IV.- PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

pfernandezdiez.es

Durante los años 1840-1878, J.P. Joule llevó a cabo una serie de cuidadosos experimentos sobre la naturaleza del calor y el trabajo, que fueron fundamentales para entender la primera ley de la Termodinámica y el concepto de energía. Para ello colocó cantidades medidas de agua en un contenedor aislado y la agitó mediante un agitador rotativo; la cantidad de trabajo transmitida al agua por el agitador se midió con toda precisión y se anotaron cuidadosamente los cambios de temperatura experimentados por el agua, descubriendo que se requería una cantidad fija de trabajo por unidad de masa de agua, por cada grado que aumentaba su temperatura a causa de la agitación, y que la temperatura original del agua se podía restaurar por transferencia de calor mediante el simple contacto con un objeto más frío, demostrando la existencia de una relación cuantitativa entre el trabajo y el calor y, por lo tanto, que el calor era una forma de energía. En experimentos semejantes se aplicó energía al agua en forma de trabajo, pero se extrajo de ésta en forma de calor; la energía una vez aplicada al agua como trabajo y antes de extraerla como calor, quedó almacenada en el agua en otra forma, ni calor ni trabajo, a la que se definió como energía interna U.

La energía interna de una sustancia no incluye las energías potencial y cinética asociadas a una sustancia como resultado de las interacciones entre sus campos de fuerza y su posición espacial (energía potencial) o de su movimiento macroscópico (energía cinética), que son formas externas de energía; la energía interna se refiere a la energía de las moléculas constitutivas de la sustancia, que se encuentran en movimiento continuo y poseen *energía cinética de traslación* y *energía cinética de rotación y vibración interna* (a excepción de las moléculas monoatómicas).

La aplicación de calor a una sustancia incrementa esta actividad molecular por lo que origina un aumento en su energía interna; el trabajo realizado sobre una sustancia puede tener el mismo efecto, como demostró Joule.

IV.1.- INTRODUCCIÓN AL PRIMER PRINCIPIO

El Primer Principio de la Termodinámica no puede demostrarse teóricamente, pero sí experimentalmente, como hemos visto; el axioma fundamental que sirve para establecerle, dice:

La energía interna es una propiedad termostática de la materia, por lo que siempre que un sistema incremente su energía, aparece en otro sistema la correspondiente disminución de la misma, es decir, se establece una *conservación de la energía* que constituye la esencia del postulado del Primer Principio de la Termodinámica.

La energía ni se crea ni se destruye, solo se transforma*,* que también se puede expresar en la forma: *La cantidad de energía en el Universo sólo se puede modificar por un cambio equivalente en la cantidad de materia*, según la expresión:

$$\Delta E = \Delta m\, c^2$$

siendo c la velocidad de la luz.

Este Principio establece la imposibilidad de la existencia del móvil perpetuo de primera especie, es decir, *ninguna máquina puede producir un trabajo sin el correspondiente consumo de energía.* Para que se cumpla este Principio en todas las transformaciones, reales o ideales, perfectas o imperfectas, tiene que existir un balance de energía entre el sistema y el medio exterior:

$$\Delta E_{medio\ exterior} + \Delta E_{sistema} = 0$$

El Primer Principio no proporciona ninguna idea sobre si una transformación se ha realizado o no completamente; la variación de la energía $\Delta E_{sistema}$ puede ser debida a cambios en su energía interna, en sus energías cinética y potencial globales o en partes finitas de dicho sistema.

El intercambio de energía con los alrededores $\Delta E_{medio\ exterior}$ puede ser debido al aumento o disminución de varias formas de energía, cuyas *variaciones* pueden estar motivadas por tres tipos de transferencia de $\begin{cases} - \textit{masa} \\ - \textit{calor} \\ - \textit{trabajo} \end{cases}$

Cuando la energía se transmite en forma de calor o de trabajo, generalmente no se suele medir, debido a dificultades inherentes a los aparatos de medida. Desde el punto de vista del balance de energía en el sistema cerrado, se presenta el inconveniente de que sólo se pueden evaluar satisfactoriamente aquellos procesos que se efectúan muy lentamente, por lo que el estudio del sistema cerrado se reduce muy a menudo al de un sistema en equilibrio; por el contrario, la definición de sistema abierto amplía el campo termodinámico, de forma que pueden medirse perfectamente aquellas transformaciones en las que existen flujos de materia.

IV.2.- EL PRIMER PRINCIPIO Y LOS SISTEMAS CERRADOS

El balance de energía dado por el Primer Principio constituye únicamente un paso en el desarrollo de expresiones matemáticas entre las propiedades de equilibrio de la materia en reposo en régimen estacionario.

Energía de un sistema cerrado.- En un sistema cerrado como el indicado en la Fig IV.1, un elemento de masa Δm posee una energía interna específica u y puede tener también una energía potencial específica z y una energía cinética específica $\frac{c^2}{2\,g}$.

La energía específica total e en un punto M del sistema, y en un instante t determinado, viene dada por:

$$e = u + \frac{c^2}{2\,g} + z$$

Como la energía que posee un elemento puede ser distinta de la que posean los elementos que le rodean, especialmente cuando se está realizando una transformación, en un momento determinado t la energía total del sistema viene dada por la integral de volumen:

$$E_{Total\ del\ sistema} = \int_{Vol} e\ dm = \int_{Vol} e\ \rho\ dV$$

en la que hay que hacer notar que tanto e como el producto $\rho\ e$ pueden ser función del tiempo y de la posición, mientras que $E_{Total\ sistema}$ es únicamente función del tiempo.

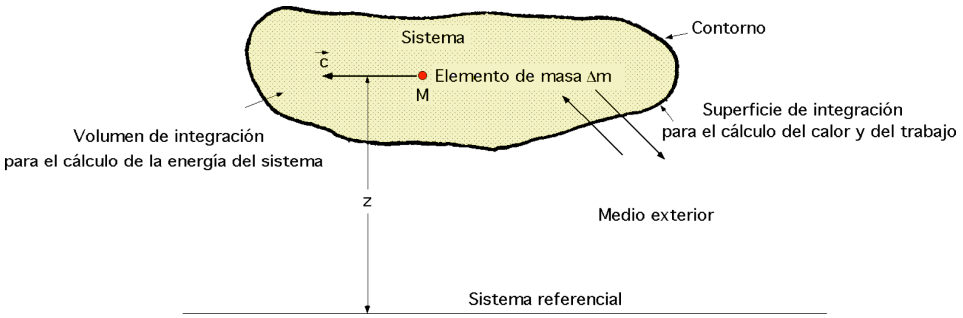

Fig IV.1.- Sistema cerrado

Cuando e varía con la posición de un modo desordenado, en los sistemas que no han alcanzado el equilibrio, (transformaciones dinámicas), no se puede utilizar la ecuación energética anterior para calcular la energía del sistema $E_{Sistema}$, pero si el sistema está en equilibrio termodinámico, o en una posición próxima a él, (al comienzo y al final de la transformación), o si se utilizan valores medios de ρ, u, c y z, se puede integrar la ecuación energética anterior, obteniéndose:

$$E_{Total\ sistema} = U + m\,\frac{c^2}{2\,g} + m\,z$$

que representa la energía del sistema en un momento determinado, mientras que $\Delta E_{sistema}$ indica la variación exacta que experimenta la energía en el intervalo de tiempo comprendido entre t_1 y t_2.

IV.3.- BALANCE DE ENERGÍA DE UN SISTEMA ESTACIONARIO

El balance de energía entre un sistema y el medio que le rodea se expresa en la forma:

$$\Delta E_{Medio\ exterior} + \Delta E_{Sistema} = 0 \quad ; \quad \Delta E_{Medio\ exterior} = - \Delta E_{Sistema}$$

en la que intervienen únicamente propiedades del sistema; sustituyendo el valor del incremento de energía del medio exterior por los conceptos de calor y trabajo intercambiadas con el medio exterior $Q(t)$ y $T(t)$, obtenidas por integración en toda la superficie del sistema, entre los tiempo t_1 y t_2, el balance exacto de energía se puede poner en la forma:

$$-\Delta E_{Medio\ exterior} = \Delta Q^{t_1 \to t_2}_{Superficie} - \Delta T^{t_1 \to t_2}_{Superficie} = \Delta E^{t_1 \to t_2}_{Sistema}$$

que se realiza únicamente sobre el sistema y es la ecuación general de la energía para un sistema cerrado. Como el tiempo es la variable independiente, dividiendo la anterior por Δt se tiene:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} - \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{\Delta E}{\Delta t} \xrightarrow{\text{y en el límite para } \Delta t \to 0} \frac{dQ}{dt} - \frac{dT}{dt} = \frac{dE}{dt}$$

Multiplicándola por Δt, se obtiene:

$$\frac{dQ}{dt}\,\Delta t - \frac{dT}{dt}\,\Delta t = \frac{dE}{dt}\,\Delta t$$

que es por definición la diferencial de una variable dependiente:

$$dQ - dT = dE$$

que se puede poner también en la forma:

$$dT = dQ - \{dU + d(m\frac{c^2}{2\,g}) + z\,dm\}$$

en donde todo el trabajo desarrollado por el sistema cerrado no tiene por qué ser trabajo útil o disponible; si una fracción del mismo se utiliza en vencer la resistencia del medio exterior, que se supone ejerce una presión constante p_0, resulta:

$$T^{Neto}_{Sistema\ cerrado} = Q - \Delta E - p_0\,(V_2 - V_1)$$

y aunque existan modificaciones de volumen durante la transformación, resulta que la suma de los

valores de todos los términos *(p_0 ΔV)* se anulan.

Las transformaciones de un sistema cerrado, sin energía potencial o cinética, obedecen a la ecuación:

$$Q - T = \Delta U_{Sistema\ cerrado}$$

y como $\Delta U_{Sistema\ cerrado}$ representa cualquier forma de energía interna, es perfectamente válida independientemente de que en la transformación existan reacciones químicas o nucleares.

El concepto de sistema se refiere únicamente a la sustancia que evoluciona, considerando a la envoltura que la rodea como parte del medio exterior; sin embargo, en las experiencias de laboratorio, la envoltura se considera como un recipiente que contiene al sistema y que forma parte de él.

IV.4.- ECUACIONES ENERGÉTICAS DE UN SISTEMA

Teniendo en cuenta que:

$$U = U(v, T) \quad ; \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT \quad ; \quad dT = p\, dv$$

la expresión, $dQ = dU + dT$, se puede poner en la forma:

$$dQ = \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + p\right\} dv + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT$$

dando lugar a los siguientes casos particulares:

a) Procesos a: v = Cte , dv = 0

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT = c_v\, dT \quad ; \quad c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$$

que es la expresión del calor específico a volumen constante, medible por el método calorimétrico.

b) Procesos a: p = Cte , dp = 0

$$dQ = c_p dT = \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + p\right\} dv + c_v dT \quad \Rightarrow \quad c_p - c_v = \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + p\right\} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

Aplicando una de las ecuaciones de Maxwell, $\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v$, y siendo $dS = \frac{dQ}{T}$, (Segundo Principio de la Termodinámica), resulta:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{dQ}{dv}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{dU + dT}{dv}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{dU + pdv}{dv}\right)_T \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + \frac{p}{T} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \end{cases}$$

por lo que:

$$c_p - c_v = \{(\frac{\partial U}{\partial v})_T + p\}(\frac{\partial v}{\partial T})_p = T(\frac{\partial p}{\partial T})_v(\frac{\partial v}{\partial T})_p$$

que es la ecuación de Mayer generalizada; para un gas perfecto, $c_p - c_v = R$

Teniendo en cuenta que: $(\frac{\partial v}{\partial T})_p = a\ v$, se obtiene en función del coeficiente a de dilatación:

$$c_p - c_v = \alpha\ T\ v\ (\frac{\partial p}{\partial T})_v$$

c) Procesos a: $T = Cte$, $dT = 0$ $\Rightarrow$ $dQ = \{(\frac{\partial U}{\partial v})_T + p\}\,dv = T\,(\frac{\partial p}{\partial T})_v dv$

d) Procesos a: $Q = Cte$, $dQ = 0$ $\Rightarrow$ $c_v = -\{(\frac{\partial U}{\partial v})_T + p\}(\frac{dv}{dT})_\gamma = -\,T\,(\frac{\partial p}{\partial T})_v(\frac{dv}{dT})_\gamma$

que es la expresión matemática del calor específico a volumen constante en un proceso adiabático.

IV.5.- COEFICIENTES CALORIMÉTRICOS DE UN SISTEMA HOMOGÉNEO

Sea un mol de un sistema homogéneo cuyas condiciones iniciales vienen fijadas por las variables p y T, punto A, Fig IV.2, que experimenta una transformación reversible (AB), viniendo el estado final definido por $(p + dp)$ y $(T + dT)$ punto B.

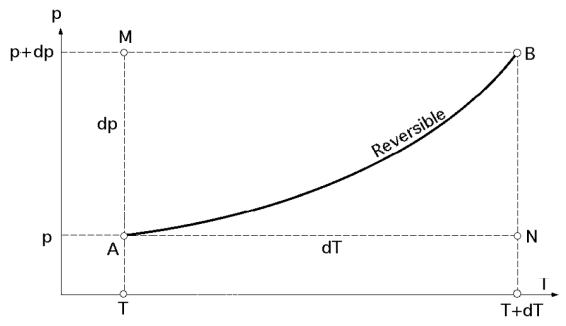

Fig IV.2

Si el sistema recorre el camino (ANB) en donde N es un punto de igual presión que A y misma temperatura que B, se tiene:

$$dQ_{AN} = c_p\ dT \quad ; \quad dQ_{NB} = h\ dp \quad \Rightarrow \quad h = (\frac{dQ}{dp})_T$$

siendo h el calor latente de compresión isoterma, por lo que dQ_{MB} representa la cantidad de calor que se ha de suministrar para que el fluido no varíe la temperatura durante la compresión.

Así se puede poner:

$$dQ_{(ANB)} = c_p\ dT + h\ dp$$

Si el sistema recorre el camino reversible (AB) es necesario tener en cuenta la variación de c_p con la presión, y la de h con la temperatura es decir:

$$dQ_{AB} = (c_p + \frac{\partial c_p}{\partial p}\ dp)\,dT + (h + \frac{\partial h}{\partial T}\ dT)\,dp = c_p dT + h\ dp$$

ya que, $(dp\,dT) \rightarrow 0$ $\Rightarrow$ $dQ_{ANB} = dQ_{AB}$, por lo que para determinar el balance calorífico del flui-

do, en el proceso infinitesimal (AB), en función de p y T, basta aplicar la ecuación:

$$dQ_{(ANB)} = c_p\, dT + h\, dp$$

Tomando otras variables, se obtiene: $\begin{cases} (v,T) \;\; ; \;\; dQ = c_v\, dT + l\, dv \\ (p,v) \;\; ; \;\; dQ = \lambda\, dv + \mu\, dp \end{cases}$, en las que h es el calor latente de compresión isotérmica, l es el calor de dilatación isotérmico, λ es el calor de dilatación isobárico y μ es el calor de compresión isostérico.

Entre estos coeficientes existen una serie de relaciones, pudiéndose poner todos ellos en función de c_p y c_v como sigue:

$$p = p(v,T) \;\Rightarrow\; dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT$$

$$dQ = c_p dT + h\, dp = \{c_p + h \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\} dT + h \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv \equiv c_v\, dT + l\, dv$$

Identificando sumandos se obtiene: $c_v = c_p + h \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \;\; ; \;\; l = h \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$

Para un gas perfecto $\begin{cases} p = \dfrac{R\,T}{v} \;\Rightarrow\; \left(\dfrac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\dfrac{p}{v} \\ \left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \dfrac{R}{v} \end{cases}$, por lo que:

$$c_p - c_v = -h \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -h\, \frac{R}{v} = R \;\Rightarrow\; \begin{cases} h = -v \\ l = -v \left(-\dfrac{p}{v}\right) = p \end{cases}$$

Las expresiones para el calor quedan en la forma:

$$dQ = c_v\, dT + p\, dv = c_p\, dT - v\, dp$$

$$dQ = \lambda\, dv + \mu\, dp = \{\lambda + \mu \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\} dv + \mu \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT = c_v\, dT + l\, dv$$

de las que se obtiene, identificando: $\begin{cases} l = \lambda + \mu \left(\dfrac{\partial p}{\partial v}\right)_T \;\Rightarrow\; \lambda = l - \mu \left(\dfrac{\partial p}{\partial v}\right)_T = l + c_v \left(\dfrac{\partial T}{\partial v}\right)_p \\ c_v = \mu \left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_v \;\Rightarrow\; \mu = c_v \left(\dfrac{\partial T}{\partial p}\right)_v = c_v \dfrac{v}{R} \end{cases}$

Para un gas perfecto: $\lambda = p + c_v\, \dfrac{p}{R}$, luego:

$$dQ = \{p + c_v \frac{p}{R}\} dv + c_v \frac{v}{R}\, dp = \frac{1}{\gamma - 1} (\gamma\, p\, dv + v\, dp)$$

IV.6.- TRANSFORMACIONES ADIABÁTICAS

En un proceso adiabático se tiene: $dQ = c_v\ dT + p\ dv = 0$

y para un gas perfecto:

$$c_v\ dT + \frac{R\ T}{v}\ dv = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dT}{T} + \frac{R}{c_v}\ \frac{dv}{v} = 0 \quad ; \quad \frac{dT}{T} + (\gamma - 1)\ \frac{dv}{v} = 0$$

cuya integral proporciona la ecuación de las adiabáticas en el plano (v, T) de la forma:

$$ln\ T + (\gamma - 1)\ ln\ v = ln\ Cte \quad ; \quad ln\ T\ v^{\gamma - 1} = ln\ Cte \quad ; \quad T\ v^{\gamma - 1} = Cte$$

Si se parte de la ecuación:

$$dQ = \frac{1}{\gamma - 1}\ (\gamma\ p\ dv + v\ dp) = 0 \quad \Rightarrow \quad \gamma\ \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = 0 \quad \Rightarrow \quad \gamma\ ln\ v + ln\ p = ln\ Cte \quad ; \quad p\ v^{\gamma} = Cte$$

que es la ecuación de las adiabáticas en el plano (p, v).

Los estados inicial y final vienen dados por:

$$\left.\begin{array}{l} p_1\ v_1^{\gamma} = p_2\ v_2^{\gamma} \quad ; \quad \dfrac{p_1}{p_2} = \left(\dfrac{v_2}{v_1}\right)^{\gamma} \\ T_1\ v_1^{\gamma - 1} = T_2\ v_2^{\gamma - 1} \quad ; \quad \dfrac{T_1}{T_2} = \left(\dfrac{v_2}{v_1}\right)^{\gamma - 1} \end{array}\right\} \quad \Rightarrow \quad \frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\gamma} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}}$$

El trabajo de expansión se obtiene a partir de: $c_v\ dT + p\ dv = 0$, en la forma:

$$T_{exp} = \int_{v_1}^{v_2} p\ dv = -\int_{v_1}^{v_2} c_v\ dT = c_v\ (T_2 - T_1) = c_v\ T_1\ (1 - \frac{T_2}{T_1}) =$$

$$= c_v\ T_1\ \{1 - (\frac{p_2}{p_1})^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}\} = c_v\ T_1\ \{1 - (\frac{v_1}{v_2})^{\gamma - 1}\} = c_v\ \frac{p_1\ v_1}{R}\ (1 - \frac{T_2}{T_1}) =$$

$$= \frac{p_1\ v_1}{\gamma - 1}\ \{1 - (\frac{p_2}{p_1})^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}\} = c_v\ \frac{p_2\ v_2 - p_1\ v_1}{R} = \frac{p_1\ v_1 - p_2\ v_2}{\gamma - 1}$$

Teorema de Reech.- Si partimos de la ecuación: $dQ = c_p\ dT + h\ dp$, se obtiene:

$$dQ = c_p\ dT + h\ dp = \left| h = -R\ (\frac{\partial T}{\partial p})_v \right| = c_p\ dT - R\ (\frac{\partial T}{\partial p})_v\ dp =$$

$$= c_p\ \{(\frac{\partial T}{\partial v})_p dv + (\frac{\partial T}{\partial p})_v dp\} - R\ (\frac{\partial T}{\partial p})_v dp = (c_p - R)\ (\frac{\partial T}{\partial p})_v dp + c_p\ (\frac{\partial T}{\partial v})_p dv$$

Para un gas perfecto: $c_p - R = c_v$; $dQ = c_v\ (\frac{\partial T}{\partial p})_v dp + c_p\ (\frac{\partial T}{\partial v})_p dv = \mu\ dp + \lambda\ dv$

En un proceso adiabático:

$$c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv = 0 \quad ó \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_Q = -\gamma \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \gamma \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

que se conoce como Teorema de Reech, de interés en el estudio de las expansiones de gases y vapores en máquinas térmicas.

IV.7.- TRANSFORMACIONES POLITRÓPICAS

Partiendo de la expresión general diferencial del calor, $dQ = c\, dT$, e igualándola a la de un gas perfecto, por ejemplo, $dQ = c_v\, dT + p\, dv$, se obtiene:

$$c\, dT = c_v\, dT + p\, dv \quad ; \quad (c_v - c)\, dT + p\, dv = 0$$

que es la ecuación diferencial para las politrópicas.

Para un gas perfecto: $p = \dfrac{R\,T}{v}$

$$(c_v - c)\, dT + \frac{R\,T}{v}\, dv = 0 \; ; \; \frac{dT}{T} + \frac{R}{c_v - c}\,\frac{dv}{v} = 0 \quad \Rightarrow \quad ln\, T + \frac{R}{c_v - c}\, ln\, v = ln\, Cte \quad ; \quad T\, v^{\frac{R}{c_v - c}} = Cte$$

que es la expresión de las politrópicas en el plano *(v, T)*

Si se parte de la ecuación:

$$dQ = \frac{1}{\gamma - 1}(\gamma\, p\, dv + v\, dp) = c\, dT$$

y como:

$$p\, v = R\, T \quad ; \quad p\, dv + v\, dp = R\, dT \quad ; \quad dT = \frac{p\, dv + v\, dp}{R} \quad ; \quad c_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

resulta:

$$c\,\frac{p\, dv + v\, dp}{R} = \frac{1}{\gamma - 1}(\gamma\, p\, dv + v\, dp) \quad \Rightarrow \quad c\,(p\, dv + v\, dp) = c_v(\gamma\, p\, dv + v\, dp)$$

$$p\, dv\,(c - \gamma\, c_v) = v\, dp\,(c_v - c)$$

$$p\, dv\,(c_p - c) + v\, dp\,(c_v - c) = 0 \quad ; \quad \frac{c_p - c}{c_v - c}\, p\, dv + v\, dp = 0$$

Si se define el índice n de la politrópica en la forma $n = \dfrac{c_p - c}{c_v - c}$, resulta:

$$n\, p\, dv + v\, dp = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dp}{dv} = -n\,\frac{p}{v}\,, \; y\; como: \; n > 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dp}{dv} < 0$$

cuya integral es la ecuación general de las politrópicas en el plano *(p, v)*, de la forma:

$$n\; ln\; v + ln\; p = ln\; Cte \quad ; \quad p\, v^n = Cte$$

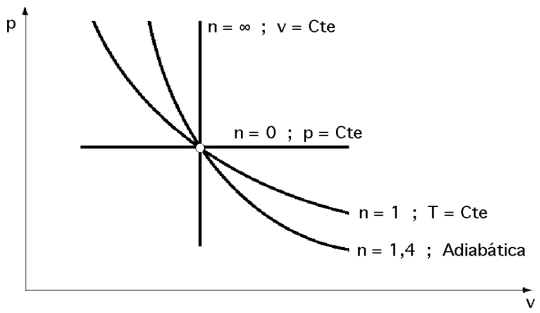

Fig IV.3.- Transformaciones termodinámicas

Despejando c de la ecuación que define n, resulta:

$$n = \frac{c_p - c}{c_v - c} \quad \Rightarrow \quad c = \frac{\gamma - n}{\frac{1 - n}{c_v}}$$

Teniendo en cuenta que el calor puesto en juego en una transformación politrópica es:

$$dQ = c\, dT = \frac{\gamma - n}{1 - n}\, c_v\, dT$$

Integrándola:

$$Q_{1\text{-}2} = \frac{\gamma - n}{1 - n}\, c_v\, (T_2 - T_1) = \frac{\gamma - n}{1 - n}\, c_v\, \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{R} = \frac{\gamma - n}{1 - n}\, \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{\gamma - 1} =$$

$$= \frac{\gamma - n}{1 - n}\, c_v\, T_2\, (1 - \frac{T_1}{T_2}) = \frac{\gamma - n}{1 - n}\, c_v\, T_2\, \{1 - (\frac{p_1}{p_2})^{\frac{n-1}{n}}\}$$

El trabajo politrópico de circulación se define en la forma:

$$T_{circ} = -\int v\, dp = -k \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p^{1/n}} = \left| K = (Cte)^{\frac{1}{n}} = (p_1\, v_1^n)^{\frac{1}{n}} = p_1^{1/n} v_1 \right| =$$

$$= -p_1^{1/n}\, v_1 \left(\frac{p^{-\frac{1}{n}+1}}{1 - \frac{1}{n}}\right)_{p_1}^{p_2} = -\frac{n}{n-1}\, p_1\, v_1 \{(\frac{p_2}{p_1})^{\frac{n-1}{n}} - 1\} = -\frac{n}{n-1}\, R\, T_1 \{(\frac{p_2}{p_1})^{\frac{n-1}{n}} - 1\}$$

IV.8.- TRANSFORMACIONES A VOLUMEN CONSTANTE

En estas transformaciones se cumple:

$$\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2} \quad \Rightarrow \quad \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \quad ; \quad \frac{p_1}{p_{21}} = \frac{T_1}{T_2}$$

siendo 1 y 2 los estados inicial y final.

Por ser procesos a $v = Cte$, el trabajo de expansión es cero, $dv = 0$, por lo que:

$$dQ = c_v\, dT \quad ; \quad Q = \int_{T1}^{T_2} c_v\, dT$$

A partir de la ecuación: $dQ = c_p\, dT - v\, dp$, e igualándola a la anterior se obtiene:

$$dQ = c_p dT - v\, dp = c_v dT \quad ; \quad (c_p - c_v)\, dT = v\, dp \quad ; \quad R\, dT = v\, dp \quad ; \quad dT = \frac{v\, dp}{R}$$

$$dQ = c_v\, dT = c_v \frac{v\, dp}{R} = \frac{v\, dp}{\gamma - 1} \quad \Rightarrow \quad Q = \frac{1}{\gamma - 1} \int v\, dp = -\frac{T_{circ}}{\gamma - 1}$$

Si se parte de la ecuación: $dQ = \frac{1}{\gamma - 1}(\gamma\, p\, dv + v\, dp) = \left| v = Cte \right| = \frac{v\, dp}{\gamma - 1} \quad \Rightarrow \quad Q = \frac{1}{\gamma - 1} \int v\, dp$

IV.9.- TRANSFORMACIONES A PRESIÓN CONSTANTE. CONCEPTO DE ENTALPÍA

En las transformaciones a presión constante se cumple: $\frac{v_1}{v_2} = \frac{T_1}{T_2}$

El trabajo de expansión y el calor vienen dados respectivamente por:

$$T_{exp} = p\ (v_2 - v_1) = R\ (T_2 - T_1)$$

$$dQ = c_p\ dT = c_v\ dT + p\ dv \quad \Rightarrow \quad Q_{1\text{-}2} = \int_{T_1}^{T_2} c_p\ dT = \left| \begin{array}{l} dT = \frac{p\ dv}{R} \\ c_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R \end{array} \right| = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \int p\, dv = \frac{\gamma}{\gamma - 1} T_{exp}$$

Aplicando el Primer Principio:

$$\Delta Q_{p=Cte} = (u_2 - u_1) + \Delta T_{1\text{-}2} = (u_2 + p_2\ v_2) - (u_1 + p_1\ v_1) = i_2 - i_1$$

La expresión $i = u + p\ v$, se conoce como entalpía

En un proceso a presión constante:

$$Q = i_2 - i_1 \quad ; \quad dQ = di$$

La *entalpía es una función de estado* y técnicamente se puede considerar como la función termodinámica más importante, por su amplísima utilización en equipos, máquinas y motores térmicos.

La entalpía:

$$i = u + p\ v \quad \Rightarrow \quad di = du + p\ dv + v\ dp = (dQ - p\ dv) + p\ dv + v\ dp = dQ + v\ dp$$

es una expresión que tiene gran interés en el cálculo del trabajo de circulación en turbinas, ya que para cualquier proceso adiabático, se cumple que:

$$dQ = 0 \quad ; \quad di = v\ dp = dT_{circ}$$

Para los procesos a $p = Cte$, calderas, sobrecalentadores, recalentadores, etc, se tiene:

$$di = dQ + v\ dp = dQ = c_p dT \quad \Rightarrow \quad c_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p$$

IV.10.- TRANSFORMACIONES ISOTÉRMICAS

En estas transformaciones las relaciones entre los estados inicial y final vienen dadas por:

$$p_1\ v_1 = p_2\ v_2 \quad ; \quad \frac{p_1}{p_2} = \frac{v_2}{v_1}$$

Como:

$$du = dQ - dT_{exp} = \left| T = Cte \ ; \ du = 0 \ ; \ u_1 = u_2 \right| = 0 \quad \Rightarrow \quad dQ = dT_{exp}$$

y ser la energía interna del estado inicial u_1 igual a la energía interna del estado final u_2, se cumple:

$T_{circ} = T_{exp} = Q$

A su vez, como:

$di = du + d(p\,v) = \left| \; p\,v = Cte \;\; ; \;\; d(p\,v) = 0 \; \right| = du$, y ser: $\begin{cases} du = 0 \\ di = 0 \end{cases}$, resulta: $i_2 - i_1 = 0 \quad \Rightarrow \quad i_2 = i_1$

por lo que la entalpía del estado inicial i_1 es igual a la entalpía del estado final i_2, siendo independiente del camino recorrido.

IV.11.- TRABAJO DE ROZAMIENTO

El trabajo de rozamiento se puede interpretar como la diferencia entre el trabajo reversible correspondiente a una adiabática, $\gamma = 1{,}4$ y el trabajo correspondiente a la transformación real n, entre las mismas temperaturas extremas; en el caso de $\begin{cases} - \; compresiones \; n > \gamma \\ - \; expansiones \; n < \gamma \end{cases}$.

Hay que tener en cuenta que una transformación irreversible no tiene representación gráfica ya que lo que en un diagrama se puede representar son proyecciones de las transformaciones reversibles que se encuentran en la superficie de estado, y una transformación irreversible sólo tiene sobre ésta algún punto, como pueden ser los estados inicial y final o alguno intermedio, pero no todos.

Transformación real o politrópica irreversible.- Para la politrópica (1-2) que únicamente tiene representados en el diagrama *(p, v)* los estados inicial y final, Fig IV.4, el trabajo de circulación es la diferencia de entalpías entre los estados 2 y 1. Como el punto 0 se encuentra en la intersección de la adiabática que pasa por 2 y la isoterma que pasa por 1, tiene la misma entalpía que el estado 1 por estar ambos sobre la misma isoterma, pudiéndose poner:

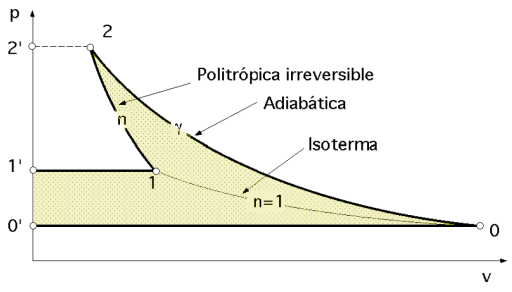

Fig IV.4.- Trabajo de rozamiento

$$T_{circ.\,transf.\,irrev.} = i_2 - i_0$$

ya que (2-0) es una transformación reversible y se puede representar en el diagrama *(p, v)*, por lo que el trabajo de circulación irreversible a lo largo de la transformación (1-2) es:

$$T_{circ.\,irrev.(1\text{-}2)} = Area\,(22'0'02) = T_{circ.\,adiab.(0\text{-}2)}$$

Politrópica reversible.- Si se considera que la transformación (1-2) se corresponde con un proceso reversible politrópico (1-2), sí tiene representación en el diagrama *(p, v)*, y el trabajo de circulación viene dado por el área:

$$(22'1'12) = -\int_1^2 v\,dp$$

por lo que el trabajo de rozamiento politrópico, diferencia entre el trabajo politrópico reversible y el irreversible, es el área rayada.