PRINCIPIOS TERMODINÁMICOS

José Agüera Soriano 2012

PRINCIPIOS TERMODINÁMICOS

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

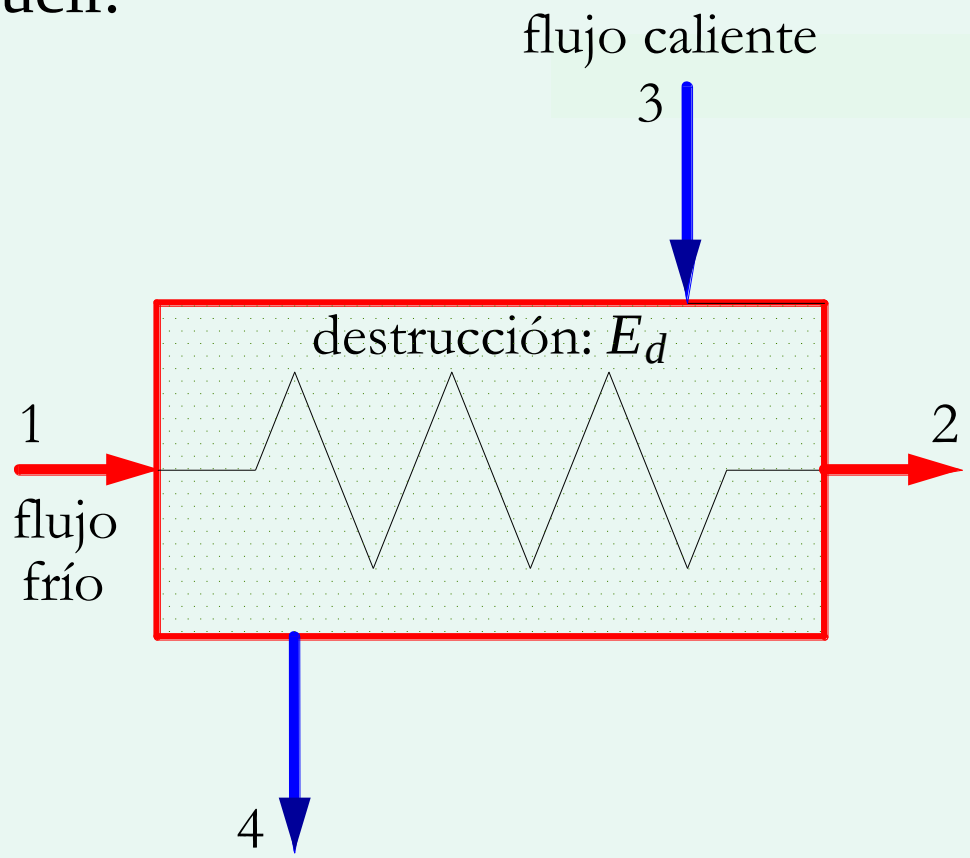
INTRODUCCIÓN

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*** *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 de 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 que conviene reducir.



Hay energías, como la eléctrica, 100% transformables en ***trabajo***.

El calor y la energía interna son solo 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.

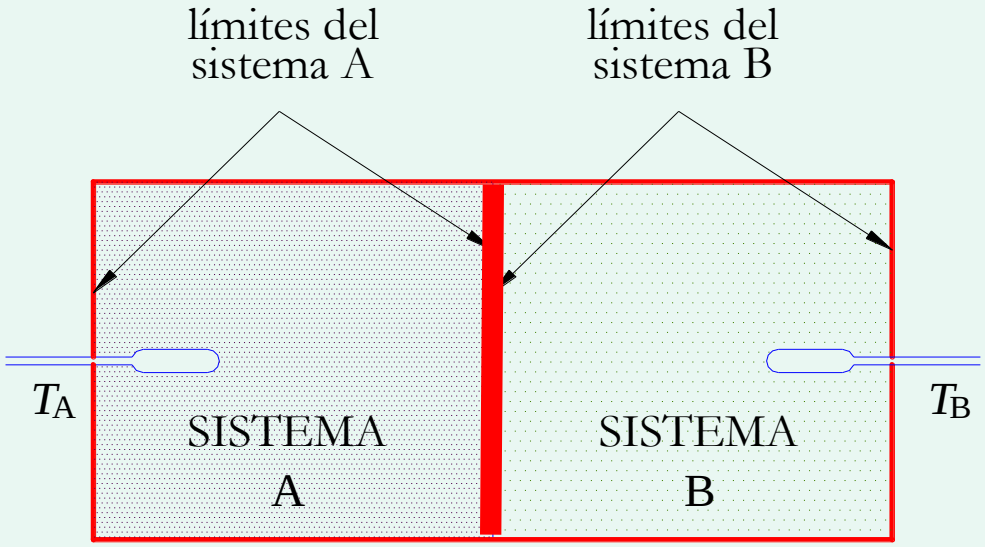
La ***exergía destruida*** en un proceso industrial tiene mayor ***coste económico*** a medida que se avanza hacia el producto acabado.

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. Si no lo están y la pared que los separan lo permite, tienden al equibrio.

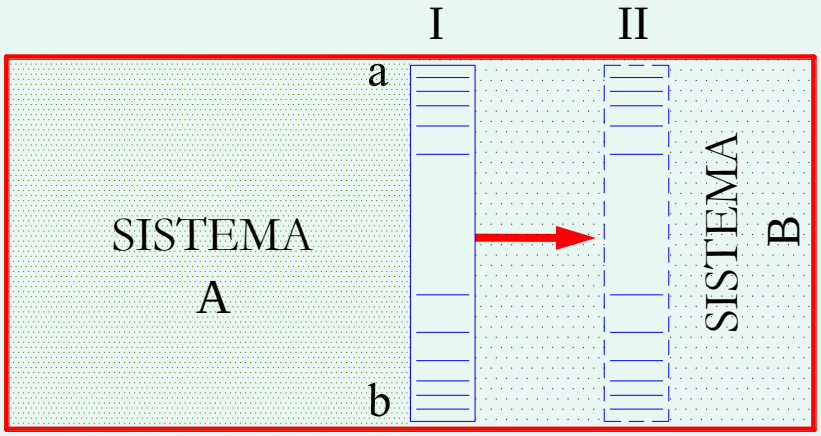
Llamaremos ***pared adiabática*** a aquella que impide el equilibrio térmico entre dos sistemas.



pared adiabática

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

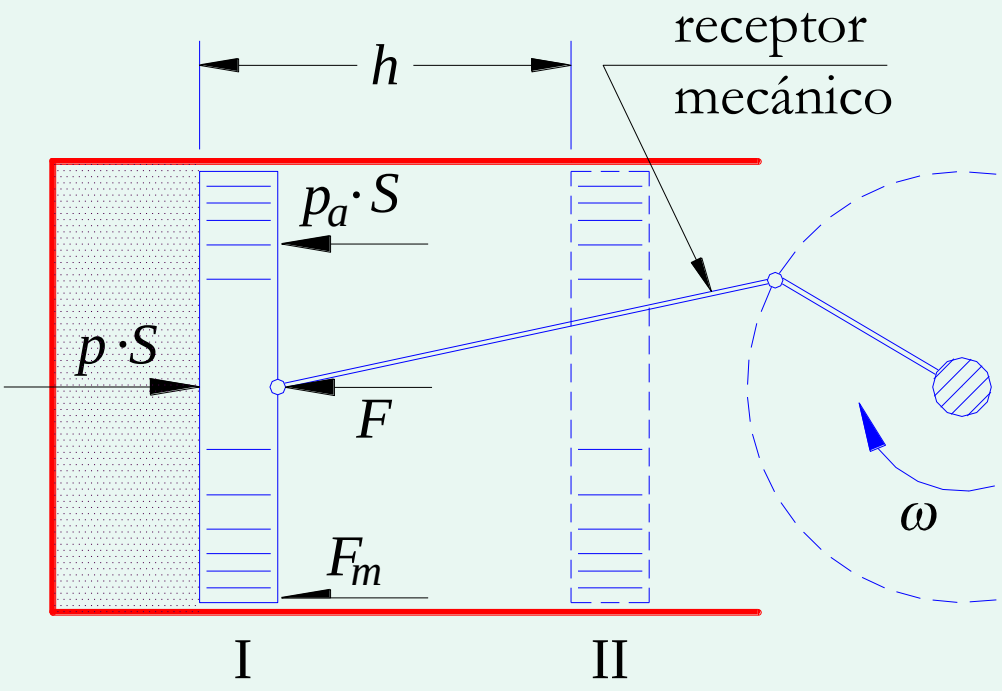
Se llama ***medio exterior*** al conjunto de sistemas que está influyendo sobre el sistema en estudio. El ***medio ambiente*** suele formar parte del medio exterior.

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

Clasificación de sistemas

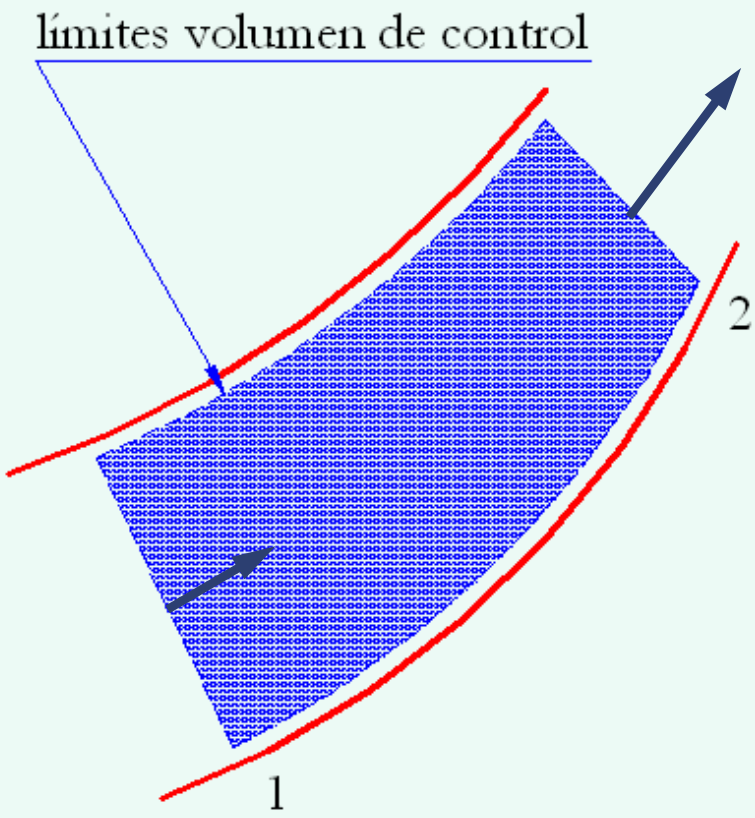
Sistema cerrado

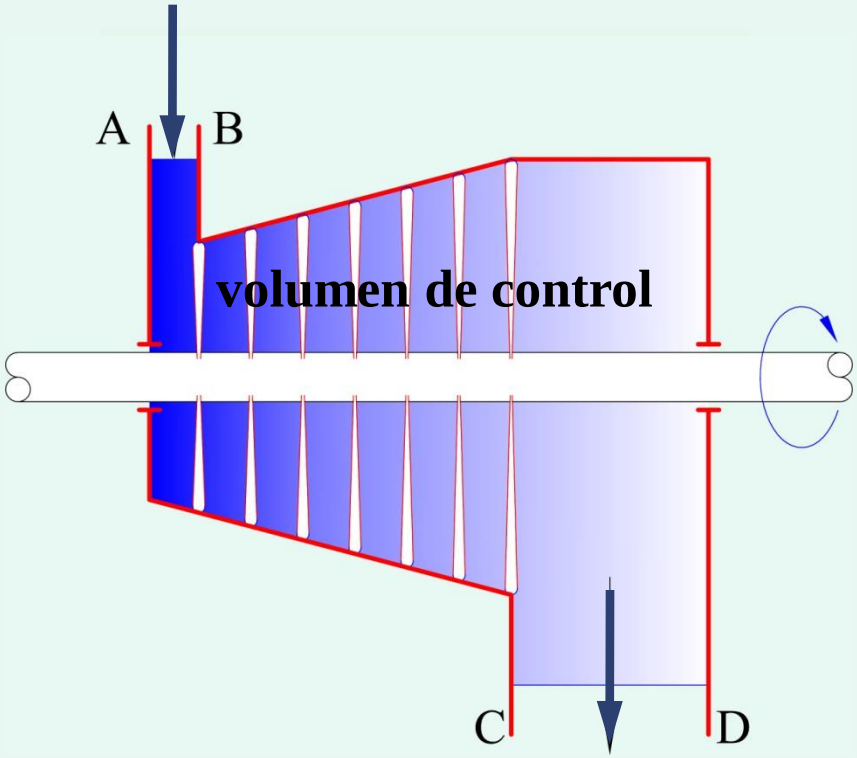
Es aquel cuya masa no varía durante un cambio de situación; por ejemplo, cuando el émbolo pasa de la posición I a la posición II.



Sistema abierto, o flujo

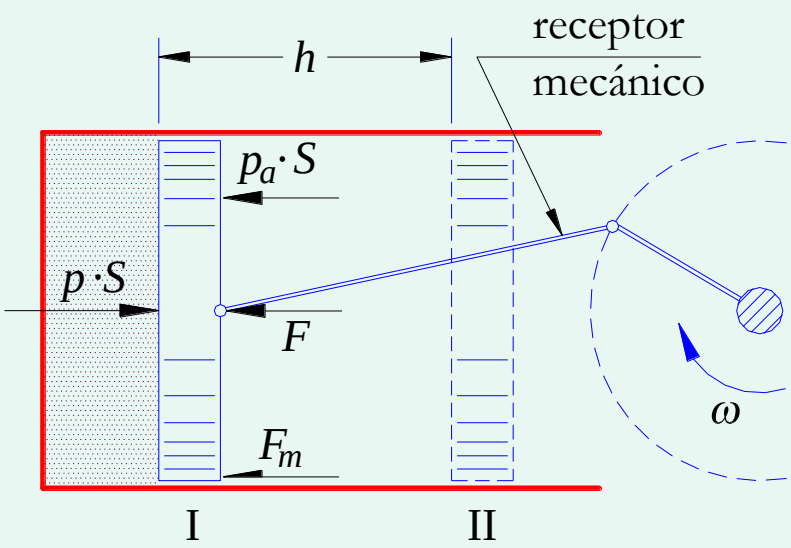
Es aquel que fluye con relación a un contorno

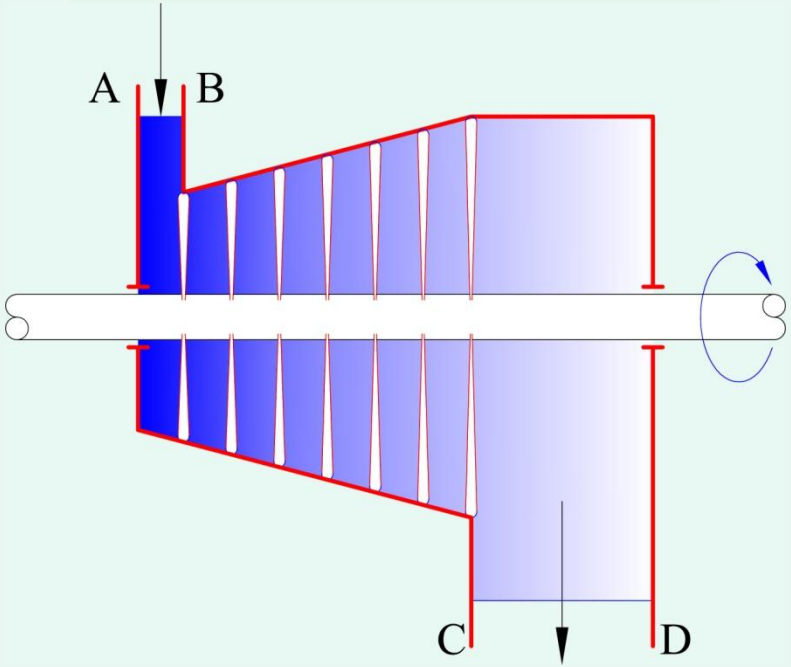




Sistema adiabático

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 calculase el de las demás, y en consecuencia el estado quedará definido.

Cada tres propiedades están pues relacionadas entre sí.

José Agüera Soriano 2012

Ecuación de estado

Cuando las tres propiedades escogidas son la presión, el el volumen específico y la temperatura:

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

Funciones de estado

Convencionalmente, por lo menos en este libro, cuando interviene cualquier otra propiedad:

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

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 μ y/o ν
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)…

José Agüera Soriano 2012

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***; por ejemplo el volumen:

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

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.

José Agüera Soriano 2012

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

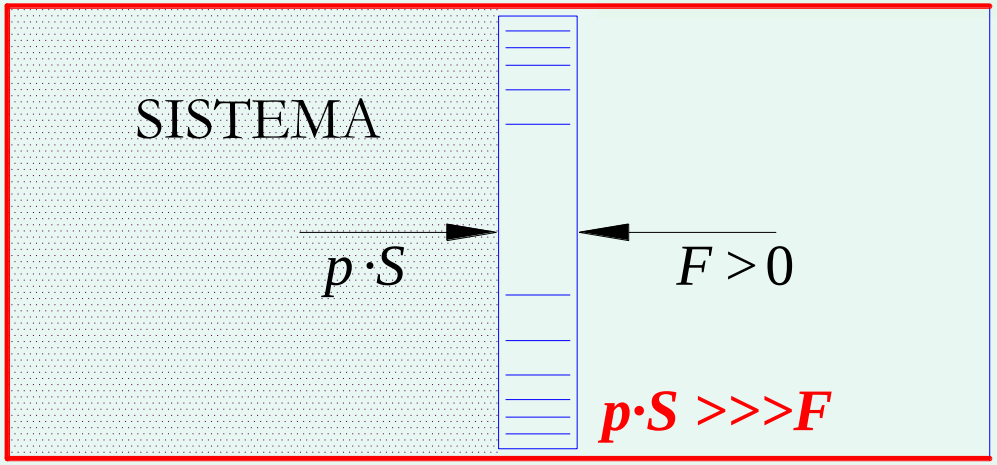
Cuando el valor de sus propiedades es el mismo en todos sus puntos.

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

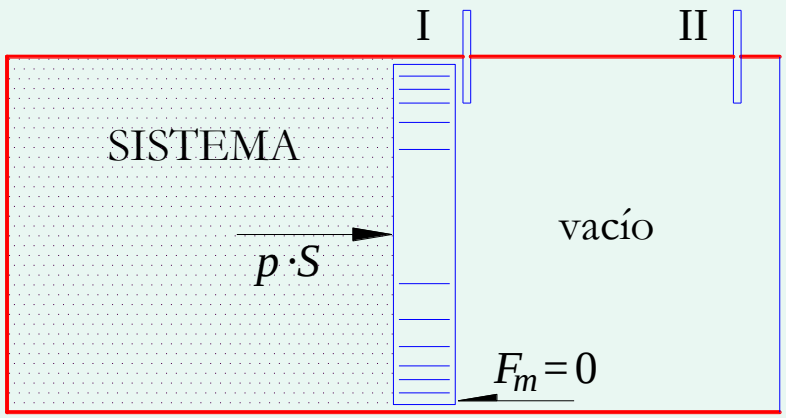
Un sistema sufre una ***libre expansión*** si la fuerza interior ***p·S*** es marcadamente mayor que la exterior *F*.

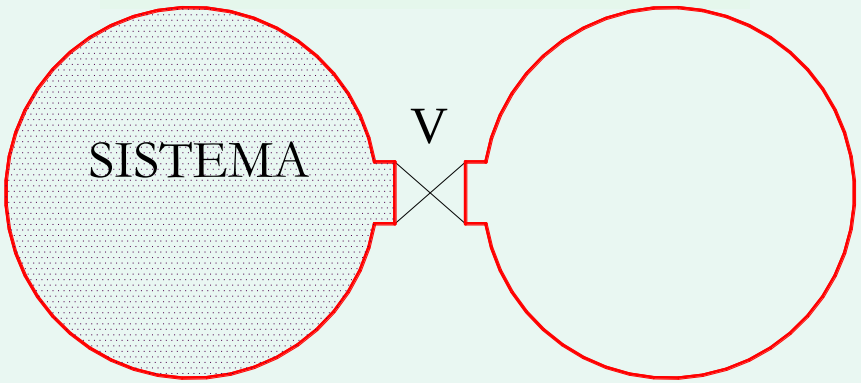


en una libre expansión los estados intermedios no son ni pueden considerarse de equilibrio.

Máxima libre expansión

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

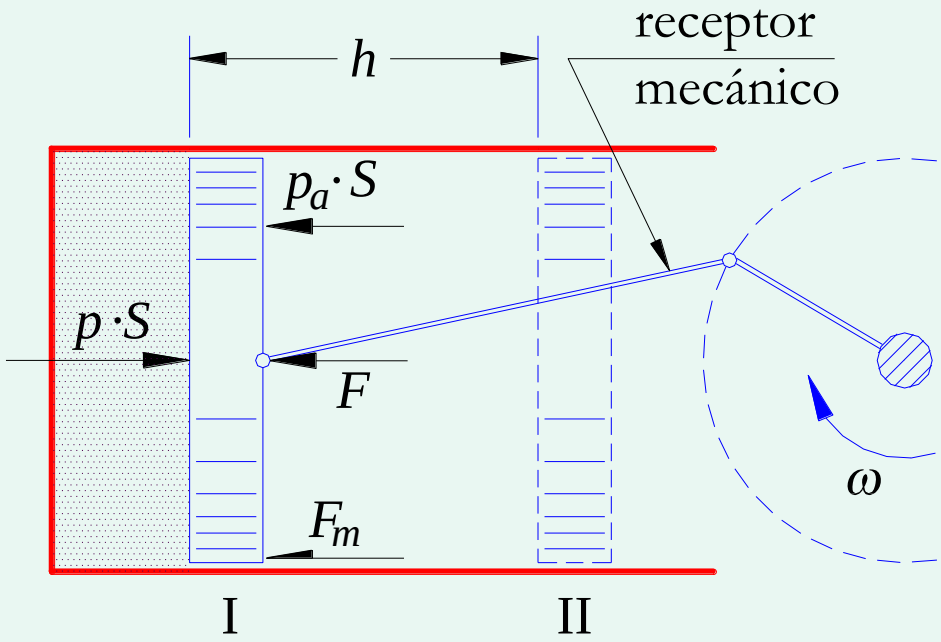




con mayor razón, en una máxima libre expansión (F = 0) los estados intermedios no son ni pueden considerarse de equilibrio.

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

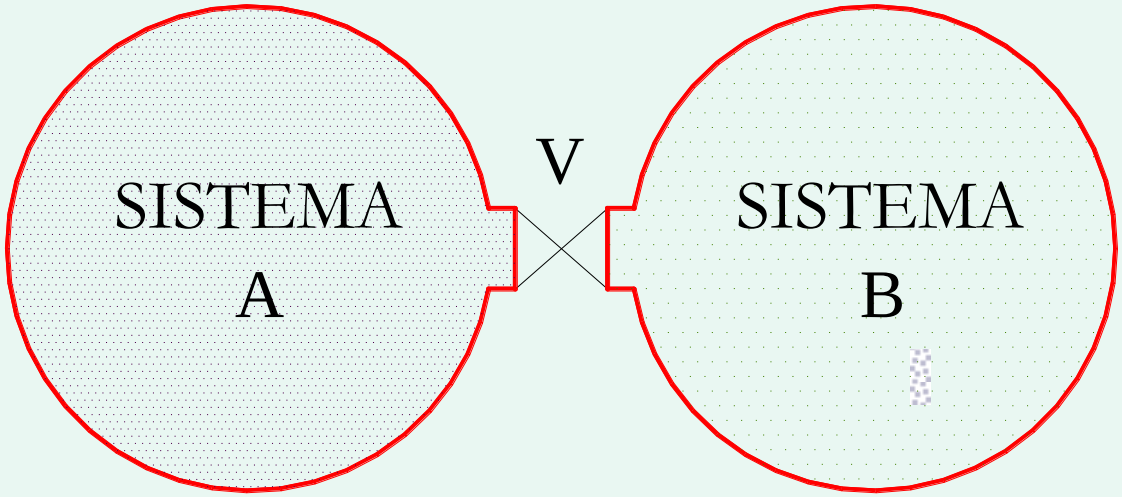
Calentamiento o enfriamiento de un sistema

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.

Consideraciones

Es importante saber si los estados intermedios en una transformación pueden o no considerarse de equilibrio:

- Si se trata de calcular la variación de sus propieda-des da igual, pues sólo necesitamos conocer el punto de partida y el punto de llegada.

- Pero si se trata de calcular magnitudes físicas que no son propiedades del sistema, necesitamos conocer todo el recorrido; por distintos caminos el resultado será diferente.

José Agüera Soriano 2012

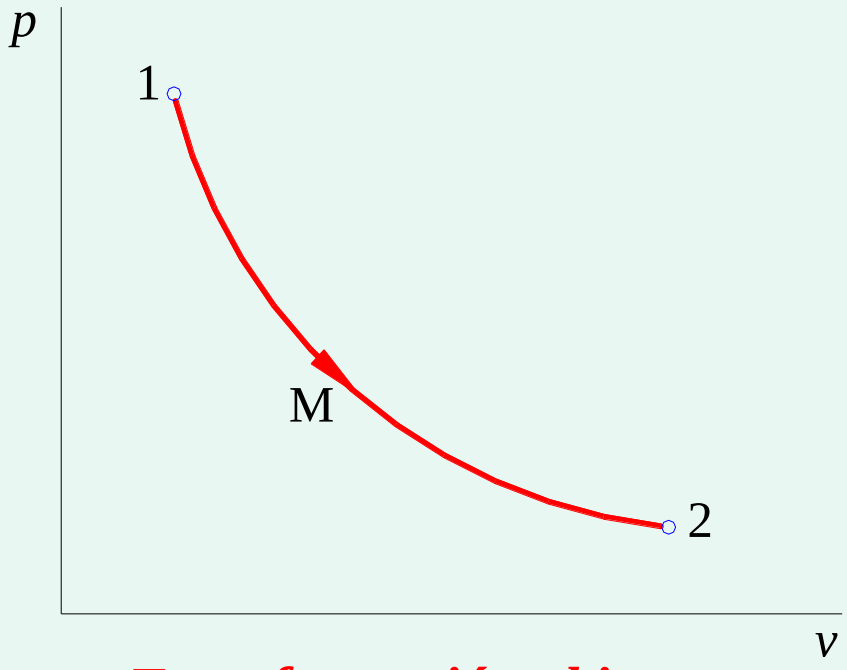
Transformaciones y procesos termodinámicos

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

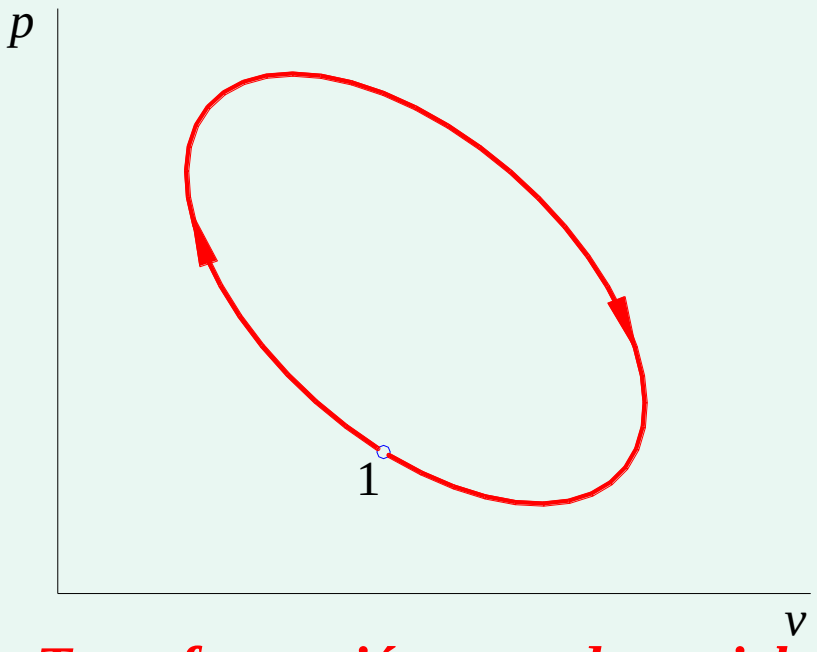
Una determinada ***transformación*** puede realizarse de infinitas formas; cada una de ellas sería un ***proceso termodinámico*** direrente.

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.



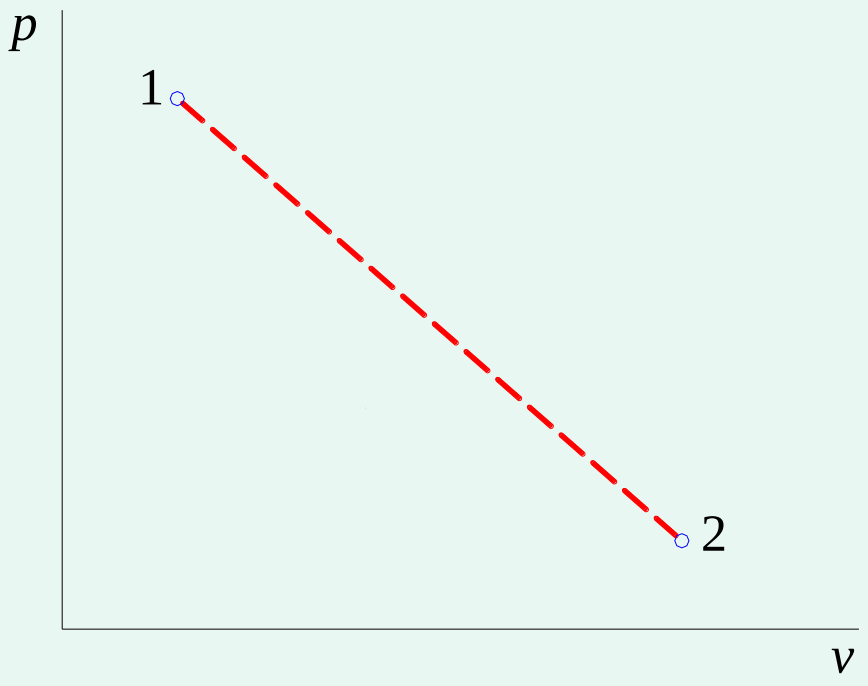
Transformación abierta



Transformación cerrada, o ciclo

José Agüera Soriano 2012

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.



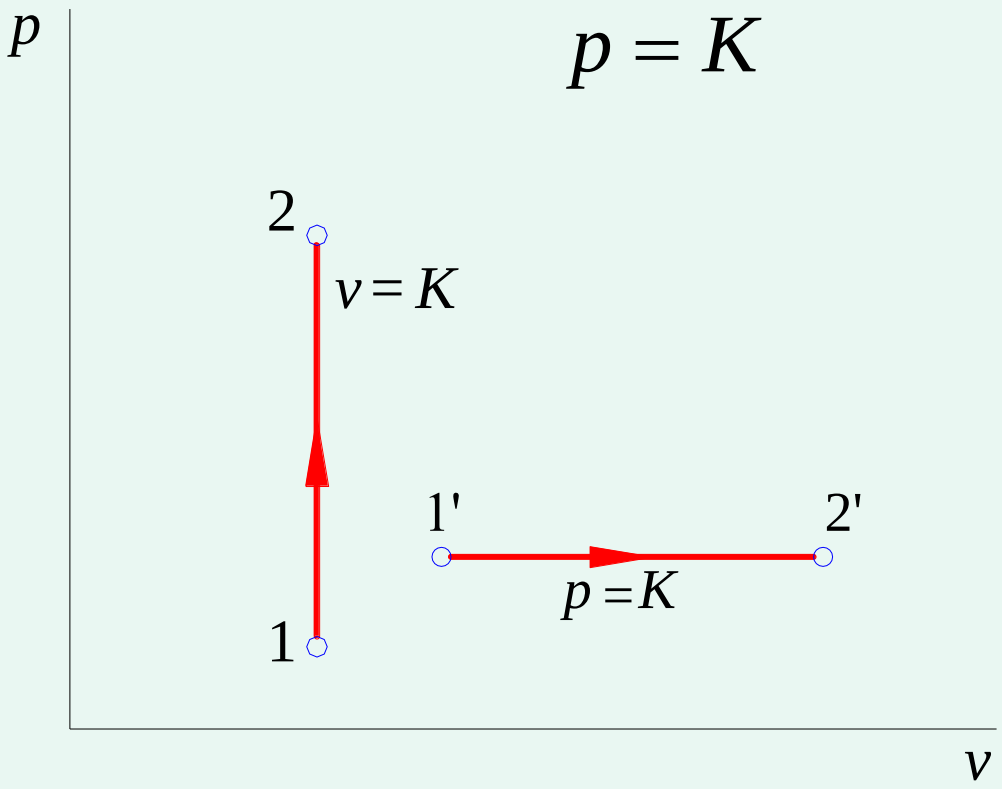
Transformaciones teóricas

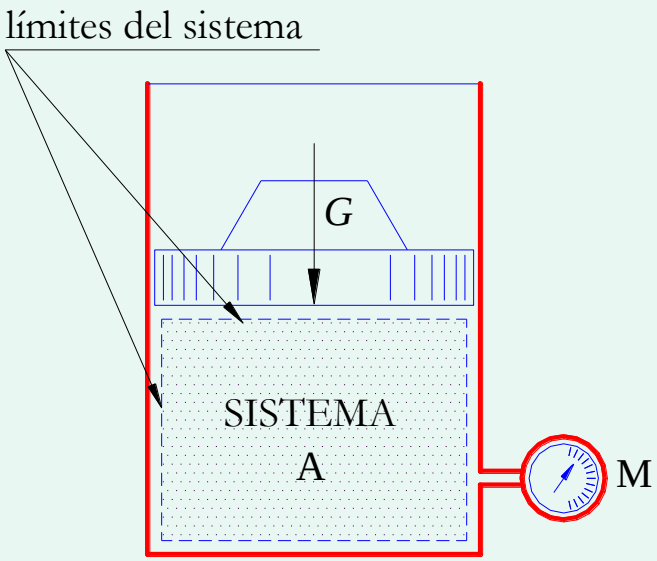
- ***Isócoras, o a volumen constante***

$$v = K$$

- ***Isobaras, o a presión constante***

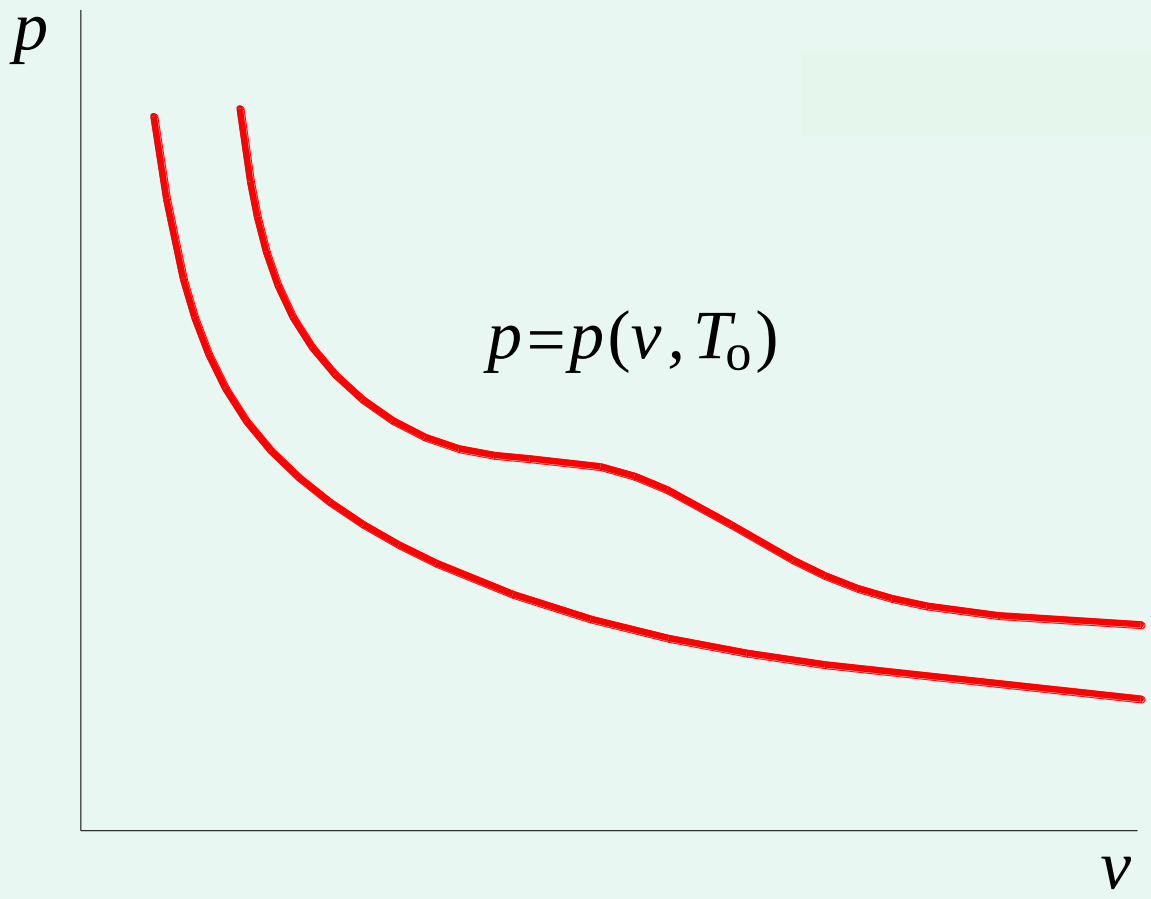
$$p = K$$





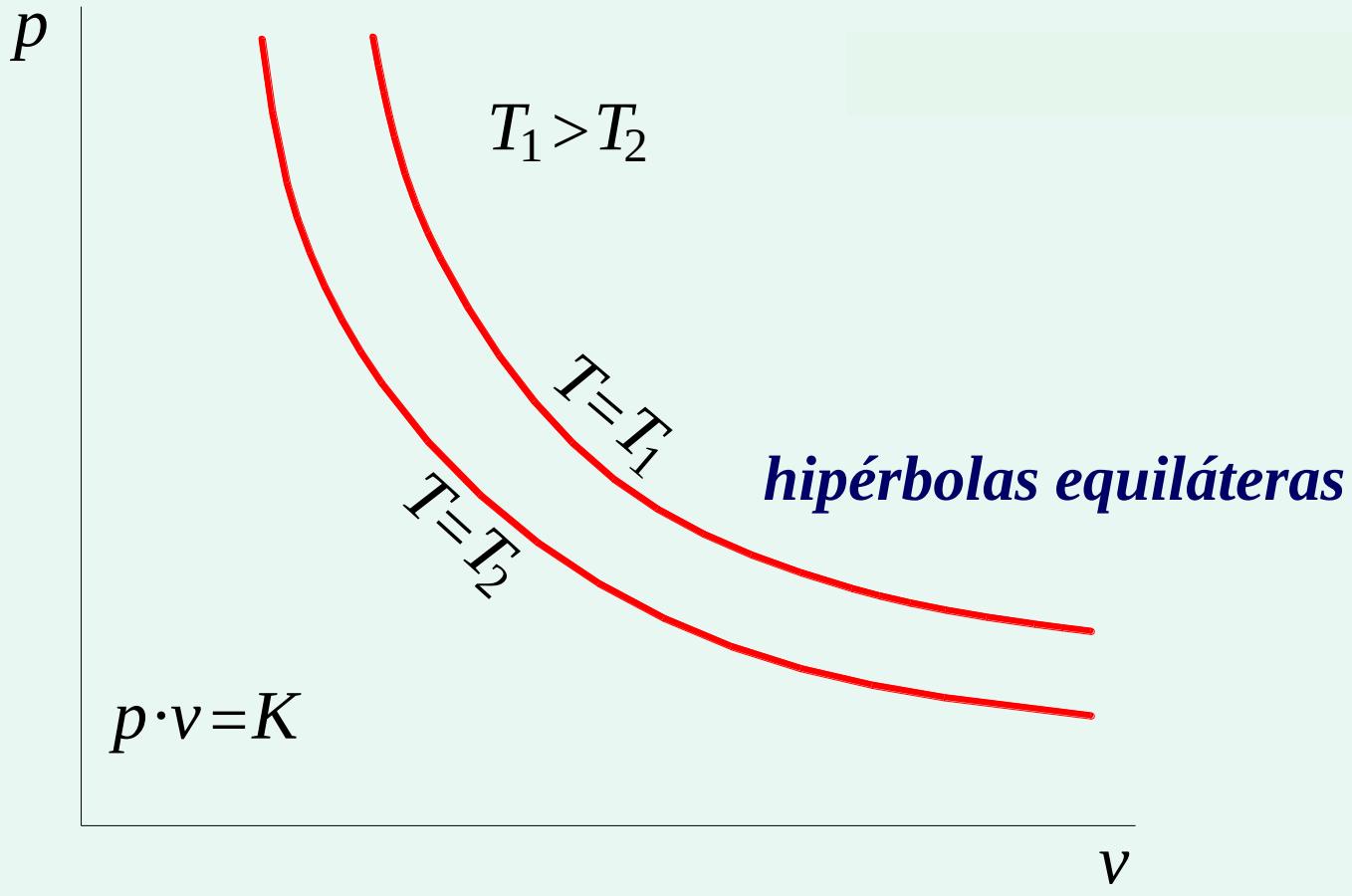
- ***Isotermas, o a temperatura constante***

$$T = T_o \; ; \qquad p = p(v, T_o)$$



• *Isotermas de gases perfectos*

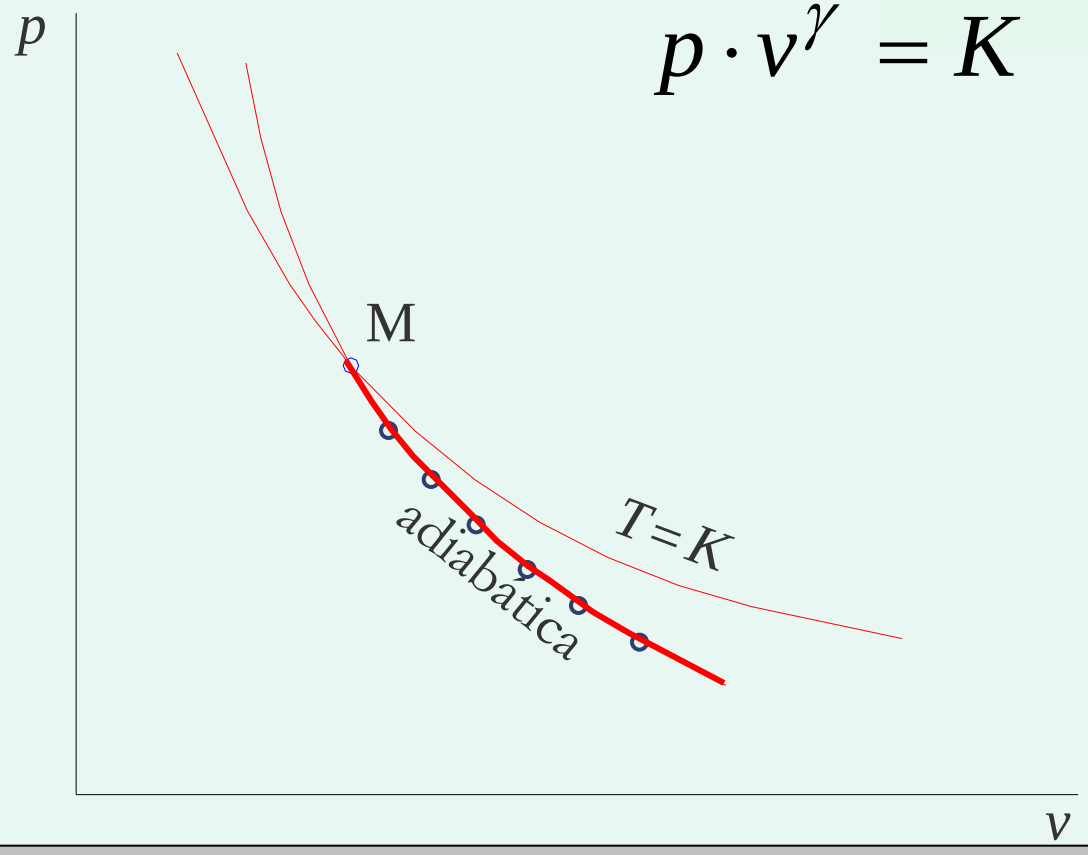
$$p \cdot v = R \cdot T_o$$



•*Adiabáticas*

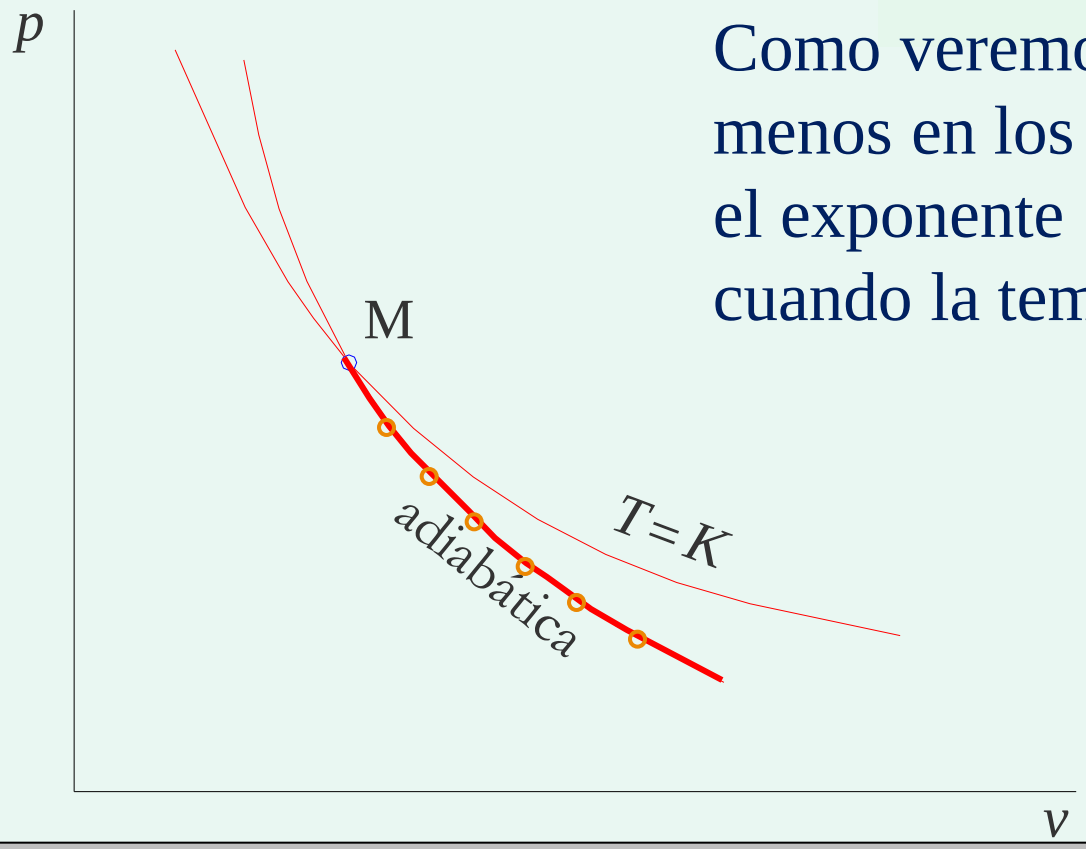
- el sistema ha de ser ***adiabático***;
- no han de existir ***rozamientos internos***

$$p \cdot v^{\gamma} = K$$

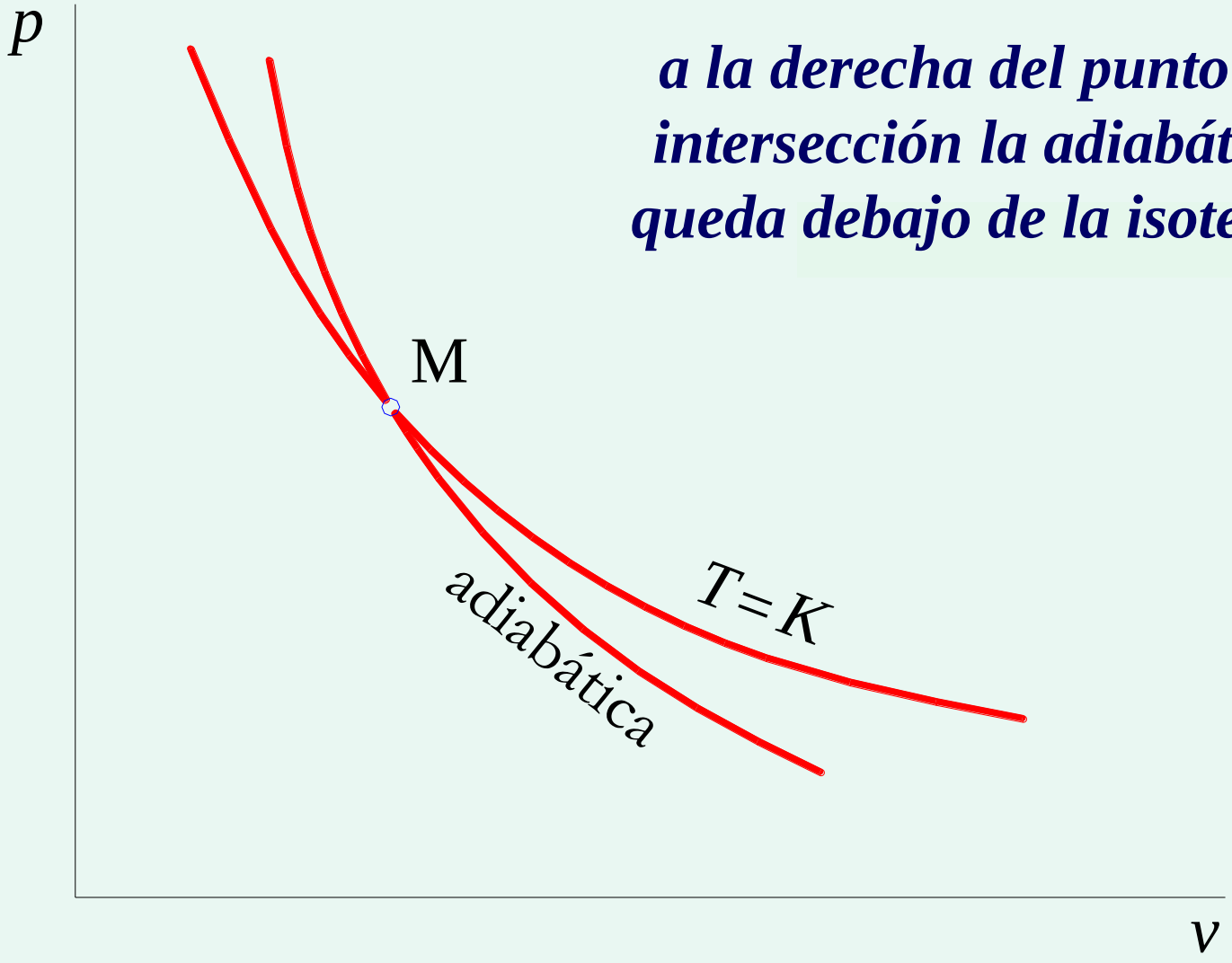


José Agüera Soriano 2012

gases monoatómicos, γ **= 1,66**
gases biatómicos, γ **= 1,40**
gases triatómicos, γ **= 1,33**



Como veremos más adelante, menos en los monoatómicos, el exponente γ disminuye cuando la temperatura aumenta.

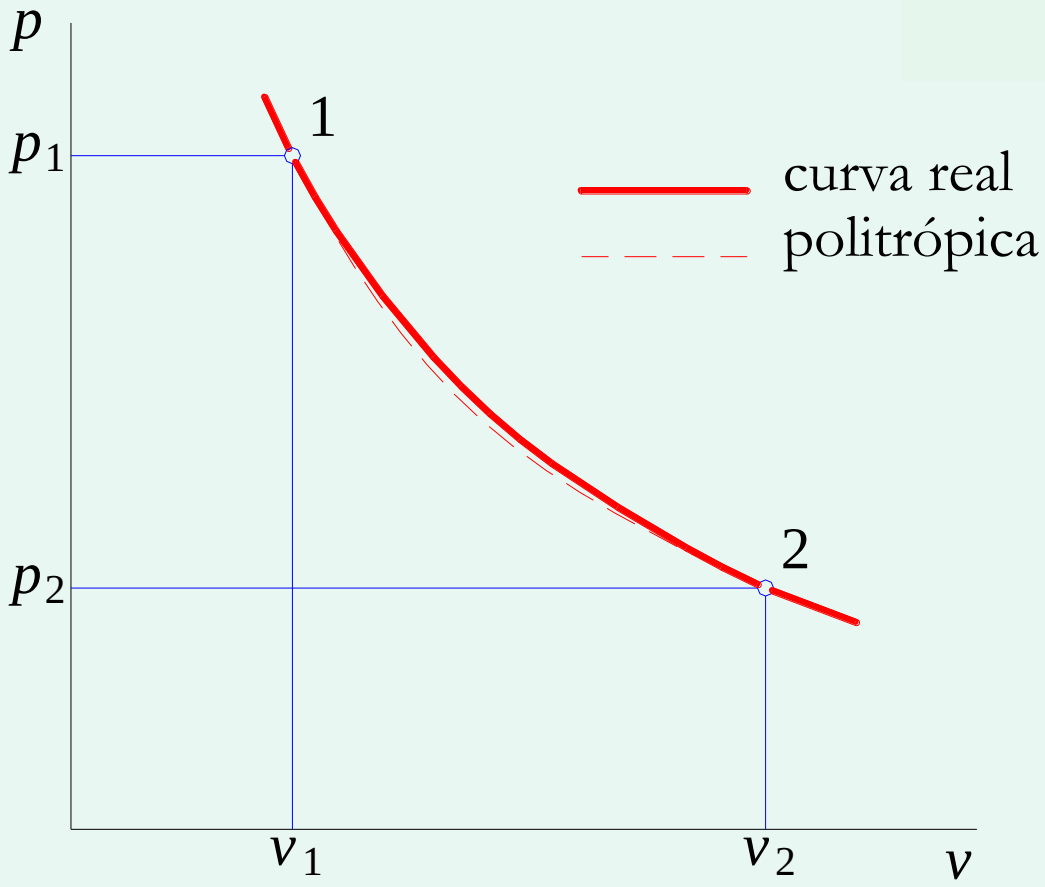


a la derecha del punto de intersección la adiabática queda debajo de la isoterma

• *Politrópicas*

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

$$p \cdot v^n = K \qquad \textbf{\textit{n}} \text{ (exponente politrópico)}$$

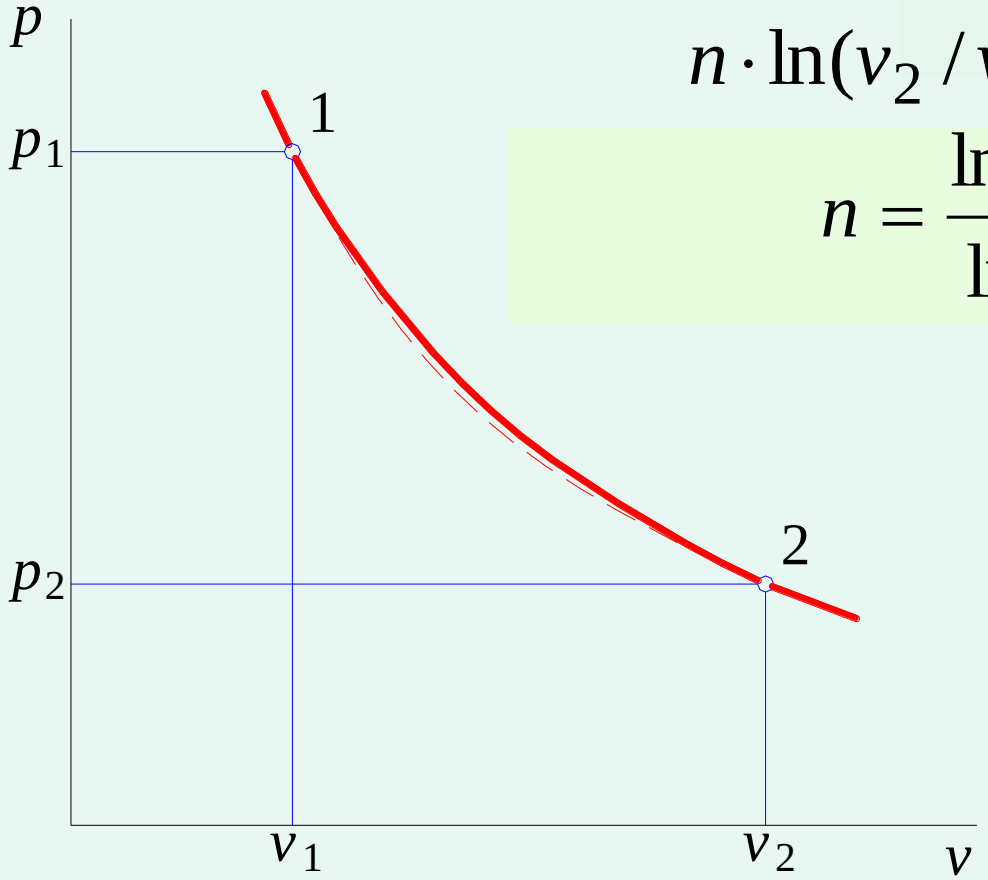


$$p_1 \cdot v_1^n = p_2 \cdot v_2^n$$

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

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

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



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

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

Isobaras: $p = \mathrm{K}$

$n = 0$

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

$n = \pm\infty$

Isotermas de un gas perfecto: $p \cdot v = \mathrm{K}$

$n = 1$

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

$n = \gamma$

José Agüera Soriano 2012

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

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

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

José Agüera Soriano 2012

Relaciones entre dos estados

- **volúmenes y presiones**

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

- **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:

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

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:

$$p_1 \cdot v_1^{\,n} = p_2 \cdot v_2^{\,n};$$

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

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

José Agüera Soriano 2012

EJERCICIO

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

p_1 = 1 bar; t_1 = 27 ^{o}C; p_2 = 20 bar.

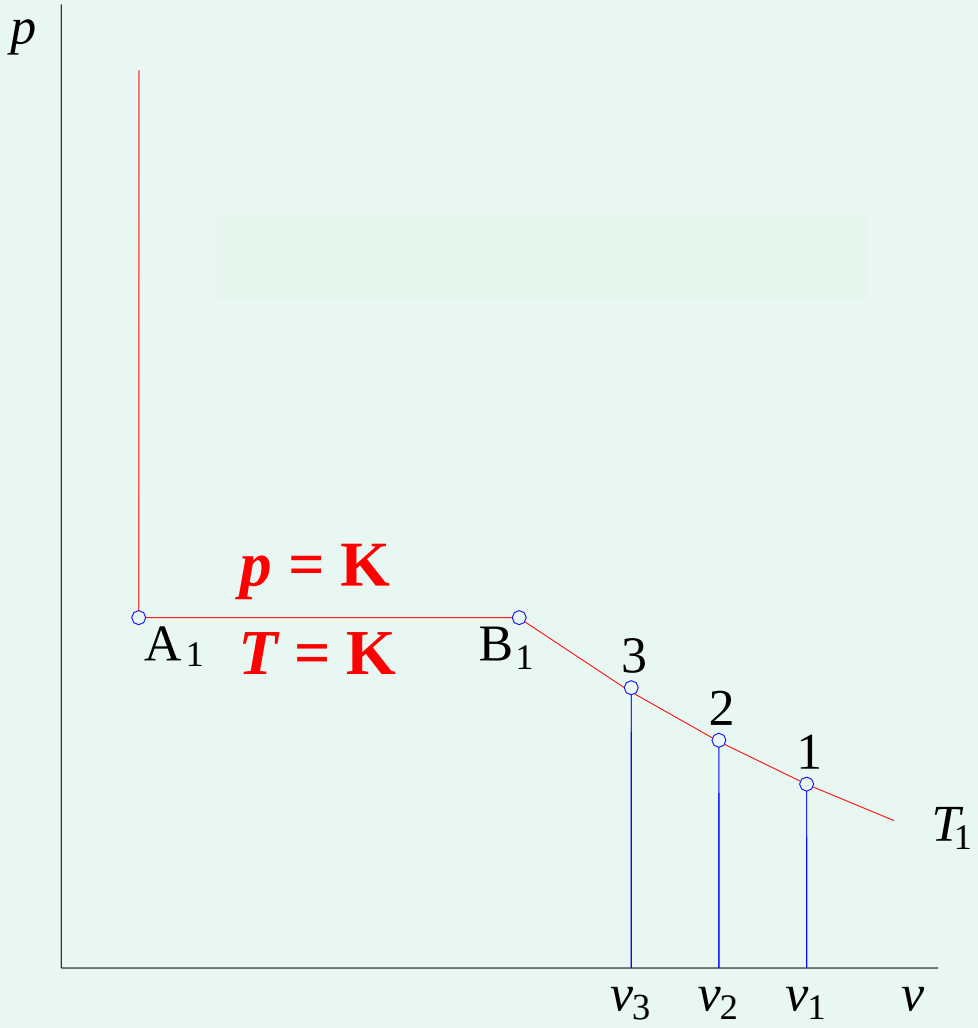
Solución

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

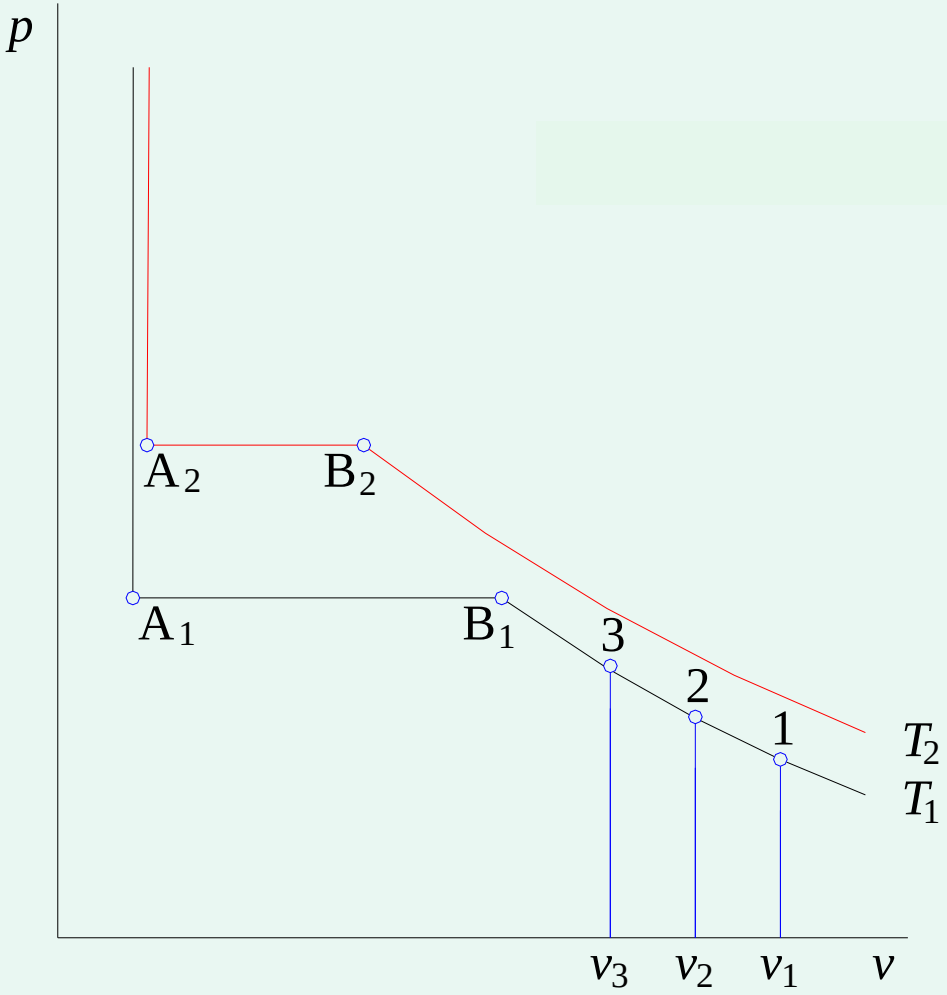
$$\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = 20^{\frac{1}{1,4}} = 8,498$$

Comportamiento de los fluidos

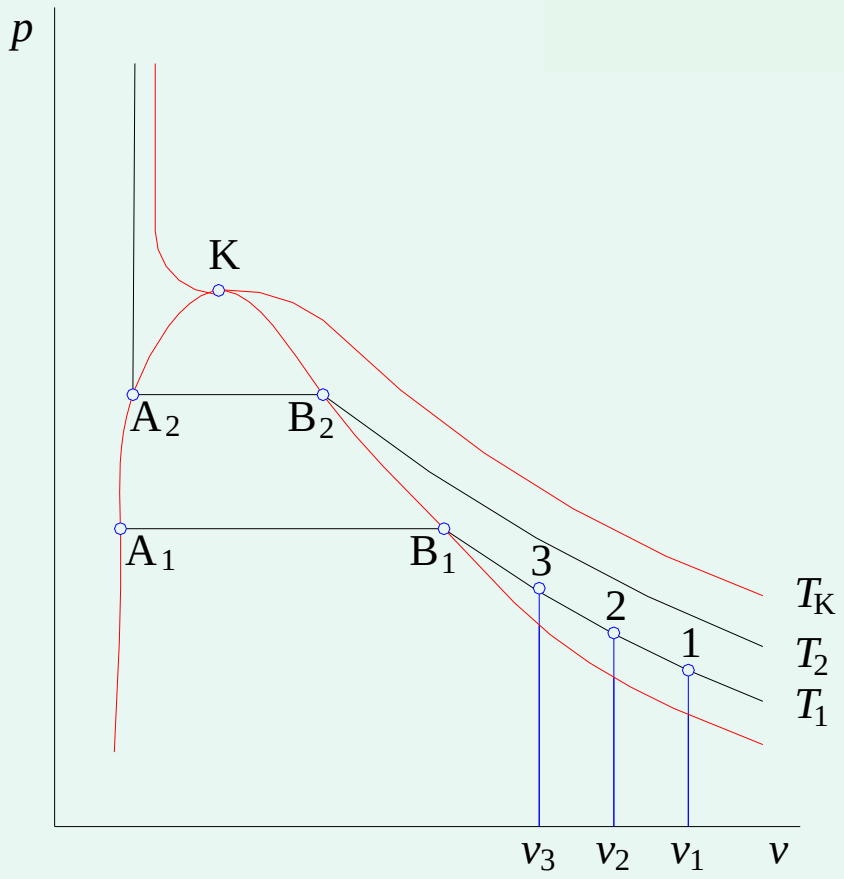
Reduzcamos el volumen a temperatura constante T_1 (puntos 1, 2, 3, B_1, A_1). A partir de B_1 comienza la condensación y en A_1 termina: ***la presión no varía***.



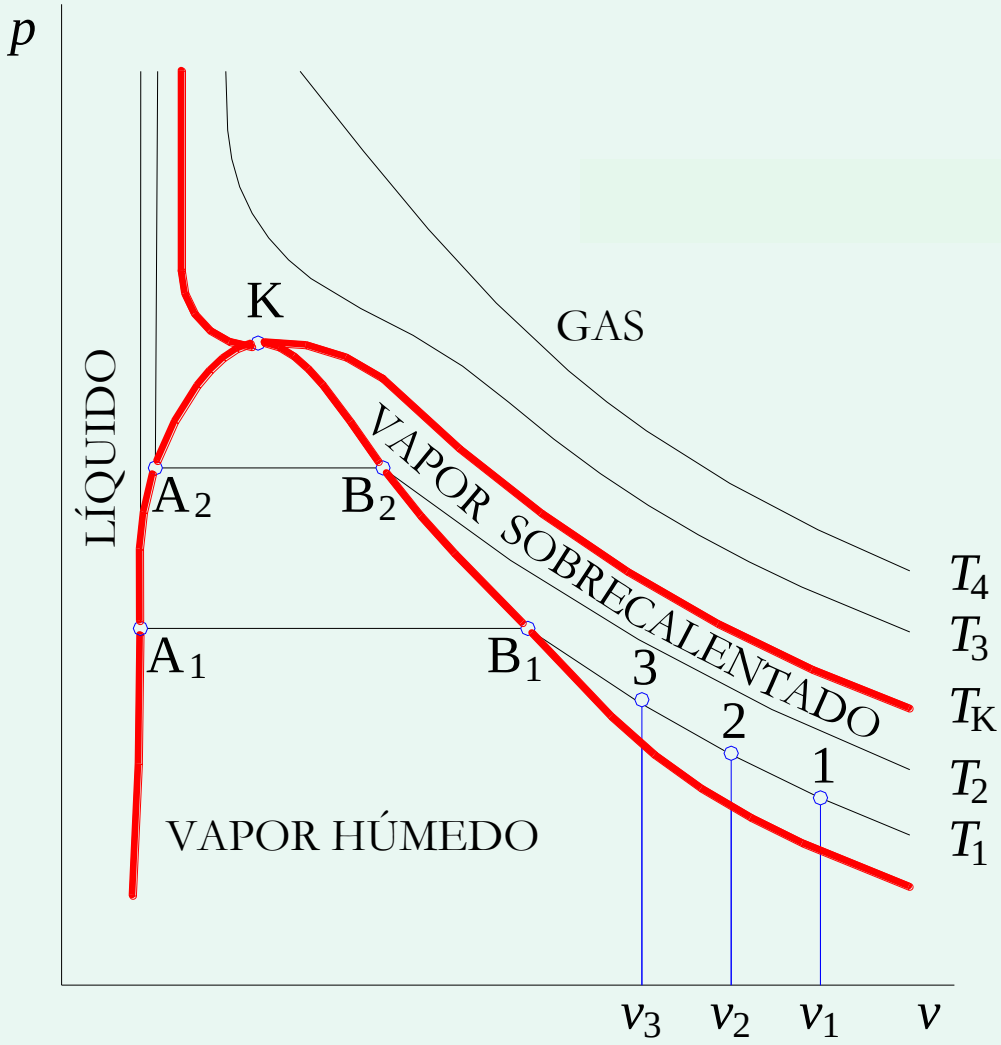
Ensayemos la isoterma T_2 de mayor temperatura **($T_2 > T_1$):** los puntos **B** y **A** se van aproximando.



A la temperatura T_K , llamada ***temperatura crítica*****,** los puntos **B** y **A** coinciden (punto **K**). Al lugar geométrico de los puntos **A** (A_1-A_2-K) se le llama ***curva límite inferior*** y al de los puntos **B** (B_1-B_2-K) ***curva límite superior.***



Podemos hablar de cuatro zonas: ***líquido***, ***vapor húmedo***, ***vapor sobrecalentado*** y ***gas***.



Por ejemplo, para las sustancias (más sustancias en ***tabla* 4**):

- aire $t_k = -140{,}7\ ^{o}C$ $p_k = 37{,}69$ bar
- H_2 $t_k = -239{,}9\ ^{o}C$ $p_k = 12{,}97$ bar
- O_2 $t_k = -118{,}4\ ^{o}C$ $p_k = 50{,}80$ bar
- N_2 $t_k = -147{,}0\ ^{o}C$ $p_k = 33{,}90$ bar
- H_2O $t_k = 374{,}2\ ^{o}C$ $p_k = 221{,}2$ bar
- CO $t_k = -140{,}2\ ^{o}C$ $p_k = 35{,}00$ bar
- CO_2 $t_k = 31{,}0\ ^{o}C$ $p_k = 73{,}90$ bar

José Agüera Soriano 2012

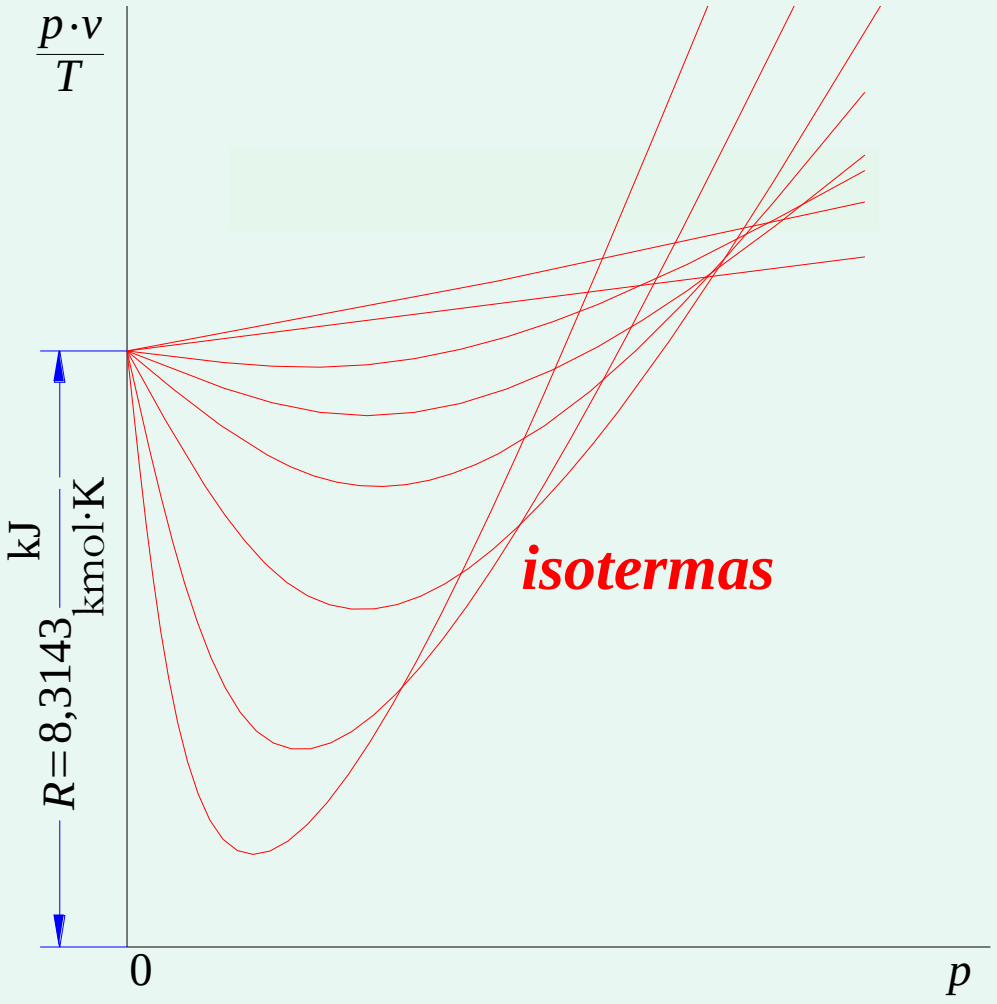
TABLA 4. Constantes de algunas sustancias*

sustancias	M kg/kmol	R J/kg·K	t_k °C	p_k bar = 0,1 MPa	ρ_k kg/m³
H_2	2,016	4124,4	−239,9	12,97	31
He	4,003	2077,1	−276,9	2,29	69,3
N_2	28,016	296,78	−147,0	33,90	311
O_2	32,0	259,83	−118,4	50,8	410
Ne	20,17	411,97	−228,7	27,3	484
Cl_2	70,906	234,50	144,0	77,1	573
Ar	39,948	208,16	−122,4	48,6	531
Kr	83,80	99,22	−63,8	55,0	908
Xe	131,30	63,326	16,59	58,8	1105
H_2O	18,016	461,52	374,15	221,2	310
H_2S	34,076	243,9	100,4	90,1	349
S	32,060	259,3	1040	118	
SO_2	64,060	129,8	157,5	78,8	524
SF_6	146,050	56,927	45,55	37,6	752
C	12,011	692,26			
CO	28,011	296,84	−140,2	35,0	301
CO_2	44,011	188,92	31,04	73,9	468
NH_3	17,032	488,18	132,3	112,8	235
CH_4	16,043	518,31	−82,1	46,4	162
C_2H_6	30,069	276,53	32,2	48,8	203
C_3H_8	44,096	188,57	96,8	42,6	220
C_2H_4	28,054	296,40	9,2	50,7	227
C_3H_6	42,080	197,60	91,8	46,2	233
C_2H_2	26,038	319,35	36,5	62,4	231
C_6H_6	78,113	106,4	289	49,2	300
CH_3OH	32,043	259,5	240,0	79,5	272
C_2H_5OH	46,069	180,5	243,0	63,8	276
CCl_4	153,823	54,048	283,2	45,6	558
$CHCl_3$	119,378	69,643	263,4	55	500
CH_2Cl_2	84,933	97,89	237	61	
CH_3Cl	50,488	164,7	143,1	66,8	353
CF_3Cl	104,459	79,589	28,8	39,9	580
CF_2Cl_2	120,914	68,762	111,5	40,1	555
$CFCl_3$	137,368	60,523	198,0	43,8	554
CHF_2Cl	86,469	96,15	96,4	49,1	525

*Según K. A. KOBE y R. E. LYNN: *The critical properties of elements and compounds*, Chem. Rev. 52 (1953).

Representemos las isotermas anteriores en el diagrama de estado, ***p·v/T - p***

Cada fluido tiene una familia de ***isotermas*** diferente, pero todas ellas convergen en un punto de la ordenada, y si, además, se toma como unidad el **mol**, el punto es el mismo: ***R* = 8,3143 kJ/kmol K** (***constante universal de los gases***).



José Agüera Soriano 2012

Constante molar de los gases.

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

Ecuación de los gases perfectos

$$p \cdot v = R \cdot T$$

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.

José Agüera Soriano 2012