

Termodinámica :

• Temperatura (T°) y Calor (Q) =

Podemos decir que dos cuerpos pueden tener iguales temperaturas pero distintas cantidades de calor, es algo análogo con los niveles de dos recipientes llenos de agua y sus cantidades de agua, en donde si hacemos hervir a los dos recipientes ambos poseerán la misma temperatura, 100°C pero tendrán diferentes cantidades de calor (Q) pues este depende de la cantidad de sustancia que haya.

Entonces podemos decir que la T° de un cuerpo es una propiedad del mismo que depende de la Velocidad con que se muevan las moléculas internas a la sustancia. Es decir, depende de la E_c (Energía Cinética) de las moléculas que lo conforman.

Pero así mismo, dos cuerpos pueden tener diferentes temperaturas, una más alta que la otra, donde la dependencia de dicha relación de T° está dada por aquel cuerpo que entregue Q al otro (o sea, está a mayor T°).

Si no existe intercambio de Q , se dice que ambos cuerpos están a la misma T° .

Al querer dar una definición de Calor debemos decir que es una forma de Energía que se transmite de cuerpo en cuerpo, si y solo si, existe una diferencia de temperatura.

Más adelante definiremos lo que se llama Cantidad de Calor (Q).

• Mediciones de Temperatura =

Para medir esta propiedad se utilizan diferentes escalas, las cuales se definieron a partir de diferentes puntos de referencia:

– Escala en grados Celcius: para dicha escala se adoptó como punto mínimo en 0°C a la Temperatura de fusión del agua a Pa; y como punto máximo, la Temperatura de evaporación de la misma, o sea 100°C .

Para obtener la graduación se subdividió a dicha separación en las 100 unidades contenidas en dicho intervalo. Podemos decir que esta escala es Lineal, pues ante las Variaciones de Graduaciones en la Escala, le corresponde iguales variaciones de T° ; pero no podemos decir que exista una relación proporcional, pues existen T° menores al 0°C , por lo tanto sería una Recta desplazada del origen.

– Escala en grados Fahrenheit: a dicha escala se le asignaron los valores de 32°F (al punto mínimo) y 212°F al máximo, pero como la amplitud de dicho intervalo es de 180, en este caso se subdividió al mismo por dicha amplitud para obtener la graduación mínima. Cumple con la linealidad pero no con la proporcionalidad.

Relación entre $^\circ\text{C}$ y $^\circ\text{F}$:

$$\underline{^\circ\text{C}} = \underline{^\circ\text{F} - 32}$$

$$\bullet 180$$

es decir que si comparamos ambas δT , veremos que :

$$1^\circ\text{C} = 5/9^\circ\text{F}$$

Pero como estas escalas no son proporcionales, es decir, no existe un cero de comparación absoluto, se adoptó una Escala Absoluta de Temperatura o Escala en grados Kelvin (°K), tomándose como en 0 °K a la mínima T° a la que podía llegarse físicamente , es decir: 0 °K == - 273,15 °C .

Vemos que esta escala es proporcional y lineal, puesto que no existe ninguna T° menor al Cero Absoluto.

NOTA : No confundir, el δT (°K) ~ δt (°C).

- Dilatación térmica =

Al aplicarle calor a un cuerpo, vemos que el mismo sufre alteraciones en sus propiedades (forma, longitud, temperatura, etc.), esto es debido a la acción del calor sobre el cuerpo.

Por ello poseemos tres tipos de dilatación, de acuerdo al tipo de propiedad fijada: lineal, superficial y volumétrica (puede aplicarse a los tres estados de la materia, dependiendo de la cantidad de variables que se tomen en cuenta)

- Dilatación de Lineal :

Si suponemos una varilla de longitud inicial (Lo) , a una temperatura inicial (to) y le entregamos una cierta cantidad de calor , de tal forma que pase a una temperatura $t > t_o$, veremos que : en la dilatación térmica, existe una cierta proporcionalidad directa con la T° (o con su incremento) , y también existe una relación directa con la longitud de la varilla , entonces se supone que:

$$\delta L = l_o * \delta * \delta T$$

$$L_o (t_o)$$

$$l - l_o = l_o * \delta * \delta T$$

$$L (t)$$

$$l = l_o * (1 + \delta * \delta T)$$

donde: δ es el Coeficiente de Dilatación Lineal y representa el aumento de Longitud de cada unidad de longitud, cuando la T° sube 1 °C.

- Dilatación Cúbica :

Si hacemos una analogía de la dilatación Lineal para un cuerpo en 3D tendremos que por cada dimensión de él habrá una dilatación Lineal, por lo tanto :

Si consideramos al Volumen del Cubo como :

$$V = L_1 * L_2 * L_3 ;$$

Y consideramos una dilatación lineal

en cada arista, entonces :

$$V = V_o * (1 + \delta * \delta T)^3$$

Donde si desarrollamos el cubo de ese binomio obtenemos:

$$1 + 3 * \delta * \delta T + 3 * \delta \delta * \delta T^2 + \delta^3 * \delta T^3$$

y al ser δ muy pequeño, podríamos decir que la fórmula de dilatación cúbica sería reducida a:

$$V = V_0 * (1 + 3 * \delta * \delta T)$$

Donde podemos decir que: $\delta \delta \delta \delta$

NOTA :

- Podemos afirmar que el valor de dilatación de los cuerpos no depende de la forma de los cuerpos, puesto que ponemos como ejemplo un cuerpo no simétrico y si lo subdividimos en pequeños cubitos de un volumen diferencial, llegaríamos a la conclusión de que la fórmula es aplicable para un cuerpo de cualquier forma.
- También podemos decir que si consideramos a la densidad definida como la cantidad de materia por unidad de volumen ($\delta m / v$), entonces podemos decir que ella varía también ante las dilataciones de los cuerpos de forma inversamente proporcional:

$$\delta m / V_0 * (1 + \delta * \delta T)$$

Recordar : *el módulo de Compresibilidad se definía como :*

$$B = - \frac{\delta P}{\delta V / V_0}$$

$$\delta V / V_0$$

- CALORIMETRÍA =

La Calorimetría trata el estudio de las cantidades de calor (Q) intercambiadas entre los cuerpos cuando interactúan entre ellos.

Primeramente podríamos decir que el calor es una forma de Energía, la cual se intercambia entre cuerpos y en el medio ambiente. Podríamos afirmar entonces, que el Calor es una forma de Energía en movimiento, que como ya dijimos, depende de la cantidad de sustancia que tengamos y del intervalo de T° , por lo tanto para que haya intercambio de calor debe haber un salto térmico.

Por ello definimos la variable que nos indicará cuanta cantidad de Calor posee un cuerpo, y la denominamos con la letra Q, por lo tanto:

$$Q = m * c * \delta T$$

Donde la cte. c se denomina Calor Específico, y se verá más adelante.

- Unidades: La unidad fundamental es la CALORIA, que se podría definir como: La cantidad de calor necesario que hay que entregar (o quitar) para cambiar (elevar o disminuir) en $1^\circ C$, 1 gr de agua pura que se encuentra a $14^\circ C$ de temperatura.

Así mismo, se adoptó una nueva unidad denominada Joule cuya equivalencia es:

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

- **Principio de Conservación de la Energía:**

El principio de conservación de Energía Mecánica, conjuntamente con la descripción de que el Calor es una forma de Energía, llevó a dos científicos (Joule y Mayer) a pensar que todas las formas de energías eran equivalentes y por lo tanto, debían complementarse unas con otras, es decir, que la energía total en un proceso debía mantenerse cte.. Por ello se plantearon que:

$$Em(i) + Ecal(i) = Emf(f) + Ecal(f)$$

Entonces podríamos decir, para nuestro caso, que no nos interesa las Em, por lo tanto debe cumplirse en todo proceso que:

$$Q \text{ absorbido} = Q \text{ cedido}$$

A esta ecuación se la denomina: *Ecuación fundamental de la Calorimetría.*

Entendemos entonces que cuando un cuerpo absorbe calor, la energía de sus moléculas aumenta y que cuando cede calor al medio ambiente (o se le quita ese calor), sus moléculas disminuyen su energía. El cambio de energía en las moléculas del cuerpo puede ser que produzca: una variación de velocidad en ellas, que por lo tanto se traduce como variación de T°; o también puede suceder que haya un cambio de estado en el cuerpo sin que se produzca variación de energía en sus moléculas (por ende tampoco habrá variación de T° en el cuerpo).

- **Capacidad Calorífica (C):**

Se define simplemente como la propiedad de las sustancias de almacenar o liberar una determinada cantidad de calor, por cada °C que las mismas varían:

$$C = Q / \Delta T$$

Pero ésta variable no está independizada de la cantidad de materia tomada como muestra para el proceso a realizarse, por lo tanto, se define una nueva característica de cada sustancia la cual no depende de la cantidad de sustancia tomada como muestra. A esta característica se la denomina **Calor Específico** de una sustancia:

$$c = \underline{C} = \underline{Q}$$

$$m \cdot \Delta T$$

Esta es una característica propia de cada sustancia y como veremos más adelante varía de acuerdo al tipo de transformación realizada en la sustancia (ejemplo: transformaciones de gases, a P=cte. y V=cte.) y también varía con la T°, pero si se especifica la P y T, entonces se tendrá un solo valor de él.

- **Calorímetro de Mezclas:**

Es un instrumento que sirve, mediante la implementación de un equivalente de agua de la sustancia a medir, para poder hallar el valor de las Cantidades de Calor desprendidas en un proceso físico o químico.

Para hallar dicha incógnita, podemos plantear la Ecuación fundamental de la Calorimetría:

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

Donde :

- $Q_{abs.} = m_{agua} * c_{agua} * \Delta T_{agua} + m_{cal.} * c_{cal.} * \Delta T_{cal.}$
- $Q_{ced.} = m_{sust.} * c_{sust.} * \Delta T_{sust.}$

Entonces, al reemplazar por los datos que tenemos, obtenemos las incógnitas.

NOTA: Si no tuviéramos los datos del Calor Específico del Calorímetro (c), lo que hacemos es hallar la Capacidad Calorífica del mismo que viene expresada por la fórmula:

$$C_{cal.} = c_{cal.} * m_{cal.}$$

Debemos tener en cuenta que esto siempre se cumple cuando los cuerpos no cambian sus estados, porque sino habría que agregar los Q que se desarrollan en los cambios de estados de las sustancias, los cuales llevan en nombre del Estado al que trasladarán a la sustancia.

• Cambios de Estados y Cantidad de Calor durante ellos:

Las materia puede presentarse en tres estados diferentes, los cuales son: líquido, sólido y gaseoso. Cada uno de ellos posee una estructura molecular diferente, que le proporciona una serie de características que lo distinguen de los demás.

Así mismo, podemos llevar a una cierta cantidad de materia elegida a cualquiera de estos estados, simplemente entregándole la cantidad de calor (Q) suficiente como para modificar la Ec de sus moléculas (variando así su velocidad, que por consiguiente realiza un cambio en la T° de la sustancia), tal que se produzca un cambio en sus estructuras moleculares, pasando así al estado deseado.

Este razonamiento se puede realizar por ejemplo para el Agua Pura:

T°

Q_{lat.Vap.}

100°C

Q_{sensible}

0 Q_{lat.Fu.} Q

Q_{sensible}

Donde se denomina Cantidad de Calor Latente (L.) a la cantidad de calor necesario para hacer pasar a la sustancia de un estado a otro.

En este caso existen dos Q_{lat.}, uno es el que sirve para pasar de Sólido a Líquido (Fusión) y otro para pasar de Líquido a Vapor (Evaporación), que se calculan como:

- $Q_{lat.Fu.} = m * L_f ;$
- $Q_{lat.Vap.} = m * L_v ;$

Podemos decir que en los procesos de fusión y evaporación de las Sustancias, no hay (por un instante) variación de T° en las mismas.

NOTA:

También cabe aclarar que a medida que la pendiente del Q_{sensible} sea mayor, nos estará indicando que para llegar a una T° determinada necesitamos entregar (o que el sistema libere) menos cantidad de calor.

¡RECORDAR! :

La Ecuación Fundamental de la Calorimetría no está considerando los cambios de estado de la materia, por lo tanto si los consideráramos, quedaría:

$$Q_{\text{absorbido}} = Q_{\text{cedido}} + Q_{\text{lat}}$$

GASES IDEALES.

- **Leyes de los Gases Ideales** =

- Ley de Boyle – Marriott:

La ley de Boyle–Marriott consiste en realizar una transformación a $T=\text{cte.}$ de un gas ideal situado en un cilindro. La transformación se realiza de la siguiente forma:

Supongamos que tenemos un cilindro con unas determinadas características de P , T y V . Sobre el émbolo del cilindro realizamos una presión, tal que llevemos al gas a un V_1 y P_1 , manteniendo la $T=\text{cte.}$. Esto lo hacemos realizando muy lentamente la variación de P , con lo cual permitimos que el cilindro libere el Q que se obtuvo por dicha variación.

Por lo tanto se cumple lo siguiente:

$$P_0 * V_0 = P * V = \text{cte.}$$

Generalizando para cualquier tipo de transformación:

$$\mathbf{P * V = cte.}$$

T

- Ley de Gay–Lussac:

La ley de Gay–Lussac indica que los gases se dilatan cúbicamente, por lo tanto:

$$\mathbf{V = V_0 * (1+\alpha\Delta T)}$$

Donde :

V_0 = es el volumen del gas a 0°C (recordemos que no es el 0 absoluto).

α es el coeficiente de dilatación de los gases, para los cuales es una cte. que vale $1/273,15^\circ\text{C}$, debido a que a esa T° los gases poseen un volumen nulo (al cero absoluto).

• Ecuación de Estado de un Gas ideal:

Debemos hallar una ecuación que me permita saber el estado del gas, en cualquier momento, durante la transformación que se le realice.

Para tal motivo, supondremos cualquier transformación :

P

P 2

Po 1

T

donde $T > T_0$

T_0

V_0, V_1, V_2

tenemos varios caminos para recorrer pero podemos elegir los más fáciles:

- Isobárico: desde V_0 a V_1 , con $P_0 = \text{cte.}$;
- Isotérmico: desde 1 a 2, con $T = \text{cte.}$

Entonces, por ley de Gay-Lussac, suponiendo $T_0 = 0^\circ\text{C}$, tendremos:

$$V_1 = V_0 * (1 + \alpha \Delta T)$$

En la vía Isobárica.

Luego , desde el punto 1 al 2 lo comprimimos desde P_0 a P (aumenta la P, pero el V disminuye), por ser Isotérmica:

$$P * V = P_0 * V_1 \text{ (a una temperatura igual a T)}$$

Reemplazando las expresiones, tendremos que :

$$P * V = P_0 * V_0 * (1 + \alpha \Delta T)$$

Divido y multiplico por α :

$$P * V = P_0 * V_0 * \alpha (\Delta T) \text{ pero } 1/\alpha = 273,15^\circ\text{C entonces:}$$

$P * V = P_0 * V_0 * \frac{T}{T_0}$ (T + 273,15 °C) donde el paréntesis indica la

Temperatura en grados Kelvin .

$$P * V = P_0 * V_0 * \frac{T}{T_0}$$

$$\underline{P * V} = P_0 * V_0 * \frac{T}{T_0}$$

T

Si trabajamos con **1 mol** de sustancia, vemos que todos los gases ocupan el mismo volumen (22,4 Lts.), si reemplazamos en la fórmula:

$$\underline{P * V} = 101325 \text{ Pa} * 22,412 \text{ dm}^3 * \frac{1}{273,15 \text{ °C}} = \mathbf{8,314 \text{ J/mol} * \text{°K}}$$

T

A este valor se lo denomina como Constante universal de los Gases (R).

Para **n** moles del gas (**n = m / M**), tendremos:

$$\mathbf{P * V = n * R * T}$$

A la cual se la denomina Ecuación de Estado de un Gas Ideal.

NOTA: Si queremos averiguar, la densidad (ρ) de un gas la despejamos de aquí:

$$P * V = (m / M) * R * T$$

$$P * M = \rho * R * T$$

$$\rho = \underline{P * M}$$

$$R * T$$

• Transformaciones de Gases:

• Transformaciones Isotérmicas:

Estas transformaciones se realizan a T=cte. y si nos remontamos a la fórmula de Boyle–Marriott, con T= cte., nos encontramos con la ecuación de una hipérbola:

P

P

P₀ T= cte.

0 V V₀ V

Ejemplo:

Un ejemplo de una transformación isotérmica sería el hecho de calentar un recipiente destapado, lleno de aire, con lo cual la T° se mantendría cte. e igual a la T° ambiente ;

Otro ejemplo sería calentar a intervalos regulares un recipiente lleno de gas y tapado, con lo cual mantendremos la $T = \text{cte.}$ debido a que no lo calentamos constantemente, sino que lo hacemos en intervalos, dejando que la T° se estabilice.

- Transformaciones Isobáricas:

Son transformaciones que se realizan a $P = \text{cte.}$ por lo tanto en el gráfico de $P = f(V)$, obtendremos

P

$P = \text{cte.}$

0 V_0 V V

Ejemplo:

Un ejemplo de transformación Isobárica sería, un pistón sobre cuyo émbolo se sitúe una cantidad X de arena. Si vamos retirando granito por granito (es decir un valor diferencial de arena), estaremos produciendo una expansión del gas, pues su V aumentará, pero lo hará a $P = \text{cte.}$ debido a la lentitud del proceso.

- Transformación Isocóra:

Es aquella que se realiza a $V = \text{cte.}$ donde el gráfico será:

P

P

T

P_0

T_0

0 $V = \text{cte.}$ V

Donde la ecuación característica, está dada por:

$$\underline{P_0 = P}$$

$$\underline{T_0 = T}$$

Donde ésta ecuación viene de la Ley de Boyle – Marriott.

Ejemplo:

Un ejemplo de una transformación Isocora sería en un pistón si le trabamos el émbolo, realizamos la transformación pero será siempre al volumen fijado.

- Transformación Adiabática:

Se dice que una transformación es adiabática cuando no intercambia calor con el exterior. Si se comprime rápidamente un gas, aumenta la T° del mismo, pues el trabajo que se efectúa en la compresión se transforma íntegramente en calor. El gas se ha comprimido entonces adiabáticamente, pues no ha recibido ni entregado calor al exterior.

Definimos al cociente entre los Calores Específicos a Presión Cte. y Volumen Cte. como una cte., entonces la fórmula de la transformación Adiabática será:

$$P * V = \text{cte.}$$

Donde:

$$= c_p / c_v$$

Ejemplo:

Al desinflarse un neumático de un coche, vemos que el gas realiza un trabajo pero lo hace sin entregar calor al medio, por lo tanto utiliza su propia energía interna para hacerlo.

Su gráfica será :

P

$$P * V \propto \text{cte.}$$

0 V

- Transformaciones Reversibles:

Si un sistema en determinado estado, bien determinado (A), está sometido a unas acciones (calor, fuerza, etc.) y pasa a un nuevo estado (B), experimenta una transformación (atravesando una serie de estados intermedios que se suceden de una manera continua). Se dice que la transformación es reversible si, a partir del estado (B) y sometiendo al sistema a las mismas acciones de antes puede retroceder y tomar su primitivo estado (A), pasando en orden inverso por los mismos estados intermedios.

Las transformaciones reales no pueden satisfacer esta condición, pues el solo hecho de realizarse implica que las acciones a que ha sido sometido el sistema determinan exactamente el sentido de la transformación en cada uno de los estados sucesivos por que pasa.

Por esto, se desprende:

1º) Toda transformación real es irreversible ;

2º) Una transformación reversible está constituida por una sucesión de estados de equilibrio ;

3º) Las transformaciones reversibles son las de máximo rendimiento, puesto que en ella toda la energía disponible sería utilizable.

- Trabajo realizado por un gas:

El gas al expandirse o comprimirse desarrolla un camino recorrido (sea cual fuera su recipiente), y lo desarrolla precisamente debido a la acción de Fuerzas Intermoleculares propias de los gases.

Todo esto hace suponer que los gases realizan un Trabajo, que por la fórmula viene expresado por:

$$dW = F \cdot dx$$

Pero por definición de Presión: $P = F / A$; tenemos que:

$$dW = P \cdot A \cdot dx \text{ donde : } dV = A \cdot dx.$$

Por lo tanto:

$$dW = P \cdot dV$$

$P; V; T.$

$F \cdot F'$

dx

A

NOTA: Por convención se considera que =

$W > 0$ Expansión.

$W < 0$ Compresión

Vemos que en este tipo de transformaciones (de gases) debe tratarse de que se realicen lo más reversibles posibles, debido a que sino lo son, el trabajo realizado en la ida del pistón es diferente al de la vuelta (una de las causas es el rozamiento).

El procedimiento sigue los pasos que a continuación se detallan:

- Si la $F = F'$ (presión del gas y del medio, iguales), entonces:

$$W_{\text{gas}} = W_{\text{medio}}$$

- Si F' disminuye (para vencer al rozamiento), entonces:

$$W_{\text{gas}} > W_{\text{medio}}$$

- Al volver al punto de Inicio, para que sea reversible, F' debe aumentar, por lo tanto:

$$W_{\text{gas}} < W_{\text{medio}}$$

En conclusión, la E_c del medio disminuyó, por lo tanto el estado inicial del medio no es el mismo que el final. Por ello, el trabajo debe realizarse en una forma reversible.

- Cálculo del Trabajo para los distintos tipos de transformaciones:

• **Transformación Isobárica (P=cte.):**

$W_{ab} = P \cdot dv$ pero como $P=cte.$, entonces:

$$W_{ab} = P \cdot dv$$

$$W = P \cdot \delta V = P \cdot (V_b - V_a)$$

• **Transformación Isotérmica (T=cte.):**

$W_{ab} = P \cdot dv$ Pero por Ley de Boyle – Marriott:

$$P_a \cdot V_a = P_b \cdot V_b = P \cdot V$$

$$P = \frac{P_a \cdot V_a}{V}$$

$$V$$

Entonces, reemplazando:

$$W_{ab} = P_a \cdot V_a \cdot \frac{dv}{V}$$

$$V$$

$$W_{ab} = P_a \cdot V_a \cdot \ln [V_b / V_a] \text{ que equivale a decir:}$$

$$W_{ab} = n \cdot R \cdot T \cdot \ln [P_a/P_b]$$

• **Transformación Isocóra (V=cte.):**

$$W_{ab} = P \cdot dv$$

Pero como $V=cte.$, entonces el $dv = 0$ por lo tanto en este tipo de transformación el gas no realiza trabajo alguno:

$$W_{ab} = 0.$$

• **Primer Principio de la Termodinámica =**

Hemos visto que cuando se le entrega calor a un gas y se mantiene cte. su presión (proceso Isobárico), parte de ese calor es empleado por el gas en realizar un trabajo contra la Presión exterior; y otra parte del mismo, lo utiliza para aumentar su T° .

Pero de acuerdo con la teoría cinética, esto último significa que ha aumentado la E_c de sus moléculas (debido al aumento de la T° del gas), a ésta clase de energía se la denomina Energía Interna del gas, y sería la sumatoria de todos los aportes de E_c provistos por cada molécula del gas.

El razonamiento anterior no es más que la aplicación del Pcpio. de Conservación de la Energía a procesos en donde se producen transformaciones de Calor en Trabajo y viceversa.

Por lo tanto podemos enunciar el 1° Principio de la Termodinámica como:

En toda transformación donde intervengan el Q y el W, la cantidad de calor (Q) entregada a un sistema es igual al trabajo realizado por el sistema (W), más la variación de la energía Interna del mismo (δU):

$$Q = W + \delta U$$

Mediante una experiencia, se demostró que la δU no depende de la trayectoria de expansión o compresión de un gas, ni de su P o V, sino que sólo depende del δT al cual se efectúe el proceso. También se demostró que dependía en forma directa de la cantidad de sustancia (y es algo obvio pues a mayor m, mayor cantidad de moléculas, y por lo tanto mayor es la Ec que aporta cada una de ellas), por lo tanto, podrá calcularse como:

$$\delta U = m * c_v * \delta T$$

independientemente del proceso realizado.

NOTA: Es evidente que si el proceso no posee cambios de T° (Isotérmico), la $\delta U=0$ debido a que es una función de la T° (también ocurre en procesos cerrados, donde el estado final coincide con el inicial).

- Tipos de Ciclos: se puede definir como ciclo reversible al conjunto de procesos que hacen regresar a un sistema a sus condiciones originales .

- Ciclo Térmico: es aquel que cumple con el siguiente esquema de desarrollo:

P

A

Q (1)

W

(2)

B

0 V

donde :

Wneto (+) porque: **W (a-1-b) > W (b-2-a) ;**

Q > 0 ; (pues se le está entregando al sistema).

- Ciclo Frigorífico o Abierto:

Es el contrario al térmico; se recorre en sentido antihorario:

P

A

Q (1) Wneto

(2)

B

- V

donde :

$W_{\text{neto}} < 0$; (porque **$W_{ab} < W_{ba}$**)

$Q < 0$; (pues el sistema me entrega Calor).

• Consideraciones de la 1° Ley para los procesos de transformación vistos:

• Isobárico ($Q = W + \delta U$)

- $Q > 0$;
- $W > 0$;
- $\delta U > 0$.

• Isotérmico ($Q = W$)

- $Q > 0$ (tomando el caso de expansión);
- $W > 0$;
- $\delta U = 0$ (no hay variación de la T°).

• Isocóro ($Q = \delta U$)

- $Q > 0$ (tomando el caso de expansión);
- $W = 0$ (pues no hay variación del V).
- $\delta U > 0$.

• Adiabático ($W = - \delta U$)

- $Q = 0$ (no entrega ni absorbe calor);
- $W > 0$ (tomando el caso de expansión);
- $\delta U < 0$.

• Consideraciones de Signos según convenciones:

$Q > 0$ $W > 0$ (expansión)

(absorbe calor)

$W < 0$

(compresión) $Q < 0$ (libera calor)

• **Relación de Mayer :**

Expresa la relación existente entre los calores específicos de los gases de acuerdo a dos de las formas más usuales de transformación: el calor específico a *volumen cte.* y el calor específico a *presión cte.*.

Mayer comprendió que como el δU no variaba con la trayectoria entonces cualquier transformación puede expresarse en función de una Isocora y una Isobara (siempre teniendo en cuenta que como a $V = \text{cte.}$ no se realiza trabajo entonces: $Q_v < Q_p$, por lo tanto:

P

$$P \rightarrow B \quad Q_v = \delta U$$

Q_p

(P) $P_a \rightarrow A \rightarrow C$

$$0 \rightarrow V \rightarrow V_c \rightarrow V$$

Donde:

$$Q_v = m \cdot c_v \cdot \delta T \text{ y } Q_p = m \cdot c_p \cdot \delta T.$$

Sabiendo que : $Q_p > Q_v$ por lo tanto: $c_p > c_v$.

Aplicamos el 1° p.cio. a Q_p , de donde:

$$Q_p = W + \delta U$$

$$m \cdot c_p \cdot \delta T = m \cdot c_v \cdot \delta T + P \cdot \delta V$$

Pero sabemos que: $P \cdot \delta V = n \cdot R \cdot \delta T$ y si lo reemplazamos en lo anterior.

Entonces quedará:

$$m \cdot c_p \cdot \delta T = m \cdot c_v \cdot \delta T + n \cdot R \cdot \delta T$$

$$m \cdot c_p = m \cdot (c_v + R / M)$$

$$c_p = c_v + \underline{R}$$

M

• Máquinas Térmicas $\equiv$

Son aquellas que cumplen con el ciclo térmico, el cual es un ciclo cerrado que consta de: dos curvas adiabáticas y dos curvas isocóras dispuestas de la siguiente forma:

P

A

W_{ab}

Q_c B

D Q_f

C

0 V

Este ciclo térmico es igual al ciclo de un motor de 4 tiempos pues:

- Desde A – B : existe una expansión (admisión);
- Desde B – C : ingresa la mezcla de aire y combustible (se libera calor al exterior).
- Desde C – D : se realiza la compresión de la mezcla (logrando aumentar la T° de la misma).
- Desde D – A : se le entrega calor a dicha mezcla (bujía), por lo que hay una combustión.

Por lo tanto de acuerdo al gráfico, tendremos:

$W_{\text{neto}} = W_{\text{ad}} = W_{\text{ab}} + W_{\text{cd}}$ pues $W_{\text{bc}} = W_{\text{da}} = 0$ por ser a $V = \text{cte.}$.

Esto por el 1º principio. será igual a :

$W_{\text{neto}} = Q_{\text{neto}}$

$W_{\text{ab}} + W_{\text{cd}} = Q_{\text{ad}}$

En las Isocoras se cumple que:

$Q_{\text{neto}} = Q_{\text{c}} + Q_{\text{f}} = \delta U + W_{\text{neto}}$ pero $\delta U = 0$ en todo el trayecto.

$Q_{\text{c}} + Q_{\text{f}} = W_{\text{ab}} + W_{\text{cd}}$

Como el rendimiento no es igual a 1 (es decir posee pérdidas), podemos decir que lo que se entrega al aire (Q_{f}) es inutilizable, por lo tanto provocamos un aumento de su δU y podemos expresar al W como:

$W = Q_{\text{c}} - Q_{\text{f}}$ (el signo de Q_{f} es debido a que es saliente)

Esquema de una máquina Térmica:

T_{c} (toma) Q_{c}

W (cede: $W > 0$)

T_{f} (entrega) Q_{f}

El funcionamiento básico de una Máquina Térmica es el de extraer calor de una fuente Caliente, y entregárselo a una fuente Fría, a expensas de ello se realiza un trabajo para sacar dicho calor de Q_{c} . Este trabajo (W) es devuelto al medio ambiente en forma de energía.

A nivel de energías internas (δU) sucede lo siguiente: la energía interna del cuerpo caliente va disminuyendo a medida que pasa el tiempo; por el contrario, δU_{f} va a ir aumentando a medida que va recibiendo de la fuente más caliente, por consiguiente tienden al equilibrio térmico, y por ende el trabajo entregado es cada vez menor.

Esto repercute en un bajo rendimiento de la máquina:

Rendimiento de una Máquina Térmica:

$\delta \delta W_{\text{neto}}$

Q_c

Que para nuestro caso:

$$\delta = Q_c + Q_f$$

Q_c

NOTA :

Todo esto se cumple si y solo si la transformación es reversible.

• Máquina Frigorífica =

Se denomina máquina frigorífica a aquella capaz de quitarle calor a los cuerpos fríos (Q_f), mediante un trabajo entregado externamente (W), y entregar dicho calor a los cuerpos calientes (Q_c).

Cumple con el ciclo frigorífico visto anteriormente y su esquema representativo viene dado por:

T_c (entrega) Q_c

W ($W < 0$)

T_f (toma) Q_f

Podemos encontrar un valor para expresar el trabajo que se le debe entregar:

$$-Q_c = Q_f - W$$

los signos se deben al sentido que indica el diagrama.

Entonces aquí se define algo muy parecido al rendimiento, pero se lo llama *Eficiencia*:

$$\delta = \frac{Q_f}{-W}$$

$-W$

Si reemplazamos por la ecuación hallada anteriormente ($W = -Q_c - Q_f$), obtendremos:

$$\delta = Q_f / -(-Q_c - Q_f) = Q_f / Q_c + Q_f$$

• Ciclo de Carnot:

Existe un ciclo que es el de mayor rendimiento y fue creado por Carnot, al cual se le ocurrió armar un ciclo compuesto por dos curvas Adiabáticas y dos Isotérmicas.

Lo ideó en base al pensamiento de que un gas debe recorrer una transformación en forma reversible y ello lo puede hacer a condición de que, durante todo el tiempo que dure el intercambio de calor con una de las fuentes, el sistema permanezca a la misma temperatura que dicha fuente, es decir que describirá durante todo el ciclo dos transformaciones (expansión y compresión) Isotérmicas (una a T_c y otra a T_f)

En cuanto a las transformaciones que lo conducen entre T° , no deben perder nada del calor que se intercambia, siendo éstas transformaciones Adiabáticas reversibles indefectiblemente.

El ciclo de Carnot está representado gráficamente por el siguiente diagrama:

P

A

$Q_c T_c$

W_{ab}

W_{da}

B

W_{bc}

D

C

0 V

$Q_f W_{cd} T_f$

El rendimiento se calcula de la misma forma que una máquina Térmica.

El proceso de este ciclo es el siguiente:

1°– En la Isoterma AB se produce la expansión del gas (aumenta V y disminuye P). El sistema absorbe una cantidad de calor Q_c , basta suponer que la recibe de una fuente de calor a una temperatura cte. igual a T_c .

2° – En la adiabática BD el gas se expansiona sin producir ninguna alteración del calor absorbido.

3° – En la Isoterma CD, el sistema se comprime (aumenta P y disminuye V). Aquí se libera una cantidad de calor Q_f , que se le cede a la fuente fría de temperatura T_f .

4° – En la Adiabática DA, el sistema se comprime sin perder ni ganar calor.

Así se cierra el ciclo, siendo la diferencia de calores igual al trabajo producido externamente : $W = Q_c - Q_f$ que equivale al área encerrada dentro del ciclo.

• **Segundo Principio de la Termodinámica =**

Siempre se trata de encontrar la máquina ideal, es decir, aquella capaz de tomar calor de una fuente caliente y abundante (como el océano) y convertirlo completamente en trabajo útil. Entonces nos ahorraríamos el hecho de tener que construir una fuente a mayor T° que la ambiente para poder tener la fuente caliente.

En analogía, podríamos tratar de construir el refrigerador ideal, tratando de que pase calor de un cuerpo frío a uno caliente sin tener que gastar trabajo para ello.

Ninguna de estas dos ideas violan la primer ley de la Termodinámica, pues se mantendría la energía total siempre cte..

La 2° Ley de la termodinámica establece la imposibilidad de construir éstos tipos de máquinas.

Existen varios tipos de enunciados, todos equivalentes entre sí:

• **Enunciado de Maxwell – Planca:**

No es posible en la naturaleza una máquina que lo único que haga sea tomar calor de una fuente caliente (Q_c) y transformarlo totalmente en trabajo (W) útil.

$T_c \quad Q_c$

$W = Q_c$

$T_f \quad Q_f$

Esto quiere decir que la máquina ideal funcionaría con una sola fuente de calor, lo cual es imposible porque Carnot decía que para construir una máquina térmica se necesitaba por lo menos dos fuentes de calor.

Es decir, siempre habrá pérdidas que impliquen que el sistema libere calor hacia una fuente fría o de menor T° que T_c .

B – Enunciado de Claussius:

No es posible una máquina que todo lo que haga se reduzca a tomar calor de una fuente fría (Q_f) y entregar la misma cantidad de calor a la fuente caliente (Q_c).

$T_c \quad Q_c$

$T_f \quad Q_f$

Es decir que la máquina frigorífica ideal funcionaría sin necesidad de trabajo alguno, sólo con la energía que obtiene de su fuente fría, lo cual es imposible, debido a que a medida que la fuente fría disminuye su T° , se necesitará más trabajo para sacarle el poco calor que posea.

• **Teorema de Carnot =**

Trataremos de demostrar que ninguna máquina posee mayor rendimiento que la del Ciclo de Carnot, para ello pondremos una Máquina térmica Ideal y a continuación una Máquina Frigorífica Ideal., de modo tal que éste trabajo dado por la M.Térmica se utilice para re–generar un cuerpo caliente de modo tal que la energía se mantenga.

Diagrama:

$T_c \quad Q_c \quad Q_c'$

W

X Máquina Frigorífica de Carnot.

$T_f Q_f Q_f'$

Por lo dicho:

$\delta x > \delta c \underline{W} > \underline{W}$ lo que implica que: $Q_c' > Q_c$

$Q_c Q_c'$

Pero la fuente caliente recibe :

$$\delta Q = Q_c' - Q_c$$

y como $Q_c' > Q_c$, entonces $\delta Q > 0$, lo que implica que tendr a que sacar más calor de la fuente fría.

El resultado neto ser a el paso de calor de un cuerpo frío al cuerpo caliente sin consumo de trabajo, por lo tanto estar a contradiciendo al enunciado de Clausius.

• **Teorema de Clausius :**

Dado un ciclo AMBNA, reversible, lo vamos a descomponer en un número N de Ciclos de Carnot (equivalente). Para ello trazamos las adiabáticas e isotérmicas correspondientes a dicho ciclo, a lo largo del recorrido dado y tomamos a cada ciclo de Carnot (diferencial) como un ciclo térmico:

P

Adiabáticas

B

M

N

A

• V

Como sabemos que:

$$\delta c = \underline{T_c} - \underline{T_f} = 1 - \underline{T_f}$$

$T_c T_c$

$$\delta c = \underline{Q_c} + \underline{Q_f} = 1 + \underline{Q_f}$$

$Q_c Q_c$

Son expresiones equivalentes, las relacionamos de forma tal que:

$$\underline{Q_c} = -\underline{Q_f}$$

$T_c T_f$

Aplicamos esta expresión al enésimo ciclo:

$$Q_{cn} + Q_{fn} = 0$$

$T_{cn} T_{fn}$

Si sumamos m.a.m. para las N particiones:

N

$$Q_{cn} + Q_{fn} = 0$$

$T_{cn} T_{fn}$

$$I=0$$

Si imaginamos al ciclo AMBNA, recorriéndolo por las Adiabáticas y las Isotérmicas, en lugar de N ciclos de Carnot, supongamos que hacemos N infinito, o sea una transformación más pequeñas (diferenciales):

$$dQ + dQ = 0$$

$T T$

AMB BNA

$$dQ = 0$$

T

C

Que es el ***Teorema de Classius***.

• **ENTROPIA:**

Es la cantidad física que describe la posibilidad que tiene un sistema de producir trabajo. Es una magnitud física medible. También designa el orden o sentido de los procesos.

Del teorema de Classius, teníamos que:

$$dQ = - dQ P B$$

$T T M$

AMB BNA

N

A

V

Por lo tanto es una función que depende sólo de los estados final e inicial, es decir es una función de Estado, pues no depende de la trayectoria:

B

$$dQ = S_b - S_a$$

T

A

Donde el integrando se lo denomina *Diferencial de Entropía*, mientras que a esta integral entre los estados A y B, se la denomina *Variación de la Entropía*.

ACLARACION:

Lo que plantea Classius es que la Entropía no varía en una transformación Reversible y que no tiene sentido hablar de entropía en un punto sino que vale en cuanto a las variaciones de ella.

- Cálculo del dS para una transformación Reversible:

$\delta S = dQ$ pero por 1ª Ley de la Termodinámica:

$$T dQ = dU + dW$$

$$\delta S = dU + dW \text{ expresamos a:}$$

T

$$dU = m * c_v * dT$$

$$dW = P * dV$$

Reemplazamos y obtenemos como resultado lo siguiente:

$$\delta S = m * c_v * \ln [T_b / T_a] + n * R * \ln [V_b / V_a]$$

o lo que es equivalente, si reemplazamos en la integral por la ecuación de estado para poner la ecuación final en función de otros parámetros, obtendremos:

$$\delta S = m * c_v * \ln [P_b / P_a] + (m * c_v + n * R) * \ln [V_b / V_a]$$

NOTA: En las Isotérmicas = $\delta S = (m * L_f) / T$ (cambio de estado)

XXI

XXIV