

# TERMODINÁMICA y FÍSICA ESTADÍSTICA I

## Tema 5 - LAS MÁQUINAS TÉRMICAS Y EL SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Transformación de trabajo en calor y viceversa. Ciclo de Otto. Ciclo de Diesel. Ciclo de Rankine. Ciclo de Stirling. Refrigeradores. Enunciados de Kelvin-Planck y de Clausius del segundo principio de la termodinámica. Reversibilidad e irreversibilidad. Ciclo de Carnot. Teorema de Carnot. Escala termodinámica de temperaturas.

### BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA:

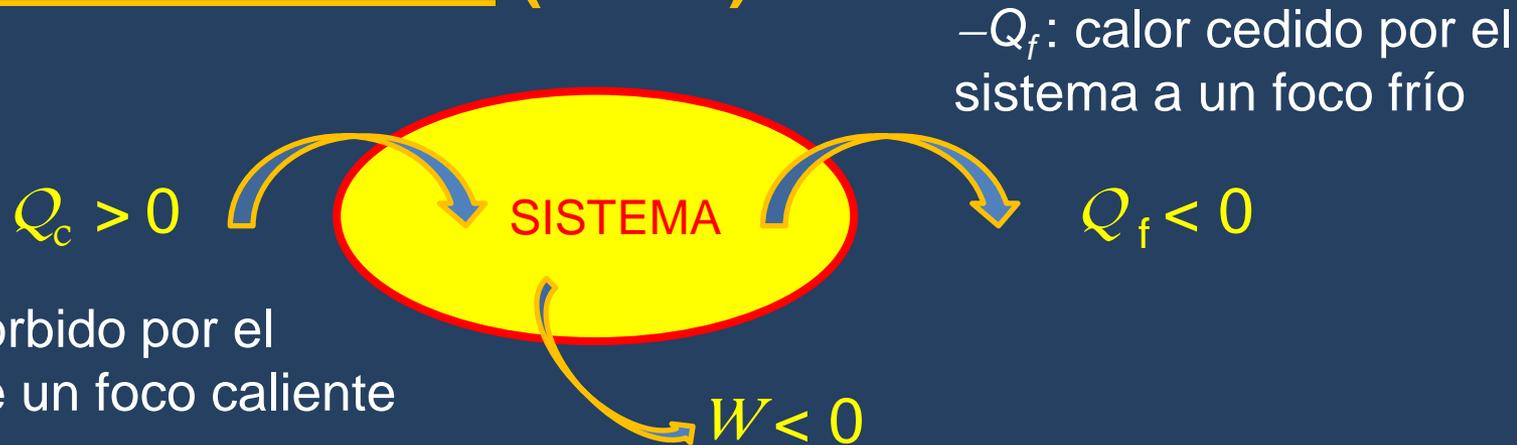
- Zemansky, Capítulos 6 y 7
- Aguilar, Capítulos 7 y 17.

# Transformación de trabajo en calor y viceversa

$$\Delta U = Q + W \Rightarrow \text{si } U = \text{constante, } W = -Q$$

- \* procesos donde  $W \rightarrow Q$ , pueden ser indefinidos
- \* procesos donde  $Q \rightarrow W$ , no puede utilizarse indefinidamente pues implican un cambio de estado del sistema

## → CICLOS TÉRMICOS ( $\Delta U=0$ )



$Q_c$ : calor absorbido por el sistema desde un foco caliente

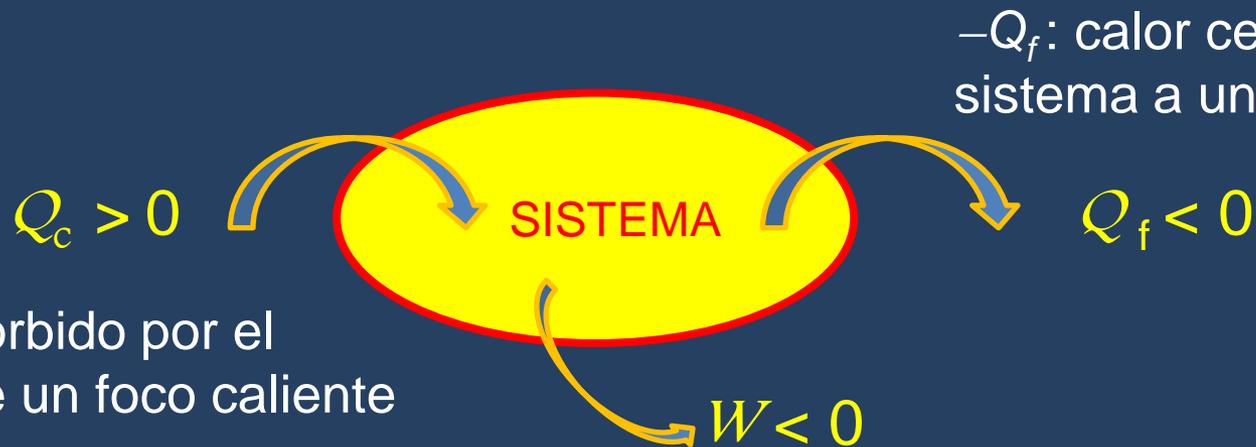
$-W$ : trabajo realizado por el sistema

## Motores térmicos

$$|Q_c| > |Q_f| \Rightarrow W < 0$$

Se define RENDIMIENTO TÉRMICO:

$$\eta = \frac{\text{trabajo _ producido}}{\text{calor _ absorbido}} = \frac{|W|}{|Q_c|}$$



$Q_c$ : calor absorbido por el sistema desde un foco caliente

$-Q_f$ : calor cedido por el sistema a un foco frío

$-W$ : trabajo realizado por el sistema

# Motores térmicos

$$\Delta U = 0 = Q + W \Rightarrow |Q_c| - |Q_f| = |W|$$


$$\eta = \frac{|W|}{|Q_c|} = \frac{|Q_c| - |Q_f|}{|Q_c|} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|} = \eta$$

Si  $Q_f = 0$ , el rendimiento sería ¡¡  $\eta = 100\%$  !! ???

MOTORES  
TÉRMICOS  
BÁSICOS

• Combustión externa

- Motor de Stirling

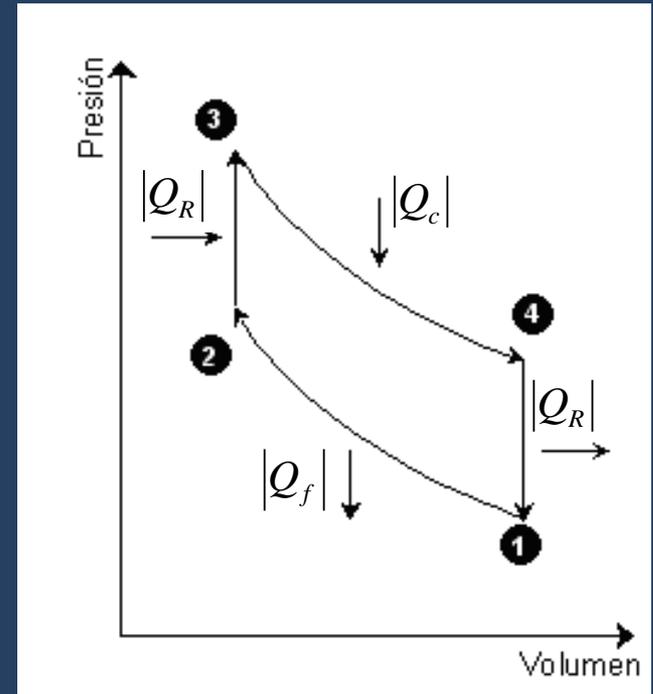
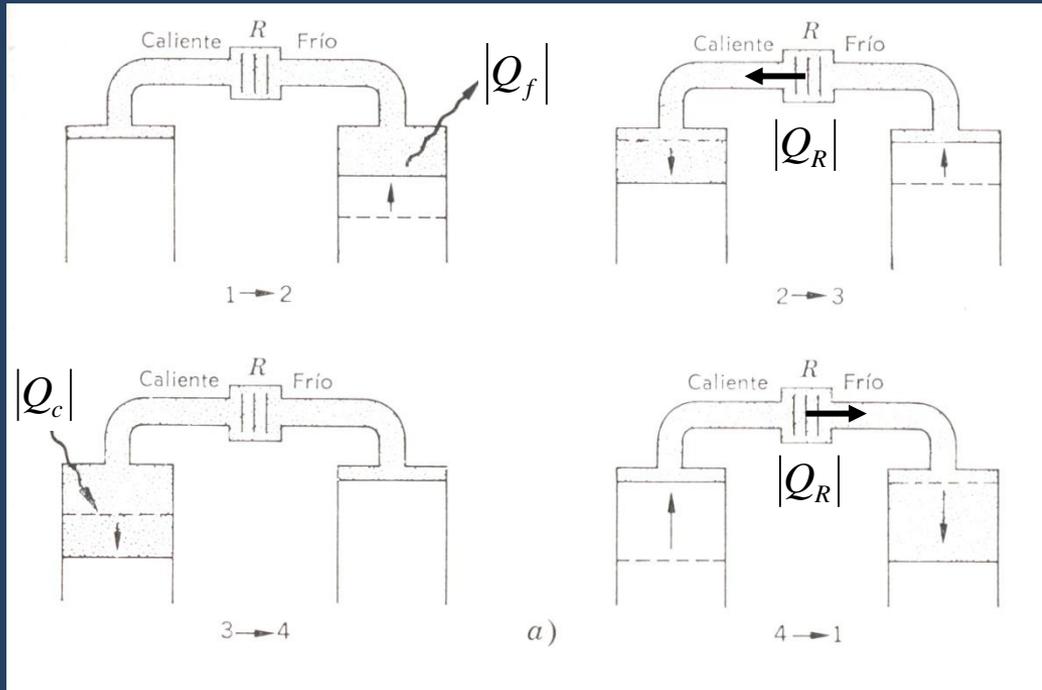
- Máquina de vapor (ciclo Rankine)

• Combustión interna

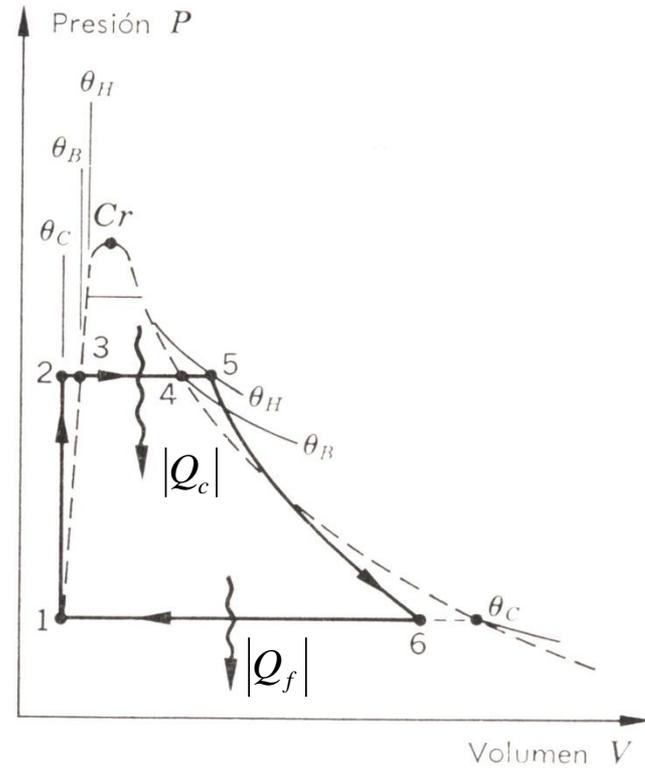
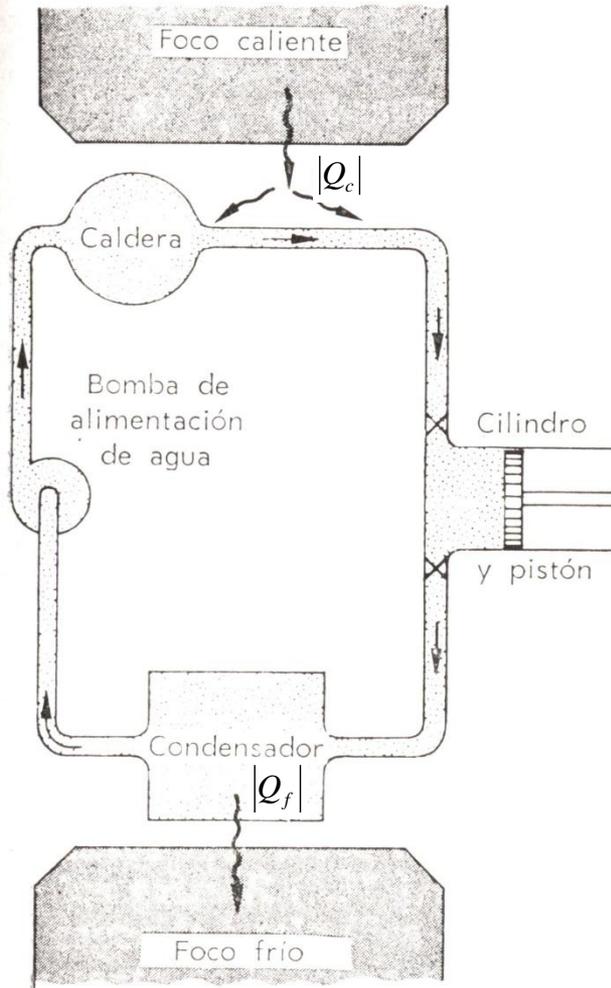
- Motor de gasolina (ciclo Otto)

- Motor Diesel

# Motores térmicos: Motor de Stirling



# Motores térmicos: Máquina de vapor



**Ciclo de Rankine**

# Motores térmicos de combustión interna

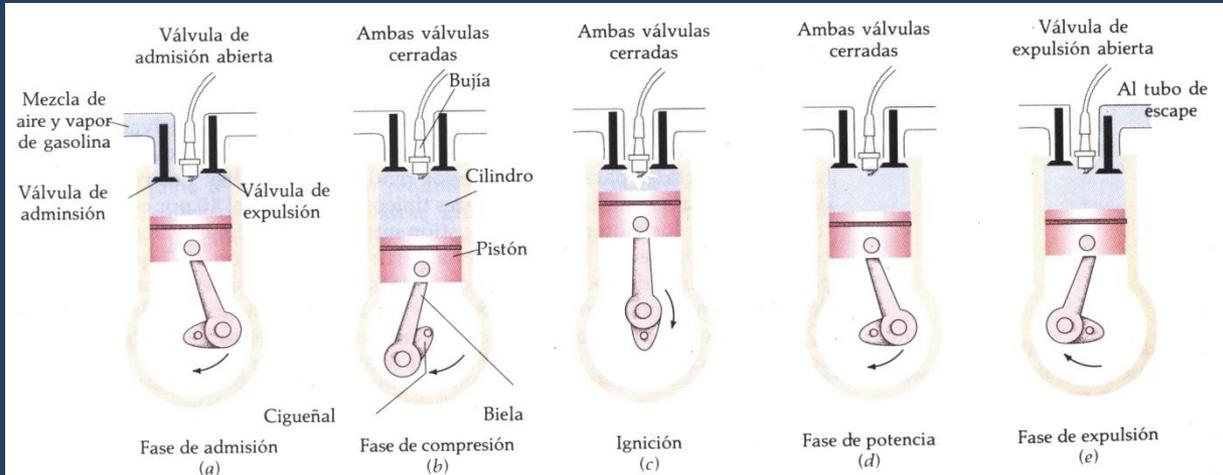
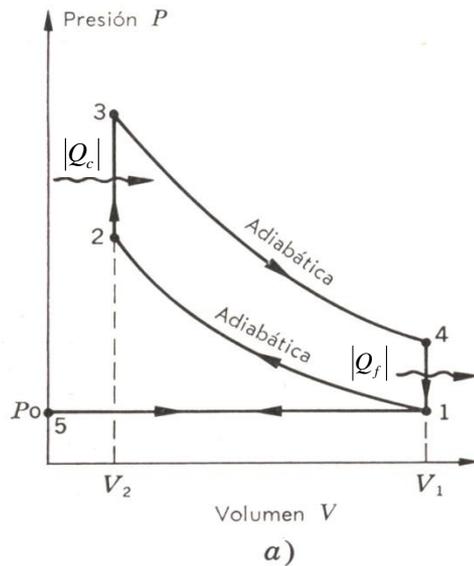


Figura 17-3 Motor de combustión interna. En (a), cuando el pistón desciende entra en la cámara de combustión una mezcla de aire y vapor de gasolina. El pistón entonces asciende en (b), comprimiendo el gas para su ignición en (c).

Los gases calientes se expansionan, empujando el pistón hacia abajo en (d), fase de potencia. En (e), el pistón asciende nuevamente y expulsa los gases de la combustión. Entonces se repite el ciclo.

Motor de gasolina  
(Ciclo Otto)



Motor Diesel

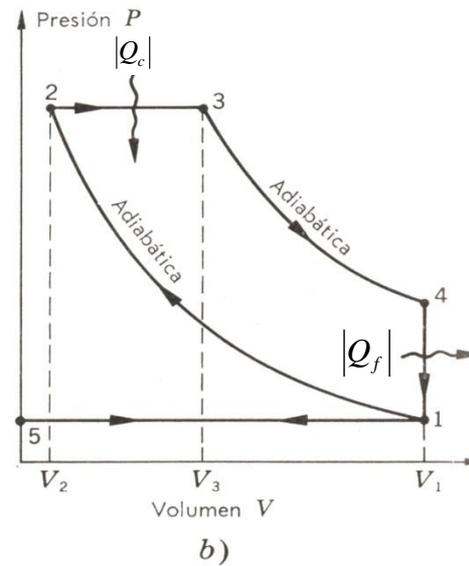
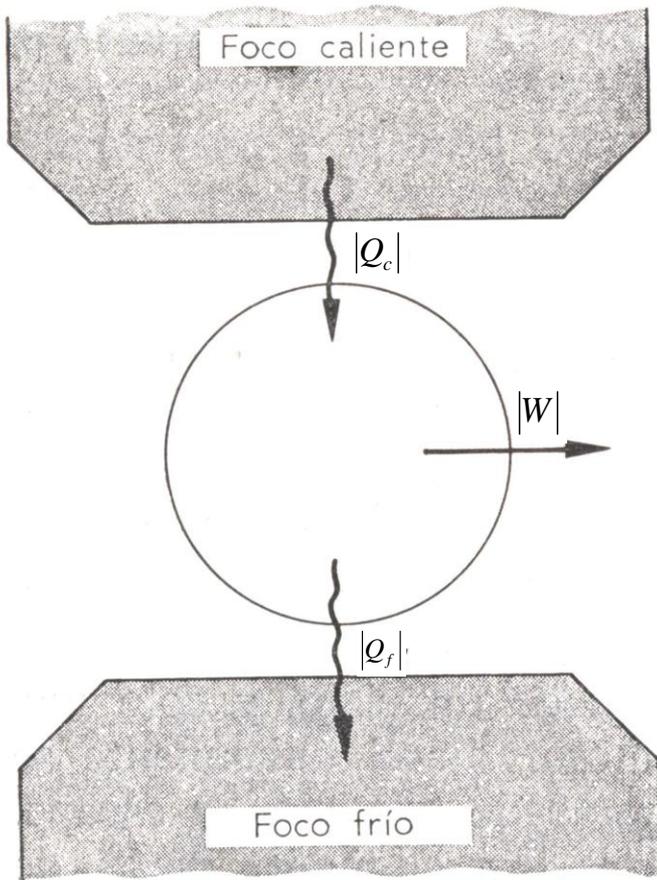


FIG. 7-4. a) Ciclo Otto normal de aire; b) ciclo diesel normal de aire.

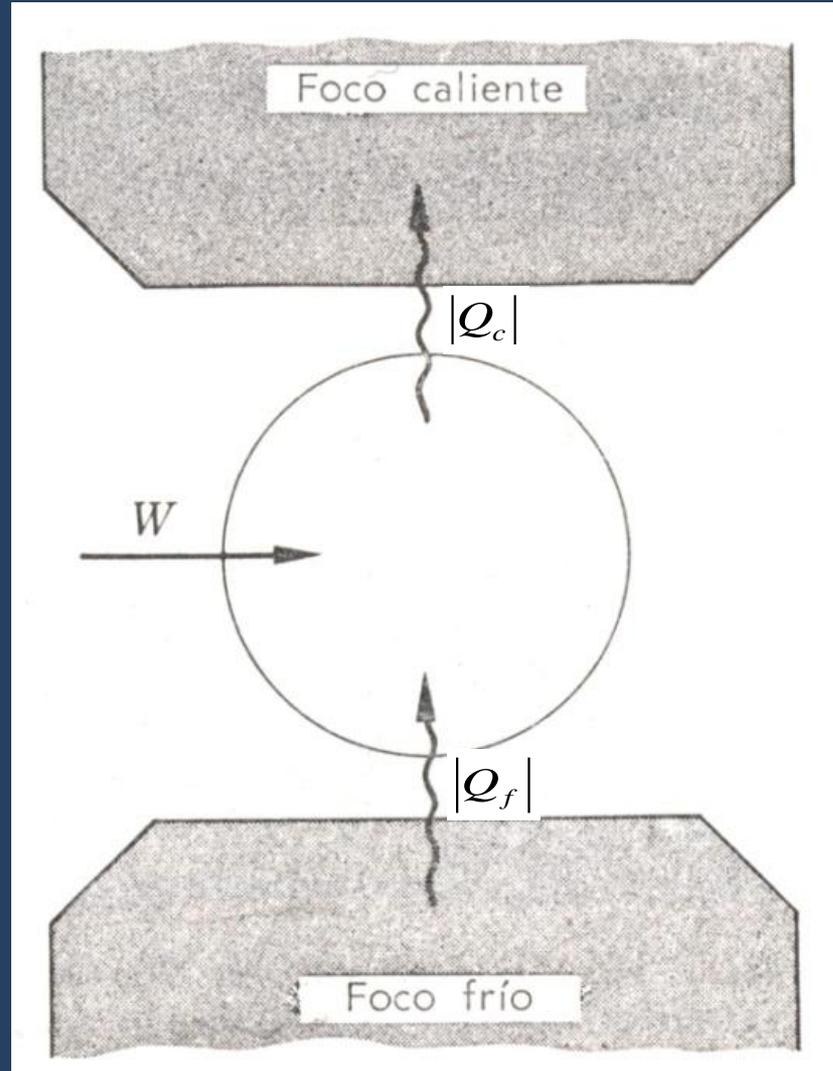
# Enunciado de Kelvin-Planck del 2º Principio de la Termodinámica



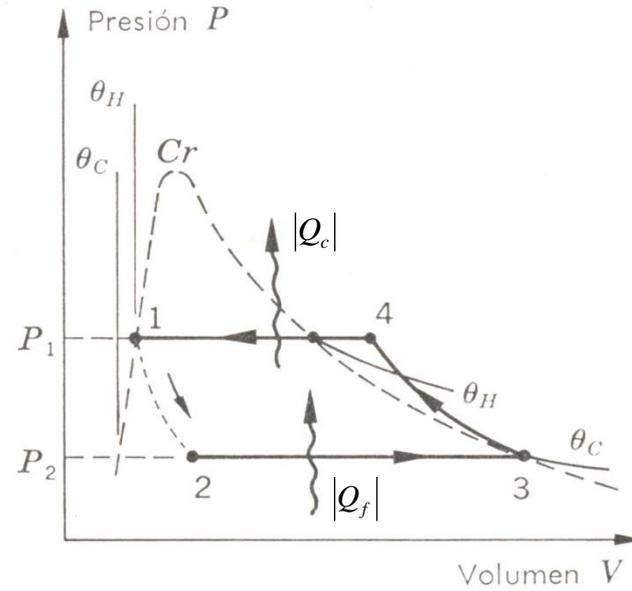
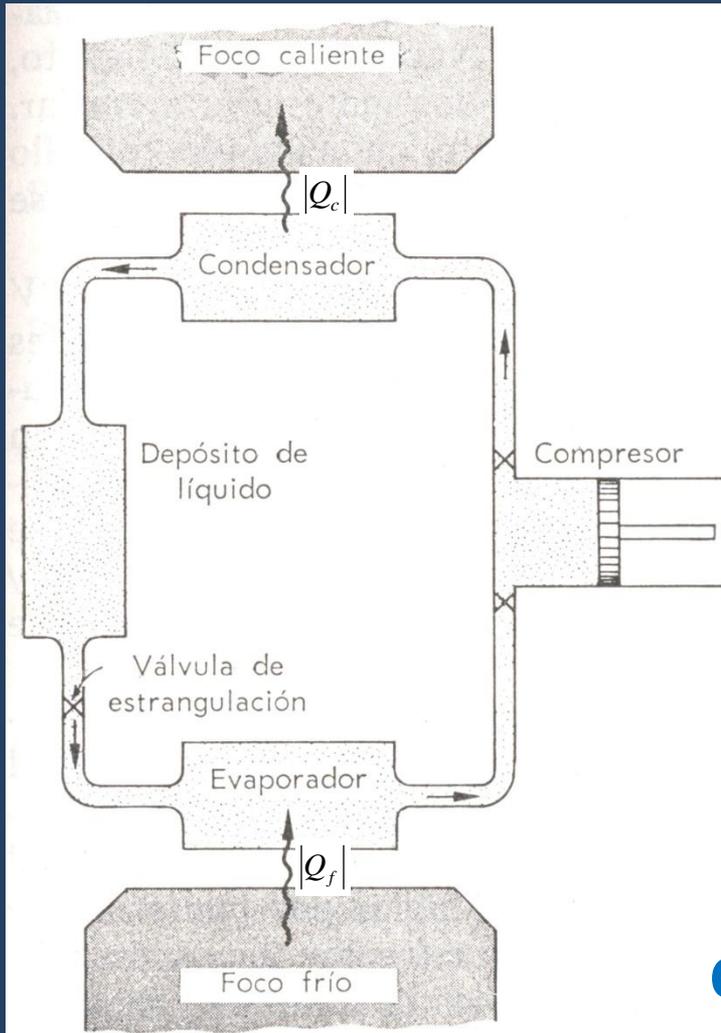
No es posible un proceso cuyo único resultado sea la absorción de calor de una fuente y la conversión de calor en trabajo

# Frigeríficos

$$|Q_c| > |Q_f| \Rightarrow W > 0$$



# Frigoríficos



**Ciclo de Rankine inverso**

## Frigeríficos

Se define EFICIENCIA de un FRIGORÍFICO:

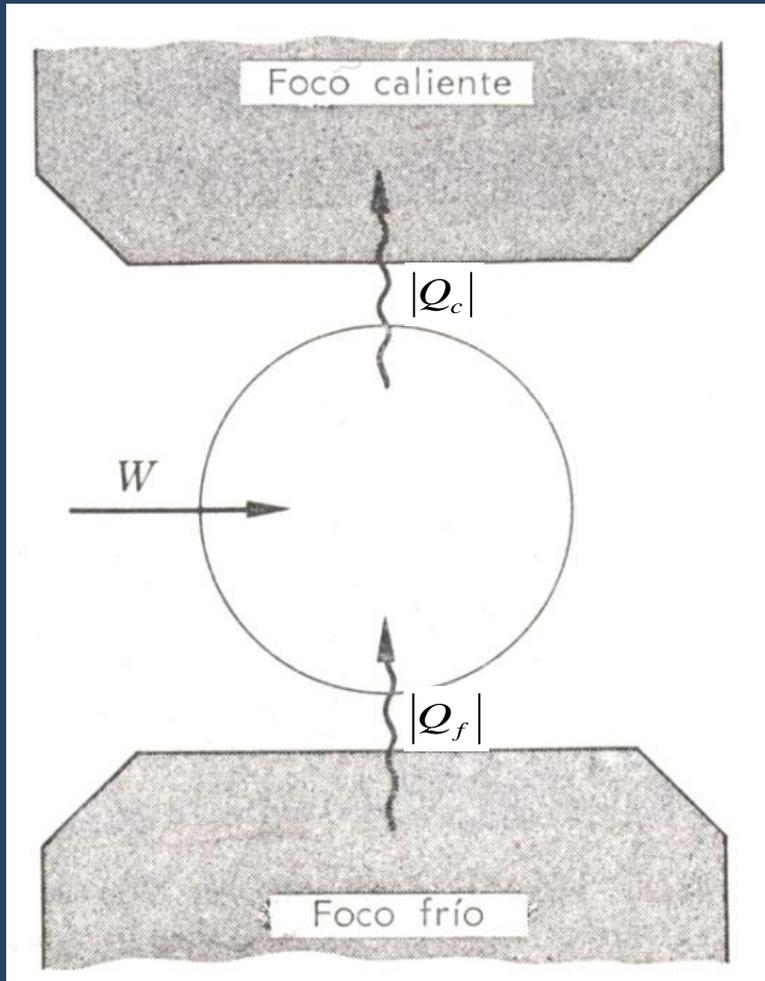
$$\omega = \frac{\text{calor _ extraido _ del _ foco _ frío}}{\text{trabajo _ realizado _ sobre _ el _ refrigerante}} = \frac{|Q_f|}{|W|}$$

$$\Delta U = 0 = Q + W \Rightarrow |Q_c| - |Q_f| = |W|$$


$$\omega = \frac{|Q_f|}{|W|} = \frac{|Q_c| - |W|}{|W|} = \frac{|Q_c|}{|W|} - 1 = \omega$$

Si  $W = 0$ , la eficiencia sería **infinita** ???

# Enunciado de Clausius del 2º Principio de la Termodinámica



No es posible un proceso cuyo único resultado sea la transferencia de calor desde un cuerpo frío a uno caliente

# Equivalencia de los enunciados de Kelvin-Planck y de Clausius del 2º Principio de la Termodinámica

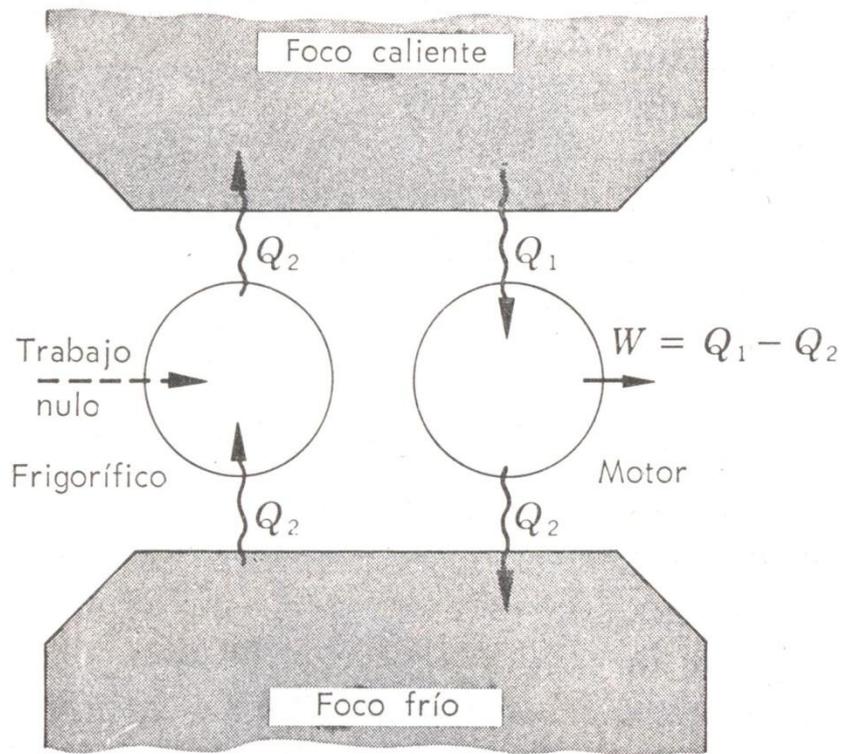


FIG. 7-10. Demostración de que  $-C \supset -K$ . El frigorífico de la izquierda es una contradicción de  $C$ ; el frigorífico y el motor constituyen, cuando actúan juntos, una contradicción de  $K$ .

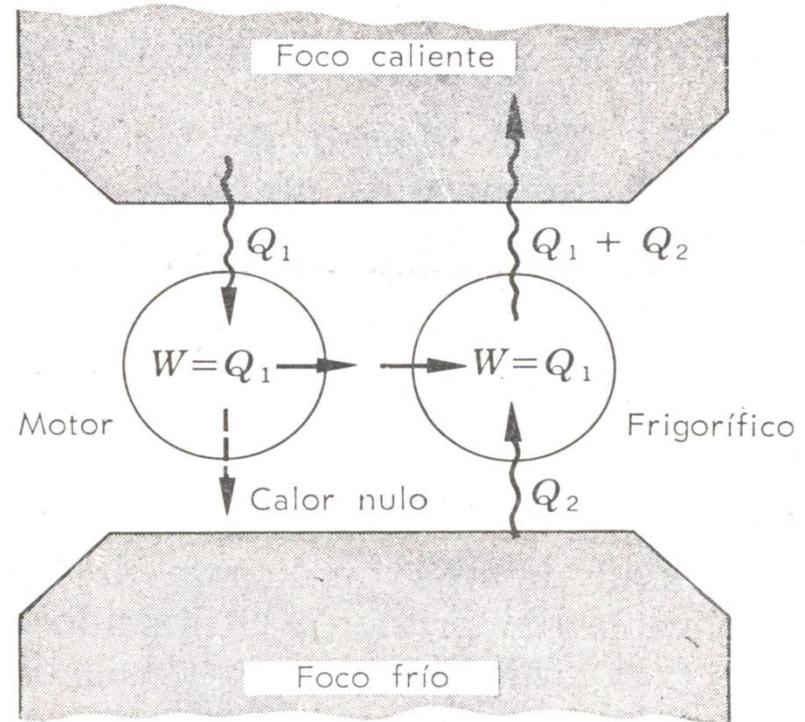


FIG. 7-11. Demostración de que  $-K \supset -C$ . El motor de la izquierda es una contradicción de  $K$ ; el motor y el frigorífico constituyen, cuando actúan juntos, una contradicción de  $C$ .

# Reversibilidad e Irreversibilidad

**Proceso REVERSIBLE:** Aquél que ocurre de tal modo que, al finalizar el mismo, tanto el sistema como su entorno inmediato pueden recuperar sus estados iniciales sin ocasionar ningún cambio en el resto del “universo”. (Un proceso que no cumple estos requisitos se dice que es **irreversible**).

→ ¡Como consecuencia del Segundo Principio de la Termodinámica, todos los procesos naturales (espontáneos) son irreversibles!



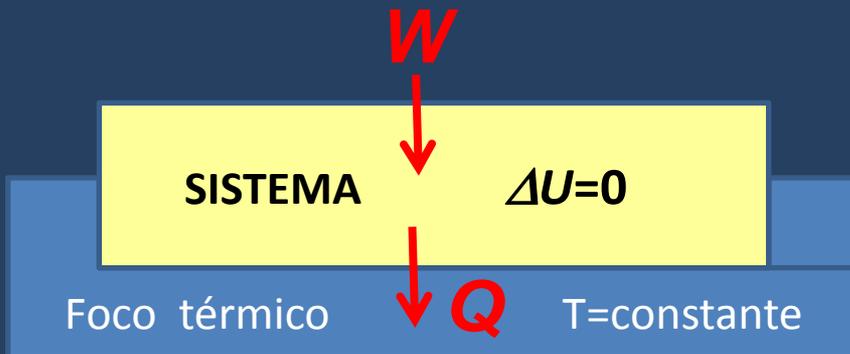
# Irreversibilidad MECÁNICA

- Irreversibilidad mecánica externa

→ PROCESOS DISIPATIVOS:

- viscosidad
- rozamiento
- inelasticidad
- resistencia eléctrica
- histéresis magnética

Transformación isoterma de trabajo en energía interna de un foco de calor



Transformación adiabática de trabajo en energía interna de un sistema



**NO es posible volver reversiblemente al estado inicial sin violar el enunciado de K-P del 2º principio**

# Irreversibilidad MECÁNICA

- Irreversibilidad mecánica interna

→ Procesos que implican la transformación de la energía interna de un sistema en energía mecánica (como resultado de una inestabilidad mecánica) que después se transforma en energía interna nuevamente:

- expansión libre de un gas ideal
- estrangulación de un gas al atravesar un tabique poroso
- desaparición de una película de jabón después de pinchada

**NO es posible volver reversiblemente al estado inicial sin violar el enunciado de K-P del 2º principio**

# Irreversibilidad TÉRMICA

- Irreversibilidad térmica externa

→ Transferencia de calor entre un sistema y un foco térmico debido a una diferencia finita de temperatura:

- conducción o radiación de calor de un sistema caliente a otro más frío
- conducción o radiación de calor a través de un sistema (invariable) de un foco más caliente a otro más frío

- Irreversibilidad térmica interna

→ Transferencia de calor entre partes de un mismo sistema a causa de la no uniformidad de la temperatura

**NO es posible volver reversiblemente al estado inicial sin violar el enunciado de Clausius del 2º principio**

# Irreversibilidad QUÍMICA

→ La mayoría de los procesos que ocurren en la Naturaleza implican un cambio espontáneo de composición química, estructura interna, densidad, orden cristalino, etc., y son **irreversibles**:

- reacciones químicas
- mezcla de dos sustancias distintas (líquidos, difusión de dos gases...)
- solidificación de un líquido sobrefriado
- condensación de un vapor sobresaturado
- disolución de un sólido en agua
- ósmosis
- ...

# Condiciones para la REVERSIBILIDAD

→ Para que un proceso sea **reversible** tienen que evitarse las características de los procesos naturales espontáneos, que son siempre irreversibles, realizándose **cuasi-estáticamente** y **sin efectos disipativos** (abstracción ideal).

Los procesos **irreversibles** tienen alguna de las siguientes características:

## 1) No hay equilibrio termodinámico

- no equilibrio mecánico
- no equilibrio térmico
- no equilibrio químico

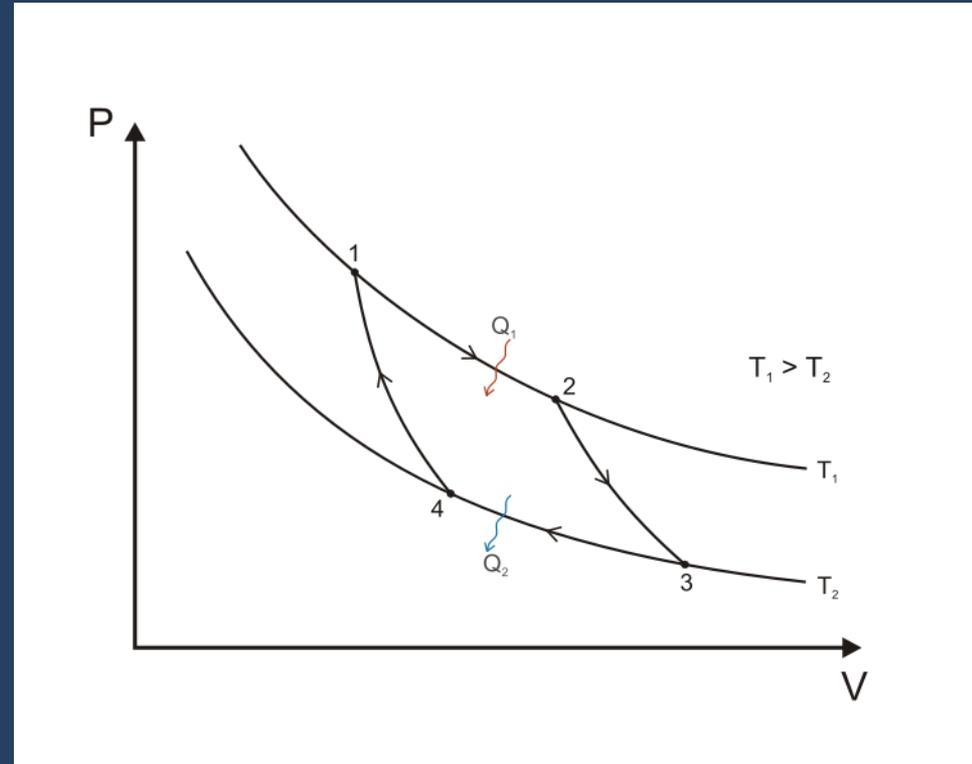
## 2) Existen efectos disipativos

- viscosidad
- rozamiento
- inelasticidad
- resistencia eléctrica
- histéresis magnética

# El Ciclo de CARNOT



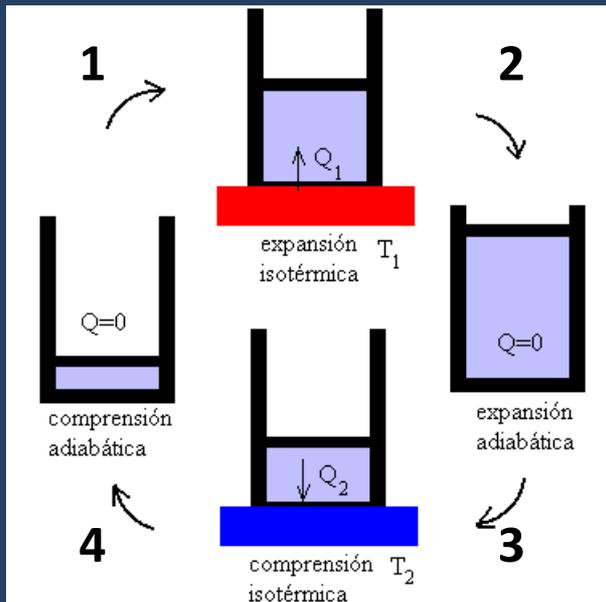
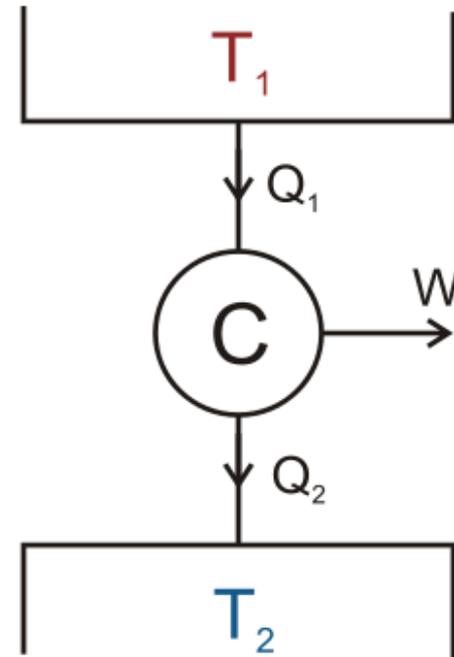
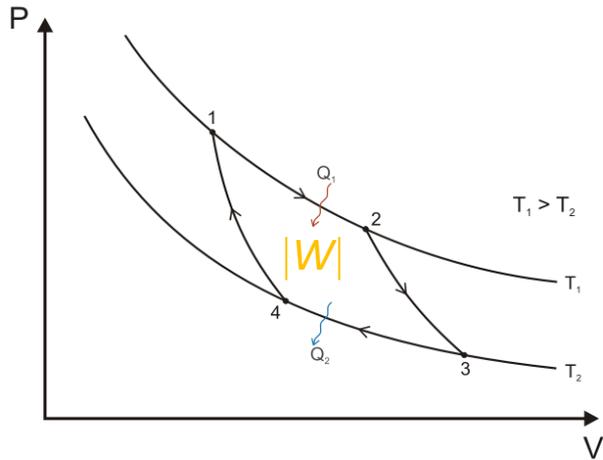
Nicolas L. Sadi Carnot  
«Sur la puissance motrice du feu» (1824)



**4 procesos reversibles**

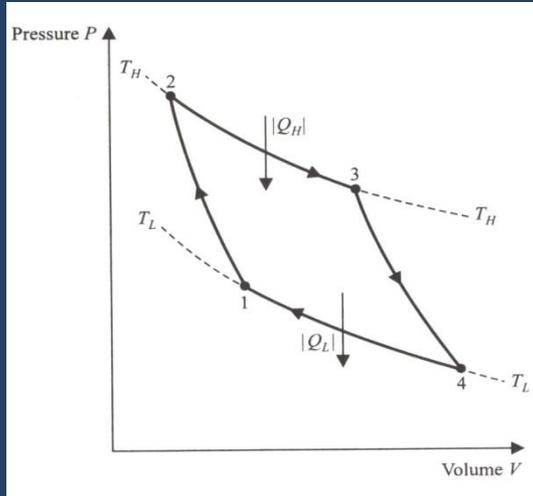
- 1→2: expansión isoterma  $T=T_1$ , con absorción de calor  $Q_1$
- 2→3: expansión adiabática con enfriamiento de  $T_1$  a  $T_2$
- 3→4: compresión isoterma  $T=T_2$ , con cesión de calor  $Q_2$
- 4→1: compresión adiabática con calentamiento de  $T_2$  a  $T_1$

# El Ciclo de CARNOT de un gas

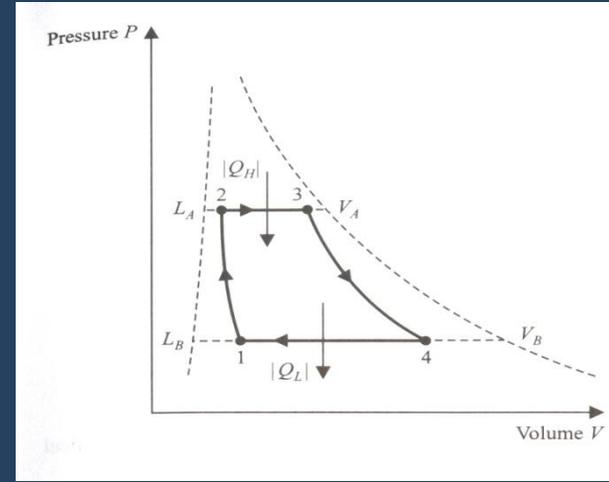


# El Ciclo de CARNOT

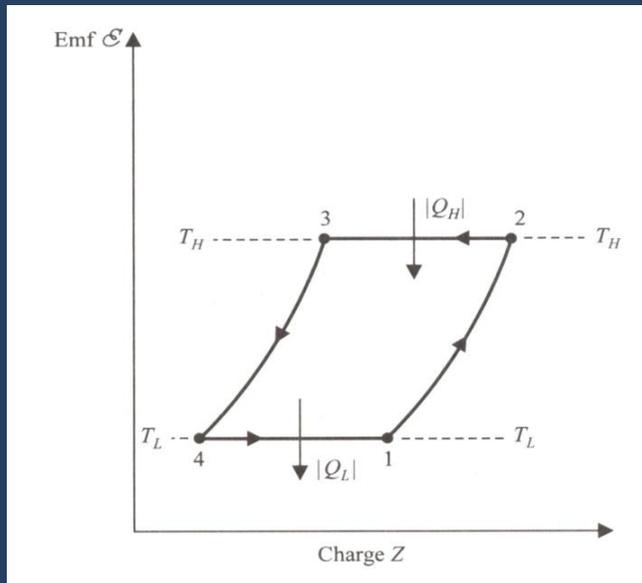
de un gas



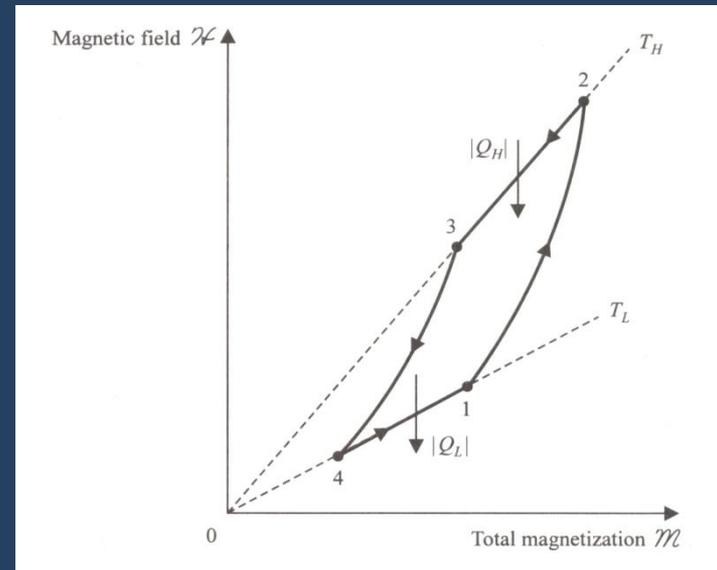
de una mezcla líquido-vapor



de una pila electroquímica

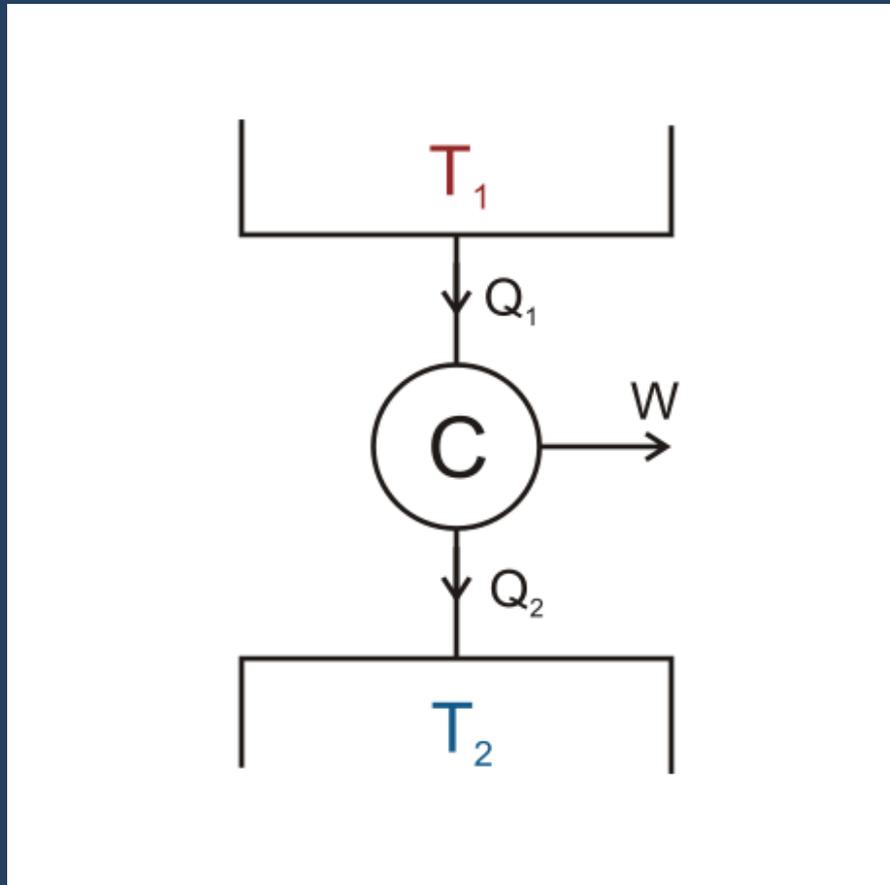


de una sustancia paramagnética

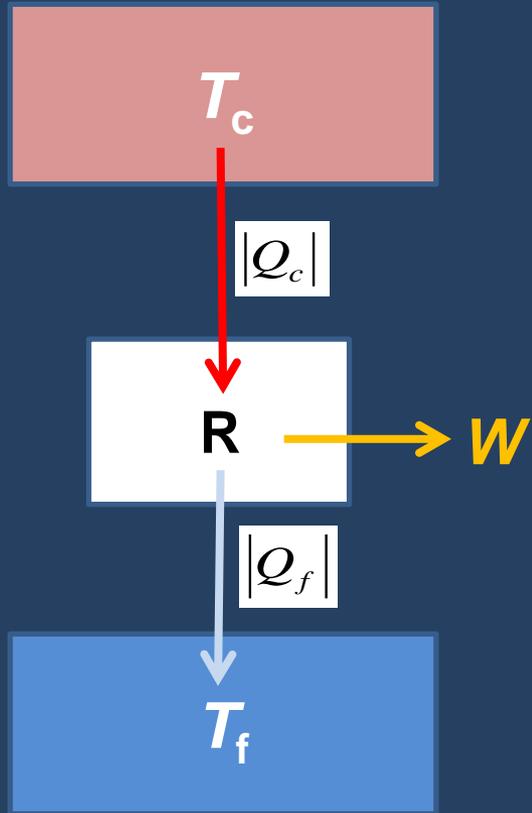


# Máquina de CARNOT

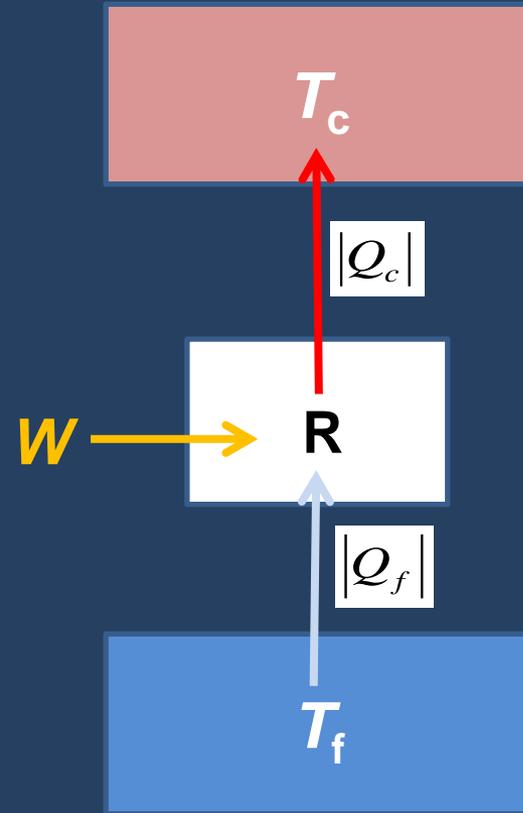
En general, una “máquina de Carnot” es cualquier motor térmico que funcione reversiblemente entre dos focos térmicos sin que se deba realizar ningún trabajo neto sobre el sistema.



## Motor térmico de CARNOT

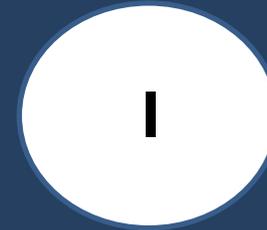


## Frigorífico de CARNOT



# Teorema de CARNOT

Ninguna máquina térmica que trabaje entre dos focos térmicos dados puede tener un rendimiento mayor que una máquina reversible (o de Carnot) que trabaje entre ambos mismos focos:  $\eta_I \leq \eta_R$



$$|Q_c|, |W|, |Q_f|=|Q_c|-|W|, \eta_R = |W| / |Q_c|$$

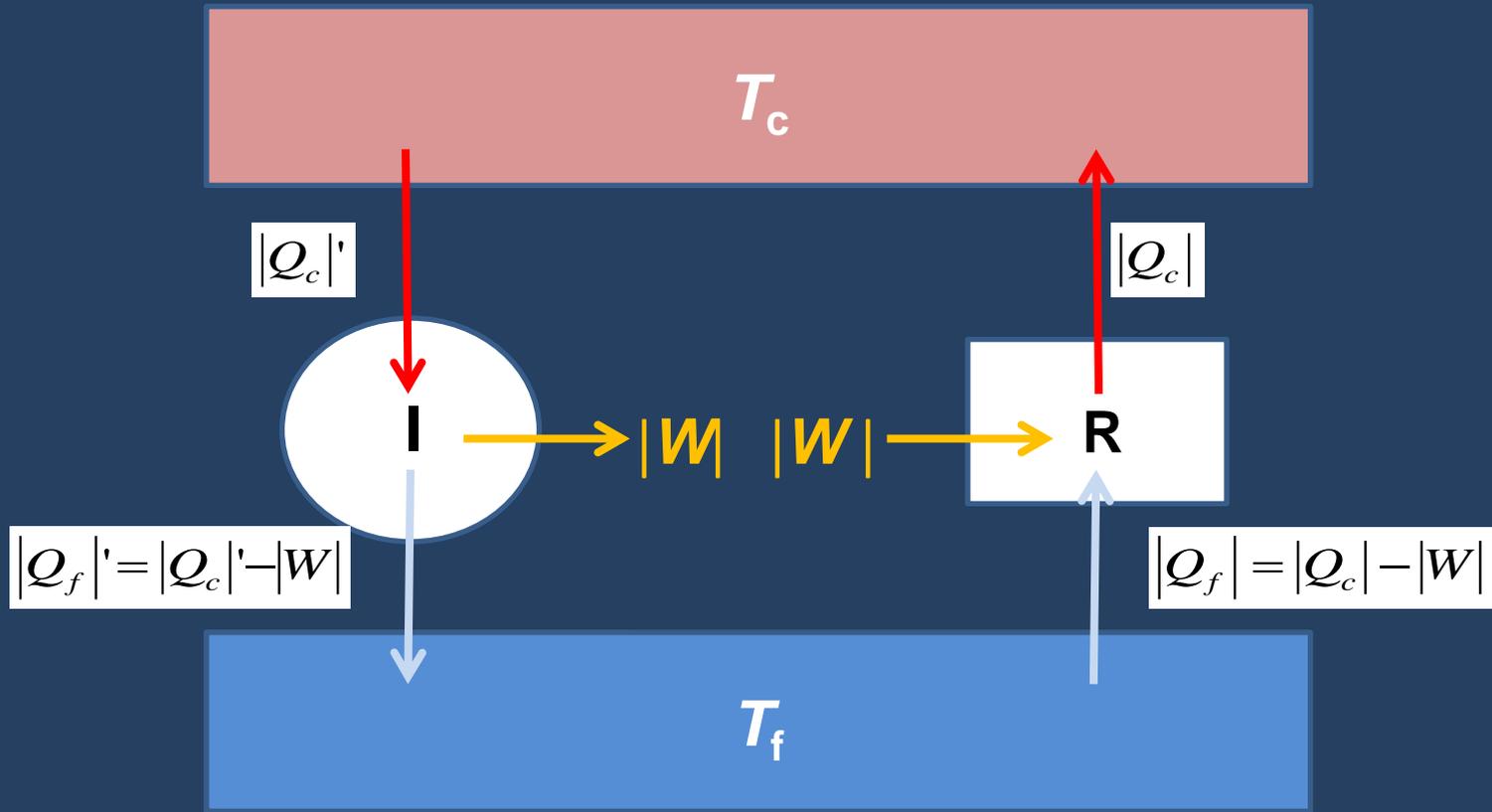
$$|Q_c|', |W|, |Q_f}'=|Q_c|'-|W|, \eta_I = |W| / |Q_c|'$$

Supongamos por un momento que  $\eta_I > \eta_R$

Entonces:

$$\frac{|W|}{|Q_c|'} > \frac{|W|}{|Q_c|} \Rightarrow |Q_c| > |Q_c|'$$

# Teorema de CARNOT



En total:  $W_{total} = 0$ , y se transfiere un calor  $|Q_{neto}| = |Q_c| - |Q_c|'$  desde el foco frío al caliente, lo que violaría el enunciado de Clausius del 2º Principio

# Teorema de CARNOT

Ninguna máquina térmica que trabaje entre dos focos térmicos dados puede tener un rendimiento mayor que una máquina reversible (o de Carnot) que trabaje entre ambos mismos focos:  $\eta_i \leq \eta_R$

## Corolario del teorema de Carnot:

Todas las máquinas térmicas de Carnot que trabajen entre los dos mismos focos térmicos tienen exactamente el mismo rendimiento (máximo)

$$\eta_{R1} \leq \eta_{R2} , \eta_{R2} \leq \eta_{R1} \Rightarrow \eta_{R1} = \eta_{R2}$$

# Rendimiento de una máquina de Carnot

(Como el rendimiento de cualquier máquina de Carnot debe ser el mismo, calculémoslo con un gas ideal)

1→2: expansión isoterma  $T=T_1$ , con absorción de calor  $Q_1$

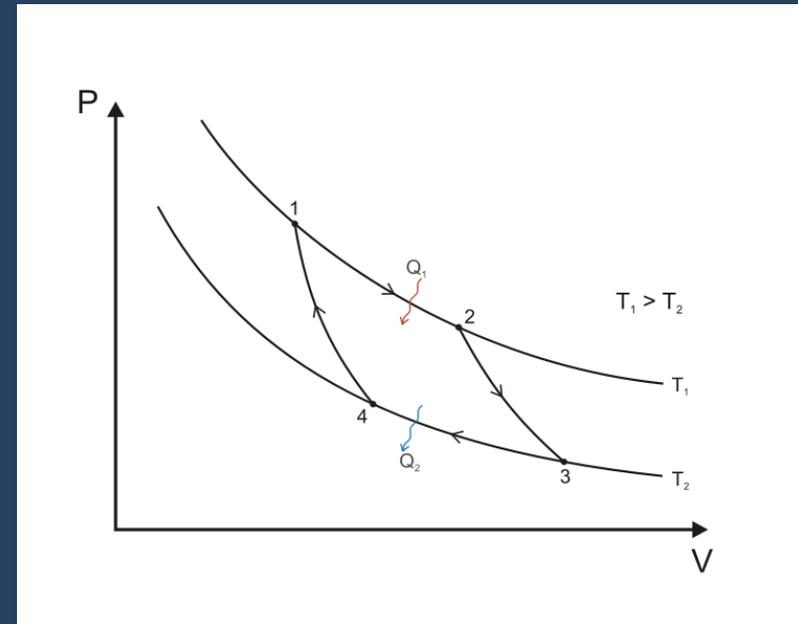
$$Q_c = -W = \int_1^2 P \cdot dV = \int_1^2 \frac{nRT_1}{V} \cdot dV = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

3→4: compresión isoterma  $T=T_2$ , con cesión de calor  $Q_2$

$$Q_f = -W = \int_3^4 P \cdot dV = \int_3^4 \frac{nRT_2}{V} \cdot dV = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} < 0$$

2→3: expansión adiabática con enfriamiento de  $T_1$  a  $T_2$

4→1: compresión adiabática con calentamiento de  $T_2$  a  $T_1$



$$PV^\gamma = cte. \Rightarrow TV^{\gamma-1} = cte.$$

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)$$

# Rendimiento de una máquina de Carnot



$$\frac{|Q_f|}{|Q_c|} = \frac{nRT_2 \cdot \ln \frac{V_3}{V_4}}{nRT_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_2}{T_1} \equiv \frac{T_f}{T_c}$$

$$\frac{|Q_f|}{|Q_c|} = \frac{T_f}{T_c}$$

!!!

$$\eta \equiv \frac{|W|}{|Q_c|} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

$$T_f > 0 \Rightarrow |Q_f| > 0 \Rightarrow \eta < 1$$

# Equivalencia entre las escalas Kelvin y termodinámica de temperaturas

$$\frac{|Q_f|}{|Q_c|} = \frac{T_f}{T_c}$$

El cociente de dos temperaturas en la escala termodinámica es el mismo que hay entre los valores absolutos de los calores cedidos y absorbidos, respectivamente, por una máquina de Carnot que opera entre dichas temperaturas –¡que es independiente de la sustancia de trabajo!–.

$$\frac{|Q_f|}{|Q_c|} = \frac{T_f}{T_c} + T_{\text{pt agua}} = 273.16 \text{ K} \quad \text{establecen una}$$

**¡ escala de temperaturas termodinámica y absoluta !**