

3. Reversibilidad e irreversibilidad.

Teorema del trabajo máximo

Índice

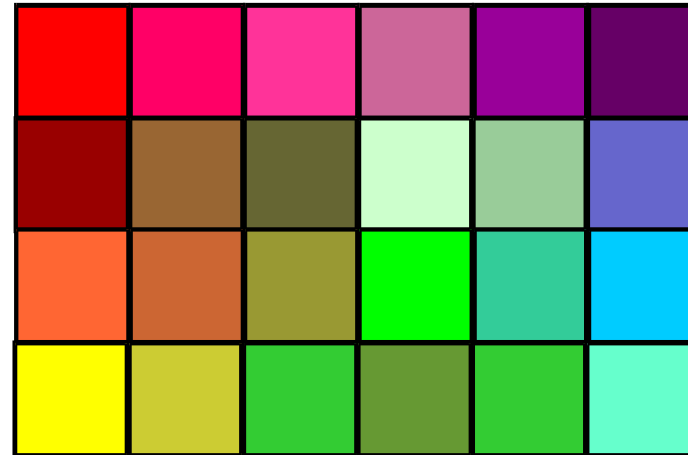
1. Procesos cuasiestáticos
2. Procesos reversibles e irreversibles
3. Teorema del trabajo máximo obtenible
4. Procesos infinitesimales.
5. Eficiencia termodinámica de un motor, frigorífico o bomba térmica.

1. Procesos casiestáticos

La relación fundamental $S(U, V, N_1, \dots, N_r)$ da la entropía de **estados de equilibrio** de un sistema simple.

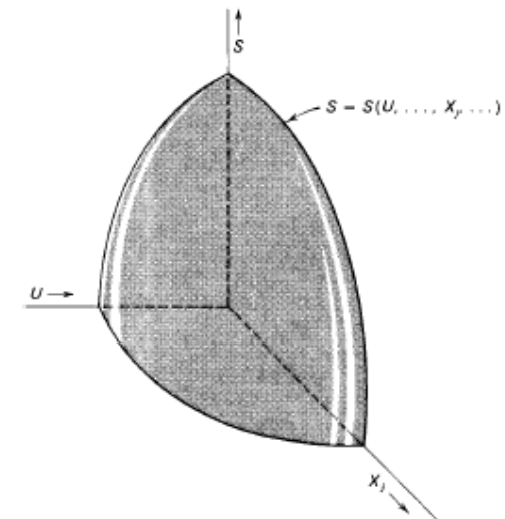
La entropía de **un sistema fuera del equilibrio es menor que ésta** (Postulado II) y depende de más parámetros.

Imaginar que la temperatura es diferente en distintos puntos, representado por distintos colores en la figura. La entropía total depende de las temperaturas de cada punto.



Por otro lado, **para un sistema en equilibrio**

Con los requerimientos de los postulados: ($T > 0$) y S ser función univaluada de U y de los demás parámetros extensivos debe tener una forma parecida a la figura



Sistema compuesto

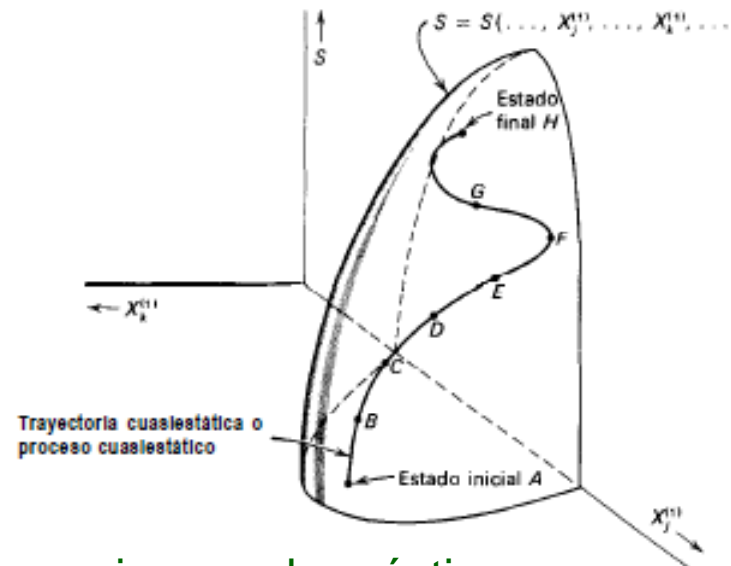
Por simplificar, consideremos un sistema compuesto de sólo dos partes. La entropía total (del universo): $S(U_1, V_1, N_1, \dots, U_2, V_2, N_2, \dots)$

Pero dado que $U=U_1+U_2$, $V=V_1+V_2, \dots$ (y también $S = S_1+S_2$) se puede escribir en función de los parámetros de un subsistema y de los del sistema total:

$$S(U_1, V_1, N_1, \dots, U, V, N, \dots)$$

Considerando constantes los parámetros extensivos del sistema total y representando S en función de los del subsistema 1 queda algo como la figura

Un **proceso casiestático** ideal es una sucesión de estados de equilibrio A, B, C,...



Se llama casiestático porque frecuentemente se consigue en la práctica haciendo un proceso muy lento de modo que los dos subsistemas están casi en equilibrio durante todo el proceso

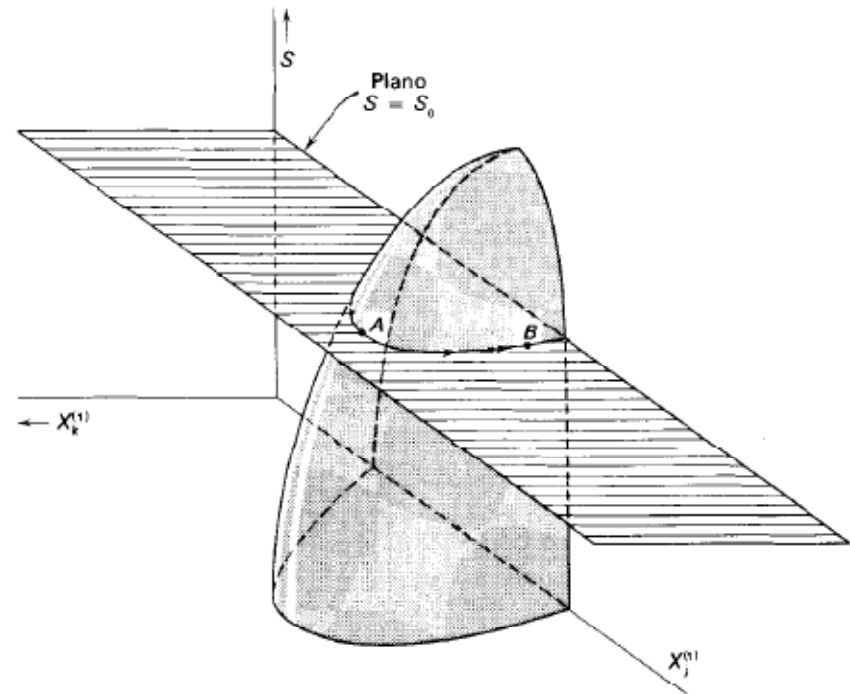
Los diferenciales que hemos usado hasta ahora: dU , dS , corresponden a procesos casiestáticos

2. Procesos reversibles e irreversibles

En la figura anterior, por el postulado II (o 2º principio de Termodinámica) ningún punto puede estar más abajo que alguno de los anteriores

Un proceso se llama **reversible** si la entropía total (del “universo”) permanece constante (figura de al lado).

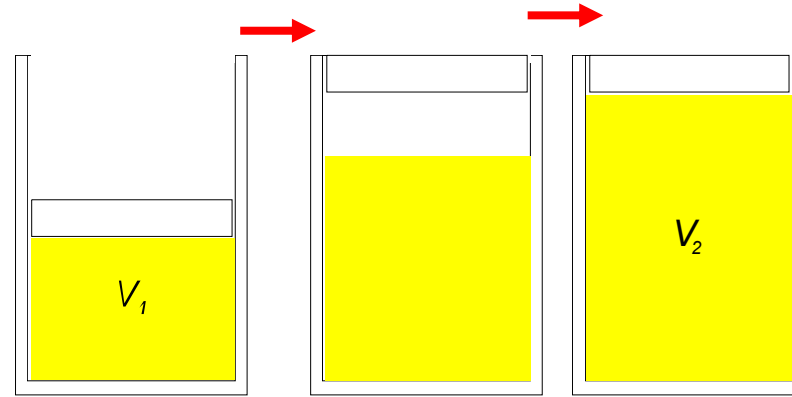
Se llama **irreversible** si la entropía del universo final es mayor que la inicial (figura de la página anterior)



Un proceso irreversible se llama así porque el opuesto es imposible, si no intervienen otras fuentes (más bien sumideros) de calor (con lo que el universo ya es otro) que “se lleven” la disminución de entropía necesaria para devolver el sistema a la situación inicial.

Dos ejemplos:

Ej. 1 Se tiene un cilindro que contiene un volumen V_1 de gas ideal simple a temperatura T_1 . a) Repentinamente se sube el pistón. Determinar la temperatura finales y el cambio de entropía. b) Lo mismo si el pistón se sube muy lentamente. Las paredes son adiabáticas en los dos casos.



a) El gas no sigue el movimiento del pistón luego el trabajo es cero. El calor es también nulo por lo que **se conserva la energía del gas**

$$NcRT_f = NcRT_i \Rightarrow T_f = T_i = T_1$$

$$P_f = \frac{NRT_f}{V_2} = P_i \frac{V_1}{V_2}$$

$$\Delta S = NcR \ln \frac{T_f}{T_i} + NR \ln \frac{V_f}{V_i} = NR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad \text{IRREVERSIBLE}$$

Notar que para volver al estado inicial debemos realizar (como mínimo) una compresión isoterma de modo que el sistema recibe trabajo del exterior y cede calor a una fuente necesaria para mantener $T = \text{cte}$ (de lo contrario se calentaría).

b) Casiestático. El pistón sufre por abajo continuamente la presión del gas que está casi en equilibrio (“expansión adiabática”). Dado que está casi en equilibrio, por arriba actuamos con un fuerza externa igual y opuesta

$$dW = -PdV = dU = cNRdT$$

Por otro lado el gas está siempre en equilibrio: $PdV = \frac{NRT}{V} dV$

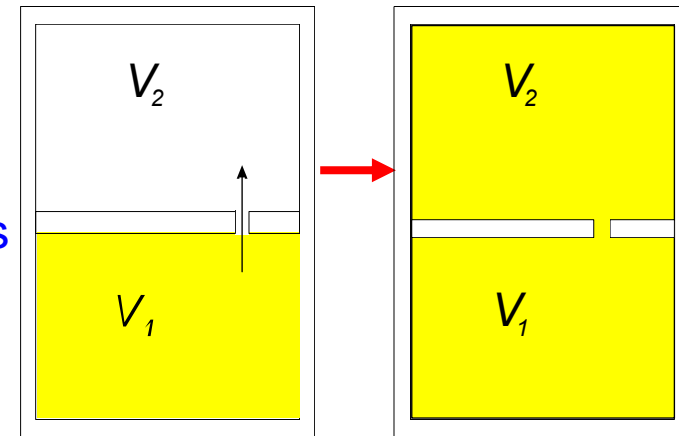
$$-\frac{NRT}{V} dV = cNRdT \Rightarrow -\frac{dV}{V} = c \frac{dT}{T} \Rightarrow -\ln \frac{V_2}{V_1} = c \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = NRc \ln T_2 + NR \ln V_2 - NRc \ln T_1 - NR \ln V_1$$

$$= NR \left(c \ln \frac{T_2}{T_1} + \ln \frac{V_2}{V_1} \right) = 0$$

REVERSIBLE

Ej. 2 En un depósito de volumen V_1 hay N moles de gas ideal simple a temperatura T_1 . Se abre un orificio y el gas se comunica con otro depósito inicialmente vacío (“expansión libre”). La pared es diatérmica y no se suministra calor durante el proceso. Determinar la temperatura y presión finales y el incremento de entropía.



Dado que $W = Q = 0$ se conserva la energía

$$NcRT_f = NcRT_i \Rightarrow T_f = T_i = T_1$$

$$P_f = \frac{NRT_f}{V_1 + V_2} = P_i \frac{V_1}{V_1 + V_2}$$

$$\Delta S = NcR \ln \frac{T_f}{T_i} + NR \ln \frac{V_f}{V_i} = NR \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} > 0 \quad \text{IRREVERSIBLE}$$

Se puede hacer casiestático, abriendo el paso a pequeños intervalos o mediante un orificio muy estrecho, pero la situación final es la misma y el proceso también irreversible.

Es decir **REVERSIBLE** \Rightarrow **CASIESTÁTICO** pero la implicación opuesta no es cierta

3. Teorema del trabajo máximo **extraído**. Ejemplo introductorio

Se tienen dos focos térmicos a temperaturas T_1 y T_2 ($T_1 < T_2$) formados por sustancias de igual capacidad calorífica molar constante C (ecuación de estado $U = NCT$). ¿Cuál es el trabajo máximo que puede obtenerse mediante una máquina térmica que opere entre esos dos focos?

La máquina funcionará extrayendo una pequeña cantidad de calor dQ_2 del foco caliente y cediendo otra cantidad dQ_1 al frío, de modo que obtiene dW . Con eso el foco caliente disminuirá su temperatura y el caliente la aumentará. La máquina se parará cuando los dos focos estén a la misma temperatura final T_f .

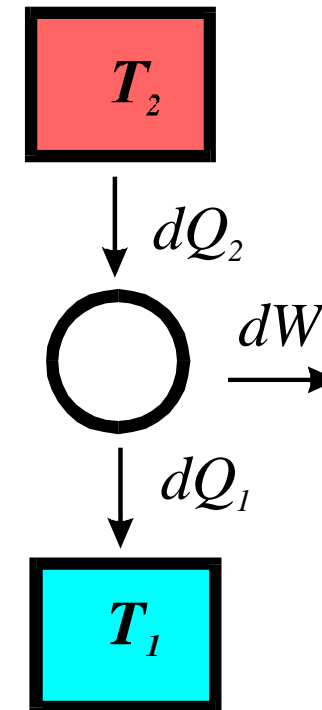
El calor total extraído de (2) es: $Q_2 = NC(T_2 - T_f)$

Y el calor cedido a (1): $Q_1 = NC(T_f - T_1)$

El trabajo obtenido: $W = Q_2 - Q_1 = NC(T_2 + T_1 - 2T_f)$

Será mayor cuanto menor sea T_f . HASTA AQUÍ EL 1^{er} PRINCIPIO

Ahora veamos qué dice el 2^o PRINCIPIO



El cambio total de entropía del foco (1) es: $\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{dQ_1}{T'_1} = NC \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT'_1}{T'_1} = NC \ln \frac{T_f}{T_1}$

Donde T'_1 es la temperatura del foco (1) en cualquier instante intermedio

Análogamente para el foco (2): $\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_f} \frac{dQ_2}{T'_2} = NC \int_{T_2}^{T_f} \frac{dT'_2}{T'_2} = -NC \ln \frac{T_2}{T_f}$

El cambio de entropía del universo es pues :

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = NC \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2} \geq 0$$

El Postulado II (2º principio) impone que $T_f^2 \geq T_1 T_2$

Luego el máximo trabajo (mínima T_f) ocurre si se cumple la igualdad, lo que corresponde a un proceso reversible.

Reemplazando $T_f = (T_1 T_2)^{1/2}$, el trabajo máximo es: $W_{\max} = NC(T_2 + T_1 - 2\sqrt{T_1 T_2})$

Que sólo depende de los estados inicial y final de los focos

Teorema del trabajo máximo. Enunciado general.

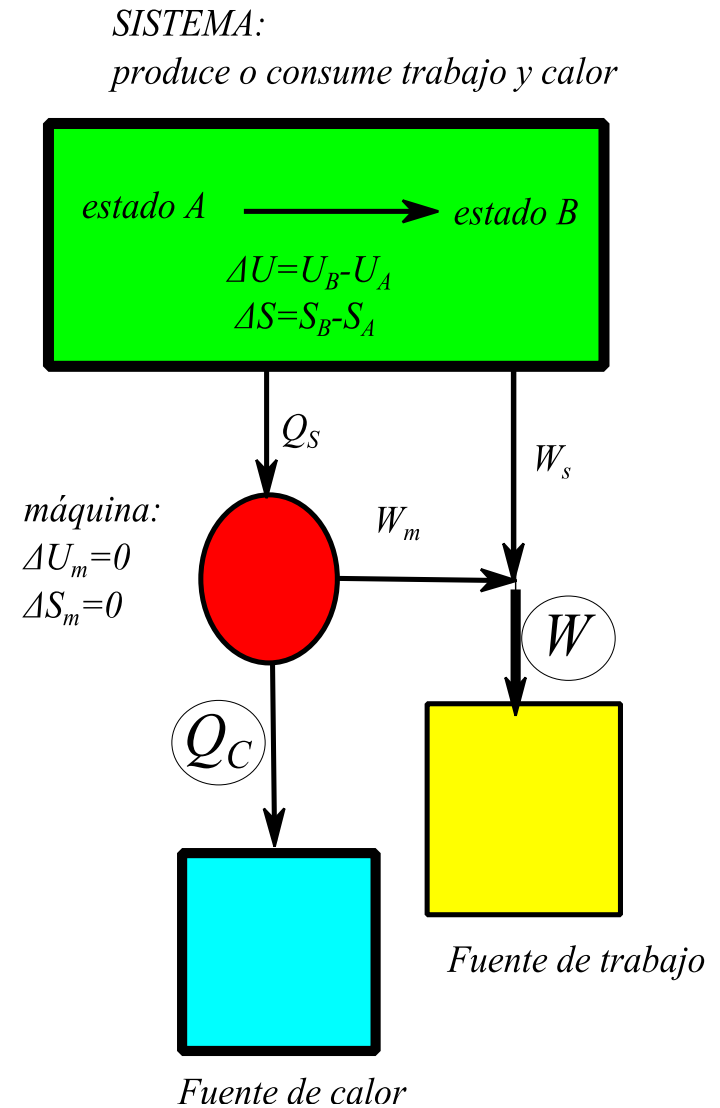
Fuente de calor a T constante

Consideremos en primer lugar un sistema que evoluciona desde un estado A a otro B bien determinados existiendo una fuente de calor a temperatura constante T_c a la que se cede un calor Q_c y otra fuente de trabajo a la que cede W , ambas reversibles.

Por la conservación de la energía se tiene:

$$W + Q_c = -\Delta U = -(U_B - U_A) \Rightarrow W = U_A - U_B - Q_c$$

Es decir W será mayor cuanto menor sea el calor cedido a la fuente



Variaciones de entropía de la fuente y del sistema

Por otra parte la entropía del sistema es una función de estado, por lo que su variación es perfectamente conocida:

$$\Delta S = S_B - S_A$$

Y la variación de entropía de la fuente es

$$\Delta S_c = Q_c / T_c$$

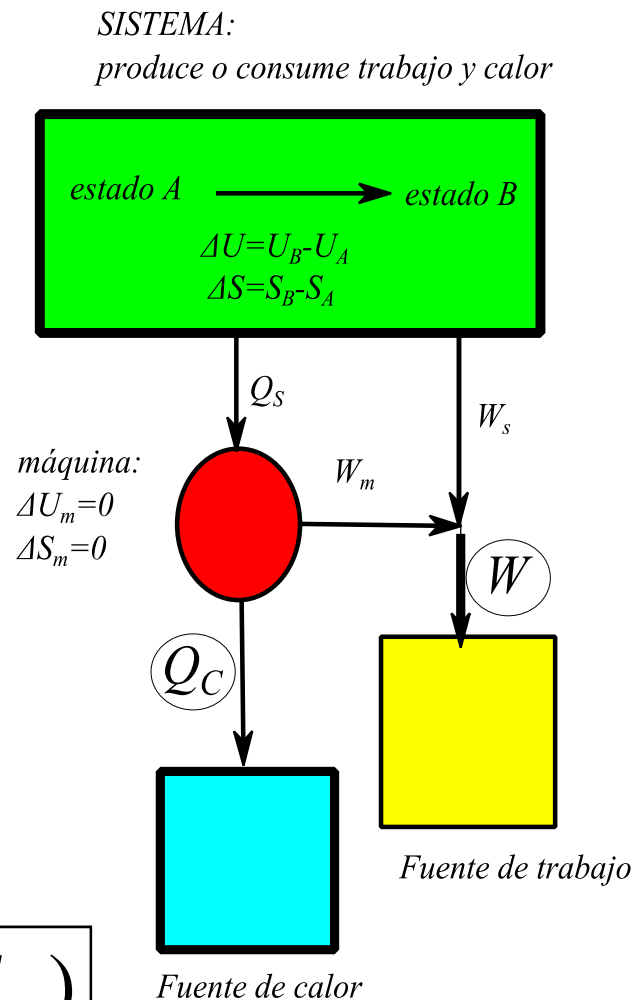
El postulado II exige que $\Delta S_{univ} = \Delta S_c + \Delta S \geq 0$ es decir:

$$Q_c \geq T_c (S_A - S_B)$$

El **máximo trabajo obtenido** W_{max} ocurre cuando se cumple la igualdad, es decir en un **proceso reversible**, y vale:

$$W \leq W_{max} = U_A - U_B - T_C (S_A - S_B)$$

Notar que W_{max} no depende de los estados intermedios del sistema, ni de cuál es el proceso seguido, ni de cómo es la máquina (en ingeniería W_{max} se llama "exergía")



Ejemplo: La fuente no es infinita sino que tiene número de moles N y capacidad calorífica constante C . Su temperatura inicial es T_{ci} . Determinar la temperatura final de la fuente y el trabajo máximo

Si la fuente recibe un calor Q_c la temperatura final es: $T_{cf} = T_{ci} + \frac{Q_c}{NC}$

Y el incremento de entropía de la fuente: $\Delta S_c = \int \frac{dQ_c}{T_c} = \int_{T_{ci}}^{T_{cf}} \frac{NCdT_c}{T_c} = NC \ln \frac{T_{cf}}{T_{ci}} \geq S_A - S_B$

El mínimo es $S_A - S_B$
(reversible) y entonces T_{cf} y Q_c son los menores posibles y W el máximo

El trabajo obtenido y el máximo posible son pues:

$$W = U_A - U_B - Q_c = U_A - U_B - NC(T_{cf} - T_{ci}) \leq \\ \leq U_A - U_B - NCT_{ci} \left(\exp \frac{S_A - S_B}{NC} - 1 \right) = W_{\max}$$

4. Proceso infinitesimal

El resultado anterior es interesante porque nos da un valor del trabajo máximo obtenible.

No es necesario que la fuente de calor sea de $T_c = \text{cte}$ (fuente infinitamente grande). Basta decir que el máximo trabajo corresponde al mínimo calor Q_c lo que también corresponde al mínimo incremento de entropía de la fuente que es $S_A - S_B$, en cuyo caso el proceso es también reversible.

En este caso el trabajo máximo **SÍ** depende de cómo es la fuente (su capacidad calorífica $C(T_c)$ y número de moles) y no se puede evaluar de forma general.

Sí que es posible obtener el trabajo máximo para un proceso infinitesimal (en que el estado del sistema cambia muy poco):

$$dW = -dU - dQ_c \leq -dU + T_c dS$$

El trabajo máximo obtenible corresponde a la igualdad, en cuyo caso la variación de entropía del universo es cero y el proceso reversible

$$dW_{\max} = -dU + T_c dS$$

Es muy interesante escribir el trabajo máximo obtenido en función del calor dQ y trabajo dW (supongamos >0 si son cedidos por el sistema) proporcionados por el sistema, que NO NECESARIAMENTE SON IGUALES A LOS RECIBIDOS POR LA FUENTE DE CALOR Y TRABAJO RESPECTIVAMENTE.

Se tiene:

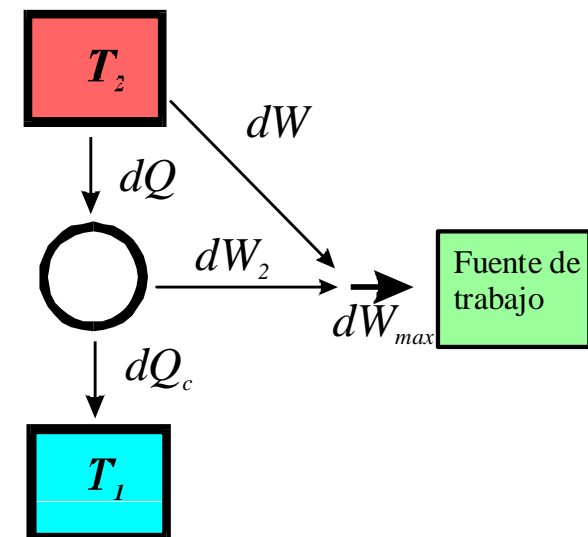
$$dU = -dQ - dW$$

$$dW_{\max} = dQ + dW + T_c dS = dQ + dW - T_c \frac{dQ}{T} = dQ \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) + dW$$

O sea: $dW_{\max} = dW_2 + dW$

Donde: $dW_2 = dQ \left(1 - \frac{T_c}{T} \right)$

El resultado anterior indica que el trabajo máximo obtenible es la suma del trabajo directamente realizado por el sistema, y el que se puede obtener convirtiendo parte del calor cedido en trabajo mediante una máquina térmica reversible



Ejemplo: Un cilindro de volumen V_A contiene N moles de gas ideal simple a temperatura T_A y se expande hasta un volumen V_B y temperatura T_B . Se tiene una fuente de calor infinita a temperatura constante T_B . ¿Cuál es trabajo máximo que puede obtenerse? Calcularlo explícitamente para el siguiente proceso en dos etapas: 1) Expansión adiabática reversible hasta la temperatura T_B 2) Expansión isoterma hasta el volumen final V_B .

Trabajo máximo:

$$W_{\max} = U_A - U_B + T_B(S_B - S_A) = NcR(T_A - T_B) + T_B \left(NcR \ln \frac{T_B}{T_A} + NR \ln \frac{V_B}{V_A} \right)$$

1) Expansión adiabática hasta T_B

$$W_1 = -\Delta U = U(T_A, V_A) - U(T_B, V_B) = NcR(T_A - T_B)$$

El volumen tras este primer paso es:

$$P_A V_A^\gamma = P_1 V_1^\gamma \Rightarrow T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_1^{\gamma-1} \quad \gamma - 1 = \frac{c_P}{c_V} - 1 = \frac{c+1}{c} - 1 = \frac{1}{c}$$

Por tanto:
$$V_1 = \left(\frac{T_A}{T_B} \right)^c V_A$$

2) Expansión isoterma hasta V_B

$$W_2 = \int_1^B P dV = \int_{V_1}^{V_B} \frac{NRT_B}{V} dV = NRT_B \ln \frac{V_B}{V_1} = NRT_B \ln \left[\frac{V_B}{V_A} \left(\frac{T_B}{T_A} \right)^c \right]$$

$$W_1 + W_2 = W_{\max}$$

pues los dos procesos son reversibles

5. Eficiencia termodinámica (o de Carnot) de un motor, un frigorífico y una bomba de calor

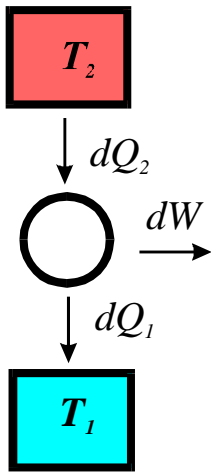
Como regla mnemotécnica, en todos los casos la eficiencia es lo que se obtiene / lo que hay que “pagar”

En todos los casos la **eficiencia máxima** corresponde a funcionamiento reversible:

$$dS_{univ} = 0 \Rightarrow \frac{dQ_2}{T_2} = \frac{dQ_1}{T_1}$$

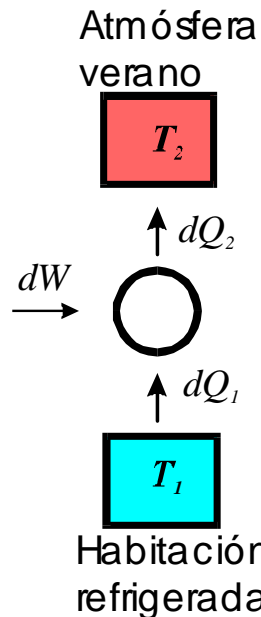
Y además (cons energía):

$$dQ_2 - dQ_1 = dW$$



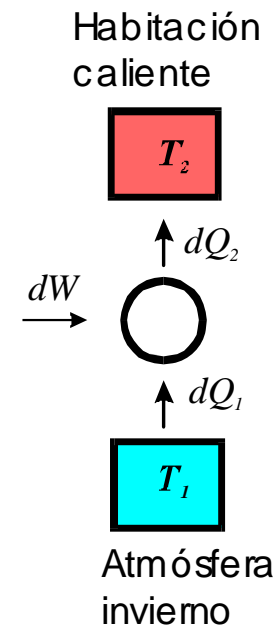
Motor

$$\varepsilon = \frac{dW}{dQ_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} < 1$$



Refrigerador

$$\varepsilon = \frac{dQ_1}{dW} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \gg 1$$



Bomba térmica

$$\varepsilon = \frac{dQ_2}{dW} = \frac{T_2}{T_2 - T_1} > 1$$