Termodinámica
FIS1523-4

Tema #6
Segunda Ley



Ahora comenzamos otro capítulo:
La Segunda Ley de la Termodinámica

CAPÍTULO

6

LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Hasta este punto, la atención se ha centrado en la primera ley de la termodinámica, que requiere que la energía se conserve durante un proceso. En este capítulo se introduce la segunda ley de la termodinámica, la cual afirma que los procesos ocurren en cierta dirección y que la energía tiene calidad así como cantidad. Un proceso no puede tener lugar a menos que satisfaga tanto la primera como la segunda ley de la termodinámica. En el capítulo se introducen primero los depósitos de energía térmica, los procesos reversibles e irreversibles, las máquinas térmicas, los refrigeradores y las bombas de calor. Varios enunciados de la segunda ley están acompañados por una explicación de las máquinas de movimiento perpetuo y la escala de temperatura termodinámica. Después se introduce el ciclo de Carnot y se analizan los principios de Carnot. Por último, se examinan las máquinas térmicas de Carnot, los refrigeradores y las bombas de calor.

OBJETIVOS

En el capítulo 6, los objetivos son:

- Introducir la segunda ley de la termodinámica.
- Identificar procesos válidos como aquellos que satisfacen tanto la primera como la segunda leyes de la termodinámica.
- Analizar los depósitos de energía térmica, procesos reversibles e irreversibles, máquinas térmicas, refrigeradores y bombas de calor.

(Capítulo 6 del C&B)

Introducción

- **La primera Ley de la Termodinámica es sumamente util**
  - No se ha podido observar hasta la fecha ningún proceso que viole la primera ley
  - En otras palabras, **CUALQUIER** proceso que ocurra tiene que satisfacer la primera ley

- Sin embargo, no es suficiente para describir los procesos que ocurren en realidad…
  - Hay procesos que la primera ley permite y que no ocurren.
  - En otras palabras, no porque un proceso satisfaga la primera Ley significa que ocurre.

Ejemplo #1

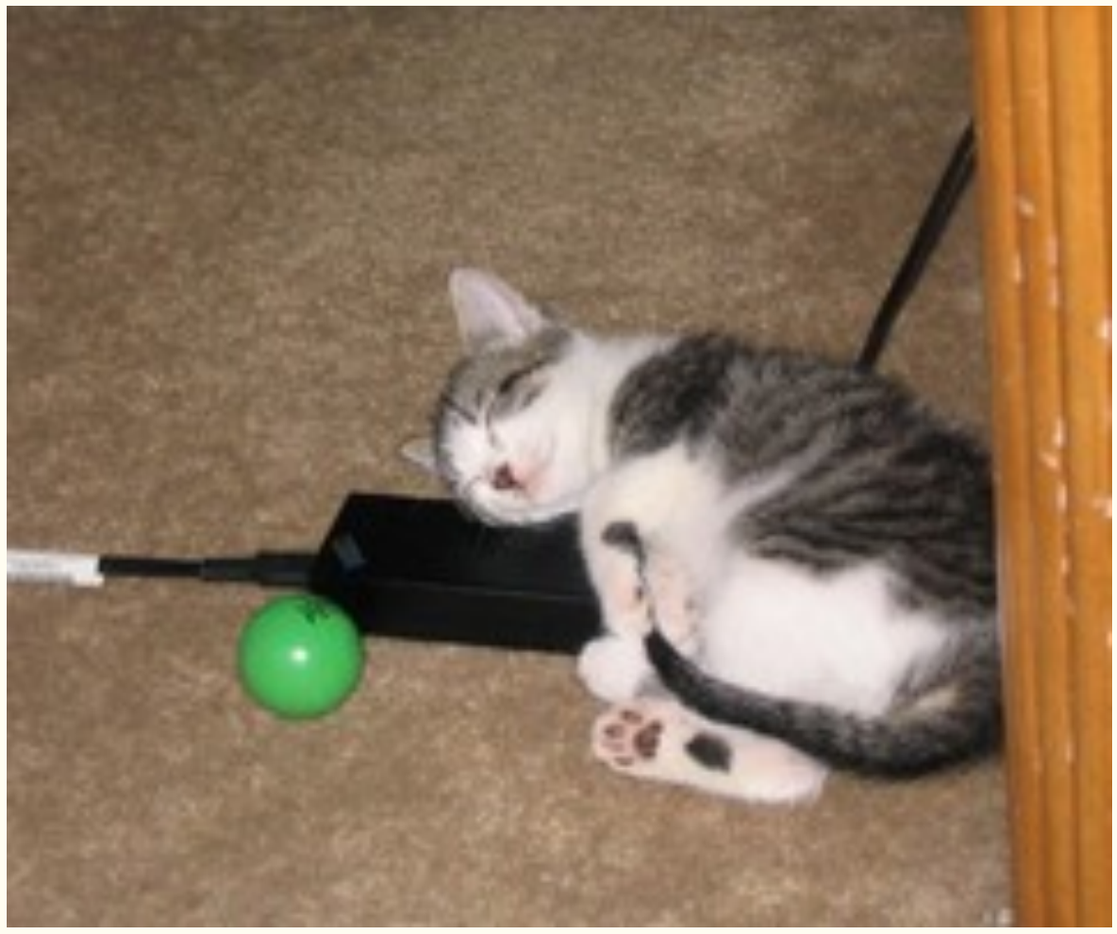
En un día caluroso, el helado se calienta absorbiendo calor del ambiente. La primera ley nos dice que el calor perdido por el ambiente debe ser igual al ganado por el helado.



¿Pero la Primera Ley permite que el helado se enfríe aún más? Sí, siempre y cuando el calor perdido por el helado sea ganado por el entorno (el aire).

Pero eso NUNCA sucede….

Ejemplo #2



El circular una corriente por una resistencia produce calor (efecto Joule). ¿Si aplico calor a una resistencia, produzco una corriente?

Esto NUNCA sucede (a pesar de que la primera Ley no lo prohíbe, siempre y cuando el trabajo eléctrico producido sea igual al calor suministrado)

Ejemplo #3



¿Recuerdan este experimento? ¿Si yo añado calor, las bolas salen volando en dirección opuesta con energía cinética? No… eso nunca sucede

Ejemplo #4



Un objecto deslizándose tarde que temprano se detendrá, debido a roce.

La energía cinética inicial se convirtió, en su mayoría, en calor. Si se calienta el objeto detenido, ¿vuelve a iniciar el movimiento?

No, esto NUNCA sucede….

Reflexión sobre el último ejemplo



¿Por qué no funciona?

Cuando un objeto tiene energía cinética, todas sus moléculas tienen una componente de velocidad en la dirección correspondiente. Por otro lado, el calor sólo incrementa la energía cinética en todas las direcciones.

El concepto clave aquí es: **DESORDEN**

Introducción a la Segunda Ley

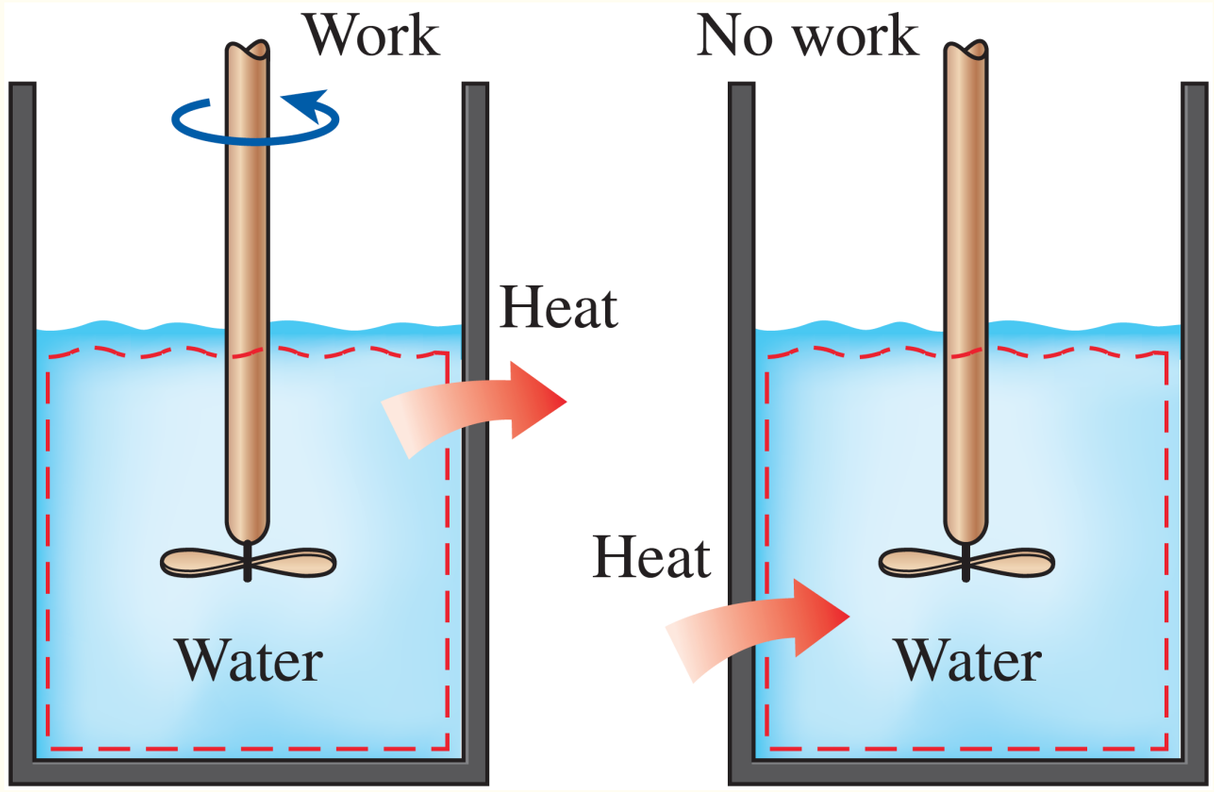
Como visto en los ejemplos, hay muchos procesos en esta vida que sólo ocurren en **una dirección**.



En este capítulo vamos a suplementar la primera ley con otra ley que nos dirá algo sobre la **dirección en la que los procesos ocurren**.

- Para esto tendremos que introducir más adelante el concepto de procesos reversibles e irreversibles

otro ejemplo de proceso irreversible →



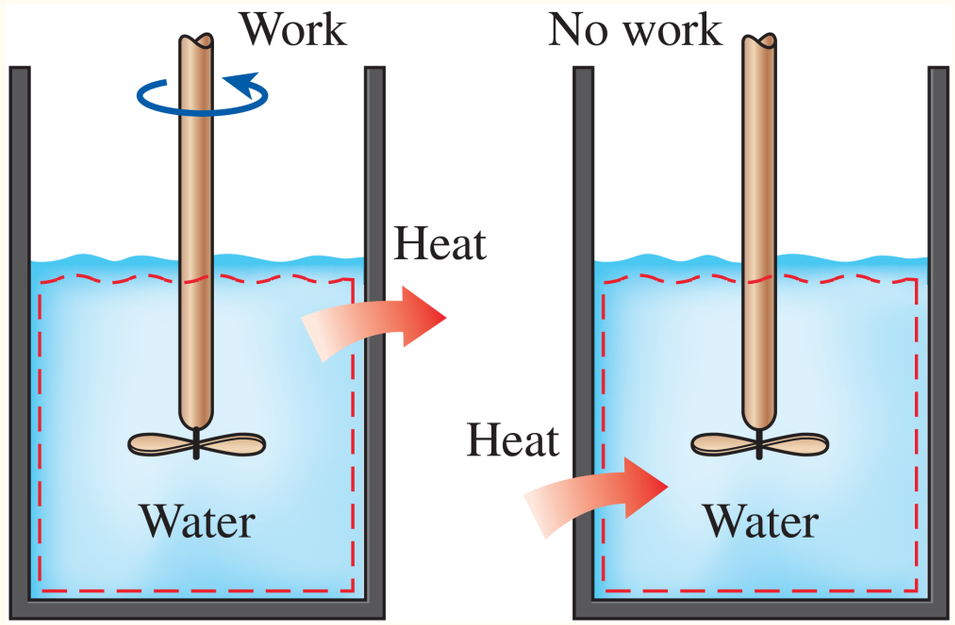
Introducción a la Segunda Ley

La Segunda Ley de la Termodinámica también:

- Nos hará ver que la energía no sólo tiene **CANTIDAD**, sino también **CALIDAD**

  - Hay una diferencia entre calor y trabajo!

    (mismo ejemplo)



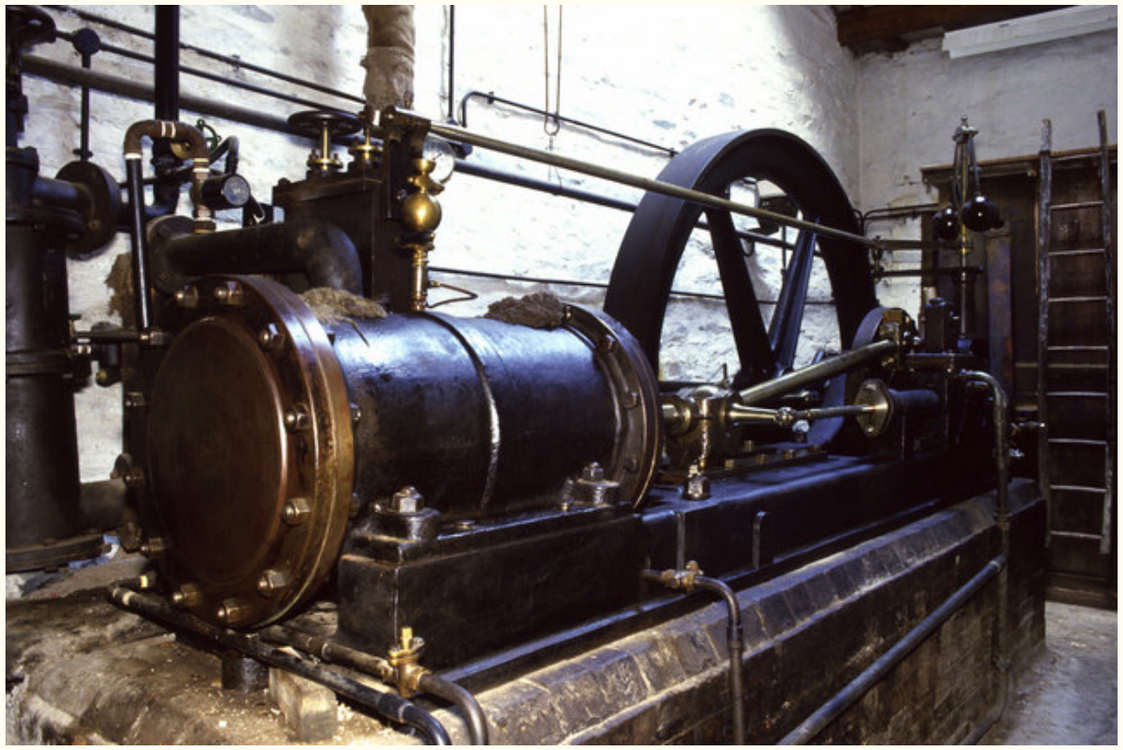
- Nos ayudará a determinar los límites teóricos de ejecución de sistemas de uso común en ingeniería

En el siguiente capítulo veremos todo esto cuantitativamente con una cantidad llamada **entropía**, pero primero lo veremos conceptualmente.

Comentario Histórico

Históricamente, ¿qué fue lo que dio origen al descubrimiento de la segunda ley?

La revolución industrial, y los primeros intentos de convertir calor en trabajo



¿Vino antes o después de la Primera Ley?

¡Antes!

Reservorio

Para nuestra discusión, va a ser necesario introducir el concepto de un **reservorio**

Un reservorio (o depósito) de energía térmica es un cuerpo que posee una capacidad térmica (masa x capacidad calorífica) tan grande que puede absorber o entregar cantidades finitas de calor sin experimentar un cambio de temperatura

¿Estrictamente hablando, existen los reservorios en la vida real?

No, pero hay muchos objetos que para propósitos prácticos se pueden considerar como tales →

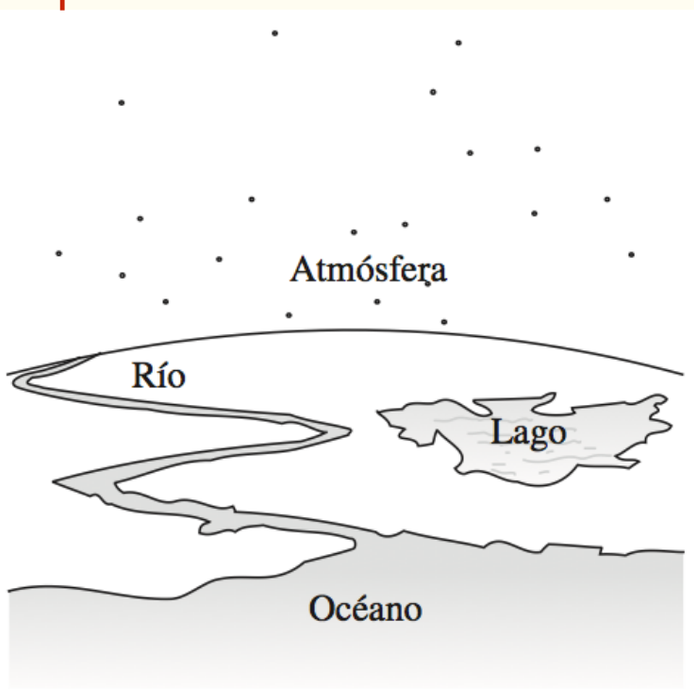


FIGURA 6-6

Los cuerpos con masas térmicas relativamente grandes se pueden modelar como depósitos de energía térmica.

Experimento



La combustión de papel es otro buen ejemplo de esos procesos que no se pueden invertir espontáneamente

(la otra moraleja del experimento es que el calor específico de una sustancia puede hacer una gran diferencia!)

Partamos con un concepto muy importante:

6-3 ▪ MÁQUINAS TÉRMICAS

Como se señaló antes, el trabajo se puede convertir fácilmente en otras formas de energía, pero convertir éstas en trabajo no es fácil. El trabajo mecánico que realiza la flecha mostrada en la figura 6-8, por ejemplo, se convierte primero en la energía interna del agua, energía que puede entonces salir del agua como calor. Se sabe por experiencia que cualquier intento por revertir este proceso fallará, es decir, transferir calor al agua no causa que la flecha gire. De ésta y otras observaciones se concluye que el trabajo se puede convertir en calor de manera directa y por completo, pero convertir el calor en trabajo requiere usar algunos dispositivos especiales. Estos dispositivos se llaman **máquinas térmicas**.

Máquinas Térmicas y Refrigeradores

(Secciones 6.3-6.4 del C&B)

Máquina Térmica

Hay muchas formas de enunciar la segunda ley de la termodinámica.

Puesto que nos interesan las aplicaciones ingenieriles, nosotros vamos a utilizar un enunciado que utiliza el concepto de **máquina térmica**.

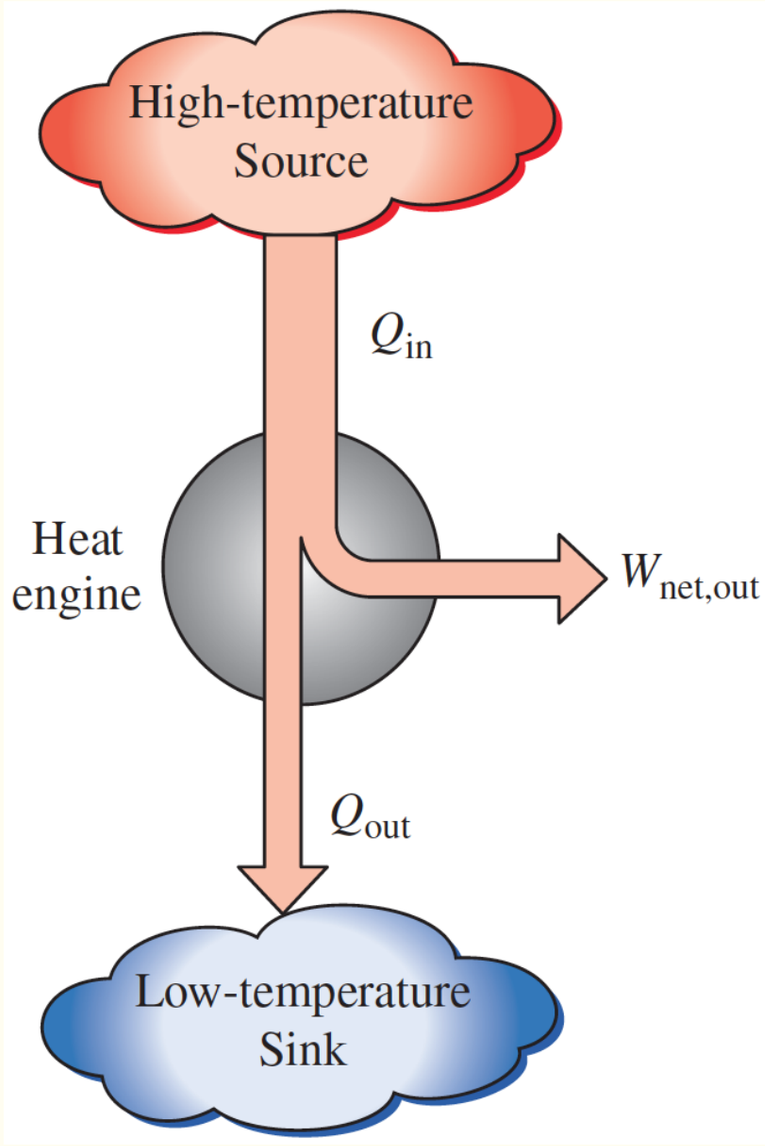
¿Qué es una máquina térmica?

Definición corta: una máquina que convierte calor en trabajo

Para una definición un poco más completa, ver la siguiente diapositiva.

Máquina Térmica

Máquina Térmica: Dispositivo que toma energía (calor) de una fuente a **mayor temperatura** y, operando en un proceso cíclico, entrega una fracción de esa energía (trabajo) y desecha energía (calor) a un sumidero que está a **menor temperatura**.



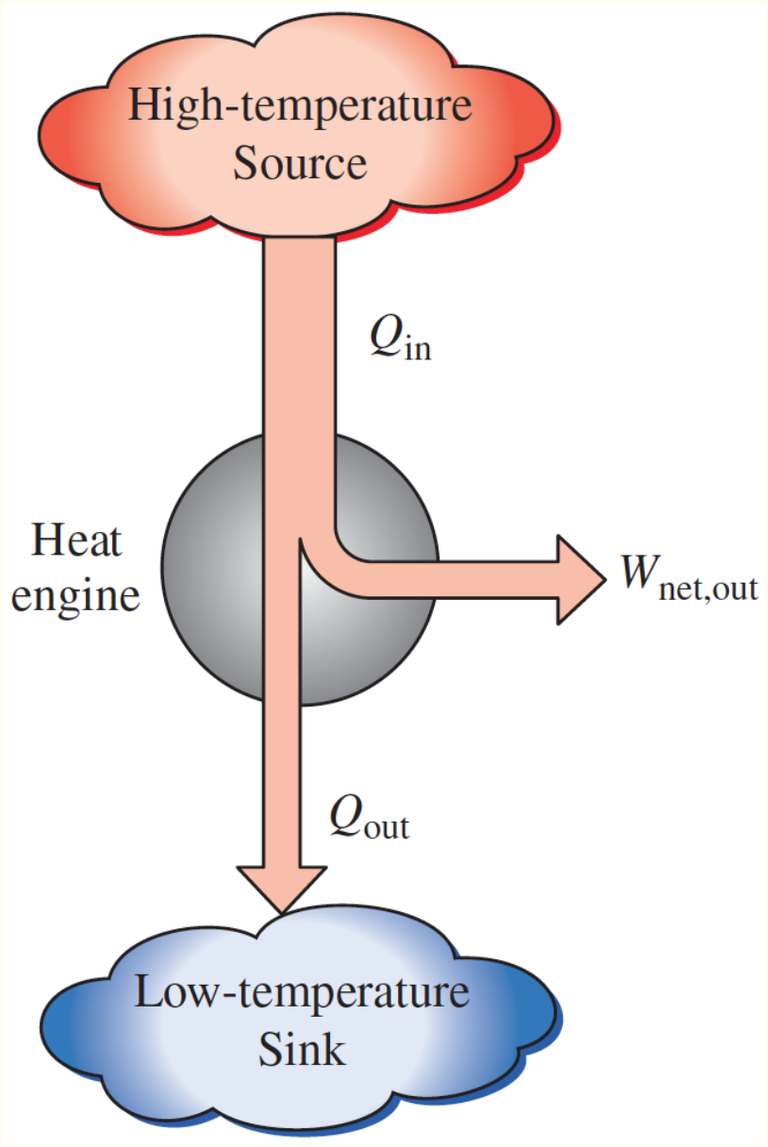
(Nota: a veces se usa Q_H por "hot" en lugar de Q_{in}, y Q_C o Q_L en lugar de Q_{out} por "cold" o "low", pero es lo mismo)

¿Algo común en nuestros días? ¡Sumamente común!

Ejemplos: autos, aviones, turbinas, … etc.

Máquina Térmica

¿Cuál es el trabajo generado en función de Q_{in} y Q_{out}?



De acuerdo a la primera ley:

$$W = |Q_{in}| - |Q_{out}|$$

¿Cómo se expresa la eficiencia térmica en función de estas variables?

$$\eta = \frac{\text{trabajo producido}}{\text{energía absorbida}}$$

$$= \frac{W}{|Q_{\text{in}}|} = 1 - \frac{|Q_{\text{out}}|}{|Q_{\text{in}}|}$$

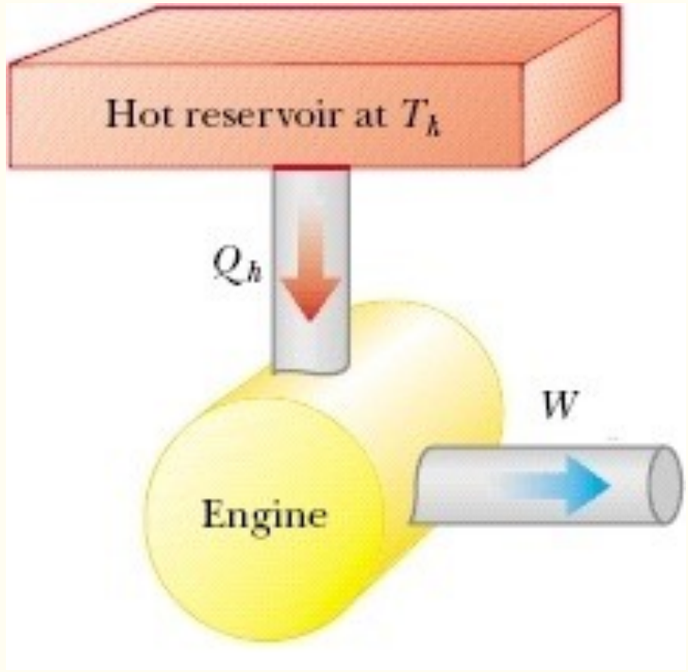
(Nota: todas las variables utilizadas en los cálculos de eficiencia son magnitudes positivas; para recalcar esto se utilizó aquí el símbolo de valor absoluto)

Eficiencia Térmica

η es una medida de qué tan eficiente es una MT para convertir el calor en trabajo

$$\eta = \frac{W}{|Q_{\text{in}}|} = 1 - \frac{|Q_{\text{out}}|}{|Q_{\text{in}}|}$$

Pregunta de los mil millones: ¿se puede alcanzar η=1?



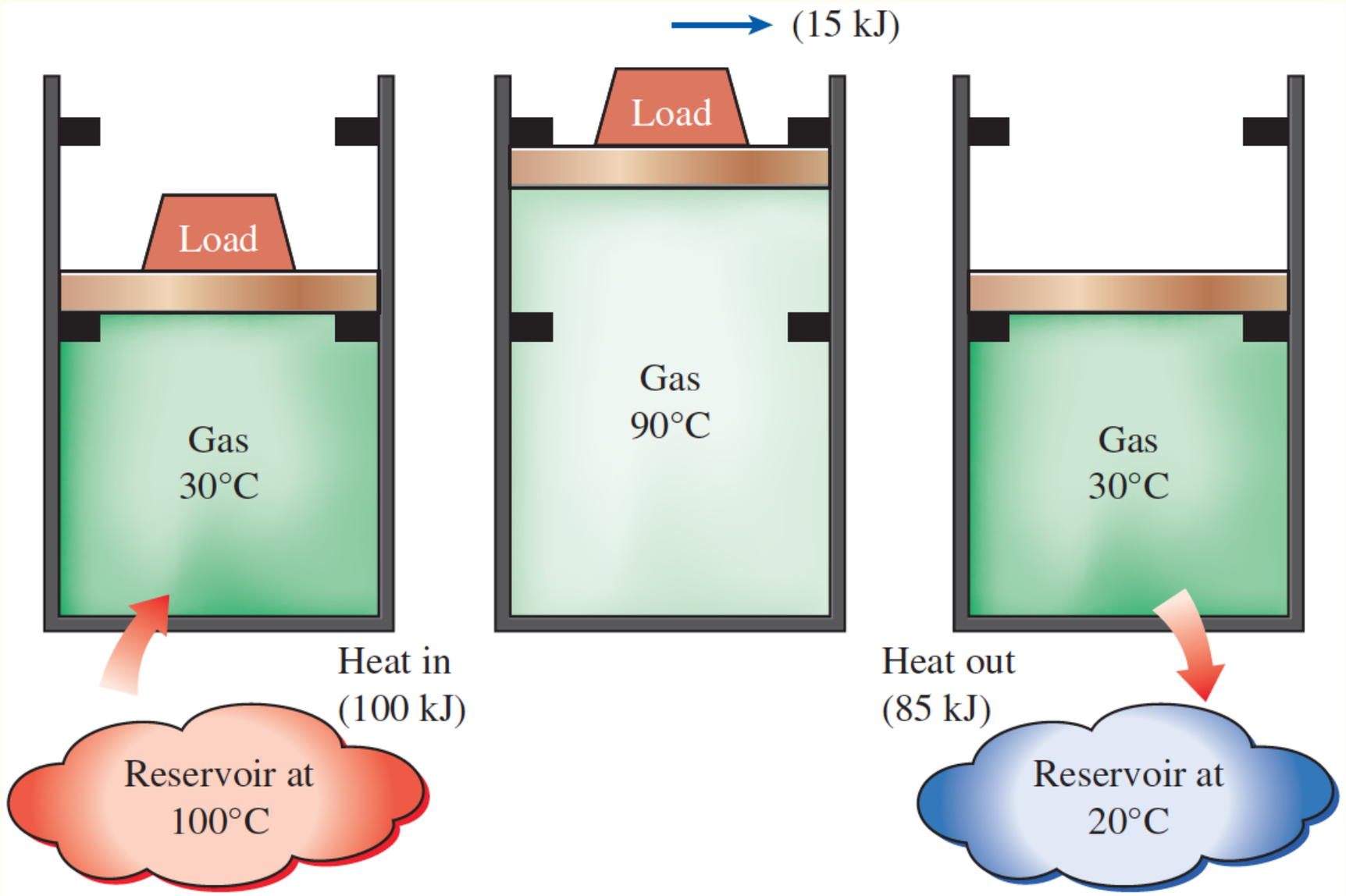
Alcanzar η=1 significa tener Q_{out} = 0.

¿Es posible tener Q_{out}=0?

(respuesta en próxima diapositiva)

No, no se puede

Consideremos una MT super simple, que es un fluido en un cilindro-pistón:

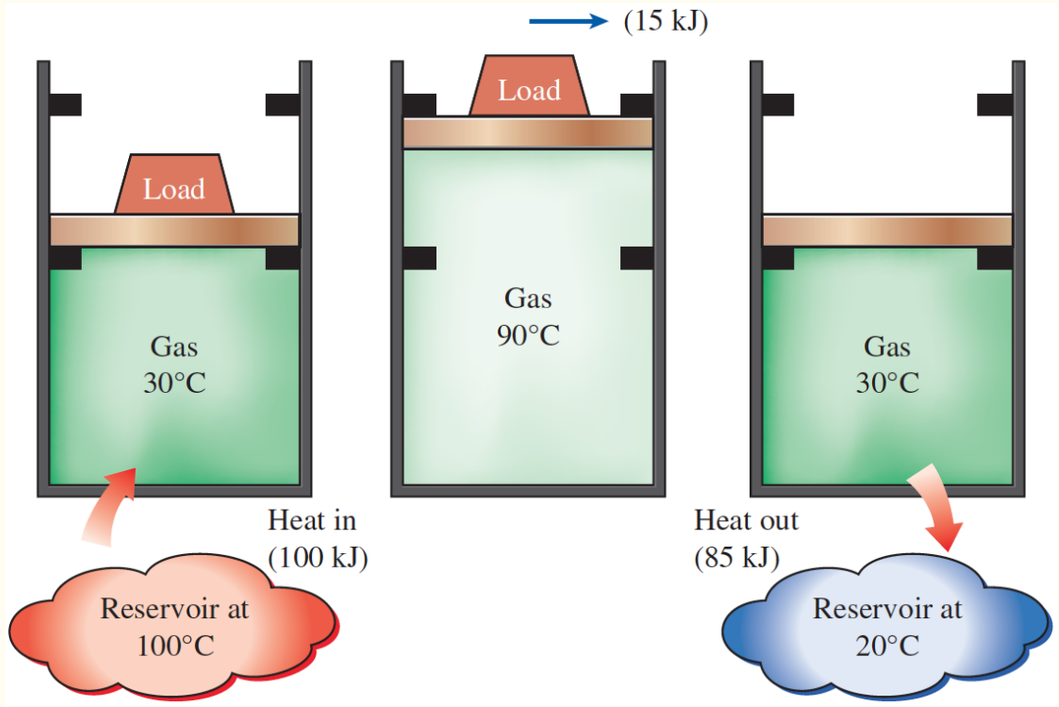


Al pasarle calor al gas el pistón sube, haciendo trabajo.

Pero una vez terminada la expansión el gas está a una temperatura más alta que la inicial, y es necesario que pierda calor para que regrese al estado original y que el proceso se pueda repetir.

Entonces el problema fundamental es el siguiente: **el calor recibido no sólo se va en hacer trabajo, sino también en subirle la energía interna al gas**. Una vez terminado el trabajo, hay que bajarle la energía interna para poder repetir el proceso.

¿Pero por qué?



Este problema ocurre siempre que uno intenta convertir calor en trabajo poniendo a trabajar un fluido: **parte de la energía se va en subirle la energía interna al fluido**.

Algunas preguntas surgen:

Pregunta #1: ¿por qué es necesario que el gas regrese a su estado inicial?

Respuesta: ¡por que si no tendría una máquina que sólo puede funcionar una sola vez! Todas las máquinas térmicas son cíclicas, ya que se necesita que el proceso se repita una y otra vez (típicamente miles de veces por minuto, como en autos, cortadoras de pasto, aviones…. etc).

Pregunta #2: ¿se puede recuperar el calor perdido Q_{out}?

No. Es imposible transferirlo al reservorio caliente para ser reutilizado ya que el calor fluye de caliente a frío y no al revés. En principio se podría utilizar para alimentar otra máquina térmica, pero esto también tendría pérdidas. Por lo general se deshecha al ambiente.

(todo este razonamiento está explicado en el C&B, sección 6.3)

Eficiencia Térmica

Resumiendo hasta ahora:



$|Q_c|$ es la energía eliminada como calor en el ciclo y **nunca es igual a cero**.

Sólo parte de la energía absorbida por la MT es convertida en trabajo.

Algunas eficiencias típicas:

$\eta_{buen\ auto} \approx 25\,\%$

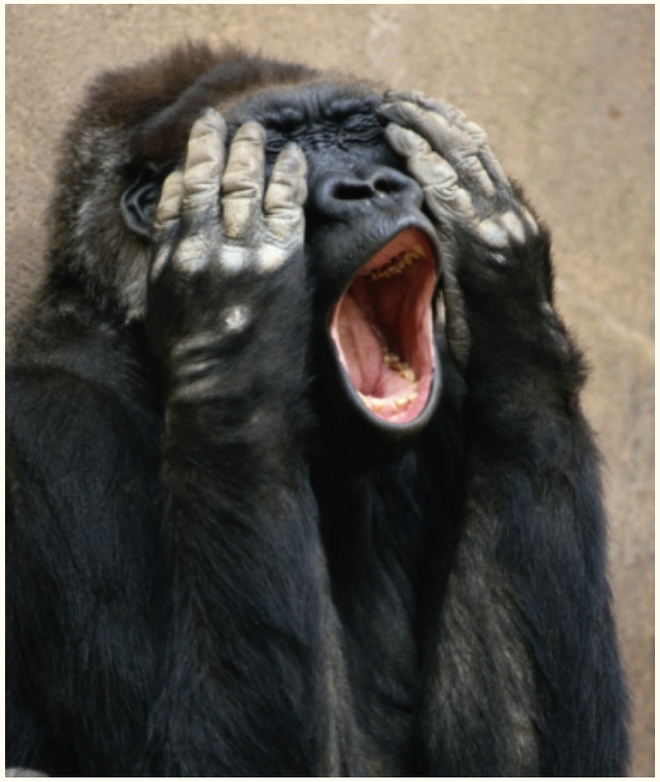
$\eta_{motor\ diesel} \approx 40\,\%$

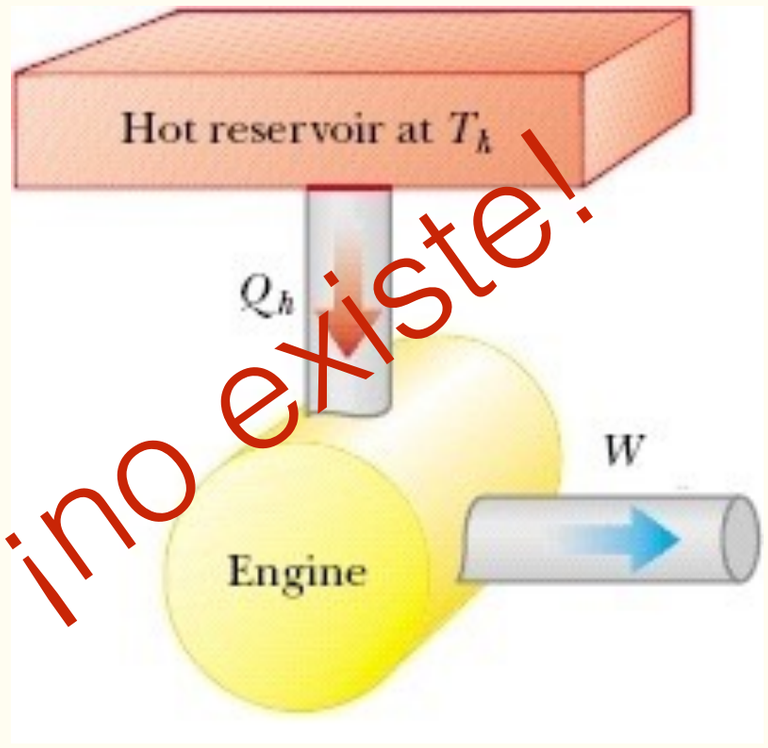
$\eta_{planta\ a\ vapor} \approx 60\,\%$

(Nota: los autos en realidad no operan en un ciclo termodinámico, ya que no experimentan el ciclo completo como veremos después; sin embargo, se asumirá que sí lo hacen)

Segunda Ley de la Termodinámica

Esto nos lleva a nuestro primer enunciado de la 2da Ley de la Termodinámica:





Enunciado de **Kelvin-Planck**:

"Es imposible que un dispositivo que, operando en un ciclo, reciba calor de un solo depósito y produzca la misma cantidad de trabajo"

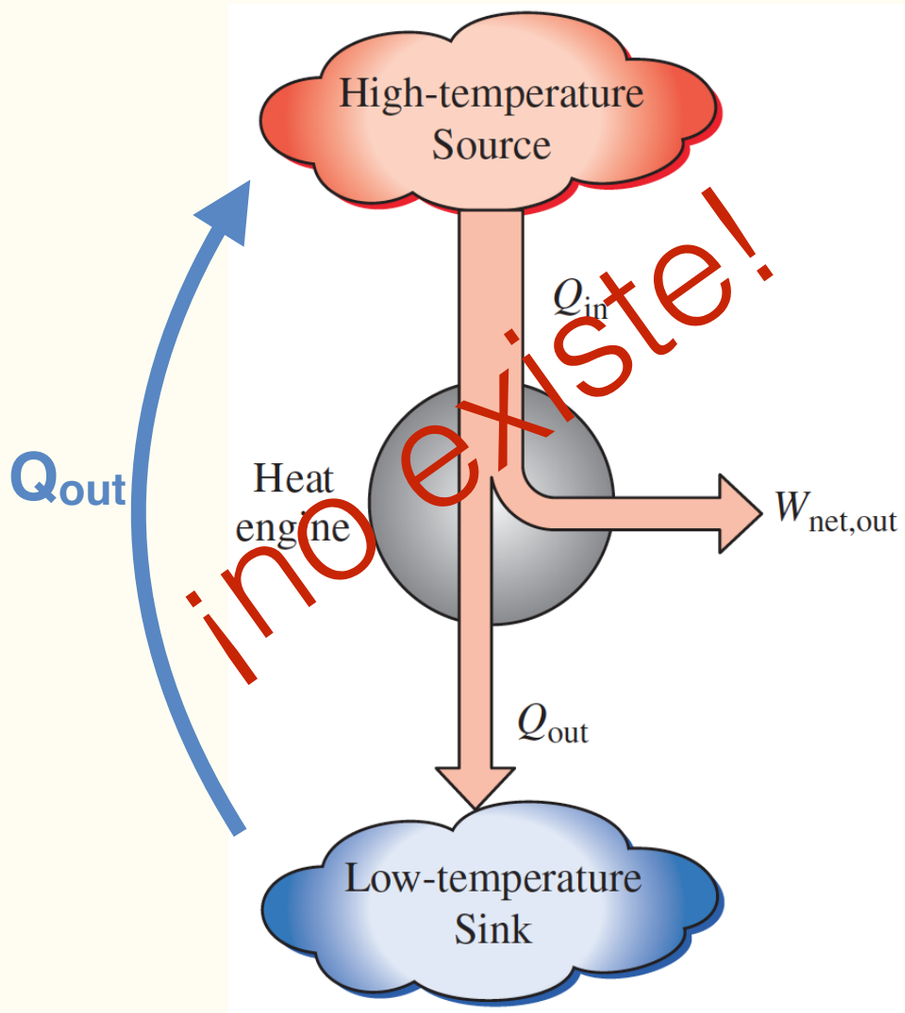
Comentario Sobre Diapositiva Pasada

Como mencionado anteriormente, hay muchas formas de enunciar la segunda ley de la termodinámica.

Un enunciado más conocido es este: "**el calor no fluye espontáneamente de un cuerpo frío a uno más caliente**"

Esto es completamente consistente con el enunciado de Kelvin-Planck: si el calor fluyera de un cuerpo frío a uno caliente espontáneamente (sin necesidad de hacer trabajo) entonces sería posible tomar Q_{out} y regresarlo al reservorio caliente, poniéndolo a disposición de la máquina para hacer trabajo y logrando así una eficiencia efectiva de 100%. Pero esto no es posible….

Esto nos lleva a la siguiente diapositiva…



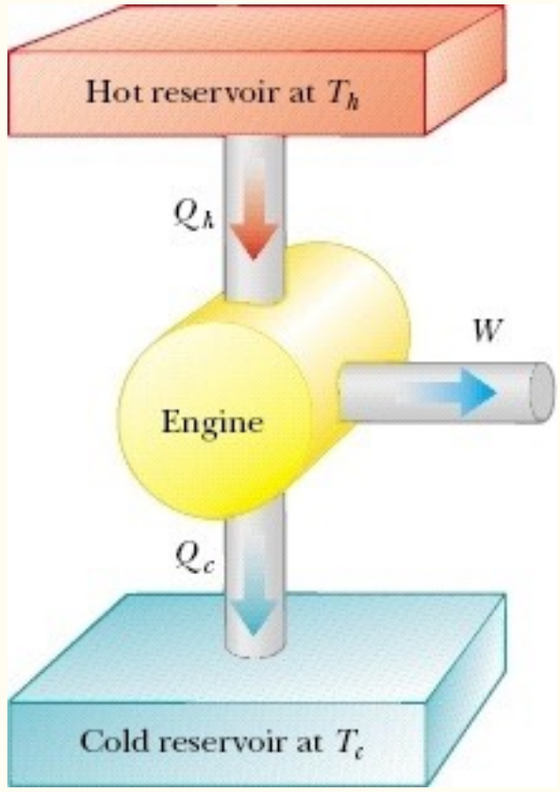
Refrigeradores y Bombas de Calor

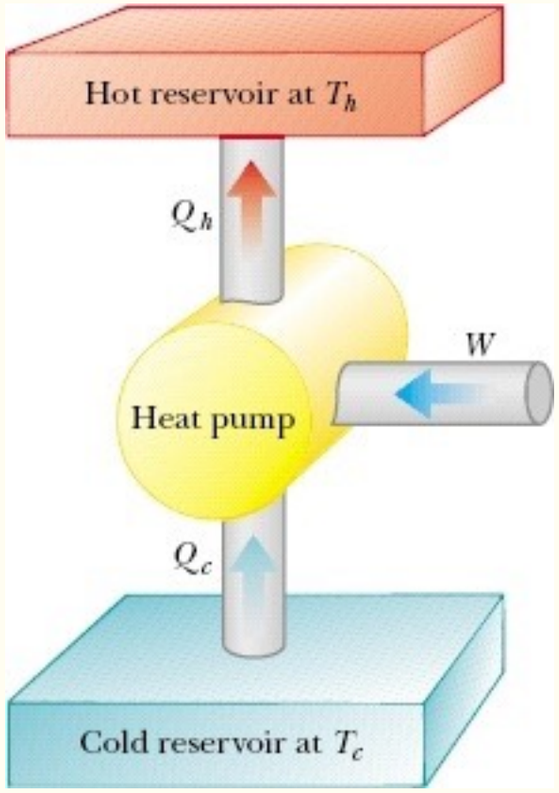
Pregunta: ¿es posible tomar calor de un espacio frío y tirarlo a un espacio más caliente?

Si, pero el proceso no ocurre espontáneamente (por sí solo). ¡Hay que realizar trabajo!

Esta es la función de los refrigeradores y de las bombas de calor, cuyo funcionamiento es **al revés** de como funcionan las máquinas térmicas:

Máquina Térmica



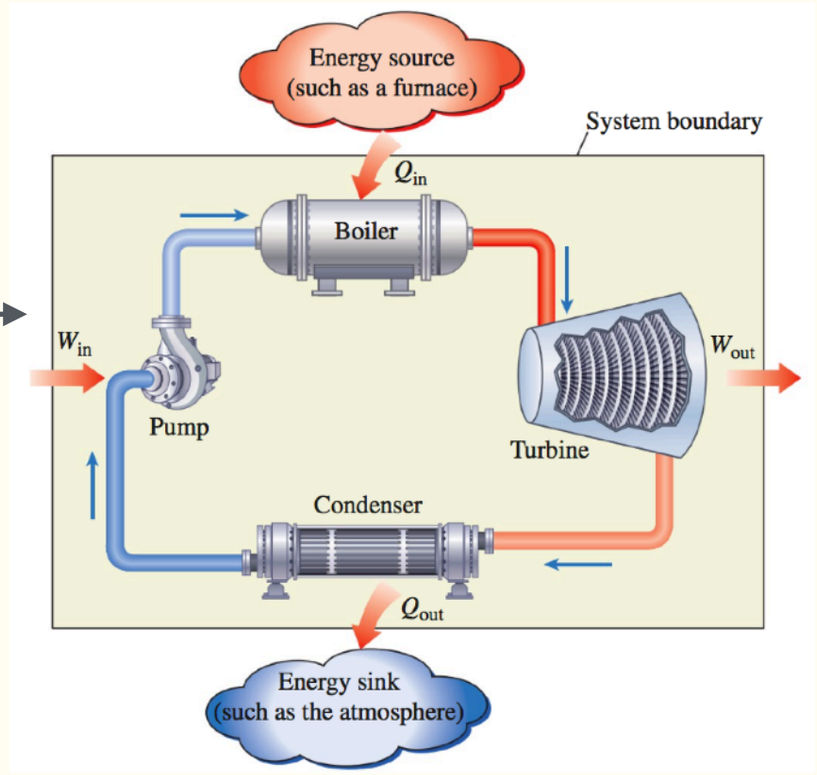


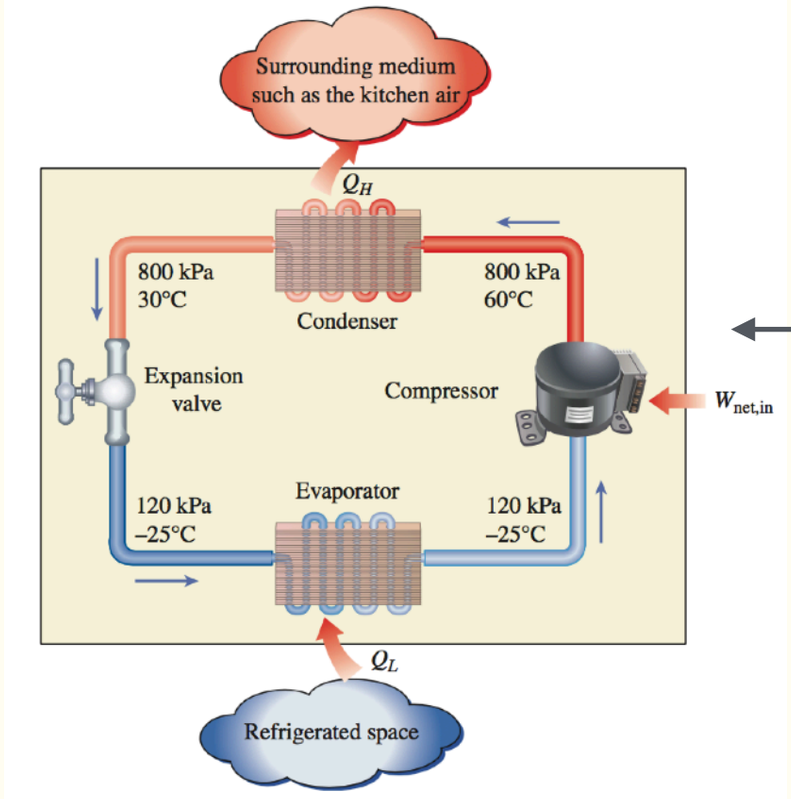
Refrigerador o Bomba de Calor

¿Cómo que "al revés"?

Tanto las máquinas térmicas como los refrigeradores funcionan por medio de ciclos termodinámicos (cuyos detalles veremos más adelante).

ciclo de máquina térmica →





← ciclo de refrigeración

El que un refrigerador funcione **al revés** de una máquina térmica no sólo significa que las flechas del diagrama de la diapositiva pasada están invertidas, sino también que **los ciclos corren en sentido contrario**.

(por ejemplo: en lugar de turbina hay compresor, en lugar de condensador hay evaporador…. etc).

Refrigeradores vs. Bombas de Calor

¿Cúal es la diferencia entre un refrigerador y una bomba de calor?

Casi nada. Operan bajo el mismo ciclo, pero difieren en sus objetivos

Refrigerador: quita calor de un espacio frio y lo tira al ambiente (que está más caliente)

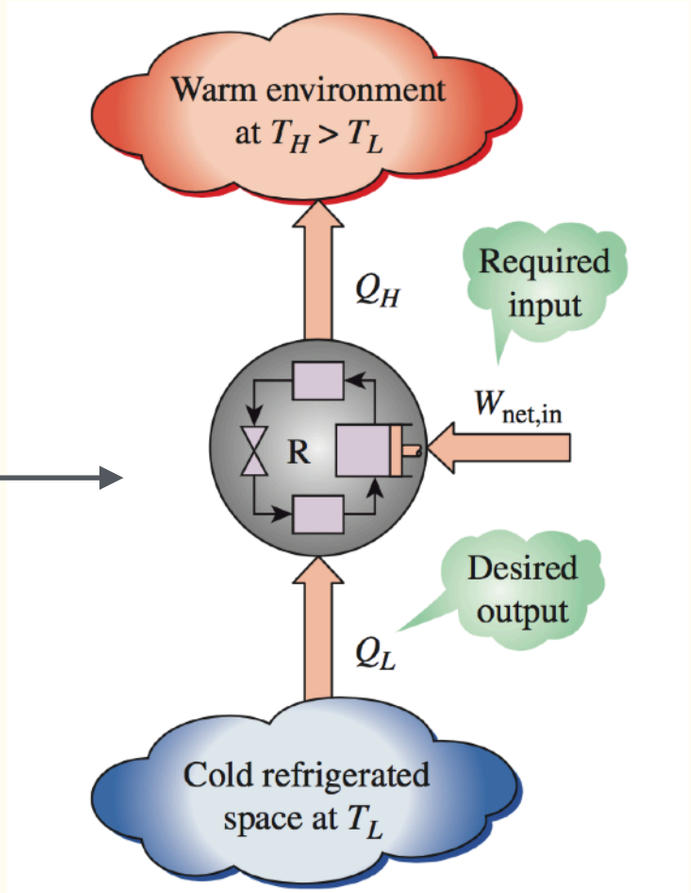


FIGURA 6-20
El objetivo de un refrigerador es eliminar Q_L de un espacio enfriado.

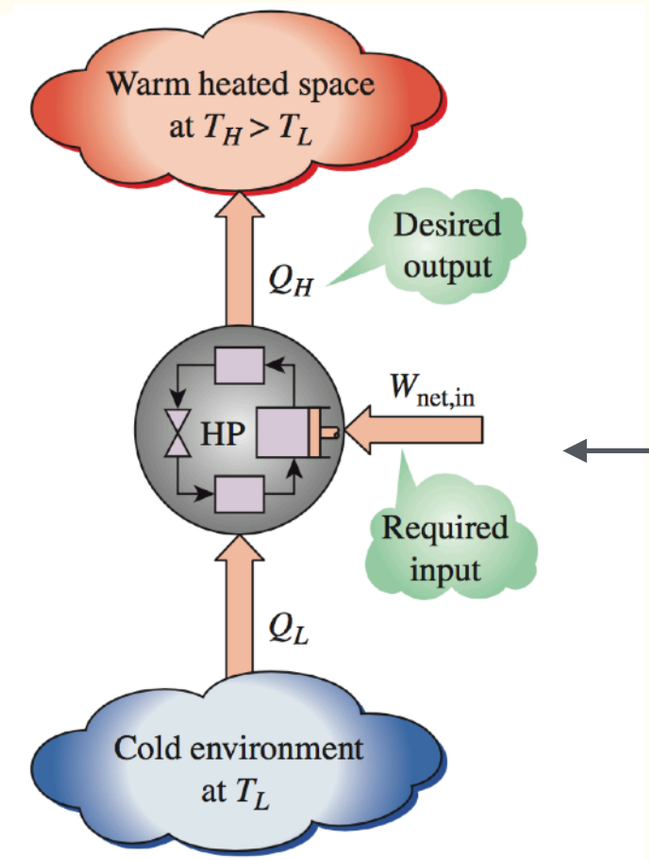


FIGURA 6-21
El objetivo de una bomba de calor es suministrar calor Q_H hacia el espacio más caliente.

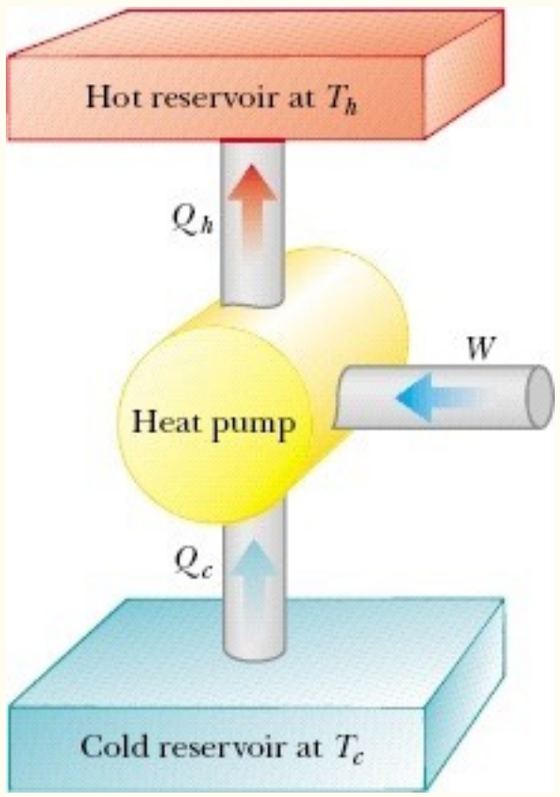
Bomba de calor: suministra calor al espacio caliente sacándolo de un espacio frío (por ejemplo, calefacción de una casa en invierno)

¿Eficiencia?

Posteriormente estudiaremos con detalle los ciclos bajo cuales operan los refrigeradores y las bombas de calor.

Pero por ahora hablemos sobre eficiencia. ¿Tiene sentido hablar de la eficiencia de un refrigerador o BDC?

Por lo general, eficiencia es $\longrightarrow \dfrac{\text{salida deseada}}{\text{entrada requerida}}$



Para un refrigerador, sería $\dfrac{|Q_c|}{W}$ ← calor del espacio frío, Q_c por sus siglas en inglés

El balance de energía dice
$W + |Q_C| = |Q_h|$ ← calor del espacio caliente, Q_h por sus siglas en inglés

Entonces nos queda: $\dfrac{1}{|Q_h|/|Q_C| - 1}$

Coeficiente de Desempeño

La “eficiencia” que calculamos puede ser mayor a 1. Por eso mejor se le llama “coeficiente de desempeño/funcionamiento”

Para un refrigerador,

$$\mathbf{CDF}_{\text{refrigerador}} \equiv \frac{\text{energía removida del reservorio frío}}{\text{trabajo realizado sobre el sistema}} = \frac{|\mathbf{Q_c}|}{\mathbf{W}}$$

Para una bomba de calor,

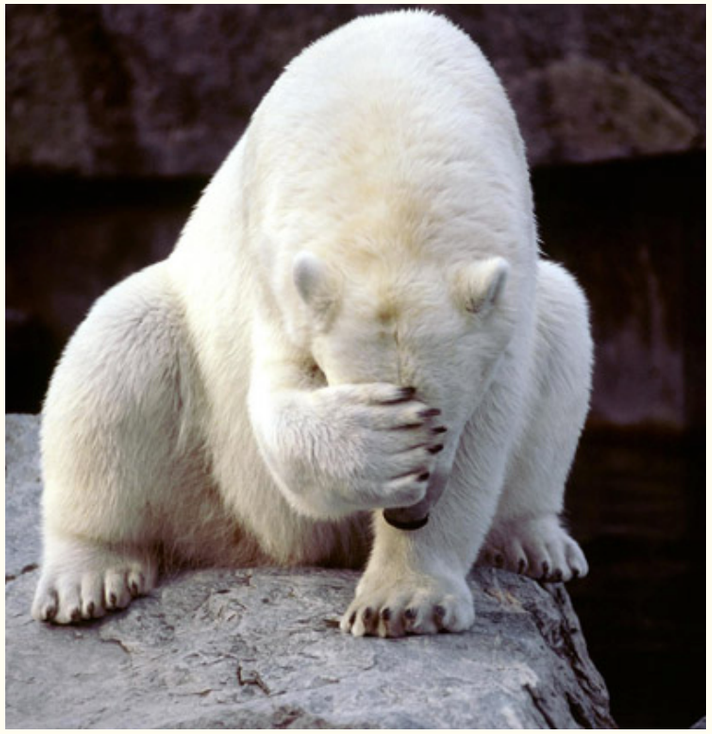
$$\mathbf{CDF}_{\text{bomba de calor}} \equiv \frac{\text{energía transferida al reservorio caliente}}{\text{trabajo realizado sobre el sistema}} = \frac{|\mathbf{Q_h}|}{\mathbf{W}}$$

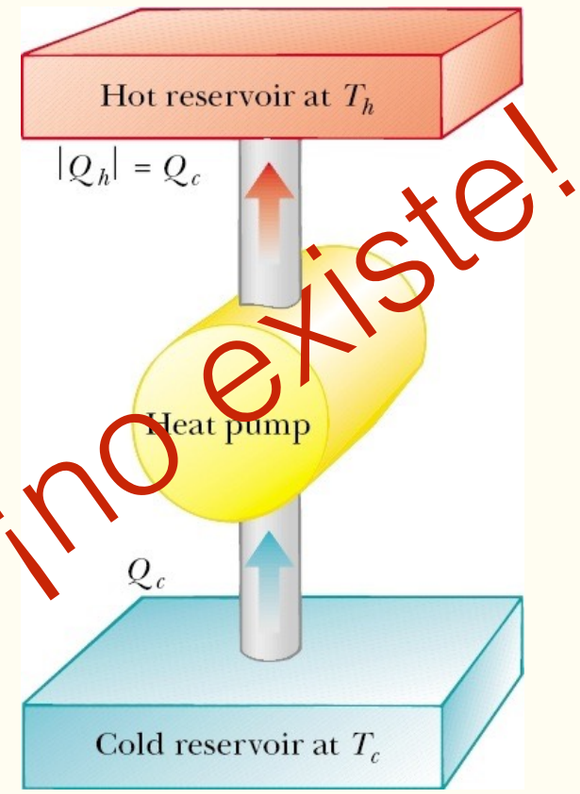
Es fácil demostrar que CDF_{BDC} siempre es > 1

Nota: un buen refrigerador debe tener un CDF ≅ 5-6

Segunda Ley de la Termodinámica

Así como hay un enunciado de la segunda ley con máquinas térmicas, hay otro con refrigeradores (y BDCs):





Enunciado de **Clausius**:

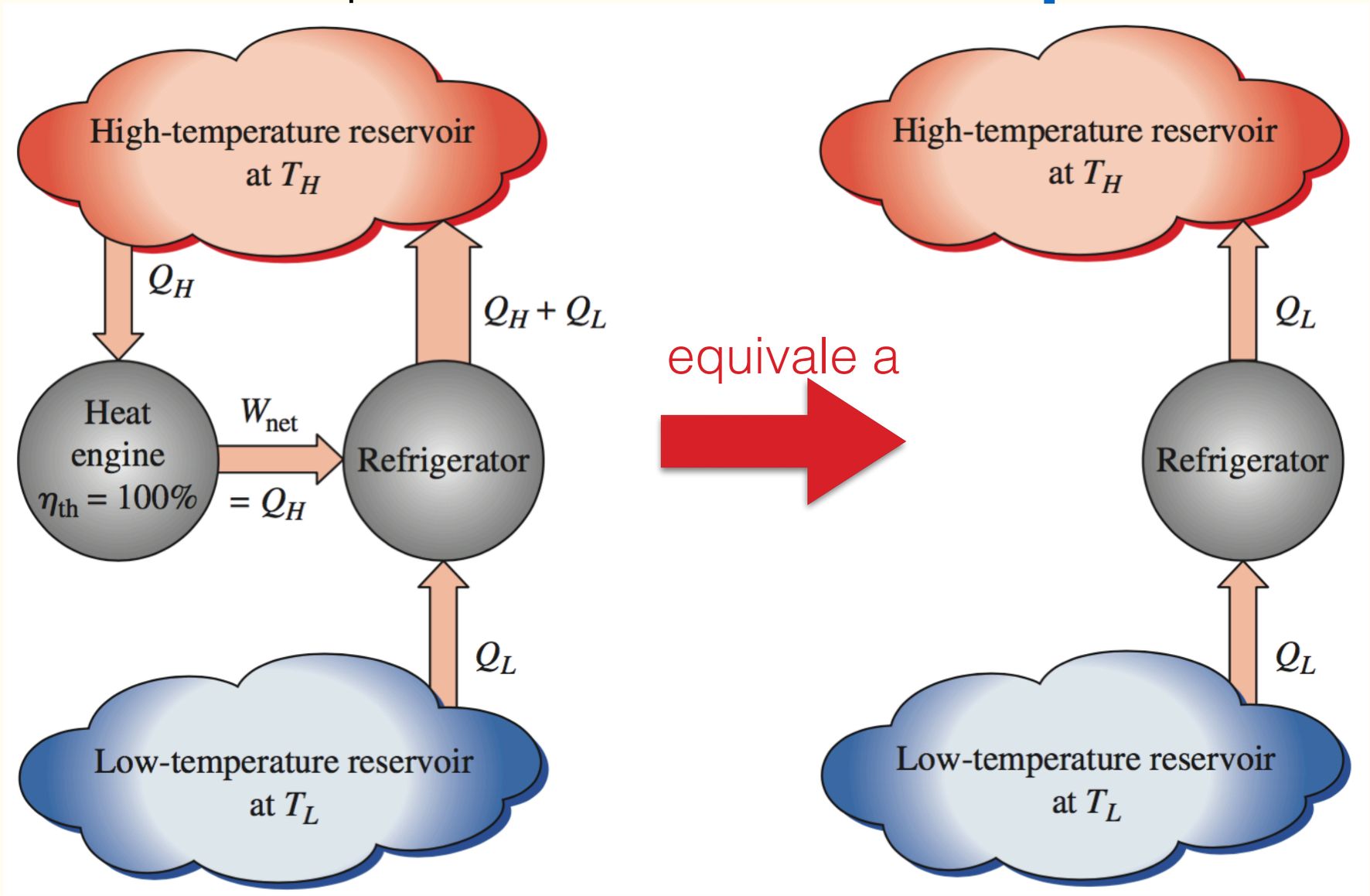
"Es imposible construir un dispositivo que, operando en un ciclo, no produzca otro efecto más que pasar calor de un cuerpo a cierta temperatura a uno de mayor temperatura"

Nota: esto es casi igual al enunciado de que el calor no fluye espontáneamente de un lugar frío a otro caliente, pero con refrigeradores

Equivalencia entre los Enunciados

¿Este enunciado es equivalente con los otros? **¡Si!**

Si existiera una MT 100% eficiente, se podría utilizar para construir un un refrigerador que no requiere trabajo



De la misma forma, si se pudiera pasar calor de un lugar frío a uno caliente sin trabajo se podría construir una MT 100% eficiente, como ya hemos visto.

El no cumplimiento de Clausius implica el no-cumplimiento de Kelvin-Planck, y viceversa.

Procesos Reversibles e Irreversibles

Vimos que la segunda Ley prohibe que una MT tenga una eficiencia térmica de 100%

Pregunta de los mil millones: ¿qué tan alta puede ser la eficiencia de una MT entonces?

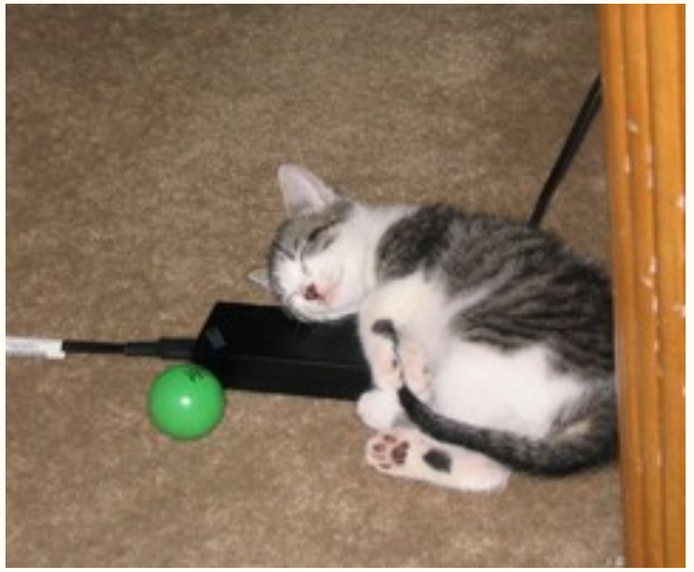
Para responder a esto primero hay que definir lo que es un proceso reversible, por razones que quedarán claras más adelante.

Un **proceso reversible** está definido como un proceso que **puede ser revertido sin dejar huellas sobre el entorno**. Esto es, tanto el sistema como el entorno vuelven al estado inicial al terminar el proceso.

Procesos Reversibles e Irreversibles

Mencionamos ya algunos ejemplos de procesos **irreversibles:**









Ahora veamos esto de forma más sistemática y preguntemos: ¿cúales son los factores más comunes que causan irreversibilidad?

Irreversibilidades

Fricción (roce)

Por ejemplo, un gas hace trabajo sobre el entorno al empujar un émbolo con roce. Parte del trabajo que hizo el gas se convirtió en calor, y la otra parte en subir la energía potencial del pistón. Para regresar el proceso a su estado original el entorno debe hacer trabajo sobre el gas (más que el ganado originalmente), y al hacerlo la interfaz pistón-cilindro se calienta aún más debido al roce! El gas regresa a su estado original, pero el entorno no.

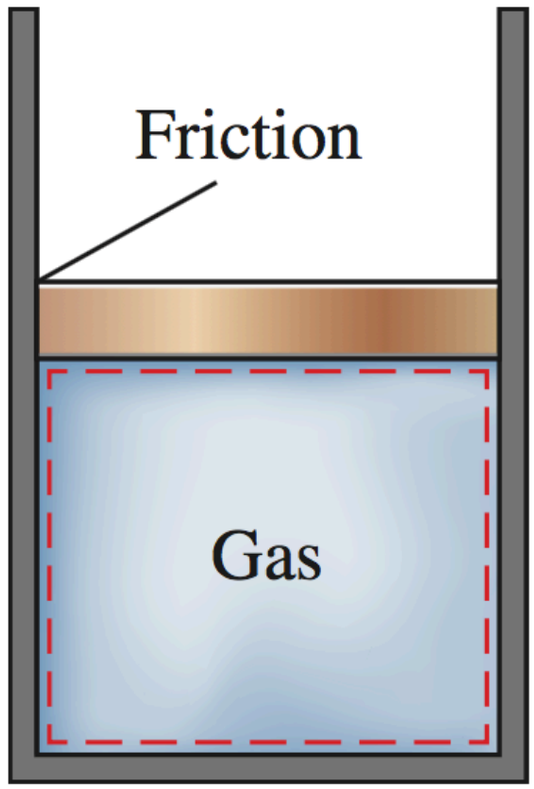


FIGURA 6-32

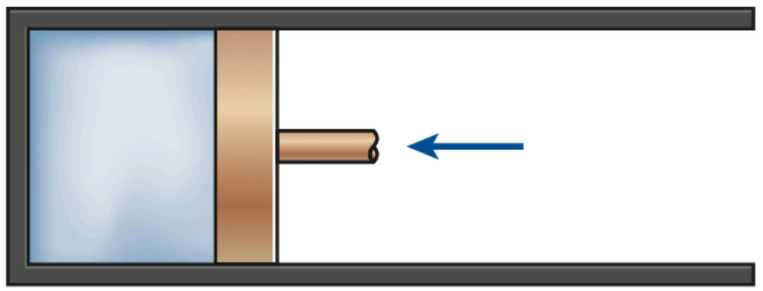
La fricción hace que un proceso sea irreversible.

Irreversibilidades

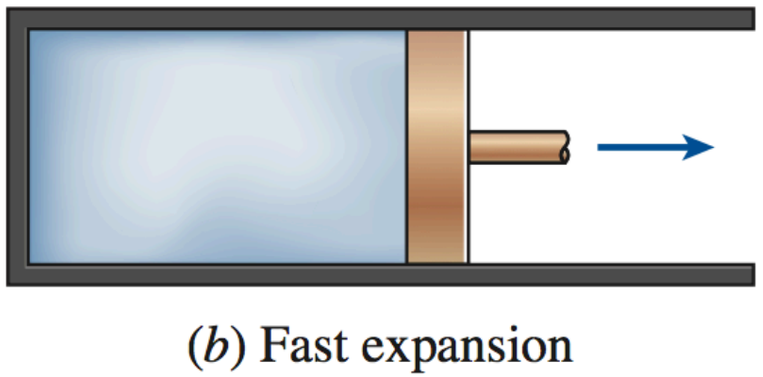
Expansión libre de un gas

Al expanderse libremente, W=0 y ΔU=0; para regresar el gas a su estado original, habría que comprimirlo (W<0) dejando que el gas libere calor (Q<0) para poder mantener ΔU=0. Para restaurar los alrededores habría que transformar este Q en W, pero como esto no se puede al 100%,entonces ocurrió necesariamente un cambio en el entorno.

Nota: la expansión/compresión no-cuasiestática de un gas tampoco es reversible (esto lo ilustraremos con los ejemplos de más adelante, donde se verá que el trabajo que un gas hace al expandirse de forma no cuasiestática es menor al que se requeriría para regresarlo a su estado original)



(*a*) Fast compression



(*b*) Fast expansion



(*c*) Unrestrained expansion

FIGURA 6-33

Procesos de compresión y expansión irreversibles.

Irreversibilidades

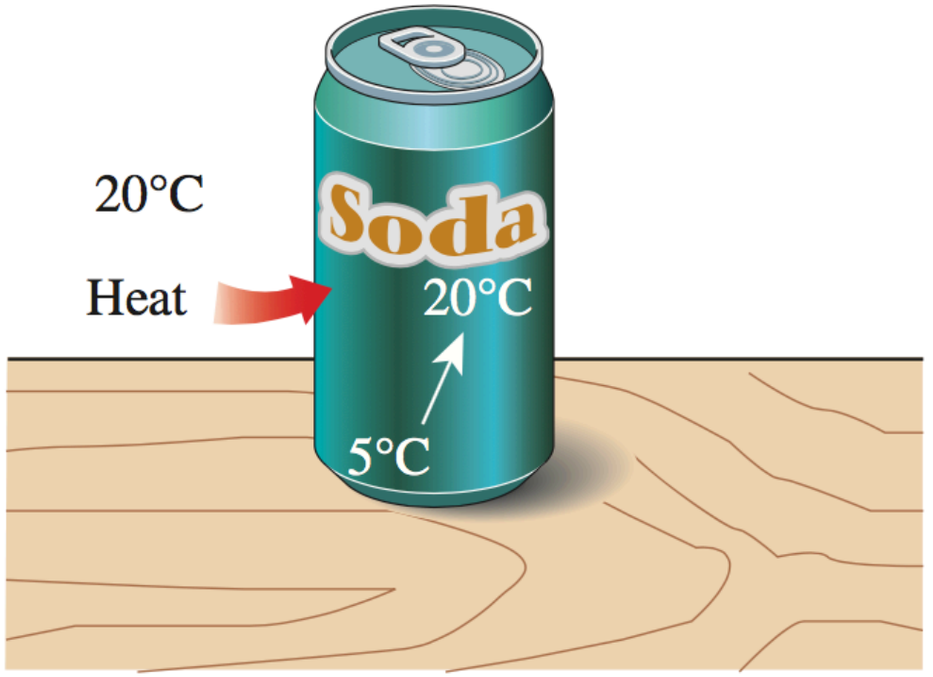
Transferencia de calor debido a una diferencia finita de temperatura

Se puede regresar la lata a su estado original por medio de refrigeración, pero no sin dejar huellas en el etorno (su energía interna sube)

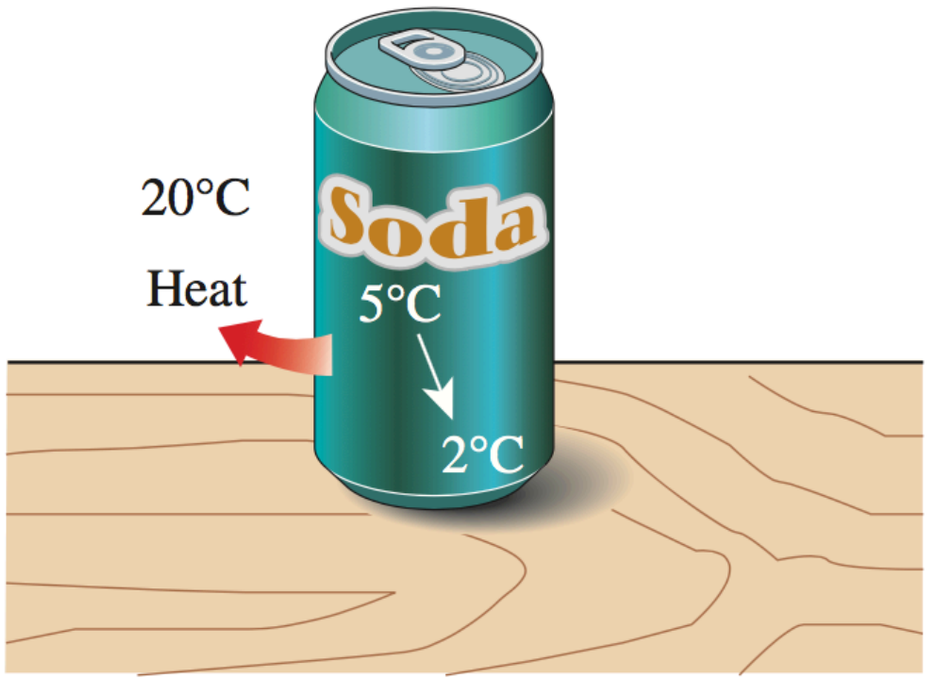
¿Otras irreversibilidades?

Resistencia eléctrica, deformación de sólidos y reacciones químicas, entre otros. En general **mecanismos que disipan energía son irreversibilidades**.

Nota: En realidad los procesos 100% reversibles no existen en la naturaleza, pero pueden ser vistos como límites teóricos.



(*a*) An irreversible heat transfer process



(*b*) An impossible heat transfer process

FIGURA 6-34

a) La transferencia de calor debida a una diferencia de temperatura es irreversible y *b*) el proceso inverso es imposible.

¿Y a mí qué?

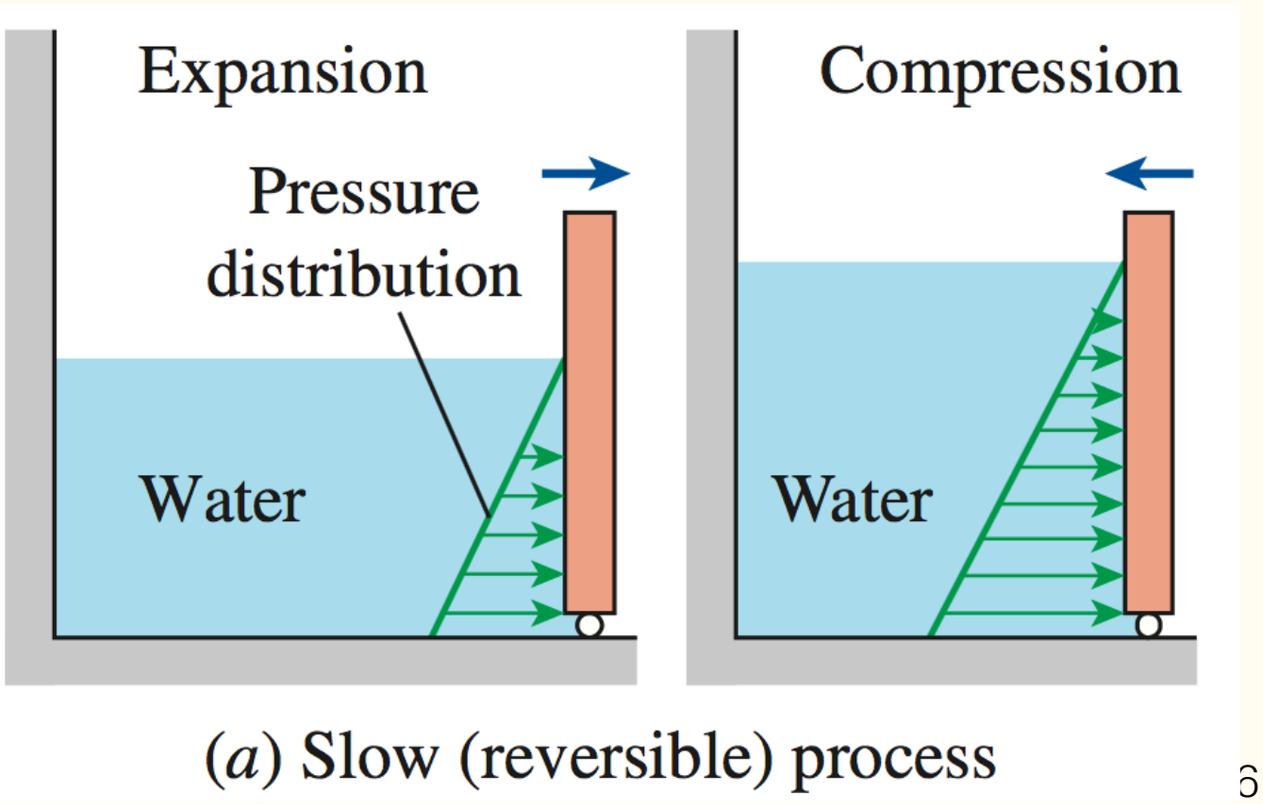
¿Por qué es importante todo esto?

Porque los dispositivos que producen trabajo **entregan el máximo cuando trabajan bajo procesos reversibles** (y los procesos que consumen trabajo **consumen el mínimo cuando trabajan bajo procesos reversibles**)

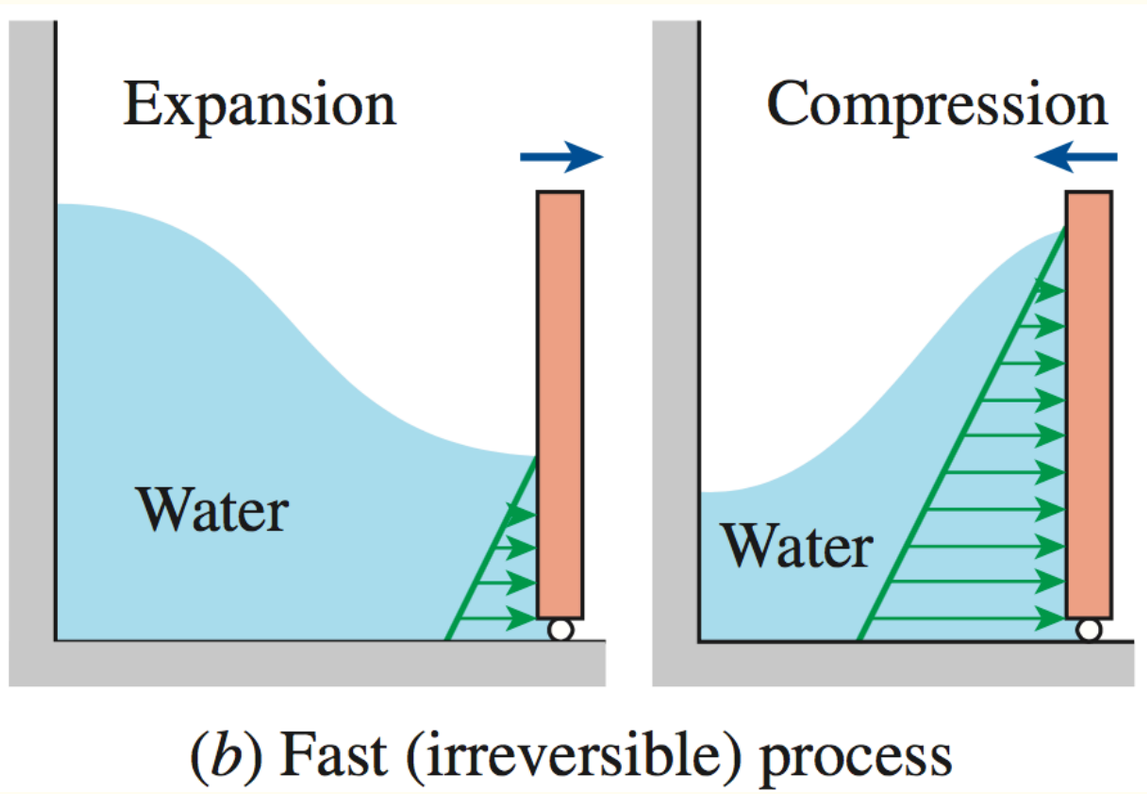


(Nota: demostraremos este principio con máquinas térmicas cuando veamos Carnot)

Ilustración: movimiento de una barrera con rueditas que tiene agua de un lado



(*a*) Slow (reversible) process

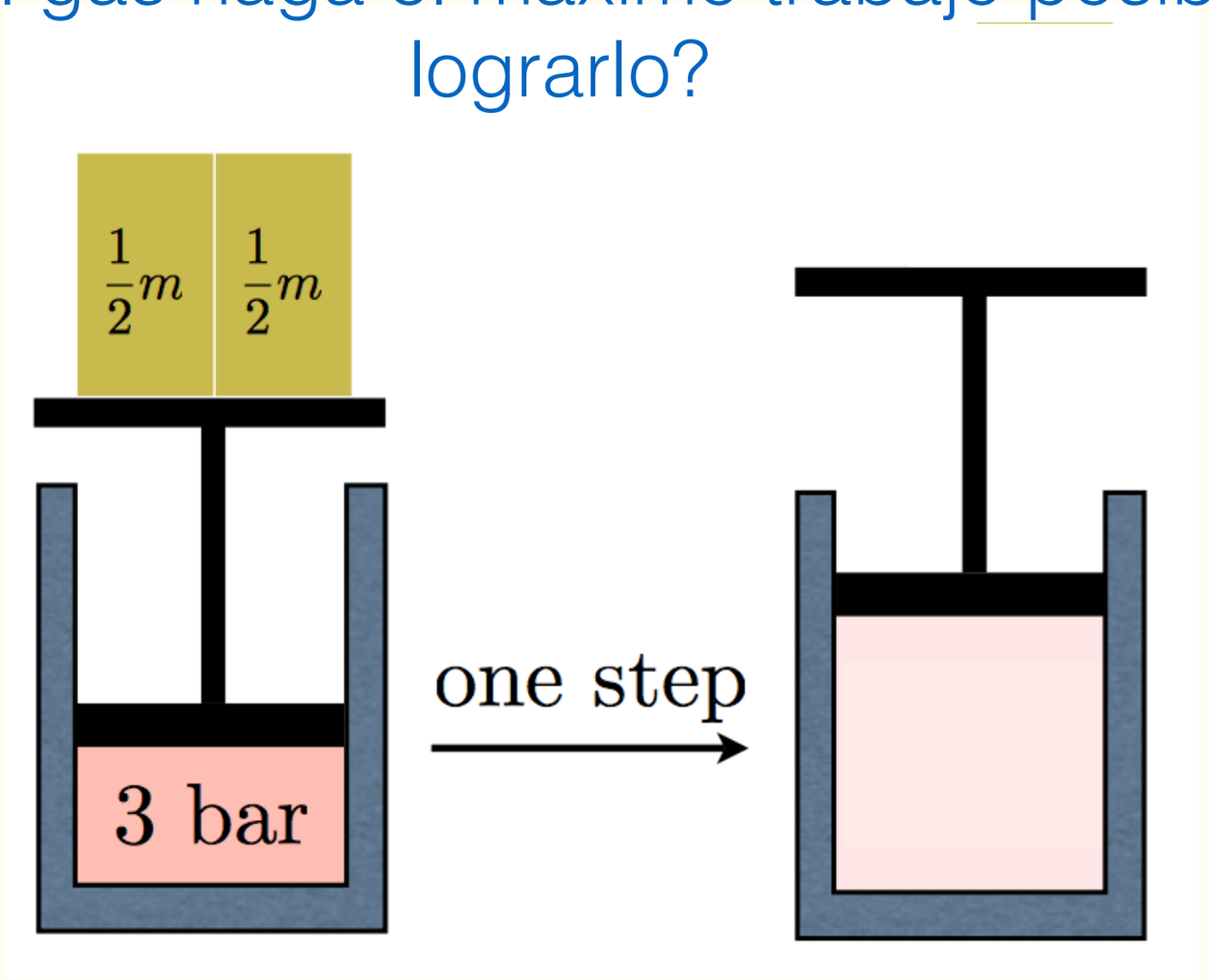


(*b*) Fast (irreversible) process

Otra Ilustración

Otra manera de ilustrar esto: considere un sistema de cilindro-pistón que contiene un gas en compresión mediante un peso con masa m.

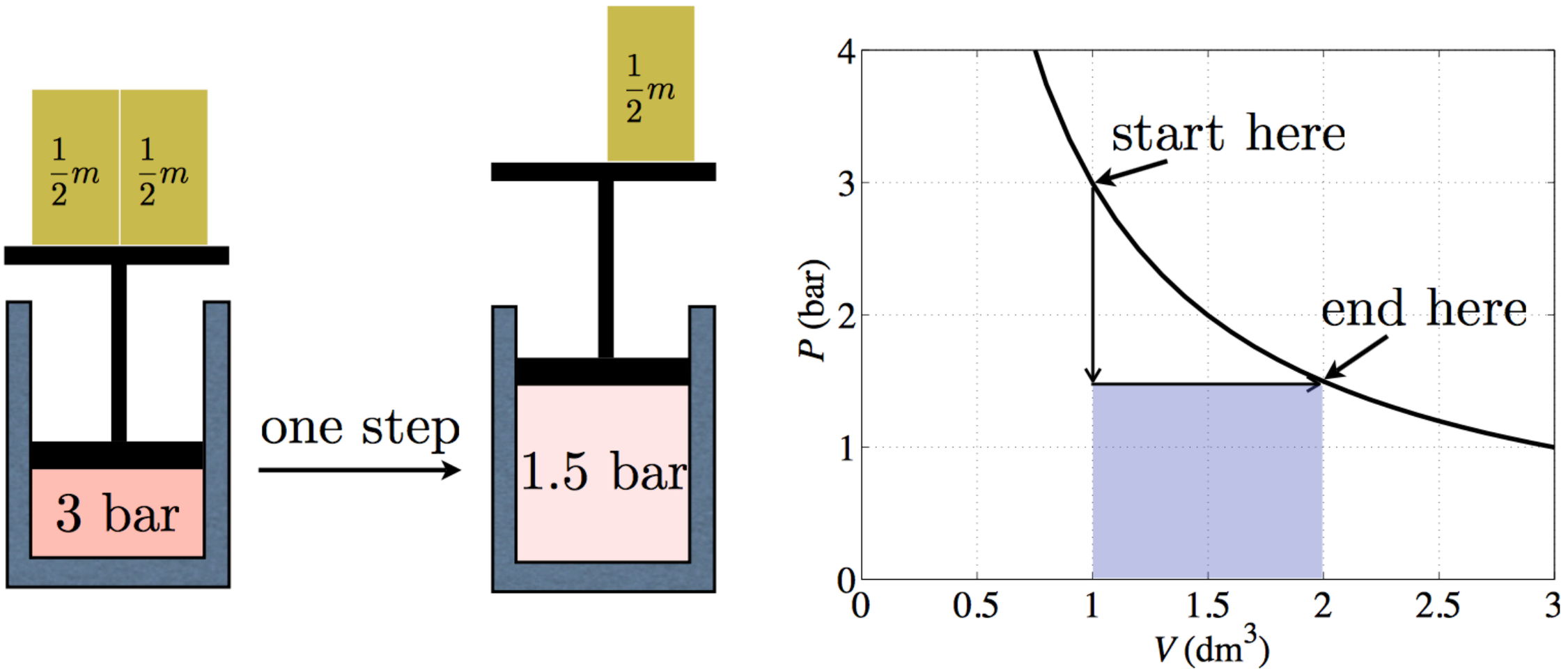
Quiero que el gas haga el máximo trabajo posible. ¿Cómo lograrlo?



Si quito el peso entero tenemos una expansión libre, que es irreversible, y obtenemos W=0.

Otra Ilustración

¿Y si quito la mitad del peso en un instante?

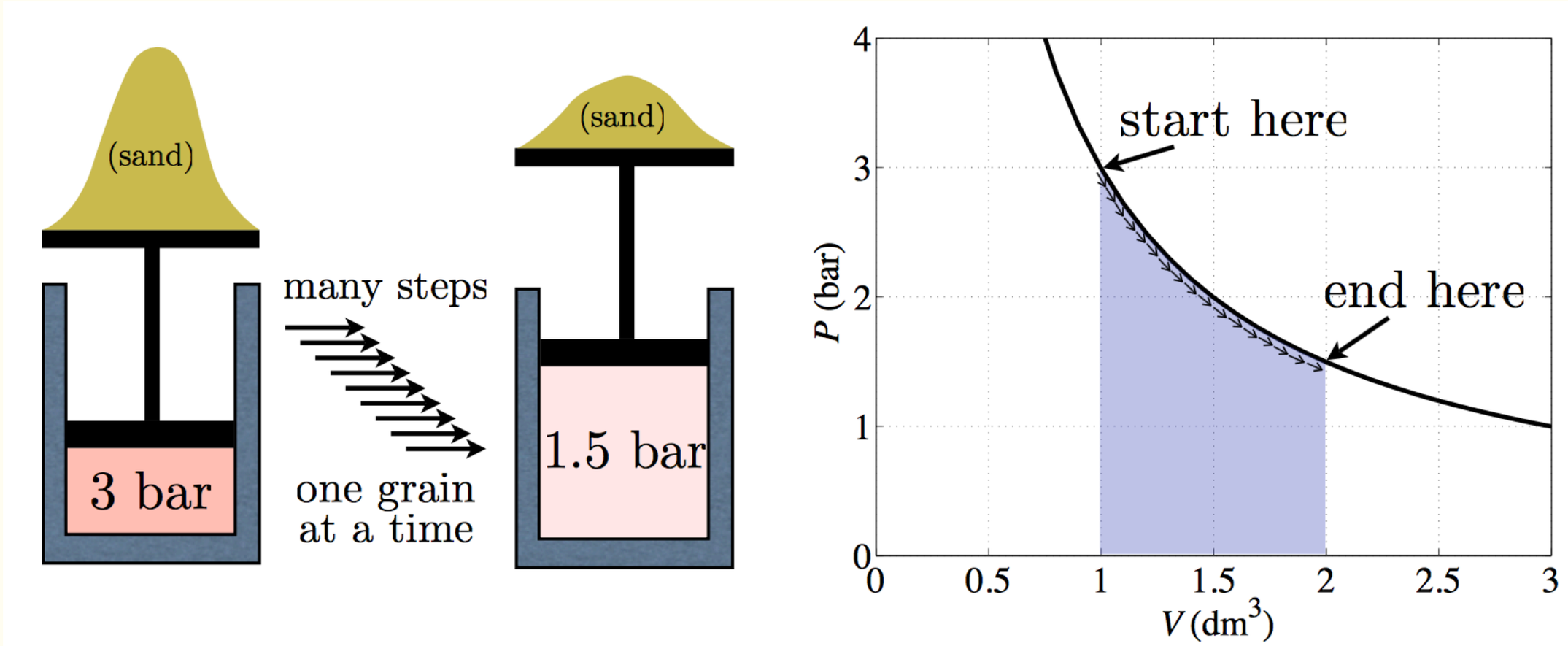


En ese caso el trabajo hecho es aproximadamente lo representado por el área morada.

Nota: en realidad es más complicado que esto. La presión no es la misma en todo el gas debido a que el proceso no es cuasiestático, y por ende ni siquiera se puede dibujar el proceso! Pero esto es una aproximación razonable.

Otra Ilustración

Si en lugar del peso tengo arena, y quito un grano a la vez, el sistema permanece en casi-equilibrio todo el tiempo



En ese caso el proceso es reversible (puedo regresar al estado inicial añadiendo arena) y el trabajo hecho es el máximo posible **ya que el gas empuja contra el máximo de presión externa posible**.

Moraleja #1: el trabajo óptimo se obtiene con procesos reversibles

Moraleja #2: procesos reversibles son necesariamente procesos cuasiestáticos

Procesos Interna y Externamente Reversibles

Un último comentario: a veces es útil distinguir entre las irreversibilidades que ocurren dentro del sistema y las que ocurren en el entorno

Se le llama **internamente reversible** a un proceso que no tiene irreversibilidades dentro de sus fronteras.

Se le llama **externamente reversible** a un proceso que no tiene irreversibilidades fuera de sus fronteras.

Un proceso reversible es tanto interna como externamente reversible →

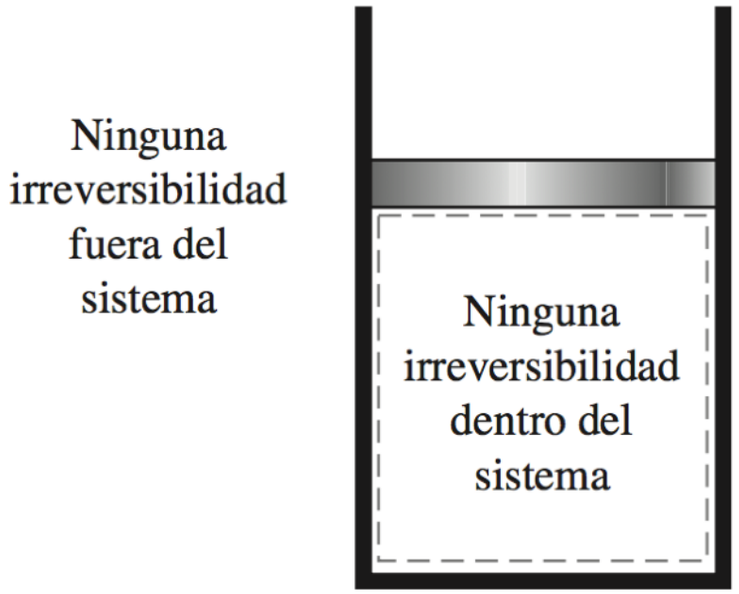


FIGURA 6-35

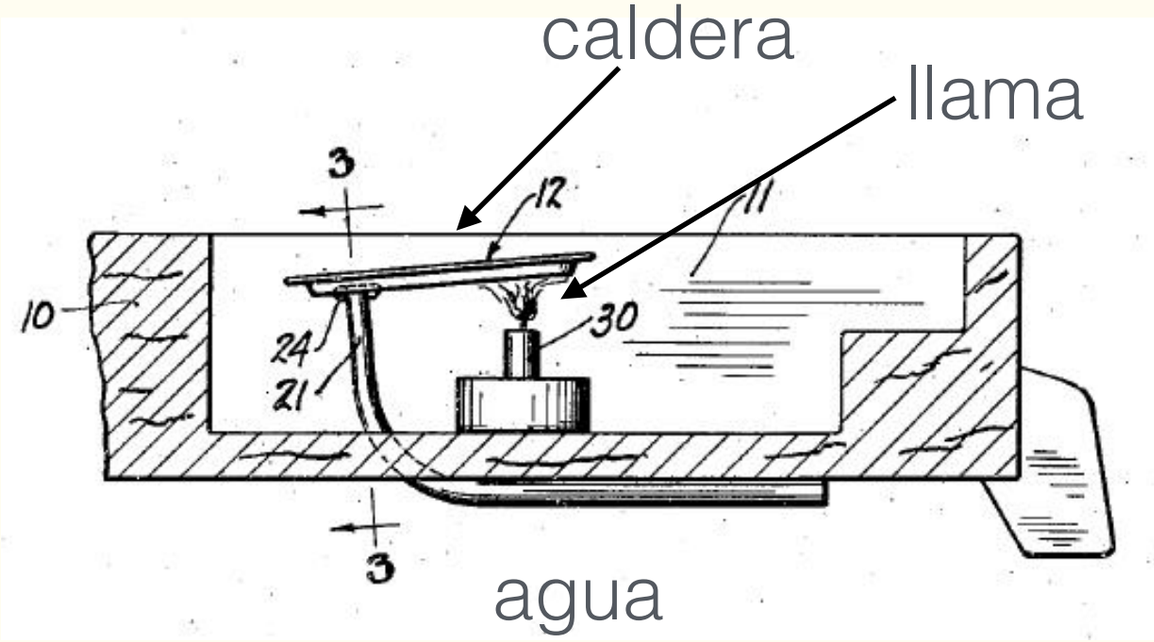
Un proceso reversible no involucra irreversibilidades internas y externas.

Esto lo usaremos cuando lleguemos al siguiente capítulo sobre entropía

Experimento

Un ejemplo de una máquina térmica: un barco a vapor “pop-pop”





Aquí el reservorio alto es la llama, y el reservorio bajo es el agua del recipiente. El agua en la caldera se calienta y se expande, pero al pasar por los tubos que están en contacto con el agua se enfría y se vuelve a condensar, regresando a la caldera debido a la caída de presión. El ciclo se repite indefinidamente.

Para mayor información ver wikipedia (“Pop pop boat”) y video “Everything you need to know about pop-pop boats” https://www.youtube.com/watch?v=g3OLhFx8KZY

Ciclos y Principios de Carnot

6-7 ▪ EL CICLO DE CARNOT

Se mencionó anteriormente que las máquinas térmicas son dispositivos cíclicos y que el fluido de trabajo de una de estas máquinas vuelve a su estado inicial al final de cada ciclo. Durante una parte del ciclo el fluido realiza trabajo y durante otra se hace trabajo sobre el fluido. La diferencia entre estos dos trabajos es el trabajo neto que entrega la máquina térmica. La eficiencia del ciclo de una máquina térmica depende en gran medida de cómo se ejecute cada uno de los procesos que constituyen el ciclo. El trabajo neto y, por lo tanto, la eficiencia del ciclo, se pueden maximizar mediante procesos que

(Seccion 6.7-6.11 del C&B)

Ciclo de Carnot

Por las razones vistas anteriormente, los Ciclos más eficientes son los reversibles

El ciclo reversible más famoso es el ciclo de Carnot, propuesto en 1824 por el ingeniero francés Sadi Carnot

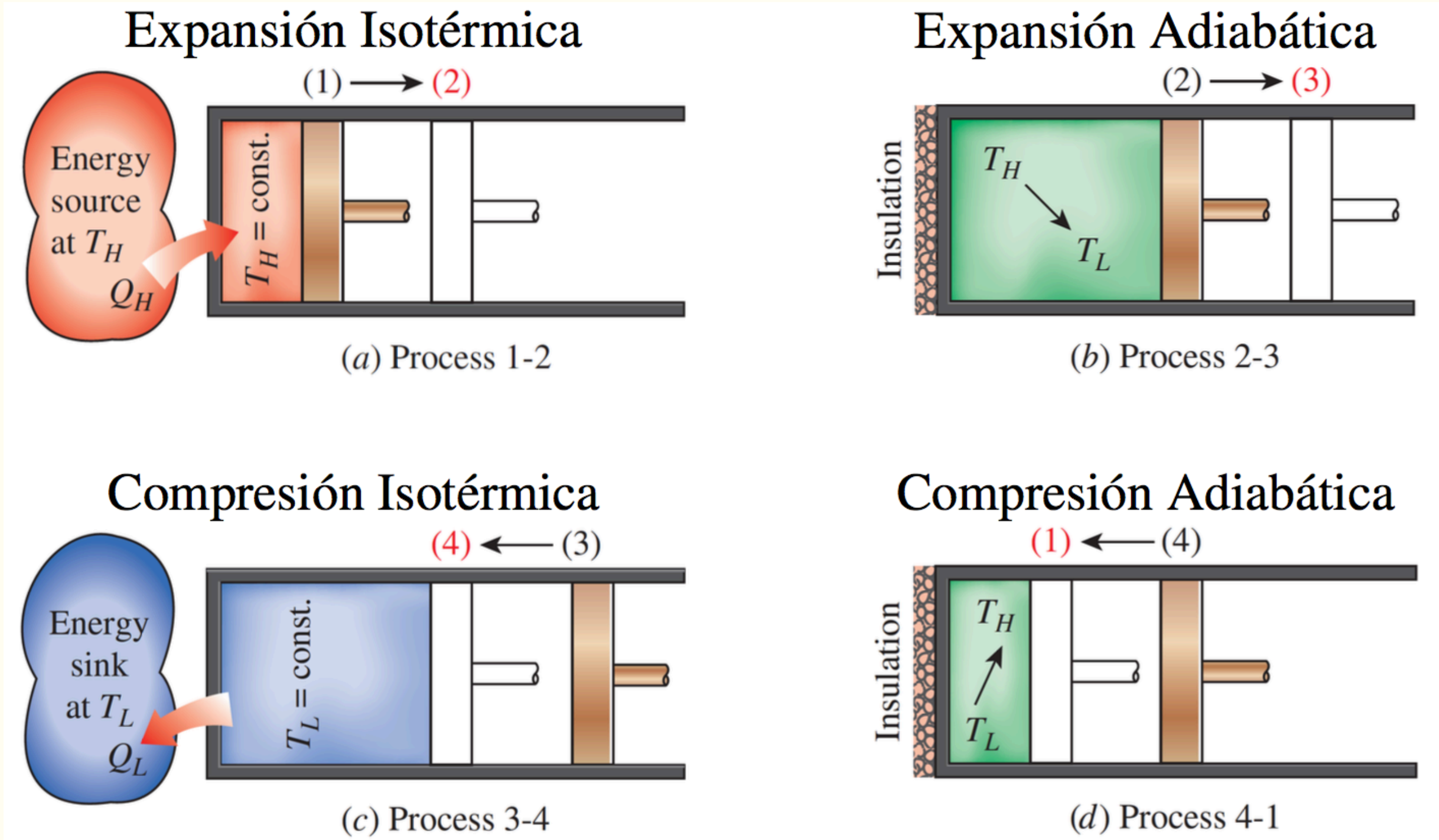


La máquina térmica de Carnot opera en un ciclo de **cuatro procesos reversibles** (dos isotérmicos y dos adiabáticos)

El flujo de trabajo es un **gas ideal**, contenido en un cilindro cerrado con un pistón móvil en el extremo, cuya temperatura varía entre T_h y T_c

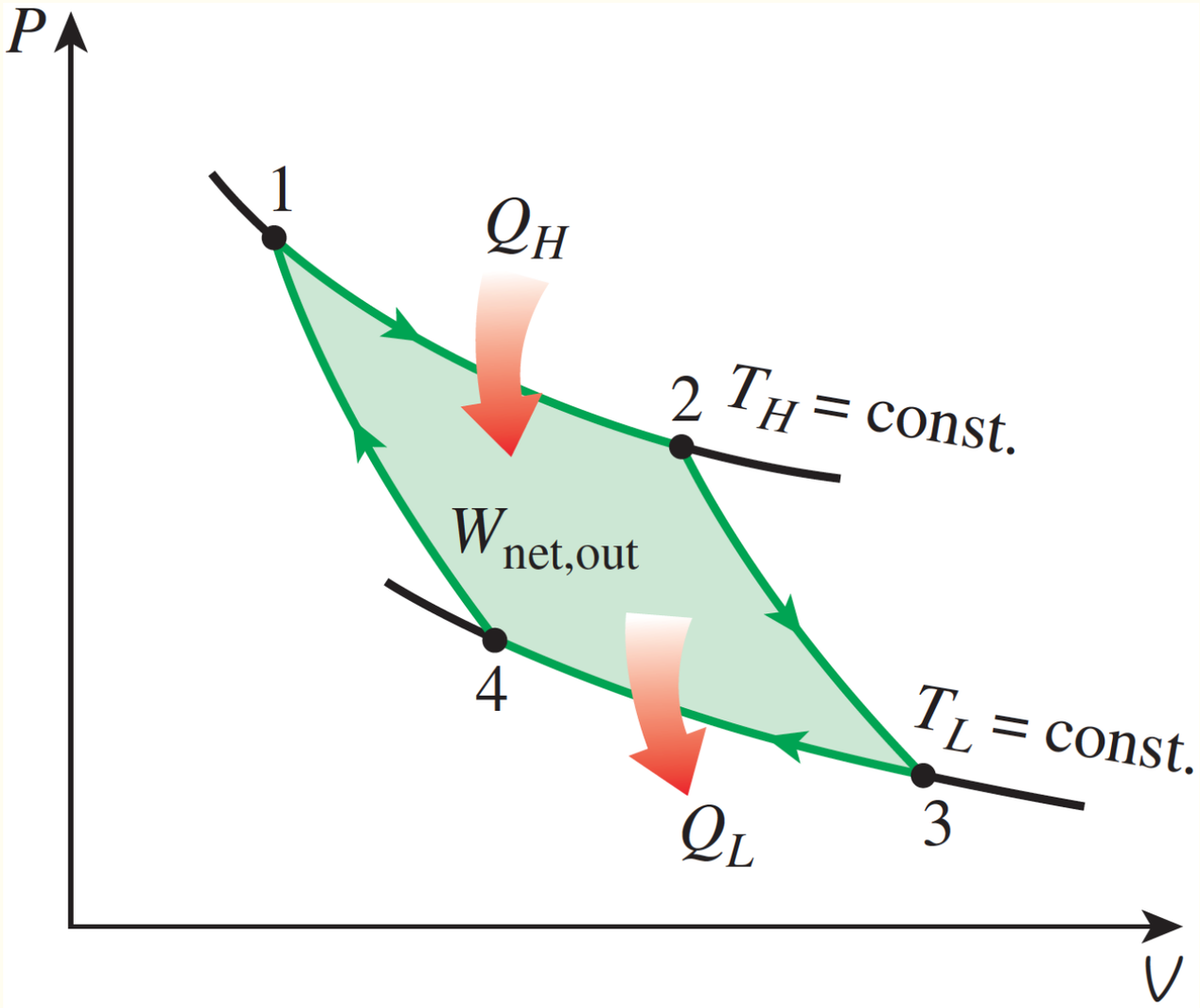
Ciclo de Carnot

Estas son las etapas del ciclo de Carnot:



Ciclo de Carnot

¿Cómo se ve en un diagrama?

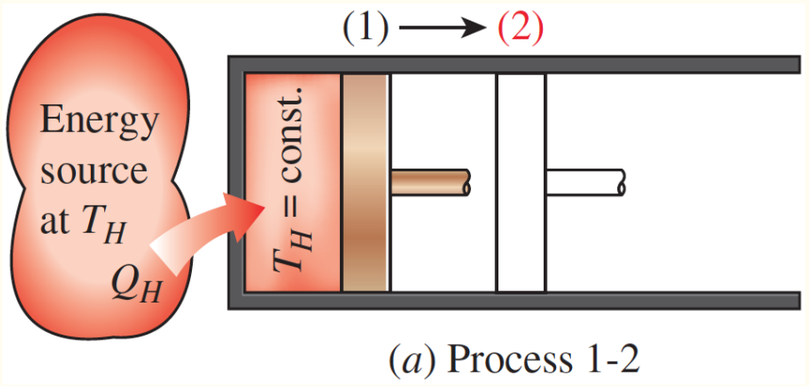


Comentario #1: El área encerrada por el ciclo es el trabajo neto, que es **positivo**. Esto es ya que el área bajo la curva que une los puntos 1-2-3 es trabajo hecho por el sistema (>0), mientras que el área bajo la curva 3-4-1 es trabajo hecho sobre el sistema (<0). La diferencia entre los dos es el W_{neto}.

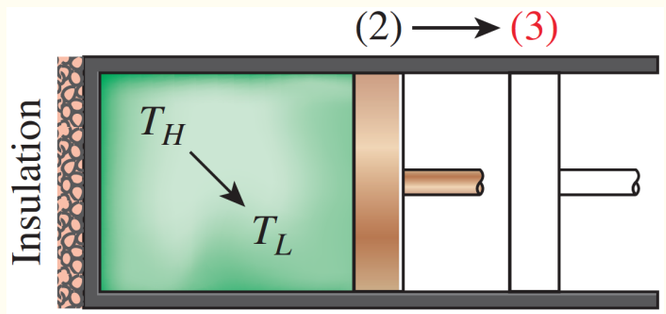
Comentario #2: Nótese que el ciclo de Carnot es un ciclo para una máquina térmica (MT), ya que convierte calor en trabajo, teniendo un calor de deshecho.

Comentario #3: ¿tiene sentido que en este ciclo la transferencia de calor se haga de forma isotérmica? ¡Sí, ya que transferencia de calor debido a una diferencia de temperaturas no es reversible! De otra forma no se podría tener un ciclo completamente reversible.

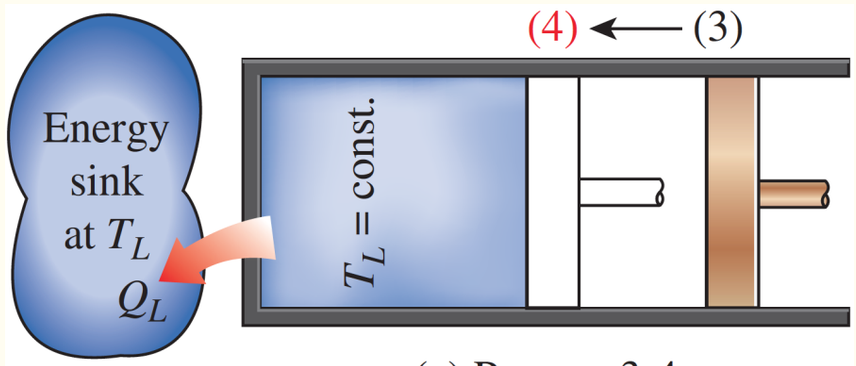
Eficiencia de Carnot



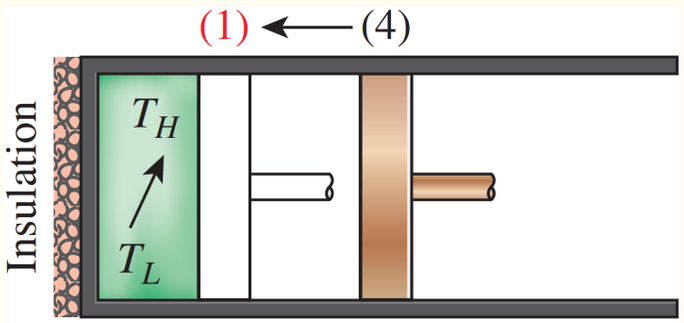
(*a*) Process 1-2



(*b*) Process 2-3



(*c*) Process 3-4



(*d*) Process 4-1

Calculemos la eficiencia de una MT de Carnot:

$$\eta = \frac{|W_{\text{neto}}|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|}$$

Pero $|Q_h| = |W_{12}|$ ya que $\Delta U_{12} = 0$

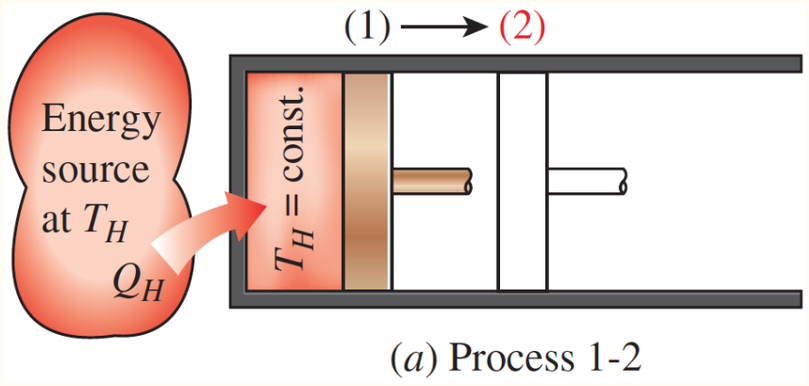
Tenemos que: $W_{12} = nRT_H \ln \frac{V_2}{V_1}$

Y $|Q_L| = |W_{34}|$ ya que $\Delta U_{34} = 0$

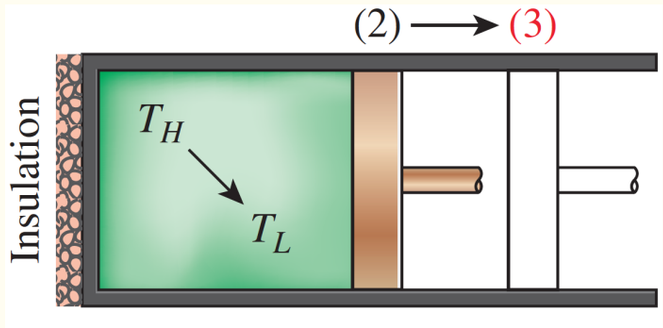
Y nos queda: $W_{34} = nRT_L \ln \frac{V_4}{V_3}$

Por ende $\frac{|Q_L|}{|Q_H|} = \frac{T_L}{T_H} \frac{\ln V_3/V_4}{\ln V_2/V_1}$

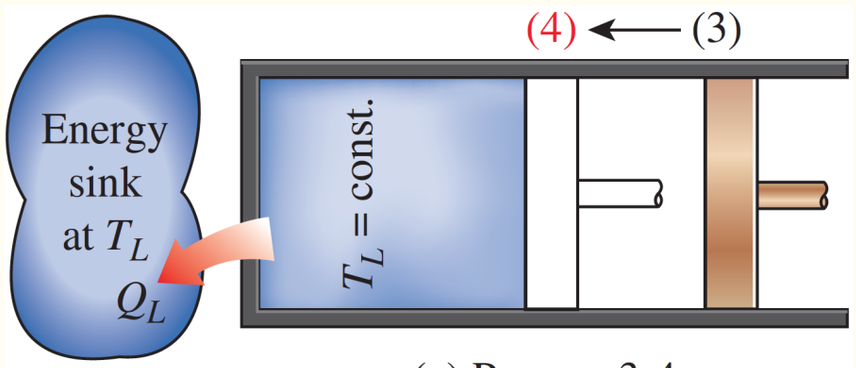
Eficiencia de Carnot



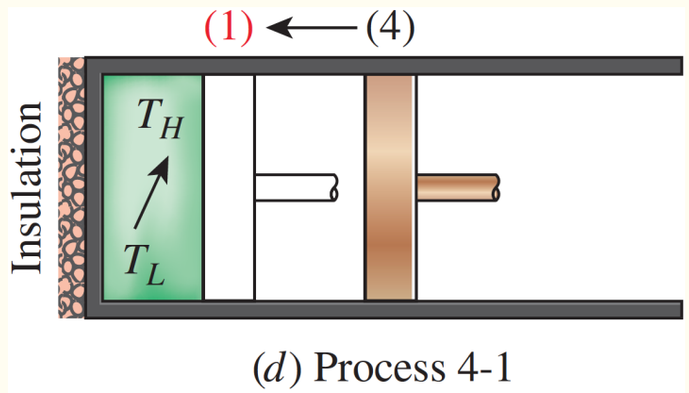
(*a*) Process 1-2



(*b*) Process 2-3



(*c*) Process 3-4



(*d*) Process 4-1

Para un proceso adiabático $T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$

por lo que $T_H V_2^{\gamma-1} = T_L\ V_3^{\gamma-1}$ y $T_H V_1^{\gamma-1} = T_L\ V_4^{\gamma-1}$

lo que nos deja con: $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$

Y concluimos que

$$\eta_{\text{carnot}} = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$



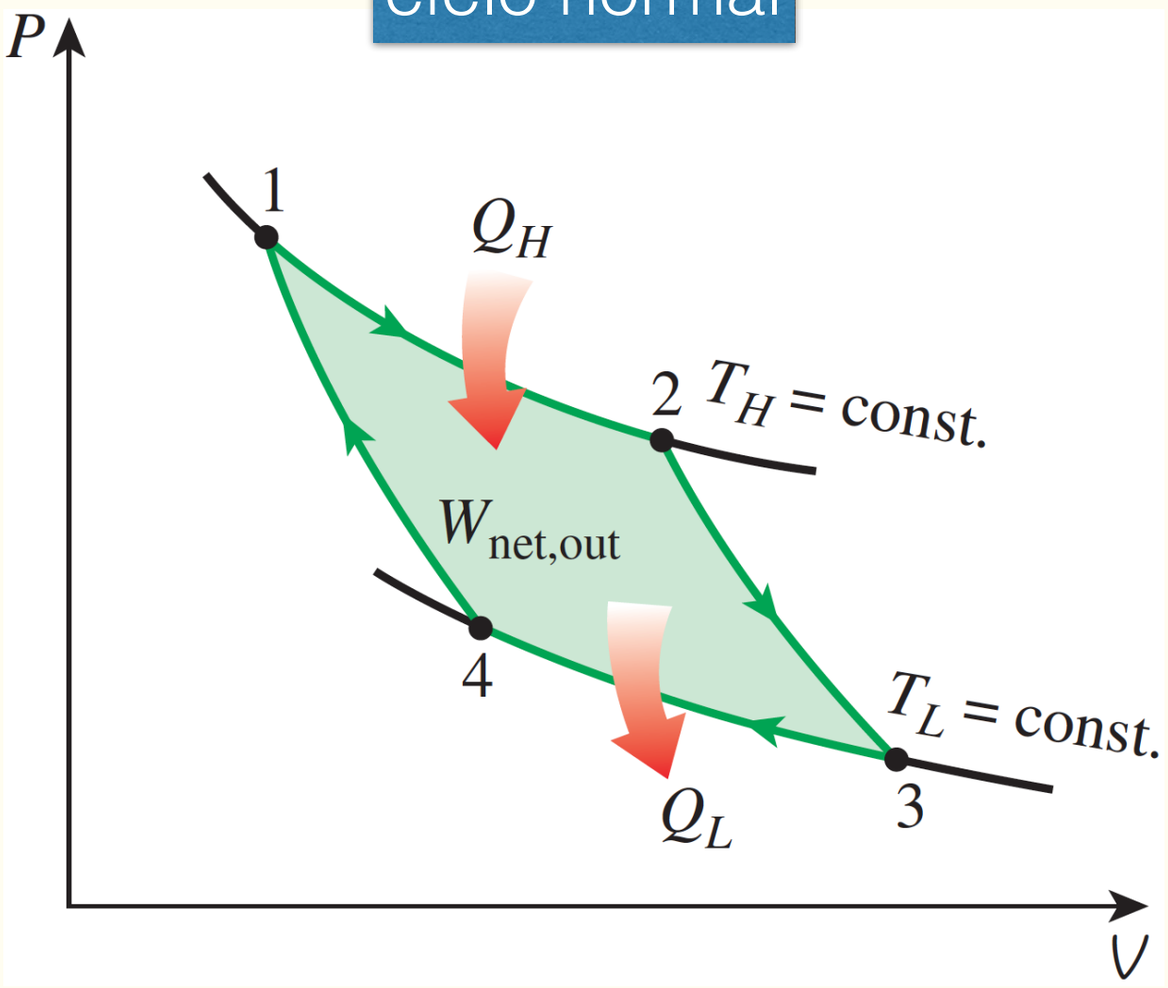
¡Este es un resultado muy importante!

Mismo un ciclo reversible, que es el más eficiente (como demostraremos un poco más adelante), no puede alcanzar una eficiencia de 100%

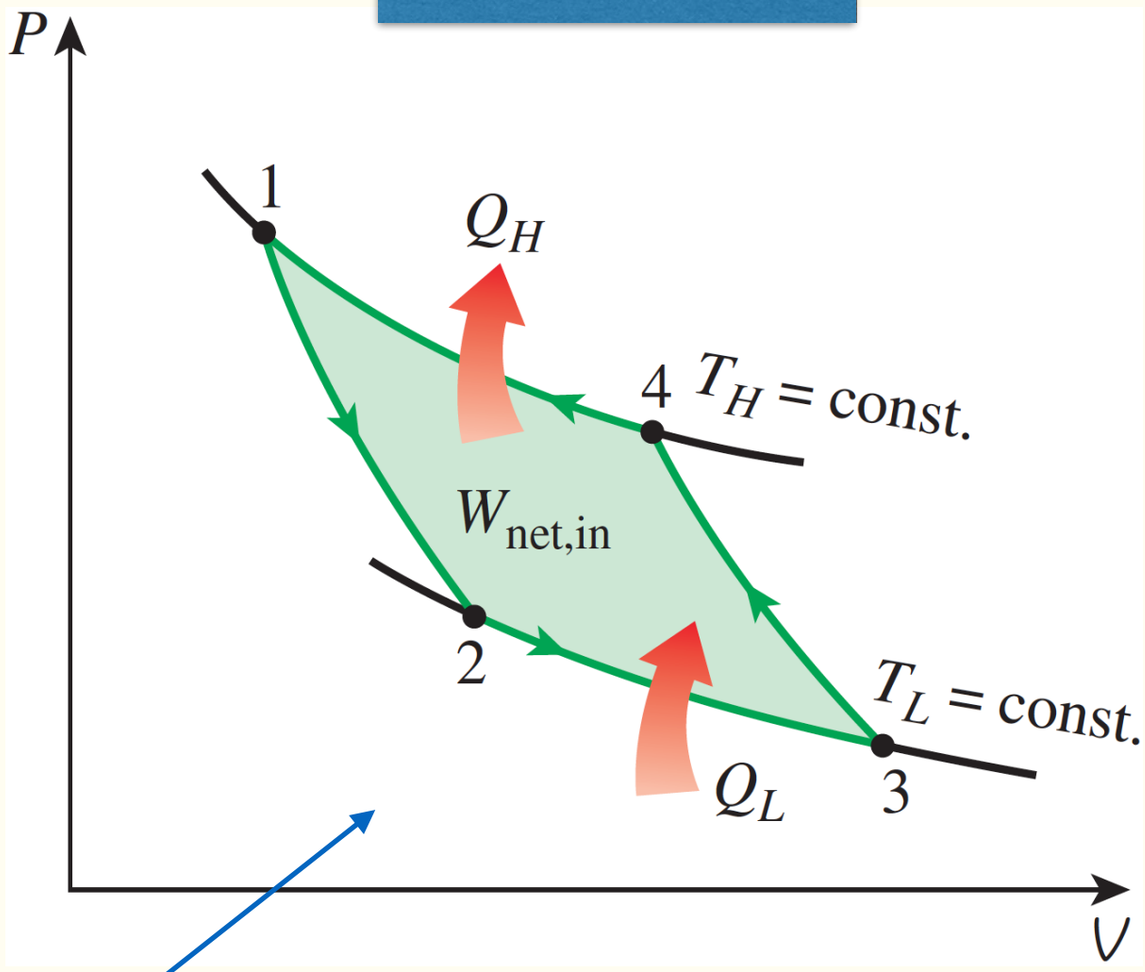
Ciclo de Carnot Inverso

Puesto que el ciclo de Carnot es completamente reversible, se puede invertir (es decir cambiar el sentido de todas las flechas)

ciclo normal



ciclo invertido

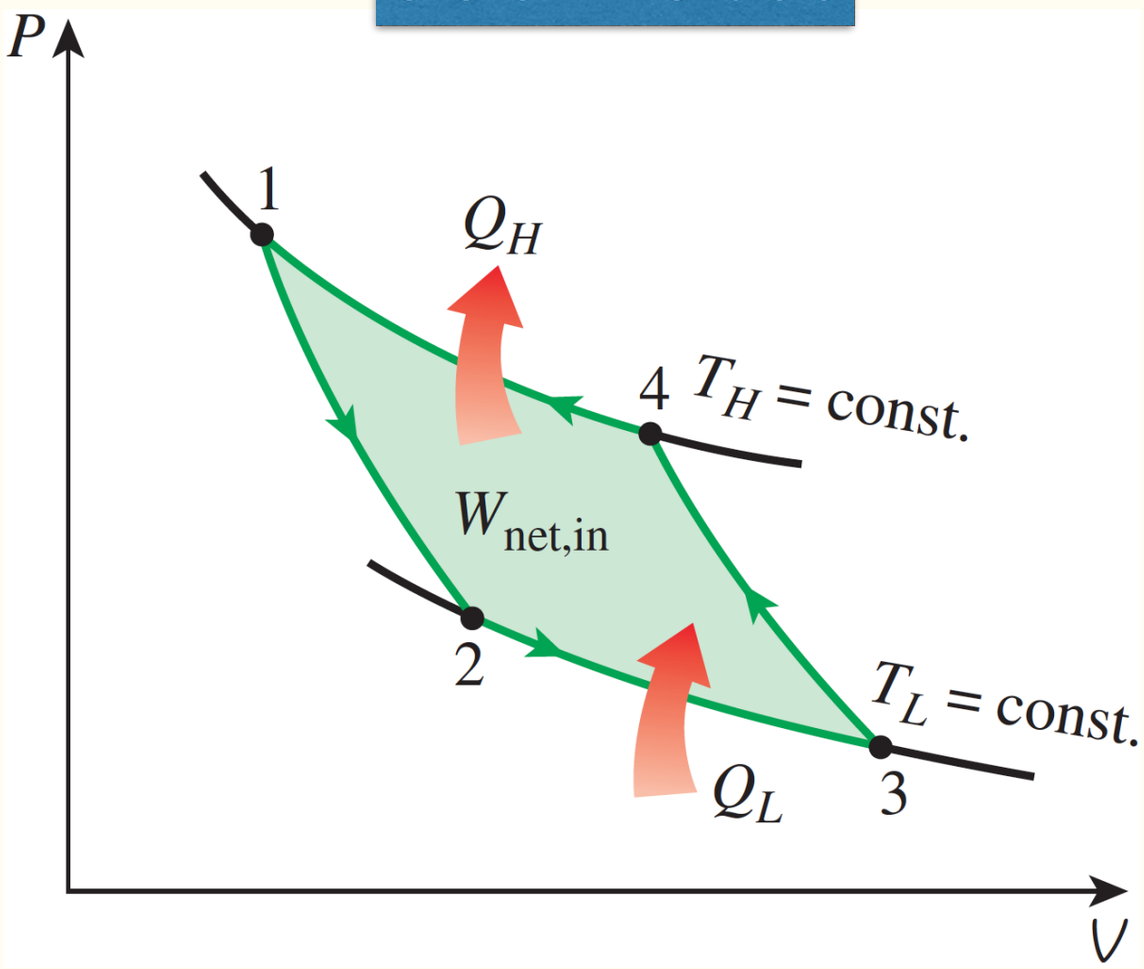


En este caso obtenemos un ciclo de **refrigeración**

CDF de Ciclo de Carnot Inverso

Siguiendo un razonamiento muy similar al de la máquina térmica de Carnot se puede demostrar que:

ciclo invertido

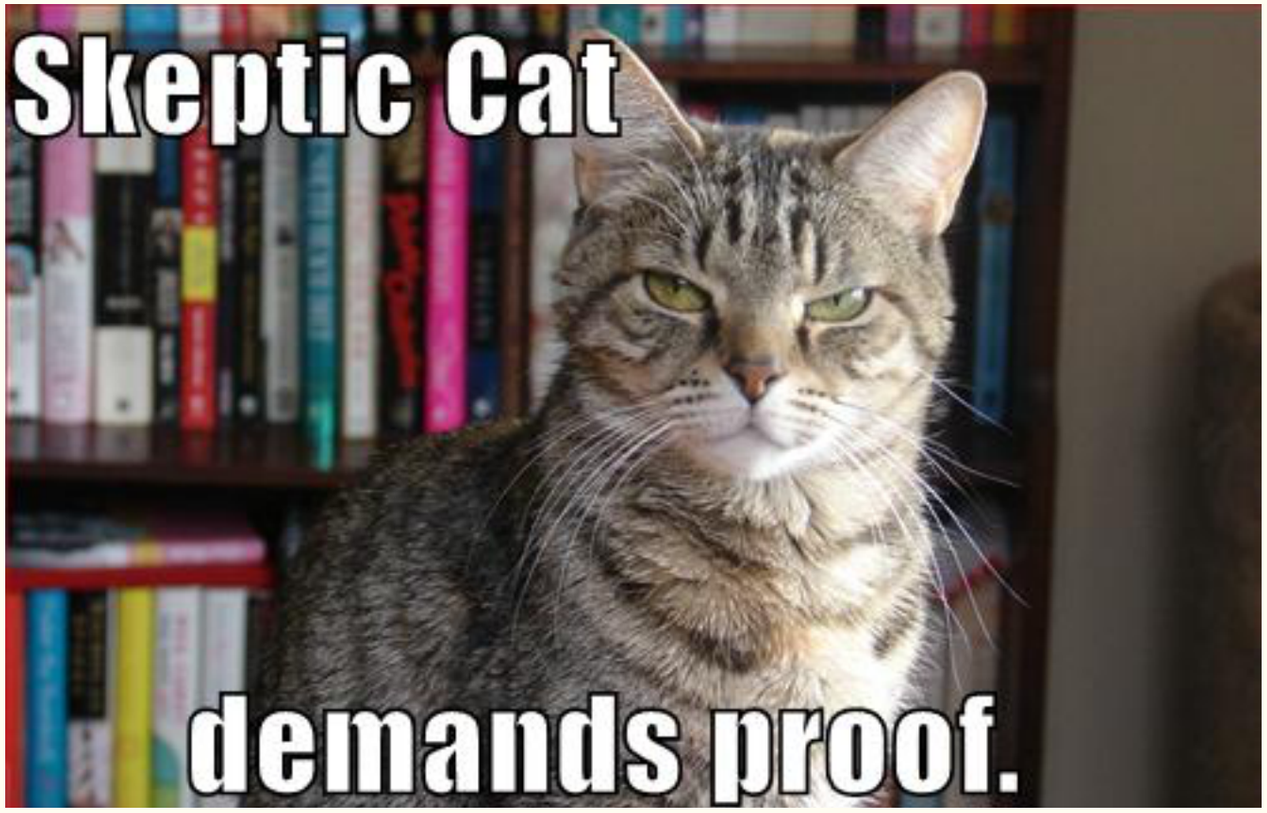


$$CDF_{\text{bomba carnot}} = \frac{1}{1 - \frac{T_L}{T_H}}$$

$$CDF_{\text{refrigerador carnot}} = \frac{1}{\frac{T_H}{T_L} - 1}$$

¿Y a mí qué?

Esto es sólo para un ciclo en particular (el de Carnot). Pero este ciclo es notoriamente impráctico, ya que involucra la transferencia de calor de forma isotérmica, lo cual se tiene que hacer muy lentamente!



¿De qué me sirve saber esto al momento de considerar otros ciclos y/o máquinas térmicas?

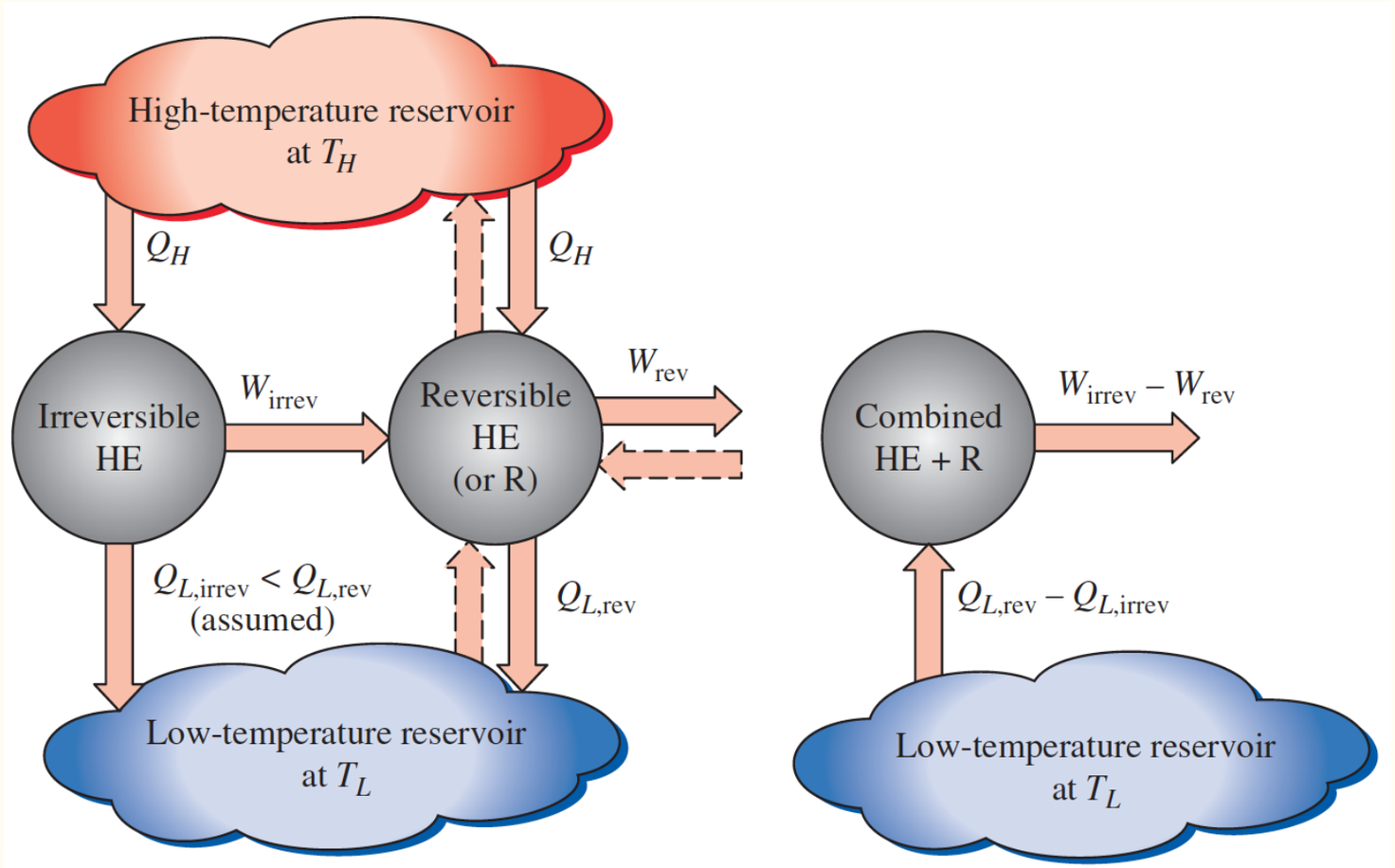
Principios de Carnot

Resulta que a partir de los enunciados de la segunda ley que hemos visto, se pueden obtener 2 valiosas conclusiones

Conclusión #1: la eficiencia de una máquina térmica irreversible es siempre **menor** que la eficiencia de una máquina reversible que opera entre los mismos dos depósitos.

¿Por qué?
(explicar en pizarra)

Nota: HE en inglés es Heat Engine = Máquina Térmica



a) Una máquina térmica reversible y otra irreversible entre los mismos dos depósitos (la máquina térmica reversible se invierte para que funcione como refrigerador)

b) Sistema combinado equivalente

(argumento explicado en sección 6.7 del C&B; Si hubiera una máquina irreversible con mayor eficiencia que una reversible, se podrían combinar para violar la 2da Ley)

Principios de Carnot

<u>Conclusión #2</u>: las eficiencias de las máquinas térmicas reversibles que operan entre los mismos depósitos son las mismas

¿Por qué?
(explicar en pizarra)

Nota: HE en inglés es Heat Engine = Máquina Térmica

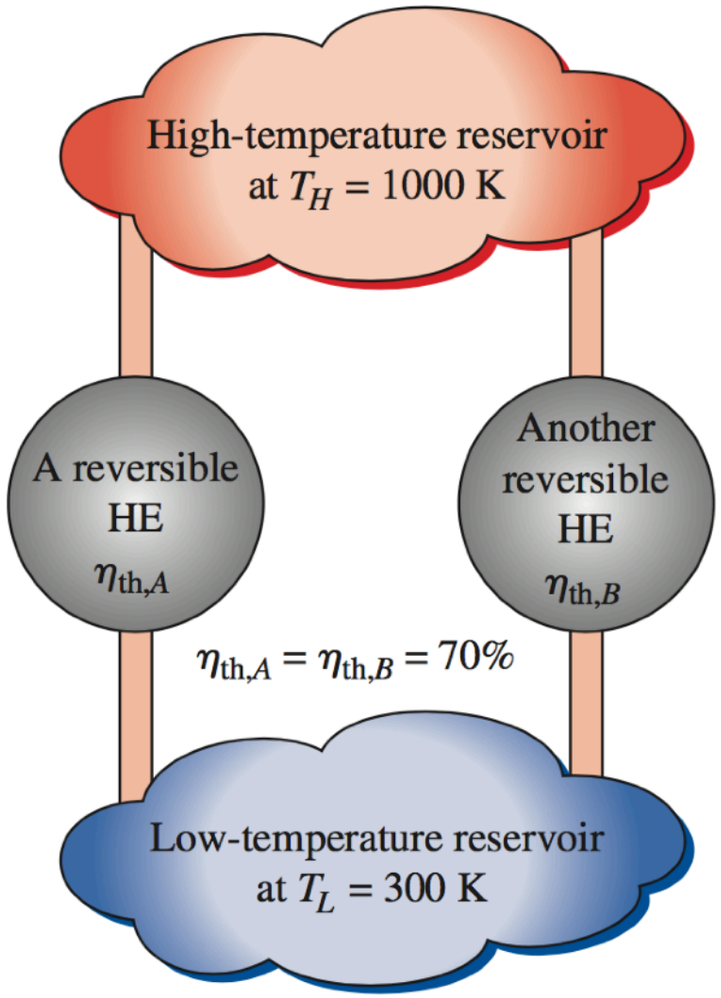


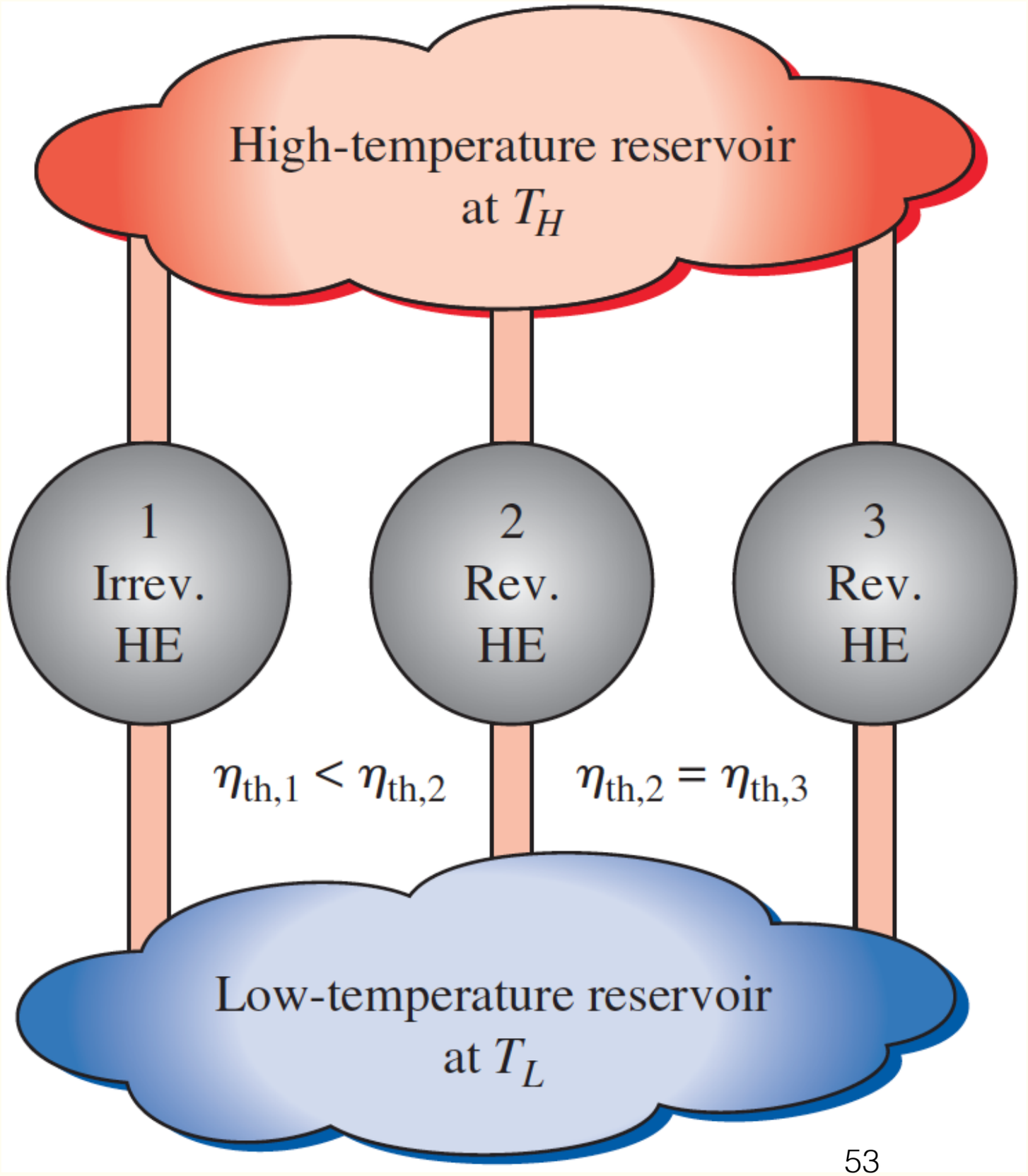
FIGURA 6-42

Las máquinas térmicas reversibles que operan entre los mismos dos depósitos tienen la misma eficiencia (segundo principio de Carnot).

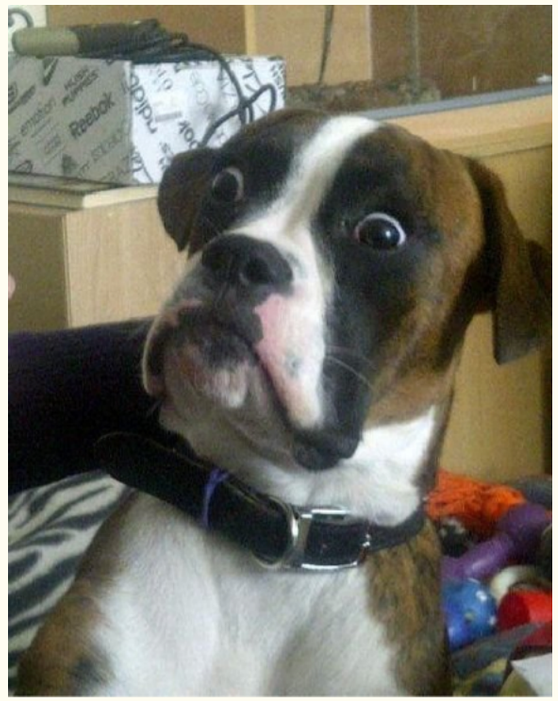
(argumento explicado en sección 6.7 del C&B; la demostración es muy similar a la de la diapositiva pasada)

Otra forma de verlo: cualquier ciclo reversible se puede ver como muchos pequeños trayectos adiabáticos e isotérmicos (que son los usados en Carnot)

Principios de Carnot: Resumen



Cualquier máquina reversible tendrá la **misma eficiencia que la máquina de Carnot**, que será **mayor a la de cualquier máquina con irreversibilidades** (dados T_H y T_L)



Consecuencia: Relación entre Calores

Por último, puesto que toda máquina reversible tiene una eficiencia igual a la de Carnot, podemos demostrar que:

$$\left(\frac{Q_H}{Q_L}\right)_{\text{rev}} = \frac{T_H}{T_L}$$

¡Esta relación nos servirá en el próximo capítulo!

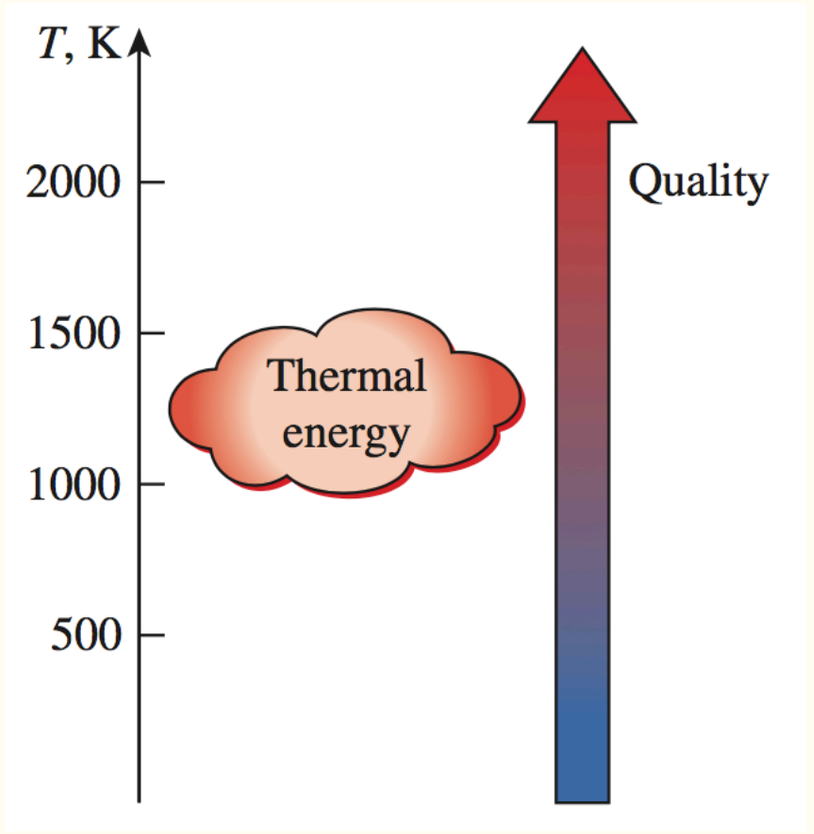
Un poco de trivia “inútil” 😀: De hecho así se define (parcialmente) la escala de Kelvin. Las relaciones de temperaturas dependen de las relaciones de transferencia de calor entre una máquina térmica y los depósitos, y así son independientes de las propiedades físicas de una sustancia

(más información en sección 6.9 del libro)

¡Filosofemos!



Antes de terminar, filosofemos un poco: ¿Qué nos dice el hecho que la eficiencia de una MT_{carnot} sólo sea 100% en caso de que T_L/T_H tienda a cero?



Respuesta: nos dice que la energía tiene **calidad** aparte de **cantidad**.

Específicamente, podemos hacer una mejor conversión de calor a trabajo mientras mayor sea el gradiente de temperatura (es decir mientras mayor sea la diferencia entre T_H y T_L). El trabajo tiene mayor calidad que el calor ya que 100% de él se puede convertir en calor, mientras que el opuesto no es cierto.

Por eso las plantas generadoras de energía típicamente tienen que trabajar a temperaturas **mucho más altas que la del ambiente**

Experimento

Mi juguete favorito:



El “pájaro bebedor” (drinking bird)

Para verlo funcionando con cámara infrarroja: https://www.youtube.com/watch?v=U6RfMCWkLOk

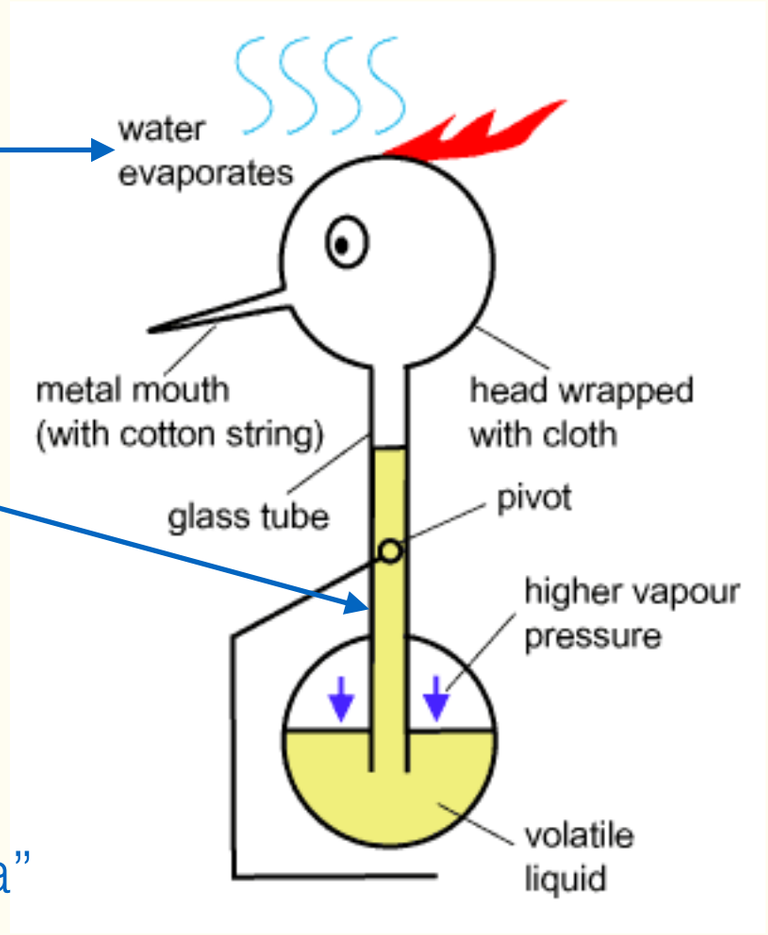
Experimento

¿Cómo funciona?

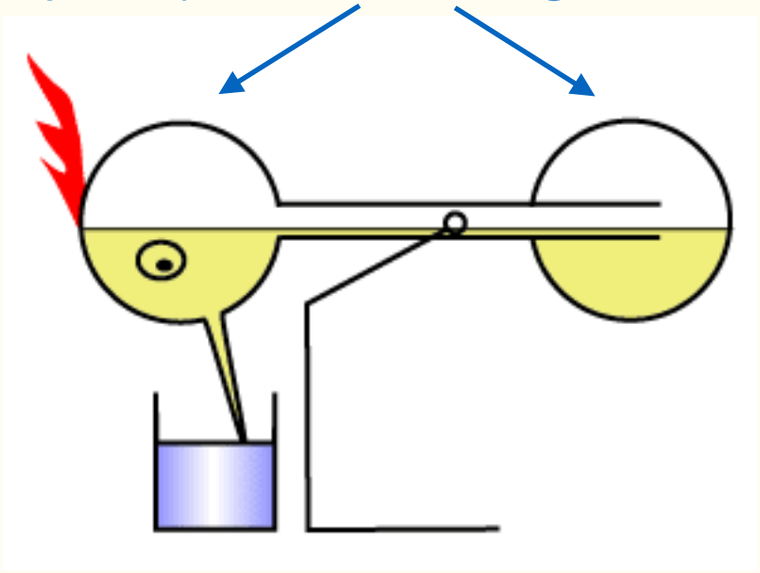
Cuando se moja la cabeza se enfría debido a la evaporación

esto hace que baje la presión y que el líquido suba

Cuando el agua llega a la cabeza, hay un torque y el pájaro se inclina a “tomar agua”



Una vez inclinado, los dos compartimentos se conectan y las presiones se igualan.



El pájaro se vuelve a levantar y el ciclo se repite “ad infinitum” (siempre y cuando la cabeza se siga mojando)

¡Es una máquina térmica! El reservorio caliente es el “cuerpo” en contacto con el aire a temperatura ambiente, y el reservorio frío es la “cabeza” mojada (que está más fría que el ambiente debido a la evaporación)

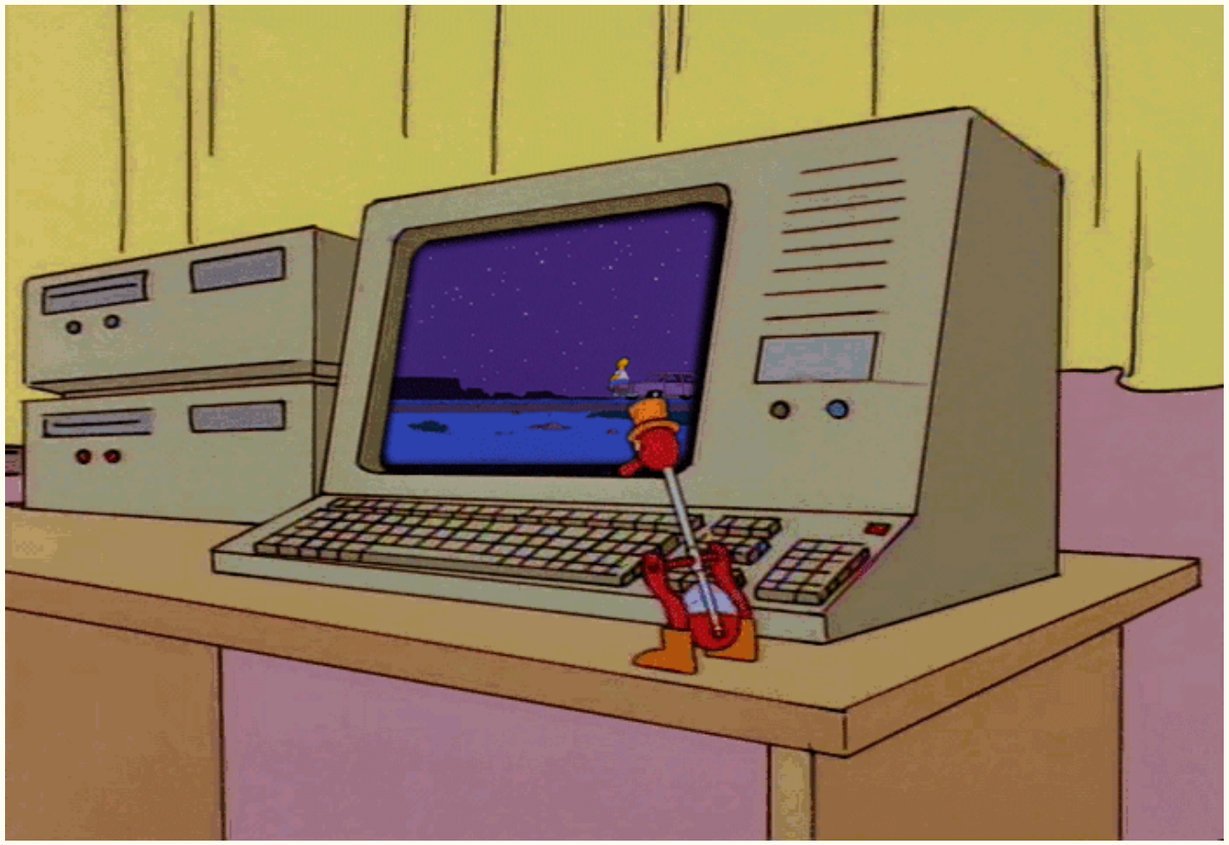
Para mayor detalles: http://www.hk-phy.org/iq/drinking_bird/drinking_bird_e.html

Experimento

Principios de la termodinámica que se ven en el pájaro bebedor:

- Presión baja con temperatura
- Temperatura baja con evaporación (dos formas equivalentes de verlo: (i) al evaporarse una sustancia pierde sus moléculas con mayor energía, ya que son las que escapan; o (ii) para que ocurra evaporación se requiere un calor latente, que lo toma de la misma sustancia). **¡Este es el efecto que hace que uno sienta frío al salir de la ducha!**

Nota: Homero Simpson puso al pájaro a remplazarlo en su trabajo de monitorear un reactor nuclear



- Presiones se igualan cuando dos contenedores se conectan
- Máquinas térmicas funcionan con dos reservorios: uno caliente y otro frío
- Si las temperaturas de los dos reservorios son similares no se puede obtener una eficiencia muy alta (ver siguiente diapositiva)

Experimento

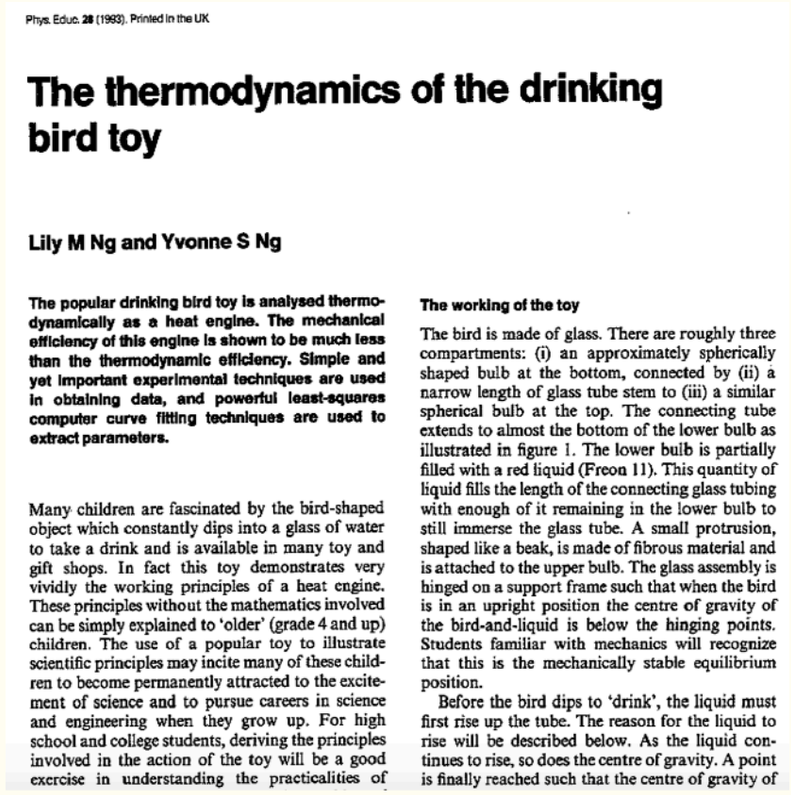
¿El pájaro puede resolver los problemas de energía del mundo?

La respuesta es "**definitivamente no**"

En base a mediciones se ha observado que a temperatura ambiente de 21°C la de la cabeza es aproximadamente 18°C. La eficiencia de Carnot correspondiente es de aproximadamente 1% (!!!)

Como el pájaro tiene irreversibilidades, esperamos que la eficiencia real sea menor a la eficiencia de Carnot. En este artículo se muestra que, en base a mediciones, **la eficiencia real del pájaro es de tan sólo el ~0.02%. Se le pueden extraer aproximadamente 0.002mW de trabajo.**

http://web.nmsu.edu/~snsm/classes/chem433/tests/dipping_bird1.pdf



Phys. Educ. 28 (1993). Printed in the UK

The thermodynamics of the drinking bird toy

Lily M Ng and Yvonne S Ng

The popular drinking bird toy is analysed thermodynamically as a heat engine. The mechanical efficiency of this engine is shown to be much less than the thermodynamic efficiency. Simple and yet important experimental techniques are used in obtaining data, and powerful least-squares computer curve fitting techniques are used to extract parameters.

Many children are fascinated by the bird-shaped object which constantly dips into a glass of water to take a drink and is available in many toy and gift shops. In fact this toy demonstrates very vividly the working principles of a heat engine. These principles without the mathematics involved can be simply explained to 'older' (grade 4 and up) children. The use of a popular toy to illustrate scientific principles may incite many of these children to become permanently attracted to the excitement of science and to pursue careers in science and engineering when they grow up. For high school and college students, deriving the principles involved in the action of the toy will be a good exercise in understanding the practicalities of

The working of the toy

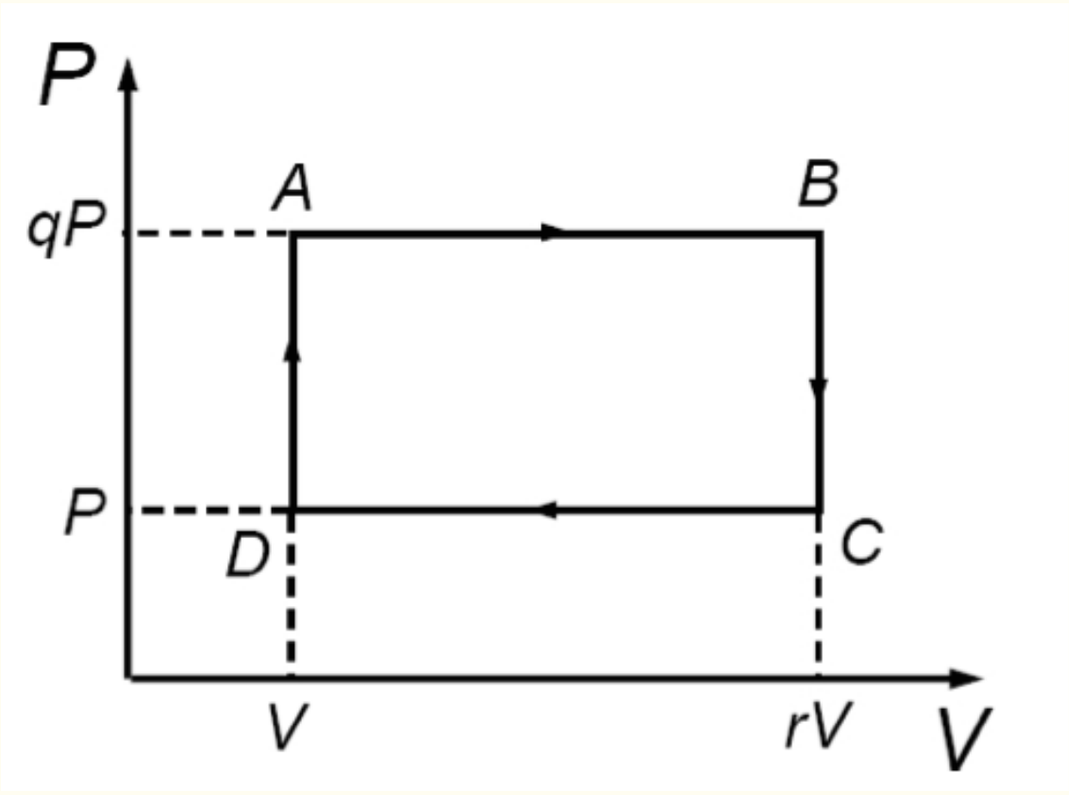
The bird is made of glass. There are roughly three compartments: (i) an approximately spherically shaped bulb at the bottom, connected by (ii) a narrow length of glass tube stem to (iii) a similar spherical bulb at the top. The connecting tube extends to almost the bottom of the lower bulb as illustrated in figure 1. The lower bulb is partially filled with a red liquid (Freon 11). This quantity of liquid fills the length of the connecting glass tubing with enough of it remaining in the lower bulb to still immerse the glass tube. A small protrusion, shaped like a beak, is made of fibrous material and is attached to the upper bulb. The glass assembly is hinged on a support frame such that when the bird is in an upright position the centre of gravity of the bird-and-liquid is below the hinging points. Students familiar with mechanics will recognize that this is the mechanically stable equilibrium position.

Before the bird dips to 'drink', the liquid must first rise up the tube. The reason for the liquid to rise will be described below. As the liquid continues to rise, so does the centre of gravity. A point is finally reached such that the centre of gravity of

Ejercicio

(No en libros)

El ciclo ABCD mostrado en la figura es realizado por un mol de gas ideal monoatómico. Las constantes q y r son > 1. Encuentre el trabajo realizado por el gas en función de las variables dadas, así como la eficiencia del ciclo y la eficiencia de Carnot correspondiente.



(resolver en pizarra)

Respuestas:

$$W_{\text{neto}} = PV(q-1)(r-1)$$

$$\eta = 2\frac{qr-q-r+2}{5qr-2q-3}$$

$$\eta_{\text{carnot}} = 1-\frac{1}{qr}$$

Nota: la eficiencia se puede calcular de dos formas:

$$\eta = \frac{|W_{neto}|}{|Q_{out}|} \text{ o } \eta = 1-\frac{|Q_{in}|}{|Q_{out}|}$$

Pero cuidado, ya que

$$Q_{out} = PV\left(\frac{5}{2}-\frac{3}{2}qr-r\right) < 0$$

$$\text{y por ende } |Q_{out}| = PV\left(\frac{3}{2}qr+r-\frac{5}{2}\right)$$

Comentarios sobre el ejercicio anterior:

Si tenemos un ciclo que opera a más de dos temperaturas, entonces:

- Es mejor utilizar la expresión $\eta = 1 - \frac{|Q_{in}|}{|Q_{out}|}$ (que en realidad es lo mismo que la expresión que usa Q_H y Q_L, pero se recomienda esta expresión para recordar que en casos como éste varios procesos pueden contribuir a los calores de salida y de entrada).

- La eficiencia de Carnot correspondiente es la máxima eficiencia posible que se podría obtener si el ciclo fuera reversible, por lo que se toma la mayor temperatura como T_H y la menor como T_L para calcularla.

¡Terminamos con Segunda Ley!

A continuación se incluyen un problema extra que no hicimos en clase. Espero les sirva.

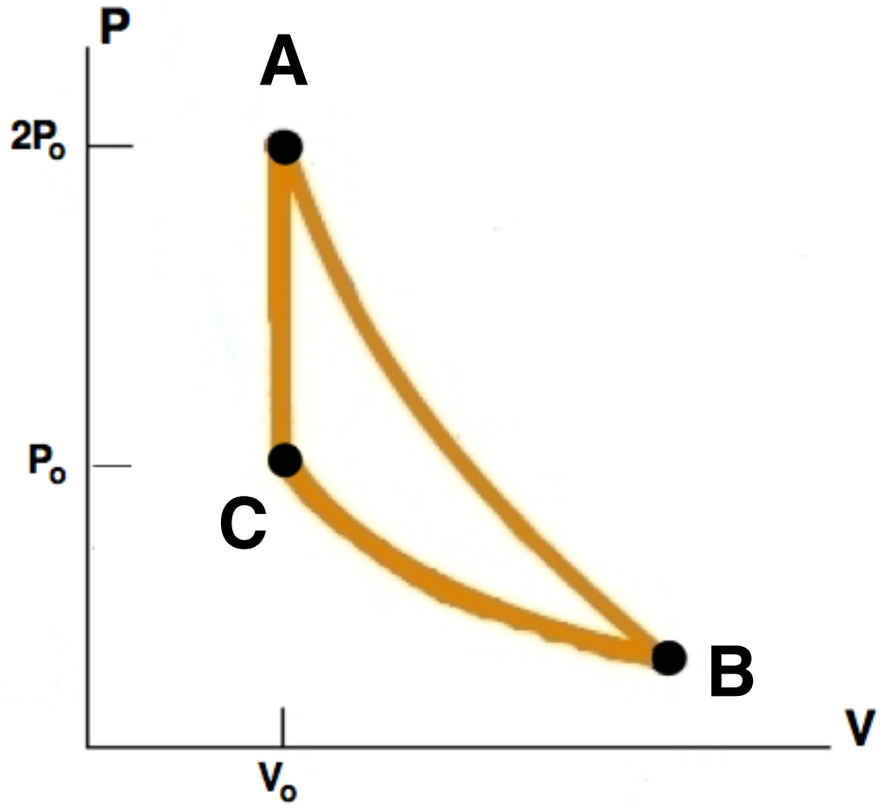


Nota: se le agradece a al Profesora Griselda García por su ayuda en la compilación de este problema

Ejercicio

(no en libros, con solución entera)

El ciclo termodinámico que muestra el diagrama P-V de la figura lo realiza un mol de un gas ideal monoatómico. Los valores P_o y V_o indicados en el gráfico son conocidos. El tramo $A \rightarrow B$ es adiabático, el tramo $B \rightarrow C$ es isotérmico y el tramo $C \rightarrow A$ es a volumen constante.



a) **Encuentre la eficiencia del ciclo.**
b) **Compare la eficiencia del ciclo con la del ciclo de Carnot equivalente.**
c) **Haga un gráfico equivalente para el ciclo en un diagrama T-S.**

(Nota: **la parte c) no se puede hacer sin haber visto el capítulo de entropía**, pero el resto sí)

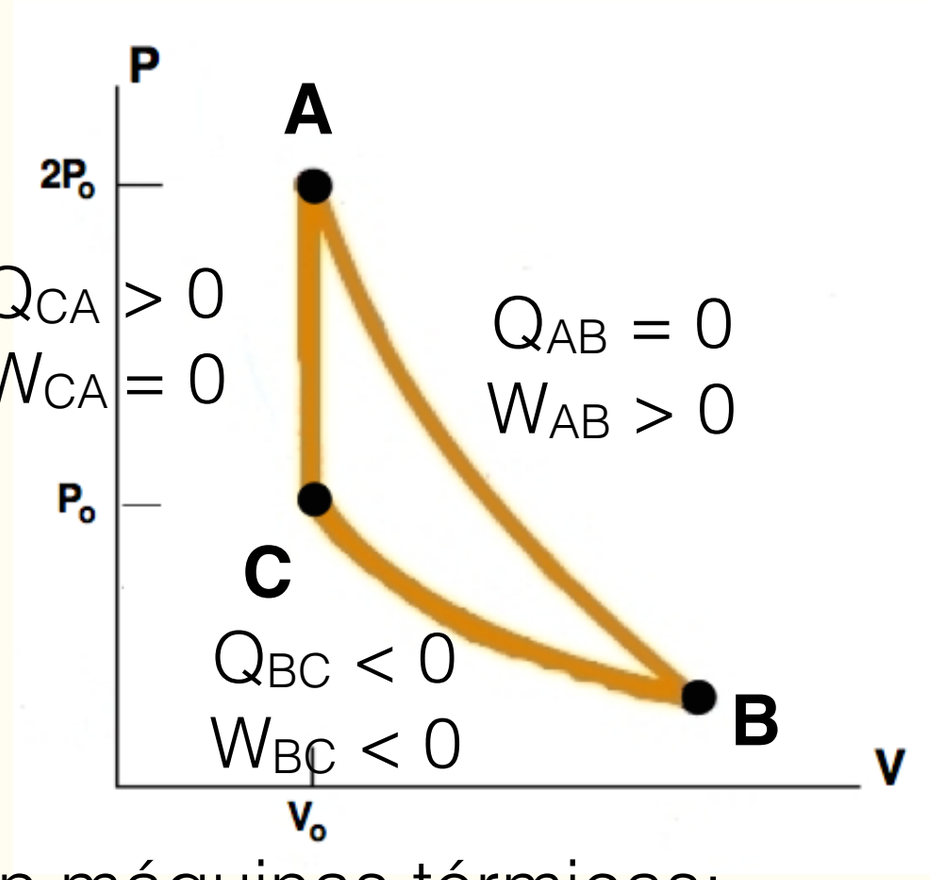
Ejercicio (Solución)

Primero, vista de pájaro

¿Cuándo entra o sale calor?

¿Cuándo el sistema hace trabajo (o se hace trabajo sobre él)?

¿Cómo vamos a calcular la eficiencia?



Recordando lo que aprendimos con máquinas térmicas:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{cedido}|}{|Q_{absorbido}|} = 1 - \frac{|Q_{BC}|}{|Q_{CA}|}$$

O comenzando desde la definición de eficiencia y usando la 1ra Ley:

$$\eta = \frac{W_{neto}}{|Q_{abs}|} = \frac{|W_{AB}| - |W_{BC}|}{|Q_{CA}|} = \frac{|Q_{CA}| - |Q_{BC}|}{|Q_{CA}|} = 1 - \frac{|Q_{BC}|}{|Q_{CA}|}$$

Ejercicio (Solución)

Necesitamos conocer la temperatura, presión y volumen en cada punto:

Las variables termodinámicas no conocidas para los estados entre dos etapas del ciclo son

$$T_A = \frac{2\,P_o\,V_o}{R_u} \qquad T_C = \frac{P_o\,V_o}{R_u}$$

$$T_B = \frac{P_o\,V_o}{R_u} \qquad P_B = 2^{-3/2} P_o \qquad V_B = 2^{3/2}\,V_o$$

(estas salen al utilizar la ley de los gases ideales, así como el hecho de que el proceso entre A y B es adiabático y de gas ideal)

Ejercicio (Solución)

- $B \to C$ (isotérmico)

$$\Delta U_{BC} = 0 = Q_{BC} - W_{BC}$$

- $C \to A$ (volumen constante)

$$\Delta U_{CA} = Q_{CA} = n\, c_v\, (T_A - T_C)$$

$$Q_{BC} = W_{BC} = R\, T_B \int_B^C \frac{dV}{V} = R\, T_B \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right) = -\frac{3}{2}\, P_o\, V_o \ln 2$$

$$Q_{CA} = \Delta U_{CA} = c_v\, (T_A - T_C) = \frac{3}{2}\, P_o\, V_o$$

entonces: $$\eta = 1 - \frac{\frac{3}{2}\, P_o\, V_o \ln 2}{\frac{3}{2}\, P_o\, V_o} = 1 - \ln 2 = 0{,}307$$

La eficiencia de Carnot equivalente es

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}} = 1 - \frac{T_C}{T_A} = 1 - \frac{\frac{P_o\, V_o}{R}}{2\frac{P_o\, V_o}{R}} = 0{,}5$$

Ejercicio (Solución)

Para obtener el diagrama T-S consideremos que $dQ = T\,dS$ y como el Q en cada etapa es conocido podremos calcular el ΔS correspondiente,

- $A \to B$ (adiabático)

$$Q_{AB} = 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta S_{AB} = 0 \quad \longrightarrow \quad S_A = S_B$$

- $B \to C$ (isotérmico)

$$\Delta S_{BC} = \frac{Q_{BC}}{T_C} = \frac{-\frac{3}{2} P_o V_o \ln 2}{\frac{P_o V_o}{R}} = -\frac{3}{2} R \ln 2$$

- $C \to A$ (volumen constante)

$$\Delta S_{CA} = \int_C^A \frac{c_v\, dT}{T} = \frac{3}{2} R \int_C^A \frac{dT}{T} = \frac{3}{2} R \ln\left(\frac{T_A}{T_C}\right) = \frac{3}{2} R \ln 2$$

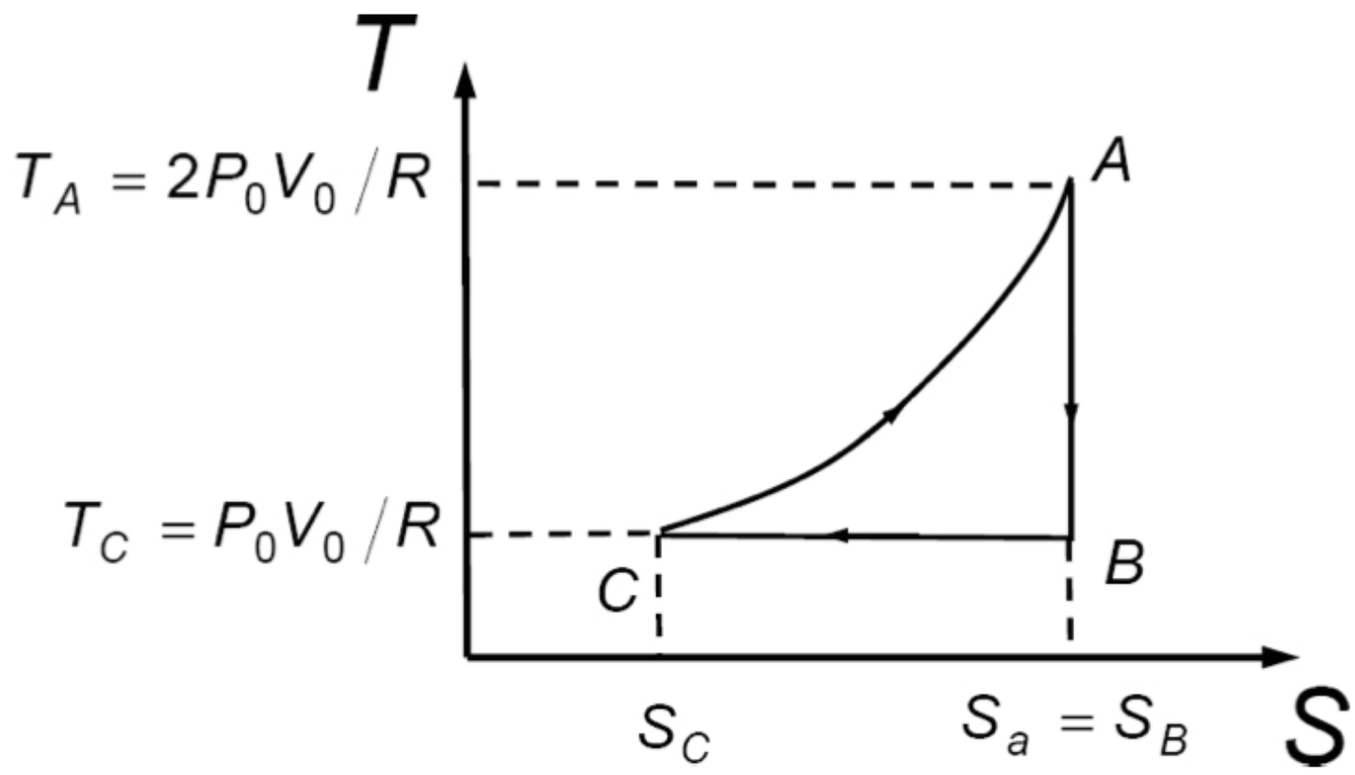
Ejercicio (Solución)

¿Cuánto vale S en puntos intermedios entre C y A?

$$\Delta S = S(T) - S_C = \frac{3}{2} R \int_C^X \frac{dT}{T} = \frac{3}{2} R \ln\left(\frac{T}{T_C}\right) = \frac{3}{2} R \ln\left(\frac{R\,T}{P_o\,V_o}\right)$$

$$S(T) = S_C + \frac{3}{2} R \ln\left(\frac{R\,T}{P_o\,V_o}\right)$$

A efectos de hacer el gráfico necesito conocer $T(S)$.
Por la forma de la ecuación anterior, la curva $T(S)$ es exponencial.



Próxima clase: entropía

