Segunda Ley de la Termodinámica

Gonzalo Abal -- abril 2004

versión corregida – abril 2005: Agradezco a Leonardo Rosés la revisión de éste material -- G.A.

1.Formulación Histórica

a) Necesidad de la Segunda Ley

- Ejemplo: T de calor entre diferencia finita de T
- Ejemplo: ciclo de refrigeración

b) Formulación de Kelvin- Planck

- Definiciones: máquina térmica, eficiencia térmica
- Formulación de la segunda ley

c) Formulación de Clausius

- Definiciones: refrigerador, bomba de calor, COP's
- Formulación de la segunda ley
- Equivalencia con formulación de KP

2. Reversibilidad e irreversibilidad

a) Procesos reversibles

- Concepto General

b) Procesos irreversibles

- Ejemplos varios con irreversibilidades externa e interna.

c) Una máquina térmica reversible: el Ciclo de Carnot

- Ejemplo con gas ideal: cálculo directo de eficiencia de carnot
- Corolarios de carnot
    1. La eficiencia de Carnot es la máxima posible.
    2. Toda máquina térmica reversible opera con eficiencia de Carnot.
- Rendimiento real de una máquina térmica reversible.

1. Formulación Histórica

a) Necesidad de la Segunda Ley

¿Porque necesitamos una segunda ley?

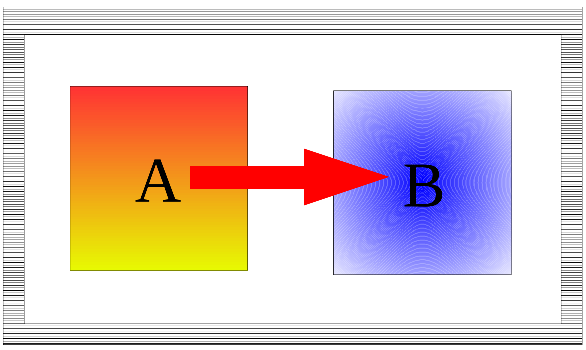
La Primera ley (conservación de la energía) pone ciertos límites a los proceso posibles, pero existen muchos procesos que la cumplen y no ocurren en la realidad.

Ejemplo 1: Transferencia de Calor a diferencia de temperatura finita.

Proceso directo:

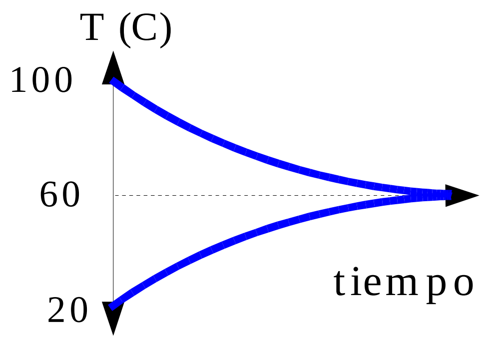
Dos bloques idénticos de hierro: (m = 1kg, c = 0.450 kJ/kgK) intercambian calor en un recinto aislado.

El bloque **A** esta a 100 C y el **B** a 20 C. De acuerdo a la primera ley, al cabo del proceso intercambian 18 kJ y alcanzan la temperatura común de 60 C.



$$\Delta U_B = m\,c\,\Delta T_B = m\,c\,(60-20) = 18\,kJ$$
$$\Delta U_A = m\,c\,\Delta T_A = m\,c\,(60-100) = -18\,kJ$$

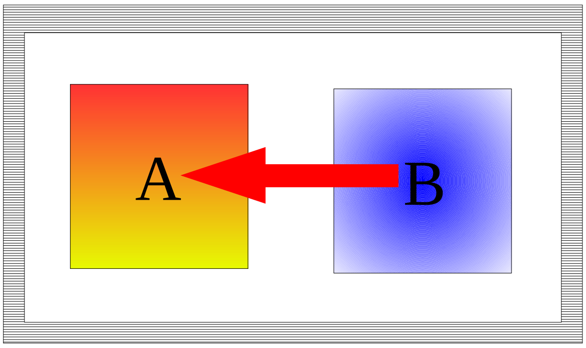
$$\Delta U_{A+B} = 0$$



Para el "proceso en reversa":

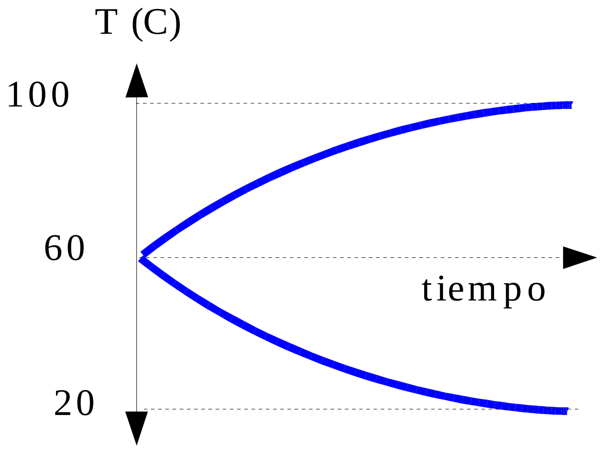
Los bloques se encuentran inicialmente a la misma temperatura (60 C) y **B** cede 18 kJ de calor a **A,** de modo que, de acuerdo a la primera ley, **A** alcanza los 100 C y **B** se enfría hasta 20 C.

Las ecuaciones de arriba siguen siendo válidas:



$$\Delta U_B = m\,c\,(20-60) = m\,c\,\Delta T_B = -18\,kJ$$
$$\Delta U_A = m\,c\,\Delta T_A = m\,c\,(100-60) = 18\,kJ$$

$$\Delta U_{A+B} = 0$$



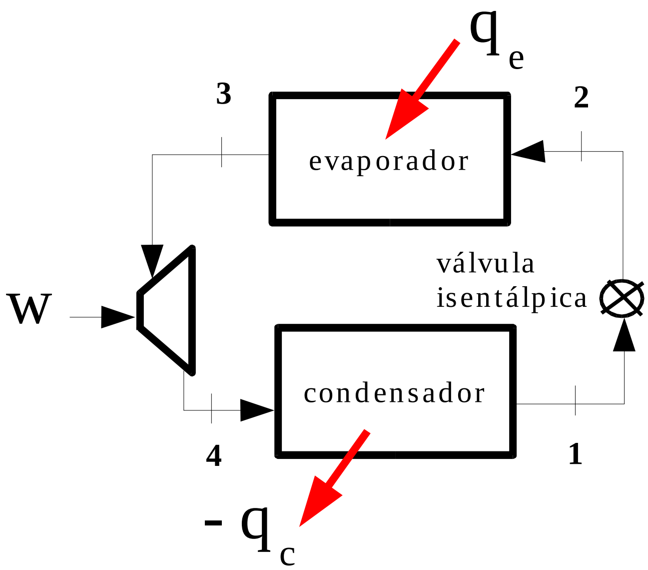
Pero este tipo de procesos <u>no tiene lugar en la realidad en forma espontánea</u>.

El calor fluye espontáneamente en la dirección de <u>menor temperatura</u>.

La primera ley no es suficiente para discriminar entre los proceso reales y los virtuales.

Ejemplo 2: Ciclo de Refrigeración

En clase se discutió el siguiente ciclo de refrigeración:



$$q_e = h_3 - h_2 = 1096{,}9\ kJ/kg$$
$$q_c = h_1 - h_4 = -1342{,}8\ kJ/kg$$
$$w = h_4 - h_3 = -246\ kJ/kg$$

estado	***P (kPa)***	***T(C)***	***v (m3/kg)***	***h (kJ/kg)***	***s (kJ/kgK)***	***x***
1	**1500**	**32**				liq. s/comp.
1'	1250	**32**	0,00169	332,6		**0**
2	**268**	- 12	0,07360	**332,6**		0,16
3	**268**	- 12	0,45050	1429,5	5,5015	**1**
4	**1500**	110	0,11730	1675,4	**5,5015**	vapor s/calent.

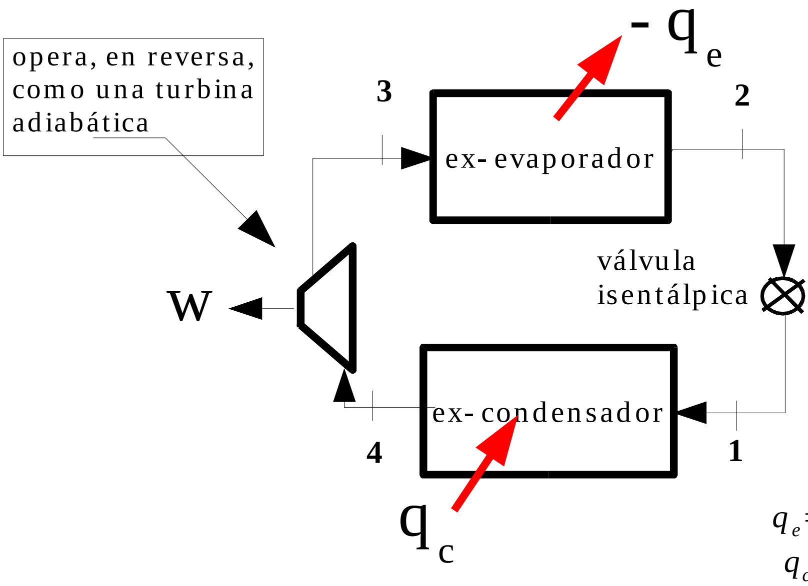
El ciclo transcurre en sentido antihorario (1- 2- 3- 4) y de acuerdo a la primera ley **q_e = 1096,9 kJ/kg, q_c = - 1342,8 kJ/kgK y w = - 246 kJ/kg.**

El coeficiente de perfomance (COP) es: $$COP_r = \frac{|q_e|}{|w|} = 4{,}45$$

o, como bomba de calor: $$COP_b = \frac{|q_c|}{|w|} = 5{,}45$$

¿Se puede, conforme a la primera ley, operar el ciclo en reversa?

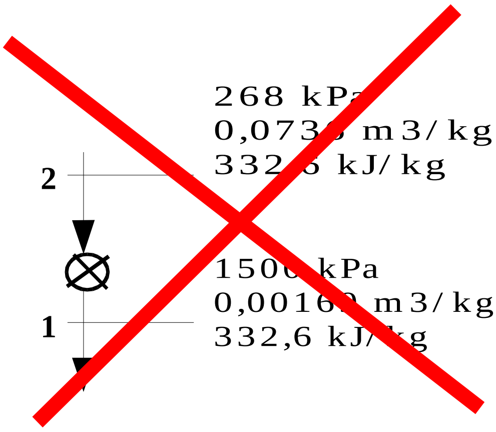
es decir, en sentido horario (1-4-3-2-1), invirtiendo las flechas de calor y trabajo...



$$q_e = h_2 - h_3 = -1096{,}9\ kJ/kg$$
$$q_c = h_4 - h_1 = 1342{,}8\ kJ/kg$$
$$w = h_4 - h_3 = 246\ kJ/kg$$

Sin embargo, el proceso en la válvula es absurdo y no tiene lugar!

Sabemos que el flujo por una válvula procede en la dirección de <u>menor presión</u>.-



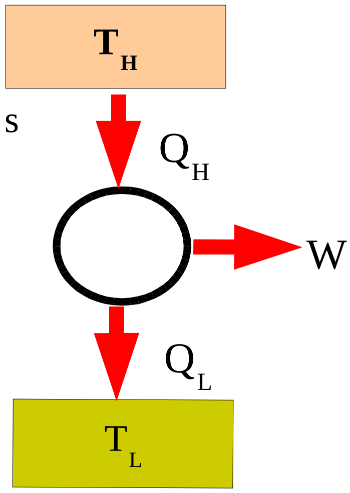
b) formulación de Kelvin- Planck (1851)

notación:

en este contexto, los símbolos para calor Q y trabajo W representan cantidades positivas y correspondiente al intercambio en un ciclo.

máquina térmica:

dispositivo que opera en un ciclo y produce trabajo a partir de fuentes de calor a diferentes temperaturas.



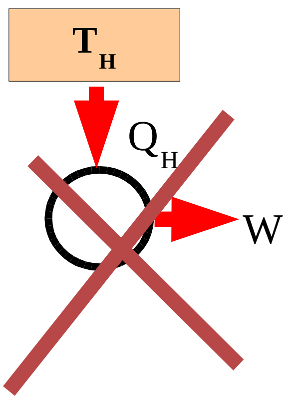
eficiencia térmica:

la razón entre la utilidad y el costo. Para una máquina térmica que produce trabajo $W=Q_H-Q_L$ a partir ir del calor Q_H de una fuente a T_H, es

$$\eta_T=\frac{W}{Q_H}=1-\frac{Q_L}{Q_H}$$

No existe máquina térmica con eficiencia 1.

$$W=Q_H(ley\ 1)\Leftrightarrow\eta=1$$



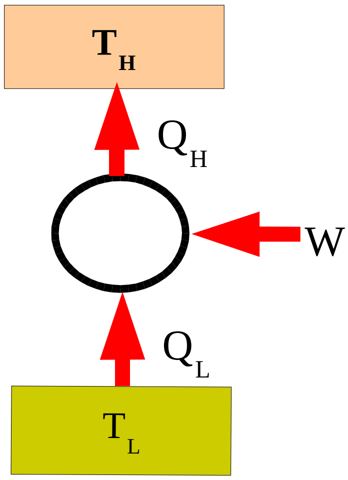
c) formulación de Clausius (1850)

Bomba de calor:

dispositivo que opera en un ciclo y transfiere calor de una fuente de baja temperatura a otra a mayor temperatura.

Coeficiente de performance (COP):

la razón entre la utilidad y el costo. Para una bomba de calor es:



$$COP_B = \frac{Q_H}{W} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_L} > 1$$

en tanto que para un refrigerador, la misma defínción produce:

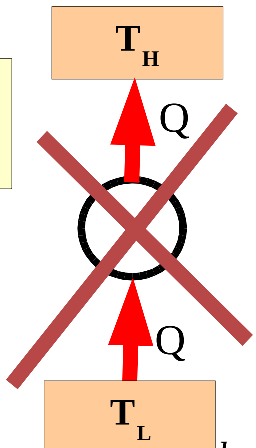
$$COP_R = \frac{Q_L}{W} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} > 1$$

obviamente, para un dispositivo dado, COP^B y COP^R no son independientes sino que

COP_B - COP_R = 1.

Clausius:

No existe bomba de calor que no consuma trabajo.



$$Q = Q_H = Q_L (ley\ 1) \Leftrightarrow COP = \infty$$

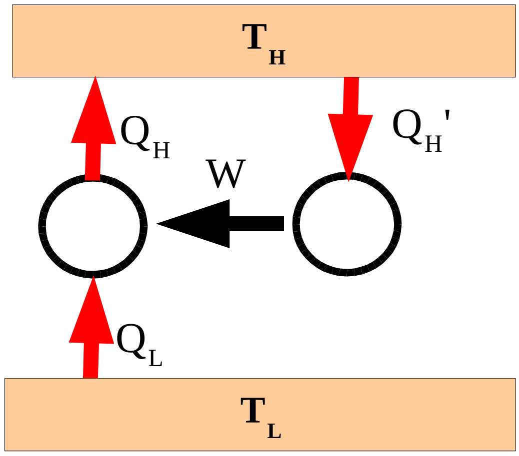
Ambos postulados son negaciones lógicas, por lo que no se pueden probar correctos. Se podría encontrar un contraejemplo que los muestre incorrectos, pero nadie lo ha hecho aún.

Equivalencia entre los postulados de Kelvin y de Clausius

la equivalencia se prueba por el absurdo, suponiendo falso uno de ellos y mostrando que esto implica que el otro también lo es.

A) Supongamos que el postulado de Kelvin es falso. Entonces, existe una máquina térmica con $\eta=1$. Esto implica que una bomba de calor puede ser alimentada por esta máquina y el dispositivo conjunto operaría sin consumir trabajo violando el postulado de Clausius.

La aplicación de la Primera ley muestra que el dispositivo conjunto transfiere una cantidad de calor positiva Q_L de la fuente de baja a la de alta temperatura sin consumir trabajo.

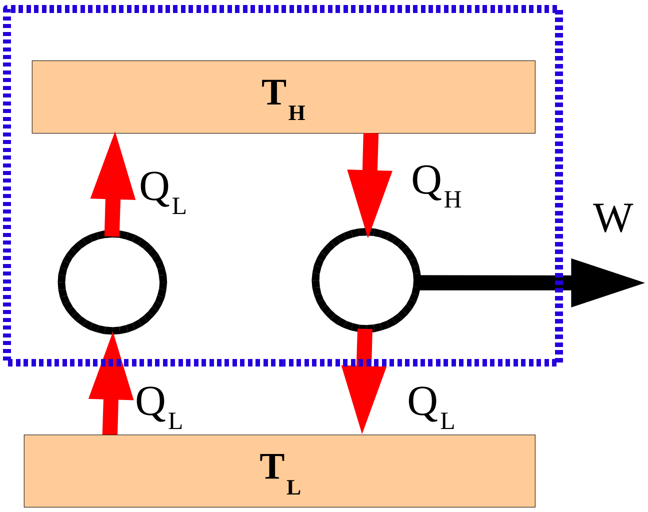


B) Supongamos que el postulado de Clausius es falso. Entonces, existe una bomba de calor que no consume trabajo. Esto bomba puede ser usada para devolver el calor que una máquina térmica vierte a la reserva de baja a la reserva de alta. Por lo tanto, el dispositivo conjunto generaría trabajo a partir de una sóla fuente de calor, violando el postulado de Kelvin.

La aplicación de la Primera ley muestra que el dispositivo conjunto produce un trabajo positiva

$$W=Q_H-Q_L,$$

dejando la fuente de baja inalterada (no participa).

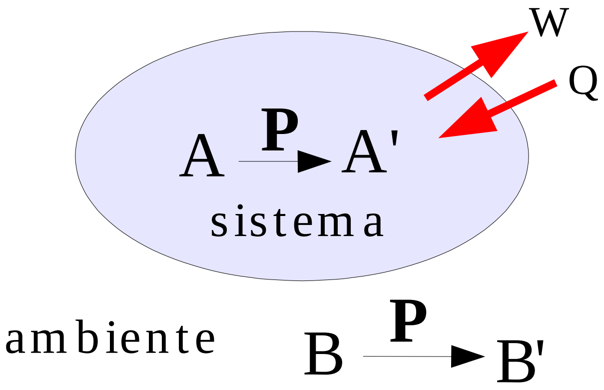


2.Reversibilidad e Irreversibilidad

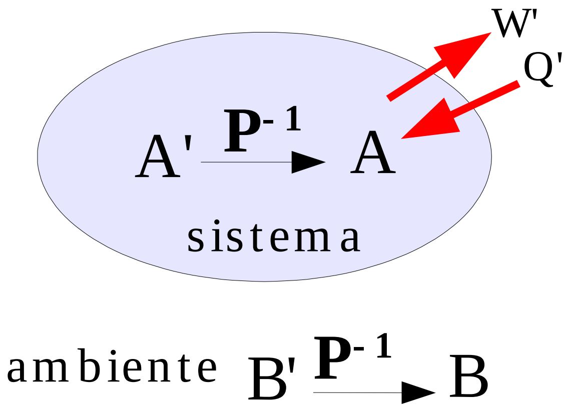
a. Concepto General

Proceso Reversible:

Supongamos un proceso **P** que lleva al sistema de un estado de equilibrio A a otro A'. Durante el proceso, se intercambia calor Q y trabajo W con el ambiente y se lleva al mismo de un estado B a B'.



Si existe un proceso $\mathbf{P}^{-1}$ que lleva al sistema de regreso a A y el ambiente de regreso a B, entonces el proceso **P** es reversible.



b) Procesos Irreversibles – ejemplos

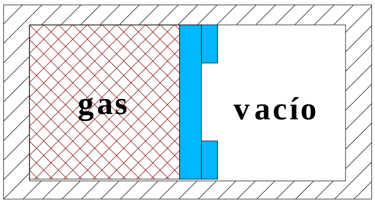
Todo proceso real es irreversible en cierto grado. Sin embargo ciertos procesos son intrínsecamente irreversibles, no importa como se lleven a cabo.

a) Fricción mecánica.

Entre las superficies rugosas de dos sólidos en contacto mecánico y en movimiento realtivo se genera una diferencia de temperatura que causa una transferencia de calor y una disipación de energía.

Algo similar ocurre cuando un fluido viscoso fluye por un ducto.

b) Expansión libre de un gas



Al romperse los topes, el gas se expande libremente hasta ocupar todo el recinto.

El sistema esta aislado del ambiente, que no se ve afectado.

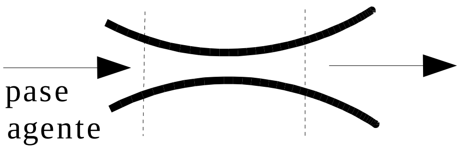
$\Delta U = Q - W = 0$

Para comprimir el gas a su estado inicial, un agente externo debe realizar el trrabajo necesario.

No existe un proceso que comprima el gas dejando el ambiente inalterado.

Variante: expansión súbita de un gas contra una presión externa no nula.

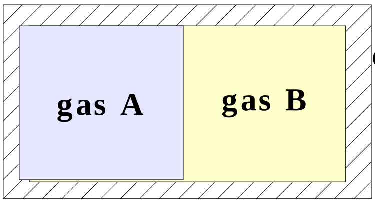
c) Estrangulamiento de un flujo



El fluido pasa por la restricción en la dirección de mayor a menor presión. Para que pase en la dirección opuesta sería necesario que un agente externo realice trabajo para forzarlo alterando así el ambiente.

$$P_1 > P_2$$

d) Mezcla de dos fluidos



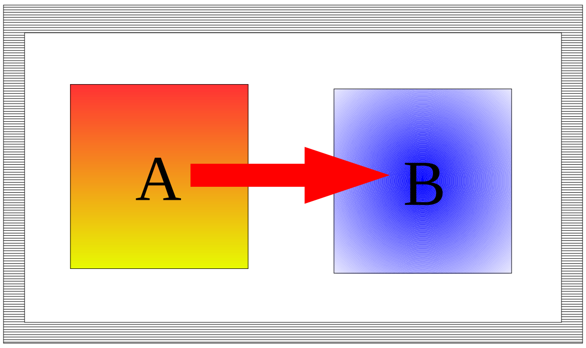
Al romperse el tabique, ambos fluidos se mezclan.

Para separarlos nuevamente un agente externo deberá realizar trabajo o aportar calor.

e) Transferencia de calor a través de ΔT finito.

Esta es una fuente de irreversibilidad que se presenta frecuentemente en los problemas de este curso. En el proceso descrito en el ejemplo 1 el calor fluye debido a la diferencia de temperaturas, sin afectar al ambiente (los bloques están aislados). Las temperaturas se igualan en T^f=60C.

Debido a la segunda ley para restaurar los bloques a su estado inicial (T^A=100C y T^B=20 C) es necesario que un agente externo opere una bomba de calor y transfiera los 18 kJ de regreso al bloque A.

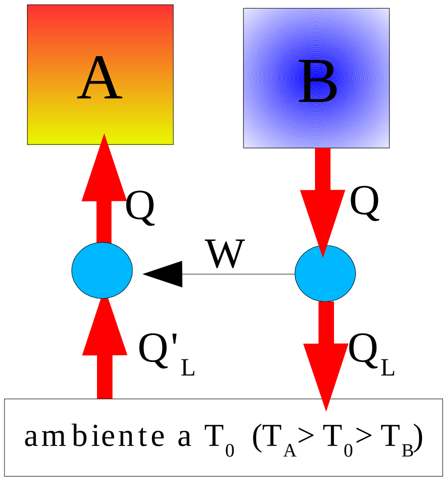


Esto debe hacerse involucrando al ambiente y el mismo cambia de estado.

Observe que no es posible transferir una cantidad Q de calor del bloque B al bloque A simplemente acoplándolos entre si por medio de una bomba de calor ya que en ese caso, el calor que deja B sería menor que el que ingresa a A.

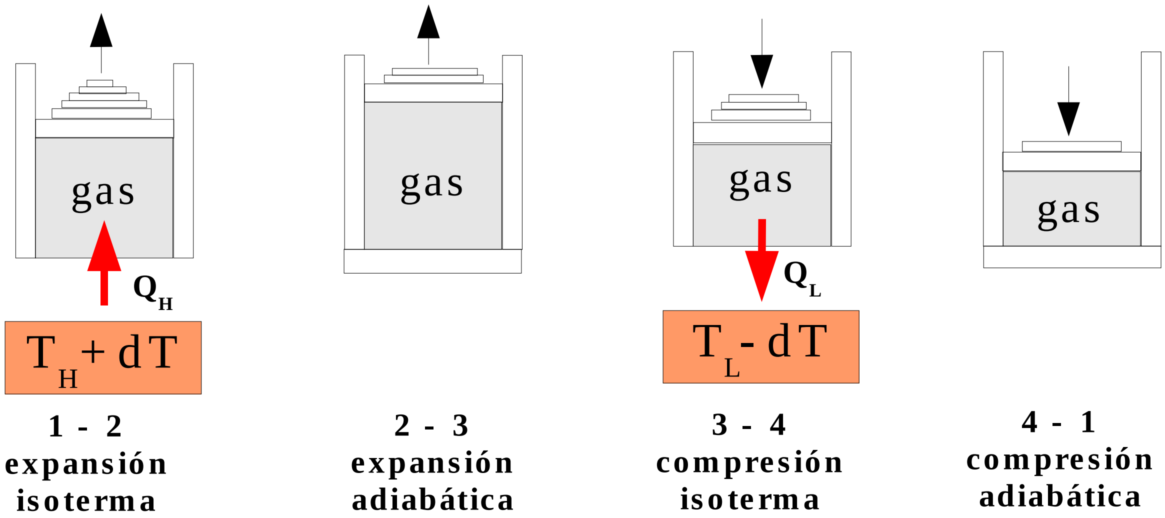
Es necesario transferir el calor del bloque B al ambiente, generando trabajo en el proceso, que puede usarse para mover una bomba de calor que lleve calor del ambiente al bloque A en la medida justa.

Mas adelante volveremos sobre este esquema para ver cual la máxima eficiencia con que se puede realizarse este proceso.

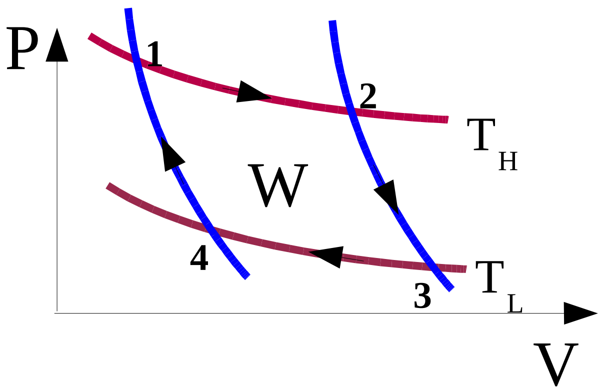


c) Ejemplo de un ciclo reversible: El ciclo de Carnot.

Consideremos un cilindro ajustado por un pistón. El proceso se realiza en cuatro etapas, dos adiabáticas y dos isotermas.



El diagrama Pv del ciclo es el siguiente:



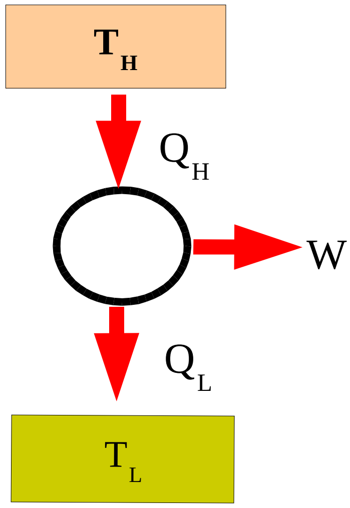
y, como veremos, su eficiencia térmica es

$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

Eficiencia de Carnot

El ciclo se puede describir en base al esquema general de una máquina térmica.

Supongamos que la sustancia es un gas ideal. En ese caso, es fácil calcular los calores intercambiados:



En las etapas isotermas:

$$\Delta U_{12} = Q_H - W_{12} = 0 \Rightarrow Q_H = W_{12} = R T_H \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\Delta U_{34} = Q_L - W_L = 0 \Rightarrow Q_L = W_{34} = R T_L \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

y en las etapas adiabáticas se cumple, con $\gamma = c^P/c^V$:

$$\begin{matrix} T_H V_2^{\gamma-1} = T_L V_3^{\gamma-1} \\ T_H V_1^{\gamma-1} = T_L V_4^{\gamma-1} \end{matrix} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

Por lo tanto $$\frac{Q_H}{Q_L} = \frac{T_H}{T_L}$$

y la eficiencia térmica resulta la **eficiencia de Carnot:**

$$\eta_C = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

En realidad, el resultado es una característica del ciclo y es independiente de la naturaleza de la sustancia de trabajo.

Corolarios de Carnot:

1. *No existe una máquina térmica con eficiencia superior a* η_C.

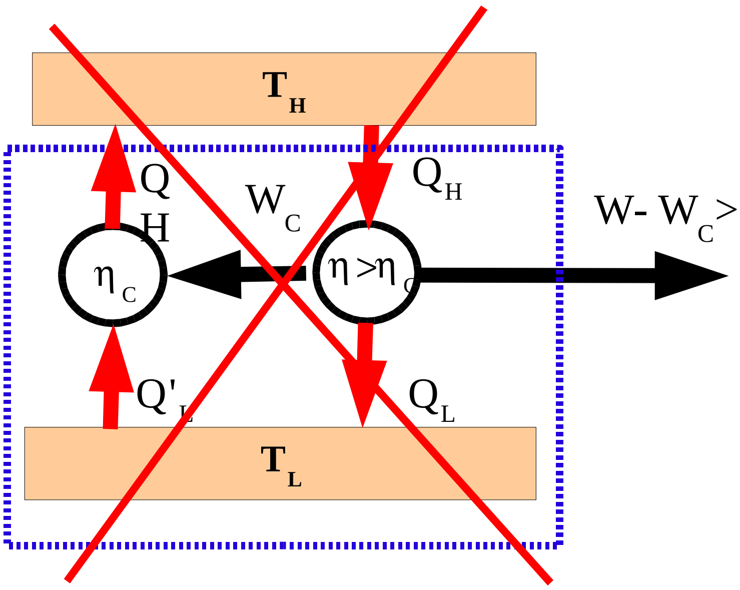
2. *Todo ciclo reversible tiene eficiencia térmica igual a* η_C.

Corolario 1:

No existe una máquina térmica con eficiencia superior a η_C.

Procedemos <u>por absurdo</u>, suponiendo que tenemos una máquina térmica que opera entre T_L y T_H con $\eta > 1 - T_L/T_H$.

La máquina de Carnot genera un trabajo W_C, pero además es reversible y puede funcionar (en reversa) como bomba de calor (consumiendo W_C) para reponer el calor QH en la reserva de alta temperatura .



Puedo usar el trabajo $W>W_C$ generado por la máquina mas eficiente para mover la bomba de calor y todavía me sobra trabajo.

El esquema muestra que la reserva de alta no se afecta al cabo de un ciclo y por lo tanto dispongo de un dispositivo que produce trabajo $W-W_C>0$ a partir de una única fuente de calor (T_L) violando la Segunda ley.

Por el contrario, si la eficiencia es $\eta \leqslant \eta_C$, entonces $W \leqslant W_C$, el dispositivo no produce trabajo neto (sinó que eventualmente lo consume) y no viola la Segunda ley.

Corolario 2:

Toda máquina térmica reversible opera con eficiencia η_C.

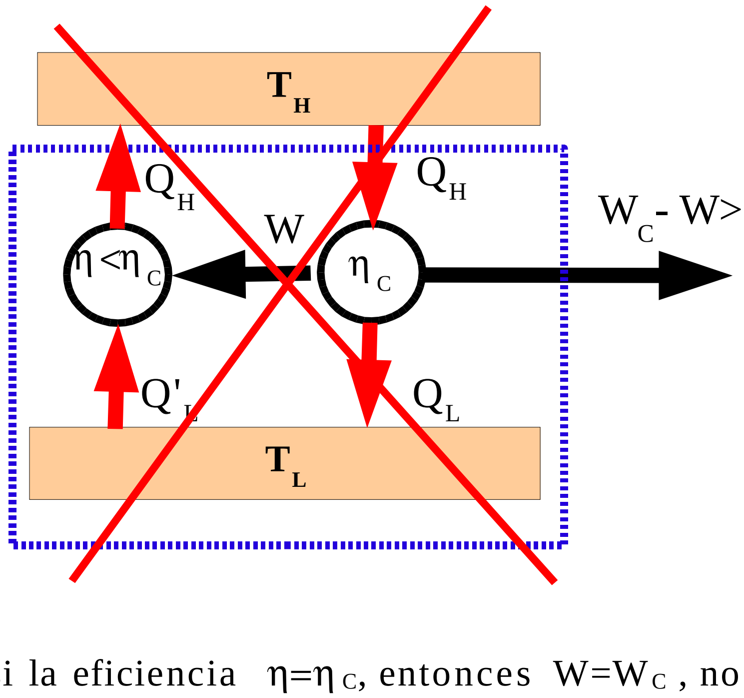
De nuevo, procedemos por absurdo, suponiendo que tenemos una máquina térmica reversible que opera entre T_L y T_H con eficiencia térmica, η, diferente de la de Carnot, η_C.

El Corolario 1 nos garantiza que η_C es la mayor posible, de modo que solo debemos preocuparnos del caso $\eta<\eta_C$.

La máquina en cuestión genera entonces un trabajo $W<W_C$.

Si nuestra máquina es reversible, puede ser operada como bomba de calor (consumiendo W) para reponer el calor QH consumido por la máquina de Carnot.

La bomba es alimentada por la máquina de Carnot con un sobrante de trabajo $W_C - W>0$ y el dispositivo resultante viola la Segunda ley, ya que genera trabajo a partir de una sola fuente de calor.



Por el contrario, si la eficiencia $\eta=\eta_C$, entonces $W=W_C$, no se produce trabajo en el proceso y la violación de la Segunda ley no tiene lugar.

Condición de proceso reversible en una máquina térmica o bomba de calor.

Dado que cualquier dispositivo cíclico reversible opera con la eficiencia de Carnot, se cumple

$$\frac{Q_H}{Q_L}=\frac{T_H}{T_L}$$

Esta condición es sinónimo de **reversibilidad en proceso cíclicos**.

Se usa para definir la escala absoluta de temperaturas, en base a una máquina térmica reversible, sin referencia a ninguna sustancia en particular.

Máxima eficiencia de una máquina térmica internamente reversible

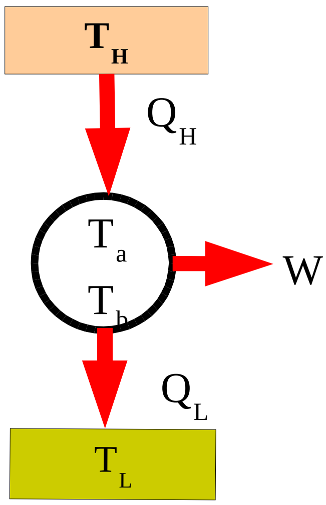
Cuando consideramos la potencia generada por una máquina reversible, estamos suponiendo que las fuentes de calor ajustan su temperatura apenas por encima (o por debajo) de la de la máquina de modo que no se generen irreversibilidades en la transferencia de calor.

Esto no es real, sino que las fuentes tienen una temperatura fija y la máquina recibe y entrega calor en etapas isotermas a temperaturas fijas que son diferentes [1] a las de las fuentes. En este caso, la máquina es sólo internamente reversible, dado que la irreversibilidad está en la transferencia de calor y es externa a la máquina.

Sea $T_a < T_H$ la temperatura a la cual la máquina recibe calor de la fuente a T_H.

Sea $T_b > T_L$ la temperatura a la cual la máquina entrega calor a la fuente a T_L.

Además se cumple $T_a > T_b$ y la máquina opera con eficiencia $\eta_C = 1 - T_a/T_b$.



Aumentar T_a y reducir T_b mejora la eficiencia de la máquina pero perjudica la transferencia de calor, haciéndola más lenta. Por otro lado, reducir T_a y aumentar T_b mejora la transferencia de calor pero empeora la eficiencia de Carnot de la máquina.

Existe un punto óptimo para las temperaturas de operación $\hat{T}_a, \hat{T}_b$ que maximizan la potencia generada.

1 Si las temperaturas son iguales, la transferencia de calor demora un tiempo infinito.

Determinación de las temperaturas de operación óptimas.

La fuente[2] entrega un calor $Q_H=c_H(T_H-T_a)$, de modo que se genera un trabajo

$$W=\left(1-\frac{T_b}{T_a}\right)Q_H=\left(1-\frac{T_b}{T_a}\right)c_H\left(T_H-T_a\right)$$

El trabajo generado, función de T_a y T_b, se maximiza si $\frac{\partial W}{\partial T_a}=0$ de modo que la condición buscada es:

$$\frac{\partial W}{\partial T_a}=\frac{\partial}{\partial T_a}\left[\left(1-\frac{T_b}{T_a}\right)\left(T_H-T_a\right)\right]=0$$

Teniendo en cuenta que T_a y T_b no son independientes, sino que se relacionan por la condición de <u>máquina reversible</u>

$$\frac{T_a}{T_b}=\frac{Q_H}{Q_L}=\frac{c_H\left(T_H-T_a\right)}{c_L\left(T_b-T_L\right)}$$

de modo que

$$\frac{\partial T_b}{\partial T_a}=-\frac{c_H c_L T_H T_L}{[T_a(c_H+C_L)-c_H T_H]^2}$$

y la $\frac{\partial W}{\partial T_a}=0$ condición implica las temperaturas de operación óptimas

$$\hat{T}_a=\frac{c_H}{c_H+c_L}T_H+\frac{c_L}{c_H+c_L}\sqrt{T_H T_L}=\frac{1}{2}\left(T_H+\sqrt{T_H T_L}\right)$$

$$\hat{T}_b=\frac{c_L}{c_H+c_L}T_L+\frac{c_H}{c_H+c_L}\sqrt{T_H T_L}=\frac{1}{2}\left(T_L+\sqrt{T_H T_L}\right)$$

La segunda igualdad corresponde al caso particular en que los coeficientes de transferencia de calor sean iguales para ambas reservas.

Con estas temperaturas, la mayor eficiencia posible es

$$\hat{\eta}=1-\frac{\hat{T}_b}{\hat{T}_a}=1-\sqrt{\frac{T_L}{T_H}}$$

2 Suponiendo que la transferencia de calor en un ciclo de operación entre la fuente y la máquina tiene lugar con coeficientes c_H y c_L respectivamente.