



Termodinámica

ÍNDICE:

Primera parte: Temas 1, 2, 3 y 4.

Primer tema: Introducción **Pág. 4-7**

Segundo tema: Primer principio. Energía. **Pág. 7-11**

Tercer tema: Segundo principio. Entropía. **Pág. 12-18**

Cuarto tema: Primer y segundo principios aplicados a volúmenes de control **Pág. 19-27**

Ejercicios propuestos resueltos: **Pág. 28-57**

Preguntas teoría resueltas: *Quedan pendientes de subir*

Segunda parte: Temas 5 y 6.

Quinto tema: Potenciales Termodinámicos. Relaciones termodinámicas generalizadas. **Pág. 58-64**

Sexto tema: Equilibrio de los sistemas termodinámicos. Cambio de fase. **Pág. 65-66**

Ejercicios propuestos resueltos: **Pág. 67-77**

Preguntas teoría resueltas: *Quedan pendientes de subir*

TEMA 1: INTRODUCCIÓN



Conceptos y definiciones



- 1) Definimos un sistema
- 2) Estudiamos las interacciones con el sistema $\left\{ \begin{array}{l} \text{CALOR } Q \\ \text{TRABAJO } W \end{array} \right.$
- 3) ¿Cómo cambian las propiedades de mi sistema?

1.2 Método termodinámico (macroscópico) ó método estadístico (microscópico)

↳ estudio propiedades fácilmente medibles: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Volumen} \\ \text{presión} \\ \text{temperatura} \end{array} \right.$ Ingeniería

↳ punto de vista microscópico $\left\{ \begin{array}{l} \text{Física, química...} \end{array} \right.$

1.3 Alcance de la termodinámica

- Motores
- Calificación
- Geotermia
- Aerotermia
- Combustión

PRIMER PASO: nos relaciona el cambio de energía.

SEGUNDO PASO: nos define las limitaciones a la conversión

1.4 Sistema termodinámico

Definición: Cualquier porción de la naturaleza separada del exterior mediante la superficie o frontera que lo define.



Exterior: todo aquello que no sea mi sistema pero que se vea influenciado por él.

Universo termodinámico: SISTEMA + EXTERIOR

Tipos de sistemas:

- a) $\left\{ \begin{array}{l} \text{CERRADO: no tiene intercambio de masa con el exterior. (se llama también masa de control)} \\ \text{ABIERTO: tiene intercambio de masa con el exterior. (se llama también volumen de control)} \\ \text{AISLADO: no hay ni intercambio de masa ni de energía con el exterior. Un sistema aislado está en eq.} \end{array} \right.$

- b) $\left\{ \begin{array}{l} \text{DEFORMABLE} \\ \text{INDEFORMABLE} \end{array} \right.$

- c) $\left\{ \begin{array}{l} \text{HOMOGÉNEO: todos los puntos del sistema tienen el mismo valor de propiedad.} \\ \text{HETEROGÉNEO: distintos puntos del sistema tienen distinto valor de propiedad.} \end{array} \right.$

en temperatura, en presión...

FASE: a cada una de las partes de un sistema heterogéneo se le denomina fase. ¡cuidado!

FRONTERA: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Fija o móvil} \\ \text{Rígida o deformable} \\ \text{Real o ideal} \\ \text{Permeable o impermeable} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{al calor} \\ \text{a la masa} \end{array} \right.$



1.5 PROPIEDAD, ESTADO, PROCESO

Propiedad: toda característica medible, dependiente y observable del propio sistema.
A la propiedad se le suele asignar un valor numérico

Estado: definimos el estado de un sistema en un instante determinado por el valor que toma toda y cada una de las propiedades del sistema

las variables de estado son aquellas propiedades que por sí solas definen el estado del sistema.

Ecuación de estado: relación matemática que liga las distintas variables de estado. $P = nRT$

Proceso, evolución, transformación... cuando entre el estado inicial y el final al menos el valor de una de las propiedades ha cambiado.

¡PREGUNTA DE EXAMEN! Las propiedades del sistema solo dependen del estado en el que estamos y no del camino, por lo que son **diferenciales exactos**.

Si se trata de una propiedad lleva delante una "d"
Si no es propiedad: "S"

Ejemplo: $dQ = S du + du dm$

Calor y trabajo no son propiedades del sistema, son magnitudes de tránsito (dependen del camino seguido).

Matemáticamente $\left\{ \begin{array}{l} Y: \text{Propiedad del sistema} \\ X_1, X_2, \dots, X_n: \text{variables de estado} \end{array} \right. \Rightarrow \begin{cases} dy = \sum_{i=1}^n \frac{\partial y}{\partial x_i} dx_i \\ \frac{\partial y}{\partial x_i} = \frac{\partial^2 y}{\partial x_i \partial x_j} \quad \text{las derivadas parciales concuerdan con iguales} \\ \oint dy = 0 \quad \text{la integral es 0 porque el camino no importa} \end{cases}$

1.5.1 Propiedades extensivas, intensivas y específicas

Extensiva: depende de la cantidad de masa que tiene mi sistema. **Nomenclatura:** siempre se escriben en mayúsculas excepto la masa m .

Intensiva: independientes de la cantidad de masa del sistema. **Nomenclatura:** siempre se escriben en minúsculas excepto la temperatura absoluta T .

Específicas: expresadas por unidad de masa. **Nomenclatura:** minúsculas.

p : intensiva volumen específico: $v = \frac{V}{m}$ masa: extensiva m energía interna específica: $u = \frac{U}{m}$ entalpía específica: $h = \frac{H}{m}$
 V : extensiva T : intensiva energía interna: extensiva U entalpía: extensiva H entropía: extensiva S

Entropía específica: $s = \frac{S}{m}$
las propiedades extensivas expresadas en función de **variables de estado** matemáticamente son **funciones homogéneas de grado 1**.
las propiedades intensivas expresadas en función de **variables de estado** matemáticamente son **funciones homogéneas de grado 0**.

1.6 Equilibrío: un sistema está en eq. cuando de un estado al siguiente no cambia el valor de ninguna de sus propiedades.

Procesos $\left\{ \begin{array}{l} \text{CUASIESTÁTICOS: sucesión de infinitos estados de equilibrio. Ej. de la tabla de planetas.} \\ \text{REVERSIBLE: cuando podemos pasar del estado inicial al final por el mismo camino y las mismas influencias externas aplicadas en sentido contrario. Si no se cumple \rightarrow irreversible.} \\ \text{CÍCLICO} \end{array} \right.$

¡ MUY IMPORTANTE! CAE

Un proceso se dice que es cuasi-estático cuando el tiempo del mismo, t_p , es mucho mayor que el tiempo de relajación correspondiente, τ ; esto es cuando $t_p \gg \tau$. Dicho de otra forma, la velocidad

Equilibrío $\left\{ \begin{array}{l} \text{MECÁNICO} \\ \text{TÉRMICO} \\ \text{QUÍMICO} \\ \text{FASOS} \end{array} \right.$

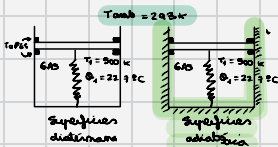
tiempo de relajación: tiempo que tarda un sistema en alcanzar un tipo de equilibrio.

El tiempo de relajación que se tiene en cuenta es el mayor de todos los tiempos.

¿Un proceso cuasiestático tiene que ser reversible? Ej. plancha que sea cuasiestático no implica que sea reversible. **cuasiestático \neq reversible.**

1.7 Frontera adiabática y diatermana

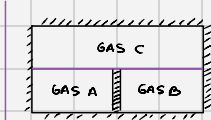
Adiabática: no permite el intercambio de calor
Diatermana: permite el intercambio de calor.



sistema que no está en eq. porque no está en eq. térmico

1.8 Temperatura : propiedad que caracteriza el estado térmico del sistema.

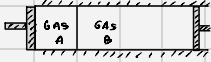
1.8.1 Ppto. CERO de la termodinámica



Como la superficie que separa a los gases es delimitada entonces los gases acaban a la misma temperatura.

Si el sistema A está en equilibrio térmico con C y B está en equilibrio térmico con C se puede deducir que A y B están en eq. térmico.

ISOTERMAS CORRESPONDIENTES

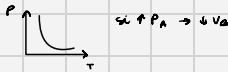


ec. de estado para los gases ideales:

$$P_A \cdot V_A = n_A \cdot R_{universal} \cdot T_A = cte.$$

$$P_B \cdot V_B = n_B \cdot R_{universal} \cdot T_B = cte.$$

↳ de los gases ideales



$$\frac{P_A \cdot V_A}{n_A} = R_{univ} \cdot T_A = R_{univ} \cdot T_B = \frac{P_B \cdot V_B}{n_B}$$

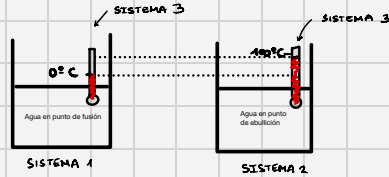
ESCALA DE TEMPERATURAS

Para definir la escala necesito:

- a) Un sistema en dos estados térmicos distintos.
- b) Un sistema adicional con una propiedad termodinámica

Propiedades termodinámicas: minimal cambiar la temperatura del sistema.

- c) 0°C y 100°C



1.9 Densidad y presión

Densidad: $\rho = \frac{m}{V} \frac{[kg]}{[m^3]}$

EN LOS LÍQUIDOS LA DENSIDAD ES CTE. Y EN LOS GASES SIEMPRE CAMBIA.

Ec. de estado para GASES ideales:

$$P \cdot V = n \cdot R_{universal} \cdot T$$

$$P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R_{universal} \cdot T$$

↳ molaridad

Formas de representarla:

$$P \cdot V = m \cdot \rho_{gas} \cdot T$$

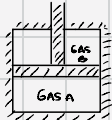
↳ de. del gas

$$P \cdot v = \rho_{gas} \cdot T$$

↳ volumen específico

$$\frac{P}{\rho} = \rho_{gas} \cdot T$$

$$\rho_{gas} = \frac{R_{universal}}{M}$$



Eq. mecánico

¿ P_A y P_B son iguales?

$P_A = \frac{F_A}{S_A}$	$\frac{[N]}{[m^2]}$
$P_B = \frac{F_B}{S_B}$	$\frac{[N]}{[m^2]}$

No, porque la superficie sobre la que actúa el gas A es todo el émbolo y la del gas B émbolo menos el varillaje. cuando hay eq. mecánico las frcs. son iguales pero no tienen porque solo las presiones.



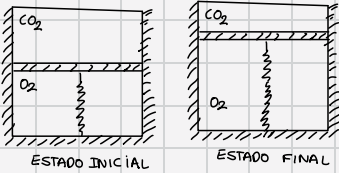
Problema 13

Un depósito vertical, cilíndrico y de paredes rígidas, de 20 litros y cuyo diámetro interior mide 20 cm está dividido en dos compartimentos iguales por un émbolo adiabático de 10 kg, y 4 cm de espesor, que puede deslizar sin rozamiento y que está sujeto a la base inferior del cilindro por medio de un muelle adiabático y de masa despreciable, de longitud natural $l_0 = 277$ mm y constante elástica $k = 18,5$ kN·m⁻¹. El cilindro tiene todas sus paredes, excepto la base superior que es diatérmica aisladas térmicamente. El compartimento superior está lleno de CO₂ y el otro contiene O₂. Inicialmente los dos gases están a temperatura ambiente (15 °C) y la presión del CO₂ es de 100 kPa.

Mediante una rueda de paletas se le suministra al O₂ 1 kJ, de forma suficientemente lenta como para permitir la transferencia de calor por la base no aislada del cilindro.

Se pide:

- 1.- Masas de CO₂ y de O₂ en cada compartimento.
- 2.- Establecer las ecuaciones que determinan el estado de equilibrio del CO₂ y del O₂ una vez suministrados los 1.000 J.
- 3.- Resolver las ecuaciones anteriores dando, en particular, los valores de la temperatura y la presión finales del O₂ y la presión y el volumen ocupado por el CO₂.
- 4.- Producción de entropía en el proceso descrito.



1) Masas de CO₂ y O₂ en cada compartimento

E. de estado 1 para el CO₂:

$$p_1 \cdot V_1 \cdot \cancel{V_1} = n_1 \cdot R \cdot T_1 \cdot \cancel{V_1} \quad ; \quad 100 \text{ kPa} \cdot 9,14 \text{ L} = n_1 \cdot R \cdot 288 \text{ K} \quad ; \quad n_1 = \frac{100 \cdot 9,14}{8,314 \cdot 288} = 3,81 \text{ mol}$$

$$m_{CO_2} = n_1 \cdot M_{CO_2} = 3,81 \text{ mol} \cdot 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 168,24 \text{ g}$$

E. de estado 1 para el O₂:

$$p_1 \cdot V_1 \cdot \cancel{V_1} = n_1 \cdot R \cdot T_1 \cdot \cancel{V_1} \quad ; \quad 100 \text{ kPa} \cdot 9,14 \text{ L} = n_1 \cdot R \cdot 288 \text{ K} \quad ; \quad n_1 = 3,81 \text{ mol}$$

$$m_{O_2} = n_1 \cdot M_{O_2} = 3,81 \text{ mol} \cdot 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 122,72 \text{ g}$$

eg. mecánico en el émbolo:

$$p_1 \cdot CO_2 \cdot A + m_E \cdot g = p_1 \cdot O_2 \cdot A - k \cdot (l_1 - l_0)$$

$$100 \text{ kPa} \cdot \pi \cdot 0,1^2 \text{ m}^2 + 10 \text{ kg} \cdot 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} = p_1 \cdot O_2 \cdot \pi \cdot 0,1^2 \text{ m}^2 - 18,5 \frac{\text{kN}}{\text{m}} \cdot (0,022 \text{ m})$$

$$p_1 \cdot O_2 = 116,108 \text{ kPa}$$

Ecuaciones de contorno:

$$l_1 - l_0 = \frac{V_{CO_2}}{A} - l_0 = \frac{0,0914 \text{ m}^3}{\pi \cdot 0,01^2 \text{ m}^2} - 0,277 \text{ m} = 0,022 \text{ m}$$

2) Ecuaciones que determinan el estado de eg. una vez suministrados los 1000 J.

E. de Estado 2 para el CO₂:

$$p_2 \cdot V_2 \cdot \cancel{V_2} = n_2 \cdot R \cdot T_2 \cdot \cancel{V_2} \quad ; \quad p_2 \cdot V_2 = n_2 \cdot R \cdot T_2$$

E. de Estado 2 para el O₂:

$$p_2 \cdot V_2 \cdot \cancel{V_2} = n_2 \cdot R \cdot T_2 \cdot \cancel{V_2} \quad ; \quad p_2 \cdot V_2 = n_2 \cdot R \cdot T_2$$

Eg. mecánico 2:

$$p_2 \cdot CO_2 \cdot A + m_E \cdot g = p_2 \cdot O_2 \cdot A - k \cdot (l_2 - l_0)$$

eg. de contorno:

$$V_2 \cdot O_2 = V_1 \cdot O_2 + A \cdot x$$

$$V_2 \cdot CO_2 = V_1 \cdot CO_2 - A \cdot x$$

$$l_2 - l_0 = x$$

Cilindro $\left\{ \begin{array}{l} V = 20 \text{ L} \\ \phi = 0,2 \text{ m} \rightarrow r = 0,1 \text{ m} \end{array} \right.$

émbolo $\left\{ \begin{array}{l} \text{adiabático} \\ m_E = 10 \text{ kg} \\ E_E = 0,04 \text{ m} \\ E_i = 0 \end{array} \right.$

muelle $\left\{ \begin{array}{l} \text{adiabático} \\ l_0 = 0,277 \text{ m} \\ k = 18,5 \frac{\text{kN}}{\text{m}} \end{array} \right.$

CO₂ $\left\{ \begin{array}{l} T_1 \cdot CO_2 = 288 \text{ K} \\ p_1 \cdot CO_2 = 100 \text{ kPa} \end{array} \right.$

O₂ $\left\{ \begin{array}{l} T_1 \cdot O_2 = 288 \text{ K} \\ 1 \text{ kJ} \end{array} \right.$

Ecuaciones:

- 1) E. de estado
- 2) Eg. mecánico en el émbolo
- 3) E. de $\left\{ \begin{array}{l} \text{contorno} \rightarrow V_2 = V_1 + A \cdot x \\ \text{geométrico} \rightarrow l_1 = l_2 + x \end{array} \right.$
- 4) E. de la transformación $\left\{ \begin{array}{l} T \text{ de: ISOTERMA} \\ p \text{ de: ISOBARA} \\ n \text{ de: ISOCORA} \\ Q = 0: \text{ADIABATICA} \\ S \text{ de: ISOENTÁLICA} \end{array} \right.$
- 5) Primer ppio de la termodinámica
- 6) E. de la energía mecánica
- 7) 2º ppio de la termodinámica

Primer ppio.: $\Sigma Q_{12} + \Sigma W_{12} = E_{m2} - E_{m1} = U_2 - U_1 + E_{c2} - E_{c1} + E_{p2} - E_{p1}$; $P_{CO_2} \cdot V_{CO_2} \cdot \ln\left(\frac{P_2 CO_2}{P_1 CO_2}\right) + 1 kJ = m_{CO_2} \cdot C_v \cdot (T_2 - T_1)_{CO_2} + m_{O_2} \cdot C_v \cdot (T_2 - T_1)_{O_2} + \frac{1}{2} k [(l_2 - l_0)^2 - (l_1 - l_0)^2] + m_E \cdot g \cdot x$

SISTEMA: $CO_2 + O_2 + muelle + \acute{e}mbolo$

energía interna:

$$(U_2 - U_1)_{CO_2} = m_{CO_2} \cdot C_v \cdot (T_2 - T_1)_{CO_2}$$

$$(U_2 - U_1)_{O_2} = m_{O_2} \cdot C_v \cdot (T_2 - T_1)_{O_2}$$

$$(U_2 - U_1)_E = 0$$

$$(U_2 - U_1)_E = \frac{1}{2} k [(l_2 - l_0)^2 - (l_1 - l_0)^2]$$

energía cinética:

$$E_{c2} - E_{c1} O_2 = 0$$

$$E_{c2} - E_{c1} CO_2 = 0$$

$$E_{c2} - E_{c1} muelle = 0$$

$$E_{c2} - E_{c1} \acute{e}mbolo = 0$$

energía potencial:

$$E_{p2} - E_{p1} O_2 = 0$$

$$E_{p2} - E_{p1} CO_2 = 0$$

$$E_{p2} - E_{p1} muelle = 0$$

$$E_{p2} - E_{p1} \acute{e}mbolo = m_E \cdot g \cdot x$$

Ecuación de la energía mecánica (o interna) de CO_2 (porque es el que intercambia calor)

$$C_{v, CO_2} = C_p - \frac{R_{universal}}{M} = 840 \frac{J}{kg \cdot K} - \frac{8.314 \frac{J}{mol \cdot K}}{0.04401 \frac{kg}{mol}} = 840 \frac{J}{kg \cdot K}$$

$$C_{v, O_2} = 913 \frac{J}{kg \cdot K} - \frac{8.314 \frac{J}{mol \cdot K}}{0.032 \frac{kg}{mol}} = 653 \frac{J}{kg \cdot K}$$

$$dU = \delta Q + \delta E_c - p \cdot dv + \cancel{E_p} \cdot dr = 0$$

esto sigue

$$Q_{12} = \int_1^2 P_{CO_2} dv_{CO_2} = 0$$

$$Q_{12} = \int_1^2 P_{CO_2} dv_{CO_2} = m_{CO_2} \cdot \frac{R_{universal}}{M_{CO_2}} \cdot T_{CO_2} \int_1^2 \frac{dv}{v} = m_{CO_2} \cdot \frac{R_{universal}}{M_{CO_2}} \cdot T_{CO_2} \cdot \ln\left(\frac{P_1 CO_2}{P_2 CO_2}\right)$$

$P_{CO_2} \cdot V_{CO_2}$

$$P_{CO_2} \cdot V_{CO_2} \cdot \ln\left(\frac{P_1 CO_2}{P_2 CO_2}\right) + 1 kJ = m_{CO_2} \cdot C_v \cdot (T_2 - T_1)_{CO_2} + m_{O_2} \cdot C_v \cdot (T_2 - T_1)_{O_2} + \frac{1}{2} k [(l_2 - l_0)^2 - (l_1 - l_0)^2] + m_E \cdot g \cdot x$$

$$100000 Pa \cdot 9.141 L \cdot \ln\left(\frac{P_2 CO_2}{9.141 L}\right) + 1 kJ = 0.14725 kg \cdot 840 \frac{J}{kg \cdot K} (288 - 288) K + 0.0446 kg \cdot 653 \frac{J}{kg \cdot K} (T_2 - 288) + 48500 \frac{N}{m} \cdot [0.022x + \frac{1}{2} x^2] + 10 kg \cdot 9.81 \frac{m}{s^2} \cdot x$$

$$Pa \cdot L \cdot \frac{1 m^3}{1000 L} + 1000 J = J + \frac{N}{m} + \frac{kg \cdot m}{s^2}$$

$$\frac{1 N}{m^2} \cdot m^3 + \frac{N}{m} = \frac{N}{m} + N \cdot m$$

Soluciones:

$$l_2 - l_0 = 0.028 m = x$$

$$V_2 CO_2 = 8.15 L$$

$$V_2 O_2 = 10.13 L$$

$$P_{CO_2} = 11016 kPa$$

$$P_{O_2} = 14313 kPa$$

$$T_{O_2} = 380 K$$

$$Q = -9213 J$$

4) Producción de entropía en el proceso

$$\Delta S_{12} = \Sigma p + \frac{\Sigma Q_j}{T_{F_j}}; (2189 + 0.22) \frac{J}{K} = \Sigma p - \frac{9213 J}{288 K}; \Sigma p = 3143 \frac{J}{K}$$

$$\Delta S_{12} = \Delta S_{12} CO_2 + \Delta S_{12} O_2 + \Delta S_{12} muelle + \Delta S_{12} cilindro$$

faltan datos

$$\Delta S_{12} CO_2 = m_{CO_2} \cdot C_p \cdot \ln\left(\frac{T_2 CO_2}{T_1 CO_2}\right) - m_{CO_2} \cdot R_{gas} \cdot \ln\left(\frac{P_2 CO_2}{P_1 CO_2}\right) = 0.14722 kg \cdot \frac{840 J}{kg \cdot K} \cdot \ln\left(\frac{288}{288}\right) - 0.14722 kg \cdot \frac{8.314 J}{mol \cdot K} \cdot \ln\left(\frac{11016}{116108}\right) = 0.22 \frac{J}{K}$$

$$\Delta S_{12} O_2 = m_{O_2} \cdot C_p \cdot \ln\left(\frac{T_2 O_2}{T_1 O_2}\right) - m_{O_2} \cdot R_{gas} \cdot \ln\left(\frac{P_2 O_2}{P_1 O_2}\right) = 0.0446 kg \cdot \frac{913 J}{kg \cdot K} \cdot \ln\left(\frac{380}{288}\right) - 0.0446 kg \cdot \frac{8.314 J}{mol \cdot K} \cdot \ln\left(\frac{14317}{116108}\right) = 2.189 \frac{J}{K}$$