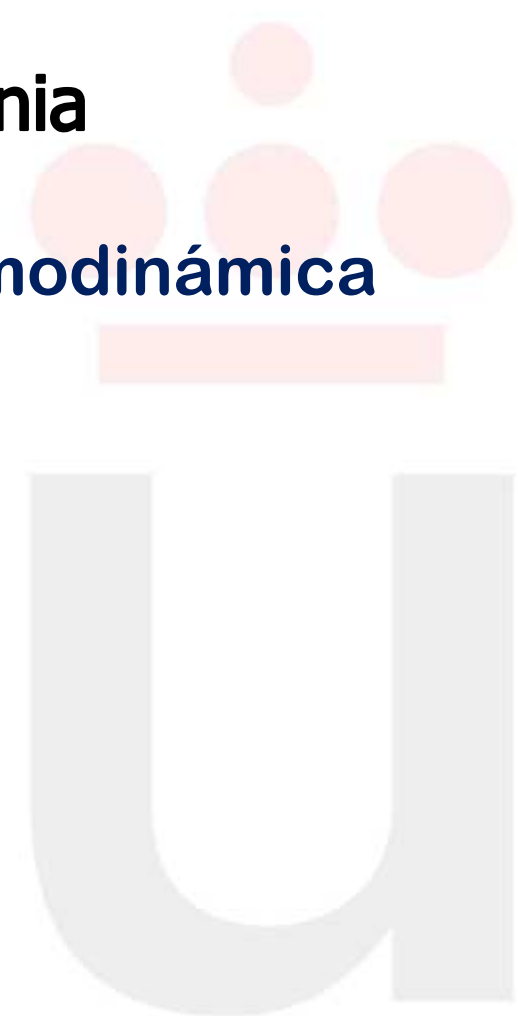


Asignatura: Ingeniería Térmica

Bloque I: Termodinámica y Termotecnia

Tema 1. Principios básicos de la Termodinámica

1. Sistemas Termodinámicos
2. Estados Termodinámicos
3. Primer Principio de la Termodinámica
4. Segundo Principio de la Termodinámica
5. Combustibles y Combustión



Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

1.1. Sistemas Termodinámicos

- Propiedades termodinámicas: extensivas e intensivas
- Equilibrio termodinámico: mecánico, térmico y químico
- Procesos termodinámicos: politrópicos, reversibles e irreversibles
- Funciones de estado
- Ley Cero de la Termodinámica.
- Balance hidrostático: presión y temperatura.



Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Termodinámica

La Termodinámica es la rama de la Física que describe los estados de equilibrio de la materia a nivel macroscópico.

- Es una teoría fenomenológica, desarrollada a partir de razonamientos deductivos, que estudia sistemas reales, sin modelar y sigue un método experimental.
- Está basada en 4 leyes universales.
 - Ley Cero \Rightarrow Define Temperatura (T)
 - Primera ley \Rightarrow Define Energía Interna (U)
 - Segunda ley \Rightarrow Define Entropía (S)
 - Tercera ley \Rightarrow Define numéricamente la Entropía
- No describe *microscópicamente* la materia, de eso se encarga la Mecánica Estadística.

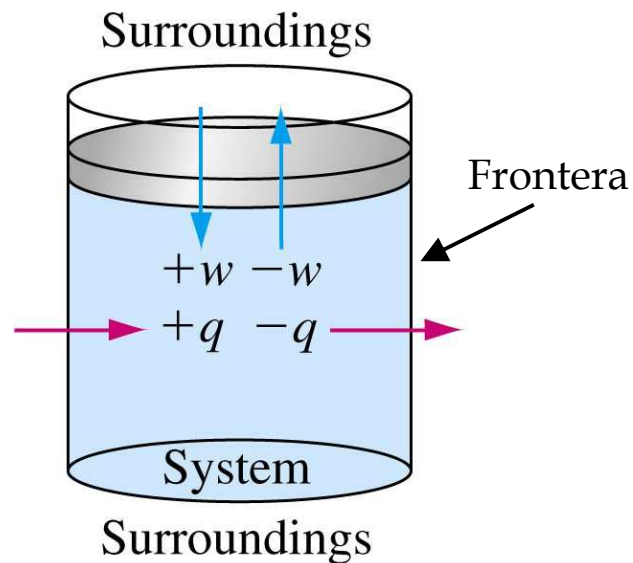


¡La descripción macroscópica de un sistema de $\sim 10^{23}$ partículas puede ser desarrollada matemáticamente a través de muy pocas variables!

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Sistema Termodinámico

Se define como una porción de materia *separada* del resto del universo (alrededores, entorno) mediante fronteras reales o imaginarias.



Sistema: parte del Universo objeto de estudio.

Alrededores: porción del Universo que no se va a estudiar, pero que puede interactuar con el sistema.

Pared: separación real o imaginaria entre el sistema y los alrededores

Composición e Interacciones



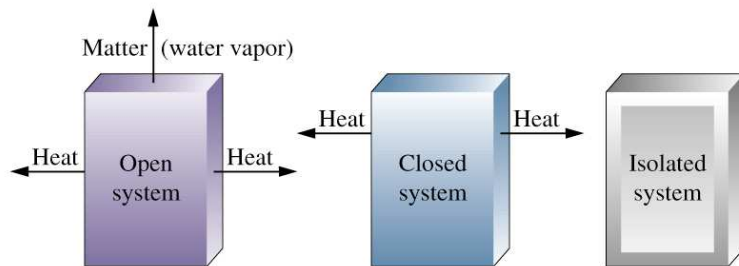
definen

Tipos de Sistemas

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Tipos de sistemas termodinámicos

Interacciones



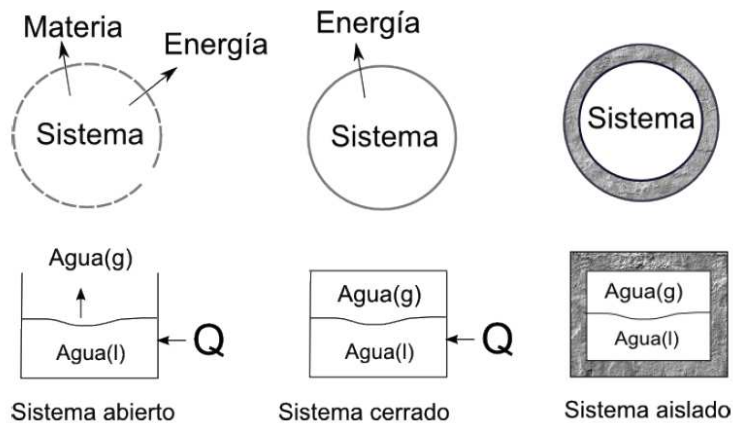
Composición



Sistema Heterogeneo
podemos observar dos fases. el hielo y el agua

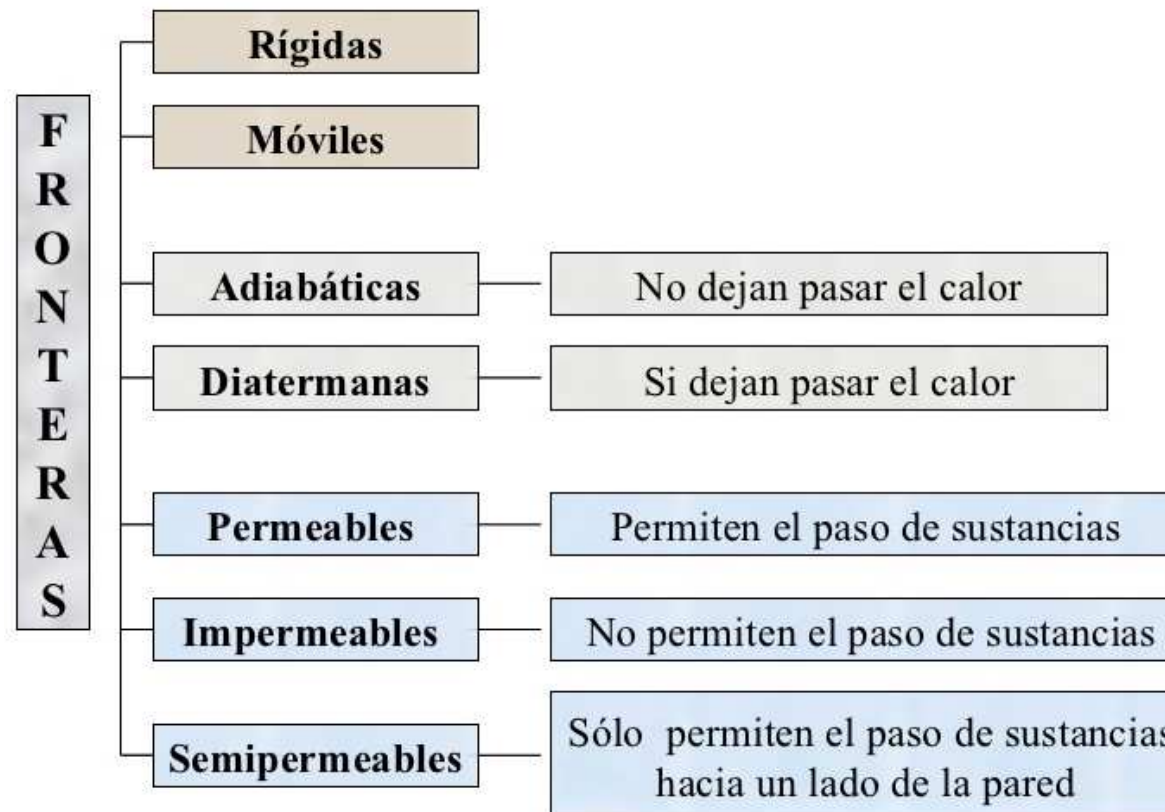


Sistema Homogeneo
Una unica fase contenida dentro del vaso

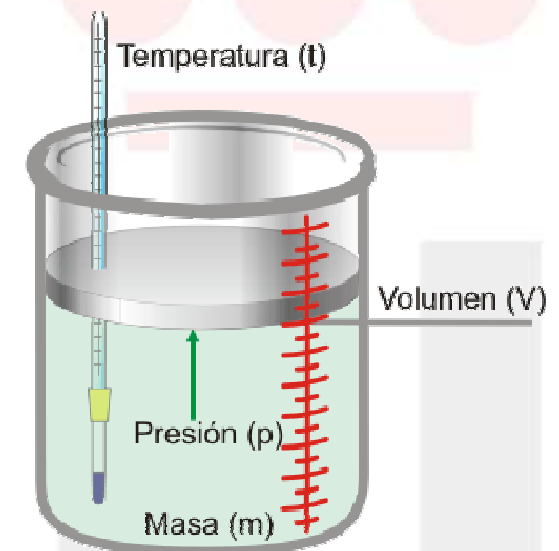


Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Tipos de sistemas termodinámicos



Propiedades termodinámicas



Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Propiedades termodinámicas

Extensivas *Dependen de la cantidad de materia, el valor total de la variable del sistema es la suma de los valores correspondientes de cada una de las partes del mismo.*

Masa (m)

Número de moles (n)

Volumen (V)

Entropía (S)

$$m_1 = m_2 + m_3$$

Intensivas *No dependen de la cantidad de materia, son independientes del tamaño del sistema y su valor puede variar de un lugar a otro del sistema.*

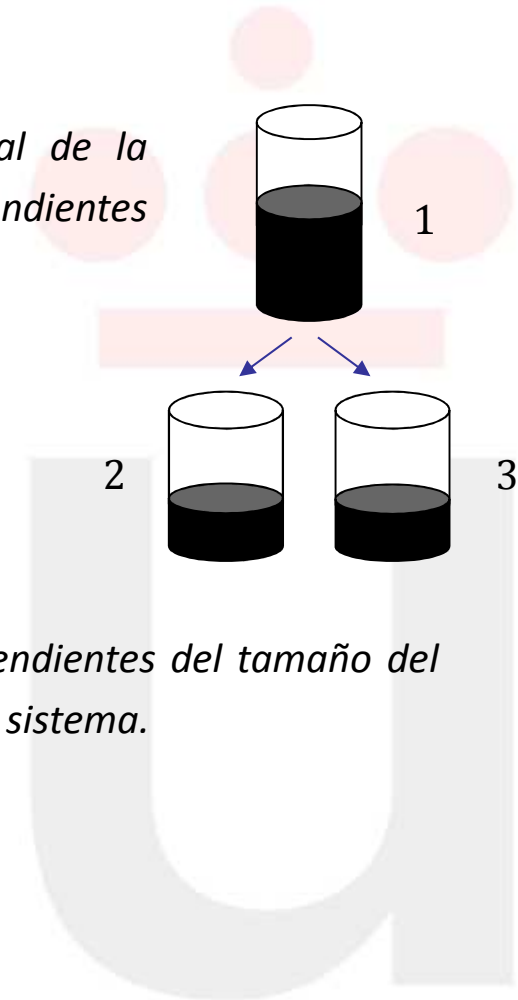
Presión (p)

Temperatura (T)

Densidad (ρ)

Viscosidad (η)

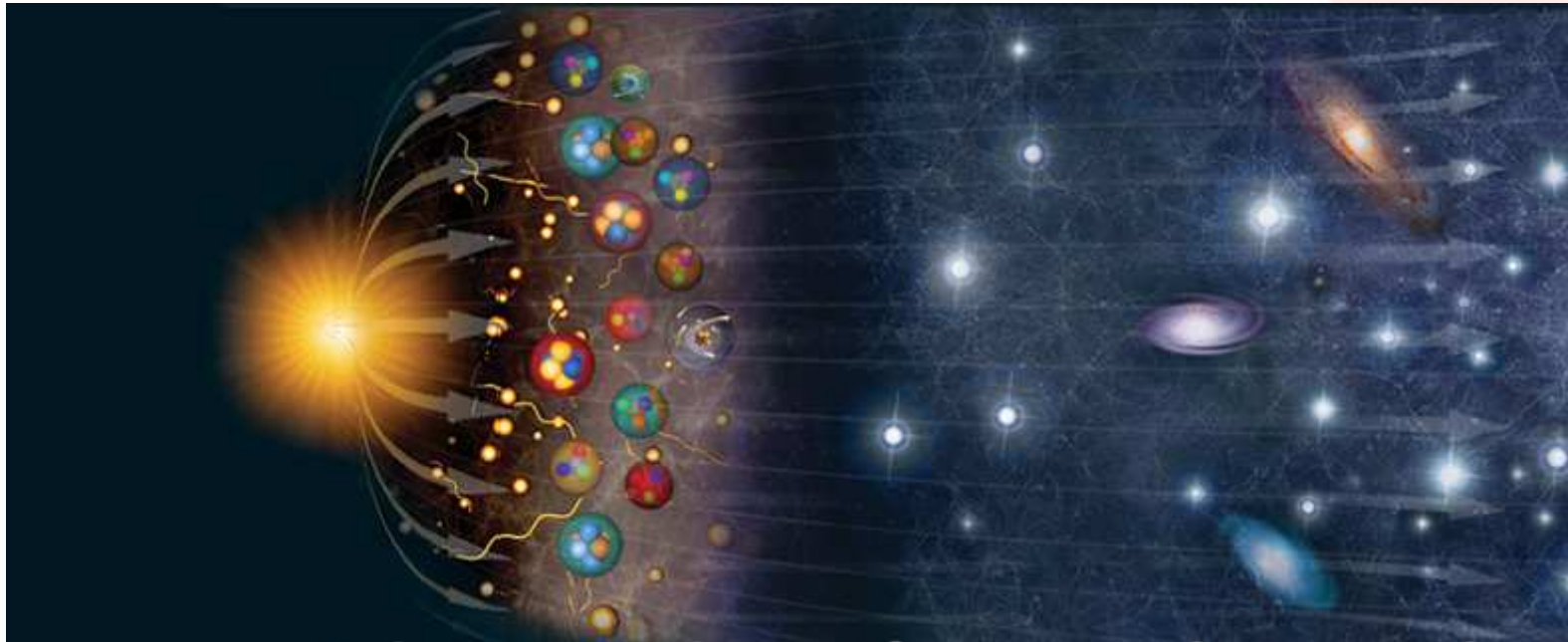
$$T_1 = T_2 = T_3$$



Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Equilibrio Termodinámico

Todos los sistemas de la naturaleza tienden a evolucionar hacia aquellos estados cuyas propiedades están determinadas por factores intrínsecos y no por la acción de fuerzas externas. Estos estados son, por lo general, independientes del tiempo y se denominan *estados de equilibrio*.



Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Equilibrio Termodinámico

En Termodinámica, se dice que un sistema se encuentra en estado de *equilibrio termodinámico*, si es incapaz de experimentar espontáneamente algún cambio de estado o proceso termodinámico cuando está sometido a unas determinadas *condiciones de contorno*, (las condiciones que le imponen sus alrededores). Para ello ha de encontrarse simultáneamente en equilibrio térmico, equilibrio mecánico y equilibrio químico.

Mecánico	⇒	Presión	} Equilibrio General Permanecen constantes
Térmico	⇒	Temperatura	
Químico	⇒	Composición	

En realidad, el *equilibrio termodinámico* se caracteriza por tener un valor mínimo en sus potenciales termodinámicos:

Entropía

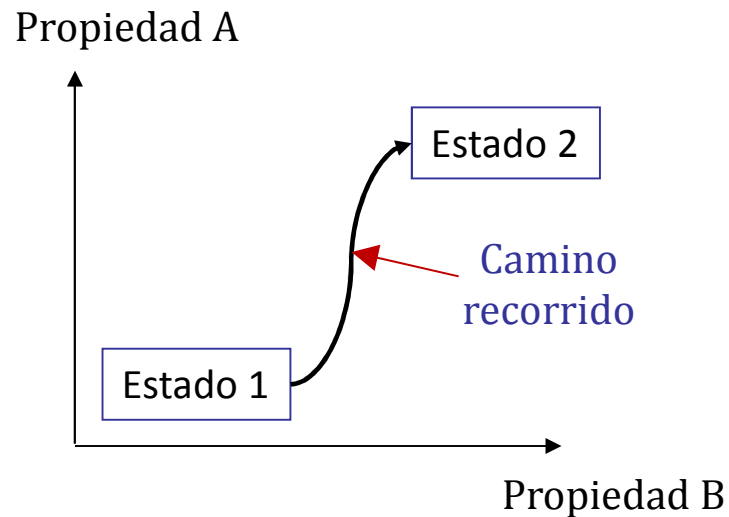
Energía libre de Helmholtz ⇒ $A = U - T \cdot S$ Temperatura y volumen constantes

Energía libre de Gibbs ⇒ $G = H - T \cdot S$ Presión y temperatura constantes

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Proceso Termodinámico

Cualquier cambio realizado por un sistema entre dos estados termodinámicos, se denomina proceso, y la serie de estados transitados entre ambos estados inicial y final, camino recorrido.



Reversible:

Al cambiar de estado, el sistema es capaz de retornar al estado inicial a través del proceso inverso al original. Es decir, transita de forma infinitamente lenta (permanece en equilibrio con el entorno) por los mismos estados que ocupó en el proceso original.

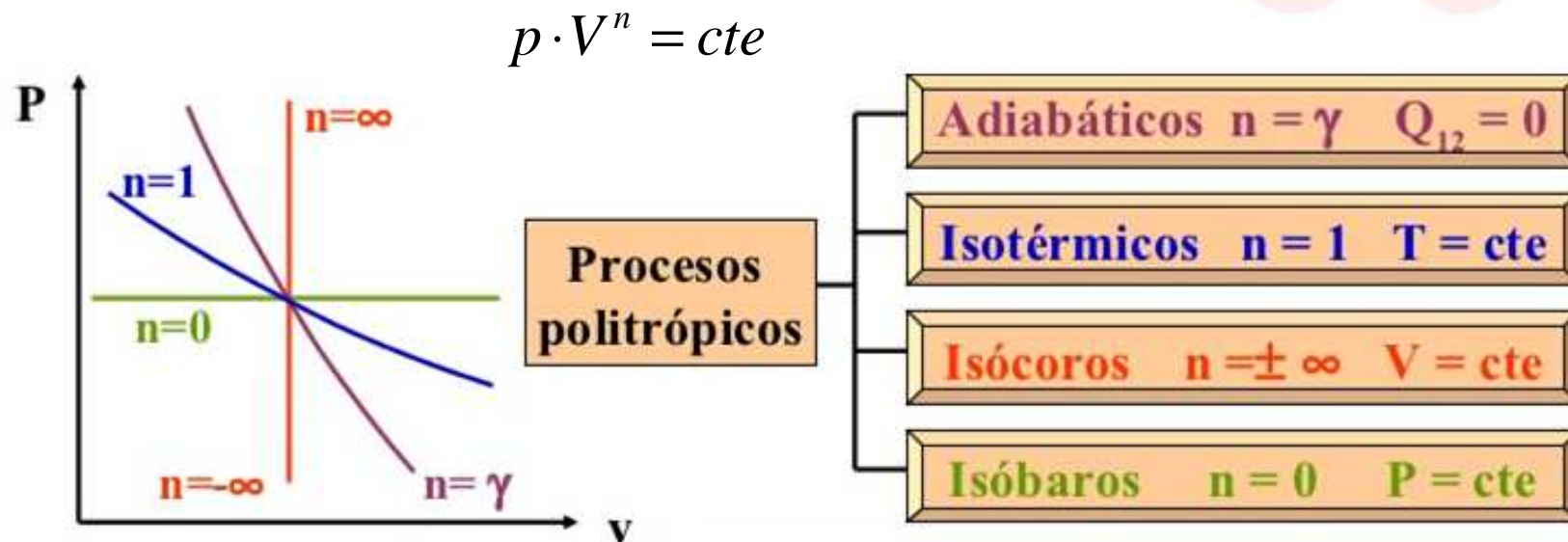
Irreversible:

Para retornar al estado inicial, el sistema ha de tomar un camino diferente al inverso de éste, es decir, transita por nuevos estados termodinámicos en desequilibrio con el entorno con el fin de alcanzar el estado termodinámico inicial.

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Proceso Termodinámico

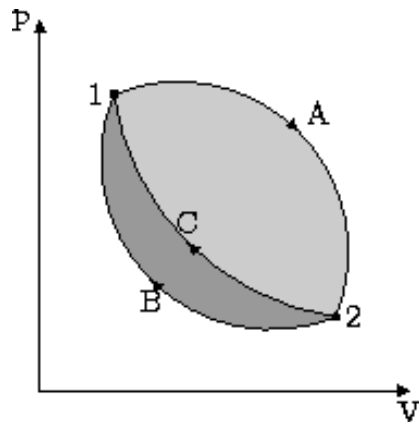
Politrópico: Al cambiar de estado, una de las propiedades del sistema permanece constante.



Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Función de Estado

Una función de estado es una propiedad termodinámica del sistema que varía independientemente del camino recorrido por el mismo al transitar de un estado a otro, sin importar los estados termodinámicos intermedios ocupados durante el proceso. Es decir, una propiedad termodinámica se considera función de estado si sólo depende de los estados inicial e final de un proceso y no del camino recorrido.



Un cambio infinitesimal de una función de estado es un diferencial exacto.

$$\int_1^2 dI = I_2 - I_1 = \Delta I \Rightarrow dI : \text{exact differential}$$

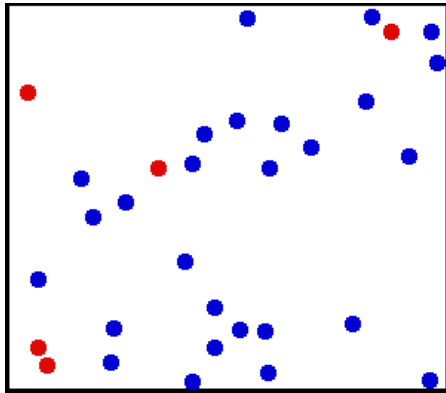
$I = \text{propiedad}$

En cambio, si la propiedad depende del camino recorrido:

$$\int_A^2 I di \neq \int_B^2 I di \neq \int_C^2 I di \Rightarrow \delta I : \text{inexact differential}$$

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Balance hidrostático: presión y temperatura



$$\bar{E}_c = \frac{i}{2} kT$$

$$p = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2}$$

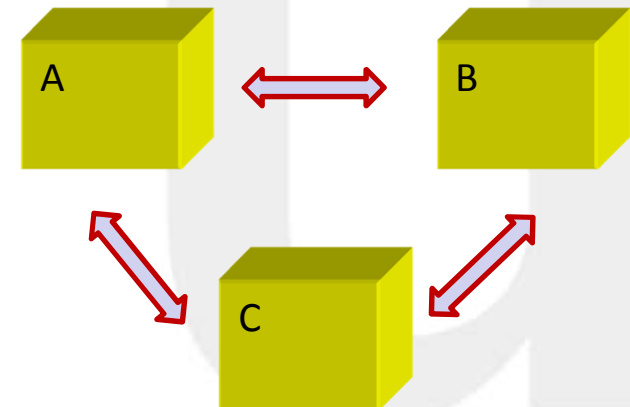
Temperatura

Presión

Equipartition Assumption

Indica dirección del flujo de energía (calor)

Ley Cero de la termodinámica - Si A está en equilibrio térmico con B y B está en equilibrio térmico con C entonces A se encuentra en equilibrio térmico con C.



Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Balance hidrostático: presión y temperatura

Escala	Celsius (°C) - SI System	Conversión
	Fahrenheit (°F) - English System	$T(K) = T(^{\circ}C) + 273.15$
	Kelvin (K) - SI System	$T(F) = 1.8 T(^{\circ}C) + 32$
	Rankine (R) - English System	$T(R) = 1.8 T(K)$

Atmosphere (atm)

Millimeter of mercury (mmHg)

Torr (Torr)

Newton per square meter (N/m²)

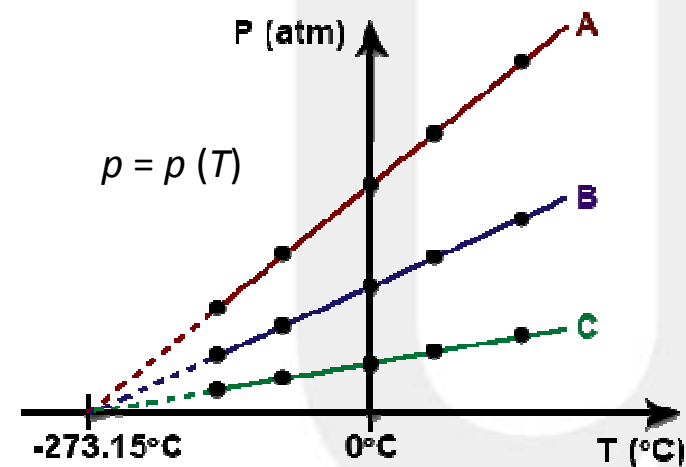
Pascal (Pa)

Kilopascal (kPa)

Bar (bar)

Millibar (mb)

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} &= 760 \text{ mmHg} \\ &= 760 \text{ Torr} \\ &= 101,325 \text{ N/m}^2 \\ &= 101,325 \text{ Pa} \\ &= 101.325 \text{ kPa} \\ &= 1.01325 \text{ bar} \\ &= 1013.25 \text{ mb} \end{aligned}$$

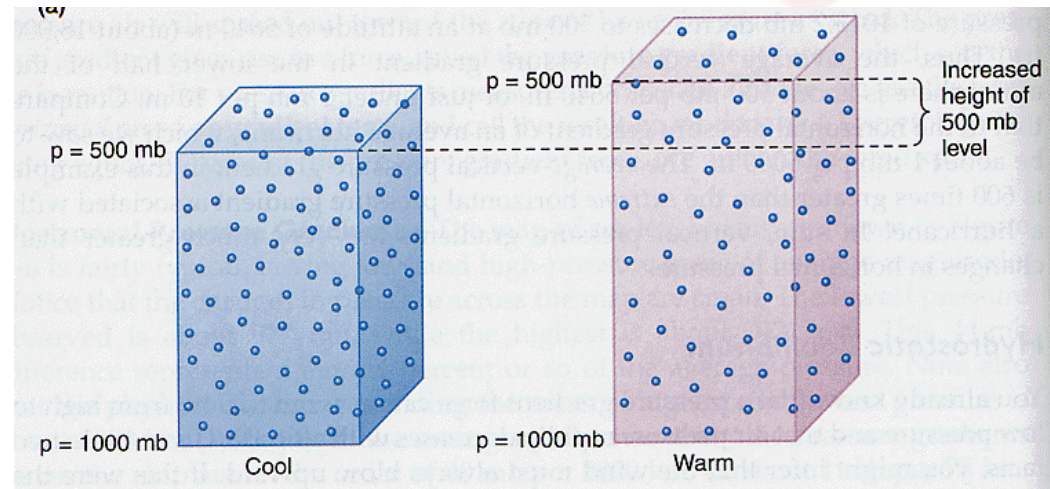
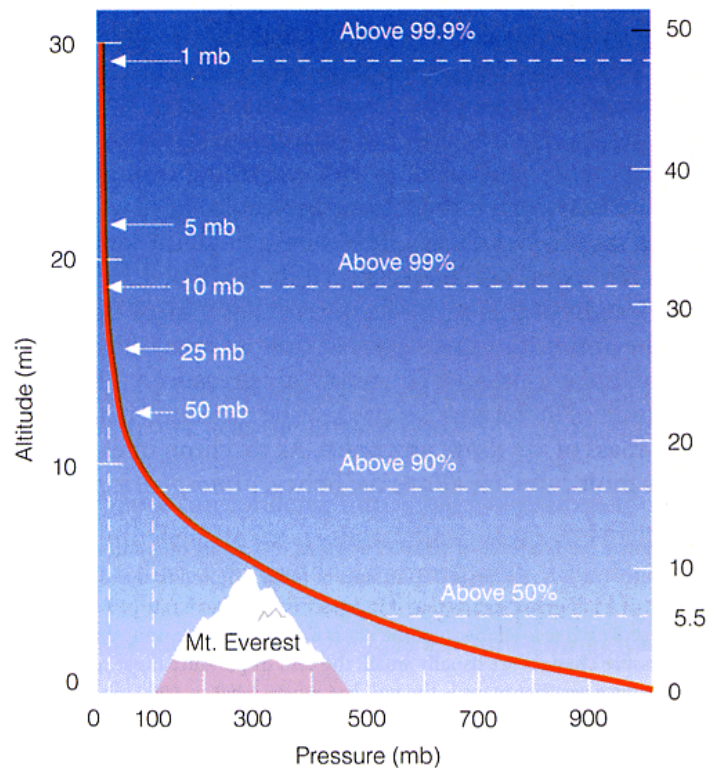


Ingeniería Térmica

Bloque I. Termotecnia

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Balance hidrostático: presión y temperatura

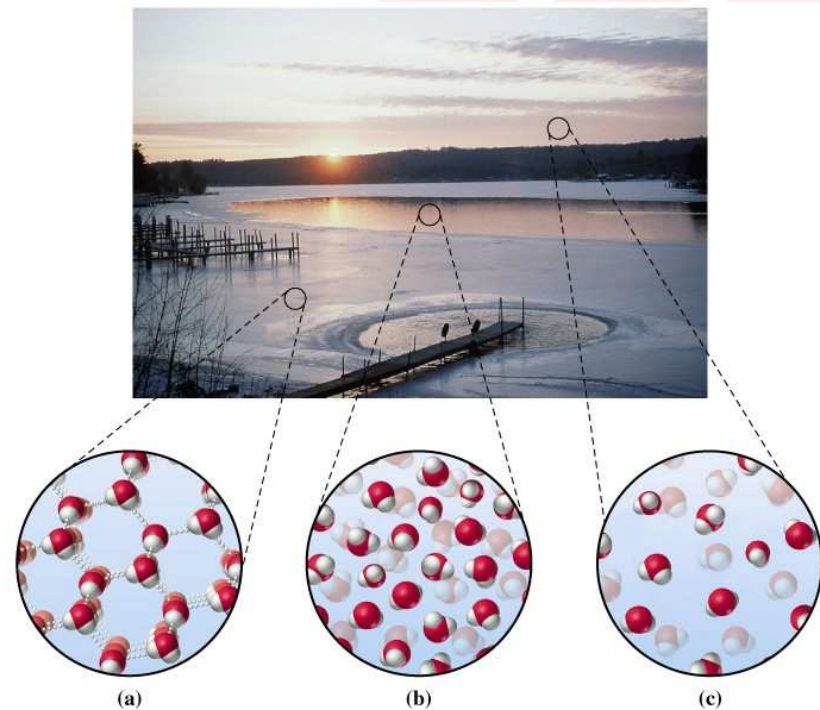


$$\rho = \rho_o \exp\left[-\frac{g(z - z_o)}{RT}\right]$$

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

1.2. Estados Termodinámicos

- Sustancias puras: Fases
- Presión y temperatura de saturación
- Calor latente
- Equilibrio líquido-vapor
- Tablas de propiedades
- Ecuaciones de estado



Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

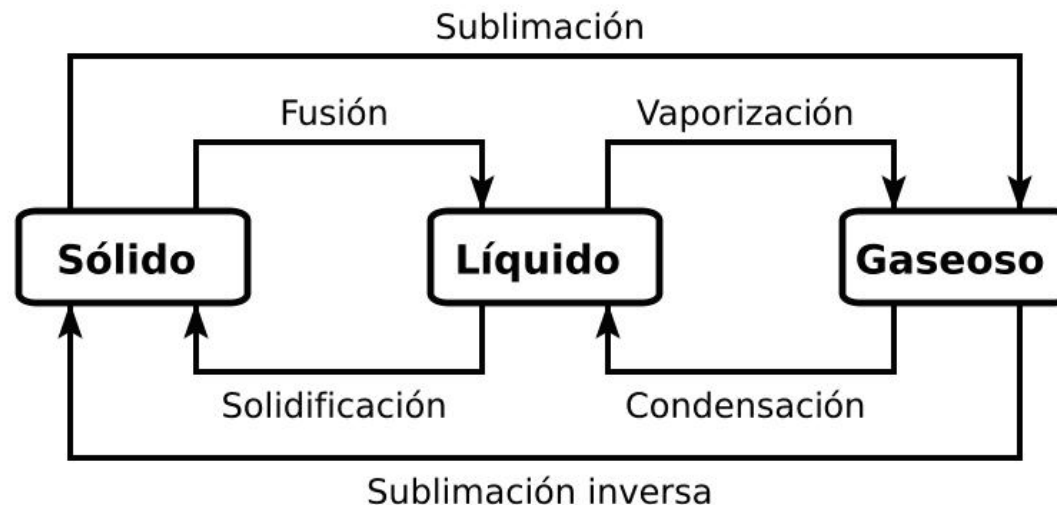
Sustancias puras, fases

Sustancia pura

Toda sustancia homogénea y de invariable composición química. Aquella que no se puede descomponer mediante procedimientos físicos. Es posible que la sustancia pura se descomponga mediante reacciones químicas; si se descompone en más de un elemento químico, se dice que la sustancia es pura compuesta; en caso contrario, se dice que es una sustancia pura simple.

Fases de una sustancia pura

Existen tres fases principales para una sustancia pura estas son: sólida, líquida y gaseosa.

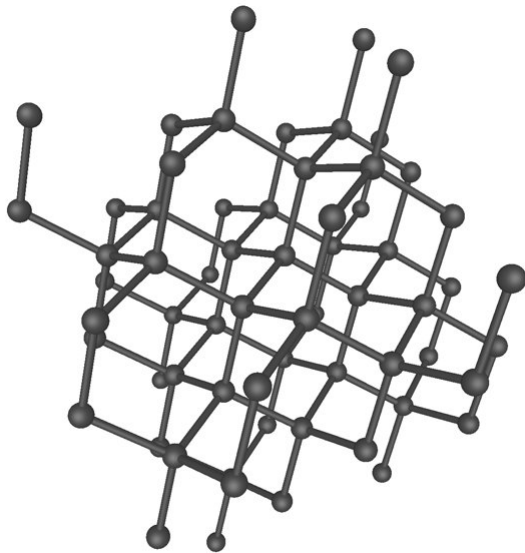


Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

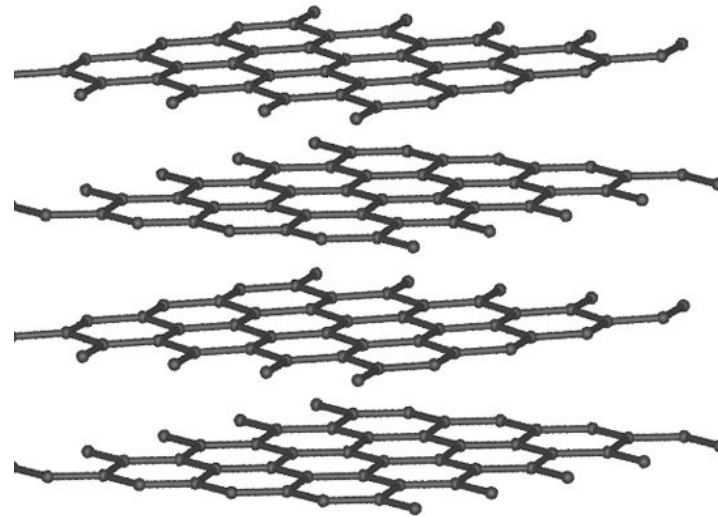
Sustancias puras, fases

Fases de una sustancia pura

Diamante



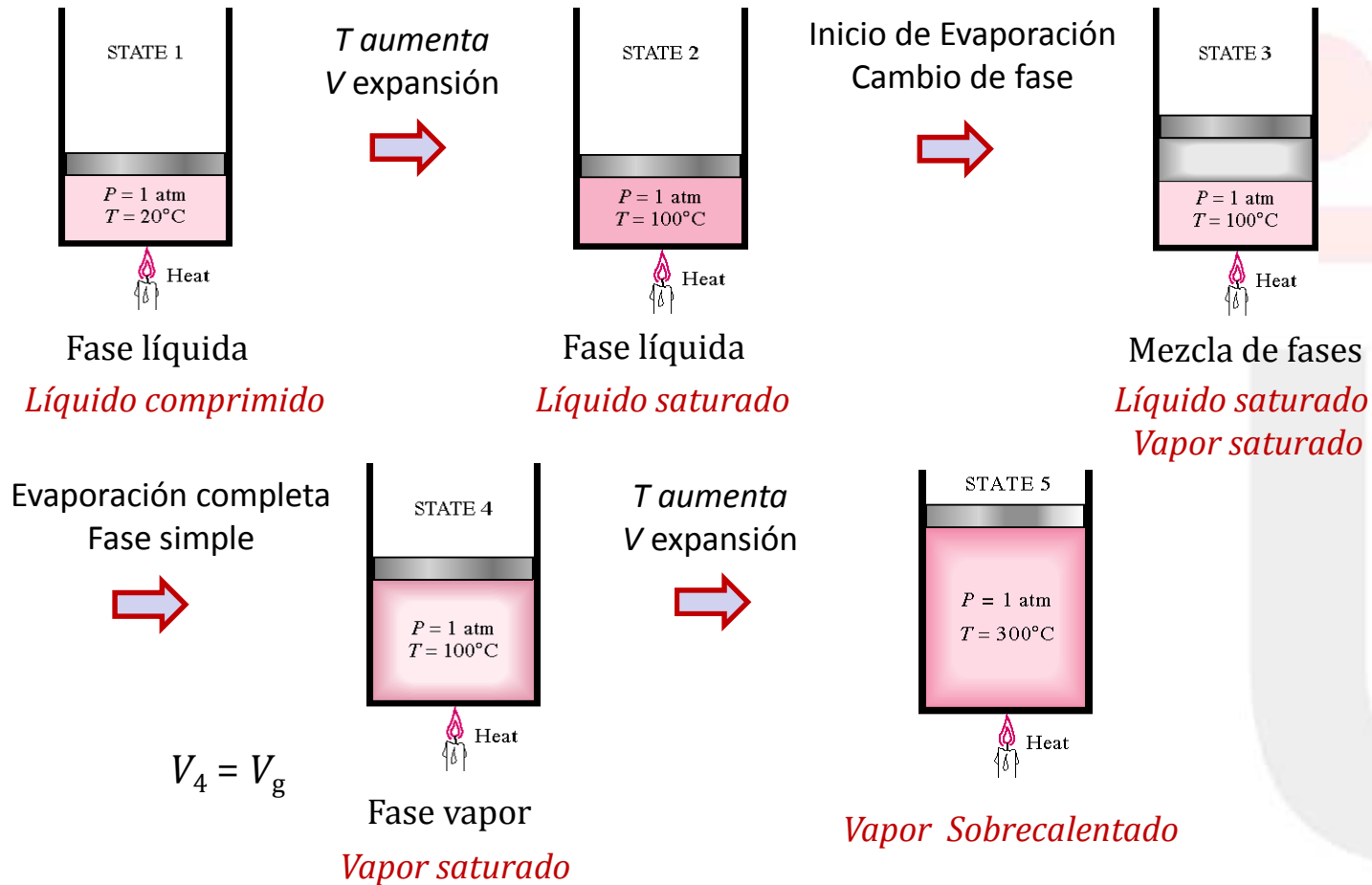
Grafito



Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

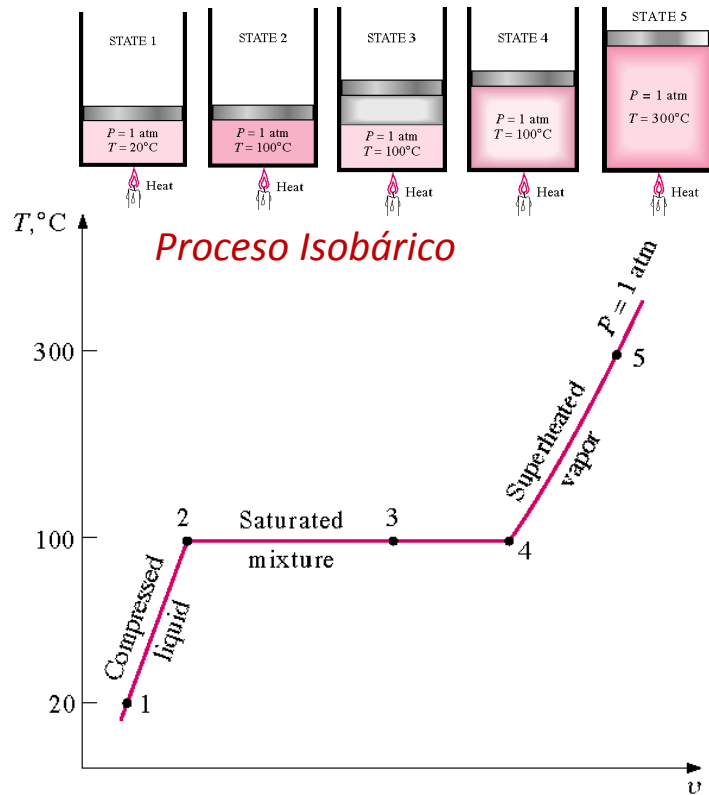
Determinación de los diagramas $p - v - T$

Sustancias puras, fases



Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

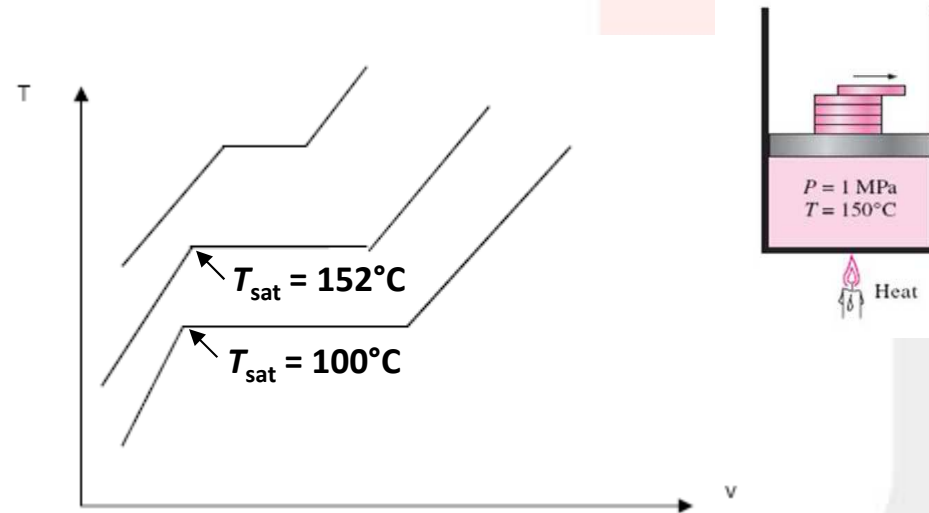
Determinación de los diagramas $p - v - T$



Temperatura de Saturación: Es la temperatura donde ocurre el cambio de fase.

Sustancias puras, fases

Se coloca una masa adicional en el pistón y se repite el procedimiento para varios pesos y por lo tanto, a distintas presiones.

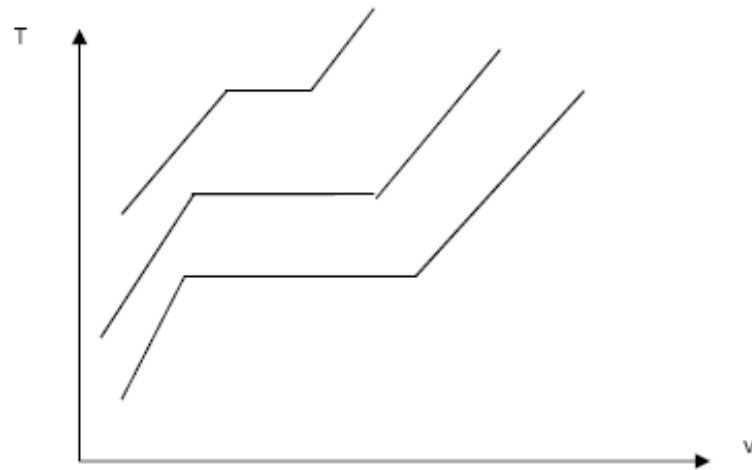


1 atm $\Rightarrow T_{\text{sat}} = 100^\circ\text{C}$

5 atm $\Rightarrow T_{\text{sat}} = 152^\circ\text{C}$

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Determinación de los diagramas $p-v-T$



Sustancias puras, fases



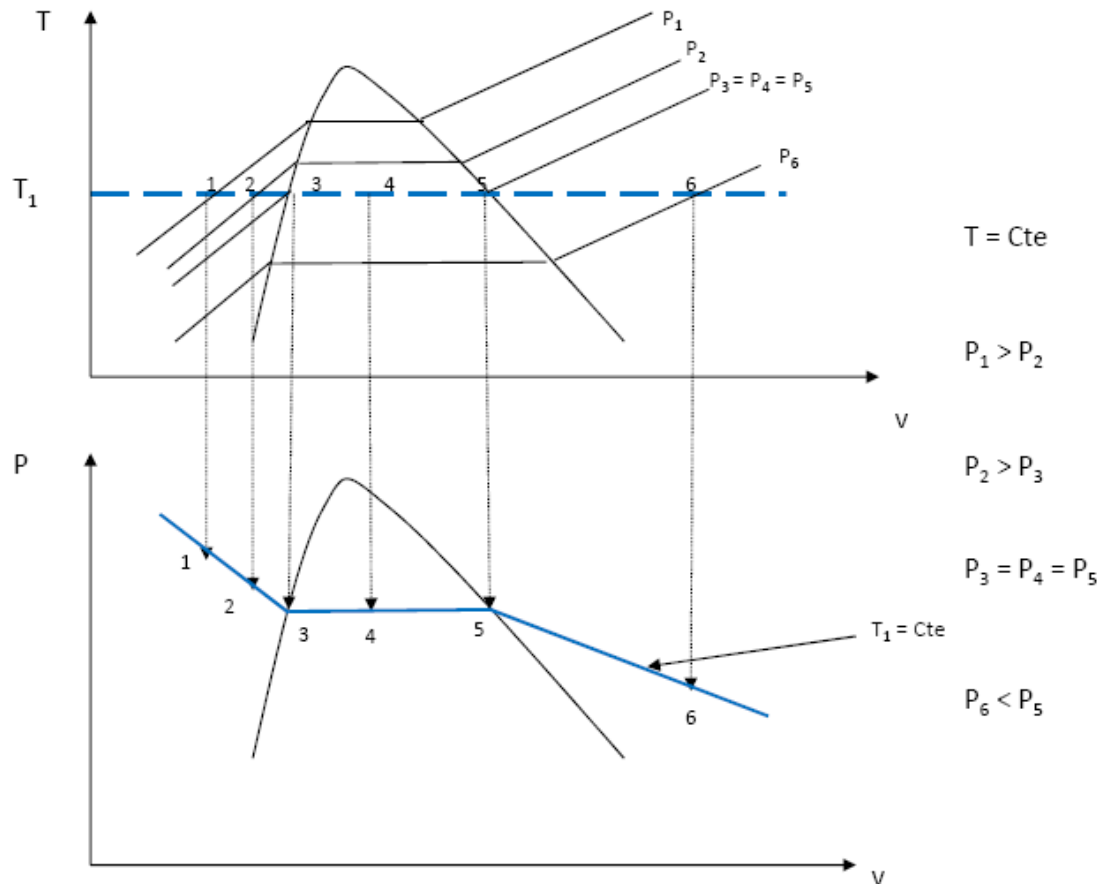
Al unir con una curva los puntos donde empieza y termina el cambio de fase se obtiene el *domo de saturación* de una sustancia dada.

Domo: Zona de mezcla dentro de la cual hay cambio de fase.

Línea de Saturación: Línea donde comienza a ocurrir el cambio de fase, delimita el domo, existen 3, una para cada fase.

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Construcción del diagrama $p-v$ a partir de un proceso a $T = \text{cte}$.



En general una fase se considera líquida si se puede evaporar por una disminución de la presión a temperatura constante.

Una fase se considera vapor si se puede condensar mediante una reducción de temperatura a presión constante.

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Diagrama $T-v$

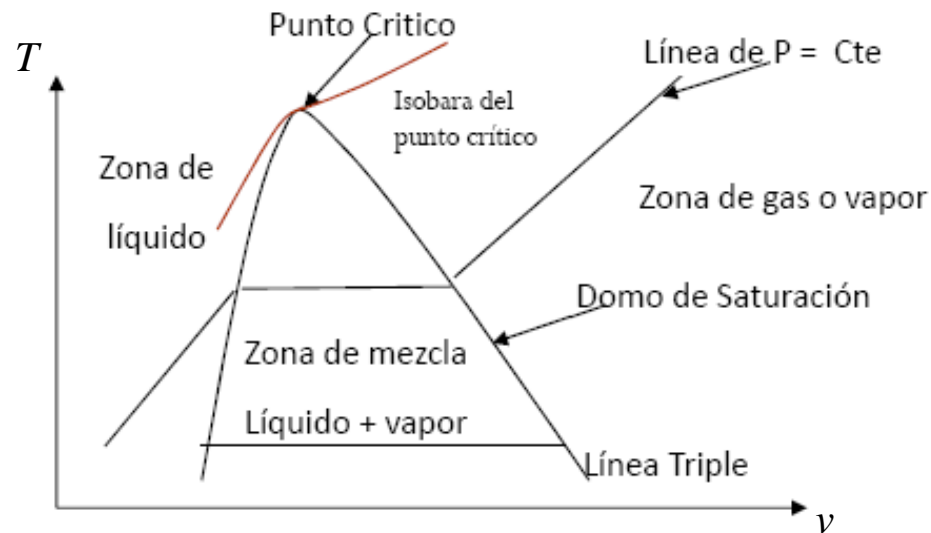
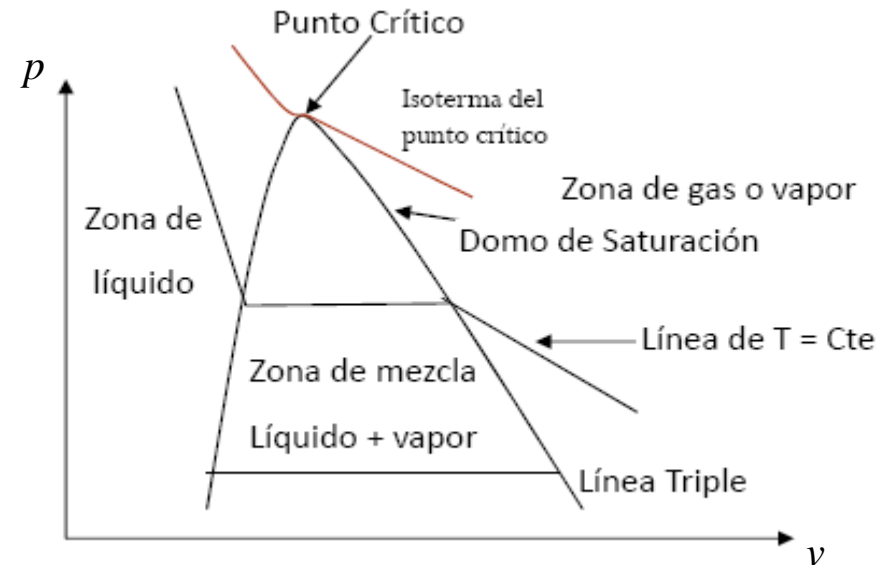


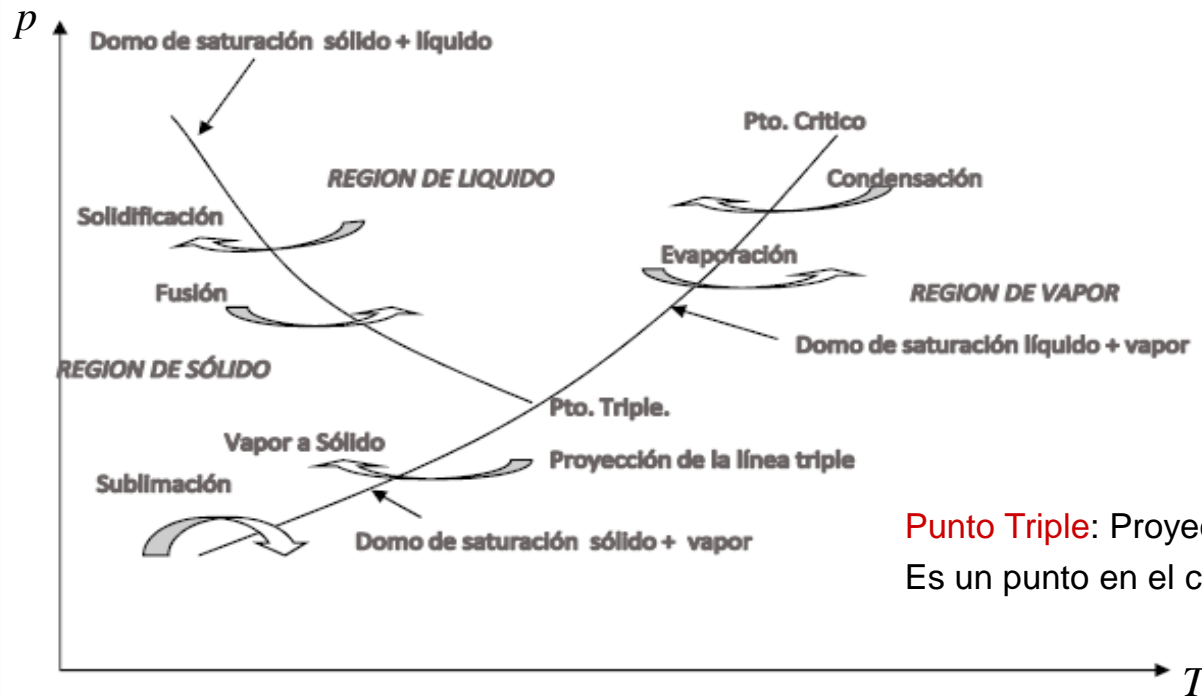
Diagrama $p-v$



Punto Crítico: Punto de máxima temperatura y presión por debajo del cual puede ocurrir el cambio de fase líquido-vapor o viceversa, a presión y temperatura constante.

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Diagrama $p - T$ (diagrama de fases)



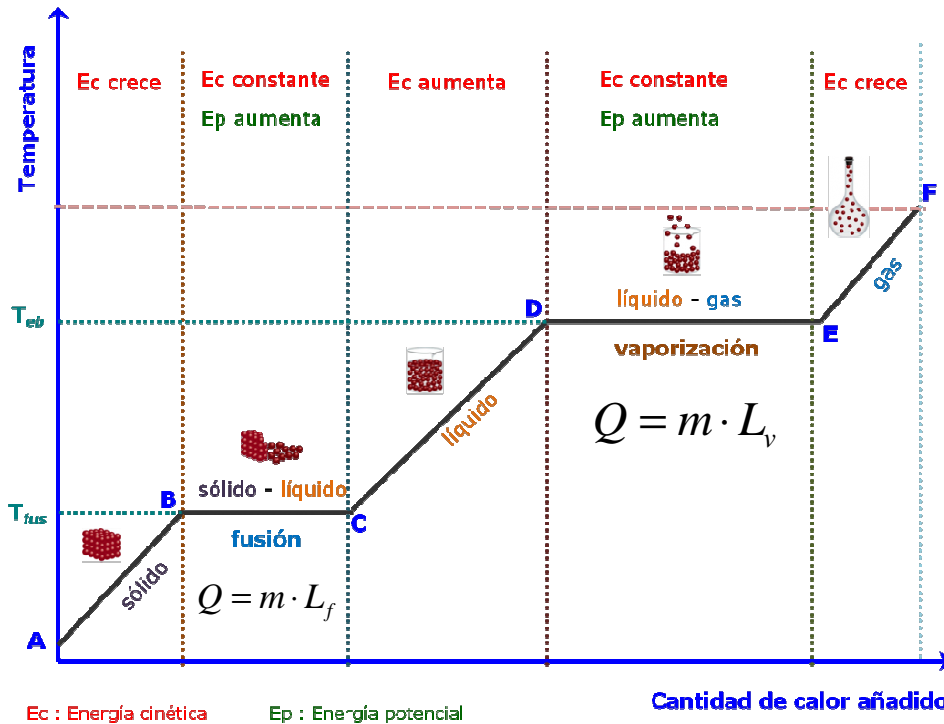
Punto Triple: Proyección de la línea triple en el diagrama $p - T$. Es un punto en el cual las tres fases existen en equilibrio.

En sustancias que tienen una presión de punto triple por encima de p_{atm} la sublimación es la única forma de pasar de fase sólida a la de vapor en condiciones atmosféricas.

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Calor latente

Curva de calentamiento de una sustancia a una determinada presión



La energía suministrada a las partículas durante el cambio de estado no puede ser medida, mediante las variaciones de temperatura .



El calor latente de cambio de estado, L , es la cantidad de energía térmica que se transfiere a un kilogramo de masa de una sustancia pura para cambiar de estado, a una presión determinada y a la temperatura de cambio de estado.

Sustancia	L_f (J/kg) 10^3	L_v (J/kg) 10^6
Aluminio	400	12,3
Cobre	205	4,8
Hierro	275	6,29
Plomo	23	0,8
Agua	335	2,2

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Gases son el estado de agregación molecular más simple

- ✓ Llenan completamente el recipiente que los contiene
- ✓ Son totalmente solubles entre ellos

Ecuación de estado – ecuación que relaciona las variables que describen el estado físico del sistema

Ecuación de estado para un gas: $p = f(T, V, n)$

Propiedades de Gases (puros) – cuatro, pero con sólo tres especificamos el estado del sistema

Presión (p), **Volumen** (V), **Temperatura** (T), **cantidad de sustancia** (moles, n)

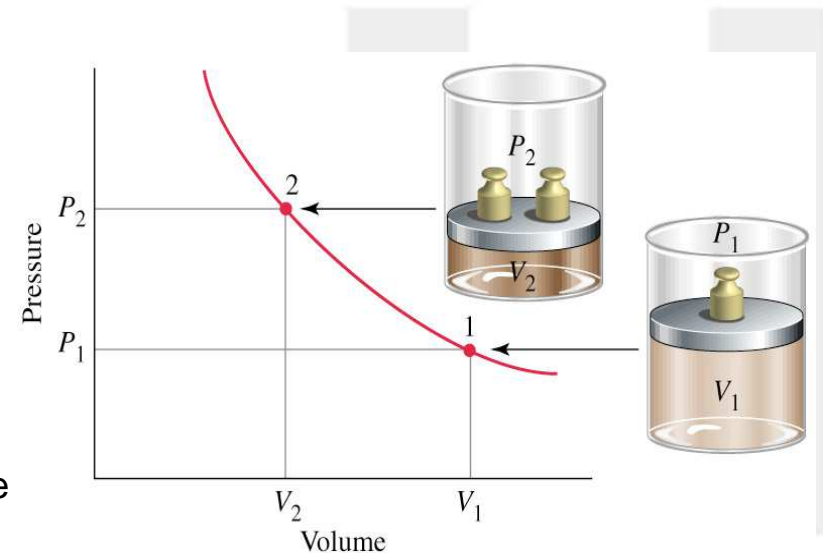
Ley de Boyle (1661) : Relación presión - volumen

La ley de Boyle establece que el volumen de una cantidad determinada de gas a una temperatura constante es inversamente proporcional a la presión:

$$V = \text{cte} \times \frac{1}{p} \quad \Rightarrow \quad pV = \text{cte}$$

El valor de la constante depende de la temperatura y de la cantidad de gas que hay en la muestra.

Ecuaciones de Estado



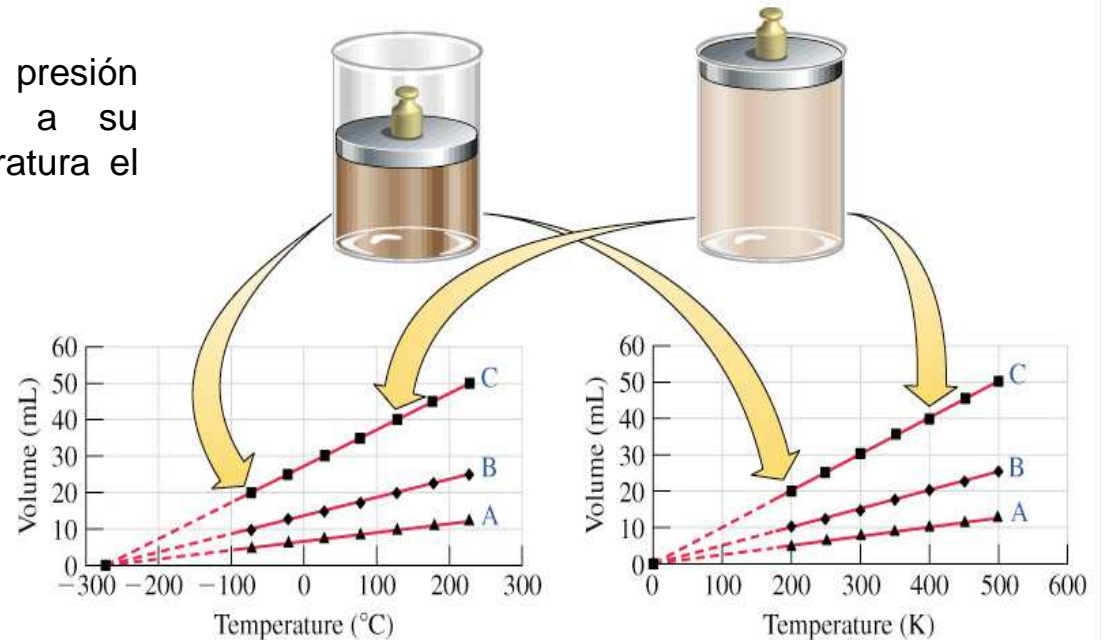
Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Ecuaciones de Estado

Ley de Charles [Gay - Lussac (1802-08)]: Relación temperatura - volumen

El volumen de una cantidad fija de gas a presión constante es directamente proporcional a su temperatura absoluta. Al duplicar la temperatura el volumen del gas también se duplica.

$$\frac{V}{T} = \text{cte} \quad \Rightarrow \quad V = \text{cte} \times T$$



La temperatura a la que el volumen de un gas hipotético se hace cero es el cero absoluto de temperaturas $-273,15^{\circ}\text{C}$.

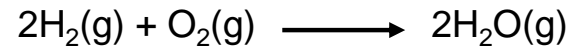
Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Ecuaciones de Estado

Principio de Avogadro (1811) : Relación cantidad - volumen

A una presión y temperatura dadas, los volúmenes de gases que reaccionan entre sí están en proporciones de números enteros pequeños.

Por ejemplo, dos volúmenes de hidrógeno gaseoso reaccionan con un volumen de oxígeno gaseoso para formar dos volúmenes de vapor de agua.



Hipótesis de Avogadro:

Volúmenes iguales de gases a la misma temperatura y presión contienen el mismo número de moléculas:

$$1 \text{ mol} = 6,023 \times 10^{23} \text{ moléculas de gas}$$

$$1 \text{ mol} = 22,4 \text{ litros (Volumen molar normal)}$$

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$$

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

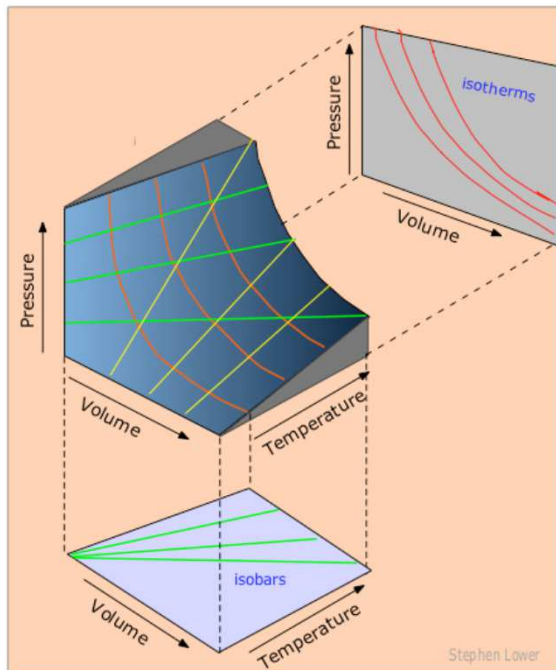
Combina las tres leyes hasta ahora propuestas para escribir una general:

Ecuaciones de Estado

Si llamamos R a la constante de proporcionalidad:

$$V \propto \frac{n \times T}{p} \Rightarrow V = \frac{R_u \times n \times T}{p} \Rightarrow \boxed{pV = n R_u T} \Rightarrow \boxed{pV = m R T}$$

$$R = \frac{R_u}{M}$$



R_u es la constante universal de los gases y depende de las unidades de p , V y T . Comúnmente sólo se usa R .

Valores para la constante de los gases R

Unidades	Valor
atm L / mol K	0.08206
cal / mol K	1.987
J/mol K	8.314
Pa m ³ / mol K	8.314
torr L / mol K	62.36

$$\rho = \frac{p}{RT}$$

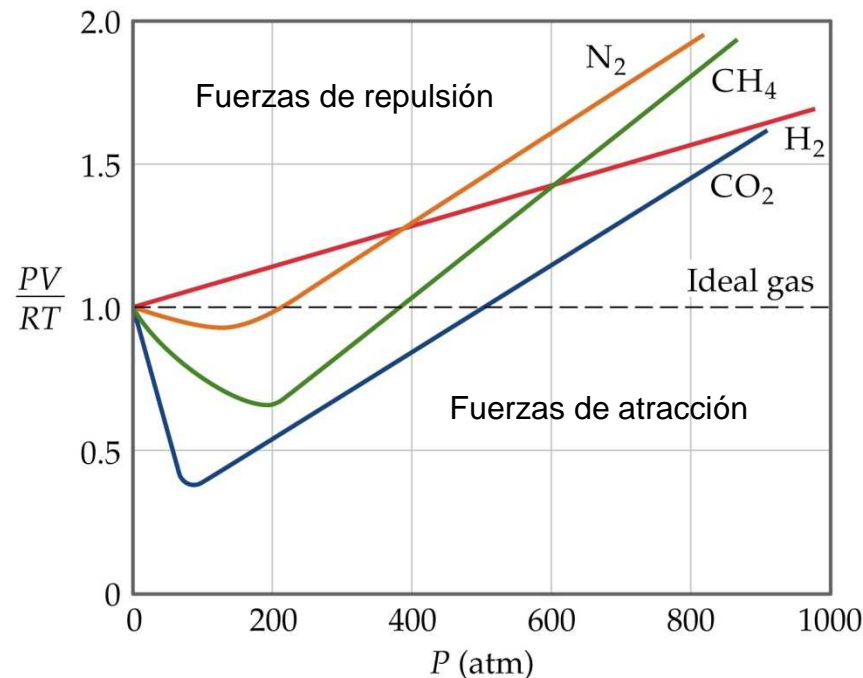
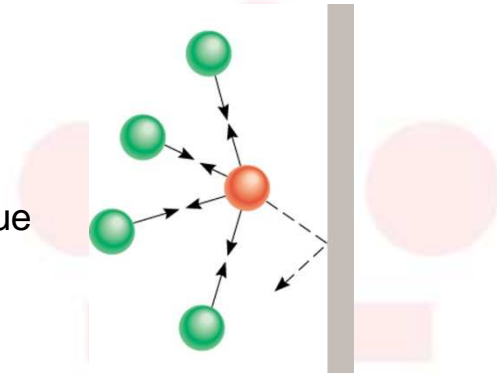
Explica porque el aire caliente es menos denso que el aire frío.

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Ecuaciones de Estado

Efecto de las fuerzas intermoleculares sobre la presión ejercida por un gas:

El resultado de estas interacciones es una presión menor a la presión que predice la ecuación del gas ideal



Corrige las fuerzas de interacción molecular

$$p_{ideal} = p_{real} + \frac{an^2}{V^2}$$

Corrige el volumen a ocupar por las moléculas del gas

$$p = \frac{RT}{V - nb} + \frac{an^2}{V^2}$$

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

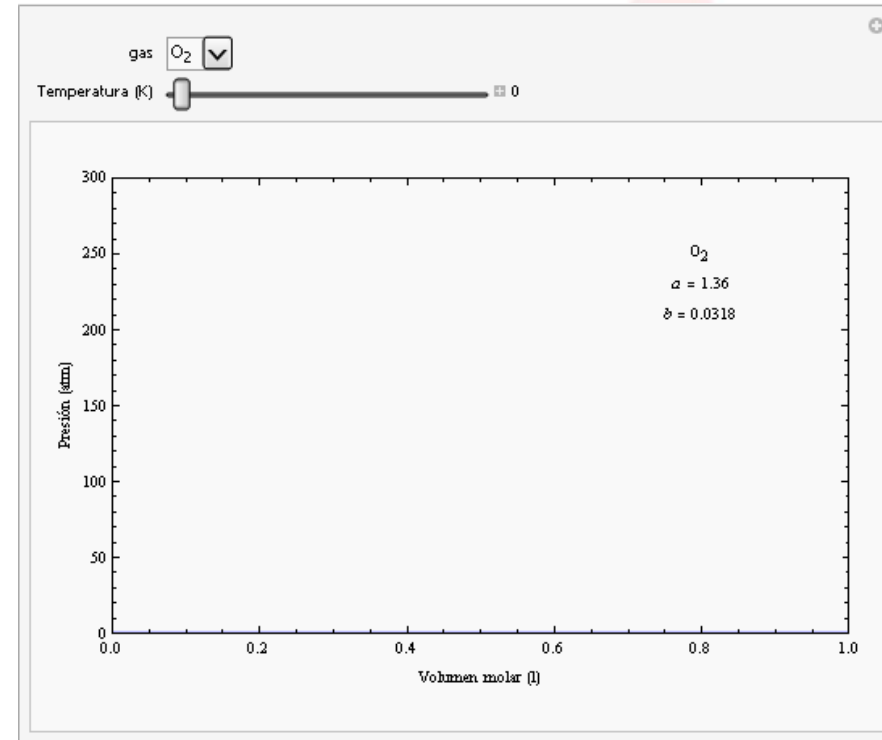
van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

Constantes de van der Waals		
Gas	a (atmL ² /mol ²)	b (L/mol)
He	0.034	0.0237
Ar	1.34	0.0322
H ₂	0.244	0.0266
N ₂	1.39	0.0391
O ₂	1.36	0.0318

$$a = \frac{27R^2T_{cr}^2}{64p_{cr}}$$

$$b = \frac{RT_{cr}}{8p_{cr}}$$



Beattie-Bridgeman:

$$P = \frac{R_u T}{\bar{v}^2} \left(1 - \frac{c}{\bar{v} T^3}\right) (\bar{v} + B) - \frac{A}{\bar{v}^2} \quad A = A_o \left(1 - \frac{a}{\bar{v}}\right) \quad \text{and} \quad B = B_o \left(1 - \frac{b}{\bar{v}}\right)$$

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

1.3. Primer Principio de la Termodinámica

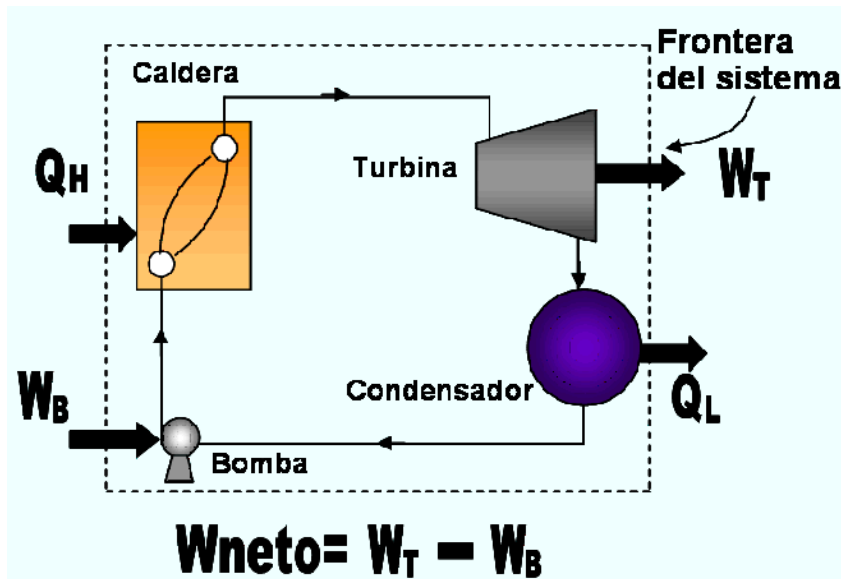
- Formas de energía
- Mecanismos de transferencia de energía
- Balance de energía para un sistema cerrado
- Ciclos energéticos
- Energías específicas
- Tablas de propiedades



Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Formas de Energía

La primera ley de la Termodinámica es esencialmente una expresión del principio de conservación de la energía. La energía puede ser transferida (cruzar) la frontera de un sistema cerrado en dos formas: calor y trabajo. Si la transferencia de energía es debida a una diferencia de temperatura es calor, sino trabajo.



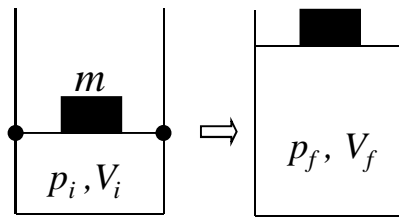
La transferencia de energía en forma de trabajo ocurre cuando todo el sistema o una parte de éste se desplaza por la acción de una fuerza.

El Calor y el Trabajo son energías en tránsito y resulta incorrecto hablar del calor o del trabajo que posee un sistema.

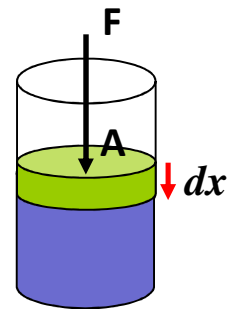
Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Trabajo mecánico

Expansión de un gas



Compresión de un gas



Convención:

$W > 0$ (positivo) trabajo realizado sobre el sistema

$W < 0$ (negativo) trabajo realizado por el sistema

El trabajo realizado por una fuerza:

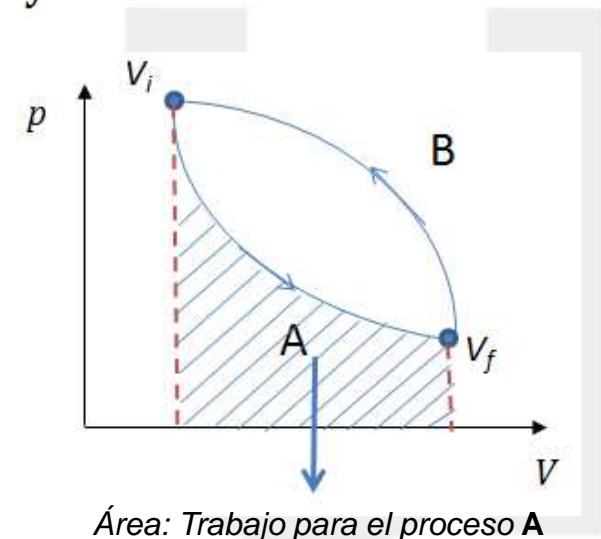
$$W = \int \vec{F} \cdot d\vec{x}$$

$$\Rightarrow W = - \int F dx = - \int p A dx \Rightarrow W = - \int p dV$$

Para un cambio infinitesimal de volumen

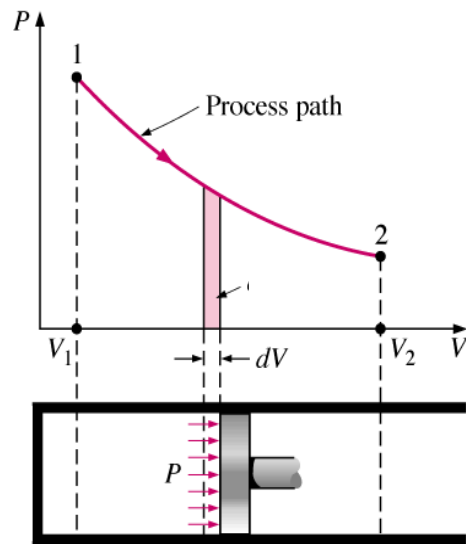
$$\Rightarrow W = - \int_{V_i}^{V_f} p(V) dV \Rightarrow W_A \neq W_B$$

El Trabajo no es una función de estado!!!



Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Trabajo mecánico



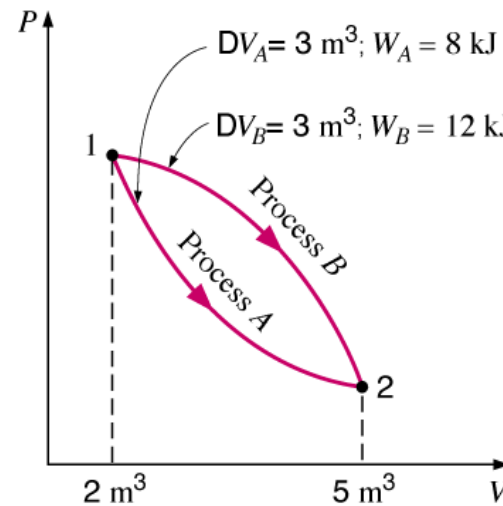
$p = p(V)$
 Camino recorrido

El Trabajo no es una función de estado

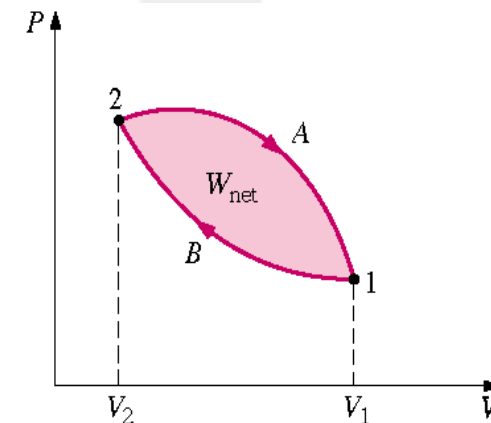
El diferencial no es exacto!!!

Definición matemática del Trabajo

$$\delta W = -p(V)dV \quad \Rightarrow \quad \int \delta W = - \int_{V_i}^{V_f} p(V) dV$$



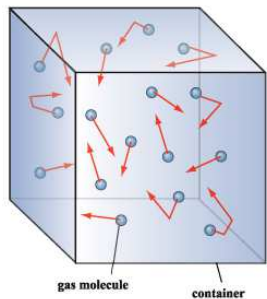
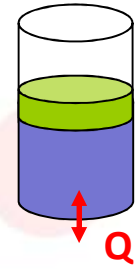
Cambio de Energía para un Ciclo



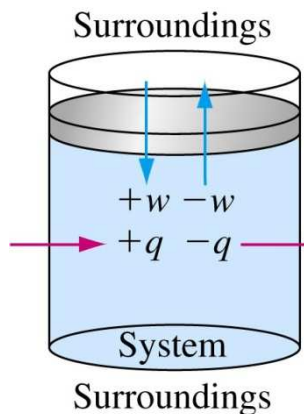
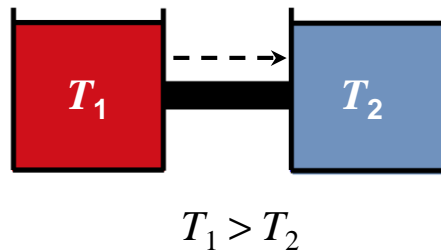
Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Calor

La energía transferida en forma de calor sólo debe su origen exclusivamente a una diferencia de temperatura entre el sistema y su entorno y sólo ocurre en el sentido en que disminuye la temperatura.



El Calor es energía transferida de forma microscópica y desordenada.



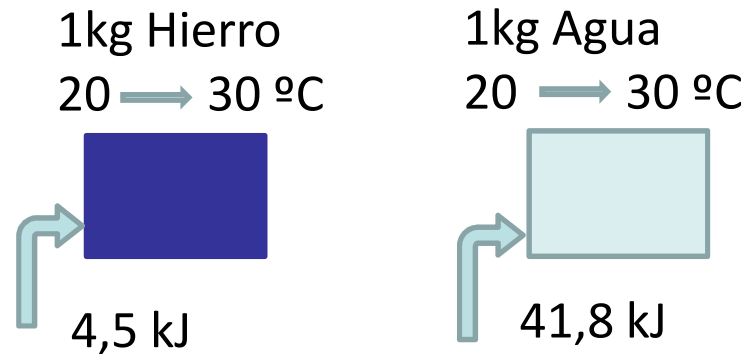
Convención:
 $Q > 0$ (positivo) calor absorbido
 $Q < 0$ (negativo) calor cedido



Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Calor

- $[Q] = \text{J}$, Julios
- La unidad más común en Termodinámica es la *caloría*. Por definición, una caloría es la energía que se requiere para incrementar la temperatura de 1 g de agua en 1°C.



Diferentes cantidades de energía son requeridas para elevar la temperatura de diferentes sustancias en un mismo rango de temperaturas.



Calor específico

$$c = \frac{Q}{m\Delta T} = \left(\frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}} \right) = \left(\frac{\text{J}}{\text{kg}^\circ\text{C}} \right)$$

Material	J /kg °C
Hierro	448
Agua	4186
Plata	234
Madera	1700

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Calor

En general, el calor se define como: $Q = m c \Delta T$

$$C = c m \quad \text{Capacidad calorífica} \quad \Rightarrow \quad Q = C \Delta T$$

$$C_m = \frac{C}{n} \quad \text{Capacidad calorífica molar} \quad \Rightarrow \quad Q = n C_m \Delta T$$

Para un cambio infinitesimal de volumen

$$Q = \int \delta Q = \int n C_m dT$$

La transferencia de energía en forma de calor depende del camino recorrido, es decir, de cómo se ejecutó el proceso.

El Calor no es una función de estado

El diferencial no es exacto!!!

Tipos de capacidades caloríficas molares

- C_v
- C_p

$$\delta Q = n C_p dT$$

Definición matemática del Calor

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Capacidad calorífica de un gas ideal

Para un gas ideal se definen dos capacidades caloríficas molares: a **volumen constante** (C_v), y a **presión constante** (C_p).

- C_v : es la cantidad de calor que es necesario suministrar a un mol de gas ideal para elevar su temperatura un grado mediante una *transformación isócora*.
- C_p : es la cantidad de calor que es necesario suministrar a un mol de gas ideal para elevar su temperatura un grado mediante una *transformación isóbara*.

El valor de ambas capacidades caloríficas puede determinarse con ayuda de la teoría cinética de los gases ideales.

	Monoatómico	Diatómico
C_v	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$
C_p	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$

$$C_v = \frac{i}{2}R \quad i: \text{grados de libertad del sistema}$$

$$C_p - C_v = R \quad \text{Ley de Mayer}$$

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Calorimetría

Introducimos un objeto caliente en un baño de agua en condiciones oscuras y cerramos el sistema con paredes adiabáticas.

Conservación de la Energía

$$Q_{abs} = Q_{ced}$$

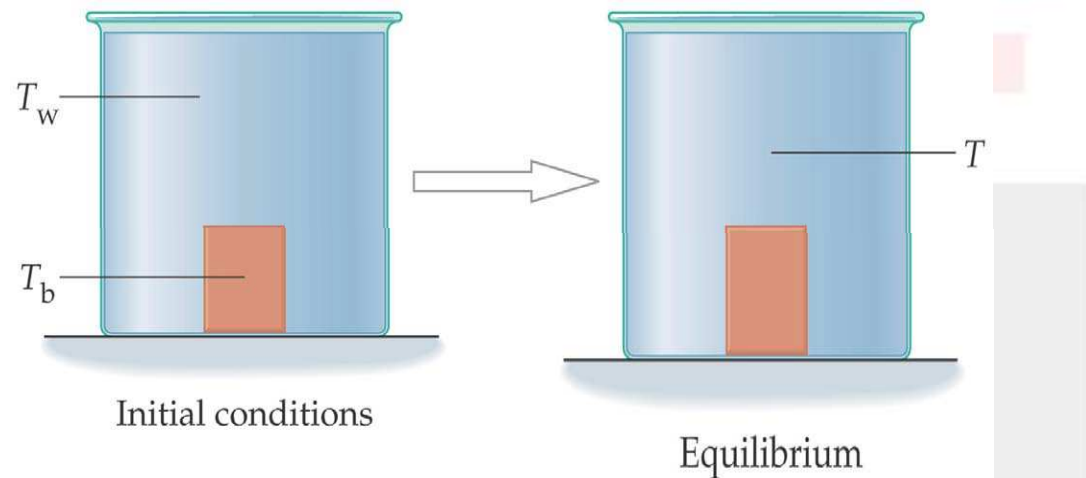


$$Q_w = -Q_b$$



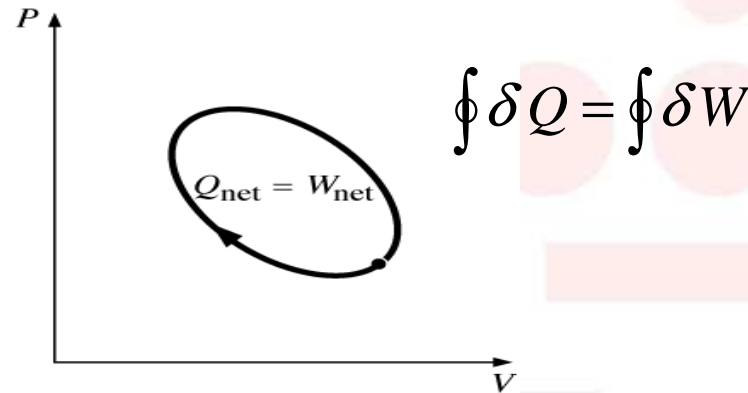
$$Q_b + Q_w = 0$$

$$m_b c_b (T - T_b) + m_w c_w (T - T_w) = 0 \quad \Rightarrow \quad T = \frac{m_b c_b T_b - m_w c_w T_w}{m_b c_b + m_w c_w}$$

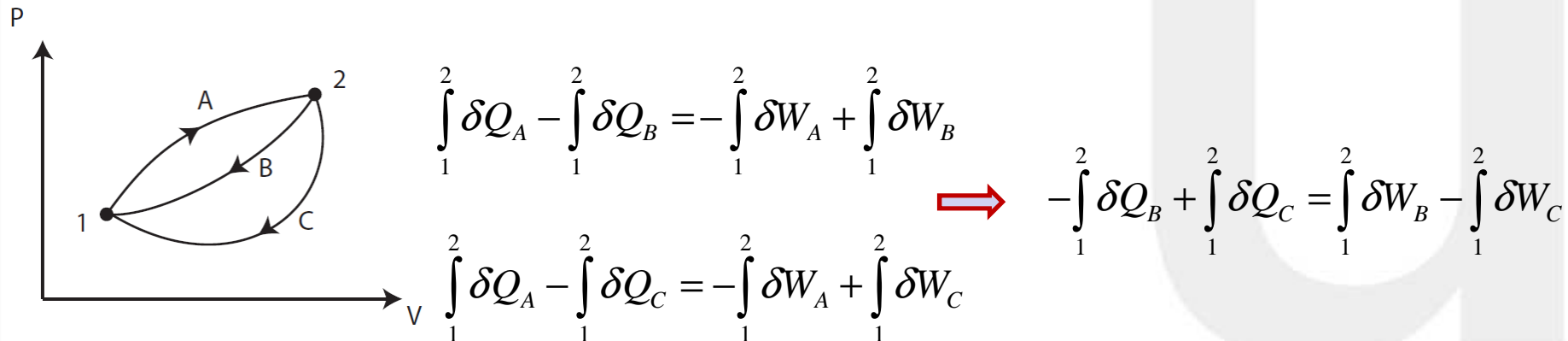


Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Cambio de Energía para un Ciclo



Supongamos dos Ciclos I (A+B) y II (A+C):



Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Cambio de Energía para un Ciclo

$$\int_1^2 (\delta Q + \delta W)_B = \int_1^2 (\delta Q + \delta W)_C$$

Dado que B y C son caminos arbitrarios, la ecuación anterior sugiere que a pesar de que el calor δQ y el trabajo δW son variables termodinámicas dependientes del proceso, la suma de ambos no lo es, es una variable que no depende del camino recorrido. Es decir, es una propiedad del sistema que sólo depende de los estados inicial y final.

$$\Rightarrow dE = \delta Q + \delta W \quad \Rightarrow \quad \int_1^2 dE = \int_1^2 \delta Q + \int_1^2 \delta W$$

Primer principio de la Termodinámica

La variación de energía de un sistema termodinámico cerrado es igual a la suma de la cantidad de calor y la cantidad de trabajo intercambiados por el sistema con sus alrededores.

$$E = U + E_c + E_p \quad U : \text{energía interna}$$

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

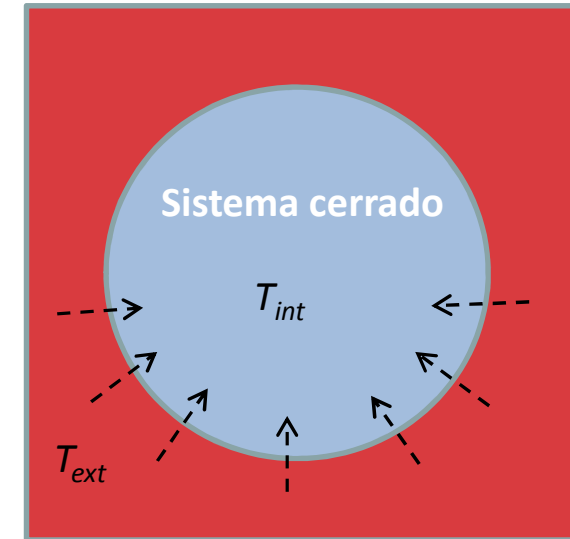
Energía Interna, U

Si escribimos en forma diferencial la energía intercambiada por un sistema cerrado a volumen constante:

$$T_{int} < T_{ext}$$

$$\delta E_{ext} - \delta E_{int} \Rightarrow \delta E_{ext} - \delta E_{int} = dU$$

Cantidad neta de energía requerida para elevar la temperatura del sistema en dT .



$$dU = nC_v dT$$

Definición matemática de energía interna

El diferencial es exacto, es una función de estado.

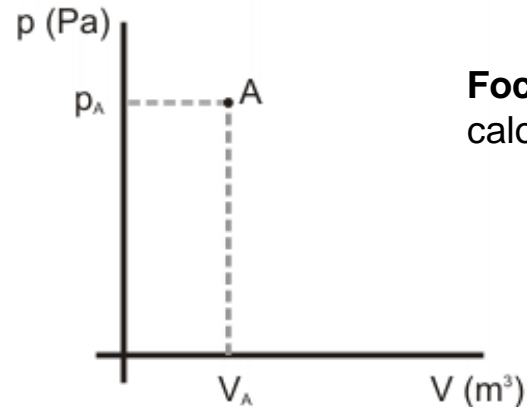
Despreciamos los términos cinético y potencial

Primer Principio en forma diferencial

$$dE = dU + dE_c + dE_p \Rightarrow dE = \delta Q + \delta W \Rightarrow dU = \delta Q + \delta W$$

Tema 1. Principios básicos de Termotecnia

Procesos termodinámicos



Expansión isotérmica

Foco térmico: Sustancia capaz de ceder o absorber calor sin modificar su temperatura.

$$\text{Isotermo: } T = cte \Rightarrow T_A = T_B = T_0$$

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

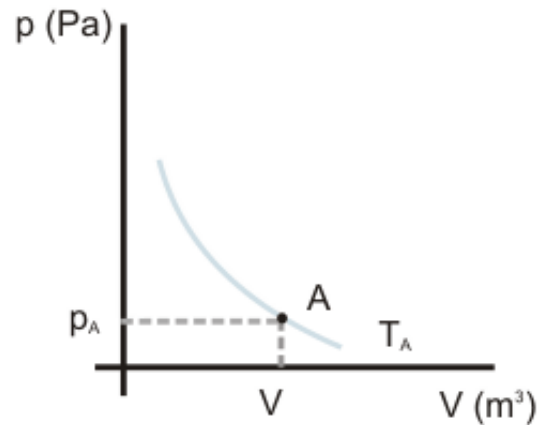
$$dU = n C_v dT \Rightarrow \int_{U_A}^{U_B} dU = \int_{T_A}^{T_B} n C_v dT \Rightarrow \Delta U_{AB} = n C_v (T_B - T_A) \Rightarrow \Delta U_{AB} = 0$$

$$\delta W = -p dV \Rightarrow \int \delta W = - \int_{V_A}^{V_B} p dV \Rightarrow \int \delta W = -n R T_0 \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} \Rightarrow W_{AB} = -n R T_0 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\delta Q = dU - \delta W \Rightarrow [\Delta U_{AB} = 0] \Rightarrow Q_{AB} = -W_{AB} \Rightarrow Q_{AB} = n R T_0 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Procesos termodinámicos



Transformación isócora

Isócora: $V = cte \Rightarrow V_A = V_B = V_0$

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

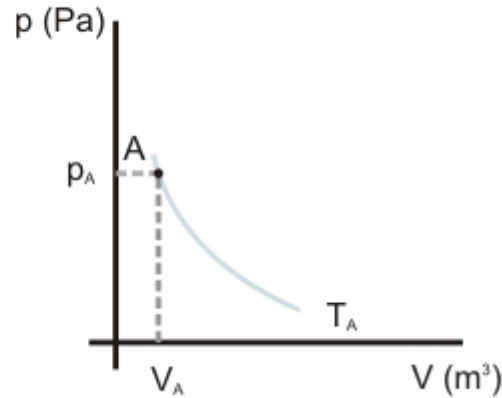
$$\delta W = -p dV \Rightarrow W_{AB} = 0$$

$$\delta Q = dU - \delta W \Rightarrow [W_{AB} = 0] \Rightarrow Q_{AB} = \Delta U \Rightarrow Q_{AB} = n C_v (T_B - T_A)$$

$$\Delta U_{AB} = n C_v (T_B - T_A)$$

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Procesos termodinámicos



Expansión isobárica

Isócora: $p = cte \Rightarrow p_A = p_B = p_0$

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

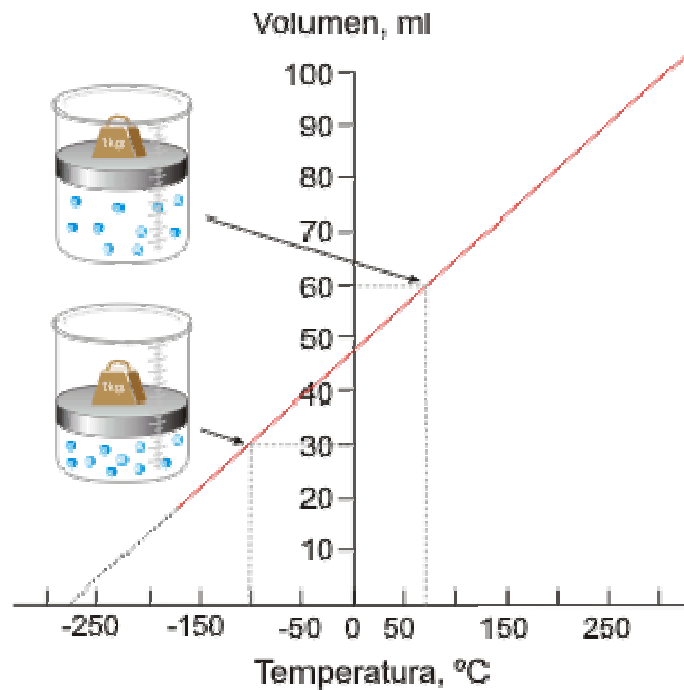
$$\delta W = -p dV \Rightarrow \int \delta W = -p \int_{V_A}^{V_B} dV \Rightarrow W_{AB} = -p_0 (V_B - V_A)$$

$$dU = n C_v dT \Rightarrow \int_{U_A}^{U_B} dU = \int_{T_A}^{T_B} n C_v dT \Rightarrow \Delta U_{AB} = n C_v (T_B - T_A)$$

$$\delta Q = dU - \delta W \Rightarrow Q_{AB} = n C_v (T_B - T_A) + p_0 (V_B - V_A)$$

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Procesos termodinámicos



Expansión isobárica

Isócora: $p = cte \Rightarrow p_A = p_B = p_0$

$$Q_{AB} = n C_v (T_B - T_A) + p_0 (V_B - V_A)$$



Ec. Estado gas ideal: $pV = nRT$

$$Q_{AB} = n C_v (T_B - T_A) + n R (T_B - T_A)$$

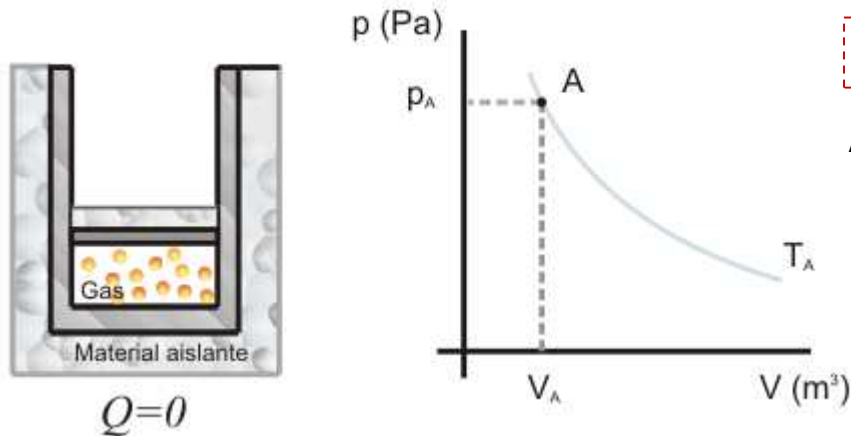


Ley de Mayer: $C_p = C_v + R$

$$Q_{AB} = n C_p (T_B - T_A)$$

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Procesos termodinámicos



$$\delta Q = 0$$

Adiabata:

$$pV^\gamma = cte \Rightarrow p_A V_A^\gamma = p_B V_B^\gamma$$

$$TV^{\gamma-1} = cte \Rightarrow T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = cte \Rightarrow T_A^\gamma p_A^{1-\gamma} = T_B^\gamma p_B^{1-\gamma}$$

$$\delta W = -p dV \Rightarrow \int \delta W = -\int_{V_A}^{V_B} p dV \Rightarrow W = -\int_{V_A}^{V_B} \frac{cte}{V^\gamma} dV \Rightarrow$$

Integrando

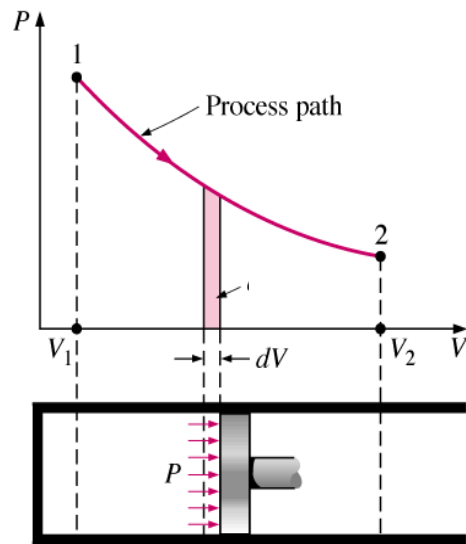
$$\Rightarrow W_{AB} = \frac{1}{1-\gamma} (p_A V_A - p_B V_B)$$

$$dU = \delta Q + \delta W \Rightarrow [Q_{AB} = 0] \Rightarrow \Delta U_{AB} = n C_v (T_B - T_A) = W_{AB}$$

Expansión adiabática

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Energías específicas



Integrando de 1 a 2:

$$dU = \delta Q + \delta W \Rightarrow U_{1-2} = Q_{1-2} + W_{1-2}$$

Si consideramos m constante y dividimos por la misma:

$$u_2 - u_1 = q_{1-2} + w_{1-2}$$

$$u = \frac{U}{m} \quad q_{1-2} = \frac{Q_{1-2}}{m} \quad w_{1-2} = \frac{W_{1-2}}{m}$$

Asimismo el volumen específico: $v = \frac{V}{m} \Rightarrow v = v(p, u) \quad T = T(p, u)$

$\Rightarrow u = u(T, v)$ Así aparece tabulada en la tablas de propiedades.

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Tablas de propiedades

Además de los datos de temperatura, presión y volumen específico las tablas de propiedades incluyen otras variables de singular importancia en la termodinámica como son las entalpías y entropías específicas. La entropía será definida a partir del segundo principio de la termodinámica.

Consideramos un proceso a presión constante:

$$dU = \delta Q + \delta W \Rightarrow dU = \delta Q - p dV \Rightarrow \text{Integramos: } Q = U + pV$$

$$\Rightarrow \boxed{H = U + pV} \quad \text{La Entalpía es el calor intercambiado a presión constante.}$$

$$dH = \delta Q_p$$

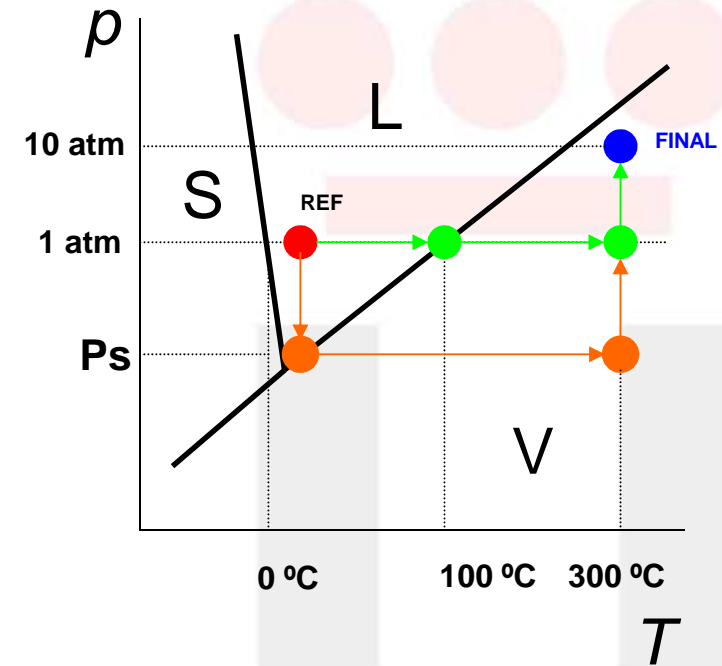
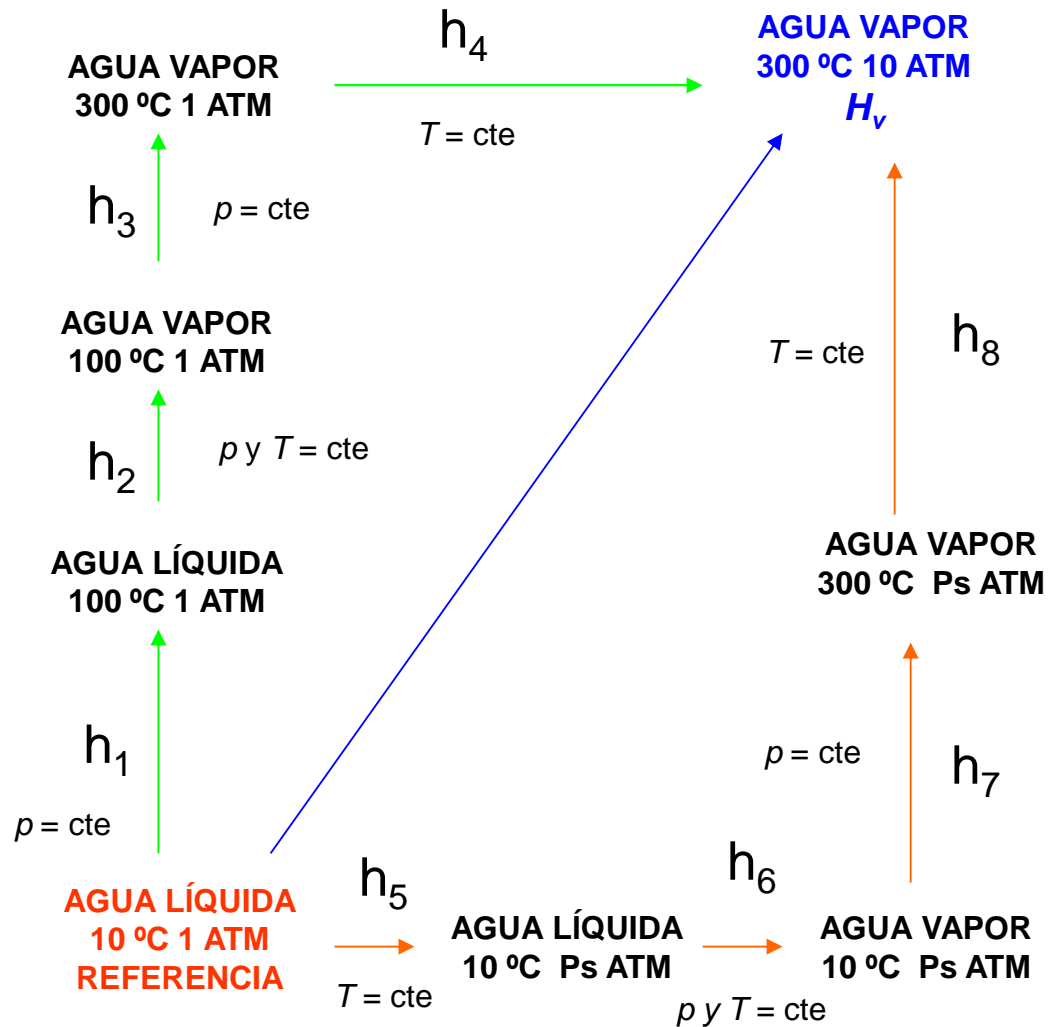
El diferencial es exacto, es una función de estado.

La entalpía por unidad de masa:

$$\boxed{h = u + p v}$$

La entalpía es una propiedad del sistema muy útil en el análisis de los balances de energía en sistemas cerrados, como por ejemplo, en un sistema cilindro-pistón.

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica



$$H = f(T, p)$$

$$H_v = h_1 + h_2 + h_3 + h_4 = h_5 + h_6 + h_7 + h_8$$

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Tablas de propiedades

Consideramos un proceso a presión constante:

$$U_2 - U_1 = Q_{1-2} + W_{1-2}$$



$$Q_{1-2} = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$



$$Q_{1-2} = H_2 - H_1 = \Delta H$$



$$q_{1-2} = h_2 - h_1$$

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Tablas de propiedades

Para un sistema de dos fases, la energía total es igual a la suma de las energías de los componentes:

$$mu = m_{liq}u_f + m_{vap}u_g \quad \Rightarrow \quad u = \frac{m - m_{vap}}{m}u_f + \frac{m_{vap}}{m}u_g$$

Para este tipo de sistemas se define la variable *calidad del vapor* como el porcentaje másico de vapor saturado en el mismo. Es una propiedad intensiva del sistema.

$$\chi = \frac{masa_{vapor\ saturado}}{masa_{total}} = \frac{m_g}{m_f + m_g} \quad \Rightarrow \quad u = (1 - \chi)u_f + \chi u_g$$

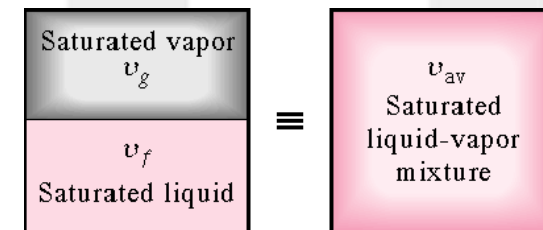
$$\chi = \frac{u - u_f}{u_{fg}} \quad \chi = \frac{v - v_f}{v_{fg}}$$



$$u_{fg} = u_g - u_f$$

$$h_{fg} = h_g - h_f$$

$$s_{fg} = s_g - s_f$$



La magnitud h_{fg} se denomina *entalpía de vaporización* (calor latente de evaporización)

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Tablas de propiedades

Temp., T °C	Sat. Press., P_{sat} kPa	Specific volume, m^3/kg		Internal energy, kJ/kg			Enthalpy, kJ/kg			Entropy, kJ/kg·K		
		Sat. liquid, v_f	Sat. vapor, v_g	Sat. liquid , u_f	Evap., u_{fg}	Sat. vapor, u_g	Sat. liquid, h_f	Evap., h_{fg}	Sat. vapor, h_g	Sat. liquid, s_f	Evap., s_{fg}	Sat. vapor, s_g
0.01	0.6117		206.00	0.00	2374.9	2374.9	0.00	2500.9	2500.9	0.0000	9.1556	9.1556
5	0.8725	0.001000	147.03	21.02	2360.8	2381.8	21.02	2489.1	2510.1	0.0763	8.9487	9.0249
10	1.228	0.001000	106.32	42.02	2346.6	2388.7	42.02	2477.2	2519.2	0.1511	8.7488	8.8999
15	1.706	0.001001	77.885	62.98	2332.5	2395.5	62.98	2465.4	2528.3	0.2245	8.5559	8.7803
20	2.339	0.001002	57.762	0.001 000 83.91	2318.4	2402.3	83.91	2453.5	2537.4	0.2965	8.3696	8.6661
25	3.170	0.001003	43.340	104.8 3	2304.3	2409.1	104.83	2441.7	2546.5	0.3672	8.1895	8.5567
30	4.247	0.001004	32.879	125.7 3	2290.2	2415.9	125.74	2429.8	2555.6	0.4368	8.0152	8.4520

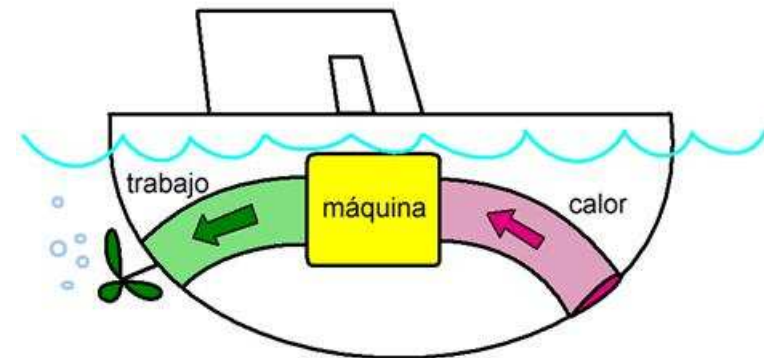
Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Press. P kPa	Sat. Temp., T _{sat} °C	Specific volume, m ³ /kg			Internal energy, kJ/kg		Enthalpy, kJ/kg			Entropy, kJ/kg·K		
		Sat. liquid, v _f	Sat. vapor, v _g	Sat. liquid, u _f	Evap., u _{fg}	Sat. vapor, u _g	Sat. liquid, h _f	Evap., h _{fg}	Sat. vapor, h _g	Sat. liquid, s _f	Evap., s _{fg}	Sat. vapor, s _g
0.6117	0.01	0.001000	206.00	0.00	2374.9	2374.9	0.00	2500.9	2500.9	0.0000	9.1556	9.1556
1.0	6.97	0.001000	129.19	29.30	2355.2	2384.5	29.30	2484.4	2513.7	0.1059	8.8690	8.9749
1.5	13.02	0.001001	87.964	54.69	2338.1	2392.8	54.69	2470.1	2524.7	0.1956	8.6314	8.8270
2.0	17.50	0.001001	66.990	73.43	2325.5	2398.9	73.43	2459.5	2532.9	0.2606	8.4621	8.7227
2.5	21.08	0.001002	54.242	88.42	2315.4	2403.8	88.42	2451.0	2539.4	0.3118	8.3302	8.6421
3.0	24.08	0.001003	45.654	100.98	2306.9	2407.9	100.98	2443.9	2544.8	0.3543	8.2222	8.5765
4.0	28.96	0.001004	34.791	121.39	2293.1	2414.5	121.39	2432.3	2553.7	0.4224	8.0510	8.4734
5.0	32.87	0.001005	28.185	137.75	2282.1	2419.8	137.75	2423.0	2560.7	0.4762	7.9176	8.3938
7.5	40.29	0.001008	19.233	168.74	2261.1	2429.8	168.75	2405.3	2574.0	0.5763	7.6738	8.2501
10	45.81	0.001010	14.670	191.79	2245.4	2437.2	191.81	2392.1	2583.9	0.6492	7.4996	8.1488
15	53.97	0.001014	10.020	225.93	2222.1	2448.0	225.94	2372.3	2598.3	0.7549	7.2522	8.0071
20	60.06	0.001017	7.6481	251.40	2204.6	2456.0	251.42	2357.5	2608.9	0.8320	7.0752	7.9073
25	64.96	0.001020	6.2034	271.93	2190.4	2462.4	271.96	2345.5	2617.5	0.8932	6.9370	7.8302
30	69.09	0.001022	5.2287	289.24	2178.5	2467.7	289.27	2335.3	2624.6	0.9441	6.8234	7.7675

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

1.4. Segundo Principio de la Termodinámica

- Máquinas Térmicas
- Motor y Refrigerador de Carnot
- Entropía. Enunciado estadístico. Tercera Ley de la Termodinámica.



Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

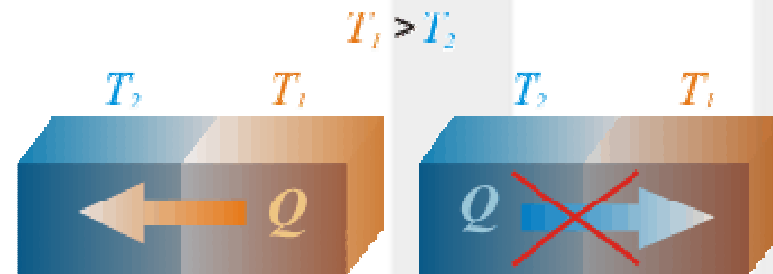
Segundo Principio de la Termodinámica

El Primer Principio de la Termodinámica implica que en todo proceso termodinámico la energía se conserva. Sin embargo, este principio no es suficiente para determinar si un proceso concreto puede ocurrir o no.

Por ello, es necesario establecer otro principio (Segundo Principio de la Termodinámica) que indique cuándo un proceso puede ocurrir y cuándo no, aunque se siga cumpliendo el Primer Principio.

Ejemplos

- ✓ Conducción de calor de un cuerpo caliente a otro frío: cuando ponemos en contacto dos cuerpos a distinta temperatura el calor siempre se transfiere del cuerpo caliente al cuerpo frío, nunca en sentido contrario.



- ✓ Expansión adiabática:
Un gas frente al vacío: el gas nunca evoluciona en sentido inverso, comprimiéndose para volver a su estado inicial

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Máquinas Térmicas

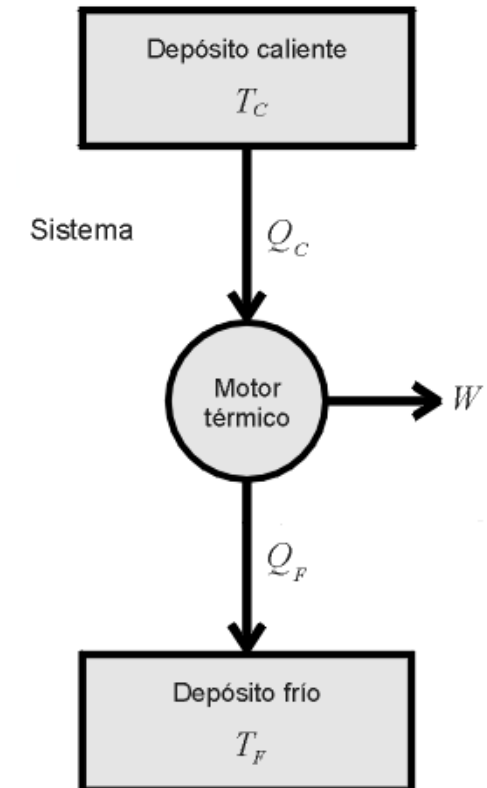
Una máquina térmica es un dispositivo cuyo objetivo es convertir calor en trabajo. Para ello utiliza de una sustancia de trabajo (vapor de agua, aire, gasolina) que realiza una serie de transformaciones termodinámicas de forma cíclica, para que la máquina pueda funcionar de forma continua. A través de dichas transformaciones la sustancia absorbe calor (normalmente, de un foco térmico) que transforma en trabajo.

$Q_c > 0$ (positivo) calor absorbido

$W < 0$ (negativo) trabajo realizado

$Q_f < 0$ (negativo) calor cedido

El desarrollo de la Termodinámica y más en concreto del Segundo Principio vino motivado por la necesidad de aumentar la cantidad de trabajo producido para una determinada cantidad de calor absorbido.



Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Máquinas Térmicas

Como las máquinas térmicas deben trabajar en ciclos, la variación de energía interna es nula. Aplicando el Primer Principio el trabajo producido se puede expresar:

$$Q_{neto} - W_{neto} = \Delta U$$

$$W_{neto} = Q_{neto}$$

$$W_{neto} = Q_c - Q_f$$

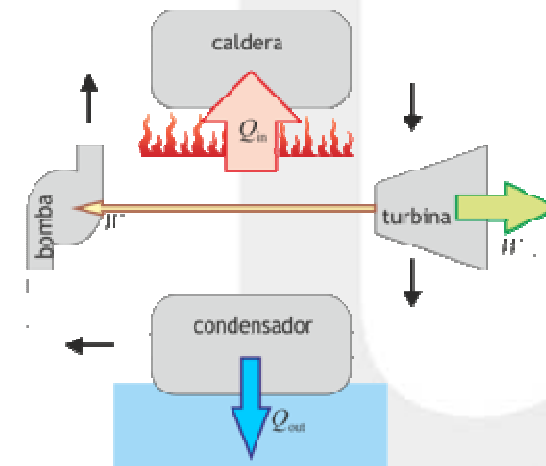
Enunciado de Kelvin-Planck

No es posible ninguna transformación **cíclica** que transforme íntegramente el calor absorbido en trabajo.

(Enunciado termodinámico del Segundo Principio)

Este enunciado implica que la cantidad de energía que no ha podido ser transformada en trabajo debe cederse en forma de calor a otro foco térmico, es decir, una máquina debe trabajar al menos entre dos focos térmicos.

¿El Calor y el Trabajo son equivalentes termodinámicos?



Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Máquinas Térmicas

Rendimiento

El objetivo de una máquina es aumentar la relación entre el trabajo producido y el calor absorbido; se define pues el rendimiento como el cociente entre ambos. Si tenemos en cuenta la limitación impuesta por enunciado de Kelvin-Planck, el rendimiento siempre será menor que uno:

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{W_{neto}}{Q_c} \\ &= \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} \Rightarrow \boxed{\eta = 1 - \frac{Q_f}{Q_c}} \\ &= 1 - \frac{Q_f}{Q_c}\end{aligned}$$

Habitualmente se expresa el rendimiento en porcentaje, multiplicando el valor anterior por cien. Para las máquinas más comunes este rendimiento se encuentra en torno al 20%.

Es importante señalar que el enunciado de Kelvin-Planck habla de procesos cíclicos, que dejan al sistema en un estado final igual al inicial. Sí es posible transformar calor en trabajo si el estado final es diferente del inicial. Por ejemplo en una expansión isoterma de un gas, todo el calor que entra al sistema se transforma íntegramente en trabajo, pero al final el volumen del gas es diferente del inicial.

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Refrigeradores

Un refrigerador es un dispositivo cuyo objetivo es extraer calor de un cuerpo a una cierta temperatura y cederlo a otro que se encuentra a una temperatura superior. Para ello realiza una serie de transformaciones termodinámicas de forma cíclica como sucede con las máquinas térmicas.

Enunciado de Clausius

Es imposible un proceso que tenga como único resultado el paso de calor de un foco frío a un foco caliente.

$Q_c < 0$ (negativo) calor cedido

$W > 0$ (positivo) trabajo consumido

$Q_f > 0$ (positivo) calor absorbido

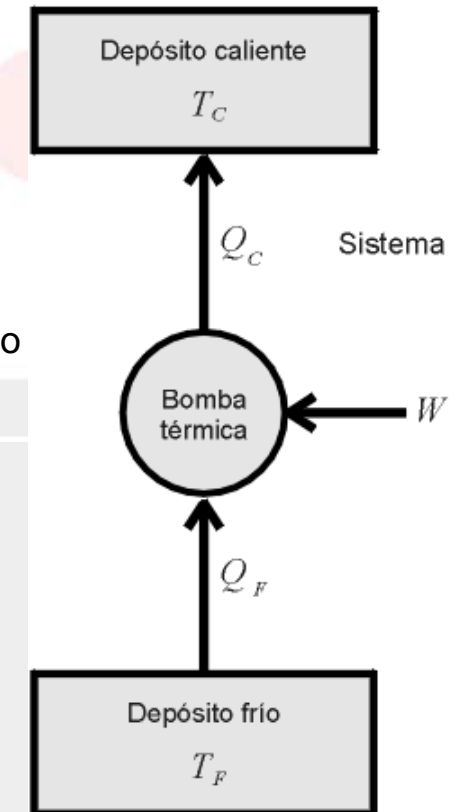
(Enunciado termodinámico del Segundo Principio)

$$Q_{neto} + W_{neto} = \Delta U$$

$$W_{neto} = -Q_{neto}$$

$$W_{neto} = Q_c - Q_f$$

El enunciado de Clausius establece un sentido para la propagación del calor. Éste fluye de manera espontánea de los cuerpos calientes a los fríos, nunca a la inversa.



Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Refrigeradores

Eficiencia (ϵ)

Un refrigerador se optimizará reduciendo el trabajo consumido para la misma cantidad de calor extraída del foco frío. La eficiencia (ϵ o η) de un refrigerador se define entonces como:

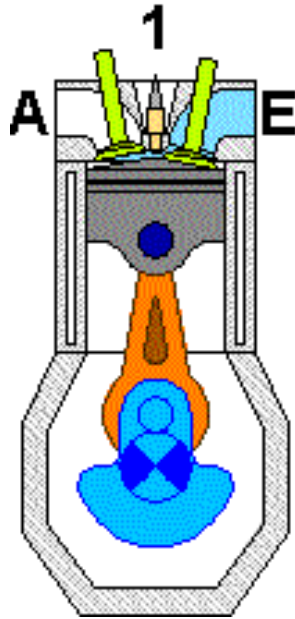
$$\eta = \frac{Q_f}{Q_c - Q_f} \Rightarrow \eta = \frac{Q_f}{W_{neto}}$$
$$= \frac{Q_f}{W}$$

$$W \neq 0 \Rightarrow \eta < \infty$$

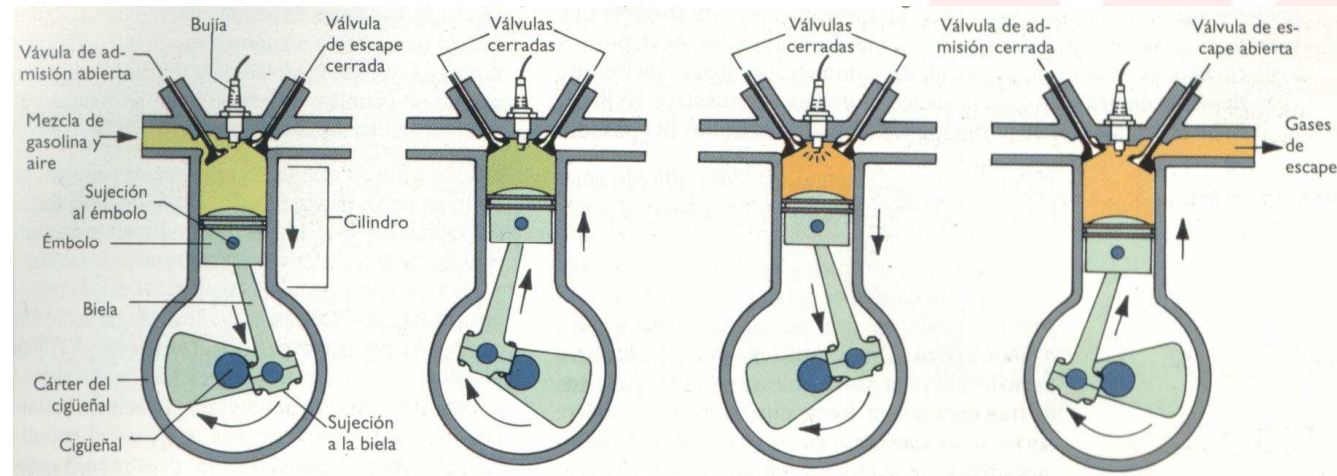
La limitación impuesta por el enunciado de Clausius nos indica simplemente que la eficiencia debe ser menor que infinito, ya que el trabajo debe ser distinto de cero.

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Máquinas térmicas reversibles. Ciclo de Carnot



¿Qué máquina térmica opera al máximo rendimiento posible?



Condiciones de reversibilidad

- Si hay intercambio de calor, el proceso debe ser isoterma (debe haber una diferencia infinitesimal de temperatura entre el sistema y su ambiente).
- Recíprocamente, si existe una diferencia finita de temperaturas entre el sistema y el ambiente, el proceso debe ser adiabático.

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Etapa (1-2) Expansión isotérmica

Se produce una expansión isotérmica, el sistema está en contacto con el foco caliente T_1 , realiza un trabajo $W_1 < 0$, absorbiendo energía del entorno, un calor equivalente Q_1 :

$$W = -nRT_0 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad W = Q_1 \quad [\Delta U = 0]$$

Etapa (2-3) Expansión adiabática

Al ser un proceso adiabático no hay transferencia de calor, el gas debe realizar un trabajo, elevando el émbolo, para lo que el cilindro debe estar aislado térmicamente.

$$\Delta U = n C_v (T_3 - T_2) = W \quad [Q = 0]$$

Etapa (3-4) Compresión isotérmica

Se produce una compresión isotérmica, el sistema está en contacto con el foco frío T_2 . Sobre el sistema el entorno realiza trabajo $W_2 > 0$ y se cede una energía equivalente en forma de calor:

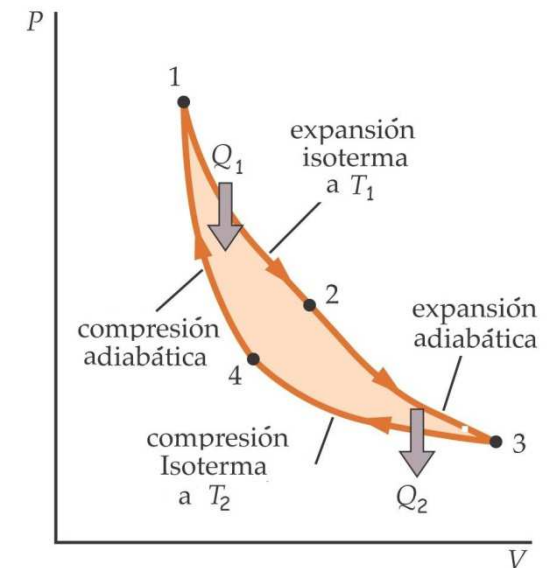
$$W = nRT_0 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad W = Q_2 \quad [\Delta U = 0]$$

Etapa (4-1) Compresión adiabática

Al ser un proceso adiabático no hay intercambio de calor con el entorno.

$$[Q = 0] \quad \Delta U = n C_v (T_1 - T_4) = W$$

Ciclo de Carnot



Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

$$\eta = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}}{nRT_1 \ln \frac{V_1}{V_2}} \quad (I)$$

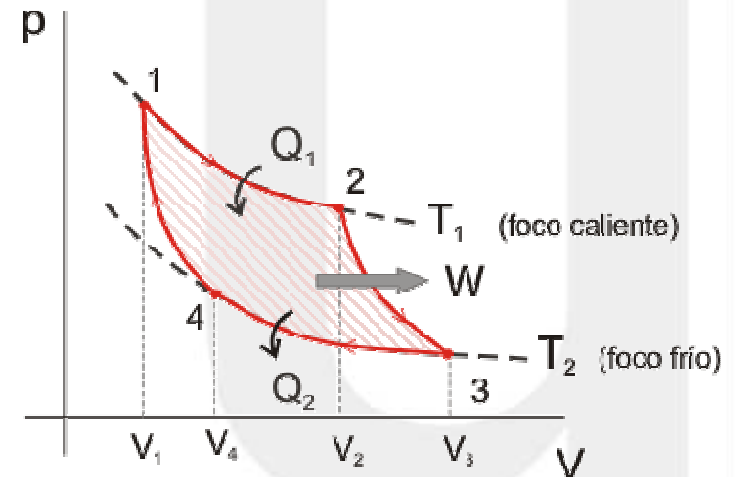
$$TV^{\gamma-1} = cte \Rightarrow \begin{cases} T_1 V_1^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1} \\ T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} T_1 = T_2 \\ T_3 = T_4 \end{cases} \Rightarrow \frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2} \quad (II)$$

$$(II) \text{ en } (I) : \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \boxed{\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c}} \left\{ \begin{array}{l} \lim_{T_f \rightarrow 0} \eta = 1 \\ \lim_{T_c \rightarrow \infty} \eta = 1 \end{array} \right.$$

Sólo depende de las temperaturas de los focos térmicos.

Rendimiento

Motor de Carnot



Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Eficiencia

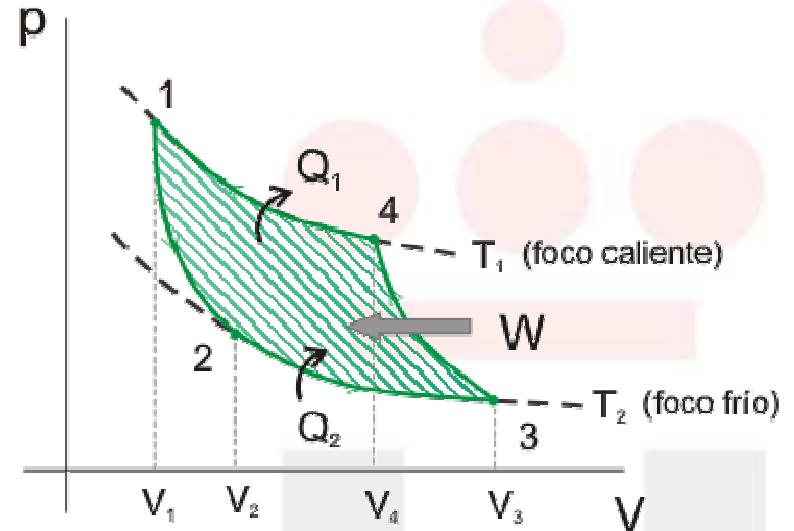
Refrigerador de Carnot

Etapa (1-2) Expansión adiabática

Etapa (2-3) Expansión isoterma

Etapa (3-4) Compresión adiabática

Etapa (4-1) Compresión isoterma



$$\eta = \frac{Q_f}{W_{neto}} \Rightarrow \eta = \frac{Q_f}{Q_c - Q_f} \Rightarrow \eta = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

$$\eta = 1 - \frac{nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_2}}{nRT_1 \ln \frac{V_4}{V_1} - nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_2}} \Rightarrow \frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2} \Rightarrow \eta = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Teorema de Carnot

El *teorema de Carnot* es un enunciado alternativo del Segundo Principio de la Termodinámica, que se formula a partir de la comparación entre máquinas reversibles y máquinas irreversibles como:

Ninguna máquina M funcionando entre dos focos térmicos tiene mayor rendimiento que el de una máquina de Carnot operando entre dichos focos.

Todas las máquinas reversibles que operen entre dos focos poseen el mismo rendimiento, dado por el de Carnot.

$$\eta_M \leq \eta_{rev}$$

Cumpléndose la igualdad si la máquina M es también reversible y la desigualdad si es irreversible.

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

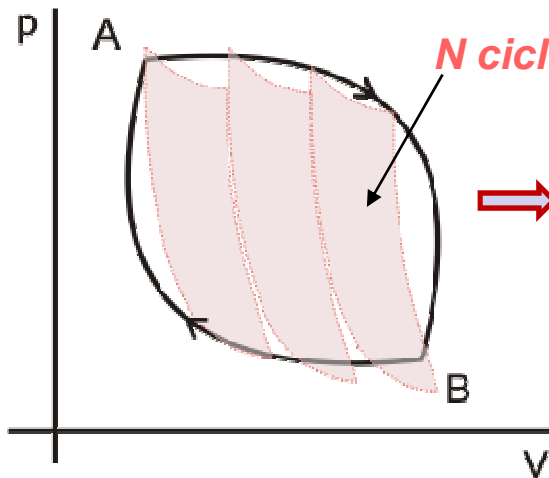
Entropía

En termodinámica, la entropía (S), permite cuantificar la parte de la energía que no puede utilizarse para producir trabajo. Es decir, permite cuantificar la irreversibilidad de un proceso termodinámico.

Teorema de Carnot

$$\eta_M \leq \eta_{rev} \Rightarrow 1 - \frac{Q_f}{Q_c} \leq 1 - \frac{T_f}{T_c} \Rightarrow \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0$$

Cumplíndose la igualdad para un ciclo reversible y la desigualdad si es irreversible.



N ciclos de Carnot

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^N \left(\frac{Q_f^i}{T_f^i} + \frac{Q_c^i}{T_c^i} \right) = 0 \Rightarrow \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\delta Q_f^i}{T_f^i} + \frac{\delta Q_c^i}{T_c^i} \right) = \oint \frac{\delta Q}{T}$$

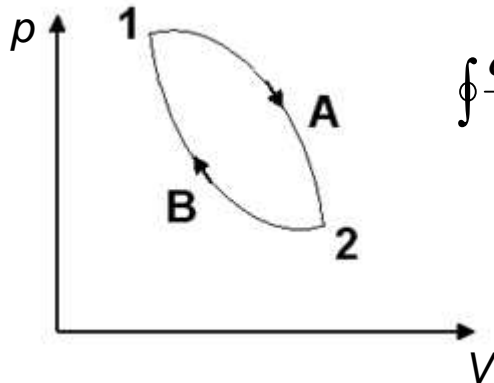
$$\Rightarrow \oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0 \Rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Desigualdad de Clausius

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Entropía

Se considera un ciclo reversible formado por dos procesos internamente reversibles A y B.



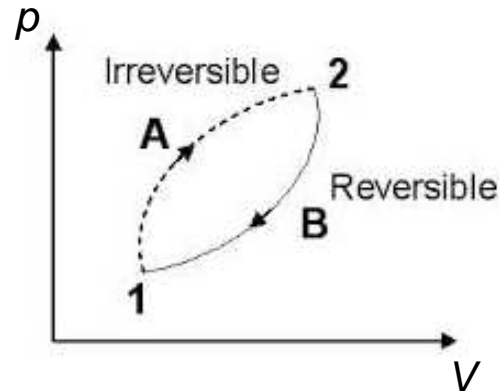
$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow \int_{1A}^{2A} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2B}^{1B} \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow \int_{1A}^{2A} \frac{\delta Q}{T} - \int_{1B}^{2B} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\Rightarrow \int_{1A}^{2A} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1B}^{2B} \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \int dS = \int \frac{\delta Q}{T}$$

$$\int dS = \int \frac{\delta Q}{T}$$

No importa el camino recorrido

$$\Rightarrow \begin{cases} dS > \frac{\delta Q_{neto}}{T} & \text{Irreversible} \\ dS = \frac{\delta Q_{neto}}{T} & \text{Reversible} \end{cases}$$



$$\Delta S_{rev} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{neto}}{T}$$

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

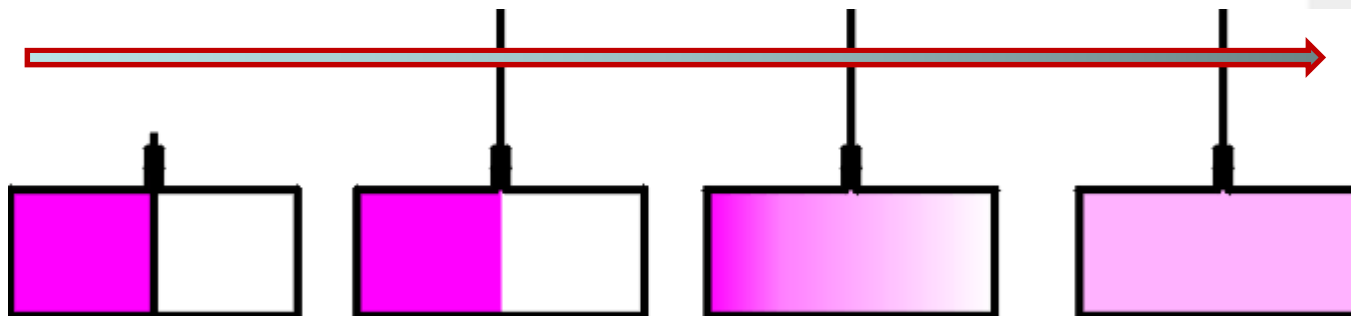
Entropía

En termodinámica, la entropía (S), nos permite cuantificar la parte de la energía que no puede utilizarse para producir trabajo. Es decir, permite cuantificar la irreversibilidad de un proceso termodinámico.

$$S = k \ln W$$

Para un sistema aislado, la variación de entropía es siempre positiva y sólo nula cuando está en equilibrio termodinámico.

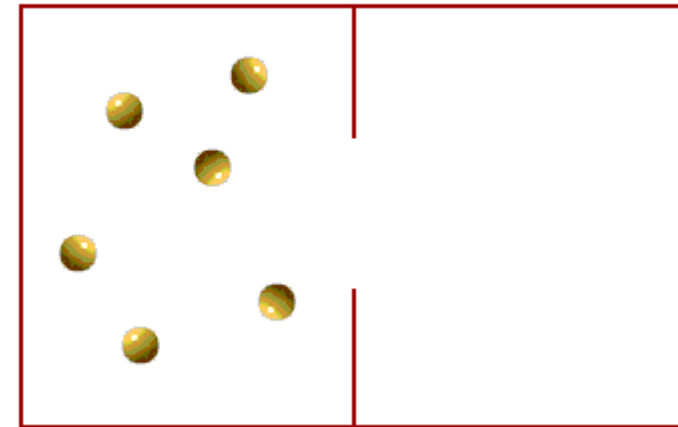
(Enunciado estadístico del Segundo Principio)



Procesos irreversibles

probabilidad termodinámica = 1

probabilidad = $\frac{1}{64}$

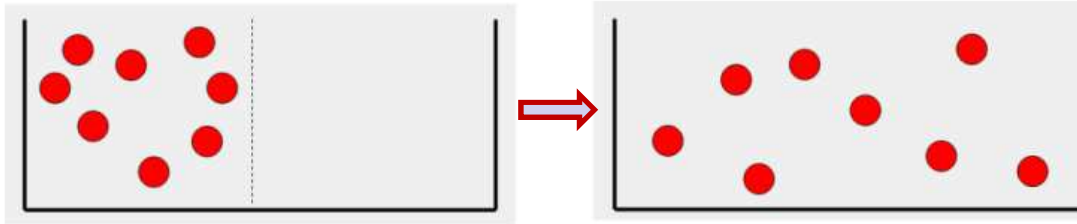


Mecánica Estadística

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Entropía

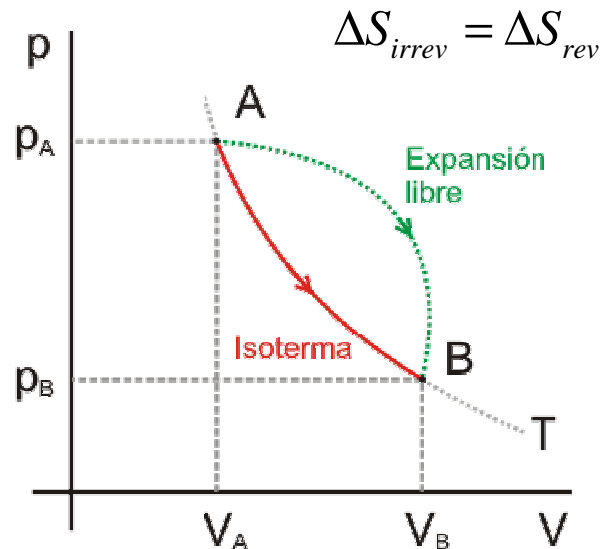
Procesos irreversibles



Expansión libre de Joule

$$\left. \begin{array}{l} Q = 0 \\ W = 0 \end{array} \right\} \Delta U = 0$$

$\Delta S = ?$



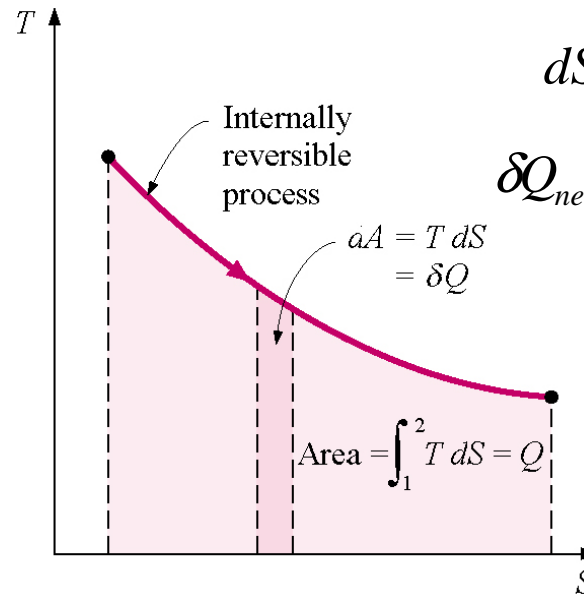
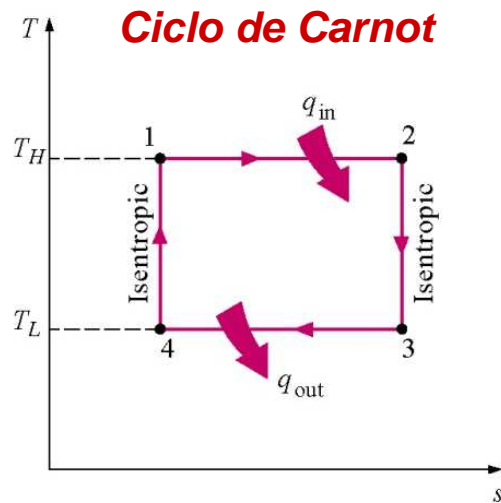
$$\int dS = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q = -\frac{1}{T} \int \delta W = -\frac{1}{T} \int (-p dV)$$

$$\int dS = \frac{1}{T} \int \frac{nRT}{V} dV = nR \int \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = S_B - S_A = nR \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Entropía



$$dS = \frac{\delta Q_{net}}{T}$$
$$\delta Q_{net} = T dS$$

Postulado de Nerst

(Tercer Principio) Tercera Ley de la Termodinámica

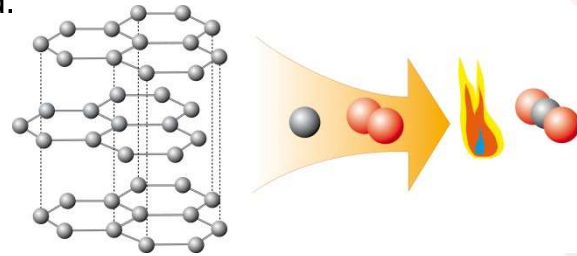
La entropía de una sustancia pura y cristalina en el cero absoluto es nula. Esta ley provee de un punto de referencia absoluto para la determinación de la entropía. La entropía relativa a este punto es la entropía absoluta.

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Combustibles y Combustión

Combustión

Reacción química exotérmica, de oxidación – reducción entre dos o más sustancias, combustible y comburente, que se realiza a gran velocidad.



Comburente

Sustancia oxidante de la combustión. En el motor de combustión interna es el **oxígeno** del aire que se encuentra en una proporción del 21% frente al 79% de nitrógeno.

Combustible

Sustancia reductora de la combustión. En los motores de combustión interna son hidrocarburos derivados del petróleo, o mezclas de éstos con otras sustancias.

Los hidrocarburos están formados por carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre.



Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Definición de Combustión

- Oxidación rápida.
- Produce calor.
- Produce luz, con o sin llama.

Reactivos

Combustible

- Sustancia que tiene la propiedad de arder
- Componentes:
 - ↑ C, H, (S)
 - ↓ O, N, H₂O, cenizas

Comburente

- Especia oxidante.
- Generalmente aire (O₂).

COMBUSTIÓN

Energía
Calorífica

Luz

Combustibles y Combustión

Productos de la Combustión

Gases de Combustión

- Completa: CO₂, H₂O, O₂, N₂, (SO₂, NO_x)
- Incompleta: Anteriores + CO, H₂

Partículas

Cenizas
Escorias

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

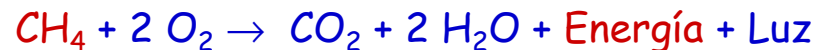
Reacción General de Combustión



Energía
Química

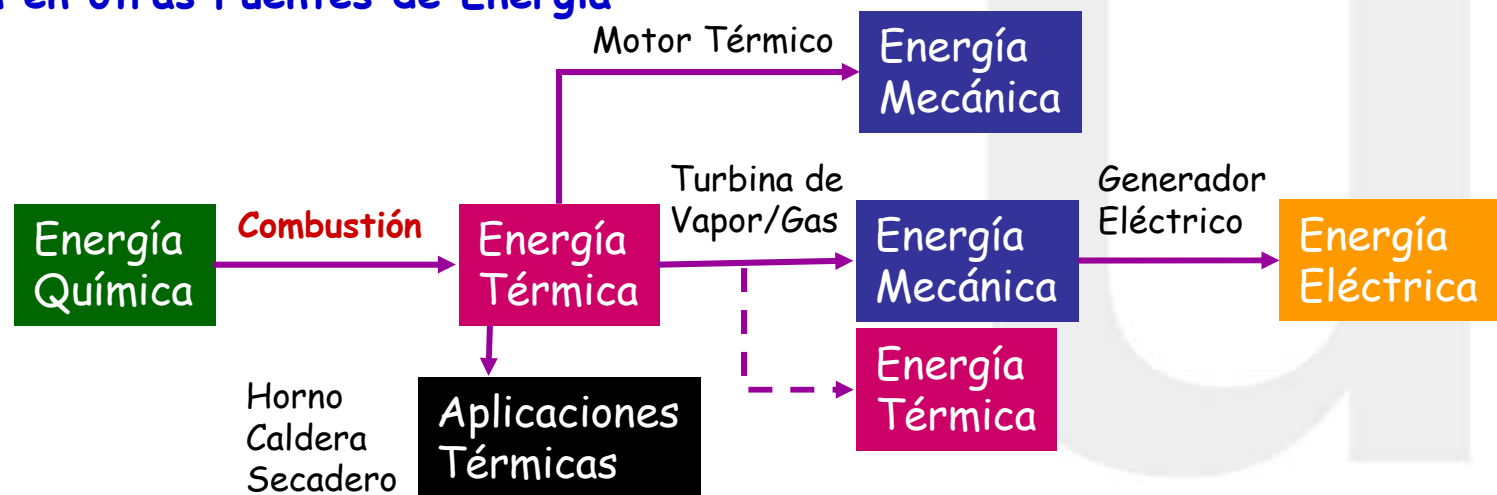
Energía
Calorífica

Ejemplo: Combustión del Gas Natural



Transformación en otras Fuentes de Energía

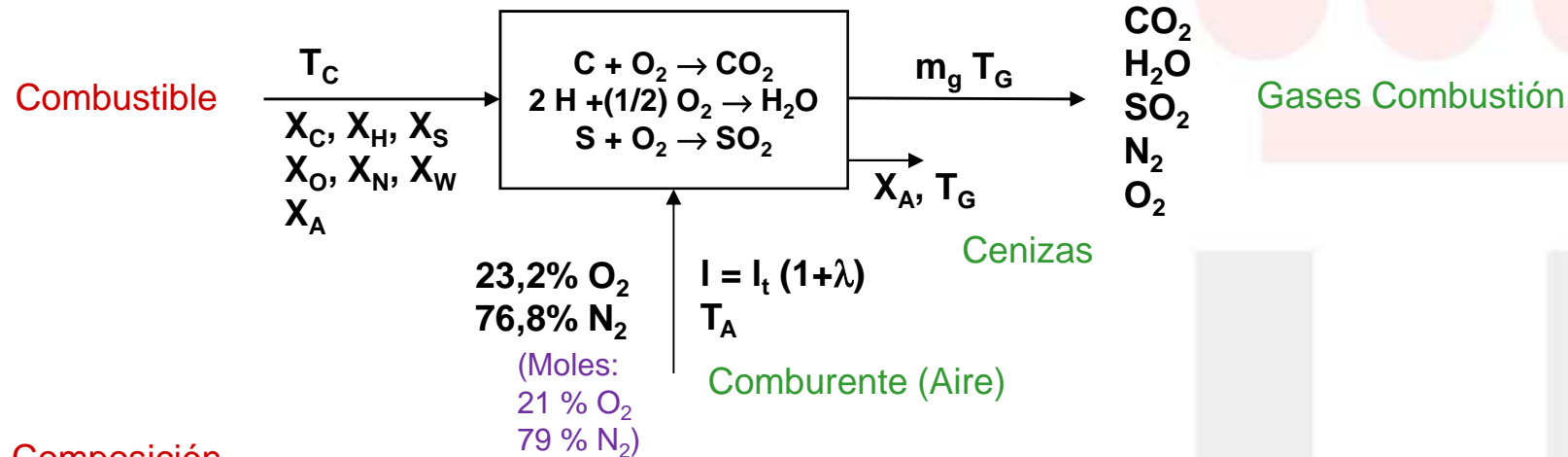
Carbón
Der. petróleo
Gas natural
Biomasa, etc.



Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

CONTENIDO ENERGÉTICO DE LOS COMBUSTIBLES

B.C. => 1 kg de combustible



Composición

- C → Carbono
- O → Oxígeno (posibles compuestos oxigenados)
- H → Hidrógeno
- N → Nitrógeno (posibles compuestos nitrogenados)
- S → Azufre
- w → agua
- a → ceniza (ash)

Fracción másica por elementos

$$x_C + x_H + x_S + x_O + x_N + x_W + x_a = 1$$

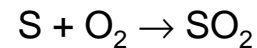
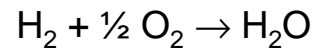
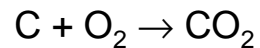
$$\chi_i = \frac{M_i}{M_{\text{combustible}}}$$

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Combustibles y Combustión

Consumo de O₂ o Aire

a) Oxígeno teórico:



Cantidad estequiométrica de O₂ necesaria para combustión completa de los distintos componentes del combustible

$$O_t(\text{kg}) = \left(\frac{\chi_C}{12}\right) \cdot (32) + \frac{1}{2} \left(\frac{\chi_H}{2}\right) \cdot (32) + \left(\frac{\chi_S}{32}\right) \cdot (32) - \chi_O \quad \Rightarrow \quad O_t(\text{kg}) = \frac{8}{3} \chi_C + 8\chi_H + \chi_S - \chi_O$$

b) Aire teórico o consumo mínimo específico de aire (L_t):

kg de aire necesario para quemar completamente 1 kg de combustible

$$L_t = \frac{O_t}{0.232}$$

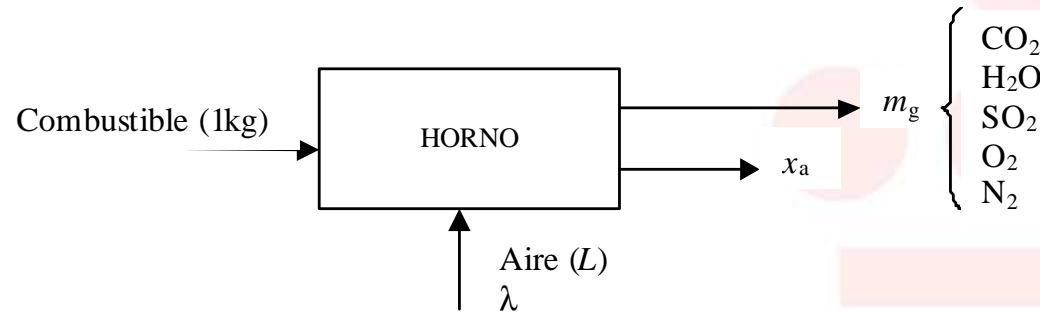
c) Consumo real de aire:

$$\lambda = \frac{L - L_t}{L_t} \quad L = L_t (1 + \lambda) \quad \lambda = \text{Coeficiente de exceso}$$

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Combustibles y Combustión

Consumo de O₂ o Aire



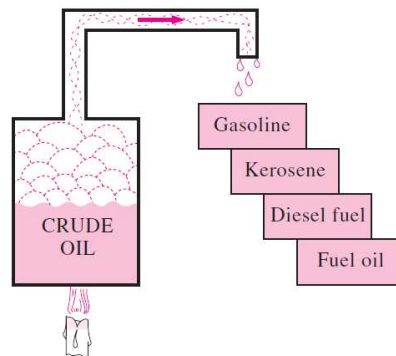
Balance de Masa

Combustible + Aire \rightarrow gases + cenizas $\Rightarrow 1 + L = m_g + m_a \Rightarrow m_g = 1 + L_t(1 + \lambda) - m_a$

Relación Aire-Combustible $AC = \frac{m_{aire}}{m_{comb}}$

Combustibles

- C₈H₁₈ \rightarrow Octano, Gasolina
- C₁₂H₂₆ \rightarrow Dodecano, Diesel
- CH₃OH \rightarrow Alcohol Metílico



A comparison of some alternative fuels to the traditional petroleum-based fuels used in transportation

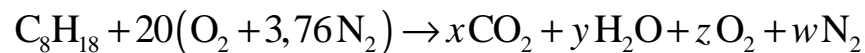
Fuel	Energy content kJ/L	Gasoline equivalence,* L/L-gasoline
Gasoline	31,850	1
Light diesel	33,170	0.96
Heavy diesel	35,800	0.89
LPG (Liquefied petroleum gas, primarily propane)	23,410	1.36
Ethanol (or ethyl alcohol)	29,420	1.08
Methanol (or methyl alcohol)	18,210	1.75
CNG (Compressed natural gas, primarily methane, at 200 atm)	8,080	3.94
LNG (Liquefied natural gas, primarily methane)	20,490	1.55

Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

Balance de la Ecuación de Combustión

Un kmol de octano (C_8H_{18}) se quema con aire que contiene 20 kmol de O_2 , como se muestra en la figura. Suponga que los productos contienen sólo CO_2 , H_2O , O_2 y N_2 , determine el número de moles en cada gas en los productos y la relación aire-combustible para este proceso de combustión.

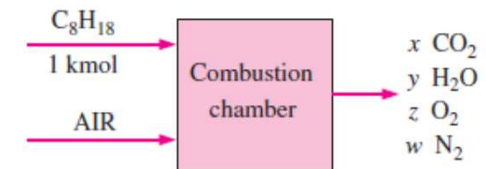
$$M_{aire} = 28,97 \text{ kg / kmol}$$



Balance de Masa Combustible + Aire \rightarrow gases

Solución:

$$AC = 24,2 \text{ kg aire / kg combustible}$$



Tema 1. Principios básicos de Termodinámica

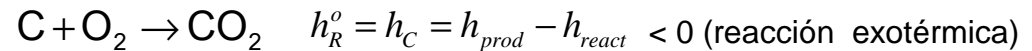
Poder Calórico

Energía liberada en la combustión completa de 1 Kg de combustible suponiendo que combustible, comburente y gases de combustión se encuentran a la misma temperatura.

$$\Delta E_{\text{sis}} = \Delta E_{\text{estado}} + \Delta E_{\text{química}} \Rightarrow \Delta E_{\text{estado}} = 0 \quad \Delta E_{\text{química}} \Rightarrow Q = H_{\text{prod}} - H_{\text{react}} \Rightarrow H_{\text{react}} = 0$$

Normalizando a la masa

$$Q = H_{\text{ref}} = H^{\circ} \Rightarrow h_{\text{ref}} = h^{\circ}$$



$$h_{f,\text{CO}_2}^{\circ} = -393,52 \text{ kJ / kmol}$$

$$\Rightarrow \text{Poder Calórico} \quad P_c^{\circ} = h_C$$

Dependiendo de que el agua formada en la combustión se encuentre en estado líquido o gas se define:

- Poder calorífico superior (PCS): agua en estado líquido
- Poder calorífico inferior (PCI): agua en estado gaseoso

$$PCS = PCI + (m h_{fg})_{\text{H}_2\text{O}}$$