

## Física 21

### Termodinámica II

#### Gas Ideal

En esta parte usaremos como modelo de estudio el llamado gas ideal. Podemos describir éste, como un sistema de partículas (átomos, moléculas, etc.) cuya única interacción son choques elásticos. Bajo estas condiciones no pueden producirse cambios de fase en el sistema. Así, se deduce que toda la energía interna en un gas ideal está asociada a la energía cinética de traslación de los componentes del sistema.

La ecuación de estado de un gas ideal (la relación entre sus variables macroscópicas: Temperatura, presión y volumen), es de la forma:

$$PV = nRT, \quad (10)$$

donde  $n$  representa el número de moles y  $R = 8.315 \text{ Joul/mol-K}$ , es la constante de los gases. Recordemos que el número de moles se obtiene como el número total de partículas  $N$ , entre el número de Avogadro ( $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ ),

$$n = \frac{N}{N_A}.$$

Así la ecuación (10), toma la forma

$$PV = NkT \quad (11)$$

En esta versión

$$k = \frac{R}{N_A},$$

representa la constante de Boltzmann.

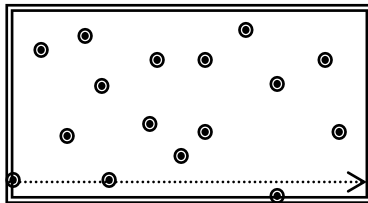


Fig 5

#### Interpretación microscópica de la temperatura.

La figura 5 es una representación esquemática de un gas ideal encerrado en un recipiente cúbico de lado  $l$ , en donde las partículas, componentes del sistema, están representadas por pequeñas esferas moviéndose en todas las direcciones. Con este simple modelo podemos ahora ver, en el ámbito microscópico, la relación que existe entre la temperatura y la energía interna. Para ello supongamos que todas las partículas se mueven con igual velocidad, de módulo  $v$  (esto corresponde al promedio de las velocidades). Imaginemos que una de las esferas se mueve desde el extremo izquierdo hasta chocar con la pared del extremo derecho, allí invierte su cantidad de movimiento lineal y regresa al sitio inicial. Si no hay nada que la perturbe, puede repetir este movimiento incesantemente (en caso de un choque frontal con otra molécula, ya que ambas partículas son iguales, intercambiarán sus momentos y la segunda continuará con el movimiento). En un ciclo, cuando la partícula pasa de regreso por la posición inicial, la variación de la cantidad de movimiento es

$$2p = 2mv$$

Por otra parte, el tiempo que tarda dicha partícula en este ciclo es

$$\Delta t = \frac{2l}{v}$$

(en éste hemos despreciado el tiempo que la partícula está en contacto con la pared ya que es muy pequeño, y sólo contabilizamos el tiempo del recorrido). De esta forma, la fuerza promedio sobre la molécula es

$$\bar{F} = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{2m\bar{v}}{2l/\bar{v}} = \frac{m\bar{v}^2}{l}$$

El principio de acción y reacción nos dice que es está la misma fuerza promedio por partícula que se ejerce sobre la pared.

Dado que las partículas tienen la libertad de moverse en todas las direcciones, una distribución estadística nos sugiere que, en promedio, un tercio del número total estaría moviéndose en la dirección  $x$ , otro tercio en la dirección  $z$ , y por supuesto el resto en la dirección  $y$ . De esta forma la fuerza promedio que recibirá la pared será

$$F = \frac{1}{3} \frac{Nm\bar{v}^2}{l}$$

Ahora bien, la presión es la fuerza por unidad de superficie, entonces

$$P = \frac{F}{S} = \frac{1}{3} \frac{Nm\bar{v}^2}{lS} \Rightarrow PV = \frac{1}{3} Nm\bar{v}^2 = \frac{2}{3} NE_{cinética} \quad (12)$$

en esta expresión escribimos el volumen como  $V = lS$  y la energía cinética de las partícula como  $E_{cinética} = \frac{1}{2}m\bar{v}^2$ .

Comparando (11) y (12) obtenemos

$$kT = \frac{2}{3} E_{cinética} \quad (13)$$

De esta última ecuación vemos que la temperatura está asociada con la energía cinética promedio de las partículas. En conclusión **la energía interna de un gas ideal depende sólo de la temperatura, como variable macroscópica**

$$E = E(T).$$

Entonces, un cambio en temperatura está asociado a un cambio de energía interna.

### Trabajo

Una forma de variar la energía de un sistema es mediante el trabajo mecánico. En términos de fuerza, sabemos que, se producirá trabajo sí el punto de aplicación de dicha fuerza se mueve,

$$W = F\Delta x.$$

Como sabemos, el trabajo es transferencia de energía, por lo tanto si sobre un sistema se hace trabajo, y éste no modifica el estado de movimiento del centro de masa, la energía transferida debe incrementar la energía interna. Para visualizar esto, supongamos un recipiente cilíndrico, de sección transversal  $s$ , de paredes aislantes, siendo la pared del lado izquierdo un pistón que puede deslizarse. Dentro del cilindro un gas ideal, el cual es comprimido desde el estado 1 hasta el estado 2, mediante una fuerza constante  $F_{ex}$ , aplicada al pistón, como se muestra en la figura 6.

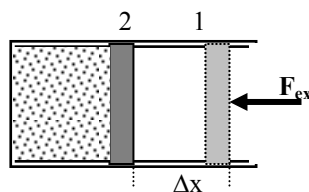


Fig 6

Evidentemente, el trabajo realizado sobre el sistema es

$$W_{ex} = F_{ex} \Delta x = \frac{F_{ex}}{S} \Delta x S = P_{ex} \Delta V, \quad (14)$$

donde  $P_{ex}$  representa la presión generada por la fuerza externa y  $\Delta V$  el cambio en volumen. En el caso para el cual la fuerza no es constante, podemos generalizar (14) como

$$W_{ex} = \int_1^2 P_{ex} dx \quad (15)$$

Debido a que el sistema está aislado (proceso adiabático), la única posibilidad de incrementar la energía es a través del trabajo, por lo tanto tendremos

$$W_{ex} = \Delta E . \quad (16)$$

Supongamos ahora, que el proceso mostrado en la figura 6, es lo suficientemente lento, como para permitir que la presión  $P$  en el gas sea uniforme y que la fuerza,  $F_{ex}$ , varíe de tal modo que la presión ejercida sobre el pistón sea igual a la presión,  $P$ , del gas en todo momento. Un proceso de este tipo lo llamaremos **cuasi-estático** (cerca del equilibrio en todo momento). En una situación así, podemos representar la evolución del gas, desde el estado 1 hasta el estado 2, como una sucesión de estados en equilibrio, definidos por una presión  $P$  y una temperatura  $T$  instantánea y uniforme. En dicho proceso podemos afirmar que la presión ejercida por la fuerza externa es igual a la presión del gas, por lo que

$$W_{ex} = -W_{gas} = -\int_1^2 PdV \quad (17)$$

(nótese que si el proceso no es cuasi-estático, pero si adiabático, se sigue manteniendo que  $W_{ex} = -W_{gas}$ , sin embargo la evolución del sistema no podrá ser identificada con temperatura y presión uniforme, estará fuera del equilibrio).

De las ecuaciones (16) y (17) obtenemos

$$-W_{gas} = \Delta E \Rightarrow -dW_{gas} = dE$$

o

$$dE = -PdV \quad (18)$$

Tanto en (17) como en (18) nos hemos referido al trabajo hecho por el gas (no al que se hace sobre él), de allí el signo negativo. Es muy práctico representar la evolución de un sistema en un diagrama  $P$ - $V$  (un gráfico de la presión vs el volumen). En la figura 7 se muestra uno de estos gráficos, representando una muestra de gas que inicialmente se encontraba en el estado (a) representado por

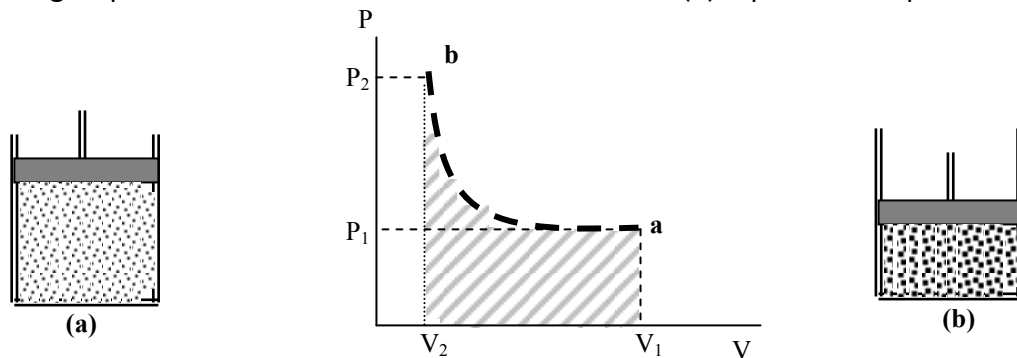


Fig 7

un volumen  $V_1$  y una presión  $P_1$ , es sometido a un proceso, cuasi-estático, de compresión hasta alcanzar el volumen  $V_2$  y la presión  $P_2$ , estado (b). El área sombreada bajo la curva corresponde al trabajo hecho por el gas.

### Primera Ley de la termodinámica

La primera ley de la termodinámica no es mas que una formulación del principio de la conservación de la energía. Consideremos un sistema, cuya energía interna es  $E(T)$ , supongamos, ahora, que dicha energía se incrementa en una cantidad  $\Delta E$ . De acuerdo a las consideraciones anteriores, este cambio de energía debe estar relacionado a dos procesos. Por un lado, el trabajo  $W$ , que efectúa un agente externo sobre el sistema, y por el otro, el calor  $\Delta Q$  suministrado a éste. Así, podemos formular entonces lo siguiente:

$$\Delta E = \Delta Q + W_{ex} \quad (19)$$

ó en su forma diferencial

$$dE = dQ + dW_{ex} \quad (20)$$

tanto en (19) como en (20), lo que está expresado es el principio de conservación de la energía. Como ya sabemos ni el calor, ni el trabajo son funciones de estado (no representan el estado termodinámico del sistema), pero la energía si lo es. De esta forma cualquier cambio de energía puede estar, representado en un diagrama P-V, como el de la figura 7. En general, cualquier cambio diferencial de estado, puede ser representado como una secuencia de estados en equilibrio. Como vimos en un proceso cuasi-estático, podemos igualar el trabajo efectuado por el sistema al trabajo hecho por el agente externo, pero con signo negativo, de esta forma (20) puede escribirse como

$$dE = dQ - dW \quad (21)$$

A diferencia de (20), en (21) se está considerando el trabajo efectuado por el sistema. Es muy común expresar la ecuación anterior como

$$dQ = dE + dW = dE + PdV, \quad (22)$$

donde hemos usado  $dW = PdV$ .

Vemos entonces que, en general, la cantidad de calor que se le transfiere a un sistema es usada parcialmente para cambiar la energía interna y el resto lo usa el propio sistema para hacer trabajo (si cambia el volumen). En el caso de sólidos y líquidos, en donde la variación de volumen es muy pequeña, todo el calor suministrado es captado, como energía interna en consecuencia la temperatura del sistema variará de igual forma para una misma "cantidad de calor"

$$dQ = CdT = cmdT$$

donde  $C = \frac{dQ}{dT}$  es la capacidad calórica y  $c = \frac{dQ}{mdT}$  el calor específico, este último describiendo la naturaleza de la sustancia. Ahora, cuando nuestro sistema consta de un gas (ideal), no podemos asociar, en forma única, la variación de temperatura con el calor suministrado al sistema. Sabemos que la temperatura está asociada a la energía interna y en un gas la variación de esta cantidad depende del proceso al que está sometido. Por ejemplo, supongamos un gas encerrado en una olla de presión, figura 8.

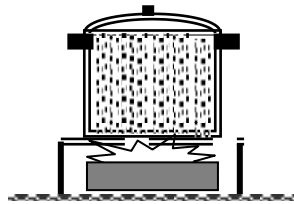


Fig 8

En este proceso, el volumen del gas no cambia, por lo tanto el trabajo realizado por éste es cero y todo el calor suministrado se transforma en energía interna. Este proceso, donde el volumen permanece constante, se conoce con el nombre de **isocórico** (algunos autores usan la designación **isovolumétrico**). En este caso se encuentra

$$dE = dQ = C_V dT \quad (23)$$

donde  $C_V$  es la capacidad calórica a volumen constante. Esta última puede escribirse en términos del número de moles  $n$ , como  $C_V = nc_V$ , siendo  $c_V$  el calor específico molar y (23) toma la forma

$$dE = nc_V dT \quad (24)$$

Otro proceso interesante es aquel donde la presión permanece constante. Por ejemplo, suponga que un gas contenido dentro de un cilindro es calentado, tal como se muestra en la figura 9. Si la fuerza de roce, entre el pistón y la pared, es cero (muy pequeña), y el proceso es lo suficientemente lento (cuasi-estático), entonces el **peso** del pistón estará balanceado por la presión del gas en todo momento,

mientras el pistón sube. En este caso podemos afirmar que la presión es constante, este tipo de proceso se conoce como **isobárico**.

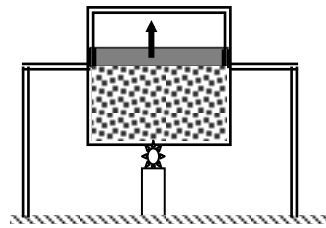


Fig 9

Usando (22) y (24), encontramos

$$dQ = nc_v dT + PdV \quad (25)$$

Por otra parte, de la ecuación de estado (10), se tiene

$$PdV + VdP = nRdT \quad (26)$$

esta última, bajo un proceso isobárico nos conduce a

$$PdV = nRdT,$$

sustituyendo ésta en (26), se encuentra

$$dQ = nc_v dT + nRdT \Rightarrow dQ = n(c_v + R)dT$$

Con la última expresión, podemos determinar ahora, el calor específico molar,  $c_p$ , a presión constante

$$c_p = \left(\frac{dQ}{ndT}\right)_p = c_v + R$$

ó

$$c_p - c_v = R. \quad (27)$$

De la ecuación (27) vemos que, a pesar de corresponder a procesos diferentes, los calores específicos a presión y volumen constante no son independientes entre sí. Es sencillo darse cuenta que es más fácil “calentar” (aumentar la temperatura) a un gas a volumen constante que a presión constante. Efectivamente, como puede observarse de (27), el calor específico a presión constante es mayor, en un cantidad  $R$ , que el calor específico a volumen constante. De hecho, se necesita mas calor para aumentar la temperatura en un proceso isobárico, que cuando éste es isocórico.

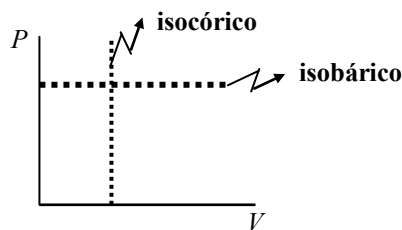


Fig 10

En la figura 10, se muestra la forma de estos procesos en un diagrama P-V. Otro proceso representativo, es aquel que ocurre cuando se mantiene constante la temperatura: proceso **isotérmico**. ¿Cuánto vale el calor específico en este tipo de proceso?.

En este caso encontramos que no hay variación de la energía interna, como sabemos  $E = E(T)$ , por lo tanto  $E = \text{constante}$ .

Tomando de nuevo la ecuación (10), obtenemos

$$P = \frac{nRT}{V} \quad \text{con } nRT = \text{constante}$$

Esta forma, en un diagrama P-V corresponde a una hipérbola, como se indica en la figura 11, donde se muestran tres de éstas curvas para diferentes temperaturas. Un detalle muy importante, es el hecho

de que estas líneas no se cruzan y, por lo tanto, se puede afirmar que por cada punto pasa una, y sólo una, de dichas curvas.

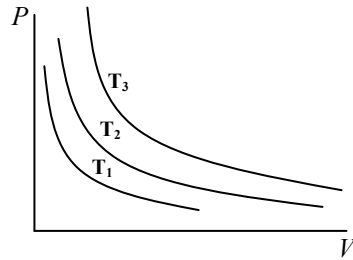


Fig 11

De esta forma vemos que cada punto del espacio, generado en este diagrama, corresponde a un estado bien especificado del sistema, con una única terna de presión, volumen y temperatura. Cualquier curva, en un diagrama P-V representa la evolución de un sistema, en un proceso cuasi-estático.

Es también interesante estudiar aquel proceso donde no se le suministra calor al sistema, hablamos de un proceso **adiabático**. En este caso la ecuación (25) toma la forma

$$nc_v dT + PdV = 0,$$

usando la ecuación de estado del gas ideal, encontramos que

$$PdV + VdP = nRdT \Rightarrow dT = \frac{PdV + VdP}{nR},$$

con lo cual obtenemos

$$\frac{c_v}{R} VdP + \left(\frac{c_v}{R} + 1\right) PdV = 0,$$

multiplicando esta expresión por la cantidad  $\frac{R}{c_v} \frac{1}{PV}$  y usando (27), encontramos

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

donde  $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ , es una constante adimensional que identifica el gas. Si integramos la ecuación anterior obtendremos

$$\ln P + \gamma \ln V = \ln P + \ln V^\gamma = \ln(PV^\gamma) = \text{constante},$$

de esto último podemos afirmar que

$$PV^\gamma = \text{cte}, \quad (28)$$

ó equivalentemente,

$$P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cte}_2 \quad (29)$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{cte}_3 \quad (30)$$

en (29) y (30) se ha usado de nuevo la ecuación de estado de un gas ideal.

Sabemos que el calor específico a presión constante  $c_p$ , es mayor que el calor específico a volumen constante  $c_v$ , por lo tanto, encontramos que

$$\gamma > 1,$$

Así al representar la ecuación (28) en un diagrama P-V, vemos que las curvas correspondientes procesos adiabáticos, son mas "inclinada", que las isotermas.

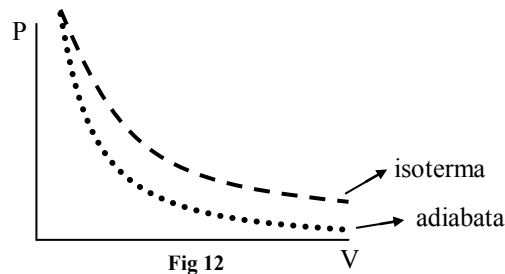


Fig 12

Podemos calcular ahora el trabajo para cada uno de los procesos descritos anteriormente.

**Isocórico**, en este caso sabemos que no hay cambio de volumen, por lo tanto  $dV = 0$  y el trabajo es cero:

$$W = \int PdV = 0$$

**Isobárico**, en este proceso el volumen cambia, pero la presión permanece constante. Así se tiene que

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2 - V_1), \quad (31)$$

en esta forma se hace evidente que cuando el volumen final es mayor que el volumen inicial el trabajo hecho por el sistema es positivo.

**Isotérmico**, aquí lo que se mantiene constante es la temperatura, de forma tal que

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (32)$$

**Adiabático**, en este caso no se le suministra calor al sistema, de forma tal que

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = cte_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{cte_1}{\gamma + 1} [V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}], \quad (33)$$

donde  $cte_1 = P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$ .

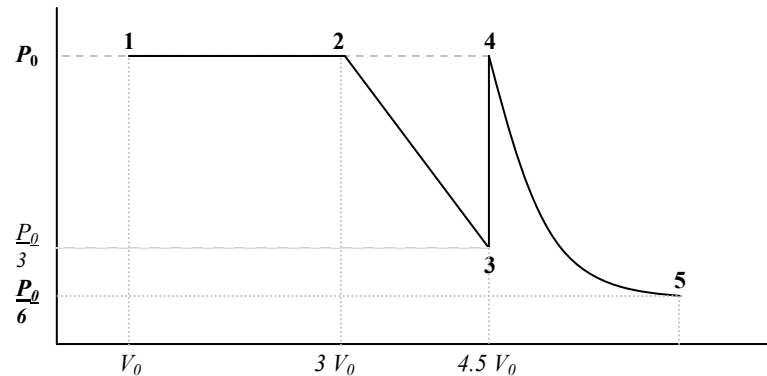
Proceso	Variación nula	Trabajo	Forma de la 1 <sup>ra</sup> Ley
Isocórico	$dV = 0$	$W = 0$	$dQ = dE$
Isobárico	$dP = 0$	$W = P(V_2 - V_1)$	$dQ = dE + PdV$
Isotérmico	$dT = 0$	$W = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$	$dQ = PdV$
Adiabático	$dQ = 0$	$W = -\frac{1}{\gamma - 1} [P_2 V_2 - P_1 V_1]$	$dE = PdV$

### Problemas

La figura muestra la evolución de un mol de gas ideal (de calor específico a volumen constante  $c_v = 12.5 \frac{joul}{mol.K}$ ) que, encerrado en un cilindro a presión y volumen inicial  $P_0 = 1. atm$  y  $V_0 = 10 lts$ , se expande siguiendo las diferentes etapas mostradas:

- La primera, de 1 a 2, se realiza en forma isobárica, hasta alcanzar un volumen  $V = 3V_0$

- Seguidamente, de 2 a 3, experimenta un aumento de volumen,  $\Delta V = 1.5 V_0$ , mientras que la presión disminuye hasta un tercio de la presión inicial ( $P = \frac{P_0}{3}$ ).
- En la tercera etapa, de 3 a 4, experimenta un proceso isocórico, en el cual la presión aumenta hasta alcanzar de nuevo la presión inicial  $P_0$ .
- Por último, bajo un proceso isotérmico, alcanza un estado final en el cual la presión final es un sexto de la inicial ( $P = \frac{P_0}{6}$ )



1. Hallar las temperaturas  $T_1, T_2, T_3, T_4$  y  $T_5$
2. Hallar el cambio de energía interna,  $\Delta E$ , en cada etapa
3. Hallar el trabajo, hecho por el gas, en cada etapa
4. Hallar el calor (absorbido o emitido) por la muestra en cada uno de los procesos

Resp.

Para responder a la primera parte, basta usar la ecuación de estado de un gas ideal, ecuación (10),

$$PV = nRT,$$

Fácilmente podemos ver de esta relación, que el conocimiento de dos de las cantidades termodinámicas nos permite conocer la tercera. Encontramos que

$$T = \frac{PV}{nR},$$

En nuestro caso, donde  $n = 1$ , encontramos

$$T_1 = T_0 = \frac{P_0 V_0}{R} = 121.7 \text{ K},$$

donde  $R = 0.08214 \frac{\text{lbs atms}}{\text{mol K}}$ .

En el punto 2, tenemos que  $P_2 = P_0$  y  $V_2 = 3V_0$ , de esta forma obtenemos

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{R} = \frac{3P_0 V_0}{R} = 365.2 \text{ K}$$

Para obtener la temperatura  $T_3$ , usamos  $P = \frac{1}{3}P_0$  y  $V = 4.5 V_0$ , con lo cual se obtiene

$$T_3 = \frac{P_3 V_3}{R} = \frac{4.5 P_0 V_0}{3R} = 182.6 \text{ K}.$$

Asumiendo los valores en el punto 4, obtenemos para  $T_4$  lo siguiente

$$T_4 = \frac{P_4 V_4}{R} = \frac{4.5 P_0 V_0}{R} = 547.9 \text{ K}.$$

En la última etapa, el proceso es isotérmico, por lo cual se alcanza el estado 5 con la misma temperatura  $T_4$ ,

$$T_5 = T_4$$

Para responder a la segunda parte usamos la ecuación (24),

$$dE = n c_v dT,$$

o en su forma integral

$$\Delta E = \int dE = n c_v \int dT = n c_v \Delta T,$$

Obtenemos entonces, para la primera etapa

$$\Delta E_{12} = c_v \Delta T_{12} = 12.5 \frac{\text{joul}}{\text{mol K}} (T_2 - T_1) = 3043.6 \text{ joul}$$

Entre 2 y 3, encontramos

$$\Delta E_{23} = c_v \Delta T_{23} = 12.5 \frac{\text{joul}}{\text{mol K}} (T_3 - T_2) = -2282.7 \text{ joul}$$

En el tercer proceso obtenemos

$$\Delta E_{34} = c_v \Delta T_{34} = 12.5 \frac{\text{joul}}{\text{mol K}} (T_4 - T_3) = 4565.4 \text{ joul}$$

Para la cuarta fase, se tiene que el proceso es isotérmico, temperatura constante, por lo tanto no hay variación de la energía interna.

$$\Delta E_{45} = 0.$$

Para hallar el calor absorbido en cada etapa, podemos usar la formulación de la primera ley,

$$dQ = dE + dW$$

o en forma integral

$$\Delta Q = \Delta E + W,$$

donde  $W = \int P dV$ . Así, obtenemos, para la primera etapa, donde el proceso es isobárico, que el trabajo es

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_2 - V_1),$$

Este resultado representa el área bajo la curva. Tenemos entonces

$$W_{12} = \text{area} = P_0 (V_0 - 3V_0) = 1.0 \text{ atms } 20 \text{ lts} = 20 \text{ atms lts}$$

Para llevarlo al sistema MKS, usamos las transformaciones siguientes

$$1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pascal}$$

$$1 \text{ Pascal} = 1.0 \frac{\text{New}}{\text{m}^2}$$

$$1 \text{ lts} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

Encontramos entonces que

$$1 \text{ atms lts} = 1.013 \times 10^2 \text{ joul},$$

con lo cual, el resultado anterior es

$$W_{12} = 2026.0 \text{ joul}$$

Para calcular el trabajo en el segundo proceso (2,3), lo calculamos directamente del gráfico, como el área bajo la curva. Como puede verse esta área corresponde a la de un triángulo de altura  $P_2 - P_3$  y base  $V_3 - V_2$ , un rectángulo de igual base y de altura  $P_3$ . Así encontramos,

$$W_{23} = \frac{1}{2}(P_2 - P_3)(V_3 - V_2) + P_3(V_3 - V_2)$$

$$W_{23} = \frac{1}{2}(P_0 - \frac{1}{3}P_0)(4.5V_0 - 3V_0) + \frac{1}{3}P_0(4.5V_0 - 3V_0) = P_0V_0 = 10.0 \text{ atms lts} = 1013.0 \text{ joule}$$

### Problemas

1. Un mol de gas ideal, que ocupa inicialmente un volumen  $v_0 = 10.0$  lts, es comprimido bajo un proceso isotérmico hasta la mitad de su volumen. Si el trabajo hecho por el gas en este en este cambio es  $W = 1763$  joules, calcule:

- La temperatura  $T$  a la cual ocurre este proceso
- La presión inicial  $P_0$  y final  $P_f$  del gas

Resp:

$$T = 305.68 \text{ K} = 32.68^\circ \text{C}, \quad P_0 = 2.51 \text{ atms}, \quad P_f = 5.03 \text{ atms}$$

### Proceso cíclico.

Llamaremos procesos cíclicos a aquellos que se repiten, iniciándose con las mismas condiciones. En un diagrama  $P,V$  dicho proceso es representado por una curva cerrada (figura 13 ).

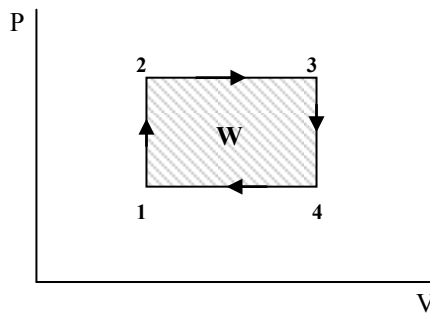


Fig 13

Se puede demostrar fácilmente que el trabajo total efectuado por el sistema (trabajo neto), es representado por el área encerrada por la curva. Es un hecho notable que al completarse el ciclo, la temperatura final es igual a la temperatura inicial, por lo tanto, la energía interna es la misma. De esta forma encontramos, para el ciclo mostrado en la figura 13, que

$$\Delta E_{123} = -\Delta E_{341} \quad (34)$$

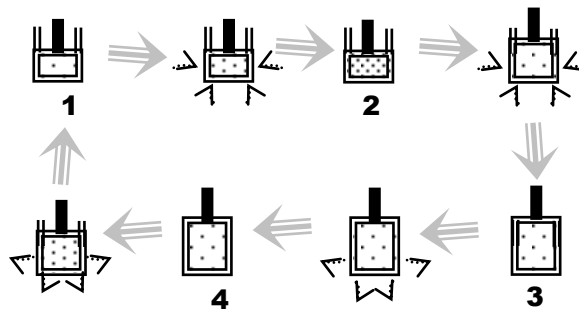


Fig. 14

Usando (21), en (34) obtenemos

$$Q_{123} - W_{123} = -Q_{341} + W_{341} \Rightarrow Q_{123} + Q_{341} = W_{123} + W_{341}$$

En la figura 14 se muestra esquemáticamente este proceso, podemos observar en ésta, que cuando el sistema va desde el estado 1 al estado 3, absorbe calor, mientras que cuando evoluciona desde 3 hasta

el estado inicial, emite calor. Asociaremos el calor absorbido con un signo positivo, mientras que al calor emitido le asignaremos el signo negativo. De esta forma tendremos

$$Q_{abs} - Q_{em} = W_{neto} \quad (35)$$

donde  $W_{neto} = W_{123} + W_{341}$  es el trabajo neto desarrollado por el sistema. Es conveniente notar que  $W_{123}$  es positivo, ya que el volumen aumenta,  $W_{341}$  es negativo, debido a que en esta fase el volumen está disminuyendo. Entonces, el trabajo realizado, por el sistema, en su entorno es igual a la cantidad de calor suministrado (alimentación) menos el calor que se desprende (residual). Evidentemente, mientras menos calor residual haya mayor será el trabajo. Esto nos permite, en términos prácticos, obtener una medida de la eficacia de una máquina térmica que funcione dentro de proceso cíclico. La forma más fácil es el cociente entre el trabajo obtenido y el calor con el cual se “alimenta” dicha máquina. Llamaremos a este parámetro eficiencia

$$e = \frac{W_{neto}}{Q_{abs}} = 1 - \frac{Q_{em}}{Q_{abs}} \quad (36)$$

Como puede verse de (36), la eficiencia aumenta en la medida que la relación entre el calor absorbido y el calor residual se hace menor. Mientras menor es esta relación el trabajo (como producto) será mayor. En general vemos que

$$0 \leq e \leq 1$$

En esta expresión los caso extremos corresponden a situaciones ideales, por ejemplo:  $e = 0$ , representa una máquina totalmente ineficiente, en la cual todo el calor absorbido es nuevamente emitido siendo el trabajo neto igual a cero. No podría sacársele provecho a un sistema de este tipo. Por otro lado,  $e = 1$  representa la máquina ideal, en la cual toda la energía suministrada se transforma en trabajo. Es esto lo que uno quisiera de una máquina, sin embargo la naturaleza pone sus limitaciones. En base a la experiencia se encuentra como una ley de la naturaleza **que es imposible construir una máquina térmica, que funcionando en un ciclo, sea capaz de usar toda la energía de alimentación (calor absorbido) para producir trabajo.** Esto representa una forma muy elemental de la segunda ley de la termodinámica y es esquematizado en la figura 15.

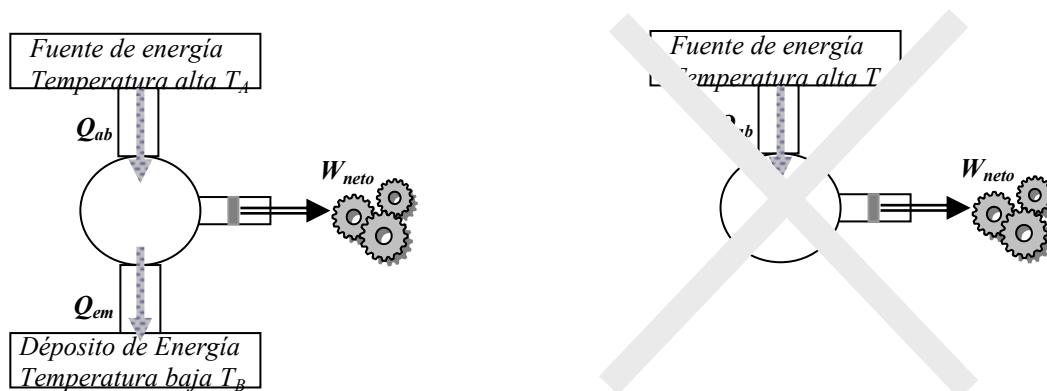


Fig 15

### Ciclo de Carnot

El ciclo de Carnot, representa el ciclo más eficiente bajo el cual, teóricamente, debería funcionar una máquina para tener el máximo rendimiento. Aún cuando una máquina operando en dicho ciclo, es completamente ideal, se usa éste para establecer las limitaciones que impone la naturaleza en los procesos térmicos. La segunda ley de la termodinámica puede establecerse en términos de este ciclo como sigue: “ Es imposible construir una máquina térmica cuya eficiencia supere a la de una máquina

de Carnot operando bajo las mismas temperaturas". Este ciclo consta de dos isothermas y dos adiabáticas, como es mostrado en el diagrama P,V de la figura 16.

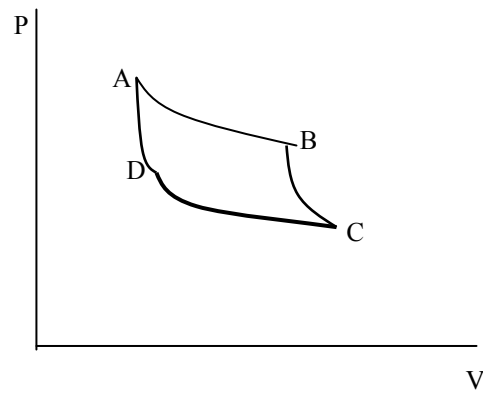


Fig 16

En este diagrama: el segmento A-B, representa una expansión isotérmica a una temperatura  $T_1$ , B-C corresponde a una expansión adiabática, por su parte C-D una compresión isotérmica, a una temperatura mas baja,  $T_2$ , mientras que la compresión representada en D-A, es adiabática. De acuerdo

a (36) la eficiencia es  $e = \frac{W_{neto}}{Q_{abs}} = 1 - \frac{Q_{em}}{Q_{abs}}$ , pasaremos a demostrar ahora que para este ciclo (Carnot)

dicha eficiencia puede expresarse en términos de las temperaturas. Para ello analicemos el ciclo:

En la primera fase, A-B, el sistema se expande bajo un proceso isotérmico, por lo cual no varia su energía interna, tal que el calor absorbido en esta etapa es igual al trabajo. De esta forma tenemos que

$$Q_{AB} = W_{AB} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right).$$

Por otra parte, de B-C el proceso es adiabático, encontramos entonces que

$$\begin{aligned} P_B V_B^\gamma &= P_C V_C^\gamma \\ T_1 V_B^{\gamma-1} &= T_2 V_C^{\gamma-1} \end{aligned}$$

donde  $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ .

Para la etapa C-D, el proceso vuelve a ser isotérmico, pero esta vez se trata de una contracción, por lo que el trabajo es negativo, encontramos entonces

$$Q_{CD} = W_{CD} = nRT_2 \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right)$$

Por último, encontramos que D-A, corresponde a una contracción adiabática, por lo cual

$$\begin{aligned} P_A V_A^\gamma &= P_D V_D^\gamma \\ T_1 V_A^{\gamma-1} &= T_2 V_D^{\gamma-1} \end{aligned}$$

Con estas ecuaciones encontramos que

$$\frac{T_1 V_B^{\gamma-1}}{T_1 V_A^{\gamma-1}} = \frac{T_2 V_C^{\gamma-1}}{T_2 V_D^{\gamma-1}} \Rightarrow \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \left(\frac{V_B}{V_A}\right) = \left(\frac{V_C}{V_D}\right) \Rightarrow \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right)$$

Por otro lado, tenemos

$$\begin{aligned} Q_{abs} &= Q_{AB} \\ Q_{em} &= Q_{CD} \end{aligned}$$

De esta manera vemos que

$$e = 1 - \frac{Q_{em}}{Q_{abs}} = 1 - \frac{Q_{CD}}{Q_{AB}} = 1 - \frac{nRT_2 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}{nRT_1 \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right)} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

### Problemas

Una máquina térmica, que funciona bajo un proceso cíclico con un período de segundo, tiene una eficiencia de 0.3. Si dicha máquina tiene una potencia de salida (trabajo por unidad de tiempo) de  $3 \times 10^5$  Wattios

- ¿ Que cantidad de calor, por minuto, absorbe esta máquina?
- ¿Qué cantidad de calor emite en una hora?

Resp.

a) Como sabemos la eficiencia de una máquina es la relación entre el trabajo realizado por ésta y la energía consumida (calor absorbido), entonces encontramos que

$$0.3 = \frac{W_{salida}}{Q_{abs}} \Rightarrow Q_{abs} = \frac{W_{salida}}{0.3}$$

Sabemos que la potencia de salida es el trabajo por unidad de tiempo realizado por la máquina, por lo tanto

$$W_{salida} = Potencia \times \Delta t,$$

en nuestro caso  $\Delta t = 60$  seg. Así encontramos

$$W = 3.0 \times 10^5 \frac{\text{Joul}}{\text{seg}} \times 60 \text{ seg} = 1.8 \times 10^7 \text{ Joul},$$

Por lo tanto, la cantidad de calor absorbido en un minuto es

$$Q_{abs} = 6 \times 10^7 \text{ Joul}.$$

b) Par calcular la cantidad de calor emitida, usamos

$$e = 1 - \frac{Q_{em}}{Q_{abs}} \Rightarrow Q_{em} = (1 - e)Q_{abs}$$

Entonces, en un minuto emite  $4.2 \times 10^7$  Joul. En una hora emitirá

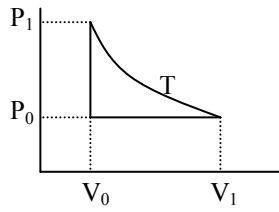
$$2.5 \times 10^9 \text{ Joul}$$

### Problemas propuestos

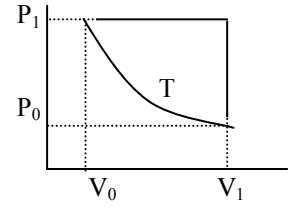
- Una máquina que presenta una eficiencia de 0.4, presenta una potencia de salida de 30 KW, Si en cada ciclo libera 10000 Joul, calcule:
  - La duración de cada ciclo
  - La cantidad de energía que absorbe en cada ciclo

Resp.

- $\Delta t = 0.223$  seg (aprox)                      b)  $Q_{abs} = 1.67$  Joul (aprox)
- Suponga que desea diseñar una máquina, que funcione bajo un ciclo con un mol de gas ideal de calor específico molar a volumen constante  $c_v = 12.5$  joul/mol-K, como sustancia de trabajo. Pero el diseño sólo permite el uso de uno de los dos ciclos mostrados en la figura. Ambos constan de un proceso isotérmico de temperatura T, uno isobárico y un isocórico, además se tiene que  $P_1 = 2P_0$  y  $V_1 = 2V_0$ 
    - ¿Cuál de ellos es el más eficiente?



(a)



(b)

3. Una máquina funciona tomando energía de una caldera que se encuentra a una temperatura de  $T_1 = 500 \text{ K}$  y entregando calor a un depósito a  $300 \text{ K}$ .

- a) ¿Cuál es la máxima eficiencia con la que puede trabajar dicha máquina?
- b) Sí absorbe energía a  $2000 \text{ joul/seg}$  ¿Cuál es la potencia de salida?

Resp.

- a)  $e_{max} = 0.4$
- b)  $1.2 \text{ Kw}$