




Física I

Apuntes de Clases 10

MII 2022

Procesos reversibles e irreversibles.
Màquinas Tèrmicas. Ciclo de Carnot.
Rendimiento. Enunciados del Segundo
principio. Teorema de Carnot.

Susana Conconi



El **Primer Principio** no “distingue” entre trabajo y calor, son “equivalentes” en cuanto a procesos.

No permite predecir la **direccionalidad** de los procesos.


No indica si el proceso ocurrirá **espontáneamente** o no.

Es el **Segundo Principio de la Termodinámica** el que determina la dirección preferida de los procesos irreversibles de la naturaleza

■ Procesos reversibles e irreversibles

Puede observarse que:

- Todos los procesos que se realizan **espontaneamente** ocurren en **una dirección**. Nunca siguen por si mismos la dirección contraria.
- Los procesos **espontaneos** en una dirección son **irreversibles**, *seguirán su curso una vez iniciados.. No es posible hacerlos retroceder introduciendo un pequeño cambio en su entorno..*



¡La taza se enfría por si sola, pero no puede calentarse por si misma!

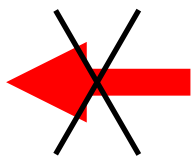
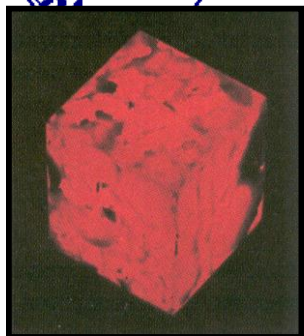
A presión y temperatura ambiente un bloque de hielo se derrite pero no puede congelarse el agua espontáneamente

Dos gases pueden mezclarse espontáneamente pero no pueden volver a su estado inicial separados.

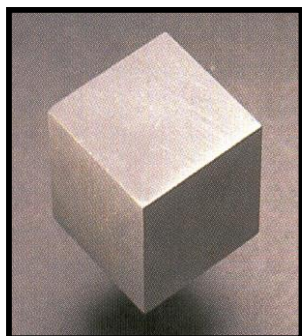
Un gas puede expandirse contra el vacío pero no puede espontáneamente comprimirse y ocupar solo una porción de un recipiente



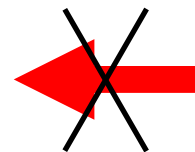
PROCESOS ESPONTÁNEOS



Ambiente



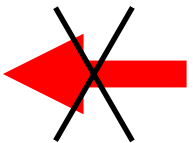
Enfriamiento



Ambiente



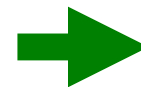
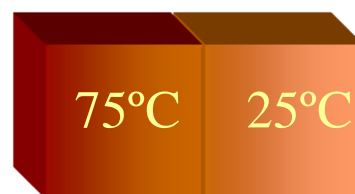
Disolución



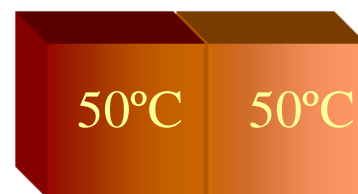
Atmósfera



Oxidación



Sistema Aislado



Equilibrio térmico

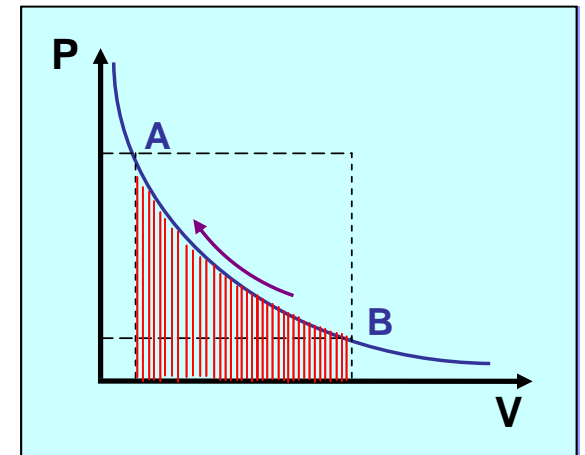
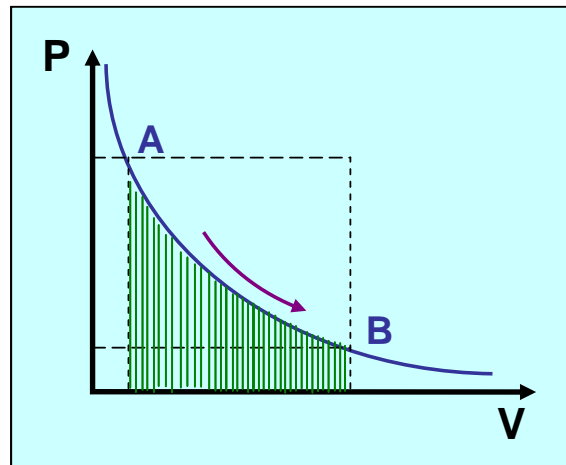
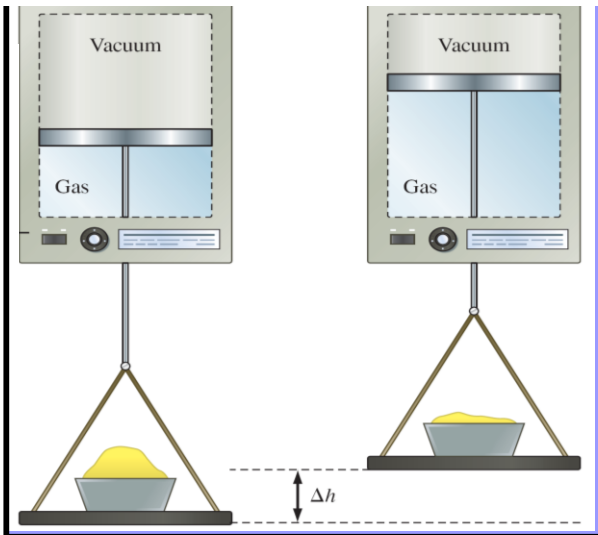
Procesos espontáneos: Son aquellos que tienen lugar sin intervención externa. Se llevan a cabo en un sentido definido.

Procesos irreversibles

- Rozamiento viscoso de un líquido.
- Deformación plástica de un sólido.
- Expansión de un gas contra el vacío.
- Rotura de un sólido.
- Pérdida de calor.
- Difusión de un cuerpo en otro.

Proceso Reversible:

- El sistema se encuentra siempre en equilibrio con sus inmediaciones. Los procesos directo e inverso siguen el mismo camino: Se puede devolver al sistema y a su entorno al estado inicial invirtiendo el camino exactamente.
- Está dado por una sucesión de estados de equilibrio.
- Puede invertirse por un cambio infinitesimal en las condiciones externas.
- Se realiza de manera infinitamente lenta.
- Es una idealización de los procesos cuasi estáticos. Un comportamiento límite



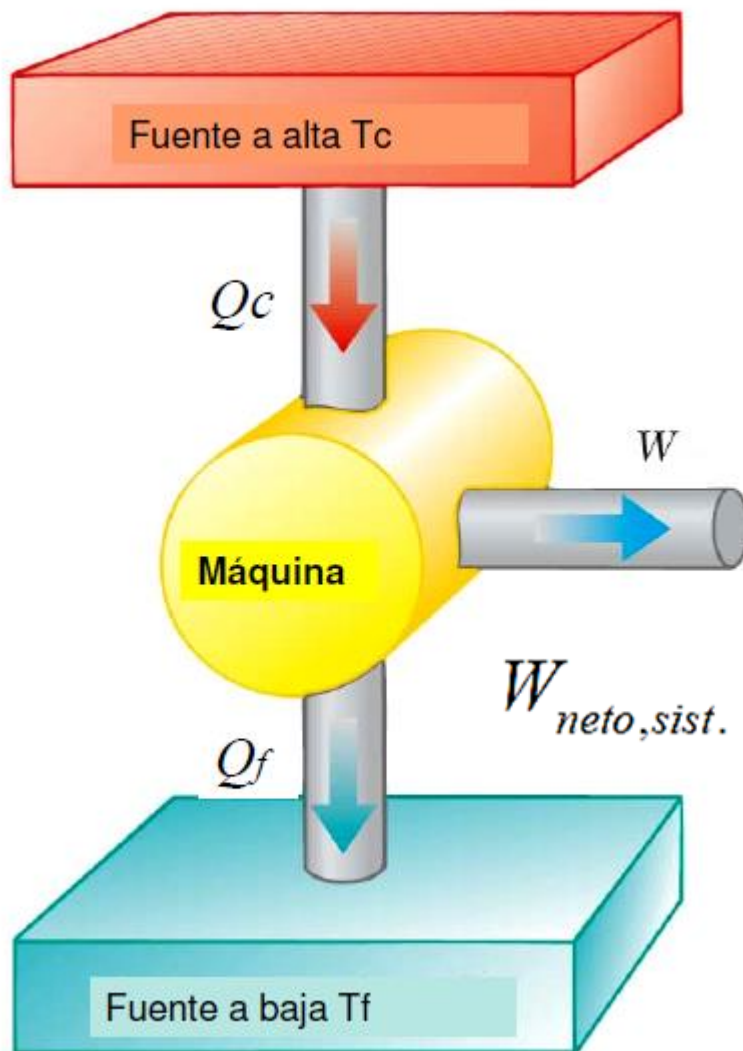


Máquinas térmicas – desarrollo histórico



- 1769, James Watt patentó la primera máquina de vapor.
- 1824, Sadi Carnot publicó “Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego ...”
- 1850, Rudolf Clausius estableció su enunciado del Segundo Principio.
- 1851, Lord Kelvin propuso su enunciado del mismo principio.

Máquina Térmica:



Esquema

Dispositivo que hace que una sustancia de trabajo recorra un proceso cíclico en el cual:

- Convierte parcialmente calor en trabajo.
- El calor que se extrae del foco caliente se convierte en trabajo y calor que se cede al foco frío.

La sustancia de trabajo puede ser agua, aire, gasoil, gasolina..

Rendimiento del ciclo

$$\eta = W_{\text{neto}} / Q_c$$

Diferentes Maquinas Térmicas

Ciclo Otto

Ciclo Rankine

Ciclo Stirling

Máquina de vapor

Ciclo de Carnot

La realización práctica de los procesos cíclicos con intervención del calor se encuentra en las máquinas térmicas.

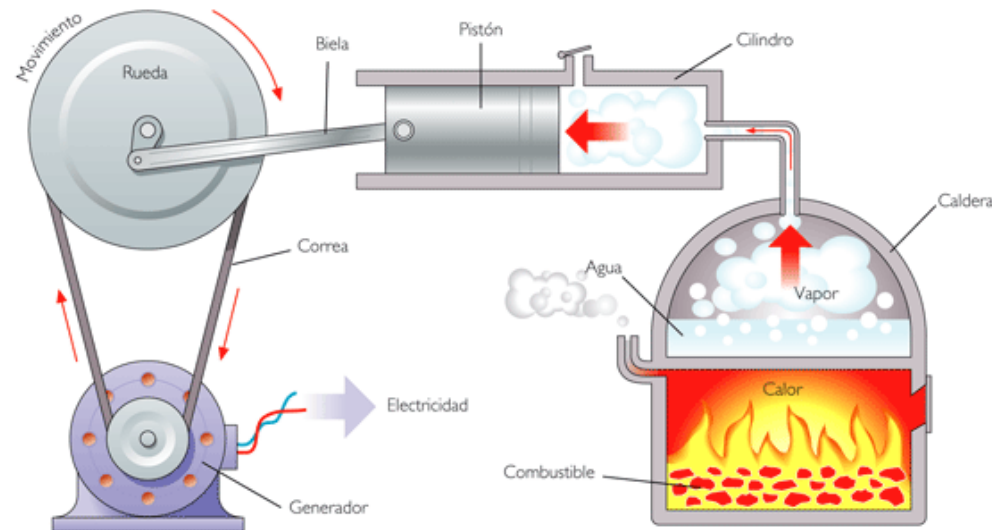
Como los procesos son cíclicos

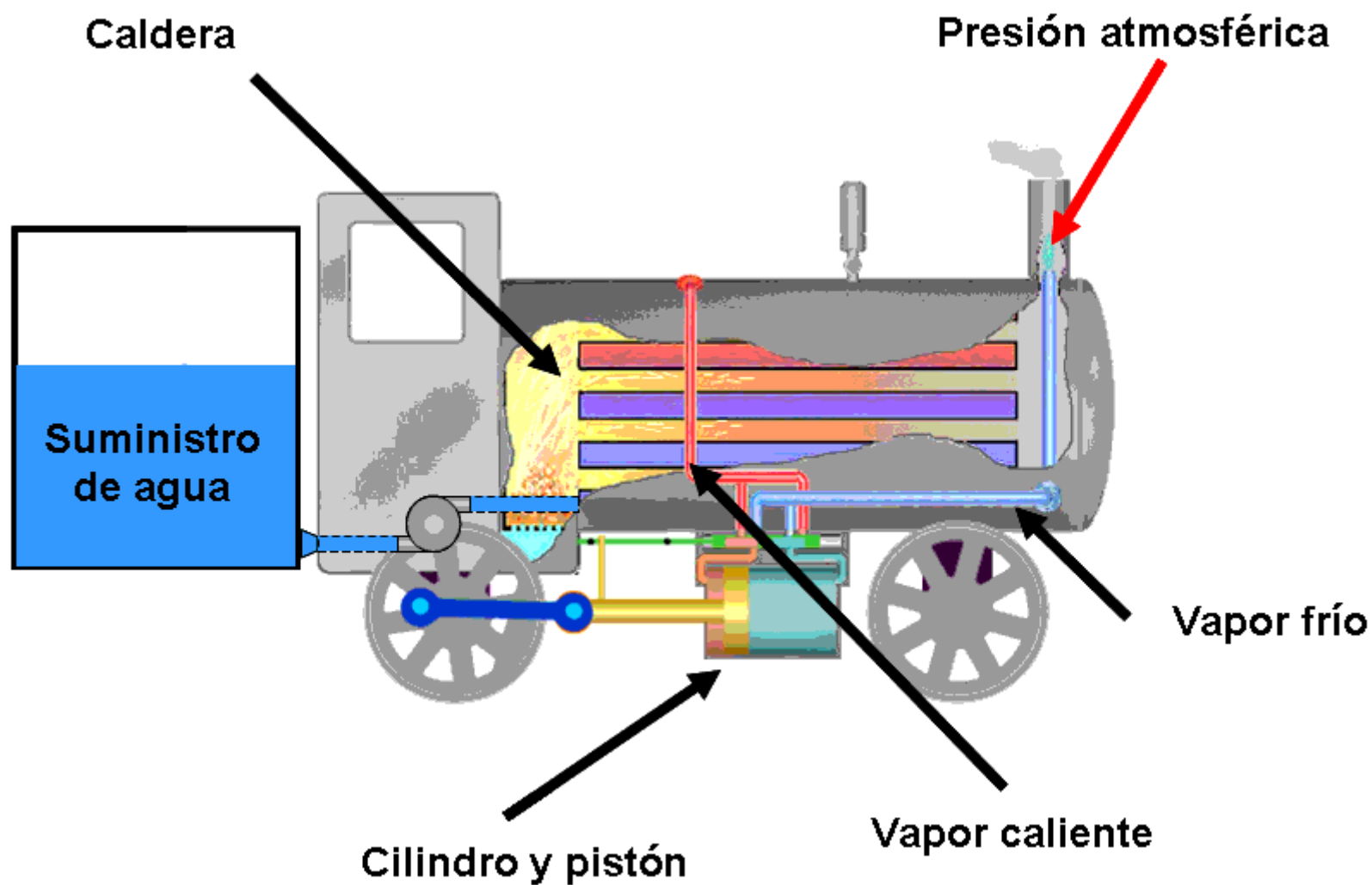
$$\Delta U_{\text{tot}} = 0 = Q_{\text{tot}} - W_{\text{tot}}$$

$$Q_{\text{tot}} = \sum Q^* = |Q_{\text{abs}}| - |Q_{\text{ced}}|$$

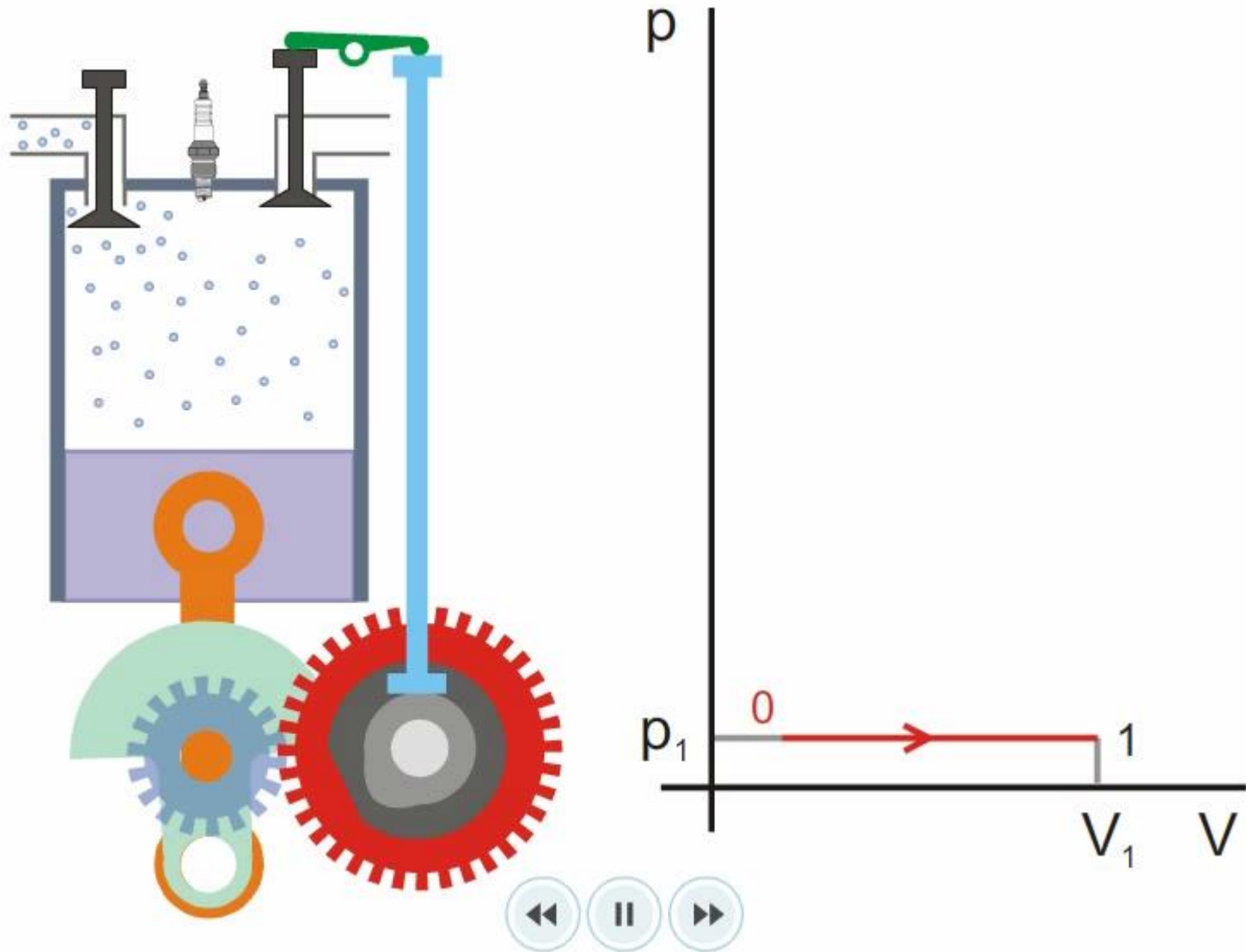
$$W_{\text{tot}} = Q_{\text{tot}} = |Q_{\text{abs}}| - |Q_{\text{ced}}|$$

*cada uno con su signo

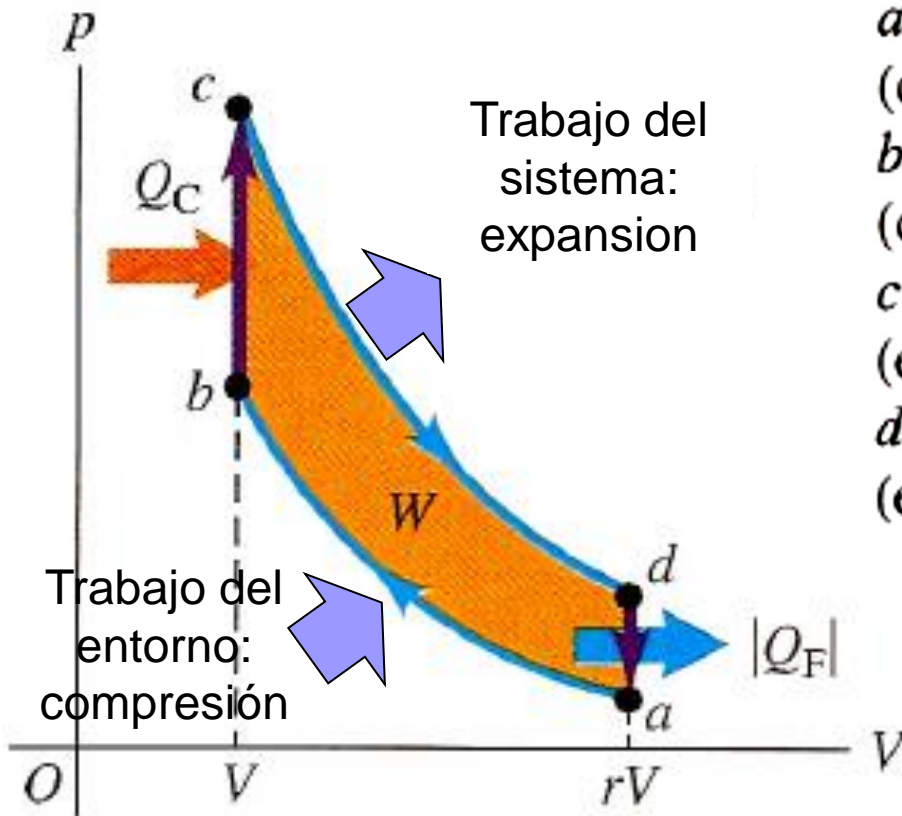




Cited On



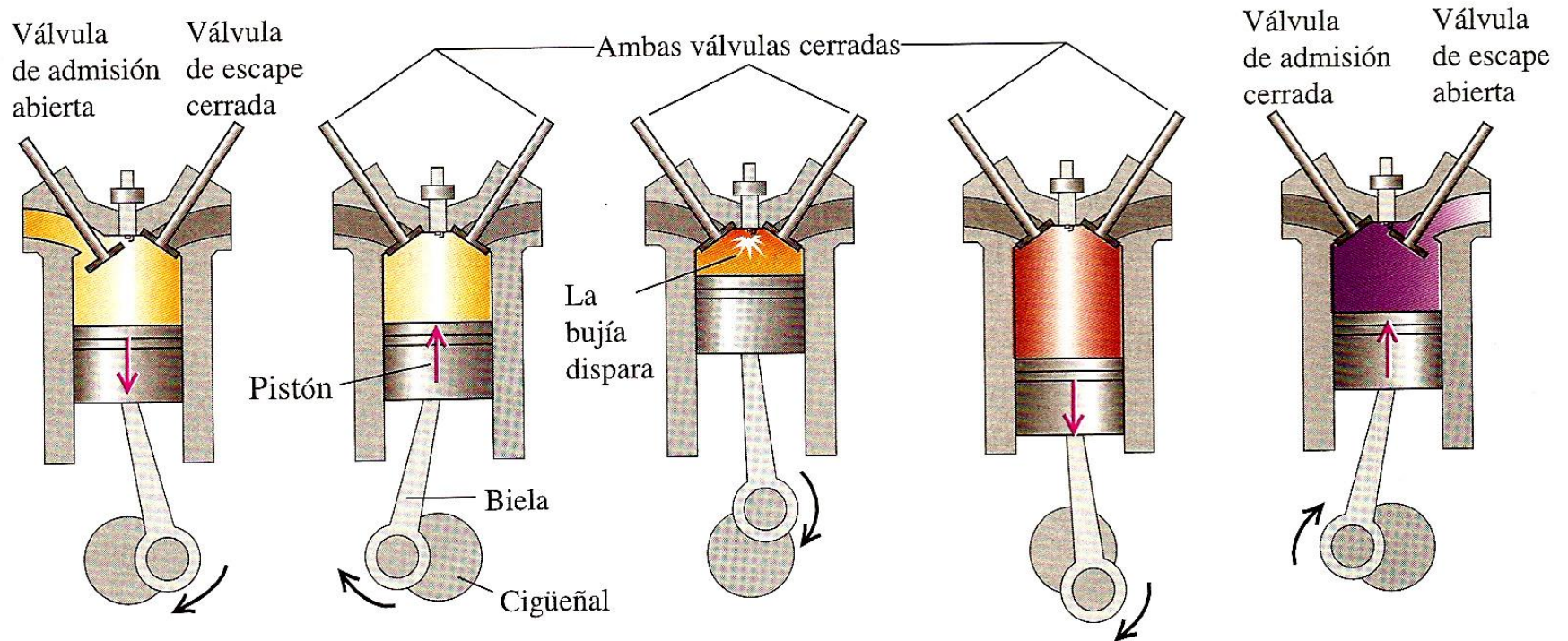
Ciclo de Otto

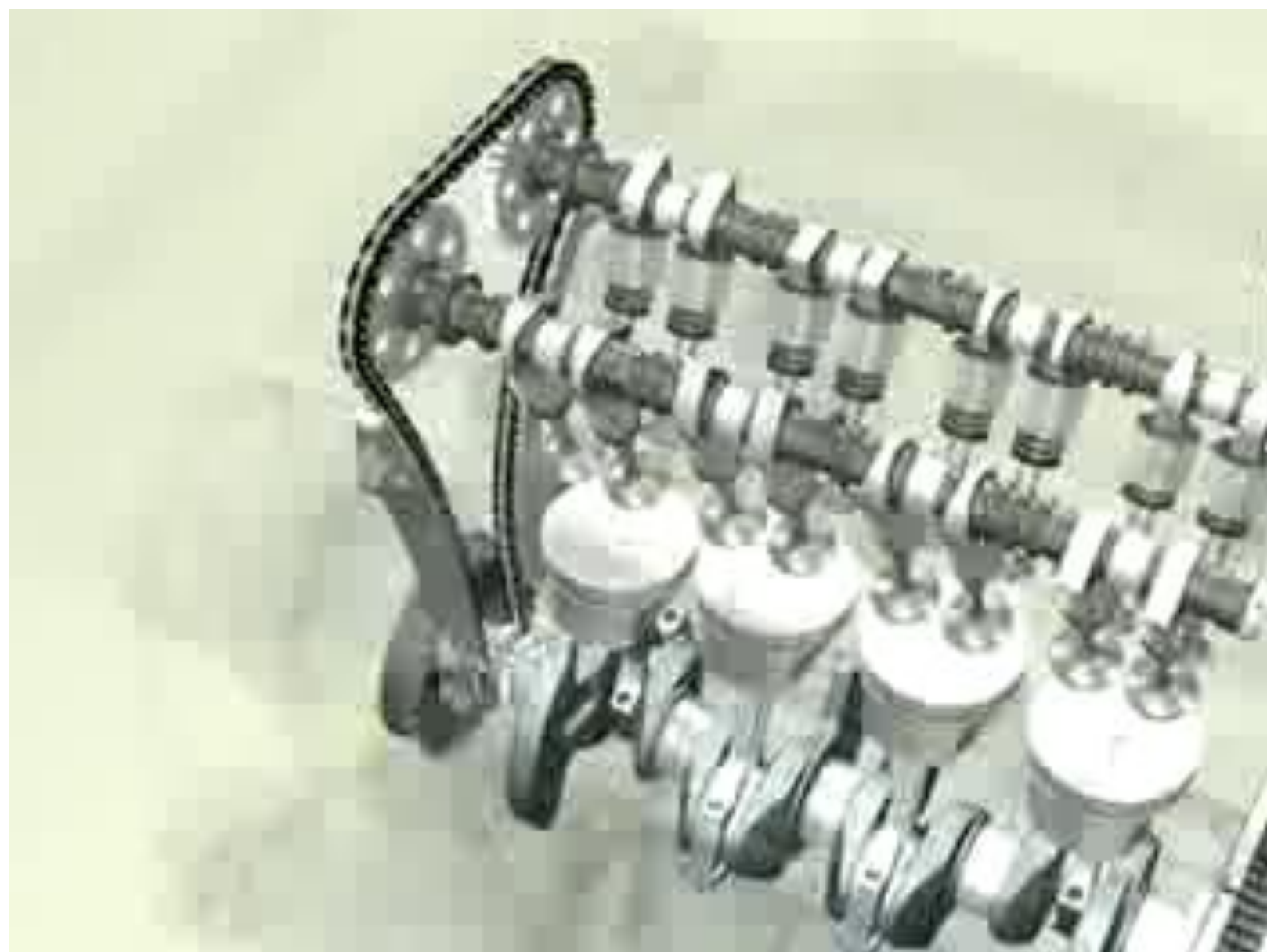


$a \rightarrow b$: Carrera de compresión
(compresión adiabática)
 $b \rightarrow c$: Encendido de combustible
(calentamiento a volumen constante)
 $c \rightarrow d$: Carrera de potencia
(expansión adiabática)
 $d \rightarrow a$: Expulsión de calor al entorno
(enfriamiento a volumen constante)

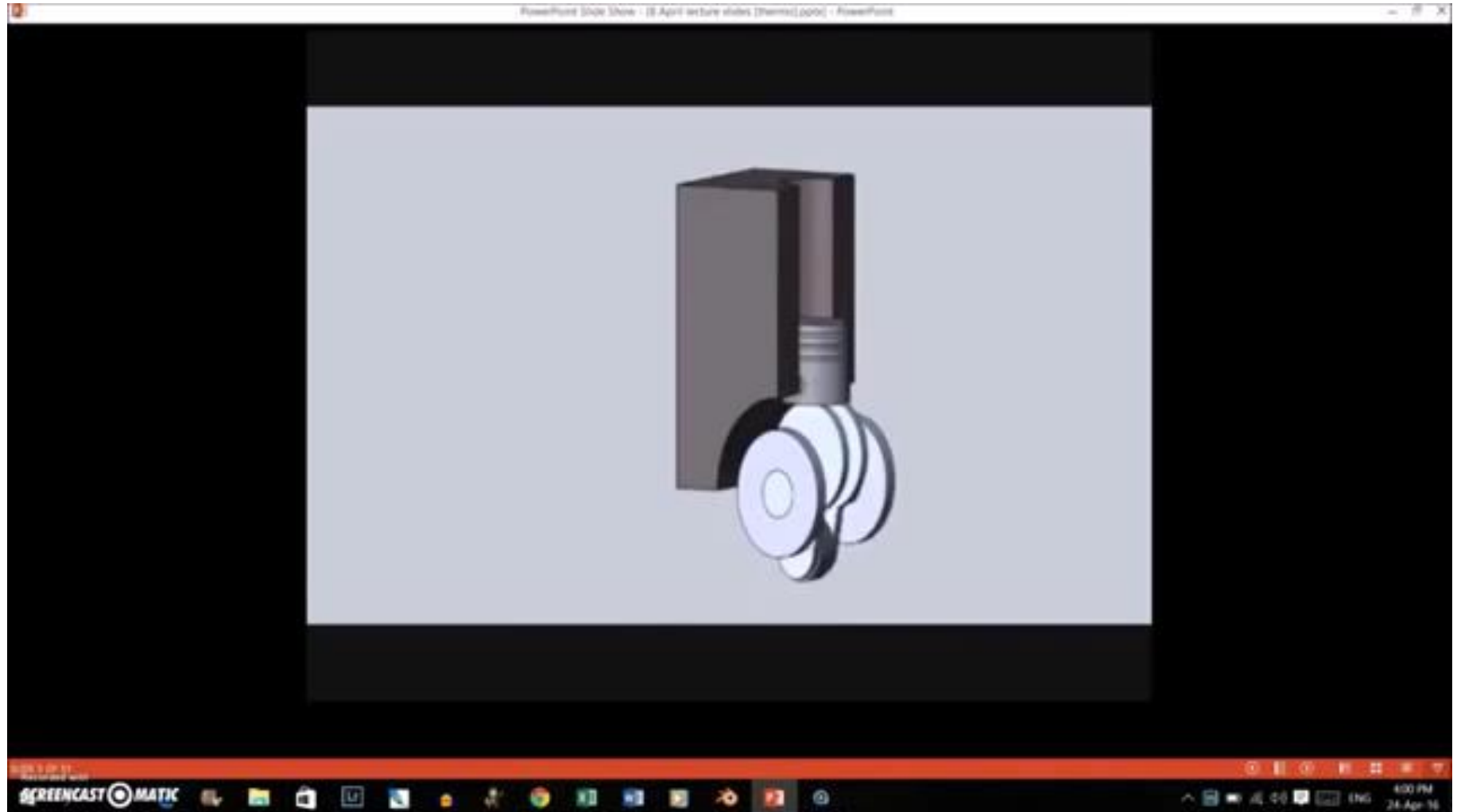
<http://acer.forestales.upm.es/basicas/udfisica/asignaturas/fisica/termo2p/otto.html>

Motor de cuatro tiempos

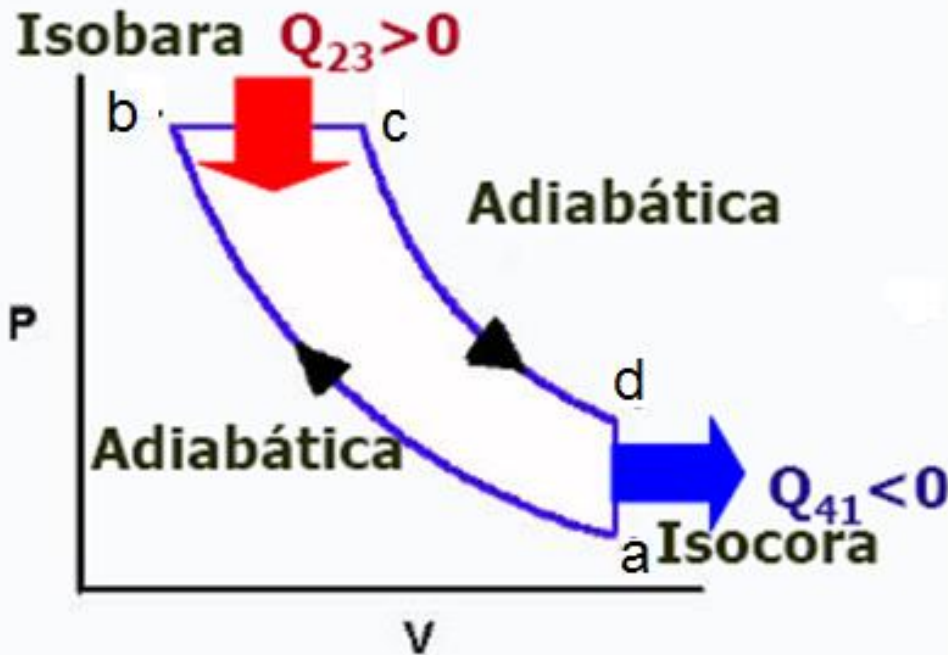




Motor Diesel



Ciclo Diesel



- $a \rightarrow b$: Carrera de compresión (compresión adiabática)
- $b \rightarrow c$: Encendido de combustible (calentamiento a presión constante)
- $c \rightarrow d$: Carrera de potencia (expansión adiabática)
- $d \rightarrow a$: Expulsión de calor al entorno (enfriamiento a volumen constante)

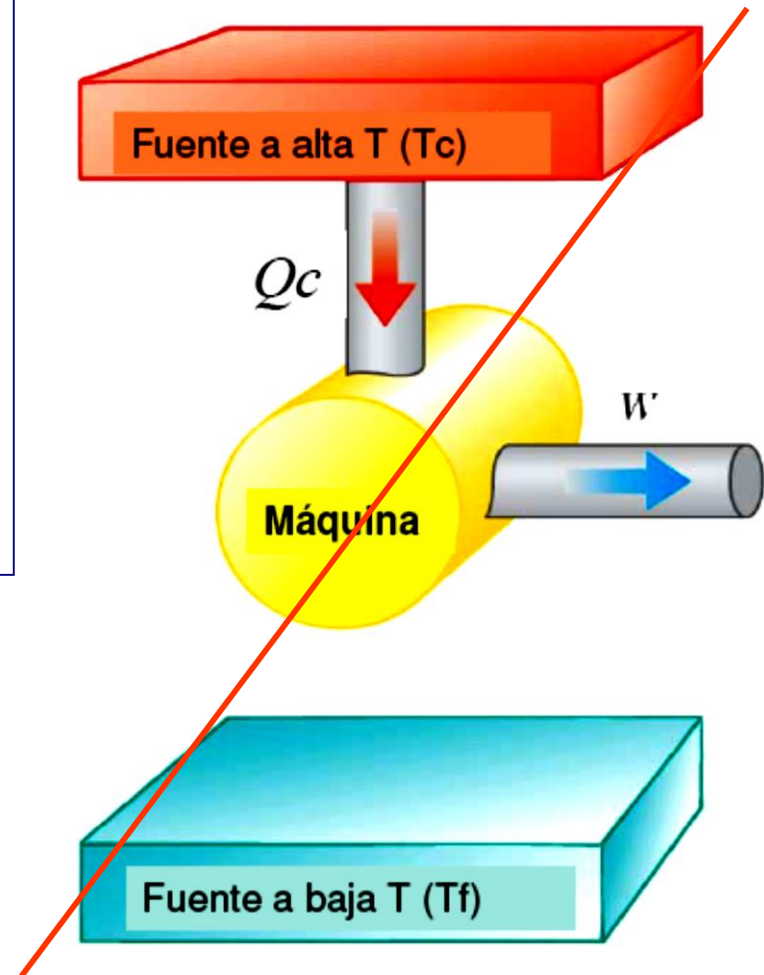
Segunda Ley de la Termodinámica

Enunciado de Kelvin-Planck

Es imposible la existencia de una máquina que después de recorrer un ciclo tenga como único resultado la absorción de calor de un foco y la conversión de este calor en trabajo.

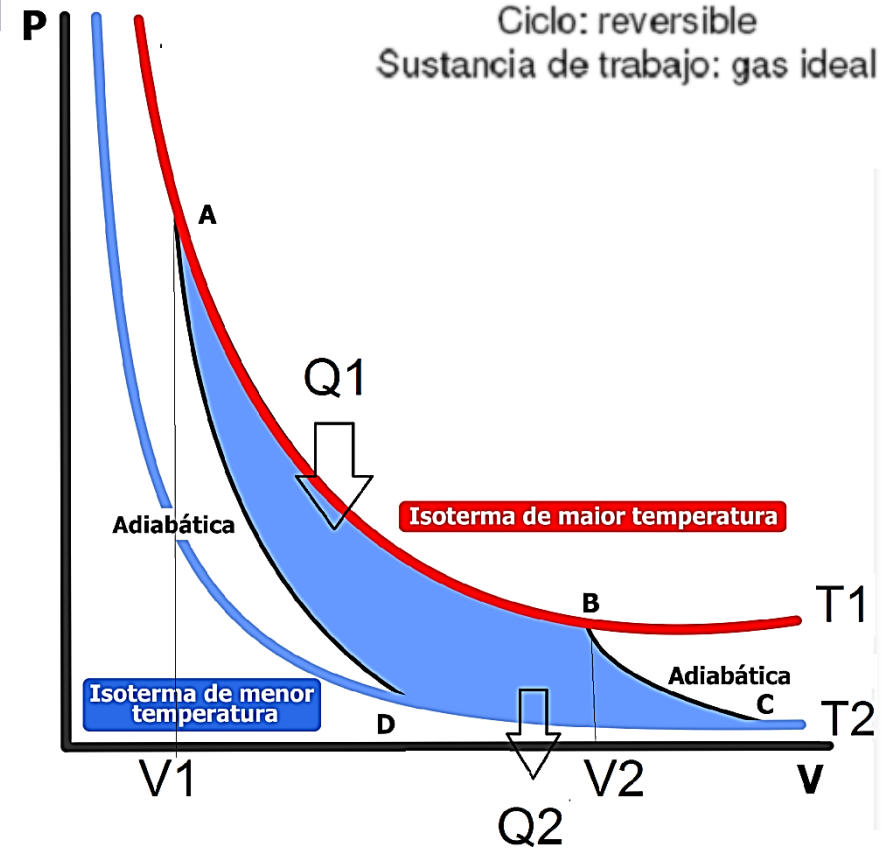
Rendimiento del ciclo

$$\eta = W_{\text{neto}}/Q_c \neq 100\%$$



CICLO de CARNOT

Ciclo: reversible
Sustancia de trabajo: gas ideal

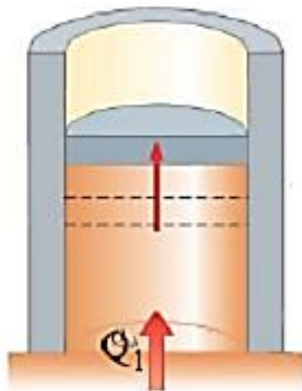


Se miden : V_A , V_B y P_A

Consideramos: $T_2 = T_f$ y $T_1 = T_c$

A → B

Expansión isotérmica



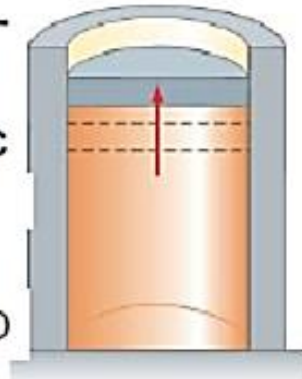
Foco de mayor T

D → A



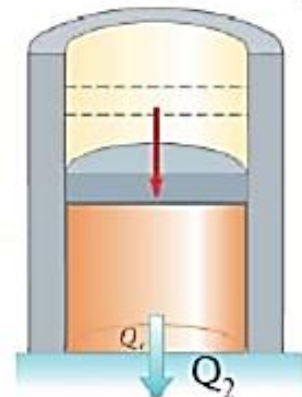
$Q=0$

B → C



$Q=0$

Expansión adiabática



Foco de menor T

Compresión adiabática

C → D

Compresión isotérmica

Este ciclo es una **idealización** ya que está constituido por transformaciones **reversibles**; el intercambio de calor de la sustancia de trabajo con los focos se produce a través de isothermas y las variaciones de temperatura de forma adiabática,.

Análisis de cada transformación

1.Transformación A->B (isoterma)

La presión $P_B = nRT_1 / V_B$

Variación de energía interna : $\Delta U = 0$

Trabajo $W = nRT_1 \ln (V_B/V_A)$

Calor $Q_1 = W_{AB} > 0$ absorbido y expansion

2.Transformación B->C (adiabática)

El Volumen $V_C = [(P_B V_B^\gamma) / P_C]^{1/\gamma}$

Calor $Q = 0$

Variación de energía interna $\Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$

Trabajo $W = -\Delta U > 0$ expansión

3.Transformación C->D (isoterma)

Variación de energía interna $\Delta U = 0$

Trabajo $W = nRT_2 \ln (V_D/V_C)$

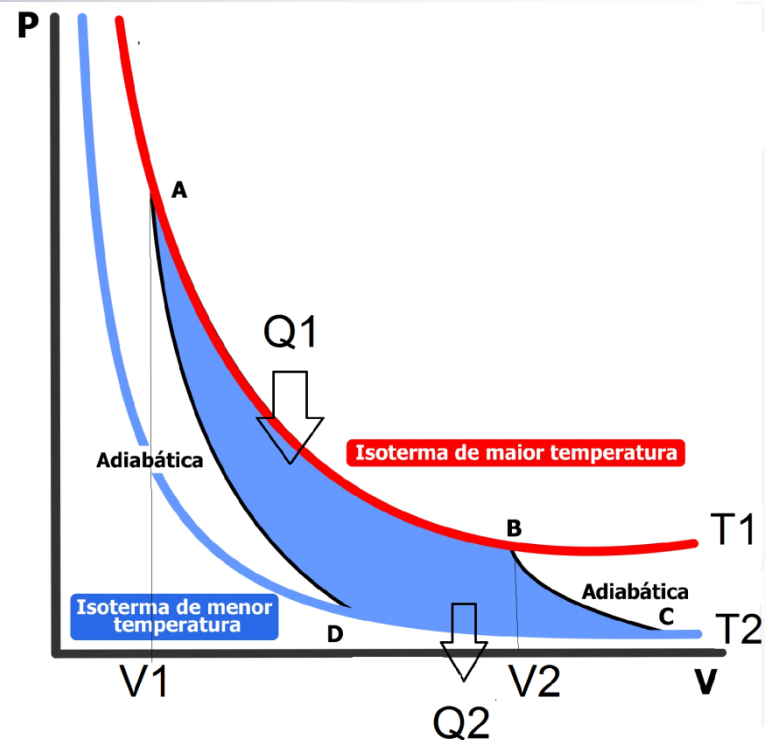
Calor $Q_2 = W_{CD} < 0$ cedido y compresión

4.Transformación D-> A (adiabática)

Se despeja V_D de la ecuación de la adiabática

Variación de energía interna $\Delta U = nC_v(T_1 - T_2)$

Trabajo $W = -\Delta U < 0$ compresión



Análisis del ciclo

$$\Delta U = \Delta U_{B \rightarrow C} + \Delta U_{D \rightarrow A} = 0$$

$$W = nR(T_1 - T_2) \ln (V_B/V_A)$$

$$Q_{\text{abs}} = nRT_1 \ln (V_B/V_A)$$

Rendimiento (eficiencia) del ciclo de CARNOT

Las relaciones de los volúmenes:

$$\left. \begin{array}{l} T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \\ T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \end{array} \right| \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$


El rendimiento de una máquina de Carnot (η_c)

$$\eta_c = W_{\text{neto}} / Q_{\text{abs}}$$

$$\eta_c = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{\cancel{T_1 nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} - T_2 nR \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)}{\cancel{T_1 nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}}$$

$$\eta_c = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Sólo depende de las temperaturas de los focos. Se debe cumplir para cualquier sustancia



Un **motor de Carnot** es un dispositivo ideal que describe un ciclo de Carnot.

. En un **motor real**, el foco caliente está representado por la caldera de vapor que suministra el calor, el sistema cilindro-émbolo produce el trabajo y se cede calor al foco frío que es la atmósfera.

Ejercitación:

Un motor que funciona como una maquina de Canot, produce 50 Kw cuando trabajo entre temperaturas de 800°C y 100°C . Determinar el rendimiento del motor y el calor absorbido en un ciclo

Determinar el rendimiento del motor y el calor absorbido en un ciclo

$$\eta = \frac{W_{\text{tot}}}{Q_{\text{abs}}}$$

$$\eta_c = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$\text{Pot} = \frac{W_{\text{tot}}}{t}$$

$$\eta_c = \frac{1073 \text{ K} - 373 \text{ K}}{1073 \text{ K}} = 0,65$$

$$\eta_c = 0,65 = \frac{W_{\text{tot}}}{Q_{\text{abs}}} = \frac{W_{\text{tot}}/t}{Q_{\text{abs}}/t} = \frac{\text{Pot}}{Q_{\text{abs}}/t}$$

$$Q_{\text{abs}}/t = \frac{\text{Pot}}{\eta} = 50 \text{ Kw} / 0,65 = 76,9 \text{ Kw}$$

Límite en el rendimiento de un motor real

TEOREMA DE CARNOT: Todas las máquinas que funcionan *reversiblemente* entre los mismos focos tienen el mismo rendimiento térmico

Corolario del teorema de Carnot: ninguna máquina térmica funcionando entre dos temperaturas puede tener un rendimiento mayor que la máquina de Carnot

Máximo rendimiento de una máquina térmica funcionando entre dos temperaturas T_1 y $T_2 \equiv$ con rendimiento de Carnot *

$$\eta = 1 - (T_2/T_1) = 1 - (T_f/T_c)$$

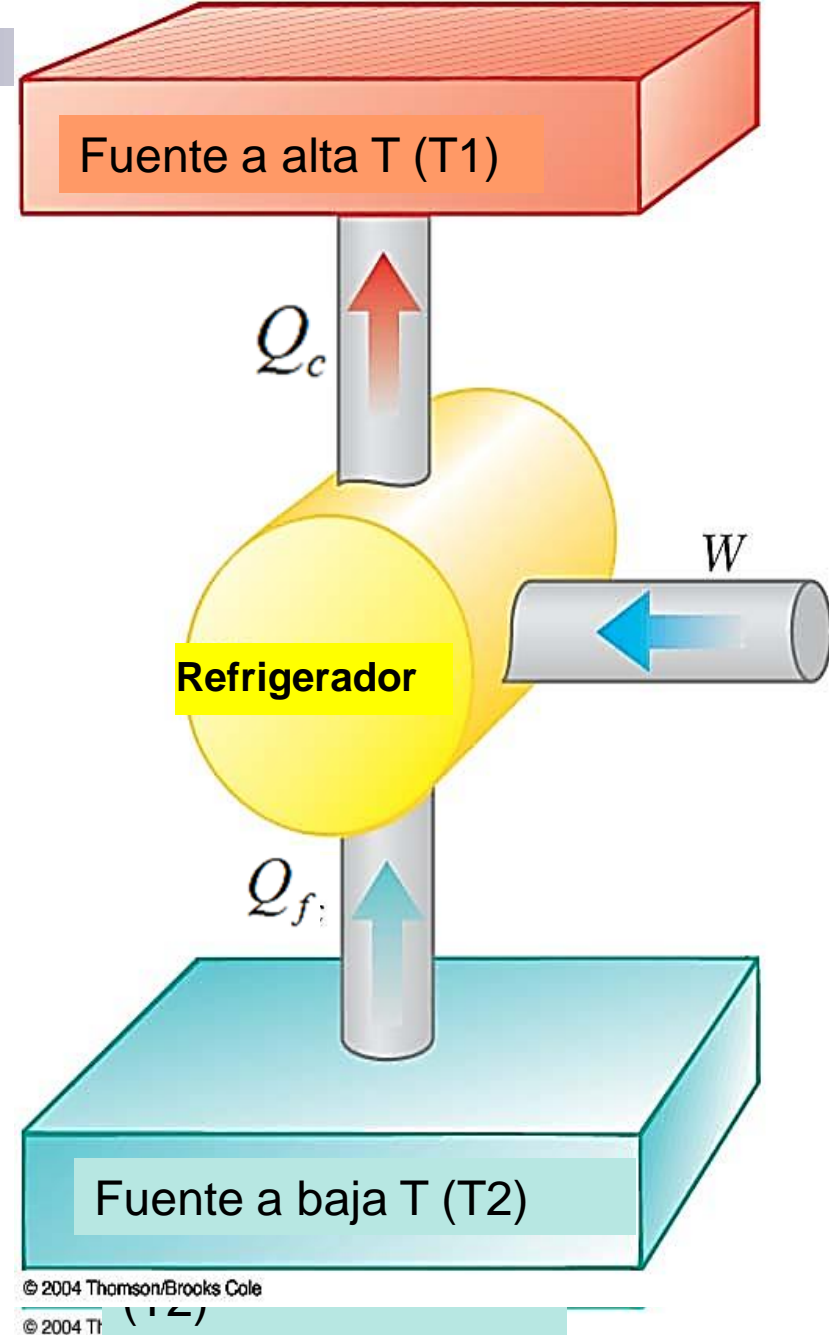
* OJO no puede violar el segundo principio de la termodinámica $\eta < 100\%$

Máquina Frigorífica:

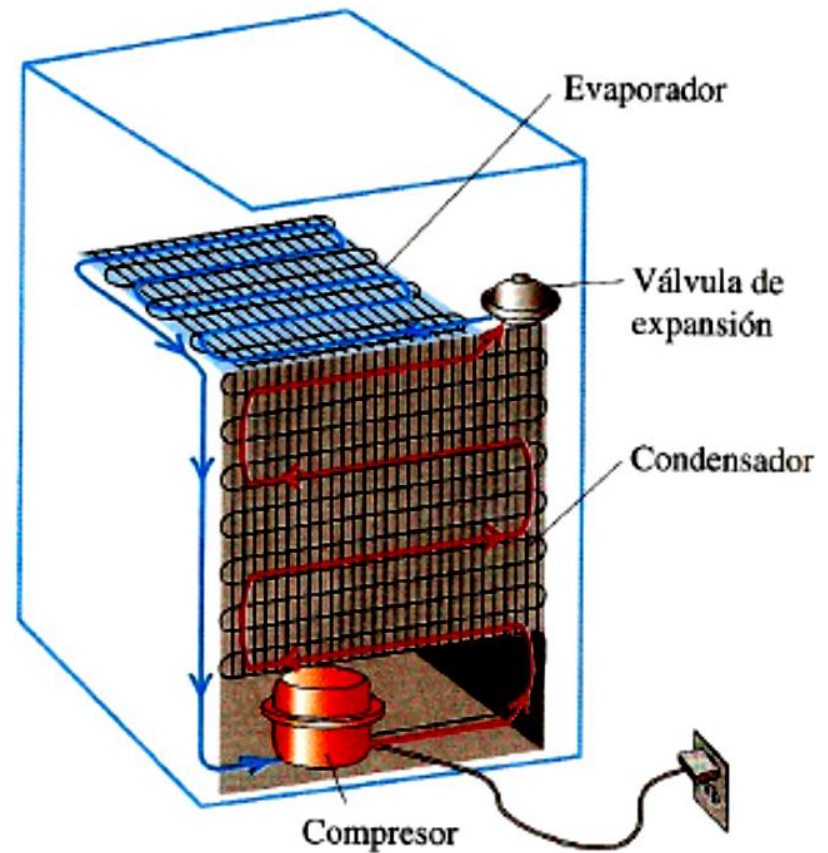
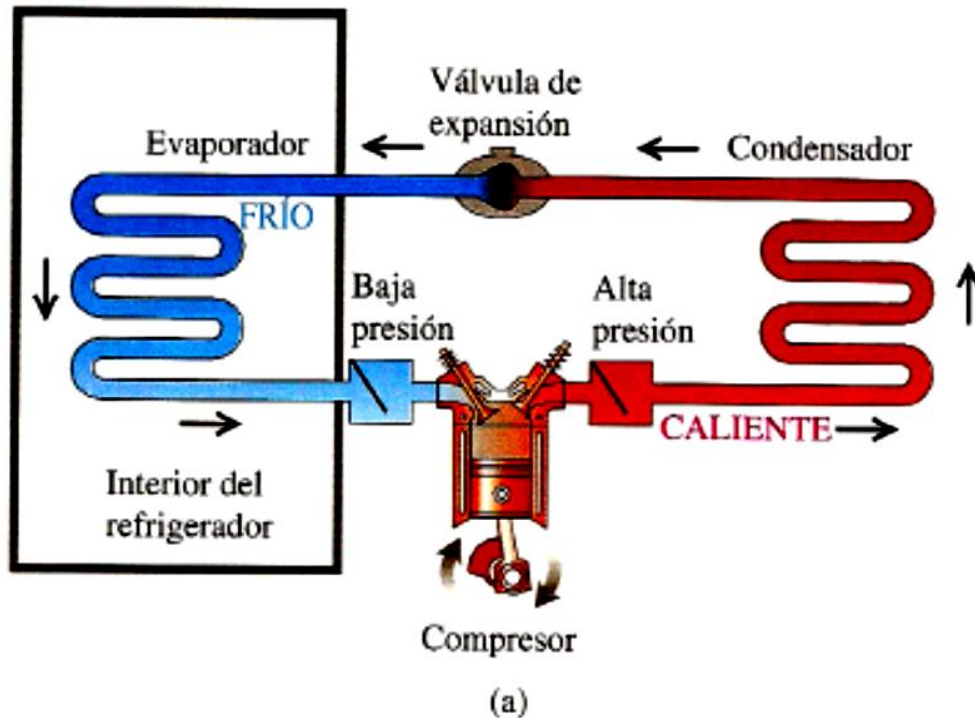
Refrigerador/ Acondicionador

- Extrae calor de un foco frío.
- El calor se extrae del foco frío realizando trabajo y se cede al foco caliente.
- La sustancia de refrigeración puede ser agua, aire, gasoil, gasolina..

$$W_{\text{sobre sist.}} + Q_f = |Q_c|$$



Heladera



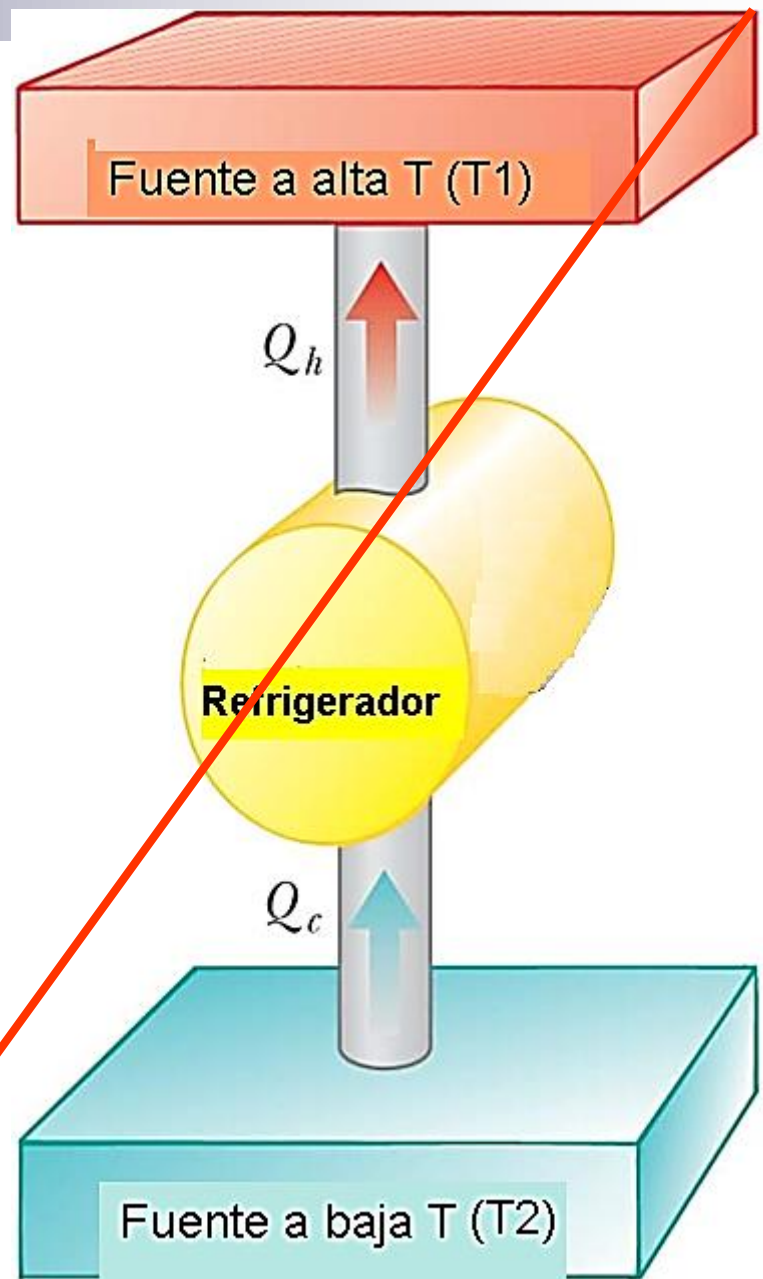
Los sistemas de compresión emplean cuatro elementos en el ciclo de refrigeración: compresor, condensador, válvula de expansión y evaporador.

Segundo principio

Enunciado de Clausius

No es posible un proceso cíclico cuyo único resultado sea la transferencia de calor de un cuerpo de menor T a otro de mayor T .

Para funcionar necesitan corriente eléctrica!



Eficiencia de un refrigerador

$$\Delta U = 0 = Q_{\text{neto}} - W_{\text{neto}, \text{sist.}}$$

Como

$$W_{\text{sobre sist.}} + Q_f = |Q_c| \quad \Rightarrow \quad W_{\text{sobre sist.}} = |Q_c| - Q_f$$

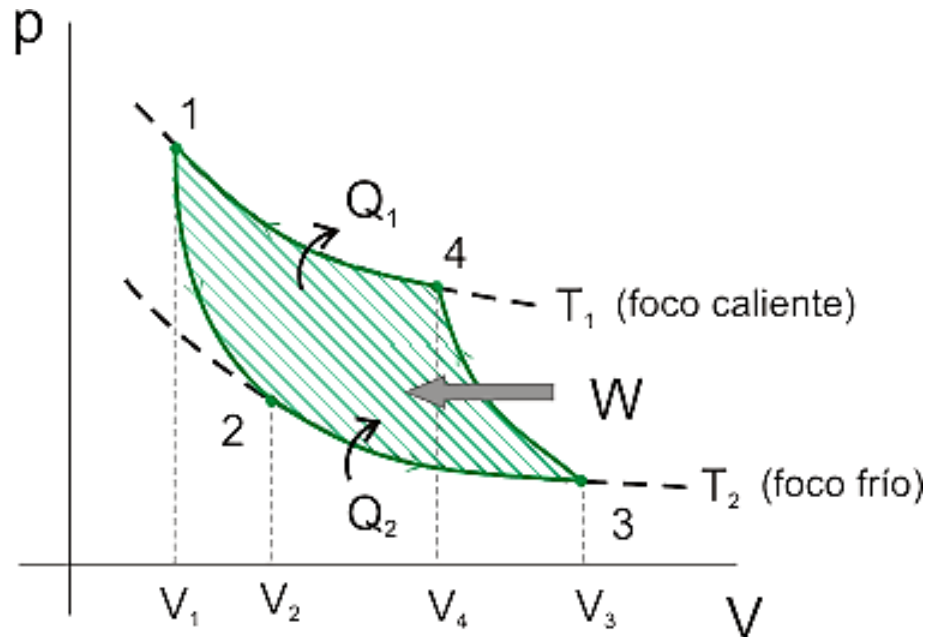
Definimos eficiencia para cualquier frigorífico:

$$\varepsilon = \frac{Q_f}{W_{\text{sobre sist.}}} = \frac{Q_f}{|Q_c| - Q_f}$$

Refrigerador de Carnot

La máquina de Carnot puede funcionar en sentido inverso, como frigorífico. Se extraería calor Q_2 del foco frío aplicando un trabajo W , y cedería Q_1 al foco caliente.

En un frigorífico real, el motor conectado a la red eléctrica produce un trabajo que se emplea en extraer un calor del foco frío (la cavidad del frigorífico) y se cede calor al foco



$$\epsilon_{Carnot} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

Ejercitación:

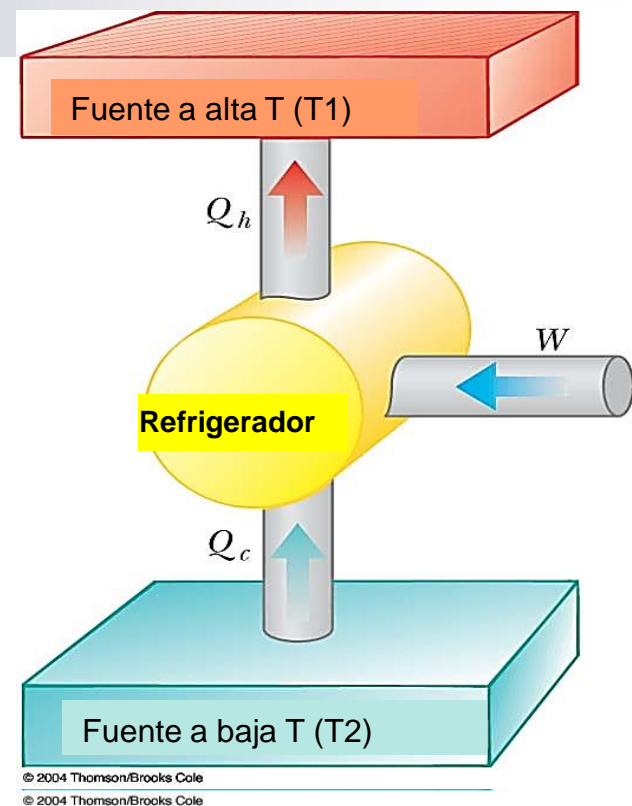
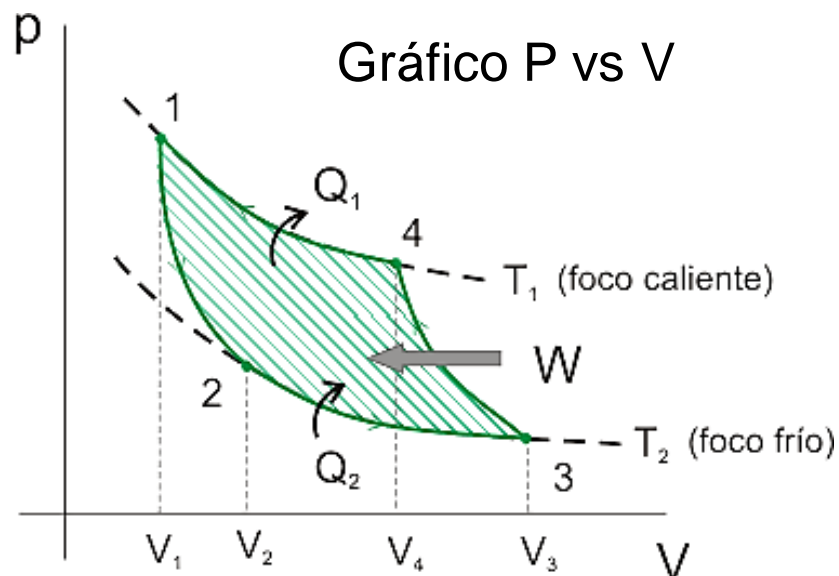
- .- Un refrigerador de Carnot funciona con 18 moles de un gas ideal monoatómico, realizando ciclos de 2 s. Las temperaturas de los focos son 250 K y 150 K y consume una potencia de 60 kW.
 - a) Dibuja el ciclo en un diagrama $p - V$ especificando las transformaciones que lo componen. Calcular la eficiencia.
 - b) Calcular el calor intercambiado en cada etapa y la relación entre los volúmenes en la compresión isotermica.



a) Dibuja el ciclo en un diagrama $p - V$ especificando las transformaciones que lo componen. Calcular la eficiencia.

$T_c = 250 \text{ K}$ y $T_f = 150 \text{ K}$

Consume: 60 kW y ciclos de 2 seg



Esquema

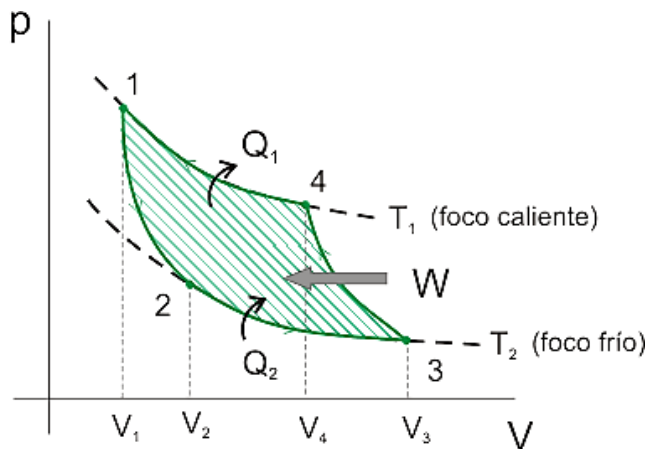
$$\varepsilon_c = \frac{150 \text{ K}}{250 - 150 \text{ K}} = 1,5$$



b) Calcular el calor intercambiado en cada etapa y la relación entre los volúmenes en la compresión isoterma.

En las adiabáticas $Q=0$

$$Q_{12}=Q_{34} = 0$$



En las isotermas: $Q = W = nRT \ln (V_f/V_i)$

Nos faltan datos

$$\epsilon = \frac{Q_f}{W_{\text{sobre sist.}}}$$

$$\text{Pot} = \frac{W_{\text{s sist}}}{t} \rightarrow W_{\text{s sist}} = \text{Pot} \cdot t = 60 \text{ kW} \cdot 2 \text{ seg} = 120 \text{ kJ}$$

$$Q_{\text{abs,ff}} = Q_{23} = W_{\text{s sist}} \cdot \epsilon = 120 \text{ kJ} \cdot 1,5 = 180 \text{ kJ}$$



$$W_{\text{tot}} = Q_{\text{tot}} = |Q_c| - |Q_f| = |Q_{41}| - |Q_{23}| \quad \rightarrow$$

$$|Q_{41}| = |Q_{23}| + W_{\text{tot}} = 180 \text{ kJ} + 120 \text{ kJ} = 300 \text{ kJ en valor absoluto}$$

Calor cedido en el foco caliente = Calor absorbido en foco frío + Trabajo realizado sobre el sistema

¿la relación entre los volúmenes en la compresión isotérmica?

Es el proceso 41:

$Q_{41} = W_{41} = nRT_c \ln (V_1/V_4) < 0$ por ser **compresión** y calor **cedido**

$$Q_{41} = -300.000 \text{ J} = \frac{18 \text{ mol } 8.31 \text{ J } 250 \text{ K } \ln (V_1/V_4)}{\text{K mol}}$$

$$(V_1/V_4) = e^{(-8,02)}$$

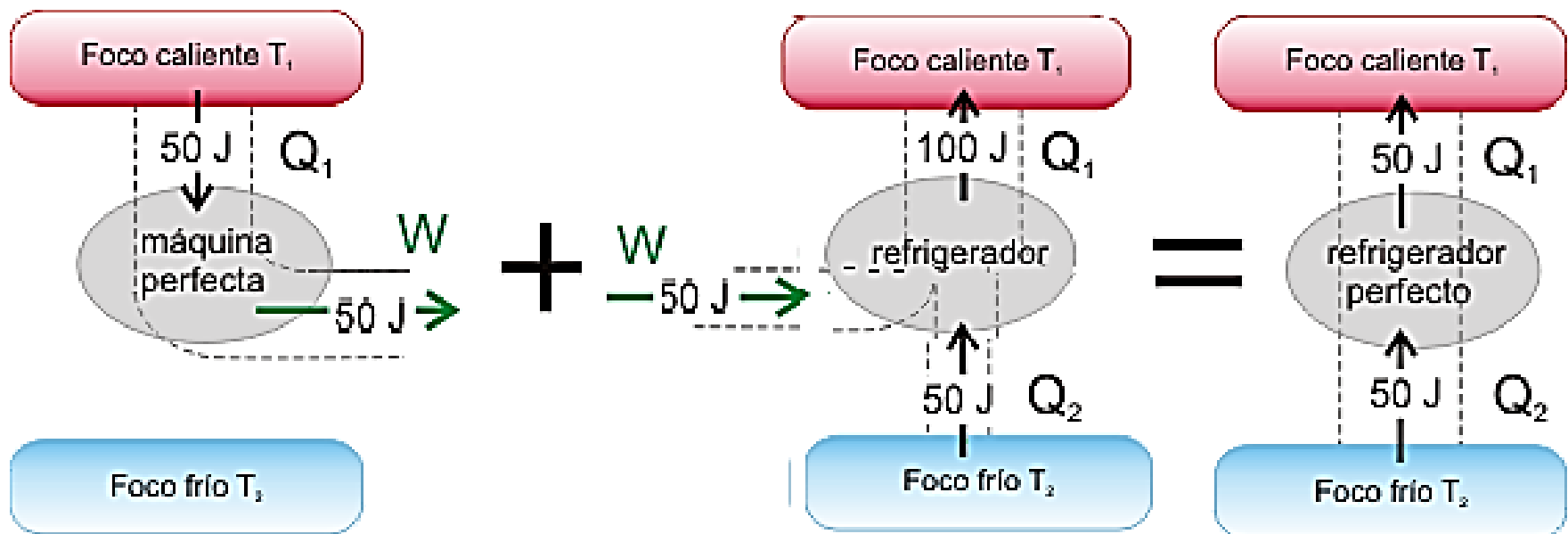
$$(V_1/V_4) = 0,0003$$



Equivalencia entre los enunciados de Kelvin-Planck y de Clausius

Supongamos una máquina perfecta que **viola el enunciado de Kelvin-Planck** y se la hiciera trabajar enlazada con un refrigerador, de modo que el trabajo producido por ésta se utilizara como trabajo consumido por el refrigerador, el resultado final sería un refrigerador perfecto: es decir, **violaría el enunciado de Clausius**

Si un principio no se cumpliera el otro tampoco se cumpliría: son equivalentes





Entropía



Del ciclo reversible de Carnot

$$1 + Q_2/Q_1 = 1 - T_2/T_1$$

■ Por lo tanto:

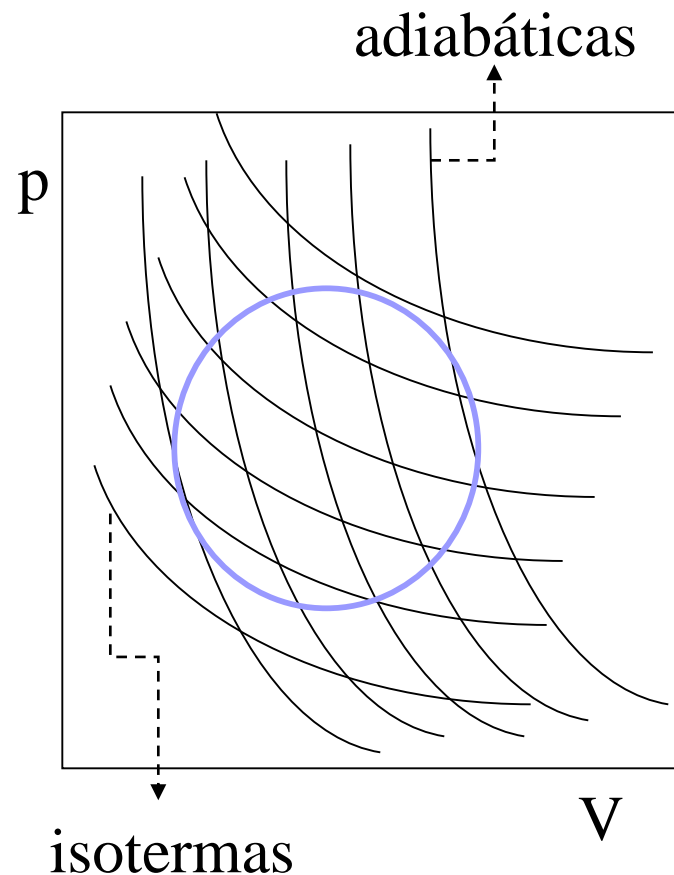
$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0$$

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

■ Para motores reales

■ $Q_2/T_2 + Q_1/T_1 \leq 0$

Se puede demostrar que este ciclo puede ser recubierto por N ciclos de Carnot





- Si nos vamos al límite de pasos infinitesimales, el calor dQ y la energía dU del ciclo deben ser:

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0 \quad \oint dU = 0$$

- Si definimos al diferencial de una función de estado S que llamamos **Entropía** como:

$$dS \equiv \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Para procesos isotérmicos el cambio de entropía está dado por $\Delta S = q_{rev} / T$

- Parece que S está definida sólo para procesos reversibles. No es así; al ser S una función de estado podemos escribir para cualquier proceso:

$$\Delta S = S_{(estado\ final)} - S_{(estado\ inicial)}$$

Si el ciclo de la figura hubiera sido recorrido irreversiblemente, habría que utilizar el signo **menor** en la discusión anterior, por lo que la forma final de la integral en un circuito cerrado es:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

teorema de Clausius.

El **universo** es el conjunto constituido por un sistema y sus alrededores. Lo consideramos **un sistema aislado** (no hay nada fuera de él). La suma de entropía de un sistema termodinámico y la entropía de sus alrededores se denomina **variación de entropía del universo**.

Como el universo es un sistema aislado, cuando en el universo se produce una transformación cualquiera AB **irreversible**

$$\Delta S_U > \int_A^B \frac{\delta Q_I}{T} = 0 \quad \boxed{\Delta S_U > 0}$$

Es decir, **la entropía del universo siempre crece para cualquier transformación irreversible que se produzca.**

Cuando en el universo tiene lugar una transformación **reversible**, debemos tomar el signo igual:

$$\Delta S_U = \int_A^B \frac{\delta Q_R}{T} = 0 \quad \boxed{\Delta S_U = 0}$$

Agrupando ambos resultados:

$$\boxed{\Delta S_U \geq 0}$$

Esta afirmación constituye un nuevo enunciado del **Segundo Principio**



Segundo Principio de la Termodinámica



- *En todo sistema en equilibrio (proceso reversible), la entropía del universo permanece constante.*
- *En todo proceso irreversible (espontáneo), la entropía del universo aumenta*

p. reversible

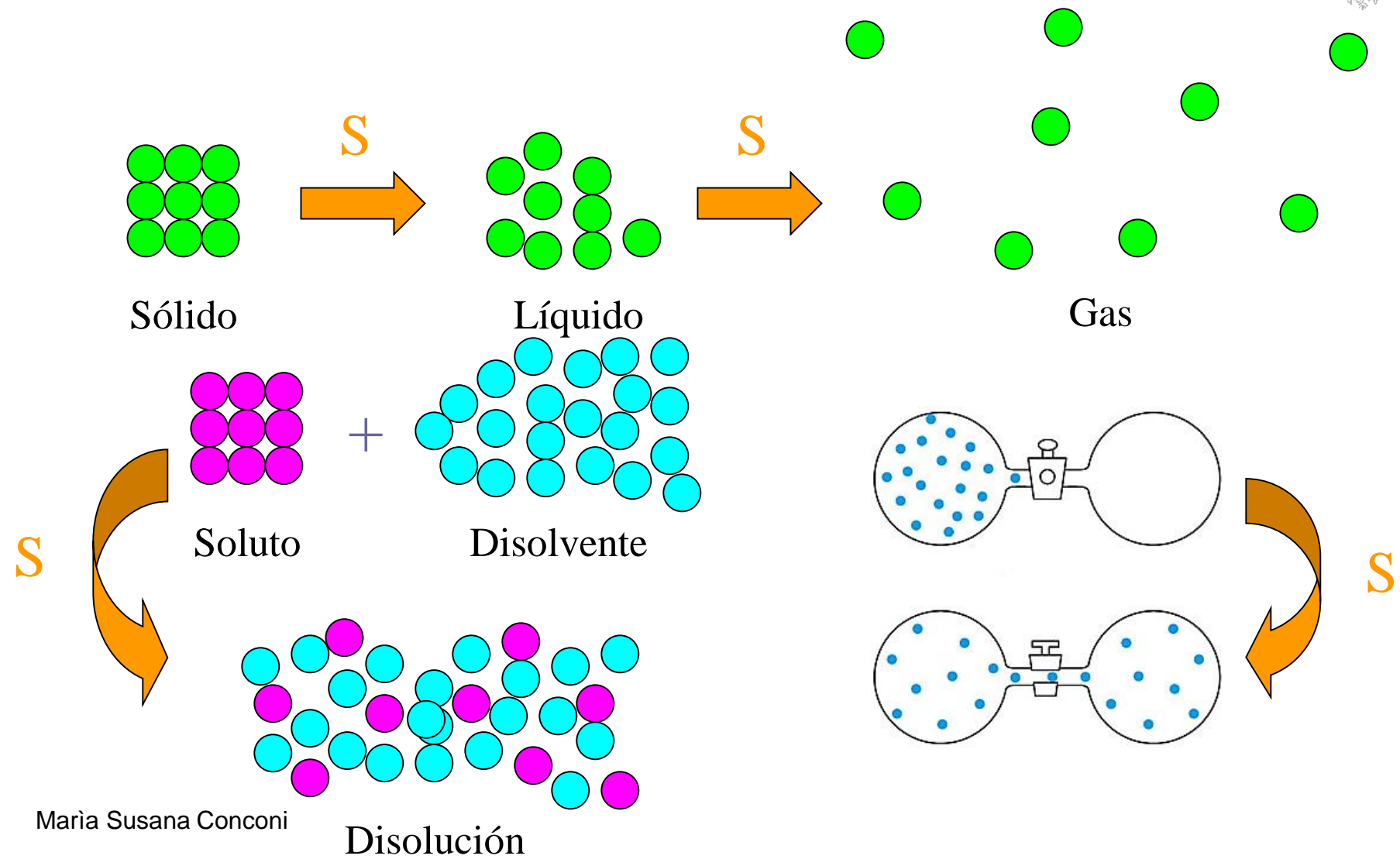
Sistema en equilibrio: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} = 0$

Proceso irreversible: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} > 0$

p. espontáneo

$$\Delta S_{\text{univ}} \geq 0$$

La entropía puede considerarse como una medida de la probabilidad de que un proceso tenga lugar. La segunda ley de la termodinámica determina la dirección preferida de los procesos irreversibles de la naturaleza : **Hacia el máximo desorden.**





Consideraciones sobre la 1ra y la 2da ley de la termodinámica



Las dos se aplican solamente a sistemas aislados, es decir, en los que no existe intercambio de energía, información o material.

El Universo en su totalidad puede ser considerado como un sistema aislado.

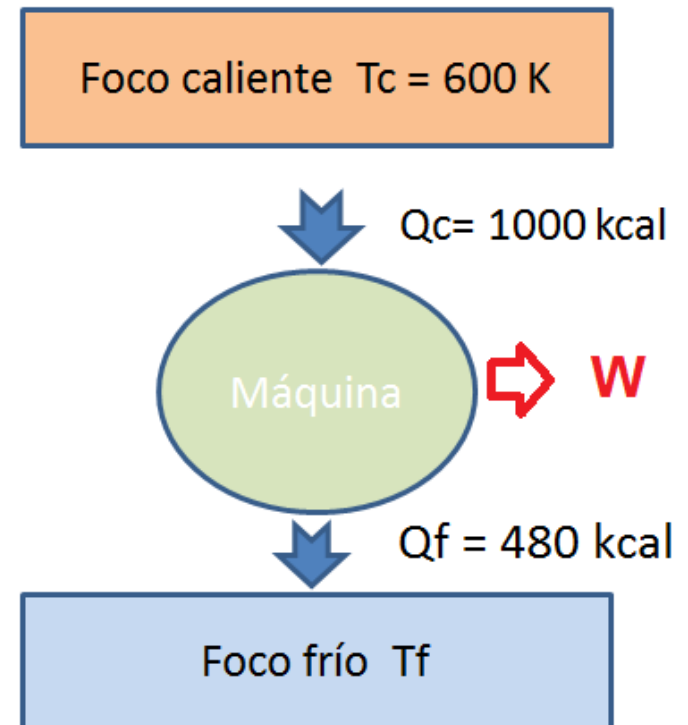
La Primera Ley de la Termodinámica indica que la cantidad total de energía del Universo se mantiene constante, sin distinguir jerarquías entre las formas de energía.

La Segunda Ley indica, por su parte, que la energía del Universo es irreversiblemente degradada. Jerarquía las formas de energía que permiten obtener trabajo mecánico útil (direccional) frente a las que implican aumento de desorden

Una motor que funciona como una máquina de Carnot toma 1000 kcal del foco caliente a 600 K y cede 480 kcal al foco frío.

Determinar:

- 1) El rendimiento de la máquina.
- 2) La temperatura del foco frío.
- 3) El trabajo realizado por la máquina
- 4) El rendimiento que se obtiene cuando el foco frío está a -5°C



1) El rendimiento de la máquina

$$\text{En un ciclo: } W_{\text{tot}} = Q_{\text{tot}} = |Q_{\text{abs}}| - |Q_{\text{ced}}|$$

$$\eta = \frac{W_{\text{tot}}}{Q_{\text{abs}}} \qquad \eta = \frac{|Q_{\text{abs}}| - |Q_{\text{ced}}|}{Q_{\text{abs}}}$$

$$\eta = \frac{1000\text{kcal} - 480\text{ kcal}}{1000\text{kcal}} = 0,52$$

2) La temperatura del foco frío.

$$\eta_{\text{carnot}} = 1 - (T_f/T_c) = 0,52$$

$$(1 - 0,52) T_c = T_f = (1 - 0,52) 600\text{K} = 288\text{K}$$

3) El trabajo realizado por la máquina

$$W_{\text{tot}} = Q_{\text{tot}} = |Q_{\text{abs}}| - |Q_{\text{ced}}| = 1000\text{kcal} - 480\text{ kcal} = 520\text{ kcal}$$

$$\circ \quad \eta = \frac{W_{\text{tot}}}{Q_{\text{abs}}} \quad \longrightarrow \quad W_{\text{tot}} = \eta \cdot Q_{\text{abs}}$$

4) El rendimiento que se obtiene cuando el foco frío está a -5°C

$$\eta_{\text{carnot}} = 1 - (T_{\text{f}}/T_{\text{c}}) = 1 - (268\text{K}/600\text{K}) = 0,55$$



Bibliografía

Resnick R., Halliday D. & Krane K.:1993, Física, Vol. 1 (5ta edición- cap 24), C.E.C.S.A., Mexico.1

Tipler, P. A.: 1993, Física (cuarta edición - cap), Editorial REVERTÉ, Barcelona,

Serway, R. A.: 1998, Física, Vol. I, Mc Graw-Hill, México.

Sitios útiles de consulta

<http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/estadistica/carnot/carnot.htm>