

# 4 Procesos cíclicos

0. Introducción
1. El ciclo de Carnot
2. Medida de temperatura y de entropía
3. Máquinas endorreversibles
4. El ciclo de Otto
5. El ciclo Diesel
6. El ciclo de Stirling
7. El proceso de Joule Thomson
8. El coeficiente de Joule-Thomson

# 0. Introducción

Hemos hablado del trabajo máximo que se puede obtener a partir de fuentes de calor (o el trabajo mínimo que es necesario aportar para llevar calor de un foco frío a otro más caliente), pero sin considerar cómo trabaja efectivamente la máquina que lo hace.

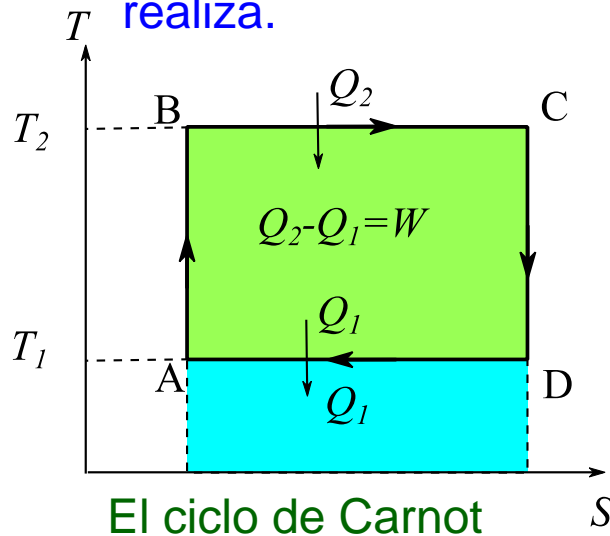
Es muy conveniente que la máquina trabaje **cíclicamente**, volviendo al **estado inicial**, pues en otro caso no se puede repetir el proceso y se necesitaría otra máquina para continuar produciendo trabajo **continuamente**. Una excepción: la desmagnetización adiabática para conseguir temperaturas de 10 mK trabaja habitualmente en un solo proceso no cíclico.

La principal característica de una máquina cíclica es al cabo de un ciclo completo que **las variaciones de energía y/o entropía de la máquina son cero**. Ocurren variaciones solamente en las fuentes de calor y/o trabajo.

En este capítulo tratamos algunos procesos cíclicos que permiten efectivamente obtener trabajo llevando calor de un foco caliente a otro más frío, o que permiten llevar calor de un foco frío a otro más caliente aportando trabajo. Casi todos ellos pueden funcionar **como motores o como refrigeradores** (circulando en sentido contrario)

# 1 El ciclo de Carnot (Sadi Carnot, 1834)

El ciclo de Carnot está formado por **dos adiabáticas y dos isotermas** y es el que consigue la eficiencia máxima trabajando con sólo dos fuentes de calor a  $T_s = \text{ctes}$  y una de trabajo, tanto como motor como frigorífico o bomba térmica, independientemente de la sustancia que lo realiza.



Área azul: Calor  $Q_1$  cedido al foco frío en un ciclo. Signos indicados por las flechas

Área verde: Calor total recibido por la máquina = trabajo realizado en el ciclo completo.

$Q_2$ : Calor extraído del foco caliente: área azul + verde

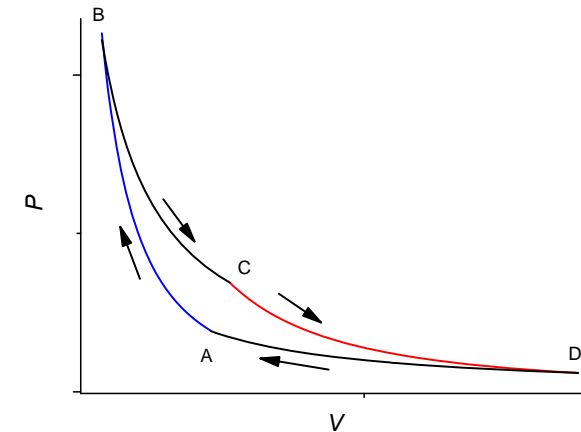


Diagrama PV para un gas ideal

A→B **Adiabática**

B→C **Isoterma a  $T_2$**

C→D **Adiabática**

D→A **Isoterma a  $T_1$**

$$Q_1 / T_1 = S_D - S_A = S_C - S_B = Q_2 / T_2$$

Eficiencia: 
$$e = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

## 2 Medida de la temperatura y de la entropía

La eficiencia de Carnot depende sólo de las temperaturas de los focos pero es independiente de cómo está construida la máquina o los focos, con tal que todos los procesos sean reversibles.

Eligiendo arbitrariamente como  $T_0$  la temperatura de un foco dado (las unidades de temperatura) se puede medir la  $T$  de cualquier otro foco “simplemente” midiendo la cantidad calor extraído y cedido por un motor (o frigorífico) de Carnot que trabaje entre esos dos focos.

Históricamente, por compatibilidad con las definiciones anteriores, se elige  $T_0 = 273.16$  K (exactamente) – la temperatura del punto triple del agua (cuando coexisten en equilibrio sólido, líquido y vapor, lo que sólo puede ocurrir a una temperatura y  $P = 610.5$  Pa) Nota: en la reunión de 2007 el CIPM propuso cambiar la definición haciendo que  $k_B = 1.38065 \times 10^{-23}$  J/K exactamente, pero no se ha adoptado oficialmente. Eso haría que el PT del agua tenga  $T_0 = 273.16000 \pm 0.00049$  K

La **entropía absoluta** (sin la adición de una *cte* arbitraria) puede obtenerse a partir de la medida de la capacidad calorífica:

$$S(T, P) = \int_0^T \frac{C_p(T, P) dT}{T}$$

El cero absoluto es inalcanzable pero puede alcanzarse una temperatura suficientemente baja y los datos disponibles pueden extrapolarse hasta el cero absoluto usando alguna aproximación teórica.

Por ejemplo, la capacidad calorífica de un sólido no conductor ni magnético a baja temperatura es muy aproximadamente proporcional a  $T^3$

Para el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (como ejemplo de sustancia sólida a  $P = 0$ ) por debajo de 30 K la ley  $C_p = AT^3$  se cumple con gran precisión, mejor cuanto más baja es  $T$ , pero hay medidas desde menos de 5 K. Por lo tanto en un gran rango de  $T$  (de 5 K a 30 K) la teoría y las medidas coinciden, así que podemos imaginar que esa ley se cumple perfectamente y decir que:

$$S(T = 1 \text{ K}, P = 0) = \int_0^{5\text{K}} \frac{AT^3}{T} dT = \frac{1}{3} A = \frac{1}{3} C_p(5 \text{ K}, P = 0) = 4.2620 \times 10^{-4} \text{ J/mol.K} \equiv S_0$$

Ahora con los datos medidos, la entropía absoluta es  $S(T, P = 0) = S_0 + \int_{5\text{K}}^T \frac{C_p(T, P = 0) dT}{T}$

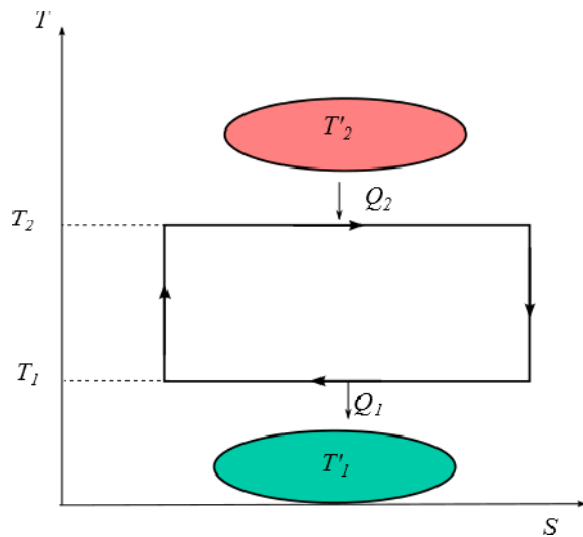
### 3 Otros criterios de eficiencia: máquinas endorreversibles

La máquina de Carnot obtiene la máxima eficiencia en el sentido de trabajo obtenido/ calor extraído, pero para conseguirlo debería funcionar “muuy leeeentameeente”. En particular para que el foco caliente ceda calor a la máquina la temperatura de esta debe ser algo inferior a la del foco y para ceder calor al foco frío su temperatura debe ser algo mayor.

En un frigorífico el condensador (intercambiador de detrás) debe estar más caliente que la atmósfera mientras que el expansor (intercambiador dentro) debe estar más frío que la temperatura media dentro del aparato.

Cuanto mayor sea la diferencia más rápidamente se cederá el calor pero mayor será la irreversibilidad y más se apartará del proceso ideal con lo que el rendimiento será menor.

Una **máquina endorreversible** (o “internamente reversible”) es aquella en que las únicas irreversibilidades ocurren al transferir calor hacia o desde los focos térmicos, pero **todos los procesos internos son reversibles**. Esto se acerca a la realidad de muchas máquinas reales y en particular a la estudiada en prácticas.



Consideremos que el foco caliente está a  $T'_2$  mientras la máxima temperatura alcanzada por la máquina es  $T_2$ . El foco frío está a  $T_1$  y la mínima temperatura del sistema es  $T'_1$ .

$$T'_2 > T_2 > T_1 > T'_1$$

Si  $\sigma_2$  es la conductancia térmica entre el foco caliente y la máquina, el tiempo  $t_2$  en que el sistema está en contacto con el foco caliente está dado por:

$$Q_2 = \sigma_2(T'_2 - T_2)t_2$$

Análogamente para el contacto térmico con el foco frío:  $Q_1 = \sigma_1(T_1 - T'_1)t_1$

El tiempo en las adiabáticas es despreciable, además  $Q_2 - Q_1 = W$  y  $W = Q_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)$

$$t = t_1 + t_2 = \left[ \frac{1}{\sigma_2(T'_2 - T_2)} \frac{T_2}{T_2 - T_1} + \frac{1}{\sigma_1(T_1 - T'_1)} \frac{T_1}{T_2 - T_1} \right] W$$

La potencia es  $Pot = W/t$  y la máxima se obtiene maximizando con respecto a  $T_1$  y  $T_2$  (anulando las derivadas ) queda:

$$T_2 = c\sqrt{T'_2} \quad T_1 = c\sqrt{T'_1} \quad \text{Siendo:} \quad c = \frac{\sqrt{\sigma_2 T'_2} + \sqrt{\sigma_1 T'_1}}{\sqrt{\sigma_2} + \sqrt{\sigma_1}}$$

Sustituyendo los valores la potencia es:  $Pot_{\max} = \left(\frac{W}{t}\right)_{\max} = \sigma_1 \sigma_2 \left[ \frac{\sqrt{T'_2} + \sqrt{T'_1}}{\sqrt{\sigma_2} + \sqrt{\sigma_1}} \right]^2$

La obtención de estos resultados es un simple ejercicio de cálculo de máximos y mínimos pero un poco tedioso

Finalmente el rendimiento de una máquina endorreversible, que trabaje a la máxima potencia es:

$$\mathcal{E}_{endo} = \left(\frac{W}{Q_2}\right)_{\max Pot} = 1 - \left(\frac{T'_1}{T'_2}\right)^{1/2}$$

Curiosamente, no depende de las conductancias (pero sí obviamente la potencia)



## 4 El ciclo de Otto (A. Beau de Rochas, 1861, con aire)

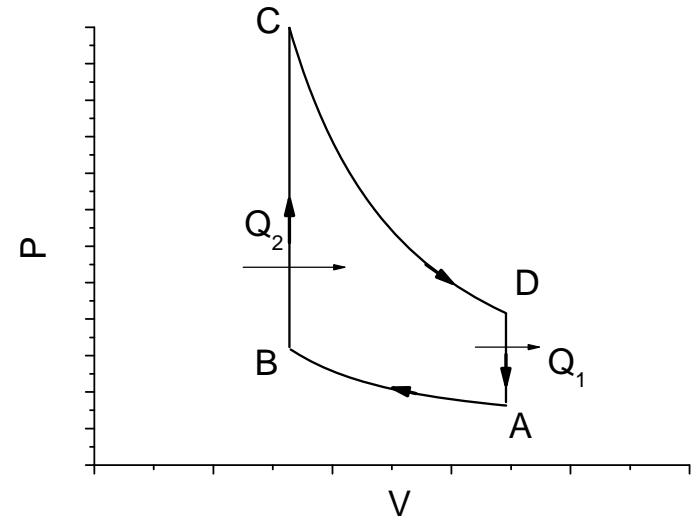
Es aproximadamente el que recorre el aire (se puede considerar gas ideal) dentro de cada uno de los cilindros en un motor de gasolina de 4 tiempos

A→B Compresión aire+ gasolina (adiabática)

B→C Explosión: rápida,  $V = \text{cte}$ , el aire recibe el calor de combustión de la gasolina

C→D Expansión: adiabática. El gas produce trabajo

D→A Escape y admisión: el gas se sustituye por otro más frío + gasolina sin quemar. Se puede asimilar a un enfriamiento a  $V = \text{cte}$ .



Trabajo obtenido:  $W = (U_C - U_D) - (U_B - U_A) = NcR(T_C - T_D + T_A - T_B)$

Calor suministrado:  $Q_2 = NcR(T_C - T_B)$

Rendimiento:  $\varepsilon = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{1}{r^{1/c}} = 1 - \frac{1}{r^{2/5}} \quad r = \frac{V_A}{V_B} \equiv \text{razón de compresión}$

**Ejercicio:** obtenerlo (sustituir las  $T$ 's en función de  $P$  y  $V$ )

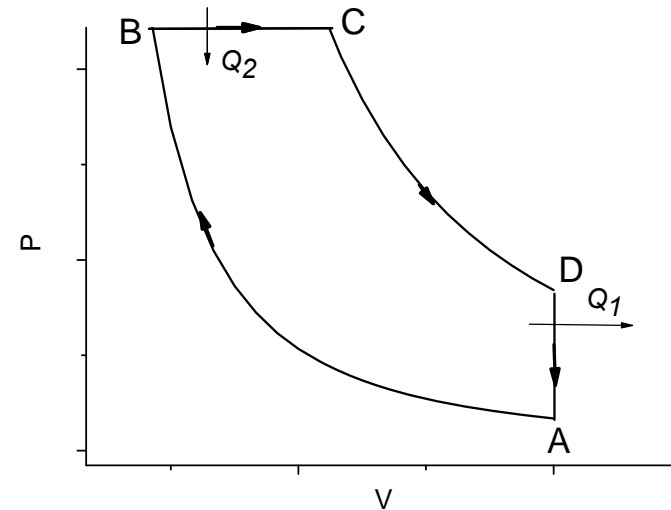
## 5 El ciclo de Diesel (R. Diesel, 1883, con aire)

Es aproximadamente el que recorre el aire (se puede considerar gas ideal) dentro de cada uno de los cilindros en un motor de gasolina de 4 tiempos

A→B Compresión del aire (adiabática)

B→C Inyección del gasoil: lenta,  $P = \text{cte}$ , el gasoil se quema tal como va entrando. El gas recibe el calor de combustión y se expande a  $P = \text{cte}$ , por lo que hace trabajo.

C→D Expansión: *adiabática*. El gas produce más trabajo



D→A Escape y admisión: el aire+CO<sub>2</sub>+agua (+ contaminantes) se sustituye por otro más frío. Como en el de Otto se puede asimilar a un enfriamiento a  $V = \text{cte}$ .

Trabajo realizado por el gas:  $W = P_B(V_C - V_B) + (U_C - U_D) - (U_A - U_B)$

Calor recibido:  $Q_2 = N(c + 1)R(T_C - T_B)$

$$r = \frac{V_A}{V_B} \equiv \text{razón de compresión}$$

$$\text{Rendimiento: } \varepsilon = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{1}{r^{1/c}} \frac{r_2^{1/c}}{\gamma(r_2 - 1)} \quad \gamma \equiv \frac{c_P}{c_V} = \frac{c+1}{c} = 1.4 \quad r_2 \equiv \frac{V_C}{V_B} = \frac{T_C}{T_B}$$

## 6 El ciclo de Stirling (con aire= gas ideal, R. Stirling 1816)

- \* Se verá en las prácticas una realización efectiva de un motor/frigorífico que funciona según este ciclo
- \* Versátil: se utiliza en motores y frigoríficos, y utiliza fuentes de calor externas (no como en el de Otto o Diesel en que el calor se produce por combustión interna) .
- \* Tiene alto rendimiento, pero poca potencia (es relativamente lento)
- \* Puede funcionar como frigorífico recorriéndolo en sentido contrario (ADCBA)

Consta de **dos isotermas y dos isocoras**

Trabajo obtenido:

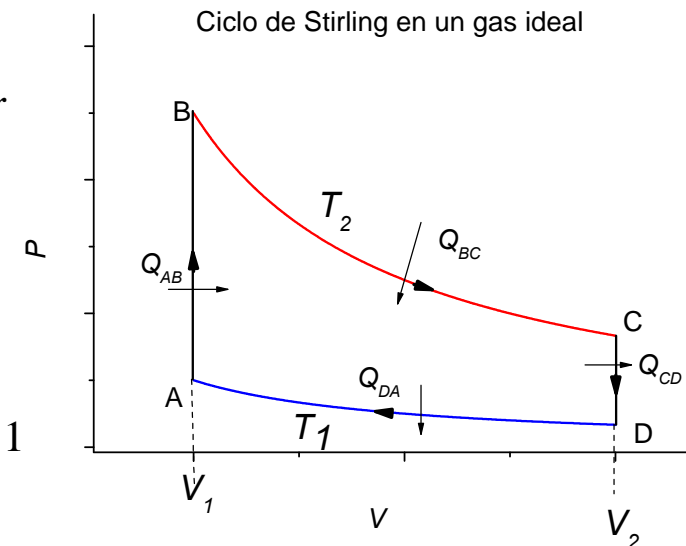
$$W = \oint P dV = \int_B^C P dV - \int_D^A P dV = NR(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1} \equiv NR(T_2 - T_1) \ln r$$

Calor recibido:

$$Q_{AB} = NC_V(T_2 - T_1) = NcR(T_2 - T_1)$$

$$Q_{BC} = -W_{BC} = \int_B^C P dV = NRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} = NRT_2 \ln r$$

Rendimiento: 
$$\varepsilon = \frac{W}{Q_{AB} + Q_{BC}} = \frac{(T_2 - T_1) \ln r}{c(T_2 - T_1) + T_2 \ln r} < \varepsilon_{Carnot} < 1$$



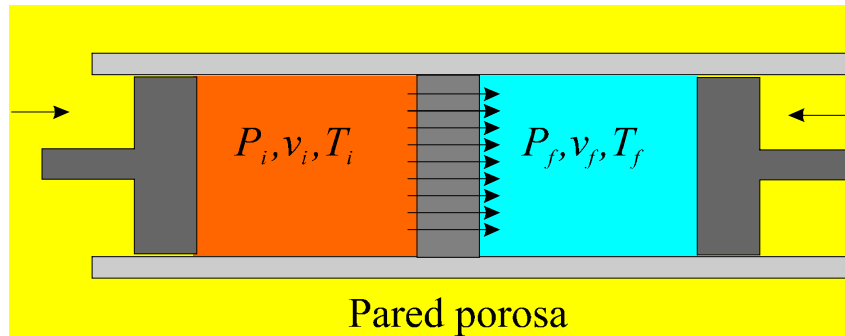
$Q_{AB} = -Q_{CD}$ .  $Q_{CD}$  puede guardarse (en un fluido) para volverlo suministrar (al menos en parte) en el tramo AB (**regeneración**), a la misma temperatura, y entonces  $Q_{AB}$  no es necesario aportarlo desde el exterior. Si logramos recuperar todo el calor  $Q_{CD}$  (teóricamente posible) el rendimiento sería el de Carnot.

## 7 El proceso de Joule-Thomson (1852) o estrangulamiento

También se verá en prácticas

Este proceso se utiliza en frigoríficos con gases no ideales para licuarlos.

Es adiabático pero irreversible ( $S$  aumenta)



El gas está aislado térmicamente y se hace pasar a través de una pared porosa, con velocidad despreciable, desde un recinto de alta presión  $P_i$  (rojo) a otro a presión más baja  $P_f$ , (azul) **ambas constantes**.

La más importante pregunta es ¿cuál es la temperatura final,  $T_f$ , si conocemos  $P_i$ ,  $T_i$  y  $P_f$ ?

Para analizarlo, supongamos que tenemos un mol en la izquierda (y el pistón de la derecha pegado a la pared). Al final el pistón izquierdo está pegado a la pared y todo el gas está en el espacio de la derecha.

Trabajo realizado por el pistón izquierdo:  $W_i = P_i(v_i - 0) = P_i v_i$

“ “ “ “ derecho:  $W_i = P_f(0 - v_f) = -P_f v_f$

Calor:  $Q = 0$ , por tanto:  $\Delta u = u_f - u_i = W_{total} = P_i v_i - P_f v_f$

Reordenando la ecuación:  $u_i + P_i v_i = u_f + P_f v_f$

¡Se conserva la magnitud  $h = u + Pv \equiv$  “**ENTALPÍA**”! (y  $H \equiv Nh$  para  $N$  moles)

## El proceso de Joule-Thomson en un gas ideal (no tiene interés técnico)

Si el gas es ideal  $u = cRT$  ( en el caso más general  $u = f(T)$ ) y  $Pv = RT$ , por lo que:

$$h = u + Pv = (c + 1)RT$$

Así pues:  $h_i = h_f \Rightarrow T_f = T_i$

También  $W_{total} = P_i v_i - P_f v_f = 0$

En cambio la entropía ha aumentado:

$$\Delta s \Rightarrow cR \ln \frac{T_f}{T_i} + R \ln \frac{v_f}{v_i} = R \ln \frac{v_f}{v_i} = R \ln \frac{P_i}{P_f} > 0 \quad \text{IRREVERSIBLE}$$

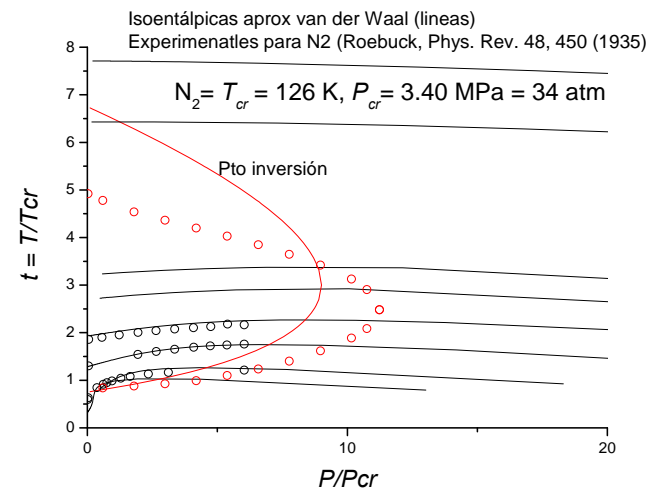
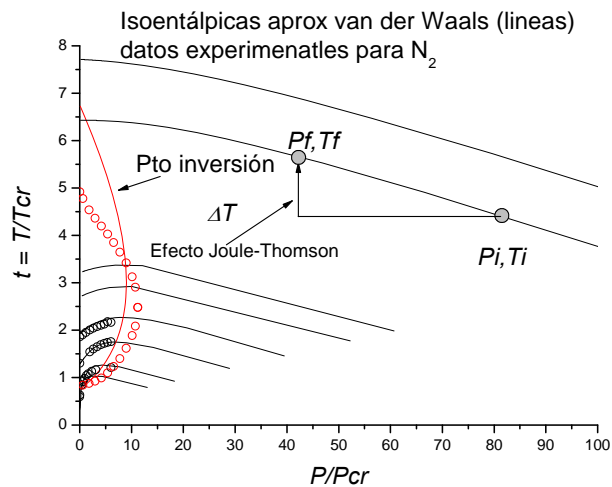
Intuitivamente se ve que el gas pasa sólo del lado de más presión al de menos, pero no al revés

- \* El proceso **NO ES** de Joule-Thomson si el gas pasa con velocidad apreciable. Puede demostrarse que lo que se conserva es  $h + \frac{1}{2}m \times \text{Velocidad}^2$
- \* **TAMPOCO ES** de Joule-Thomson si la presión inicial o la final no son constantes ya que en ese caso el trabajo no es  $P_i v_i - P_f v_f$  y por tanto  $h \neq cte$ .

## El proceso de Joule-Thomson en un gas de van der Waals (se parece a un gas real pero no es exactamente igual)

En un gas de van der Waals  $u = cRT - \frac{a}{v}$        $P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$

$$h = u + Pv = \left( c + \frac{v}{v-b} \right) RT - \frac{2a}{v}$$



Zona de bajas presiones

isointálpicas de van der Waals para un gas diatómico

Una vez dibujadas las isointálpicas en un diagrama T/P, basta ver la que pasa por el punto ( $P_i, T_i$ ) y cuál es el valor de T para  $P_f$  en esa misma línea

El resultado es que si el punto inicial está dentro de la línea roja (línea de inversión) la temperatura final es menor que la inicial.

La línea de inversión está formada por los puntos de cada isoentálpica en los que se cumple:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = 0$$

Para un gas de van der Waals, imponer la condición anterior resulta (largo de obtener pero fácil de comprobar):

$$RT_{inv}(P) = \frac{2a}{9b} \left( 2 \pm \sqrt{1 - \frac{3b^2}{a} P} \right)^2$$

Muy frecuentemente, interesan sólo los datos para presiones muy bajas: Se define temperatura de inversión como el (los) puntos de la línea roja anterior que corresponde(n) a  $P = 0$ .

En un fluido de van der Waals hay dos temperaturas de inversión pero sólo interesa la superior, pues la otra corresponde al estado líquido

Evidentemente  $T_{inv}(P=0) = \frac{2a}{bR}$  pero es más fácil deducir este resultado que la ecuación de arriba

## 8 El coeficiente de Joule-Thomson

Se define como:  $\mu_{JT} \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$

Su utilidad es que permite obtener el cambio de temperatura en un proceso JT si el cambio de presión es pequeño ( $\Delta P = 1$  atm se puede considerar infinitesimal)

$$\Delta T_H \cong \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \Delta P$$

Se puede demostrar (lo haremos en el capítulo de las relaciones de Maxwell, ahora es difícil) que se cumple exactamente:

$$\boxed{\mu_{JT} \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{v}{c_P} (T\alpha - 1)} \quad \text{con} \quad \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

**Comentarios interesantes:**

- \* Por supuesto  $\mu_{JT} = 0$  para un gas ideal (compruébese calculando  $\alpha$ )
- \* Para cualquier gas en la línea de inversión  $\mu_{JT} = 0$  y  $T\alpha = 1$
- \* El punto de inversión del gas se puede determinar haciendo  $T_{inv}\alpha(P \rightarrow 0) = 1$
- \* Si  $T < T_{inv}$ , y a bajas presiones, el gas se enfría en un proceso de JT



## El coeficiente de Joule-Thomson en un gas de van der Waals

$$\mu_{JT} = \frac{v}{c_p} (T\alpha - 1)$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \longrightarrow \alpha T \equiv \frac{T}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = RT \left[ \frac{RTv}{v-b} - \frac{2a(v-b)}{v^2} \right]^{-1}$$

Derivar respecto de  $T$  la ec de estado, con  $P = \text{cte}$

$$\mu_{JT} = \frac{v}{c_p} (\alpha T - 1) = \frac{v}{c_p} \left\{ RT \left[ \frac{RTv}{v-b} - \frac{2a(v-b)}{v^2} \right]^{-1} - 1 \right\}$$

Aproximaciones para presiones bajas: sean  $\varepsilon_1 = b/v$  y  $\varepsilon_2 = a/RTv$

Si  $\varepsilon_1 \ll 1$  y  $\varepsilon_2 \ll 1$

$$\alpha = \frac{1}{T} \left[ \frac{1}{1-\varepsilon_1} - 2(1-\varepsilon_1)\varepsilon_2 \right]^{-1} \cong \frac{1}{T} [1 + \varepsilon_1 - 2(1-\varepsilon_1)\varepsilon_2]^{-1} \cong \frac{1}{T} [1 - \varepsilon_1 + 2(1-\varepsilon_1)\varepsilon_2] \cong \frac{1}{T} (1 - \varepsilon_1 + 2\varepsilon_2)$$

$$\mu_{JT} = \frac{v}{c_p} (\alpha T - 1) \cong \frac{1}{c_p} \left( \frac{2a}{RT} - b \right)$$

Por tanto:  $T_{inv} = \frac{2a}{bR}$

## 8 El proceso de Joule-Thomson en un gas real

Gráfica de al lado: isoentálpicas para el  $N_2$  (Roebuck & Ostenberg, Phys Rev, 48, 450 (1935). En la figura 6.4 del Callen la escala de  $P$  es errónea:  $P_{cr}(N_2) = 3.39 \text{ MPa} = 33.9 \text{ atm}$ , no  $0.01 \text{ MPa}$ )

Queremos hallar la temperatura final dadas  $P$  y  $T$  iniciales y  $P$  final.

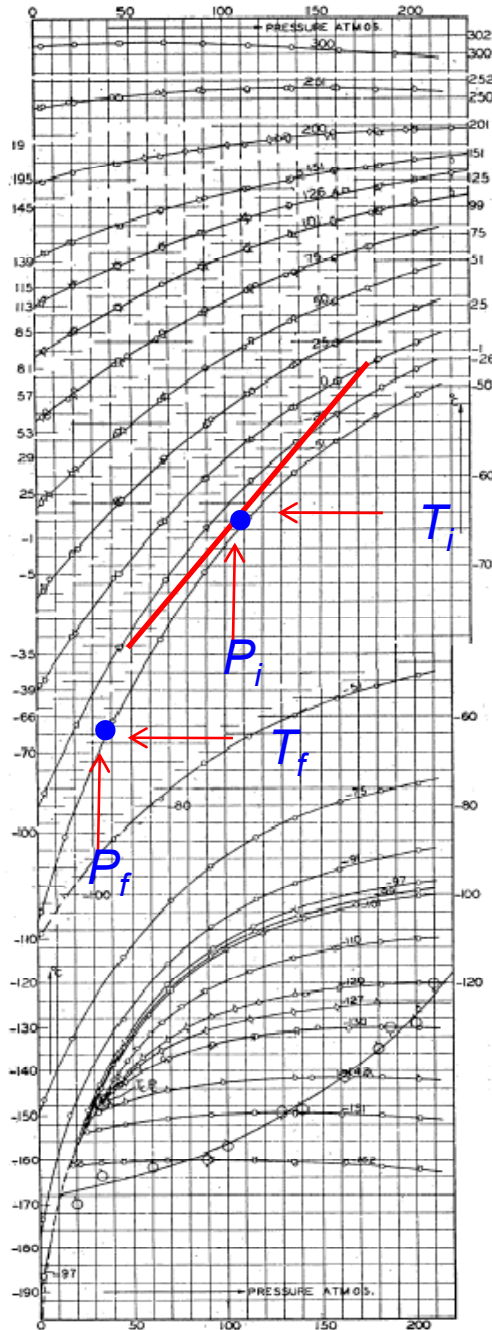


FIG. 1.  $t$  as a function of  $p$  at constant enthalpy.

A) Gran variación de la presión:

- 1) Buscar en la gráfica el punto  $(P_i, T_i)$
- 2) Buscar  $P_f$  en la misma isoentálpica  $\rightarrow T_f$

B) Pequeña variación de la presión:

- 1) Trazar la tangente a la isoentálpica que pasa por  $(P_i, T_i)$
- 2) Hallar la pendiente que es  $\mu_{JT}$
- 3) Hallar  $\Delta T$  (a  $h = cte$ ):

$$\Delta T \equiv T_f - T_i = \mu_{JT}(P_f - P_i)$$