

TERMODINÁMICA – MOTORES TÉRMICOS

REPASO DE UNIDADES

Temperatura

$$\frac{^{\circ}\text{C}}{100} = \frac{\text{K} - 273\cdot15}{100} = \frac{^{\circ}\text{F} - 32}{180}$$

$^{\circ}\text{C}$ 100	K 373'15	$^{\circ}\text{F}$ 212
0	273'15	32

Habitualmente trabajaremos en K (en el caso de sumas o restas es indistinto hacerlo en K o en $^{\circ}\text{C}$)

Fuerza, Energía (Trabajo y Calor), y Potencia

$$F = m \cdot a \qquad W = F \cdot d \qquad N = W/t = F \cdot d / t = F \cdot v = F \cdot r \cdot \omega = M \cdot \omega$$

F	(fuerza)	→	N	(newtons)
m	(masa)	→	kg	(kilogramos)
a	(aceleración)	→	m/s^2	(metros/segundo ²)
W	(trabajo)	→	J	(julios)
d	(distancia)	→	m	(metros)
N	(potencia)	→	w	(vatios)
t	(tiempo)	→	s	(segundos)
$v = r \cdot \omega$	(velocidad)	→	m/s	(metros/segundo)
r	(radio)	→	m	(metros)
ω	(vel. angular)	→	rad/s	(radianes/segundo)
$M = F \cdot r$	(par)	→	$\text{N} \cdot \text{m}$	(newtons · m)

[1 N	= 10^5 dinas	(sistema cegesimal)]
[1 J	= 10^7 ergios	(sistema cegesimal)]
[1 ergio	= dina · cm	(sistema cegesimal)]

1 kp (kilopondio)	=	1 kgf (kilogramo-fuerza)	=	9'8	N
1 kp · m (kilopondímetro)	=	1 kgm (kilográmetro)	=	9'8	J
1 J	=		=	0'24	cal → 1 cal = 4'18 J
1 CV (caballo de vapor)	=		=	735'5	w
1 HP (horse power)	=		=	745'7	w

Presiones

$$P = F/S$$

P (presión)	→	N/m ²	(newtons/metro ²)	=	Pa (Pascal)
F (fuerza)	→	N	(newtons)		
S (sección)	→	m ²	(metros ²)		

Como aproximación puede indicarse que: 1 atm ≈ 1bar ≈ 1 at

1 atm (atmósfera física)	= 760 mmHg	= 760 Torr
1 bar	= 10^5 Pa	
1 at (atmósfera técnica)	= 1 kp/cm ² (Kilopondio/centímetro ²)	

Pero, sabiendo que:	10 mca (metro de columna de agua)	=	1	kp/cm ²	
	1 bar	=	10^3	mbar	(milibares)
	1 mbar	=	1	HPa	(hectopascal)

podemos precisar:

$$10'33 \text{ mca} = 1 \text{ atm} = 1'033 \text{ kp/cm}^2 = 10'13 \text{ N/cm}^2 = 101300 \text{ N/m}^2 \text{ (Pa)} = 1'013 \text{ bar} = 1013 \text{ mbar} = 1013 \text{ HPa}$$

$$10 \text{ mca} = 1 \text{ at} = 1 \text{ kp/cm}^2 = 9'8 \text{ N/cm}^2 = 98000 \text{ N/m}^2 \text{ (Pa)} = 0'98 \text{ bar} = 980 \text{ mbar} = 980 \text{ HPa}$$

Con lo que: 1 atm > 1 bar > 1 at (kp/cm²) ya que: 1 atm = 1'013 bar = 1'033 at (kp/cm²)

Recordemos que en Termodinámica trabajaremos con presiones absolutas, siendo estas la suma de la presión atmosférica y de las presiones relativas; $P_{\text{abs}} = P_{\text{atm}} + P_{\text{rel}}$.

Además debemos recordar que siendo R la constante de los gases perfectos:

$$R = 0'082 \text{ atm} \cdot \text{l} / \text{mol} \cdot \text{K} = 8'317 \text{ N} \cdot \text{m} / \text{mol} \cdot \text{K} = 1'99 \text{ cal} / \text{mol} \cdot \text{K}$$

GENERALIDADES

Definiciones

Termodinámica es la parte de la física que estudia los fenómenos en los que existe transformación de energía mecánica en calorífica o viceversa, fenómenos que reciben el nombre de transformaciones termodinámicas.

Sistema termodinámico es el cuerpo o conjunto de cuerpos, sobre el que tiene lugar una transformación termodinámica.

Variables termodinámicas son todas aquellas magnitudes que intervienen en las transformaciones termodinámicas. Las fundamentales son la presión (P), el volumen (V) y la temperatura (T).

Calor (Q) es una forma de energía que se manifiesta en los cuerpos por el estado de agitación de sus moléculas. Para medir este estado de agitación o nivel térmico de las partículas de un cuerpo, se define la magnitud física denominada temperatura.

Temperatura (T) es la propiedad que determina el nivel térmico de los cuerpos.

Energía interna (U) de un cuerpo es la energía total que poseen sus moléculas. La energía interna de un cuerpo es una magnitud imposible de medir en términos absolutos, pero si podemos medir su variación (ΔU), la cual depende de:

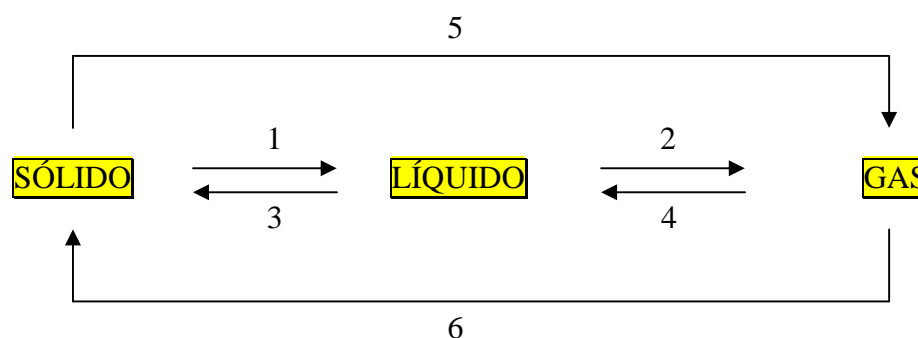
- ΔT
- Δ tipo sustancia
- Δ cantidad de sustancia

Ejemplo:

Consideremos dos monedas idénticas, partiendo de la misma temperatura; una de ellas se golpea con un martillo, con lo que se consigue calentarla, y se mide seguidamente la temperatura T que ha alcanzado; la otra se introduce en un horno y se calienta hasta la misma temperatura T. En estas condiciones, ambas monedas tienen la misma energía interna, a pesar del diferente tratamiento a que han sido sometidas.

Diferencias entre calor y energía interna: la palabra **calor (Q)** se emplea para designar a la energía calorífica que pasa de un cuerpo a otro (es pues una energía de tránsito, Q por tanto siempre indica una variación), pero cuando esta energía pasa a formar parte del contenido calorífico de un cuerpo, deja de llamarse calor, y se denomina **energía interna (U)**, aunque no sea de origen térmico, e incluso aunque sea de origen desconocido.

Cambios de estado



- 1 → fusión
- 2 → evaporación o ebullición
- 3 → solidificación
- 4 → condensación o licuefacción
- 5 → sublimación
- 6 → sublimación inversa o regresión

En los cuerpos sólidos, las moléculas se hallan sometidas a un movimiento vibratorio alrededor de una posición de equilibrio, lo que hace que cada una de ellas posea una energía cinética y potencial, siendo la energía interna de un cuerpo la suma de las energías mecánicas de todas sus moléculas.

Cuando el cuerpo se calienta, aumenta la amplitud de las vibraciones de sus partículas, lo que se traduce en un aumento de la energía interna del mismo.

Si se sigue suministrando calor, la amplitud de las vibraciones sigue aumentando, hasta que llega a hacerse tan grande que se rompe la fuerza de cohesión entre las moléculas; en este momento, el cuerpo deja de ser sólido y pasa al estado líquido, verificándose el fenómeno que recibe el nombre de fusión.

Al pasar el cuerpo al estado líquido, desaparece el movimiento vibratorio de sus moléculas y en su lugar aparece un movimiento caótico de traslación de las mismas por el volumen ocupado por el cuerpo, en este caso, la energía interna está constituida por las energías cinéticas de todas sus moléculas.

Algunas de las moléculas del líquido, en su movimiento de traslación, llegan a la superficie libre y saltan al exterior, pasando al estado gaseoso mediante el fenómeno conocido como evaporación.

La evaporación se produce a cualquier temperatura, pero cuanto más elevada sea esta, mayor será la velocidad con que las moléculas llegan a la superficie libre y, en consecuencia, el proceso se verifica más rápidamente.

Por último, cuando el líquido ha pasado al estado gaseoso, ya sea paulatinamente (por evaporación) o bruscamente (por ebullición), sus moléculas siguen teniendo movimiento de traslación, por lo que la energía interna sigue siendo cinética. Si se continúa suministrando calor al gas, sus moléculas aumentan de velocidad, creciendo (en consecuencia) su energía interna.

Primer principio de la Termodinámica

Es el principio de conservación de la energía aplicado a las transformaciones termodinámicas.

$$Q = \Delta U + W$$

donde:

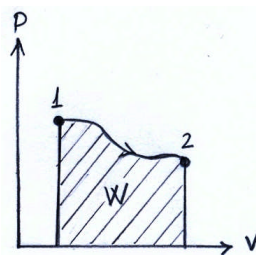
Q	=	calor
ΔU	=	variación de energía interna
W	=	trabajo

De los tres términos que integran la expresión del Primer Principio de la Termodinámica, tan solo la ΔU es **función de estado**, entendiéndose por tal aquella cuya variación tan solo depende del punto inicial y del punto final de la transformación pero no del camino recorrido.

Trabajo Termodinámico

Representando una transformación termodinámica entre un punto 1 y un punto 2 en un diagrama P-V (diagrama de Clapeyron), el trabajo realizado por dicha transformación es el área encerrada por la línea de la función que define la transformación entre los puntos 1 y 2 y el eje de abscisas.

$$[W = F \cdot d = P \cdot S \cdot d = P \cdot V]$$



Ley de los gases perfectos

$$\frac{P \cdot V}{T} = \text{cte.}$$

Un gas perfecto es un gas ideal cuyas moléculas no ocupan volumen propio ni ejercen entre sí fuerzas de cohesión. En la naturaleza no existen gases perfectos; un gas real se parece a un gas perfecto tanto más cuanto menor sea la presión, ya que en estas condiciones es menor el número de moléculas por unidad de volumen, con lo que estas ocupan menos parte del volumen total y (al encontrarse muy separadas) ejercen poca fuerza de cohesión. Pese a esto, trabajaremos en la mayoría de los casos considerando gases perfectos.

Ecuación de estado de los gases perfectos

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Siendo n el número de moles.

Entalpía (H)

La entalpía de un sistema termodinámico es la suma de su energía interna más el producto de la presión por el volumen. Es pues una forma más de medir el estado energético de un sistema.

Al igual que sucedía con la energía interna, y por idénticas razones, no es posible medir la entalpía de un sistema en un momento determinado lo que por otra parte carece de importancia, pues lo que realmente interesa en una transformación termodinámica, no es la entalpía inicial y final del sistema, sino su variación a lo largo del proceso.

La entalpía al igual que la energía interna es función de estado.

Así pues tendremos que en una transformación entre dos puntos 1 y 2 la variación de entalpía (ΔH) será:

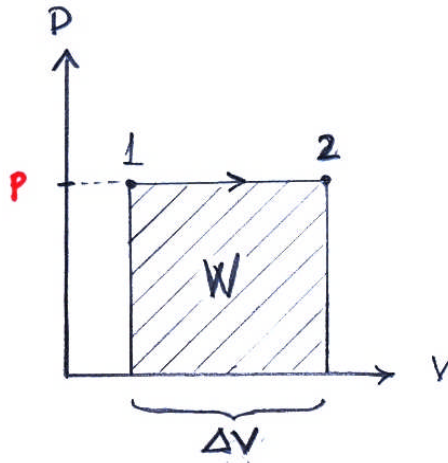
$$\Delta H = \Delta U + (P_2 \cdot V_2 - P_1 \cdot V_1)$$

TRANSFORMACIONES TERMODINÁMICAS

Habitualmente trabajaremos con gases, ya que es el estado en el que suelen encontrarse los combustibles en el momento de su combustión en los motores térmicos que estudiaremos.

Isobara (Isóbara)

$$P = \text{cte.} \rightarrow V/T = \text{cte.}$$

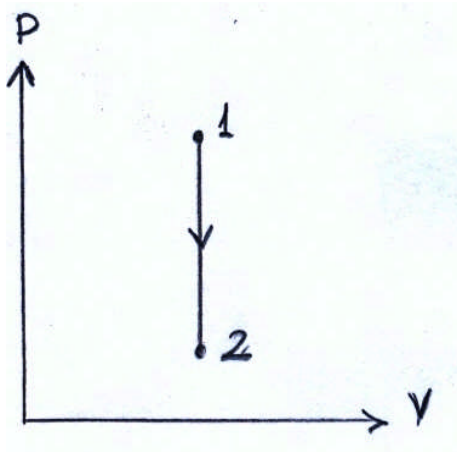


Trabajo: $W = P \cdot \Delta V$

Balance energético: $Q = \Delta U + W = \Delta U + P \cdot \Delta V = \Delta U + P \cdot (V_2 - V_1) = \Delta U + (P_2 \cdot V_2 - P_1 \cdot V_1) = \Delta H \rightarrow Q = \Delta H$

Isocora (Isócora, Isostera, Isoplérica)

$$V = \text{cte.} \rightarrow P/T = \text{cte.}$$



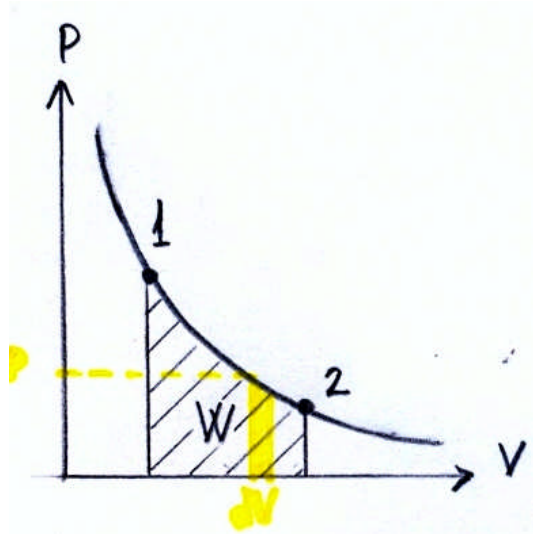
Trabajo: $W = 0$

Balance energético: $Q = \Delta U + W \rightarrow Q = \Delta U$

Isoterma

$$T = \text{cte.} \rightarrow P \cdot V = \text{cte.}$$

La curva que define la transformación es una hipérbola equilátera.



Trabajo:

$$W = \int_1^2 P \cdot dV = \int_1^2 \frac{\text{cte}}{V} \cdot dV = \text{cte} \cdot \ln V \Big|_1^2 = P \cdot V \cdot (\ln V_2 - \ln V_1) = P \cdot V \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

atención: en caso de utilizar el logaritmo decimal en lugar del neperiano se debe multiplicar por 2'303, es decir, $\ln x = 2'303 \cdot \log x$

Balance energético:

Dado que la temperatura no varía $\Delta U = 0$, con lo que $Q = \Delta U + W \rightarrow Q = W$

Adiabática (Isentrópica o Isoentrópica)

Previamente debemos estudiar el concepto de calor específico.

Calor específico de una sustancia es la cantidad de calor necesario para elevar 1 °C (o K) la temperatura de 1 gramo (calor específico "másico") o de 1 mol (calor específico "molar") de dicha sustancia.

Si el proceso de elevación de temperatura se realiza a volumen constante hablaremos del calor específico a volumen constante (c_v), pero si se realiza a presión constante tendremos el denominado calor específico a presión constante (c_p).

La relación entre c_p y c_v viene dada por la "relación de Mayer", según la cual: $R = c_p - c_v$ y también indicaremos que $\gamma = c_p / c_v$ siendo γ el denominado exponente adiabático o calorimétrico del gas.

Así pues, en un proceso a presión constante tendremos que:

$$Q = n \cdot c_p \cdot \Delta T, \text{ y dado que } Q = \Delta H \rightarrow c_p = \Delta H / n \cdot \Delta T$$

y en un proceso a volumen constante:

$$Q = n \cdot c_v \cdot \Delta T, \text{ y dado que } Q = \Delta U \rightarrow c_v = \Delta U / n \cdot \Delta T$$

En los dos casos analizados suponemos que trabajamos con los calores específicos molares, caso de trabajarse con los másicos, el número de moles (n) se sustituiría en las ecuaciones por la masa (m).

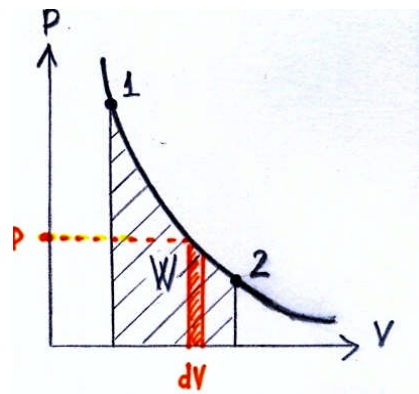
En caso de que no nos diesen los valores de los calores específicos podemos recurrir a la siguiente tabla:

GASES	monoatómicos	di o biatómicos	triatómicos
c_v	$3/2 R$	$5/2 R$	$3 R$
$c_p = c_v + R$	$5/2 R$	$7/2 R$	$4 R$
$\gamma = c_p / c_v$	$5/3$	$7/5$	$4/3$

Estudiemos pues, ahora si las transformaciones **adiabáticas**, en las cuales el sistema ni cede ni recibe calor del entorno.

$$Q = 0 \rightarrow P \cdot V^\gamma = \text{cte. y también se cumple que: } T \cdot V^{\gamma-1} = \text{cte. y que: } T \cdot P^{[(1-\gamma)/\gamma]} = \text{cte.}$$

La curva que define la transformación es una hipérbola no equilátera. Es en realidad una hipérbola más "vertical" que en el caso de la transformación isotérmica.



Trabajo:

$$W = \int_1^2 P \cdot dV = \int_1^2 \frac{\text{cte}}{V^\gamma} \cdot dV = \int_1^2 \text{cte} \cdot V^{-\gamma} \cdot dV = \text{cte} \cdot \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_1^2 = P \cdot V^\gamma \cdot \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_1^2 = \left[\frac{P \cdot V}{-\gamma+1} \right]_1^2 = \left[\frac{P \cdot V}{\gamma-1} \right]_2^1 = \frac{P_1 \cdot V_1 - P_2 \cdot V_2}{\gamma-1}$$

Balance energético:

$$\text{Como ni entra ni sale calor: } Q = 0, \text{ con lo que } Q = \Delta U + W \rightarrow \Delta U = -W \rightarrow -\Delta U = W$$

Politrópica

Son transformaciones “similares” a las adiabáticas, pero en ellas si existe intercambio de calor con el entorno.

En ellas se cumplen ecuaciones similares a las que rigen las adiabáticas, con la salvedad de que el exponente adiabático γ se sustituye por el exponente de la politrópica (n). Dicho exponente responde a la siguiente expresión:

$$n = \frac{\ln \frac{P_1}{P_2}}{\ln \frac{V_2}{V_1}}$$

Así pues:

$P \cdot V^n = \text{cte.}$ y también se cumple que: $T \cdot V^{n-1} = \text{cte.}$ y que: $T \cdot P^{[(1-n)/n]} = \text{cte.}$

Trabajo:

$$W = \frac{P_1 \cdot V_1 - P_2 \cdot V_2}{n - 1}$$

Balance energético:

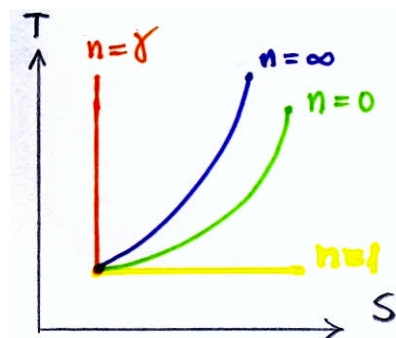
$Q = \Delta U + W$; (no se puede efectuar en principio ninguna simplificación) donde la expresión del calor es:

$$Q = \frac{n - \gamma}{(n - 1) \cdot (\gamma - 1)} \cdot (P_2 \cdot V_2 - P_1 \cdot V_1)$$

Relación con las otras transformaciones:

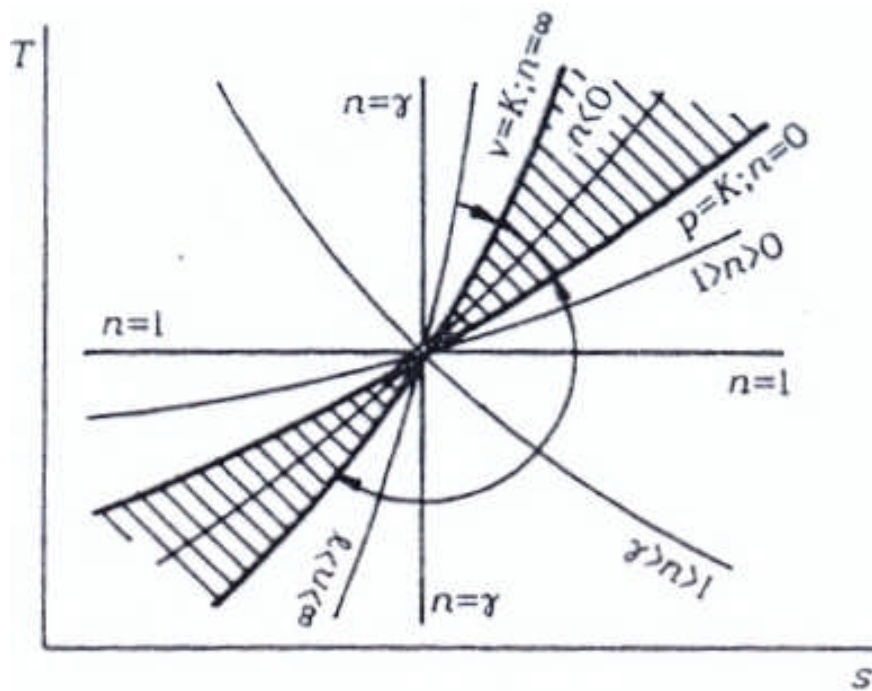
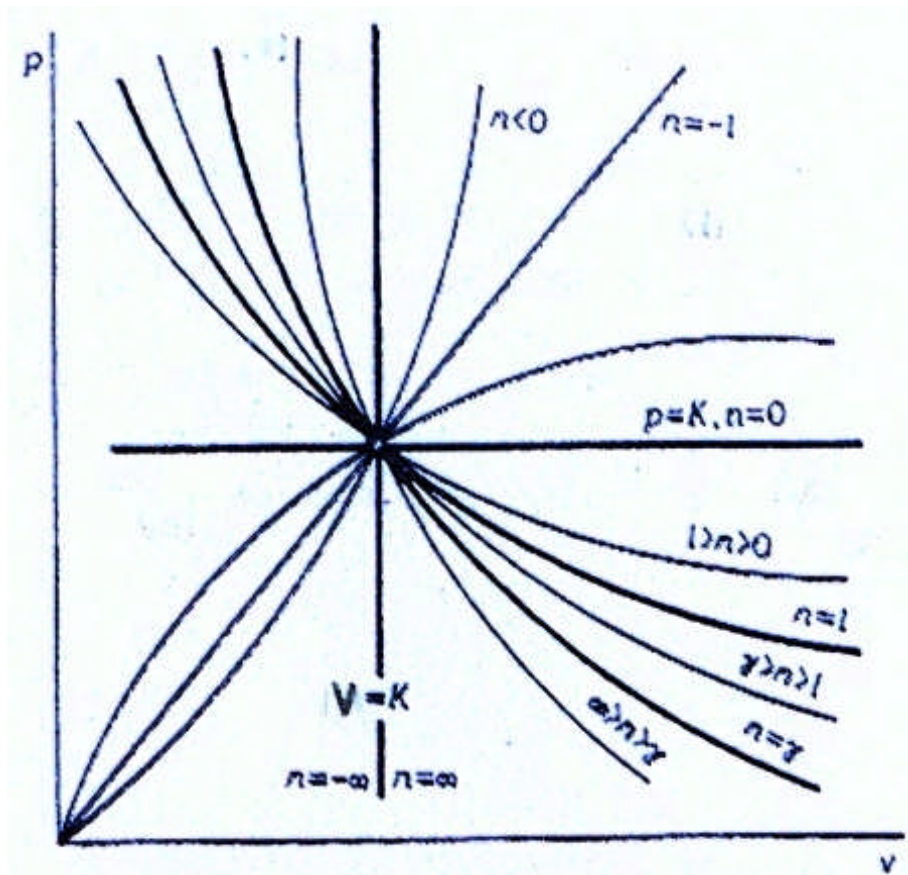
Dentro de lo que genéricamente denominamos politrópicas, podemos englobar al resto de transformaciones estudiadas, teniendo en consideración el valor que adopta el exponente de la politrópica (n). Por lo tanto:

$$P \cdot V^n = \text{cte.} \quad \left\{ \begin{array}{l} n = 0 \rightarrow \text{isobara} \\ n = 1 \rightarrow \text{isoterma} \\ n = \pm \infty \rightarrow \text{isocora} \\ n = \gamma \rightarrow \text{adiabática} \\ n = n \rightarrow \text{politrópica} \end{array} \right.$$



El diagrama representa las distintas transformaciones en un sistema temperatura-entropía (T-S). El concepto de entropía se trabajará más adelante.

De forma genérica en los siguientes diagramas P-V y T-S podemos observar las distintas transformaciones estudiadas en función del valor del exponente politrópico n :

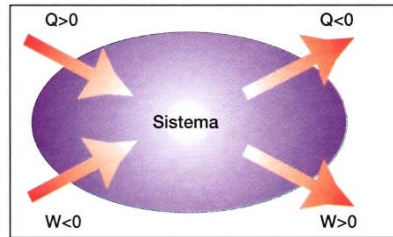


SIGNOS, CICLOS, 2º PRINCIPIO, CICLO DE CARNOT Y ENTROPIA.

Criterio de signos

$W > 0$ cuando lo realiza el sistema → EXPANSIÓN
 $W < 0$ cuando se realiza contra el sistema → COMPRESIÓN

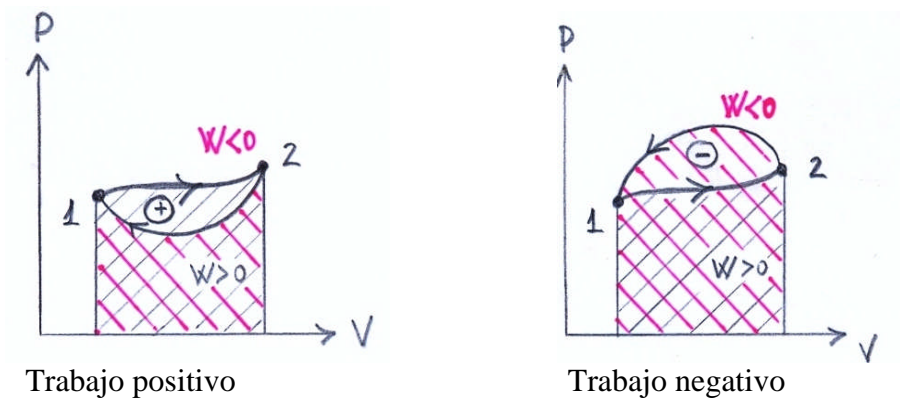
$Q > 0$ cuando lo suministramos al sistema (absorbe el sistema).
 $Q < 0$ cuando lo cede el sistema (pasa calor al entorno).



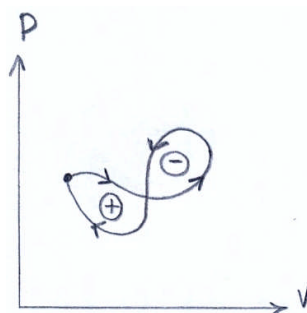
Ciclo

Es una transformación termodinámica tal, que una vez efectuada, repite las condiciones iniciales del sistema.

El trabajo desarrollado por un ciclo es el área encerrada por dicho ciclo (en un diagrama P-V). Los ciclos recorridos en sentido horario, encierran un trabajo positivo, y los antihorarios negativo.



Si en un ciclo existen zonas recorridas tanto en sentido horario como antihorario, el trabajo neto será el balance de zonas positivas y negativas.



Segundo principio de la Termodinámica

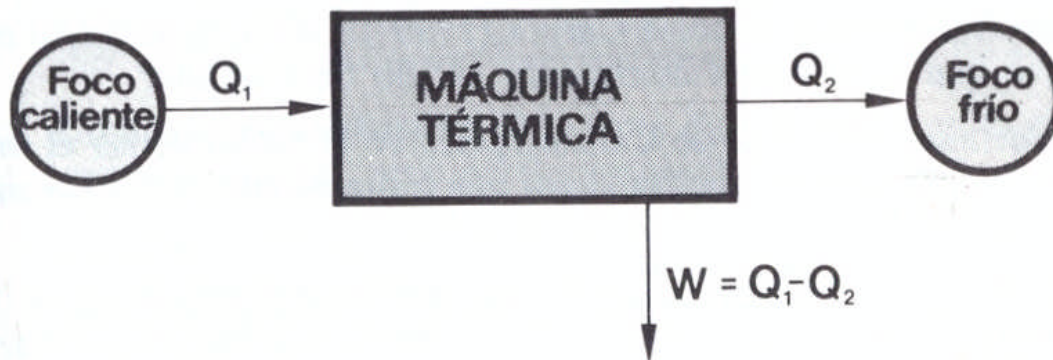
El primer principio de la Termodinámica expresa el hecho de que en toda transformación se conserva la energía, pero no establece ninguna limitación en cuanto a la forma de llevar a cabo dicha transformación.

En realidad, convertir energía mecánica en calorífica es mucho más fácil que convertir energía calorífica en mecánica, además de que se consigue que la totalidad de energía mecánica aportada se convierta en calor, lo que es debido a la tendencia existente en el Universo de que cualquier tipo de energía se transforme en energía calorífica. Tratar de convertir trabajo en calor supone ir a favor de esa tendencia; por el contrario, pretender convertir calor en trabajo supone ir en contra de la misma, por lo que la dificultad es mayor, además de que resulta imposible que la totalidad del calor suministrado se transforme en trabajo.

Este hecho constituye la idea fundamental del segundo principio de la Termodinámica, cuyo enunciado es:

“No existe ninguna máquina térmica que transforme íntegramente en trabajo el calor absorbido”.

Esta imposibilidad se debe a que toda máquina térmica precisa para su funcionamiento de un foco caliente, de donde toma calor, y un foco frío, donde devuelve una cantidad del mismo, lógicamente menor de la que ha tomado, siendo imposible la existencia de una máquina térmica que tome calor del foco caliente y lo convierta íntegramente en trabajo, sin devolver nada en el foco frío.



El rendimiento de una máquina térmica puede calcularse de la siguiente forma:

$$\mu = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

a este rendimiento se le denomina rendimiento térmico o rendimiento teórico, y obviamente de su expresión se deduce que siempre será inferior a la unidad.

Ciclo de Carnot

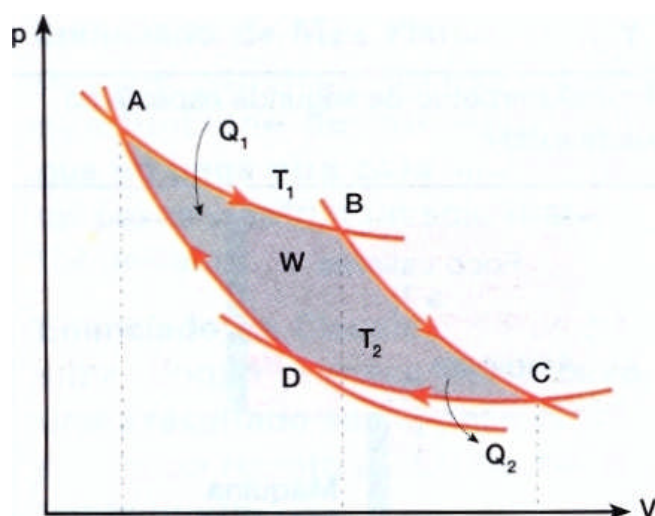
El rendimiento de un determinado ciclo depende del tipo de transformaciones que lo constituyen y de las temperaturas entre las que opera, lo que supone, en definitiva, que depende de la propia forma del ciclo.

El físico francés Sadi Nicolás Carnot (1796-1832) demostró que existe un ciclo ideal, al que se le dio el nombre de “Ciclo de Carnot”.

La importancia del ciclo de Carnot radica en el hecho de ser el de mayor rendimiento de entre todos aquellos ciclos que trabajan entre las mismas temperaturas.

En consecuencia, un ciclo real que trabaja entre dos temperaturas T_1 y T_2 ($T_1 > T_2$) tiene un rendimiento tanto mayor cuanto más se parece al ciclo de Carnot que trabaja entre las mismas temperaturas.

El **ciclo de Carnot** está integrado por cuatro etapas: dos isotermas y dos adiabáticas:



$$A - B \rightarrow \text{expansión isoterma} \quad \rightarrow Q_1 = \underbrace{\Delta U_{AB}}_0 + \underbrace{W_{AB}}_+$$

$$B - C \rightarrow \text{expansión adiabática} \quad \rightarrow Q = \underbrace{\Delta U_{BC}}_0 + \underbrace{W_{BC}}_+$$

$$C - D \rightarrow \text{compresión isoterma} \quad \rightarrow Q_2 = \underbrace{\Delta U_{CD}}_0 + \underbrace{W_{CD}}_-$$

$$D - A \rightarrow \text{compresión adiabática} \quad \rightarrow Q = \underbrace{\Delta U_{DA}}_0 + \underbrace{W_{DA}}_-$$

En el ciclo de Carnot, la expresión del rendimiento, además de la genérica vista anteriormente, puede completarse en función de las temperaturas del foco caliente (T_1) y del foco frío (T_2):

$$\mu = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \underset{\text{CARNOT}}{=} \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

La demostración de esta nueva parte de la igualdad del rendimiento se verá al explicar el concepto de entropía aplicado a las diversas transformaciones.

En general, diremos, que la parte de la igualdad en la expresión del rendimiento, que corresponde a las temperaturas de los focos, es aplicable a aquellos ciclos reversibles que operen entre dos focos a temperaturas T_1 y T_2 , es decir, el ciclo de Carnot.

Ciclo reversible es aquel formado por transformaciones reversibles, las cuales son aquellas cuyo sentido se puede invertir en cualquier momento sin más que modificar infinitesimalmente las condiciones externas, encontrándose el sistema siempre en equilibrio. Por el contrario aquellos procesos en los que los estados intermedios del sistema no son de equilibrio se conocen como irreversibles.

Por tanto, se consideran reversibles aquellas transformaciones tales que una vez realizadas pueden ser reproducidas exactamente en sentido inverso, de manera que el sistema vuelva al estado inicial pasando por una sucesión idéntica de estados.

Por tanto, podemos decir que los ciclos reversibles son aquellos que:

- son infinitamente lentos
- puede “volverse atrás” por el mismo camino de ida.
- El sistema evoluciona a través de una sucesión de infinitos estados de equilibrio (transformación cuasiestática), de tal manera que cada vez que se repite el ciclo pasa exactamente por los mismos puntos.

En la práctica no existen los ciclos reversibles, pero pueden considerarse como tales a efectos de los cálculos que realizaremos sobre los mismos.

Entropía

Tal y como se ha indicado para poder llevar a cabo una transformación de calor en trabajo necesitamos que el calor circule entre dos focos a diferente temperatura.

A medida que va pasando calor del foco caliente al frío, disminuye el salto térmico existente entre ellos, y en consecuencia, es menor la capacidad de transformación de calor en trabajo.

Al objeto de medir la tendencia de un sistema a la uniformidad de temperatura, se define la magnitud física entropía. Se dice pues, que la entropía mide el “desorden” del sistema.

La entropía (S), no puede calcularse en términos absolutos, pero si podemos calcular la variación de entropía (ΔS) en las distintas transformaciones termodinámicas.

La entropía también es función de estado al igual que sucedía con la energía interna y con la entalpía.

Matemáticamente la entropía puede calcularse así: $dS = \frac{dQ}{T}$, y se mide en unidades de energía/temperatura, es decir J/K (clausius) y en cal/K (onnes).

Así pues, veamos las distintas expresiones que nos permiten calcular la entropía en las diferentes transformaciones estudiadas:

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

Adiabática:

$$dQ = 0 \rightarrow dS = 0 \rightarrow \Delta S = 0$$

Isoterma:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \stackrel{\Delta U=0 \rightarrow Q=W}{=} \frac{n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} = n \cdot R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Isocora:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{n \cdot c_v \cdot dT}{T} \rightarrow \Delta S = n \cdot c_v \cdot \int_1^2 \frac{dT}{T} = n \cdot c_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Isobara:

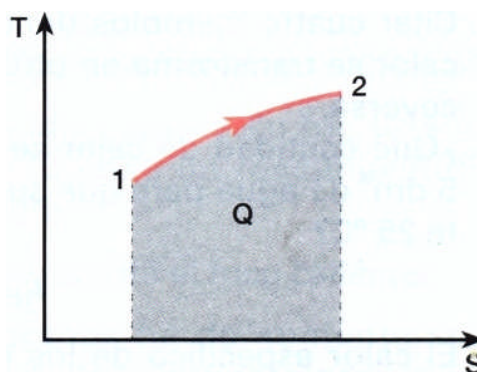
$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{n \cdot c_p \cdot dT}{T} \rightarrow \Delta S = n \cdot c_p \cdot \int_1^2 \frac{dT}{T} = n \cdot c_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Politrópica:

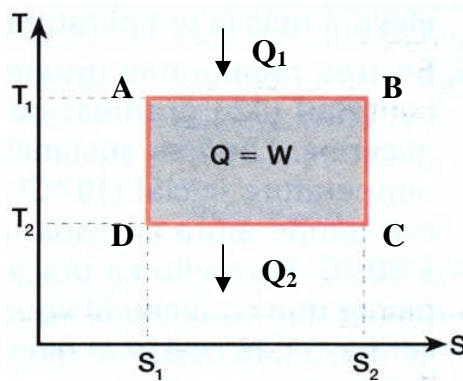
$$\Delta S = -n \cdot R \cdot \ln \frac{V_1}{V_{\text{AUXILIAR}}} = -n \cdot R \cdot \ln \frac{V_1}{\left(\frac{P_2 \cdot V_2^\gamma}{P_1 \cdot V_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}}$$

Una vez analizado el concepto de entropía ya podemos abordar con mayores garantías un pequeño estudio relativo a los **diagramas temperatura – entropía (T-S)**:

En los diagramas T-S (también llamados diagramas entrópicos) el área encerrada bajo la línea correspondiente a la función que define la transformación entre los puntos 1 y 2 y el eje de abscisas representa el calor intercambiado por el sistema (recordemos que si $\Delta S > 0 \rightarrow Q > 0$).



Por lo tanto, si representamos el ciclo de Carnot mediante un diagrama T-S obtendremos la siguiente figura:



Como puede observarse, $Q = W$ dado que al tratarse de un ciclo $\Delta U = 0$.

Y analizando las cuatro transformaciones que lo integran:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta S_{AB} = Q_1 / T_1 \\ \Delta S_{BC} = 0 \\ \Delta S_{CD} = Q_2 / T_2 \\ \Delta S_{DA} = 0 \end{array} \right\} \Sigma \Delta S_{i-j} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2} \rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_2}{Q_1}$$

Como puede observarse la entropía total de un ciclo siempre debe de valer 0 ya que tal y como hemos indicado la entropía es una función de estado, y dado que en un ciclo volvemos al punto de partida, las condiciones del sistema son las mismas en el punto inicial y final de dicho ciclo (punto A). Por otra parte Q_2 debe tomarse en valor absoluto, ya que es un calor cedido y por tanto negativo, $(Q_1/T_1) + (-Q_2/T_2) = 0 \rightarrow (Q_1/T_1) = (Q_2/T_2)$.

Así pues, queda demostrada la expresión del rendimiento en función de las temperaturas vista en el ciclo de Carnot:

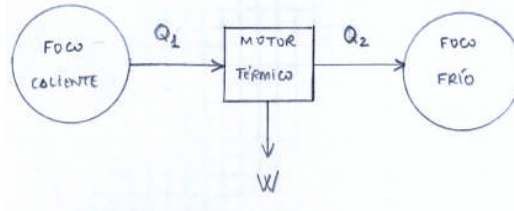
$$\mu = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \underset{\text{CARNOT}}{=} \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

MOTOR TÉRMICO, MÁQUINA FRIGORÍFICA Y BOMBA DE CALOR

En los sistemas que analizaremos se cumple que $Q_1 = W + Q_2$ (ver diagramas de bloques).

Por otra parte, diremos que cuando se analice el funcionamiento de estos sistemas siguiendo el ciclo de Carnot, además de trabajar con calores (Q) podremos trabajar con las temperaturas de los focos, siendo T_1 la temperatura del foco caliente y T_2 la del frío, cumpliéndose obviamente que $T_1 > T_2$.

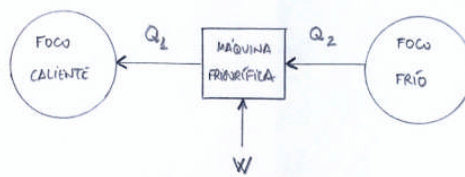
Motor térmico



La expresión del rendimiento será:

$$1 > \mu = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \underset{\text{CARNOT}}{=} \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Máquina frigorífica



En este caso al rendimiento se le denomina eficiencia (ε), efecto frigorífico (ef), $\text{COP}_{\text{FRIGORÍFICO}}$ o coeficiente de funcionamiento frigorífico, pudiendo adoptar valores mayores, menores o iguales a 1, y su expresión será:

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \underset{\text{CARNOT}}{=} \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

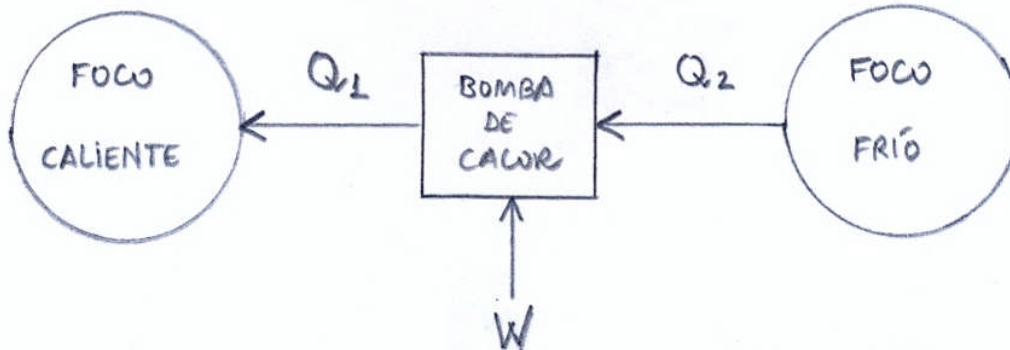
Habitualmente en los ciclos teóricos suele ser mayor a 1 ya que si suponemos una eficiencia de valor 1 $\rightarrow T_2 = T_1 - T_2 \rightarrow 2 \cdot T_2 = T_1$, es decir, por ejemplo, ello supondría que para que la eficiencia fuese “tan pequeña” como 1 necesitaríamos tratar de enfriar un recinto a $-123,15 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_2 = 150 \text{ K}$) teniendo una temperatura ambiente exterior de $26,85 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_1 = 300 \text{ K}$). Esta situación de enfriamiento tan extremo rarísimas (por no decir nunca) veces se presentará a nivel industrial.

Por otra parte, a partir de la expresión vista para la eficiencia, podemos deducir que nunca puede alcanzarse el “cero absoluto” de temperatura ($T_2 = 0 \text{ K}$), ya que ello supondría que el trabajo necesario para conseguirlo sería infinito. Este hecho constituye el **tercer principio de la Termodinámica**.

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \underset{\text{CARNOT}}{=} \frac{T_2}{T_1 - T_2} \rightarrow W = \frac{Q_2 \cdot (T_1 - T_2)}{T_2} \rightarrow \text{si deseo que } T_2 = 0 \rightarrow W = \infty$$

Bomba de calor

Cuando funciona también como máquina frigorífica (cosa habitual) se denomina “bomba de calor reversible”.



En este caso al rendimiento se le denomina eficiencia (ε') o COP (coefficient of performance, coeficiente de operación o coeficiente de eficiencia energética) adoptando siempre un valor superior a la unidad, y su expresión será:

$$1 < \text{COP} = \frac{Q_1}{W} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

Además puede indicarse que si bomba de calor y máquina frigorífica operan entre los mismos focos se cumplirá que $\text{COP} = 1 + \varepsilon = 1 + \text{COP}_{\text{FRIGORÍFICO}}$ ya que:

$$\text{COP} = \frac{Q_1}{W} = \frac{W + Q_2}{W} = 1 + \frac{Q_2}{W} = 1 + \varepsilon$$

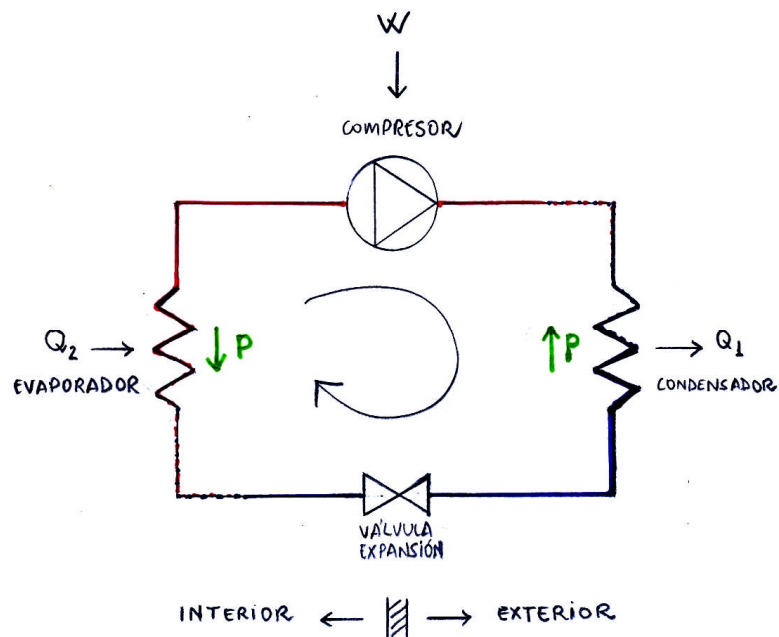
Esquemas de funcionamiento

En las máquinas frigoríficas y en las bombas de calor el esquema de funcionamiento es similar, por ello a continuación veremos como es un circuito típico de un sistema que funciona como bomba de calor en invierno y como máquina de frío en verano.

Para ello, diremos que se forma un circuito cerrado (habitualmente con tuberías de cobre) por el que circula un fluido refrigerante (también llamado fluido frigorífero o frigorífico -por ejemplo los freones-), que entre otras características debe tener un bajo punto de ebullición, y un elevado calor latente de vaporización (elevada capacidad calorífica, a fin de poder ceder o absorber mucho calor por unidad de masa). Además, el sistema consta de cuatro elementos básicos: condensador, evaporador, compresor y válvula de expansión.

En los siguientes esquemas se representa con color rojo el estado gaseoso y con color azul el estado líquido.

En **verano**, funcionando como **máquina frigorífica** (por ejemplo un aparato de aire acondicionado) el que aparece a continuación sería el esquema del circuito de funcionamiento. Éste también es el mismo con el que operaría una nevera o un congelador.



En **invierno**, funcionando como **bomba de calor** (por ejemplo un aparato de aire acondicionado) el que aparece a continuación sería el esquema del circuito de funcionamiento.

