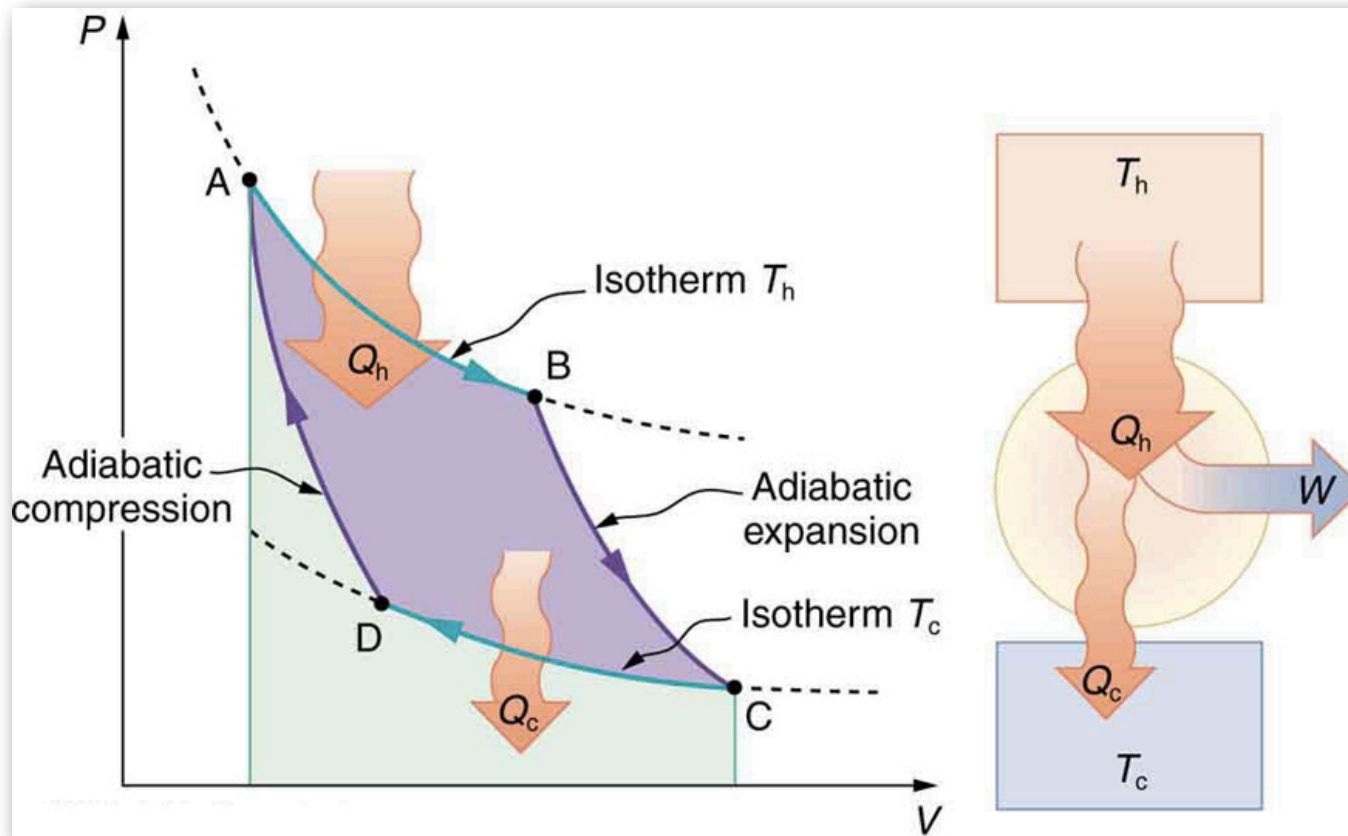


Clase 8

Ciclo de Carnot

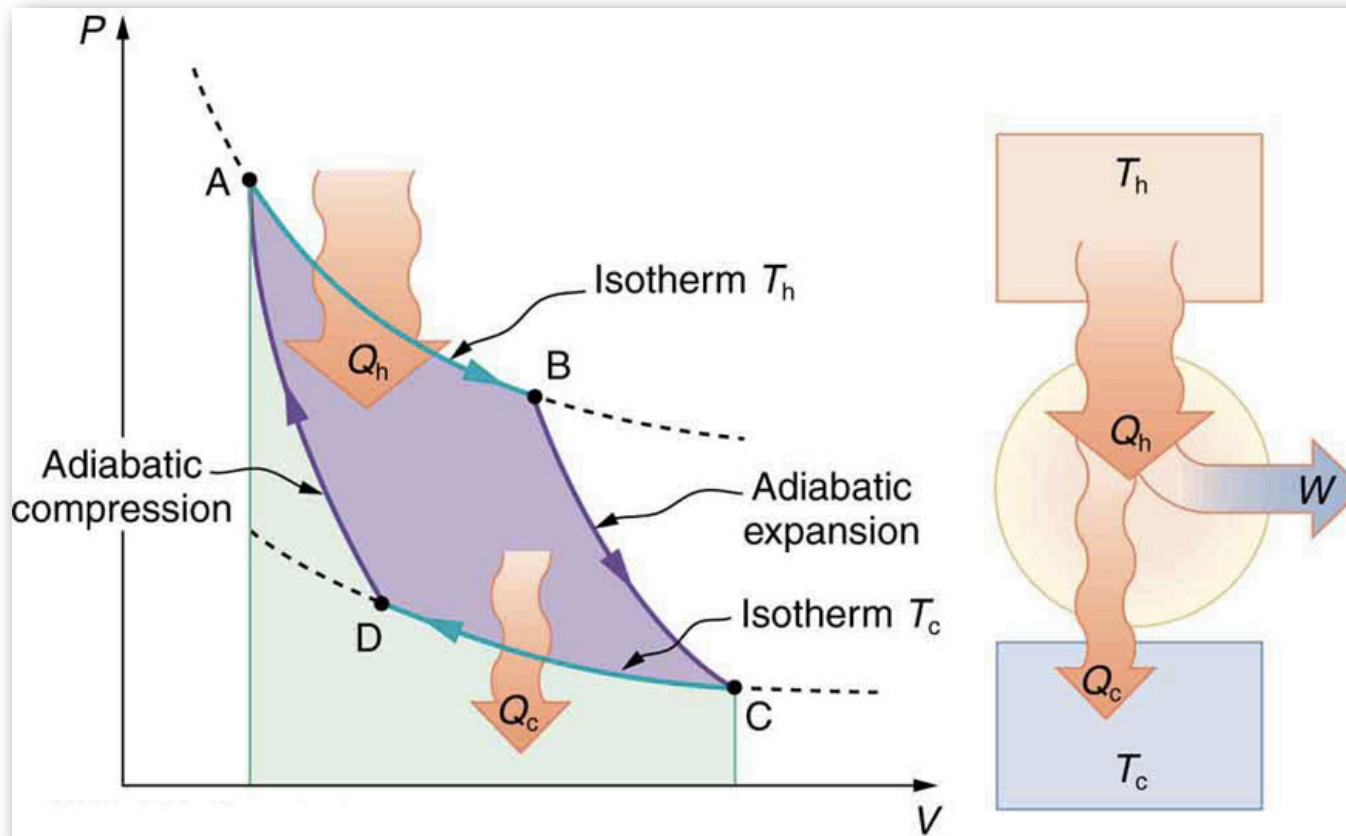
- Propuesto por **Nicolas Léonard Sadi Carnot** en 1824. Está compuesto por cuatro procesos reversibles que actúan sobre un gas ideal. Es **el ciclo más eficiente que uno puede construir** teóricamente y sirve como un caso límite al que uno aspira durante el diseño de un motor termodinámico.



Ciclo de Carnot



- Paso 1 (A-B): Expansión Isotermal ($\delta Q > 0$, $\delta W < 0$)
 - Paso 2 (B-C): Expansión Adiabática ($\delta Q = 0$, $\delta W < 0$)
 - Paso 3 (C-D): Compresión Isotermal ($\delta Q < 0$, $\delta W > 0$)
 - Paso 4 (D-A): Compresión Adiabático ($\delta Q = 0$, $\delta W > 0$)
- El trabajo generado **W** equivale al área dentro del ciclo en el diagrama PV.



Ciclo de Carnot

- **Paso I:** Expansión Isotermal desde un volumen $\mathbf{V_1}$ a un volumen $\mathbf{V_2}$ a temperatura constante $\mathbf{T_h}$.

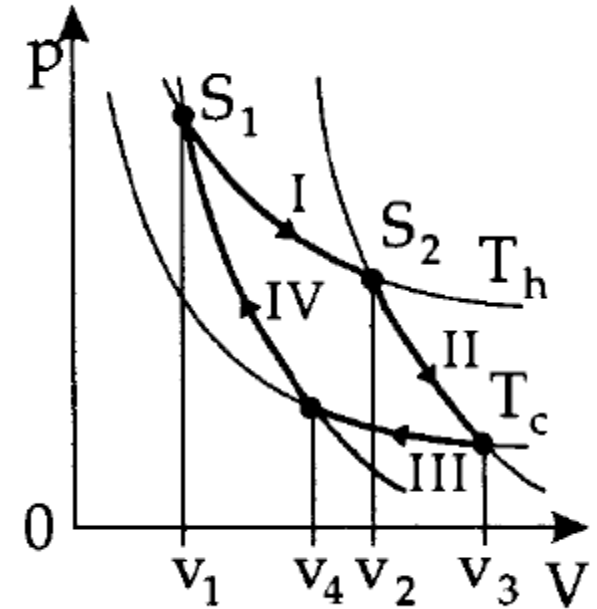
$$T = cte \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

- Temperatura constante en un gas ideal también implica que la energía total es constante:

$$\Delta U_1 = \Delta Q_1 + \Delta W_1 = 0$$

$$\Delta Q_1 = -\Delta W_1 = \int_{V_1}^{V_2} P dV = NkT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$$

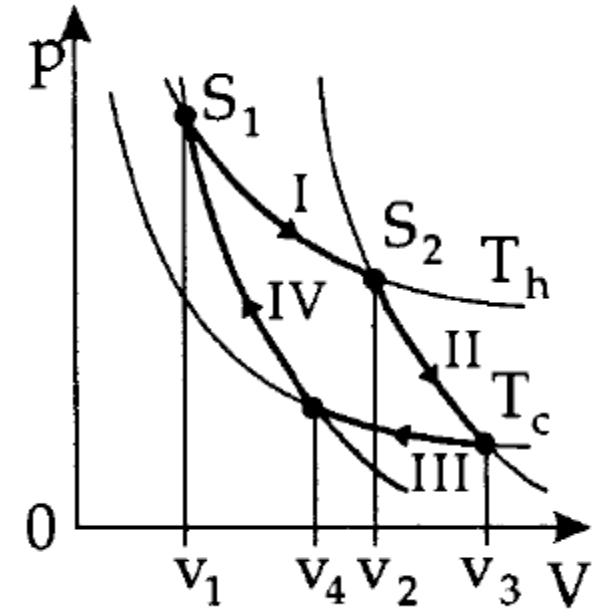
- $\mathbf{V_2 > V_1}$ implica $\Delta \mathbf{Q_I > 0}$, por lo tanto el sistema absorbe calor desde el entorno (un baño de calor en este caso) para poder expandirse y hace trabajo ($\Delta \mathbf{W_I < 0}$).



Ciclo de Carnot

- **Paso II:** Expansión adiabática de V_2 a V_3 con un cambio de temperatura de T_h a T_c . El gas se enfría por lo que T_h (hot) es mayor que T_c (cold).

$$\Delta Q_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{V_3}{V_2} = \left(\frac{T_h}{T_c} \right)^{3/2}$$



- La ley implica que todo el trabajo que hace el gas proviene de la energía interna:

$$\Delta W_2 = \Delta U_2 = C_V(T_c - T_h)$$

Ciclo de Carnot

- **Paso III:** Compresión isotermal desde $\mathbf{V_3}$ a $\mathbf{V_4}$ a temperatura constante $\mathbf{T_c}$.

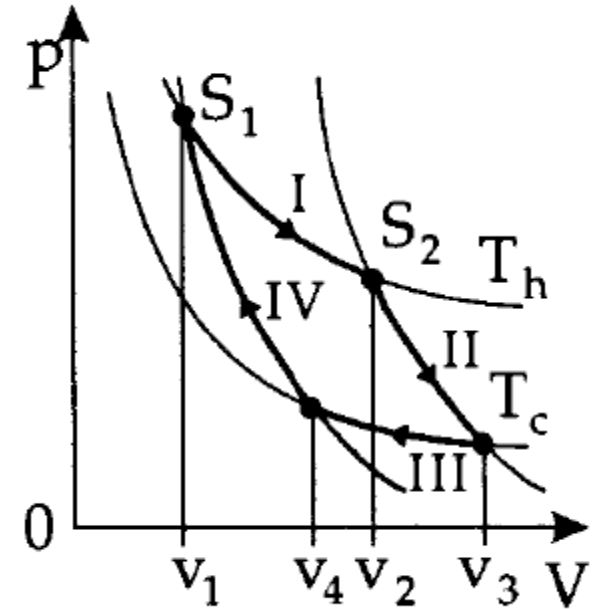
$$T = cte \Rightarrow \frac{V_4}{V_3} = \frac{P_3}{P_4}$$

Aplicando la I ra ley:

$$T = cte \Rightarrow \Delta U_3 = 0$$

$$\Delta Q_3 = -\Delta W_3 = NkT_c \ln \frac{V_4}{V_3}$$

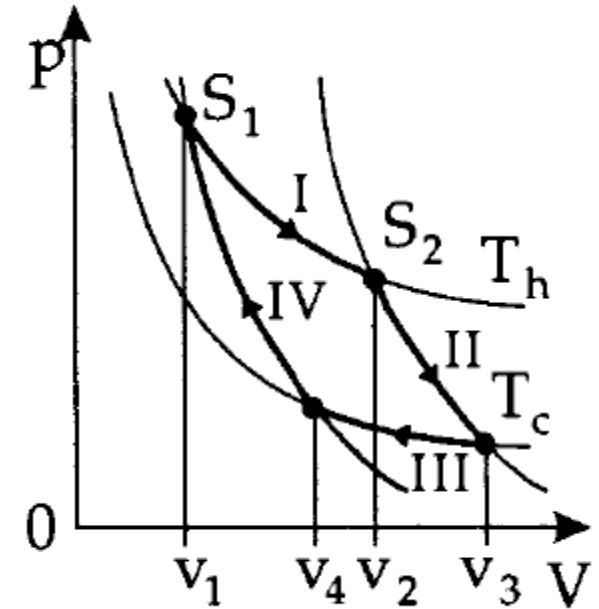
Esta es la cantidad de calor que bota ($\mathbf{V_4 < V_3}$) el sistema hacia el entorno (al baño de calor o sistema de enfriamiento) para poder comprimirse. Durante este paso se hace trabajo sobre el sistema ($\mathbf{\Delta W_3 > 0}$).



Ciclo de Carnot

- **Paso IV:** Compresión adiabática de V_4 a V_1 con un cambio de temperatura de T_c a T_h . El gas se calienta para volver a su estado inicial.

$$\Delta Q_4 = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{V_1}{V_4} = \left(\frac{T_c}{T_h} \right)^{3/2}$$



- La ley implica que todo el trabajo que se hace sobre el gas se acumula en la energía interna:

$$\Delta W_4 = \Delta U_4 = C_V(T_h - T_c)$$

Ciclo de Carnot

- **Energía Total en el Ciclo:**

$$\Delta U_{tot} = \Delta Q_1 + \Delta W_1 + \Delta W_2 + \Delta Q_3 + \Delta W_3 + \Delta W_4$$

$$\Delta U_{tot} = 0 + C_V(T_c - T_h) + 0 + C_V(T_h - T_c) = 0$$

- **Trabajo realizado:** tenemos que

$$\Delta W = \Delta W_1 + \Delta W_2 + \Delta W_3 + \Delta W_4$$

$$\Delta W = -NkT_h \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V(T_c - T_h) - NkT_c \ln \frac{V_4}{V_3} + C_V(T_h - T_c)$$

$$\Delta W = -NkT_h \ln \frac{V_2}{V_1} - NkT_c \ln \frac{V_4}{V_3}$$

Ciclo de Carnot

- Trabajo realizado: teníamos que

$$\frac{V_1}{V_4} = \left(\frac{T_c}{T_h} \right)^{3/2} = \frac{V_2}{V_3}$$

- Por lo tanto:

$$\Delta W = -Nk(T_h - T_c) \ln \frac{V_2}{V_1} = -(\Delta Q_1 + \Delta Q_3)$$

- Como $T_h > T_c$ y $V_2 > V_1$ entonces $\Delta W < 0$ y el sistema hace trabajo. El trabajo generado por un motor de Carnot está dado por la diferencia entre el calor que el sistema absorbe a temperatura T_h y el que bota a temperatura T_c . El motor transforma calor en trabajo.
- El trabajo generado aumenta con la diferencia de temperatura $T_h - T_c$ entre los dos baños de calor y con el “factor de compresión” (V_2/V_1).

Ciclo de Carnot

- **Eficiencia (η) del ciclo:** la eficiencia se define como la fracción del calor absorbido que es transformada en trabajo.

$$\eta = \frac{|\Delta W|}{\Delta Q_1} = \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_3}{\Delta Q_1} = 1 + \frac{\Delta Q_3}{\Delta Q_1}$$

$$\Delta Q_1 = NkT_h \ln \frac{V_2}{V_1} \quad ; \quad \Delta Q_3 = NkT_c \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta Q_1}{T_h} + \frac{\Delta Q_3}{T_c} = 0$$

$$\Rightarrow \eta = 1 - \frac{T_c}{T_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

- La eficiencia de un ciclo de Carnot es siempre menor que 1 y aumenta con la diferencia de temperatura. Solo alcanza un 100% si **$T_c = 0 \text{ K}$** .

Ciclo de Carnot

- **Calor reducido:** el intercambio de calor durante el ciclo implica:

$$\Rightarrow \frac{\Delta Q_1}{T_h} + \frac{\Delta Q_3}{T_c} = 0$$

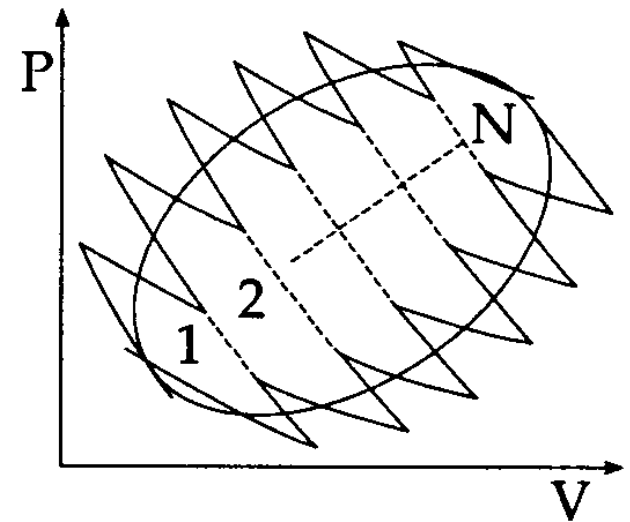
- La cantidad $\Delta Q_{\text{rev}}/T$ se llama “**calor reducido**” y es de suma importancia ya que **se conserva para todo proceso cíclico reversible**. Podemos demostrar que el calor reducido es un diferencial exacto:

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

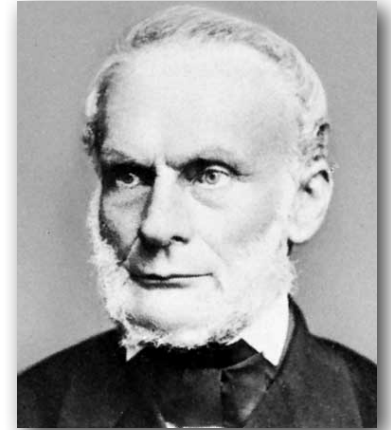
donde el factor $1/T$ es un **factor integrante** del diferencial inexacto δQ_{rev} . Para esto podemos aproximar un ciclo arbitrario por **N** ciclos de Carnot contiguos (ver figura) que cumplen con

$$\sum_i \frac{\Delta Q_{1,i}}{T_{h,i}} + \frac{\Delta Q_{3,i}}{T_{c,i}} = 0$$

Si $N \rightarrow \infty$ hemos demostrado que el calor reducido se conserva en un ciclo arbitrario.



Entropía (**S**)



- El calor reducido $\delta Q_{rev}/T$ es un diferencial exacto y por lo tanto está asociado a una función de estado. La entropía (**S**) es la función de estado cuyo diferencial es el calor reducido. Introducida en 1850 por **Rudolf Clausius**. Podemos definir la entropía de la siguiente forma:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \qquad S_1 = S_0 + \int_0^1 \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

- Un cambio de entropía corresponde a una **cantidad de calor transferida de forma reversible a una cierta temperatura T**. Es una variable extensiva. Esta definición macroscópica no es muy intuitiva, pero veremos más adelante que **el significado de la entropía se puede entender de mejor manera a partir del comportamiento microscópico de los sistemas**.
- Dada esta definición un proceso adiabático es también un proceso a entropía constante (**isentrópico**). En el diagram **TS** el ciclo de Carnot es un rectángulo.

Segunda Ley de la Termodinámica

- En un sistema aislado $\delta Q_{\text{rev}}=0$, por lo tanto si el sistema está en equilibrio termodinámico $dS=(\delta Q_{\text{rev}}/T)=0$, lo que implica que en un sistema aislado en equilibrio la función S está en un extremo.
- La segunda ley dice que ese extremo es un máximo ($S=S_{\text{max}}$) y que todos los procesos irreversibles que llevan a un sistema aislado hacia el equilibrio están asociados a un aumento de la entropía ($dS>0$), hasta que ésta asume su valor máximo en cuyo momento se alcanza el equilibrio.

Para sistemas aislados en equilibrio se cumple que

$$dS = 0 \quad ; \quad S = S_{\text{max}}$$

y durante un proceso irreversible se cumple que

$$dS > 0$$

- La 2^{da} Ley provee una nueva definición de equilibrio termodinámico, es el estado de máxima entropía que puede alcanzar un sistema.

Entropía y Forma General de la I^{ra} Ley

- La entropía es una variable extensiva. Dimensionalmente la relación entre la entropía y la temperatura es análoga a la relación entre el volumen y la presión. En ambos casos la variable intensiva multiplicada por un cambio en la variable extensiva tiene unidades de energía:

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} = TdS - PdV + \mu dN + \phi dq + \dots$$

- En esta ecuación hay un grupo de variables extensivas (**S,V,N,q,...**) las que cambian debido a cambios en la energía del sistema dadas las variables intensivas (**T,P,μ,Φ**). El número de variables de estado necesarias para describir un sistema depende de el número de términos en esta ecuación, o sea depende de el número de formas en las que el sistema puede intercambiar energía con el entorno.
- Las variables intensivas están dadas por ecuaciones de estado del tipo:

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N,q,\dots} \quad P = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N,q,\dots} \quad \mu = \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V,q,\dots}$$

La Función Fundamental

- Por lo tanto la función **$U(S,V,N,...)$** contiene toda la información necesaria para calcular las variables de estado intensivas y poder describir un sistema. A esta función se le llama la **función fundamental** de un sistema termodinámico.

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N,q,...} \quad P = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N,q,...} \quad \mu = \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V,q,...}$$

- También, **si uno conoce un número suficiente de ecuaciones de estado como estas, uno las puede integrar y obtener la función fundamental del sistema** (modulo constantes de integración).