



Universidad Autónoma del Estado de México
Unidad Académica Profesional Tlanguistenco

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

Unidad Académica Profesional Tlanguistenco

Programa educativo: Ingeniería en Plásticos

Unidad de Aprendizaje: **Termodinámica**

Unidad 3.- Maquinas térmicas y la Segunda Ley de la Termodinámica

Por:

M. en C. Isaias Alcalde Segundo

Agosto de 2018



UNIDAD 3. MAQUINAS TÉRMICAS Y LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

- 3.1 Maquinas térmicas y dispositivos cíclicos
- 3.2 Eficiencia térmica
- 3.3 Descripción e interpretación de la segunda ley
- 3.4 cambios de entropia
- 3.5 Ciclos de potencia de vapor: Carnot y Rankine
- 3.7 Ciclos de refrigeración: ciclo invertido de Carnot



Universidad Autónoma del Estado de México
Unidad Académica Profesional Tianguistenco

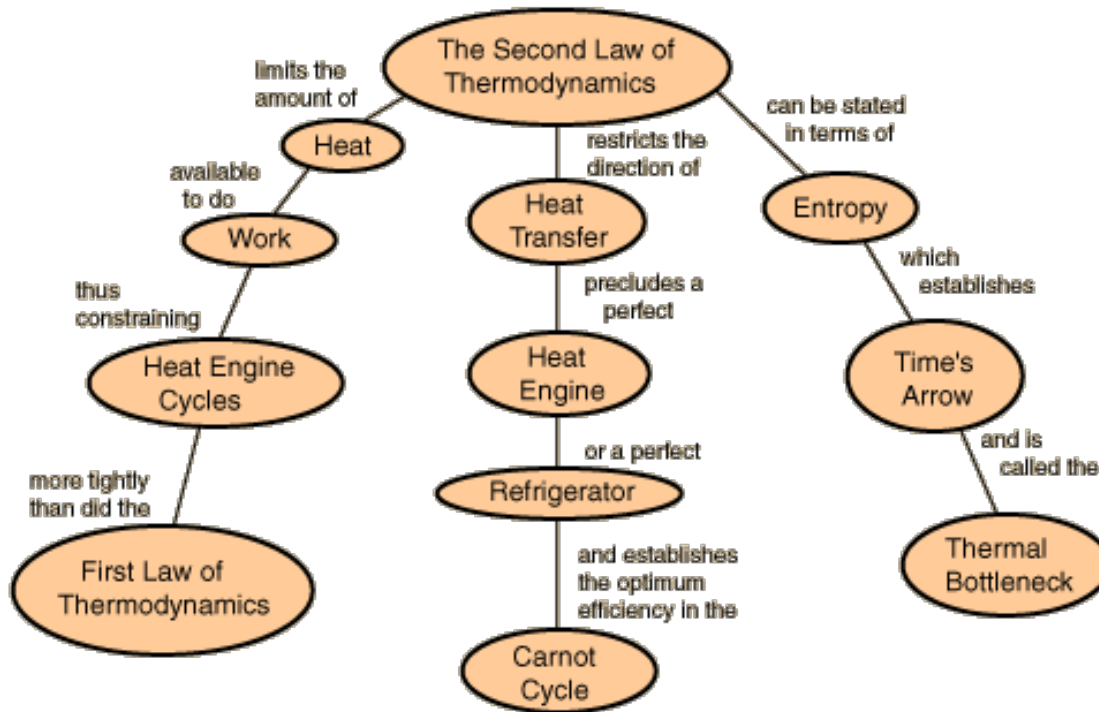
SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

"Desconocer la Segunda Ley de la Termodinámica es como no haber leído nunca una obra de Shakespeare".

Charles Percy Snow. Las dos culturas



Concepto sobre la Segunda Ley de la Termodinámica





Segunda Ley de la Termodinámica

La segunda ley de la termodinámica establece cuáles procesos pueden ocurrir y cuáles no en la naturaleza.

- Cuando dos objetos a diferente temperatura se ponen en contacto térmico entre sí, la energía térmica siempre fluye del objeto más caliente al más frío, nunca del más frío al más caliente.
- Una bola de hule que se deja caer al suelo rebota varias veces y finalmente queda en reposo, pero una bola que se encuentra en el suelo nunca empieza a botar por sí sola.
- Debido a los choques con las moléculas de aire y la fricción, un péndulo oscilante finalmente se detiene en el punto de suspensión. La energía mecánica se convierte en energía térmica; la transformación inversa de energía nunca ocurre.



Universidad Autónoma del Estado de México
Unidad Académica Profesional Tlanguistenco

La segunda ley de la termodinámica es un principio general que impone restricciones a la dirección de la **transferencia de calor**, y a la eficiencia posible en los **motores térmicos**.

La máxima eficiencia que se puede conseguir es la eficiencia de Carnot.



<http://curiosidades.batanga.com/4390/la-segunda-ley-de-la-termodinamica>



Leyes de la termodinámica

- a) La ley cero define la propiedad termodinámica, **TEMPERATURA**.
- b) La primera ley introduce el concepto de **ENERGÍA INTERNA, U** .
- c) La segunda ley implica la existencia de la propiedad termodinámica denominada **ENTROPÍA, S** .

La energía interna U es una medida de la *cantidad* de energía que posee un sistema, S es una medida de la *calidad* de dicha energía: una entropía alta quiere decir alta calidad y viceversa.



Declaración Cualitativa: Segunda Ley de la Termodinámica

- El calor no fluirá espontáneamente desde un objeto frío hacia un objeto caliente.
- Cualquier sistema libre de influencias externas, se vuelve mas desordenado con el tiempo. Este desorden se puede expresar en términos de una cantidad llamada entropía.
- No se puede crear un motor térmico, que extraiga calor y lo convierta todo en trabajo.
- Hay un cuello de botella que limita los dispositivos que convierten energía almacenada en calor y luego usar el calor para producir trabajo.



“la segunda ley se estableció mediante observaciones realizadas sobre la torpe y pesada realidad de hierro fundido de una máquina de Vapor, es aplicable a cualquier cambio si se expresa en términos abstractos. Visto de otra manera, una máquina de vapor encierra la esencia del cambio por más concreta (el hierro fundido es muy concreto) que sea como representación del mismo. ”

Fragmento de: Peter Atkins. “Las cuatro leyes del Universo”. iBooks.



3.1 Maquinas térmicas y dispositivos cíclicos

“Una máquina de Vapor, en su forma real y no abstracta, es un artefacto de hierro, con caldera, válvulas, tuberías y émbolos. Pero la esencia de una máquina de Vapor es algo más simple: consiste en una fuente de energía caliente (es decir, a temperatura alta), un mecanismo émbolo o turbina que transforma el trabajo, y un sumidero frío: un lugar donde deshacerse de la energía no utilizada, en forma de calor. ”

Fragmento de: Peter Atkins. “Las cuatro leyes del Universo”. iBooks.



Sadi Carnot (1796-1832)

“el rendimiento de una máquina de Vapor ideal no depende de la sustancia de trabajo, tan solo depende de las temperaturas a las que el calor se suministra desde la fuente de calor y se desecha en el sumidero frío.”

Fragmento de: Peter Atkins. “Las cuatro leyes del Universo”. iBooks.





Maquina de vapor-maquina térmica

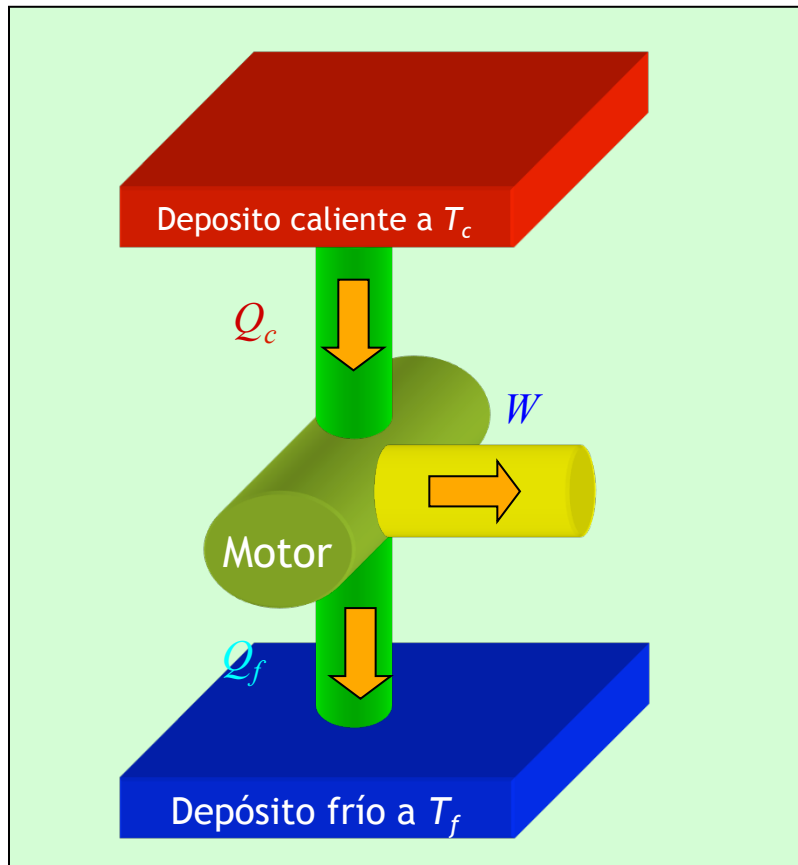
Se entiende por máquina térmica todo equipo que transforma calor en trabajo mecánico operando cíclicamente.

Con dicho concepto de máquina térmica el enunciado de Carnot puede expresarse:

“Toda máquina térmica requiere para su funcionamiento al menos dos fuentes de calor a diferentes temperaturas. La máquina funcionará tomando calor de la fuente de mayor temperatura, que denominaremos fuente caliente, producirá trabajo y entregará calor a la fuente de menor temperatura, que llamaremos fuente fría”.



Representación esquemática de una máquina térmica.



La máquina absorbe energía térmica Q_c de un depósito caliente, libera la energía térmica Q_f al depósito frío y efectúa un trabajo W .

Una máquina térmica lleva a cierta sustancia de trabajo a través de un proceso de un ciclo durante el cual:

- la energía térmica se absorbe de una fuente a alta temperatura,
- la máquina realiza trabajo, y
- la máquina expulsa energía térmica a una fuente de menor temperatura.

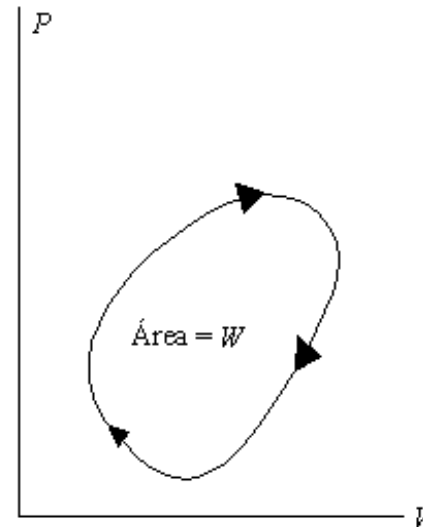
$$Q_c = Q_f + W$$



A partir de la primera ley de la termodinámica, el trabajo neto W hecho por la máquina térmica es igual al calor neto que fluye hacia ella. Como podemos ver de la figura, $Q_{neto} = Q_c - Q_f$; por lo tanto

$$W = Q_c - Q_f$$

El trabajo neto hecho por un proceso cíclico es el área encerrada por la curva que representa el proceso en el diagrama PV.





3.2 Eficiencia o rendimiento de una máquina térmica

La eficiencia térmica, e , de una máquina térmica se define como el cociente del trabajo que se produce y el calor que absorbe:

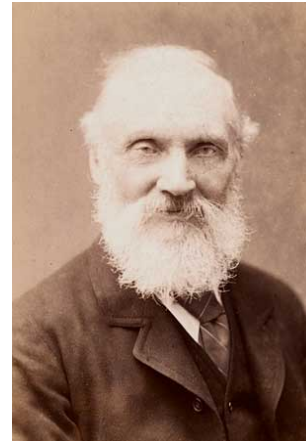
$$e = \frac{W}{Q_c} = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_{sumidero}}{T_{fuente}}$$

Esta fórmula se aplica a cualquier máquina térmica termodinámicamente ideal, independientemente de su diseño concreto.

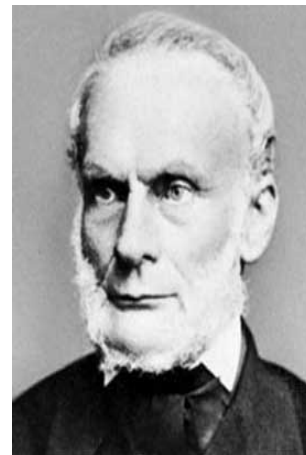


“Algo más avanzado el siglo, y desde la ignorancia casi completa sobre los trabajos de Carnot, se reavivó el interés por el calor; dos gigantes intelectuales irrumpieron en escena y estudiaron la cuestión del cambio, y en particular la conversión de calor en trabajo, desde una perspectiva diferente.”

Fragmento de: Peter Atkins.
“Las cuatro leyes del Universo”. iBooks.



William Thomson o
Lord Kelvin
(1824-1907)



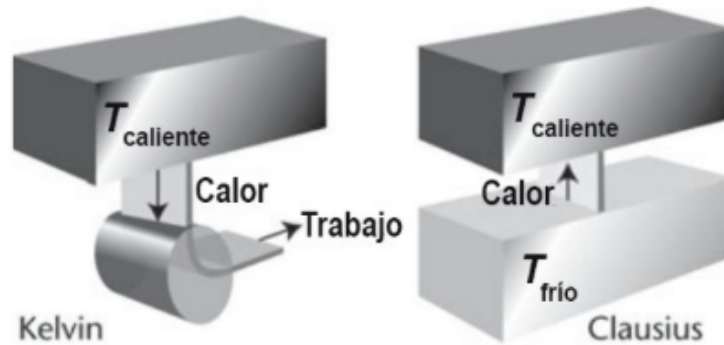
Rudolph Clausius
(1822-1888)



3.3 Descripción e interpretación de la segunda ley de la termodinámica.

Enunciado de Kelvin de la Segunda Ley de la Termodinámica

Es imposible la existencia de un proceso cíclico en el cual el calor absorbido de una fuente de calor se convierta íntegramente.



“ Las observaciones de Kelvin (a la izquierda) y Clausius (a la derecha) son, respectivamente, que es esencial la existencia de un sumidero frío para el funcionamiento de una máquina térmica y que el calor no fluye espontáneamente desde un cuerpo frío a uno más caliente.”

Fragmento de: Peter Atkins. “Las cuatro leyes del Universo”. iBooks.



Enunciado de Clausius de la segunda ley de la termodinámica

“Reflexionó sobre un proceso más simple: el flujo de calor entre cuerpos a diferente temperatura. Identificó el fenómeno cotidiano de la energía que fluye **espontáneamente** en forma de calor desde un cuerpo a temperatura alta hasta otro a temperatura más baja.”

Fragmento de: Peter Atkins. “Las cuatro leyes del Universo”. iBooks.

En termodinámica, *espontaneo* significa que no precisa de la realización de trabajo de ningún tipo para ocurrir. En términos generales <<espontaneo>> es sinónimo de <<natural>>.

En termodinámica espontaneo se refiere a la *tendencia* a ocurrir que posee un cambio.

El calor no se transfiere desde un cuerpo a temperatura baja hasta uno a temperatura alta a menos que este proceso vaya acompañado por un cambio que ocurra en algún sitio.



“el calor puede ser transferido en la dirección «equivocada» (no espontánea), pero para conseguir dicha transferencia debe realizarse trabajo. Esto puede observarse en la vida ordinaria: podemos enfriar objetos en un frigorífico, lo que conlleva absorber calor de ellos y depositarlo en el medio, más cálido, pero para conseguirlo tenemos que realizar trabajo —para que el frigorífico funcione debe estar conectado a una fuente de alimentación; el quemado de combustible en una central eléctrica que puede estar muy lejos es el cambio último que debe ocurrir en alguna parte del medio para que la refrigeración tenga lugar.”

Fragmento de: Peter Atkins. “Las cuatro leyes del Universo”. iBooks.

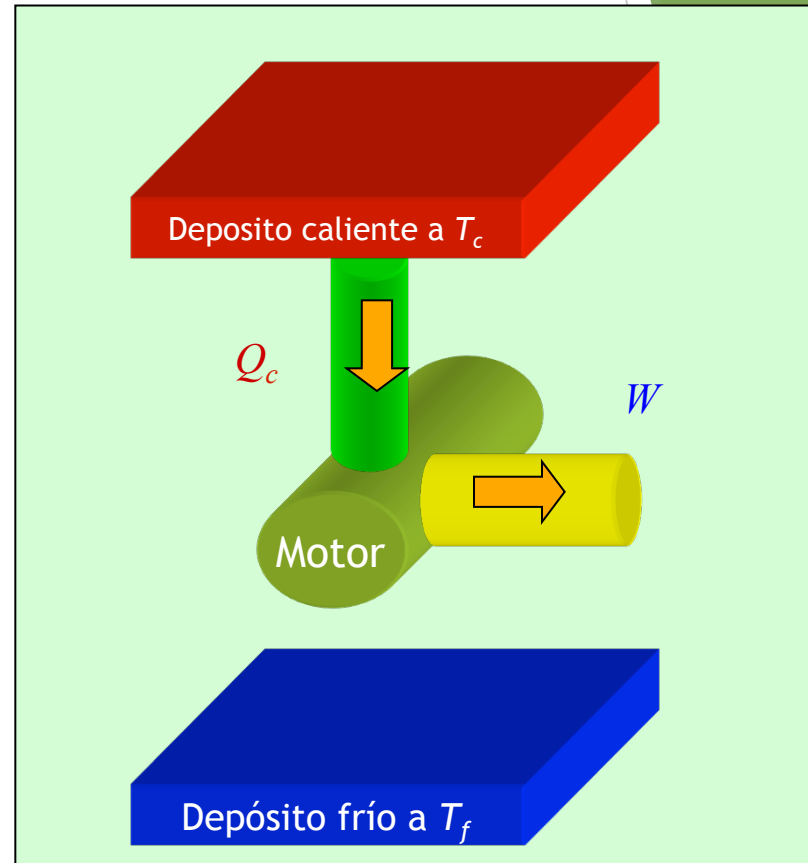


Forma de Kelvin-Planck de la segunda ley de la termodinámica establece lo siguiente:

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

$$Q_c = W$$

Esto no sería posible

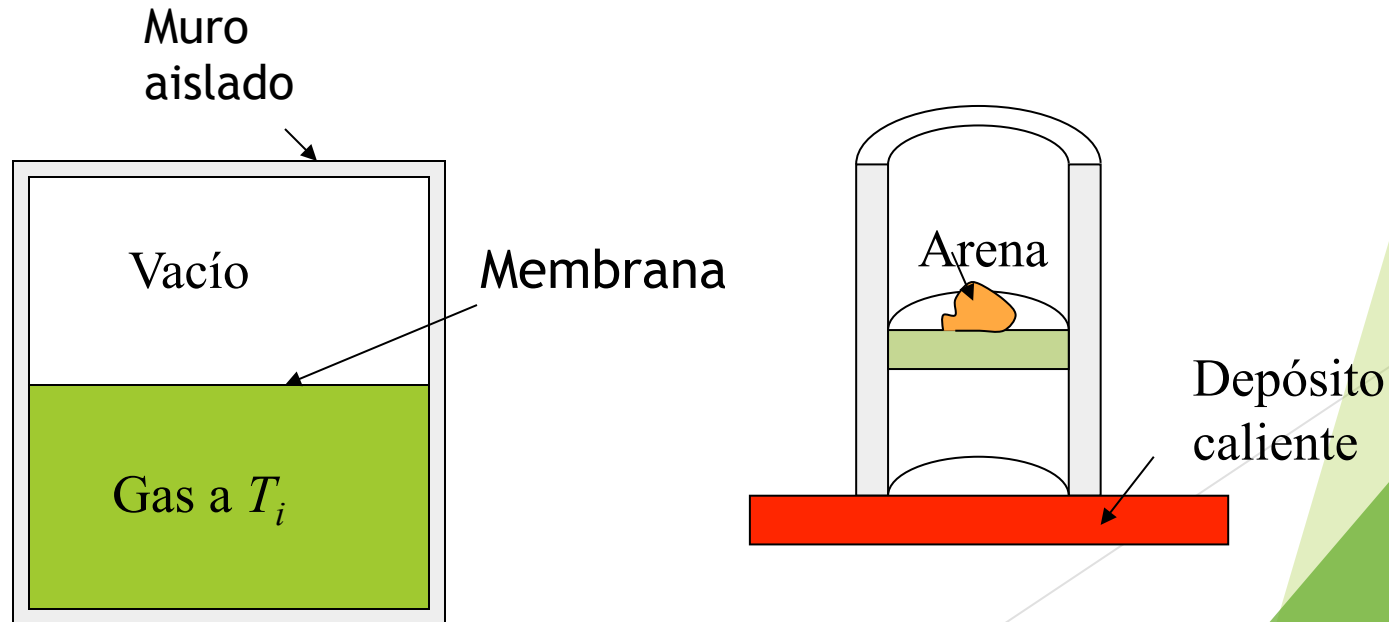




Procesos reversibles e irreversibles

Un proceso reversible, es uno que puede efectuarse de manera tal que, a su conclusión, tanto el sistema como sus alrededores, hayan regresado a sus condiciones iniciales exactas. Un proceso que no cumple con esta condición es irreversible.

TODOS LOS PROCESOS EN LA NATURALEZA SON IRREVERSIBLES





3.4 Entropía

Considere un proceso infinitesimal en un sistema entre dos estados de equilibrio.

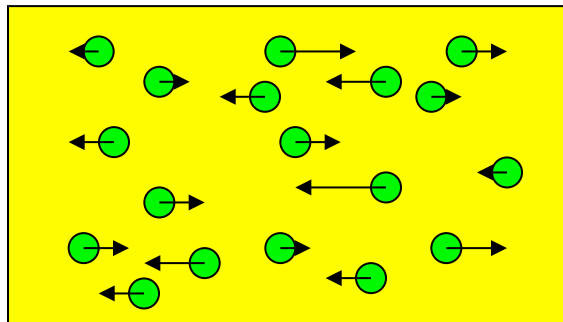
Sea dQ_r es la cantidad de energía térmica que se transferiría si el sistema hubiera seguido una trayectoria reversible, entonces el cambio en la entropía dS , independientemente de la trayectoria real seguida, es igual a la cantidad de energía térmica transferida a lo largo de la trayectoria reversible dividida entre la temperatura absoluta del sistema:

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

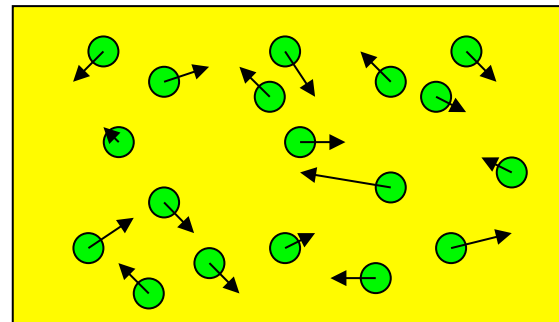


Cuando la energía térmica es absorbida por el sistema, dQ_r , es positiva y por lo tanto la entropía crece. Cuando la energía térmica es liberada por el sistema, dQ_r , es negativa y la entropía disminuye.

La entropía del universo aumenta en todos los procesos.



Estado ordenado



Estado desordenado



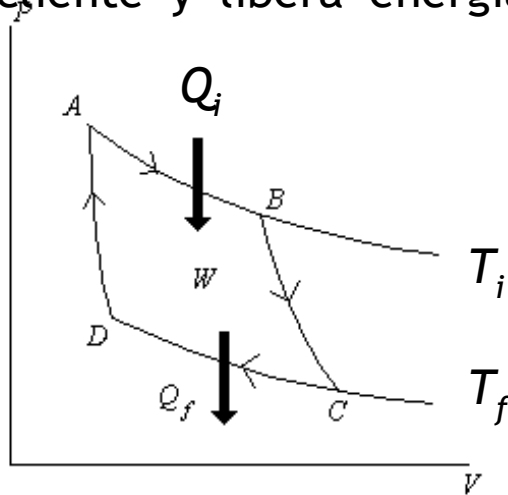
Si dQ_r es la energía térmica transferida cuando el sistema está a una temperatura T , entonces el cambio de entropía en un proceso reversible arbitrario entre un estado inicial y un estado final es

$$\Delta S = \int_i^f dS = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

El cambio en la entropía de un sistema solo depende de las propiedades del estado de equilibrio inicial y final.



En un ciclo, la máquina absorbe energía térmica Q_i del depósito caliente y libera energía térmica Q_f al depósito frío.



$$\Delta S = \frac{Q_i}{T_i} - \frac{Q_f}{T_f}$$

Donde el signo negativo representa el hecho de que la energía térmica Q_f es liberada por el sistema. Para el ciclo de Carnot se cumple que

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

Al usar este resultado en la expresión para ΔS , encontramos que el cambio total en la entropía para la máquina de Carnot que opera en un ciclo es cero.



Para un sistema que sigue un ciclo arbitrario.

Puesto que la función entropía es una función de estado y, por lo tanto, sólo depende de las propiedades de un estado de equilibrio determinado, concluimos que $DS = 0$ para cualquier ciclo.

En general, podemos escribir esta condición en la forma matemática

$$\oint \frac{dQ_r}{T} = 0$$

Donde la integral es sobre un ciclo cerrado.



Proceso reversible y cuasiestático para un gas ideal

Un gas ideal experimenta un proceso reversible y cuasiestático de un estado inicial T_i , V_i a otro final T_f , V_f . Calculemos el cambio de entropía en este proceso.

De acuerdo con la primera ley, $dQ = dU + dW$, donde $dW = PdV$. Recordando que para un gas ideal $dU = nC_v dT$, y por la ley del gas ideal, tenemos que $P = nRT/V$. En consecuencia, se puede expresar la energía térmica transferida como

$$dQ_r = dU + PdV = nC_v dT + nRT \frac{dV}{V}$$



Integrando ambos términos

$$\frac{dQ_r}{T} = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Suponiendo que C_V sea constante sobre el intervalo en cuestión, e integrando a partir de T_i, V_i a T_f, V_f se obtiene

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ_r}{T} = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

ΔS puede ser positiva o negativa dependiendo de si el gas absorbe o expulsa energía térmica durante el proceso. Por último, en un proceso cíclico, $\Delta S = 0$.



Cambios de entropía en procesos irreversibles

Se ha encontrado experimentalmente que el cambio de entropía es el mismo para todos los procesos que ocurren entre un conjunto de estados inicial y final.

Calculemos ahora los cambios de entropía para procesos irreversibles entre dos estados de equilibrio ideando un proceso reversible (o serie de procesos reversibles) entre los mismos dos estados y calculando $\int dQ_r / T$ para el proceso reversible.

El cambio de entropía para el proceso irreversible es el mismo que el del proceso reversible entre los dos mismos estados de equilibrio.



Expansión libre de un gas

Cuando se rompe la membrana, el gas se expande irreversiblemente de modo que ocupa un volumen más grande.

$$\Delta S = \int \frac{dQ_r}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dQ_r$$

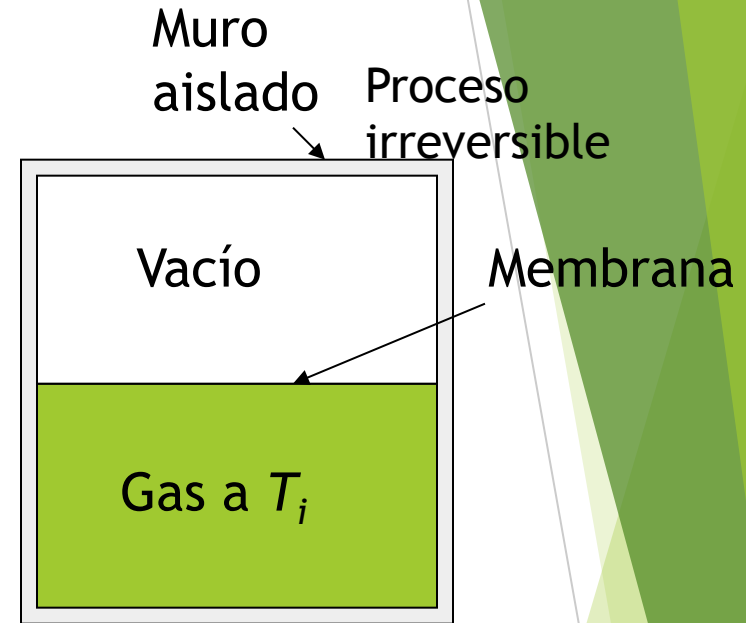
Para calcular Q_r sustituimos el proceso por un proceso isotérmico reversible.

Como la expansión es isotérmica:

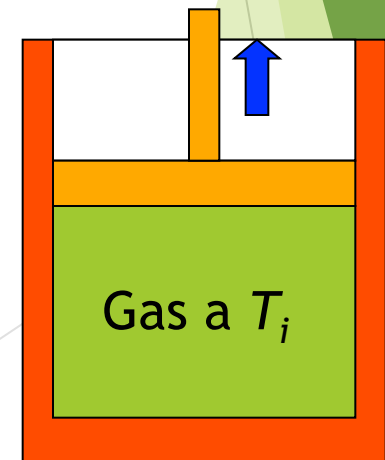
$$W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = Q_r$$

Entonces:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$



Proceso reversible
El gas se expande
en un proceso
cuasiestático





Transferencia irreversible de calor

Una sustancia de masa m_1 , calor específico c_1 y temperatura inicial T_1 , se pone en contacto térmico con una segunda sustancia de masa m_2 , calor específico c_2 y temperatura inicial T_2 , donde $T_2 > T_1$. La temperatura final T_f es:

$$T_f = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

El calor lo calculamos con: $dQ = mcdT$

El cambio en la entropía es:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_f} m_1 c_1 \frac{dT}{T} + \int_{T_2}^{T_f} m_2 c_2 \frac{dT}{T} = m_1 c_1 \ln \frac{T_f}{T_1} + m_2 c_2 \ln \frac{T_f}{T_2}$$



máquina de Carnot

Universidad Autónoma del Estado de México
Unidad Académica Profesional Tlanguistenco

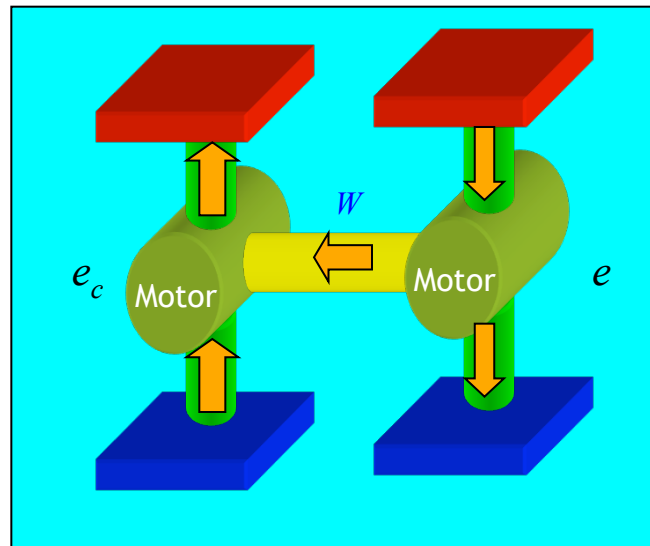
El teorema de Carnot puede enunciarse como sigue:

Ninguna máquina térmica real que opera entre dos depósitos térmicos puede ser más eficiente que una máquina de Carnot operando entre los mismos dos depósitos.

Describiremos brevemente algunos aspectos de este teorema.

Primero supondremos que la segunda ley es válida. Luego, imaginamos dos máquinas térmicas que operan entre los mismos depósitos de calor, una de las cuales es una máquina de Carnot con una eficiencia e_c , y la otra, cuya eficiencia, e , es más grande que e_c .

Si la máquina más eficiente se opera para accionar la máquina de Carnot como un refrigerador, el resultado neto es la transferencia de calor del depósito frío al caliente. De acuerdo con la segunda ley, esto es imposible. En consecuencia, la suposición de que $e > e_c$ debe ser falsa.



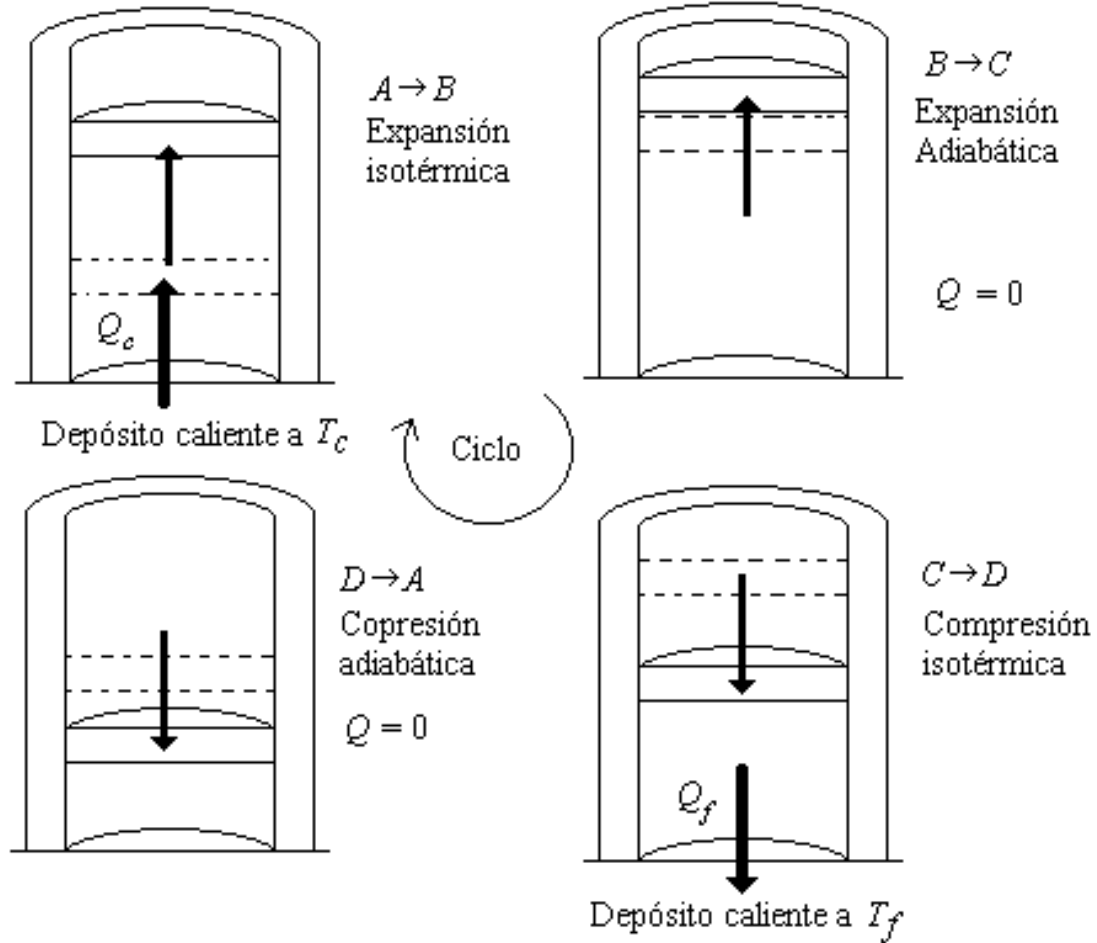


3.5 Ciclos de potencia de gas. La máquina de Carnot

- Las máquinas 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 momentos es el trabajo neto que entrega la máquina térmica.
- El ciclo de CARNOT es un ciclo considerado como el de mayor rendimiento térmico, por que el calor convertido en trabajo térmico es mayor con respecto a otros ciclos.
- Los ciclos ideales de las máquinas térmicas sirven también como patrones de comparación con ciclos reales de estas máquinas.

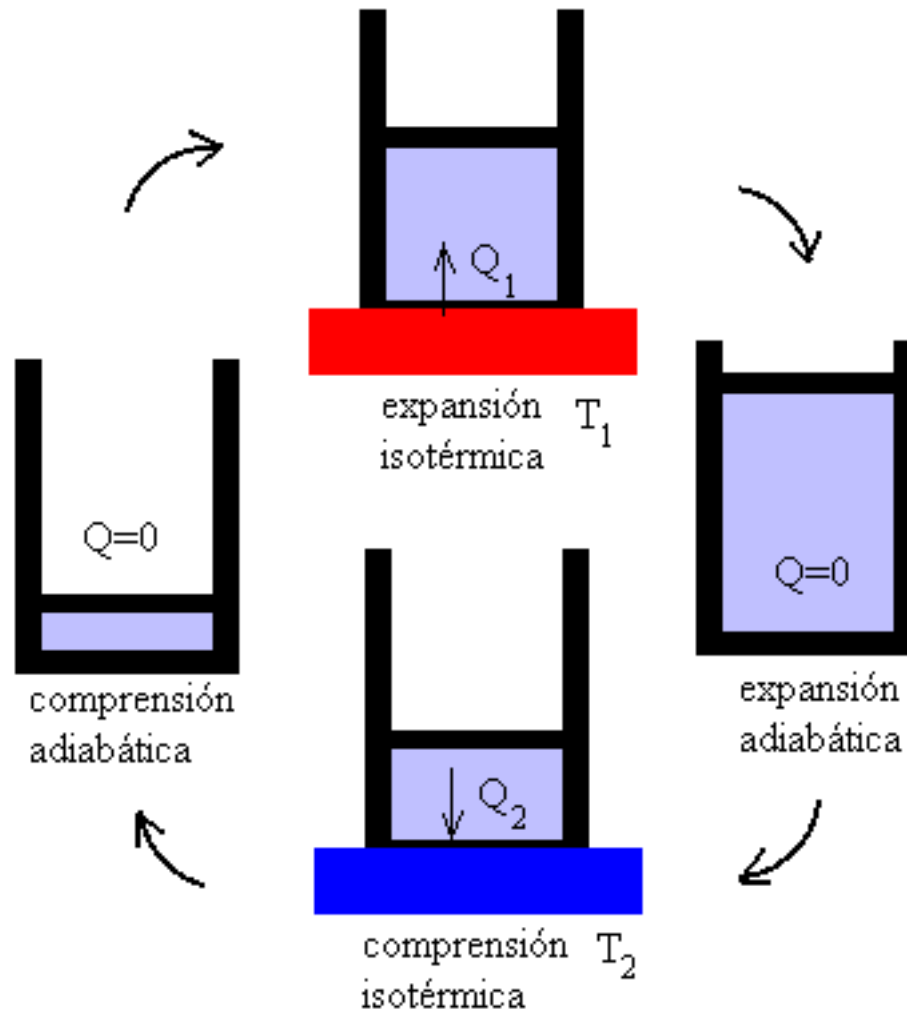


El ciclo de Carnot





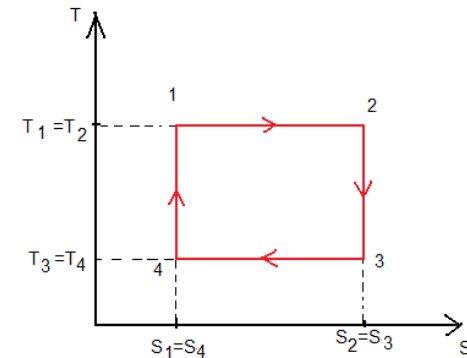
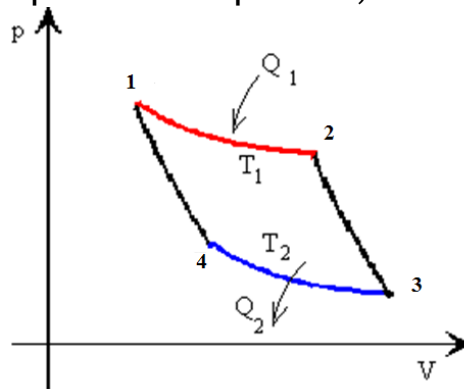
El ciclo de Carnot: tiempos del motor de Carnot





El ciclo de CARNOT está compuesto de cuatro procesos:

- 1-2 Proceso isotérmico de expansión; se expande por que hay disminución de presión y aumento de volumen, en este proceso se suministra calor al fluido operante.
- 2-3 Proceso isentrópico de expansión; donde el fluido operante al expandirse produce trabajo.
- 3-4 Proceso isotérmico de compresión; internamente reversible durante la cual se cede un calor al medio exterior.
- 4-1 Proceso isentrópico de compresión; el fluido de trabajo alcanza la temperatura alta inicial.



Diagramas típicos para un gas ideal que experimenta un ciclo de CARNOT.



El trabajo realizado es: **Eficiencia del ciclo Otto**

$$W = Q_c - Q_f$$

Los procesos B \rightarrow C y D \rightarrow A ocurren a volumen constante entonces

$$Q_c = nC_V(T_C - T_B) \quad \text{y} \quad Q_f = nC_V(T_D - T_A)$$

La eficiencia es:

$$e = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}$$

En A \rightarrow B se cumple: $T_A V_A^{g-1} = T_B V_B^{g-1}$

En C \rightarrow D se cumple: $T_C V_C^{g-1} = T_D V_D^{g-1}$

Sea $V_1 = V_A = V_D$ y $V_2 = V_C = V_B$ sustituyendo en la anteriores y simplificando se llega a

$$e = 1 - \frac{1}{(V_1/V_2)^{\gamma-1}}$$

Donde V_1/V_2 es la razón de compresión



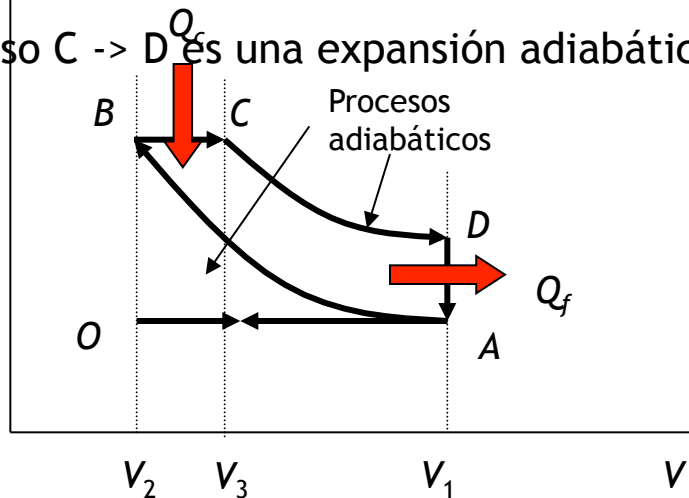
El motor Diesel

En el motor Diesel se comprime aire con una razón de compresión mayor que en el motor Otto. El combustible es inyectado en el punto máximo de la compresión.

Los procesos $O \rightarrow A$, $A \rightarrow B$, $D \rightarrow A$ y $A \rightarrow O$ son iguales que en el ciclo Otto.

El proceso $B \rightarrow C$ corresponde a una expansión isobárica cuando el combustible es inyectado y se enciende. En este proceso hay una entrada de calor Q_c .

El proceso $C \rightarrow D$ es una expansión adiabática de los gases calientes.





3.7 Ciclos de refrigeración

La Segunda Ley en las máquinas frigoríficas Refrigeradores y bombas de calor

Las máquinas frigoríficas (refrigeradores y bombas de calor) funcionan a la inversa de las máquinas térmicas; es decir, absorbe energía térmica Q_f del depósito frío y entrega energía térmica Q_c al depósito caliente, consumiendo trabajo, W .

Un *refrigerador* saca energía térmica de un local frío y desecha ese calor al entorno que está a mayor temperatura.

Una *bomba de calor* calienta un local tomando energía del entorno más frío, la que vierte luego dentro del local que está a mayor temperatura. Las bombas de calor también pueden funcionar en reverso y enfriar un local funcionando como refrigerador.



Diagrama esquemático de un refrigerador.

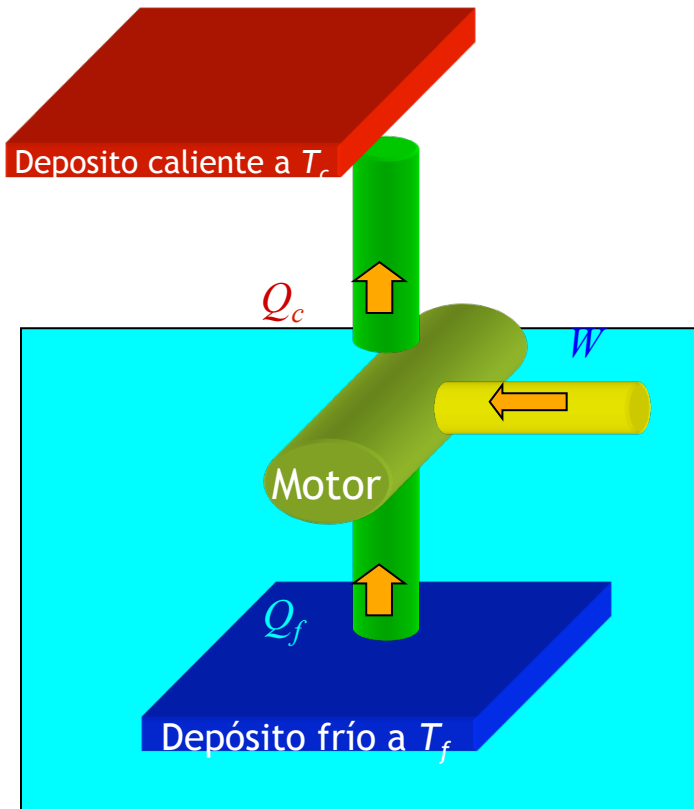
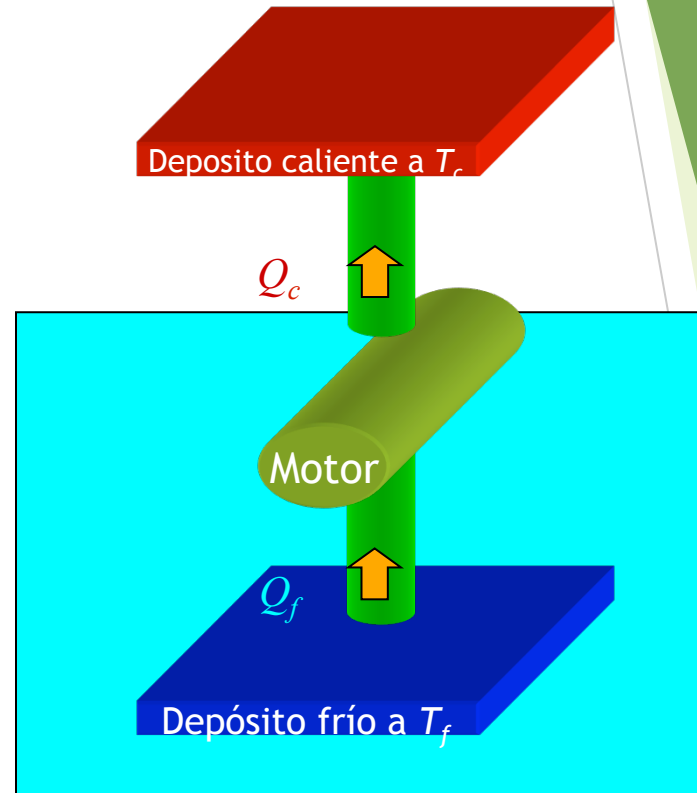


Diagrama esquemático de un refrigerador imposible.





Eficiencia

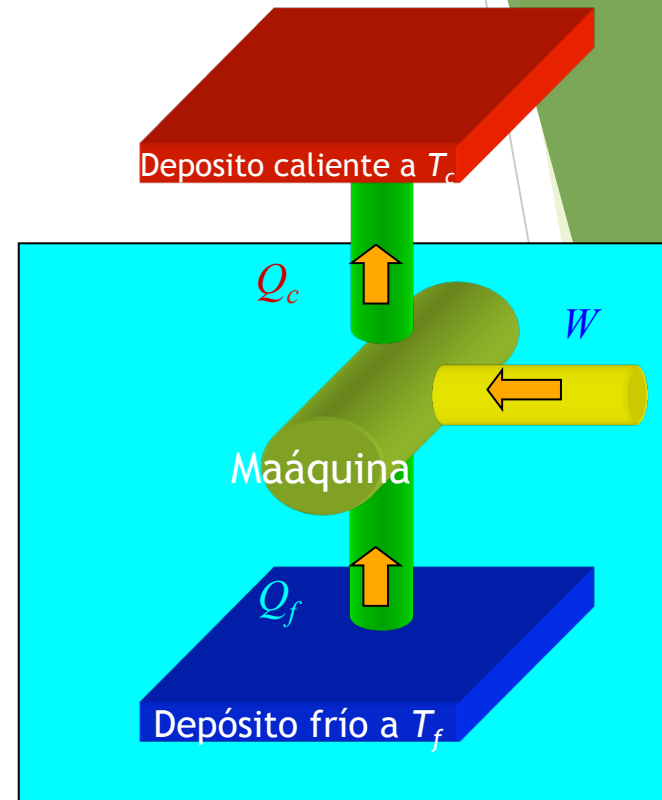
Una bomba de calor es un dispositivo mecánico que transporta energía térmica de una región a baja temperatura a una región a temperatura mayor.

Para estas máquinas se define la **eficiencia** como la relación entre el calor absorbido del depósito frío y el trabajo necesario para ello.

$$e = \frac{Q_f}{W} = \frac{Q_f}{Q_c - Q_f} = \frac{Q_f}{Q_c} - 1 = \frac{T_{sumidero}}{T_{fuente}} - 1$$

El trabajo lo suministra el compresor.

$$Q_c = Q_f + W$$





La eficacia de la bomba de calor, en el modo de calentamiento, se describe en función de un número conocido como el **coeficiente de realización, CDR**.

$$\text{CDR (bomba de calor)} \equiv \frac{\text{calor transferido}}{\text{trabajo hecho por la bomba}} = \frac{Q_c}{W}$$

Una máquina térmica en un ciclo de Carnot que opere a la inversa constituye una bomba de calor. El máximo coeficiente de realización es

$$\text{CDR}_f \text{ (bomba de calor)} = \frac{T_c}{T_c - T_f}$$



Durante su operación, un refrigerador elimina una cantidad de energía térmica Q_f del interior del refrigerador, y en el proceso (igual que la bomba de calor) su motor realiza trabajo W . El coeficiente de realización de un refrigerador o de una bomba de calor se define en términos de Q_f :

$$\text{CDR (refrigerador)} = \frac{Q_f}{W}$$

En este caso, el coeficiente de realización más alto posible es también el de un refrigerador cuya sustancia de trabajo se lleva por un ciclo de máquina térmica de Carnot a la inversa.

$$\text{CDR}_f \text{ (refrigerador)} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$



Bibliografía

a) Básica

- Subrata, B. (2016). Termodinámica. México: Pearson Educación.
- Cengel, Y. A. Y Boles, M. A. (2015). Termodinámica. México: McGraw-Hill.
- Nieto, C. (2014). Termodinámica. España: Dextra Editorial S. L.

b) Complementaria:

- Atkins, P. (1999). Química Física. España: Omega.
- Atkins, P. Las cuatro leyes del universo. Editor digital: Piolon
- Zemansky, M. W., Dittman, R. H. (1985). Calor y termodinámica. México: McGraw-Hill.