

## Unidad 2: Los principios de la termodinámica

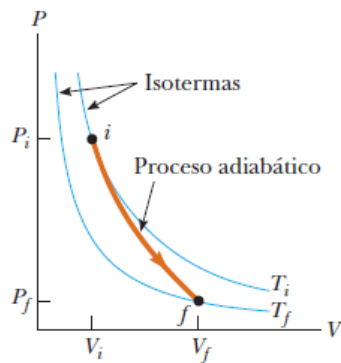
Primer principio, su formulación matemática, aplicaciones a las transformaciones en gases.

**Segundo principio, formas de enunciarlo y corolarios. El ciclo de Carnot, rendimiento.**

**Ciclo invertido, eficiencia. Entropía.**

### Procesos adiabáticos para un gas ideal

Un proceso adiabático es aquel en el que no se transfiere energía por calor entre un sistema y sus alrededores  $Q = 0$ .



Imagine un proceso adiabático de un gas que incluye un cambio infinitesimal en volumen  $dV$  acompañado de un cambio infinitesimal de temperatura  $dT$ .

$$dE_{int} = nc_v dT$$

$$dW = -PdV$$

La primera ley  $dE_{int} = Q + W$ , y si  $Q = 0$ , se convierte en :

$$dE_{int} = dW$$

$$nc_v dT = -PdV$$

Ecuación de estado  $PV = nRT$

Al tomar la diferencial total de la ecuación de estado de un gas ideal

$$PdV + VdP = nRdT$$

Al eliminar  $dT$  de estas dos ecuaciones,  $dT = -\frac{PdV}{nc_v}$

$$PdV + VdP = -\frac{R}{c_v} PdV$$

Reemplazamos por  $R = c_p - c_v$  y se divide por  $PV$

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = -\left(\frac{c_p - c_v}{c_v}\right) \frac{dV}{V} = (1 - \gamma) \frac{dV}{V}$$

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

Si integramos

$$\ln P + \gamma \ln V = \text{constante}$$

Correspondencia entre  $P$  y  $V$  para un proceso adiabático que involucra un gas ideal

$$PV^\gamma = \text{constante}$$

Correspondencia entre  $T$  y  $V$  para un proceso adiabático de un gas ideal

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante}$$

Para los estados inicial ( $i$ ) y final ( $f$ )

$$P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$$

$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$$

## Máquinas térmicas y segunda ley de la termodinámica

La primera ley de la termodinámica es un enunciado de la conservación de la energía, sin embargo, no nos dice nada acerca de porqué fenómenos que no violan ese principio, no ocurren de manera espontánea.

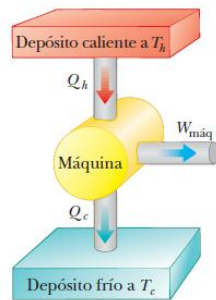
La segunda ley de la termodinámica, establece cuales procesos se presentan y cuáles no.

### Máquinas térmicas

Una máquina térmica es un dispositivo que absorbe energía de un depósito térmico, y con esa energía realiza un trabajo mecánico útil.

La máquina térmica funciona bajo un proceso cíclico y a través de ese proceso la sustancia traspasa por tres situaciones:

1. Absorbe energía de un depósito térmico que está a una temperatura alta.
2. La máquina realiza un trabajo
3. La máquina cede energía parte de la energía absorbida a un depósito térmico que está a una temperatura baja.



Representación esquemática de una máquina térmica

La máquina absorbe una cantidad de energía del foco caliente  $Q_h$

La máquina realiza un trabajo  $W_{máq}$  o lo que es lo mismo, sobre la máquina se realiza un trabajo negativo  $W = -W_{máq}$

La máquina cede una energía  $Q_c$  al foco frío

Ya que la sustancia de trabajo pasa a través de un ciclo, sus energías internas inicial y final son iguales  $\Delta E_{int} = 0$

A partir de la primera ley de la termodinámica

$$\Delta E_{int} = Q + W = Q - W_{máq} = 0$$

$W_{máq}$  trabajo neto realizado por una máquina térmica.

La energía neta  $Q_{neto}$  que se le transfiere es.

$$Q_{neto} = |Q_h| - |Q_c|$$

Por lo tanto,

$$W_{máq} = |Q_h| - |Q_c|$$

## La eficiencia térmica de una máquina térmica $e$

Se define como el cociente entre el trabajo neto realizado por la máquina y la energía absorbida del foco caliente durante un ciclo.

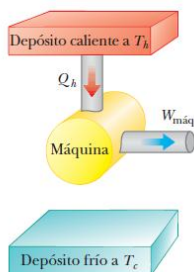
$$e = \frac{W_{\text{máq}}}{|Q_h|} = \frac{|Q_h| - |Q_c|}{|Q_h|} = 1 - \frac{|Q_c|}{|Q_h|} \quad \text{Eficiencia térmica de una máquina térmica}$$

En una máquina perfecta, la eficiencia térmica sería del 100%, es decir  $e = 1$  y  $Q_c = 0$ .

En una máquina térmica de eficiencia térmica perfecta tendría que ceder en forma de trabajo mecánico toda la energía que absorbe.

## La forma de Kelvin–Planck de la segunda ley de la termodinámica

Es imposible construir una máquina térmica que, funcionando en un ciclo, no produzca otro efecto que la entrada de energía por calor de un depósito y la realización de una cantidad igual de trabajo.



Representación esquemática de una máquina térmica imposible.

## Procesos reversibles e irreversibles

**Proceso reversible:** es aquel proceso para el cual el sistema puede devolverse a las condiciones iniciales a lo largo del mismo camino y, para el cual cada punto a lo largo de dicho camino está en equilibrio térmico.

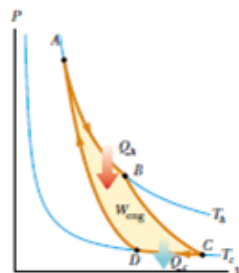
**Proceso irreversible:** aquel que no cumple estas condiciones.

Todos los procesos reales son irreversibles

## La máquina de Carnot

Sadi Carnot (1824) describió una máquina térmica teórica llamada la máquina de Carnot.

Una máquina térmica operando en un ciclo reversible ideal (denominado ciclo de Carnot) entre dos depósitos de energía es la máquina más eficiente posible.



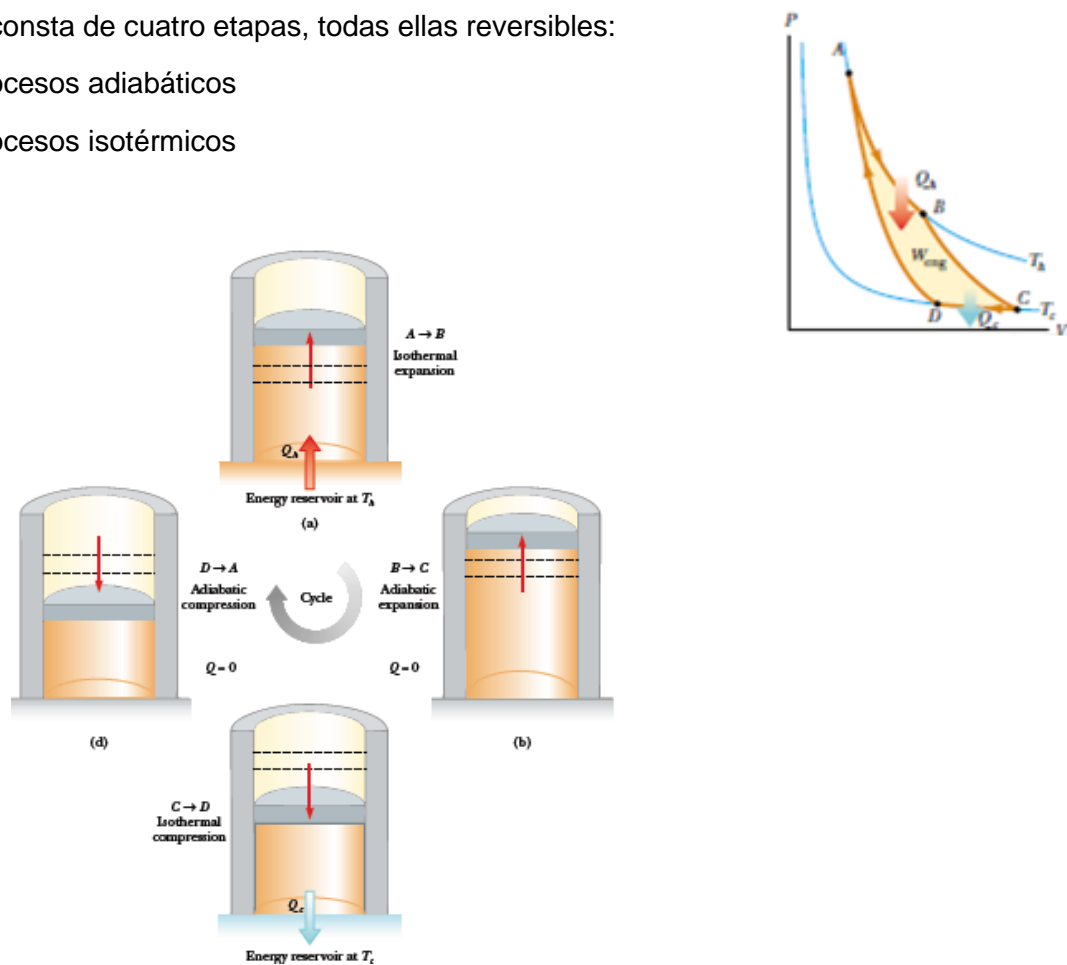
Carnot demostró que esta máquina térmica reversible tiene la máxima eficiencia posible cuando funciona entre dos depósitos térmicos de manera que estableció un límite superior a la eficiencia de todas las máquinas que funcionen entre las dos mismas temperaturas.

Por lo tanto, la máquina de Carnot es el que realiza el mayor trabajo entre las máquinas que funcionan a la misma temperatura

Supondremos que la sustancia de trabajo es un gas ideal contenido en un cilindro con un émbolo móvil en un extremo.

El ciclo consta de cuatro etapas, todas ellas reversibles:

- dos procesos adiabáticos
- dos procesos isotérmicos



### Proceso 1: $A \rightarrow B$ Expansión isotérmica a temperatura $T_h$

Durante el proceso el gas absorbe una energía  $Q_h$  en forma de calor del foco térmico a través de la base del cilindro. El gas realiza un trabajo  $W_{AB}$  empleado en elevar el émbolo.

### Proceso 2: $B \rightarrow C$ Expansión adiabática

La base del cilindro se reemplaza por un material aislante térmico y el gas se expande adiabáticamente (ninguna energía entra o sale del sistema en forma de calor).

Durante el proceso, la temperatura baja de  $T_h$  a  $T_c$ , el gas realiza un trabajo  $W_{BC}$ , empleado en elevar el émbolo.

### Proceso 3: $C \rightarrow D$ Compresión isotérmica a temperatura $T_c$

El gas se pone en contacto térmico con un foco térmico a temperatura  $T_c$  y se comprime isotérmicamente a esa temperatura, el gas cede una energía al foco térmico  $Q_c$  y el trabajo realizado sobre el gas es  $W_{CD}$ .

### Proceso 4: $D \rightarrow A$ Compresión adiabática

La base del cilindro se reemplaza una vez más por una pared de material aislante térmico y el gas se comprime adiabáticamente, la temperatura del gas aumenta hasta  $T_h$ , y el trabajo realizado sobre el gas es  $W_{DA}$ .

## Eficiencia térmica de la máquina de Carnot

Para un ciclo como este, Carnot demostró que:

$$\frac{|Q_c|}{|Q_h|} = \frac{T_c}{T_h}$$

$$e = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

La eficiencia es cero si  $T_c = T_h$

La eficiencia aumenta al aumentar  $T_h$  y disminuir  $T_c$

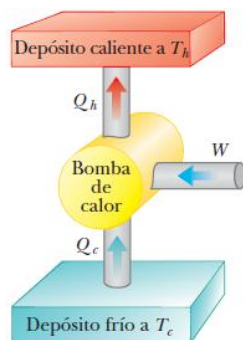
Eficiencia máxima para  $T_c = 0$ ,  $e = 100\%$

### Enunciado de Carnot

Todas las máquinas de Carnot que funcionan entre las mismas dos temperaturas tienen la misma eficiencia.

Todas las máquinas reales son menos eficientes que la máquina de Carnot, porque todas ellas operan de forma irreversible.

## Bombas de calor y refrigeradores



$$T_h > T_c$$

$Q_c$  Energía absorbida del depósito frío

$Q_h$  Energía absorbida del depósito caliente

Representación esquemática de una bomba de calor

La efectividad de una bomba de calor se describe en términos de un número llamado coeficiente de realización ( $COP$ ).

$$COP_{(modo\ enfriamiento)} = \frac{|Q_c|}{W} = \frac{|Q_c|}{|Q_h| - |Q_c|} = \frac{T_c}{T_h - T_c}$$

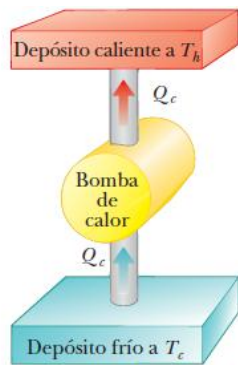
### Bomba de calor

Toma calor del exterior y junto con el trabajo entrega una cantidad de energía  $Q_h$  al ambiente a calefaccionar.

$$COP_{(modo\ calentamiento)} = \frac{|Q_h|}{W} = \frac{|Q_h|}{|Q_h| - |Q_c|} = \frac{T_h}{T_h - T_c}$$

### Enunciado de Clausius:

Es imposible construir una máquina cíclica cuyo único efecto sea transferir energía de manera continua mediante calor desde un objeto a otro a una mayor temperatura sin la entrada de energía por trabajo.



Representación esquemática de una bomba de calor imposible

## Entropía

Los sistemas aislados tienden al desorden y la entropía es una medida de este desorden.

Considere cualquier proceso infinitesimal en el que un sistema cambia de un estado de equilibrio a otro. Si  $dQ_r$  es la cantidad de energía transferida por calor cuando el sistema sigue una trayectoria reversible entre los estados, el cambio en entropía  $dS$  es igual a esta cantidad de energía para el proceso reversible dividida entre la temperatura absoluta del sistema:

$$dS = \frac{dQ_r}{T}$$

La unidad en el SI es  $[S] = J/k$

Como la entropía es una medida desorden de un sistema en un estado específico es una variable de estado, (cuando el sistema pasa de un estado a otro no depende del camino que siga el proceso, sino solamente depende de los estados).

El cambio de entropía es el mismo cualquiera que sea el camino que siga.

### Cambio de entropía para un proceso finito

$$\Delta S = \int_i^f ds = \int_i^f \frac{dQ_r}{T} \quad \text{Para procesos reversibles}$$

Si  $dQ_r > 0$  la entropía del sistema aumenta.

Si  $dQ_r < 0$  la entropía del sistema disminuye.

### Cambio de entropía en una máquina de Carnot

$$\Delta S = \frac{|Q_h|}{T_h} - \frac{|Q_c|}{T_c}$$

Sabemos que:

$$\frac{|Q_c|}{|Q_h|} = \frac{T_c}{T_h}$$

Al reemplazar en la expresión anterior para  $\Delta S$ , se encuentra que:

$$\Delta S = 0$$

El cambio total de entropía para una máquina de Carnot es cero.

### Para cualquier ciclo reversible

$$\Delta S = 0 \quad \oint \frac{dQ_r}{T} = 0$$

### **Cambio de entropía en procesos irreversibles**

Se puede calcular el cambio en entropía en algún proceso irreversible entre dos estados de equilibrio, al idear un proceso reversible (o serie de procesos reversibles) entre los dos estados

### **Enunciado de entropía de la segunda ley de la termodinámica.**

La entropía del universo aumenta en todos los procesos reales.

No puede haber un proceso en el que la entropía total disminuyan si se incluyen todos los sistemas que participan en el proceso.

A medida que el universo se va degradando, esto significa que se ha perdido la oportunidad de aprovechar parte de la energía para realizar trabajo.

Como los procesos naturales están ocurriendo constantemente en el universo, llegará un día en que la temperatura en todas sus partes se habrá uniformado, entonces no habrá más posibilidad de realizar trabajo útil, y todos los procesos biológicos, químicos o físicos habrán cesado por completo, a esto se lo denomina la muerte térmica del universo.