



## PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA. Ciclo de CARNOT.

Se mantiene un gas a presión constante de 20 atm mientras se expande desde un volumen de  $0'005 \text{ m}^3$  hasta uno de  $0'009 \text{ m}^3$ . ¿Qué cantidad de calor se debe suministrar al gas : a) para mantener su energía interna constante? b) para aumentar su energía interna en la misma cantidad que el trabajo realizado? Expresar los resultados en Julios y en calorías.

c) Una cantidad de 0'2 moles de un gas ideal diatómico experimenta un ciclo de Carnot obteniendo trabajo a partir de intercambiar energía en forma de calor entre dos focos a  $400^\circ\text{C}$  y  $200^\circ\text{C}$ . Si se expande isotérmicamente desde 2'2 litros hasta 3'2 litros. ¿Qué trabajo realiza al volver a la situación inicial expansionándose luego adiabáticamente y, luego comprimiéndose isotérmicamente a  $200^\circ\text{C}$  finalizando con una compresión adiabática hasta la situación inicial (ciclo de Carnot)? ¿Cuál es su rendimiento? d) ¿Y si ocurre lo mismo entre  $400^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$ ?

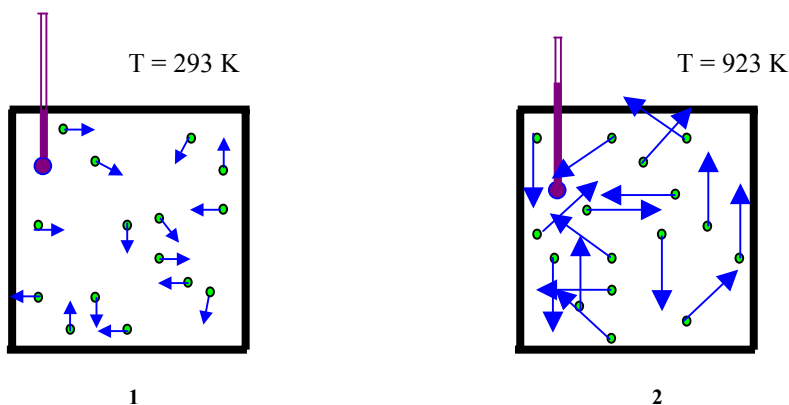
Datos  $1 \text{ atm} = 1'013 \cdot 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ ;  $1 \text{ caloría} = 4.18 \text{ J}$ ; Gas diatómico  $c_p = 3'5 R$   $c_v = 2'5 R$ ;  $R = 0'082 \text{ at.l/K.mol} = 8.3 \text{ J/K.mol}$ ;  $\gamma = 1'4$

En primer lugar hemos de recordar lo que entendemos por TEMPERATURA de un sistema de partículas, lo que entendemos por CALOR y por último lo que entendemos por ENERGÍA INTERNA de un sistema.

La Temperatura es una magnitud fundamental (como la masa, longitud, tiempo ..) que no necesita definición, pero la consideraremos como “lo que marcan los termómetros situados dentro de nuestro sistema”. Realmente está relacionada con “la velocidad media” con la que se mueven, al azar, las partículas de nuestro sistema. Cuanto más rápidamente lo hagan mayor será su temperatura, por eso decimos que, la temperatura depende de la velocidad cuadrática media de las partículas del sistema. La medimos en  $^\circ\text{C}$  o en grados Kelvin, y, recordemos que la temperatura en grados kelvin (o temperatura absoluta) viene dada por la temperatura en grados centígrados más 273.

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273$$

A 0 grados Kelvin ( $-273^\circ\text{C}$ ), las partículas de un gas están en reposo absoluto.



**El Calor**, es una forma de **intercambio energético entre nuestro sistema y otro sistema a distinta temperatura**. Todos sabemos que, cuando se ponen en contacto dos sistemas de partículas a distinta temperatura, pasa CALOR desde el que está a más temperatura hasta el que está a menos temperatura, hasta que estas se igualan. En principio no se identificó el intercambio de “calor” con un intercambio energético y se definió como unidad de calor “ la caloría” (cantidad de calor necesaria para aumentar la temperatura de un gramo de agua en  $1^\circ\text{C}$ , más en concreto, de  $14'5^\circ\text{C}$  a  $15'5^\circ\text{C}$ ). Más tarde se vio que realmente se trataba de un intercambio energético y Joule experimentalmente, determinó la equivalencia entre la **caloría** y el Julio, siendo esta equivalencia de  $4'18 \text{ J}$  por caloría.

$$1 \text{ caloría} = 4'18 \text{ J}$$

Un “sistema de partículas” **no tiene calor sino energía, que puede intercambiar con otro sistema si sus temperaturas son diferentes. El CALOR es pues una energía en tránsito de un sistema a otro. De la misma forma, nuestro sistema puede intercambiar energía en forma de TRABAJO.**

Si ponemos en contacto los dos sistemas de partículas anteriores que se encuentran a distinta temperatura a través de una pared permeable al calor, los choques de las partículas más veloces (del sistema 2), comunican energía a las partículas de la pared que, acaban comunicándosela y haciendo que las partículas del sistema 1, adquieran cada vez más energía cinética. Así, la temperatura del sistema 1 va aumentando y la temperatura del sistema 2 va disminuyendo, hasta que se alcanza el “equilibrio térmico”. Entonces deja de transmitirse energía en forma de calor de un sistema a otro. En ocasiones, la cesión de energía en forma de calor del sistema a más temperatura al de menor temperatura, **no supone el aumento de temperatura de este último, sino que se produce un CAMBIO DE ESTADO, pasando del estado sólido al líquido, o del líquido al gaseoso.** Pero, lo importante microscópicamente, es que se cede energía en forma de calor aumentando la energía cinética de las partículas del sistema que cambia de estado, separándolas y haciéndolas cada vez más veloces.

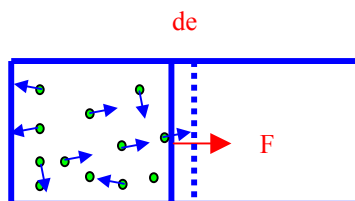
En TERMODINÁMICA, cuando hablamos de un sistema de muchas partículas, se introduce el concepto de **ENERGÍA INTERNA**  $U$  del mismo. Nuestro sistema, puede estar constituido por partículas monoatómicas (el He), o por moléculas ( $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$  ...) que, si se trata de estado gaseoso, estarán moviéndose al azar en todas direcciones y, más rápidamente a medida que la temperatura sea mayor. En estado líquido, las fuerzas intermoleculares mantendrán a las moléculas moviéndose mucho más próximas de manera que ocupen un volumen determinado. En estado sólido, estas fuerzas intermoleculares son tan intensas que mantienen a las moléculas (o átomos) fijos en una red y vibrando alrededor de su posición de equilibrio, de manera que el sólido posee volumen y forma propias. Nuestra **energía interna, será consecuencia de las energías cinéticas de todas y cada una de las partículas del sistema, tanto energías cinéticas de traslación como de rotación de las moléculas o de vibración de los átomos de las mismas en su interior. Estas energías cinéticas estarán relacionadas con la TEMPERATURA de nuestro sistema. Pero, además de las energías cinéticas, como energía interna del sistema, hemos de considerar las energías potenciales debidas a las fuerzas intermoleculares en sólidos y líquidos y, sobre todo, a la energía potencial eléctrica que se acumula en los enlaces intermoleculares, que, se puedes romper y formas otros con menor energía potencial.**

EL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA, se plantea al considerar que nuestro sistema (con su energía interna) puede intercambiar parte de esa energía con el “entorno” (otro sistema) de dos formas: o realizando **trabajo  $W$** , o intercambiando energía en forma de **calor  $Q$** . Consideraremos que, cuando nuestro sistema realiza trabajo  $W$ , lo hace a costa de su energía interna, y que cuando absorbe calor  $Q$ , aumenta su energía interna  $U$ . Así, podemos expresar el principio de conservación de la energía de la siguiente forma:

$$\Delta U = Q - W$$

Naturalmente, si nuestro sistema pierde energía en forma de calor  $Q$  será negativo, y si es el entorno el que realiza trabajo sobre el sistema ( $W_{\text{ext}} = -W$ ) el trabajo anterior será negativo.

En primer lugar vamos a considerar cómo nuestro sistema de muchas partículas puede realizar trabajo  $W$ . Consideraremos para ello un sistema constituido por un gas ideal en un recipiente cerrado con un émbolo. Si la presión de nuestro gas es un poco mayor que la del exterior, el émbolo se moverá expansionando el sistema y realizando trabajo  $W$ . Como:



$$dW = F \cdot de \quad \text{y} \quad F = P \cdot S \quad dW = P \cdot S \cdot de = P \cdot dV \quad W = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$$

En donde P es la presión del gas en cada momento y V su volumen. El trabajo realizado dado por la expresión final, corresponderá, al trabajo que el gas realiza sobre el entorno, cuando se expanda de  $V_1$  a  $V_2$ .

Pero, veremos cómo este trabajo varía de cómo pasemos de la situación 1 a la 2.

- Si el trabajo se realiza a presión constante  $P=\text{cte}$  (isobárico) el trabajo será  $W = P \Delta V = P (V_2 - V_1)$ .
- Si el trabajo se realiza a temperatura constante  $T=\text{cte}$  (isotérmico) el trabajo será  $W = \int_{V_1}^{V_2} P.dV$  estando relacionados P y V por  $P.V = \text{constante}$ .
- Si el trabajo se realiza sin intercambio de energía en forma de calor  $Q = 0$  (adiabático) el trabajo será  $W = \int_{V_1}^{V_2} P.dV$  en donde P y V estarán relacionados por  $P.V^\gamma = \text{constante}$ ;  $T^{1/\gamma} \cdot V = \text{constante}$  siendo  $\gamma$  el coeficiente adiabático.
- Por último, si el proceso es a volumen constante  $V = \text{cte}$  (isocórico), naturalmente no se realiza trabajo  $W = 0$ .

Como hemos visto, si el **trabajo W** que puede realizar un sistema, depende de **camino por el que pasemos de la situación 1 a la 2**, por el primer principio de la Termodinámica, también dependerá del mismo el **calor Q intercambiado en el proceso**.

Aplicando el primer principio de la Termodinámica a cada uno de éstos procesos tendremos:

En un proceso a  $V = \text{cte}$  la variación de energía interna del sistema será igual al calor Q intercambiado por el mismo.

$$\Delta U = Q_V$$

En un proceso a  $P = \text{cte}$  la variación de energía interna del sistema vendrá dada por:

$$\Delta U = Q_P + P \Delta V$$

En un proceso a  $T = \text{cte}$ , la energía interna de un sistema no cambia  $\Delta U = 0$ , con lo que el primer principio de la Termodinámica lo expresaremos:

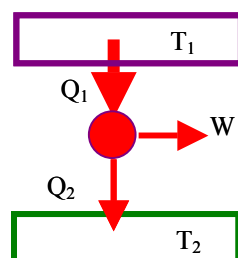
$$Q_T = W_T$$

En un proceso adiabático en el que  $Q = 0$ , la variación de energía interna de un sistema será igual y de signo contrario al trabajo realizado por el mismo:

$$\Delta U_a = - W_a$$

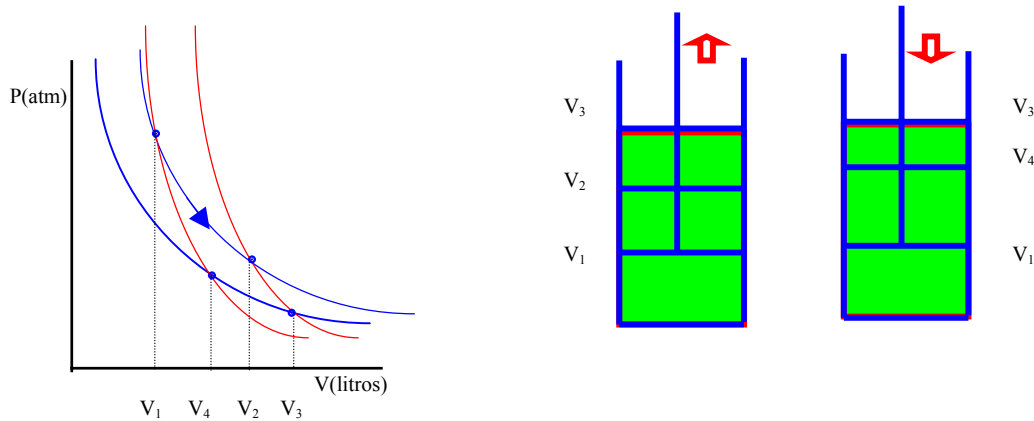
Esta última expresión nos indica que, en una transformación adiabática, el trabajo se realiza a costa de la energía interna del sistema, por tanto, en una expansión adiabática el gas se enfría (disminuye T) y en una compresión adiabática el gas se calienta (aumenta T).

Con las anteriores expresiones, nos podemos plantear, si haciendo evolucionar una cantidad determinada de gas ideal entre dos temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ) de manera cíclica podemos obtener parte de la energía que pasa del foco caliente  $T_1$  al foco frío  $T_2$  en forma de **calor** puede proporcionarnos **trabajo neto**. Este es el fundamento de las máquinas térmicas, que se esquematizan de la siguiente forma:



Un ciclo posible puede ser el de Carnot, que supone, en primer lugar, hacer que una cantidad de gas ideal, evolucione isotérmicamente  $T_1 = \text{cte}$ , expansionándose desde el volumen  $V_1$  al  $V_2$ , con lo que el sistema realiza trabajo sobre el exterior y absorbe la misma cantidad de energía del foco caliente. Luego, dejar expansionar adiabáticamente  $Q=0$ , desde el volumen  $V_2$  al  $V_3$ . En este proceso el gas se enfría pues el trabajo que realiza lo hace a costa de su energía interna, bajando pues su temperatura hasta  $T_2$ . Una vez a esa temperatura, lo comprimimos isotérmicamente desde el volumen  $V_3$  al  $V_4$ . En este proceso realizamos trabajo sobre el sistema y cedemos calor al foco frío en la misma cantidad. Por último, desde la temperatura  $T_2$  comprimimos adiabáticamente  $Q=0$  el gas desde el volumen  $V_4$  al  $V_1$ , con lo que llegamos a la situación inicial. En éste último proceso de compresión adiabática, el gas se calienta hasta  $T_1$  ya que el trabajo realizado desde el exterior al comprimir el gas, se acumula en energía interna del mismo.

Si representamos gráficamente en un diagrama PV el ciclo aludido, la situación será la siguiente:



En esta gráfica, las curvas azules son las isotérmicas  $P.V = n.r.T$ , y las curvas rojas son las adiabáticas  $P.V^\gamma = \text{constante}$  (que, como vemos tienen más pendiente que las isotermas). Los procesos corresponderán a pasar el gas desde el punto 1 al 2 (a  $T_1 = \text{cte}$ ), del 2 al 3 (a  $Q = 0$ ), del 3 al 4 (a  $T_2 = \text{cte}$ ) y por último del 4 al 1 (a  $Q = 0$ ).

En el primer paso, cuando el gas diatómico se expande isotérmicamente desde el volumen  $V_1$  a  $V_2$ , el primer principio de la Termodinámica nos dice que  $\Delta U = 0$  por tanto,  $Q = W$ , es decir, la energía que llega al gas en forma de Calor, se convierte en el Trabajo realizado por el gas contra el exterior.

Como, en un gas ideal debe cumplirse  $P.V = n.R.T_1$ , el trabajo realizado vendrá dado por:

$$W_1^2 = \int_{V_1}^{V_2} P.dV = n.R.T_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = n.R.T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ que será igual al calor absorbido por el gas } Q_T.$$

En el segundo paso, cuando el gas se expande adiabáticamente  $Q = 0$ , y no intercambia calor con el exterior, el trabajo realizado por el gas se realiza a costa de su energía interna, por lo que disminuye esta, y en consecuencia disminuye la temperatura del gas desde  $T_1$  a  $T_2$  siendo  $T_1 > T_2$ .

El trabajo realizado lo debemos calcular teniendo en cuenta que, se debe cumplir  $P.V^\gamma = C$  por lo que:

$$W_2^3 = \int_{V_2}^{V_3} P.dV = \int_{V_2}^{V_3} C \cdot \frac{dV}{V^\gamma} \text{ que podemos resolver, pero recordemos que en un gas ideal, en los}$$

procesos a  $V = \text{constante}$   $Q_v = \Delta U$  y como  $\Delta U$  sólo depende del incremento de temperaturas, el trabajo adiabático anterior será igual a  $Q_v$ .

$$W_2^3 = n.c_v(T_2 - T_1)$$

En el tercer paso de  $V_2$  a  $V_3$  en donde se trata de una compresión isoterma  $T_2 = \text{constante}$ , el trabajo realizado sobre el gas vendrá dado como hemos visto anteriormente por:

$$W_3^4 = n.R.T_2 \cdot \ln \frac{V_4}{V_3}$$

Comparando las dos transformaciones adiabáticas ( la del paso 2º y la del 4º) se debe cumplir que.

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad \text{de donde} \quad W_3^4 = n.R.T_2 \cdot \ln \frac{V_1}{V_2} \quad \text{y además. Este trabajo será igual al cedido por el gas al exterior para que se mantenga la temperatura constante, es decir a } Q_T.$$

Por último en el cuarto paso en el que cerramos el ciclo y llegamos a la situación inicial, pasamos de 4 a 1, en una compresión del gas adiabática  $Q=0$  por lo que el gas se calienta y pasa de  $T_2$  a  $T_1$  (recordemos que  $T_1 > T_2$ ). Como vimos en el anterior proceso adiabático, el trabajo que hacemos sobre el gas desde el exterior será igual a :

$$W_4^1 = n.c_v(T_1 - T_2)$$

Que como vemos es igual y de signo contrario al del anterior proceso adiabático.

Recorrido todo el ciclo, el trabajo total realizado en el mismo, vendrá dado por:

$$W_{total} = W_1^2 + W_3^4 = n.R.T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} + n.R.T_2 \cdot \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Y, el calor absorbido en el primer proceso del foco frío, vendrá dado por:

$$Q_T = n.R.T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Se define rendimiento  $\eta$  de una máquina térmica como el trabajo total realizado partido por la energía que absorbe en forma de calor del foco caliente  $Q_T$ .

$$\eta = \frac{W_{total}}{Q_1} = 1 + \frac{T_2 \ln \frac{V_1}{V_2}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Respondiendo ahora a las preguntas del problema, el apartado a) y el b) corresponderán a aplicar el primer principio de la Termodinámica en ambos casos.

$$\Delta U = Q - W$$

- a) El gas pasa a  $P = \text{cte}$  de 20 at de un volumen de  $0'005 \text{ m}^3$  a  $0'009 \text{ m}^3$ . Si queremos que su energía interna permanezca constante  $\Delta U = 0$ .

$$0 = Q_p - W \quad \text{como el trabajo es } W = P (V_2 - V_1) = 20 \cdot 1'013 \cdot 10^5 (0'009 - 0'005) = 8104 \text{ J} = 1938 \text{ cal.}$$

Por tanto necesitamos suministrar al gas 1938 calorías.

- b) Si deseamos aumentar su energía interna en la misma cantidad que el trabajo realizado:

$$Q_p = \Delta U + W = 8104 + 8104 = 16208 \text{ J} = 3876 \text{ calorías.}$$

Los apartados c) y d) se refieren a 0.2 moles de un gas diatómico, que describe un ciclo de Carnot entre las temperaturas de  $T_1 = 673 \text{ K}$  y  $T_2 = 473 \text{ K}$ , pasando inicialmente de un volumen de 2'2 litros a un volumen de 3'2 litros isotérmicamente.

El trabajo neto realizado en el ciclo vendrá dado por :

$$W = n.R.(T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_2}{V_1}) = n.R \ln \frac{V_2}{V_1} .(T_1 - T_2)$$

$$W = 0'2 . 8.3. \ln(3'2/2'2) . (673 - 473) = 124 \text{ J}$$

Y el calor absorbido en este proceso:

$$Q = n.R. \ln \frac{V_2}{V_1} . T_1$$

$$\text{Luego } Q_1 = 0'2 . 8.3. \ln(3'3/2.2) . 673 = 419 \text{ J}$$

El rendimiento en este ciclo de Carnot habrá sido de:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{124}{419} = 0'296$$

del 29'6 %

Para el otro intervalo de temperaturas de  $T_1 = 673 \text{ K}$  a sólo  $T_2 = 573 \text{ K}$  el rendimiento será menor:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{673 - 573}{673} = 0'149$$

O lo que es lo mismo del 14'9%