del Universo no cambia con independencia de lo que hagamos?

El Segundo Principio nos da idea del sentido en el que se produce la transformación

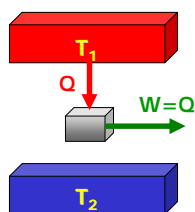
ENUNCIADO DE KELVIN: Es imposible extraer calor de un sistema a una sola temperatura y convertirlo en trabajo mecánico sin que el sistema o los alrededores cambien de algún modo

ENUNCIADO DE CLASIUS: No es posible ningún proceso espontáneo cuyo único resultado sea el paso de calor (energía térmica) de un objeto a otro de mayor temperatura.

17

Termodinámica

TRANSFORMACIONES CÍCLICAS.- MONOTERMAS



1º) $W < 0$ y $Q < 0$ Experimento de Joule

2º) $W > 0$ y $Q > 0$ Enfriando el mar para facilitar la navegación de un barco

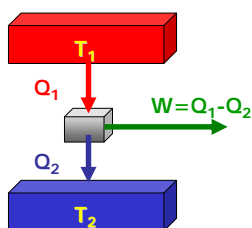
Teorema de Carnot: Una transformación cerrada de un sistema que intercambia calor con una sola fuente térmica no puede producir un trabajo positivo

~~MÁQUINA O MÓVIL PERFECTO DE SEGUNDA ESPECIE~~

18

Termodinámica

TRANSFORMACIONES CÍCLICAS.- MONOTERMAS



ENUNCIADO DE KELVIN-PLANCK: No existe ninguna transformación termodinámica cuyo único resultado sea la absorción de calor de un foco y la producción equivalente de trabajo.

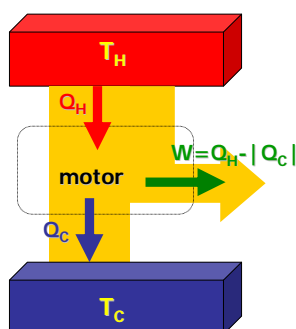
ENUNCIADO DE CLASIUS: Ningún proceso espontáneo es posible cuyo resultado sea el paso de calor de un recinto a otro de mayor temperatura.

ENUNCIADO DE CARATHEODORY: Si un sistema se encuentra en un estado de equilibrio térmico, siempre existe otro estado arbitrariamente próximo que no puede alcanzarse mediante un proceso adiabático.

Termodinámica

TRANSFORMACIONES CÍCLICAS CON DOS FUENTES.- MÁQUINAS TÉRMICAS

Máquina Térmica: Es un dispositivo cíclico cuyo propósito es convertir la máxima cantidad posible de calor en trabajo.



$$W = Q_H + Q_C$$

1. $Q_H > 0$ y $Q_C > 0$ Ambos focos ceden calor. Ciclo Monotermo \Rightarrow Imposibilidad T. Carnot
2. $Q_H < 0$ y $Q_C > 0$, $|Q_C| > |Q_H|$
3. $Q_H > 0$ y $Q_C < 0$, $|Q_H| > |Q_C|$

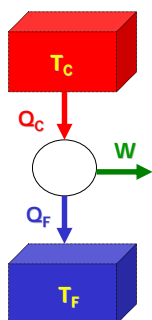
$$\varepsilon = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - |Q_C|}{Q_H} = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_H}$$

Enunciado del segundo principio de la Termodinámica: Es imposible construir una máquina térmica con un rendimiento del 100%

Termodinámica

LA MÁQUINA DE CARNOT

¿Cuál es el rendimiento máximo posible para esta máquina?



“Ninguna máquina térmica que trabaje entre dos focos térmicos dados puede tener un rendimiento mayor que una máquina reversible que trabaje entre los dos mismos focos”

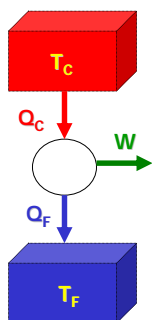
MÁQUINA DE CARNOT

El rendimiento es el mismo para todas las máquinas de Carnot independiente de la sustancia de trabajo. Depende únicamente de la temperatura de los focos

21

Termodinámica

LA MÁQUINA DE CARNOT.-CICLO DE CARNOT



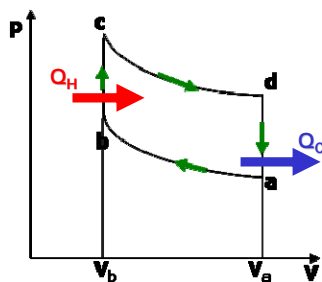
1. Absorción isotérmica y cuasiestática de calor del foco caliente (1→2).
2. Expansión adiabática y cuasiestática hasta T_2 (2→3).
3. Cesión isoterma y cuasiestática de calor al foco frío (3→4).
4. Compresión adiabática y cuasiestática hasta el estado original (4→1).

$$\varepsilon_C = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

22

Termodinámica

Ejemplo: Determinar el rendimiento del ciclo de Otto. Expresa la respuesta (rendimiento) en función de los cocientes de $V_a/V_b = V_d/V_c$

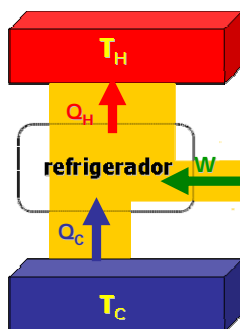


- 1°) La mezcla de aire-gasolina entra en a y se comprime adiabáticamente hasta b.
- 2°) Se calienta (al quemarse debido a la chispa de la bujía) a volumen constante hasta c.
- 3°) La fase de potencia está representada por una expansión adiabática desde c hasta d.
- 4°) El enfriamiento a volumen constante desde d hasta a. Expulsión de gases y admisión de nueva mezcla.

23

Termodinámica

REFRIGERADORES Y SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA



“Es imposible que un refrigerador funcione cíclicamente sin producir otro efectos que la transferencia de calor de un objeto frío a otro caliente”

COCIENTE DE EFICACIA

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

Ejemplo.- Un refrigerador tiene una eficacia de 5,5. ¿Cuánto trabajo se necesita para fabricar cubitos de hielo a partir de 1L de agua a 10°C?

24

Termodinámica

IRREVERSIBILIDAD Y DESORDEN

En los procesos irreversibles el sistema más sus alrededores tiende hacia un estado menos ordenado.

ENTROPÍA (S)

Es una medida del desorden del sistema

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad \longrightarrow \quad S_B = S_A + \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Segunda Ley: " En un sistema aislado sólo es posible pasar de un estado A a un estado B cuando

$$S_B \geq S_A$$

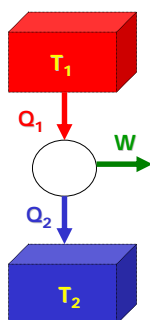
siendo imposible el sentido contrario"

25

Termodinámica

IRREVERSIBILIDAD Y DESORDEN

Ejemplo ilustrativo: **Máquina de Carnot**



De acuerdo con la segunda ley $\Delta S \geq 0$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_R = -\frac{|Q_1|}{T_1} + \frac{|Q_2|}{T_2} \geq 0$$

El rendimiento es:

$$\varepsilon \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

26

Termodinámica

IRREVERSIBILIDAD Y DESORDEN

Entropía para un gas ideal

$$dQ = dU + dW = dU + pdV = C_V dT + nRT \frac{dV}{V}$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \longrightarrow \Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

■ Expansión isoterma de un gas ideal

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad |Q| = W = \int_1^2 p dV = \int_1^2 nRT \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

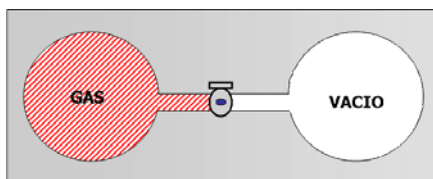
“En un proceso reversible, la variación de la entropía del universo es nula”

27

Termodinámica

IRREVERSIBILIDAD Y DESORDEN

■ Entropía en la expansión libre de un gas ideal



No hay transferencia de calor

Proceso Irreversible

Estado Inicial = Estado final

$$\Delta S_{gas} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

$$\Delta S_{universo} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

“En un proceso irreversible, la entropía del universo aumenta”

28