El Segundo Principio de la Termodinámica: motor térmico y máquina frigorífica.

Introducción

A)-Piénsese en un cilindro que contiene un gas ideal.
-Si se calienta isotérmicamente el gas, se realiza trabajo. Como ΔU=0, El Primer Principio dice que: $Q_{sum.} = W_{por.}$.

-Dibujar la transformación con su sentido de recorrido.

Todo el calor ha sido convertido en trabajo, sin embargo, el sistema no puede evolucionar al revés espontáneamente, habría que aplicar trabajo. Existe unidireccionalidad en la conversión del calor en trabajo.

B) Se sabe que el calor pasa espontáneamente del foco caliente al frío, pero no al revés. También aquí existe unidireccionalidad.

Primer Principio de la Termodinámica

Nada hay en el Primer Principio que impida que el calor pase del foco frío al caliente, ya que se seguiría conservando la energía.

También se seguiría conservando la energía si el gas encerrado en el cilindro evolucionara al revés de como lo hizo en el ejemplo de la isoterma; sin embargo, al no ocurrir así es porque existe un sentido para la evolución de la energía.

El calor es energía o trabajo, se mide en las mismas unidades, pero calor y energía o trabajo no son intercambiables, existe un sentido para la evolución de la energía que viene establecido por el Segundo Principio de la Termodinámica y lo fija mediante el concepto de entropía.

Analogías entre los dos principios de la Termodinámica

Si el Primer Principio se conoce también como –es, de hecho-, el de la Conservación de la Energía, el Segundo Principio es el de la Evolución de la Energía. En el primer principio (Clausius) se introdujo el concepto de la energía interna, el Segundo

Principio (Carnot), introduce el concepto de la entropía; además, ambas magnitudes son funciones de estado, lo que significa que su variación en una transformación termodinámica sólo depende del valor que la correspondiente función de estado tenga al principio y al fin de dicha transformación (SEARS, ZEMANSKY, YOUNG y FREEDMAN, p. 576).

La idea de móvil perpetuo de primera especie estaba asociada al primer principio; al segundo principio se asocia la idea de móvil perpetuo de segunda especie.

Se denomina móvil perpetuo de 2ª especie a la máquina que fuera capaz de convertir, cíclicamente, todo el calor suministrado en trabajo útil. El Segundo Principio establece que no es posible convertir en trabajo útil todo el calor suministrado, es preciso ceder y por tanto, perder, calor a un foco frío.

El Segundo Principio establece, pues, la necesidad de que haya Q_{ced}, en definitiva, que haya pérdidas. Surge así el concepto de rendimiento para una transformación cíclica:

$$\eta = \frac{W_{útil}}{Q_{smt}}; \quad \text{Primer Principio} \Rightarrow \quad W_{útil} = Q_{neto} \quad W_{útil} = W_{neto}$$

por consiguiente, el rendimiento también puede escribirse como:

$$\eta = \frac{Q_{neto}}{Q_{smt}} = \frac{Q_{smt} - Q_{ced}}{Q_{smt}} = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{smt}}$$

En la expresión del rendimiento, Q_{ced} es un número positivo, ya que la calificación de **cedido** obedece a que el calor calculado fue un número negativo. Por ello es innecesario el empleo de las barras de valor absoluto, notación que, sin embargo, siguen utilizando SEARS, ZEMANSKY, YOUNG y FREEDMAN.

Se denomina primer enunciado del 2° Principio, a aquél que expresa que el rendimiento de un motor térmico es siempre inferior a 1. Ello es equivalente a $Q_{ced} \neq 0$.

Representación convencional de un motor

En la figura (SEARS, ZEMANSKY, YOUNG y FREEDMAN) se muestra la representación convencional de un motor térmico. Un motor térmico toma calor de un foco caliente, convierte una parte del calor en trabajo mecánico, y cede la diferencia -en forma de calor-, a un foco frío. Es decir: $Q_{sum} = W_{neto} + Q_{ced}$, en la que las cantidades son estrictamente positivas. Esta ecuación no es sino la aplicación del 1er Principio, esto es, de: $Q_{neto} = Q_{sum} - Q_{ced} = W_{neto}$, a un motor térmico.

En un motor térmico el trabajo es el resultado del funcionamiento del motor, por tanto, el trabajo ha de ser matemáticamente positivo y esto implica que el área neta del ciclo también lo sea, para lo cual, el ciclo debe recorrerse en sentido horario.

Motor de explosión

En la carta de isotermas, el ciclo ideal de OTTO se inicia con una compresión adiabática (1-2), seguida de una presurización isocora (2-3), una expansión adiabática (3-4) y finalmente, una decompresión isocora (4-1). En la numeración anterior, el punto "1" es la intersección entre la isoterma correspondiente a la temperatura fría del ciclo y la adiabática de expansión. Las transformaciones serán recorridas en sentido antihorario.

Calcular Q_{neto}, identificando Q_{sum} y Q_{ced}. Calcular η a partir de éstos.

$Q_{2\to3} = n\ C_v\ \Delta T_{2\to3} = n\ C_v\ (T_3-T_2)$. Como $T_3>T_2$ (ver la representación del ciclo en la carta de isotermas), $Q_{2\to3}>0$ y se trata de un calor suministrado, por tanto, $Q_{2\to3} = Q_{sum} = n\ C_v\ (T_3-T_2)$.

$Q_{4\to1} = n\ C_v\ \Delta T_{4\to1} = n\ C_v\ (T_1-T_4)$. Como $T_1<T_4$ (ver carta isotermas), $Q_{4\to1} < 0$ y se trata de un calor cedido, por tanto, $Q_{4\to1} = Q_{ced} = n\ C_v\ (T_4-T_1)$.

Observe que, debido a la ordenación de las temperaturas, el calor cedido es una magnitud positiva, siendo originalmente un calor algebraicamente negativo. En la expresión del calor neto que se da a continuación no cabe otro signo que el positivo para Q_{ced}.

$Q_{neto} = Q_{sum} - Q_{ced} = n\ C_v\ (T_3-T_2) - n\ C_v\ (T_4-T_1)$.

En la representación del ciclo ideal de OTTO sobre la carta de isotermas, se señalará Q_{sum} con una flecha de doble fuste dibujada horizontalmente sobre la isocora, con la punta hacia la derecha y Q_{ced} (flecha de doble trazo, dibujada sobre la isocora y apuntando también hacia la derecha). La primera indica la transformación del ciclo en la que se suministra energía (La explosión de la mezcla carburada al saltar la chispa en la bujía) y la salida de energía en la despresurización isocora que precede a la salida de los gases a la atmósfera exterior.

Teniendo en cuenta la definición de adiabática y la expresión general de la variación de energía en cualquier transformación termodinámica de un gas ideal, resulta:

$W_{1\to2}=-nC_v(T_2-T_1)$, como $T_2>T_1$, $W_{1\to2}<0$ y $W_{sobre}=nC_v(T_2-T_1)$, positivo; la negatividad algebraica del trabajo está recogida en la preposición "sobre" que figura como subíndice.
$W_{3\to4}=-nC_v(T_4-T_3)$, como $T_3>T_4$, $W_{3\to4}>0$ y $W_{por}=nC_v(T_3-T_4)$

$W_{neto}= W_{por}-W_{sobre}= nC_v\ [(T_3-T_4)-(T_2-T_1)]$

Identificar $W_{neto\ o\ útil}$ en el ciclo de OTTO: corresponde al área encerrada por las cuatro transformaciones del ciclo.

Calcular η a partir del W_{neto} y del Q_{sum}.

$$\eta=\frac{W_{útil}}{Q_{sum}}=\frac{nC_v((T_3-T_2)-(T_4-T_1))}{nC_v(T_3-T_2)}=1-\frac{T_4-T_1}{T_3-T_2}=1-\frac{Q_{ced}}{Q_{sum}}$$

Localizar las temperaturas en el diagrama de OTTO.

Comprobar que se cumple el Primer Principio de la Termodinámica.

Comprobar $\Delta U_{ciclo}=0$, a partir de que $\forall$transf.termod., $\Delta U=nC_v\Delta T$.

$\Delta U_{1\to4}=[-nC_v(T_2-T_1)]+[-nC_v(T_3-T_2)]+[-nC_v(T_4-T_3)]+\ [-nC_v(T_1-T_4)]=0$

También se puede demostrar a partir del cálculo de ΔU -por el 1er. Ppio.-,evaluado en cada transformación.

Motor de combustión

En la carta de isotermas, el ciclo ideal de un motor de combustión, esto es, del motor Diesel, comienza con una compresión adiabática (1-2), le sigue una expansión isobara (2-3); después, una expansión adiabática (3-4) y por último, una despresurización isocora (4-1). Representar el ciclo en una carta de isotermas, indicando el sentido antihorario de recorrido.

Calcular Q_{neto}, identificando Q_{sum} y Q_{ced}. Calcular η a partir de éstos. Dibujar, en el ciclo ideal, la flecha de doble trazo que corresponde a cada uno de los calores.

Calcular W_{neto}, identificando W_{por} y W_{sobre}. Calcular η a partir del W_{neto} y del Q_{sum}.

Señalar W_{neto} en el ciclo Diesel como el área encerrada por las cuatro transformaciones.

Comprobar el 1er. Principio de la Termodinámica.

Comprobar $\Delta U_{ciclo} = 0$.

Tecnología de los motores térmicos
Motor de explosión
Las transformaciones termodinámicas de la mezcla de vapor de gasolina y aire (Mezcla carburada), tienen lugar en el cilindro, produciéndose la variación del volumen ocupado por ella en del cilindro mediante el pistón, que es impulsado por la presión que adquiere la mezcla carburada. El cilindro también cuenta con una válvula de admisión, para la entrada de la mezcla carburada (se produce en el punto "1" de la descripción del ciclo) y de una válvula de escape, que permite la salida de los gases una vez que se ha recorrido el ciclo.

Si se representa por "v" el volumen del cilindro que corresponde a la posición del pistón en el punto muerto superior (PMS), se denomina "v+V" al volumen que ocupa el gas en el punto muerto inferior (P.M.I.), siendo "V" el volumen correspondiente a lo que se denomina cilindrada.

Se define razón de compresión (RC) a "v+V/v", en un motor de explosión: 7<RC<10.

Se denomina carrera del cilindro a la distancia que recorre el pistón entre el PMS y el PMI.

Rendimiento (CELEMÍN, 2002)
La fórmula del rendimiento se obtiene a partir de la que está en función de las temperaturas, aplicando la ecuación de la adiabática en la forma: $TV^{\gamma-1}$

$$\eta = 1 - \frac{1}{\left(\frac{v+V}{v}\right)^{\gamma-1}} = 1 - \frac{1}{(RC)^{\gamma-1}}$$

Q_{sum} se calcula a partir de la fórmula de Black y después hay que expresarlo en función de la diferencia de presiones de la isocora en la que se suministra calor.

$W_{útil}$ se calcula a partir de la integral de la ecuación de la adiabática y hay que expresarla después en función de la diferencia de presiones de la isocora en la que se suministra calor.

La temperatura al final de la carrera de compresión es del orden de 700 K y la presión, 22 atm (ejerc.).

Motor de combustión
Cilindro, pistón, válvula de admisión, escape, ~~bujía~~ (No hay), ~~Mezcla carburada,~~ tampoco cabe hablar de mezcla alguna, el gas que describe el ciclo es el aire que entra en la admisión.
Combustión del gas-oil, por la alta temperatura (500-600 °C) alcanzada en la compresión adiabática (35 a 40 kg/cm^2).
P.M.I. (v+V) P.M.S.(v)
Razón de compresión (RC), v+V/v, 12<RC<21
Razón de expansión (RE) 5

Rendimiento (CELEMÍN, 2002)
La fórmula que sigue se obtiene a partir de la deducida en función de las temperaturas, relacionándolas con los volúmenes mediante la ecuación: $TV^{\gamma-1}$. Después se impone la igualdad de volúmenes de la isocora. En la expresión de T_4-T_1 en función de $RC^{\gamma-1}$ y de $RE^{\gamma-1}$ se "saca" el exponente (-1) con lo que aparece el cociente RC^{-1} y RE^{-1}. Se aplica después la ecuación de estado de los gases ideales en los puntos de la isobara.

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{\frac{1}{RE^{\gamma}} - \frac{1}{RC^{\gamma}}}{\frac{1}{RE} - \frac{1}{RC}}$$

para RC=15, RE=5 y γ=1,4, resulta un rendimiento de 56%. Valores y resultado que corresponden a la Física de Sears Zemansky de 1973.

Ecuación de estado de los gases ideales en cada punto del ciclo y obtención de la diferencia de temperaturas (T_4-T_1) y (T_3-T_2).

Expresión de la diferencia de presiones en función de los volúmenes.

Sustitución en la fórmula de rendimiento en función de la temperatura.

Motor de Carnot

De la expresión del rendimiento de un motor se deduce que el máximo rendimiento se obtiene cuando disminuye el Q_{ced}. Para reducir el calor cedido hay que evitar los procesos irreversibles, es decir, aquéllos que no pueden ocurrir espontáneamente en el sentido inverso (SEARS, ZEMANSKY y YOUNG, p. 436).

Procesos irreversibles son la transferencia de calor cuando hay gradiente negativo de temperatura y la conversión de trabajo en calor (SEARS, ZEMANSKY y YOUNG, p. 436). Todos los procesos termodinámicos que ocurren en la Naturaleza son procesos irreversibles (SEARS, ZEMANSKY, YOUNG y FREEDMAN, p. 559), por consiguiente, el ciclo de Carnot es un ciclo idealizado hipotético ya que está basado en procesos reversibles (SEARS, ZEMANSKY, YOUNG y FREEDMAN, p. 569).

El ciclo de Carnot es el que proporciona la máxima eficiencia para un motor que funciona entre dos focos a las temperaturas T_H y T_C.

El camino para lograr el máximo rendimiento es evitar los procesos irreversibles; para ello, cuando tenga lugar la transferencia de calor, ésta debe ser isoterma; cuando se realice trabajo, éste deberá hacerse en condiciones adiabáticas.

Definir el ciclo de Carnot y el sentido de recorrido (a,b,c,d, "ab" isoterma (T_H), "bc" adiabática, "ca" isoterma "T_C" y "da" adiabática) (SEARS, ZEMANSKY y YOUNG, p. 436).

Calcular el rendimiento a partir de Q_{ced} y Q_{sum}.

$Q_{ced} = Q_{isot\ Tc} = W_{isot\ Tc} = nRT_C\ L\ (V_c/V_d)$.

$Q_{sum} = Q_{isot\ TH} = W_{isot\ TH} = nRT_H\ L\ (V_a/V_b)$.

Expresando la adiabática en función de T y V, es decir: $T\ V^{\gamma-1}$ se obtiene:

$T_{ab}V_a^{\gamma-1} = T_{cd}V_d^{\gamma-1}$

$T_{ab}V_b^{\gamma-1} = T_{cd}V_c^{\gamma-1}$

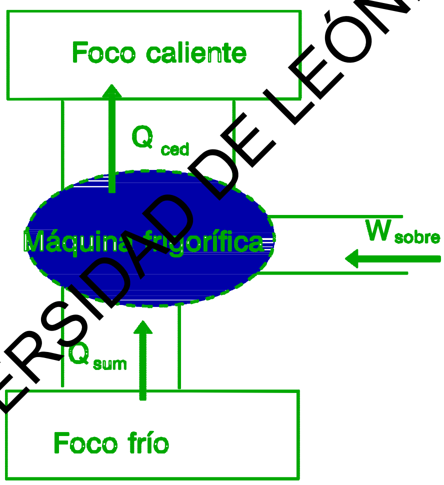
Dividiendo primeros y segundos miembros y tomando neperianos, resulta:

$\gamma-1\ L\ (V_a/V_b) = \gamma-1\ L\ (V_d/V_c)$

resulta así que $\eta = 1 - T_c/T_H$

Hallar el rendimiento a partir del trabajo útil o trabajo neto (W_{neto}). Identificar W_{por} y W_{sobre}.

Máquina frigorífica



Una máquina frigorífica puede considerarse como un motor térmico que cuyo ciclo se recorre en sentido inverso, de ahí la importancia de señalarlo en el diagrama correspondiente. Un frigorífico toma calor de un foco frío (T_C), el compresor suministra trabajo mecánico y el calor se expulsa al foco caliente (T_H),(SEARS, ZEMANSKY y YOUNG -SZY-, p.432). Es decir: $Q_{sum} + W_{neto} = Q_{ced}$, o lo que es lo mismo: $Q_{sum} - Q_{ced} = -W_{neto}$. Como $W_{neto} > 0$, $Q_{ced} > Q_{sum}$.

Aplicar el Primer Principio de la Termodinámica:

$Q_{neto} = W_{neto}$; $Q_{sum} - Q_{ced} = W_{neto} = W_{por} - W_{sobre}$.

W_{neto} es negativo, ya que se hace trabajo sobre el sistema, en el compresor. Esto significa que $W_{sobre} > W_{por}$ y por tanto, $Q_{ced} > Q_{sum}$.

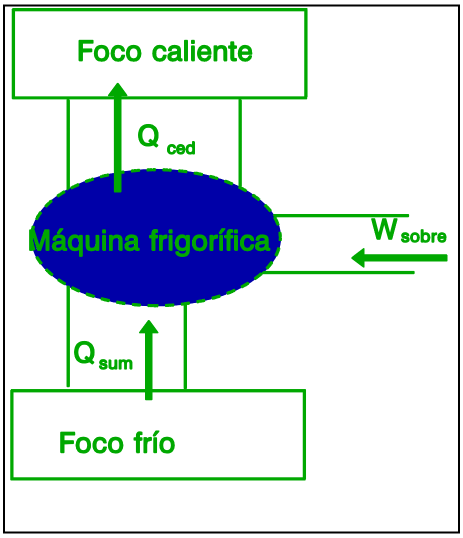
Para que el trabajo neto sea positivo habrá que expresarlo como: $W_{neto} = Q_{ced} - Q_{sum}$.

La idea general de rendimiento es la comparación entre lo que se obtiene, es decir, el beneficio, y lo que es preciso invertir para lograrlo. En el caso de un frigorífico, el beneficio es la cantidad de calor que se logra hacer pasar del foco frío al caliente, es decir: Q_{sum}, la inversión que hay que hacer es el trabajo neto o trabajo útil, es decir: W_{neto}.

En consecuencia, en un frigorífico, el concepto equivalente al de rendimiento de un motor térmico -concepto que se denomina coeficiente de rendimiento K- se define como:

$$K = \frac{Q_{sum}}{W_{neto}} = \frac{Q_{sum}}{Q_{ced} - Q_{sum}}$$

A diferencia de lo que sucede con el rendimiento de un motor térmico, el coeficiente de rendimiento "K" es mayor que 1, y cuanto más alto sea, mayor será la eficiencia. Se comprueba fácilmente que es así al dividir numerador y denominador por Q_{sum} y tener en cuenta que $Q_{ced} > Q_{sum}$.



El coefte. de rdto. "K" es el cociente entre el calor que se extrae de los alimentos y el trabajo que es preciso aportar para ello.

$$K = \frac{Q_{sum}}{W_{neto}}$$

Ciclo de Carnot como frigorífico

Como todas los pasos de un ciclo de Carnot son reversibles, puede invertirse el sentido del ciclo y hacerlo trabajar como un frigorífico.

Dibujar el ciclo de Carnot, señalar el sentido de recorrido identificando Q_{sum} y Q_{ced}.

$$K = \frac{Q_{sum}}{W_{neto}} = \frac{Q_{sum}}{Q_{ced} - Q_{sum}} = \frac{nRT_C L(\frac{V_d}{V_c})}{nRT_H L(\frac{V_a}{V_b}) - nRT_C L(\frac{V_d}{V_c})}$$

Recordando la relación deducida anteriormente para el neperiano del cociente de volúmenes, resulta:

$$K = \frac{T_C}{T_H - T_C}$$

Como $T_H > T_C$, se comprueba que K es mayor que 1.

Hallar el trabajo neto del ciclo de una máquina frigorífica y deducir el coeficiente de rendimiento a partir de él.

La entropía

La entropía está directamente relacionada con la irreversibilidad y la direccionalidad de los procesos naturales (SEARS, ZEMANSKY y YOUNG, p. 443), tales como el flujo de calor y la conversión de trabajo en calor.

Se define variación de entropía en un proceso reversible, es decir, en un proceso en equilibrio, (cualquiera de los procesos de Carnot son reversibles, en tanto que la transferencia de calor se hace isotérmicamente, es decir con gradiente nulo de temperatura, y la realización de trabajo se hace sin generación de calor) como:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

Unidades de la entropía "S":J/K

La entropía, como la energía interna, es una función de estado, que sólo depende de la posición inicial y final (SEARS, ZEMANSKY, YOUNG y FREEDMAN -SZYF-, p. 576).

Para calcular la variación de la entropía entre dos estados a través de una transformación irreversible, se calcula a través de transformaciones reversibles que conecten dichos estados, ya que sólo depende del estado inicial y final (SEARS, ZEMANSKY, YOUNG y FREEDMAN, p. 576).

La entropía se mantiene constante (S_2=S_1) o aumenta (S_2>S_1); se mantiene constante en los procesos reversibles y aumenta en los irreversibles. La entropía siempre aumenta en los procesos unidireccionales, esto es, en los irreversibles. La entropía, por tanto, no se conserva (Enunciado alternativo del 2° Ppio), mientras que la energía sí (Enunciado del 1er. Ppio.).

Dado que la entropía es una función de estado, sería más correcto decir que la variación de entropía (ΔS) es nula en los procesos reversibles y que es positiva en los irreversibles.

El incremento de entropía propio de los procesos irreversibles, es decir, de los que tienen lugar en la Naturaleza, significa una pérdida de posibilidad de aprovechamiento de la energía. Cuando aumenta la entropía, la energía se vuelve mas inaprovechable (SZY, p. 446).

Calcular el aumento de entropía resultante de la mezcla de agua a 100°C y de agua a 0°C. Con agua a 100°C y agua a 0°C podría hacerse funcionar un motor térmico, pero cuando se mezcla una y otra agua, es imposible separar la mezcla y se ha perdido irremisiblemente la citada posibilidad. (Ejemplo 18-10 SZYF). Un flujo calorífico irreversible va acompañado de un aumento de entropía.

BIBLIOGRAFÍA

Sears, Francis W., Zemansky, Mark W., Young, Hugh D. y Freedman, Roger A., 1996, "Física Universitaria", 9ª ed., Addison Wesley Longman, México.

Celemín Matachana, Miguel "Ejercicios de Física aplicados a la Ingeniería Agraria", 2ª edición, Servicio de Publicaciones de la Universidad de León, 2002.

Sears, Francis Weston, 1973, "Termodinámica", ed. Reverté. (D. Julio César González Marcos, Catedrático de Enseñanza Secundaria, Colaborador Honorífico del Departamento de Quimica y Física Aplicadas.

Sears Francis W., Zemansky, Mark W. y Young, Hugh D., 186 "Física Universitaria", 6ª ed. Fondo Educativo Interamericano.