Guía 2: Entropía y trabajo disponible

Termodinámica Avanzada - 2°C 2020

La idea en estos apuntes es resolver y explicar los ejercicios 2 y 9 de la guía 2. Comenzaremos con un breve repaso de los conceptos que utilizaremos a lo largo de la guía (y en particular en estas notas) y luego resolveremos los ejercicios (*Estas notas NO son autocontenidas, se dan varias cosas por sabidas*).

Índice

---

1. Trabajo máximo

1.1. Repaso

Antes de comenzar a resolver propiamente el ejercicio 2, hagamos un breve repaso de las ecuaciones y conceptos que usaremos (más que nada para dejar en claro las **convenciones**).

Si tenemos un proceso cíclico entre N fuentes (o *reservorios*) a temperaturas $T_1, \ldots T_N$, entonces la **Segunda Ley** (*Desigualdad de Clausius*) nos dice que

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \tag{1}$$

donde la igualdad se cumple cuando el proceso es reversible. En particular si llamamos Q_{ic} al calor entregado y Q_{if} al calor cedido por las fuentes a temperaturas T_{ic} y T_{if} respectivamente, entonces

$$\sum_i \frac{Q_{ic}}{T_{ic}} - \sum_i \frac{Q_{if}}{T_{if}} \leq 0 \tag{2}$$

A su vez en términos de esta cantidad definimos la **entropía** según

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T} \tag{3}$$

donde de vuelta, la igualdad vale para procesos reversibles. La cuestión acá es **quiénes son** Q y T. Si suponemos un reservorio a temperatura T_r que entrega calor Q a un sistema (un motor por ejemplo), entonces

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_r} \tag{4}$$

es decir que $T \equiv T_r$ es la temperatura del **reservorio**, y Q es el calor **absorbido** por el sistema.

Sea ahora un sistema que va de un estado A a un estado B, intercambiando calor con un reservorio a temperatura T_r. La pregunta que nos hacemos ahora es cuál es el **máximo trabajo** que podemos extraer de dicho sistema. Para eso vamos a partir de la **Primera Ley**

$$\Delta U = Q - W \quad \Longrightarrow \quad W = Q - \Delta U \tag{5}$$

donde $Q > 0$ cuando el calor es **absorbido** por el sistema y $W > 0$ cuando es **entregado** por el sistema (ver figura 1).

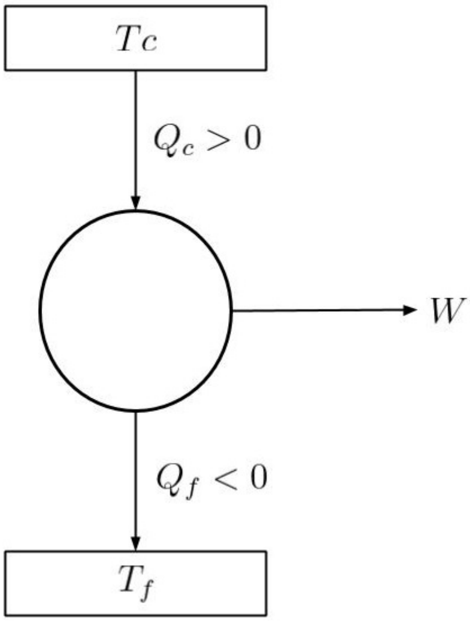

Figura 1: Signos de los calores de acuerdo a si son absorbidos y/o entregados por el sistema.

A partir de la ec.(4) podemos obtener

$$Q \leq T_r \Delta S \tag{6}$$

donde si ahora reemplazamos en la Primera Ley, ec.(5), obtenemos que

$$W \leq T_r \Delta S - \Delta U \tag{7}$$

es decir que $W_{max} = T_r \Delta S - \Delta U$, resultado que usaremos (y usarán) más adelante y a lo largo de toda la guía. Notemos que este resultado es totalmente **general**, lo único que usamos fueron la 1° y 2° Ley bajo ninguna suposición extra 😉. A su vez podemos ver que si ahora tenemos un proceso **reversible**, entonces automáticamente el trabajo es máximo ya que $\Delta S = Q/T_r$. Veamos cómo usar esto para el caso particular del ejercicio 2.

1.2. Ejercicio 2

Tenemos un sistema con $V = cte$ (volúmen) y $C = cte$ (capacidad calorífica) - es decir que $C \equiv C_V$ - que se encuentra inicialmente a temperatura T_i. A su vez hay un reservorio a temperatura $T_c < T_i$ y queremos ver cuál es el W máximo que podemos obtener si el sistema se enfría hasta T_c. La idea será calcular ΔS y ΔU para usar así luego la ec.(7). En ambos casos, tanto la entropía como la energía dependen solo de la temperatura (ya que V es constante) y tenemos como dato la capacidad calorífica C, con lo cual los valores para dichas variables se calcula fácil según

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_{T_i}^{T_c} \frac{CdT}{T} = C \ln\left(\frac{T_c}{T_i}\right) \tag{8}$$

$$\Delta U = C\Delta T = C(T_c - T_i) \tag{9}$$

De esta manera, el máximo trabajo resulta

$$W \leq C\left[T_c \ln\left(\frac{T_c}{T_i}\right) + (T_i - T_c)\right] \tag{10}$$

que reescribiendolo obtenemos

$$W \leq CT_c\left\{\left(\frac{T_i}{T_c}\right) - 1 - \ln\left(\frac{T_i}{T_c}\right)\right\} \tag{11}$$

Notemos que si queremos ver la cantidad máxima de trabajo que podemos *obtener*, necesitamos que el trabajo sea positivo (de acuerdo a nuestra convención). Esto pareciera que nos pone una restricción a los valores que pueden tomar T_i y T_c, es decir que el resultado (11) valdrá hasta cuando el lado derecho sea igual a 0. Sin embargo, esto se satisface siempre! Para ver esto más claro, si llamamos $x = T_i/T_c$ podemos reescribir lo que se encuentra dentro del corchete como

$$W \leq CT_c(x - 1 - \ln x) \tag{12}$$

La clave está en que siempre se satisface que

$$\ln x \leq x - 1 \tag{13}$$

tal como se muestra en la figura 2, y por lo tanto el trabajo **siempre** es positivo. Notemos que dado que $T_c < T_i \Longrightarrow x > 1$. Por lo tanto si x representa este cociente de temperaturas, en el gráfico 2 formalmente debería arrancar en $x = 1$. Pero notemos que la desigualdad $x-1 \geq \ln x$ se mantiene **incluso** para $x < 1$. Si traducimos esto en término de las temperaturas, lo que estamos diciendo es que en este caso tenemos el caso opuesto al planteado por el problema, es decir $T_c > T_i$. Pero esto no sería más que invertir el intercambio de calores, es decir que ahora la fuente a T_c es quien cede calor y el sistema a T_i quien absorbe.

Ahora bien, notemos que la entropía hallada en (8) es negativa y pareciera haber un problema con la 2° Ley. Sin embargo debemos recordar que lo que nos dice la Ley es que la

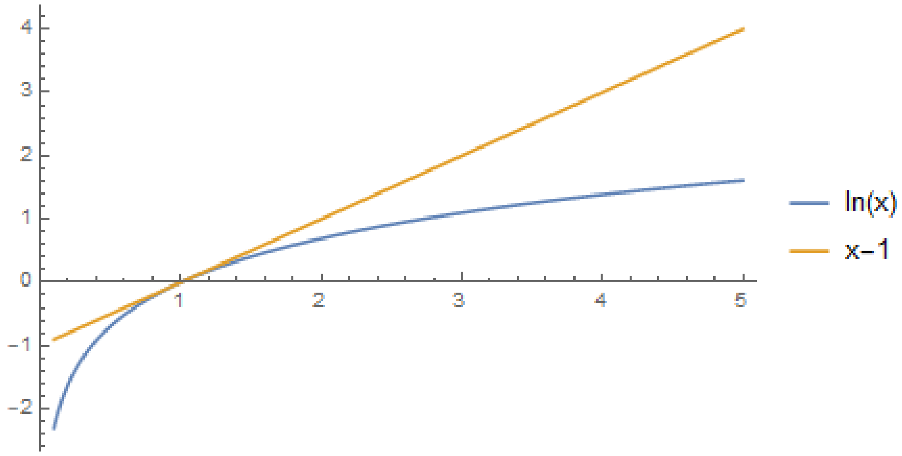

Figura 2: Funciones $\ln x$ y $x-1$.

entropía **total** debe ser mayor o igual que cero. Entonces....¿esa entropía qué es?. Para responder a esta pregunta vamos a tratar de entender qué es lo que nos dice el problema:

Tenemos un sistema con $V = cte$ y T_i, que luego de intercambiar calor Q_i llega a una temperatura T_c. A su vez, hay disponible un reservorio a, precisamente, T_c. La pregunta que surge ahora es, el calor Q_i que entrega el sistema ¿va directo al reservorio?. Por otro lado, el trabajo que queremos obtener ¿lo obtenemos del sistema a $V = cte$ o de dónde?. Para responder estas preguntas (y quizás otras) vamos a situarnos en la situación que ilustramos previamente en la figura 1. Es decir, nuestro sistema a $V = cte$ y T_i le entrega un calor $Q_i > 0$ a una máquina. Asimismo, esta máquina genera el trabajo W y a su vez entrega calor $Q_c < 0$ a la fuente a T_c. Notemos que esto tiene que ser necesariamente así ya que el sistema **no puede realizar trabajo** por tener $V = cte$. Es decir, no podemos tener un sistema a $V = cte$ que entregue calor Q_i a la fuente y realice un trabajo W.

Teniendo esto en cuenta, podemos plantear la 1° Ley según

$$0 = Q_i - Q_c - W \tag{14}$$

Por otro lado, si planteamos la 2° Ley

$$\Delta S = \Delta S_{sist} + \Delta S_{res} = \int \frac{dQ_i}{T} + \int \frac{dQ_c}{T_c} = C \ln\left(\frac{T_c}{T_i}\right) + \frac{Q_c}{T_c} \geq 0 \tag{15}$$

en donde asumimos[1] que $\Delta S_{maq} = 0$. La cuestión ahora es averigüar quién es Q_c, y para eso a partir de (14) sacamos que $Q_c = Q_i - W$ con $Q_i = C(T_i - T_c)$ (notar que el signo ya se lo pusimos directamente a la Primera Ley por lo tanto este Q_i tiene que ser positivo). De esta manera, si reemplazamos en la expresión para la entropía obtenemos que

$$C \ln\left(\frac{T_c}{T_i}\right) + \frac{Q_i - W}{T_c} = C \ln\left(\frac{T_c}{T_i}\right) + \frac{C(T_i - T_c)}{T_c} - \frac{W}{T_c} \geq 0 \tag{16}$$

que si despejamos el trabajo obtenemos, al igual que antes

$$W \leq C\left[T_c \ln\left(\frac{T_c}{T_i}\right) + (T_i - T_c)\right] \tag{17}$$

y por lo tanto queda claro (espero) cómo es el sistema recién estudiado ☕

[1]Implícitamente estamos diciendo que es cíclica.

2. Eficiencia con muchas fuentes

Vimos la clase pasada que la eficiencia de un motor que opera entre dos fuentes a T_c y T_f (ver figura 3) era

$$\eta = \frac{W}{Q_c} \leq 1 - \frac{T_f}{T_c} \tag{18}$$

donde W es el trabajo **entregado** por el motor y Q_c es el calor **absorbido** por el motor. La pregunta que nos hacemos ahora es si esto se puede generalizar para un número arbitrario de fuentes donde ahora $T_f = T_{min}$ y $T_c = T_{max}$, que es precisamente a lo que apunta este problema. La situación en cuestión se ilustra en la figura 3 donde tenemos N fuentes calientes a temperaturas T_{ic} $(i = 1, \ldots, N)$ que entregan calor Q_{ic} al motor, y M fuentes frías a temperaturas T_{if} $(i = 1, \ldots, M)$ que absorben calor Q_{if} del motor.

En general, la eficiencia se define tal cual a la igualdad en (18), solo que cuando tenemos un número arbitrario de fuentes, en este caso resulta

$$\eta = \frac{W}{Q_c} = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c}\,, \qquad Q_c = \sum_{i=1}^{N} Q_{ic}\,, \quad Q_f = \sum_{i=1}^{M} Q_{if} \tag{19}$$

Para poder hablar de una temperatura máxima y mínima, vamos a llamar a las temperaturas T_i (tanto frías como calientes) según su ordenamiento $T_1 < T_2 < \ldots < T_L$; es decir que $T_{min} = T_{1f}$ y $T_{max} = T_{Nc}$.

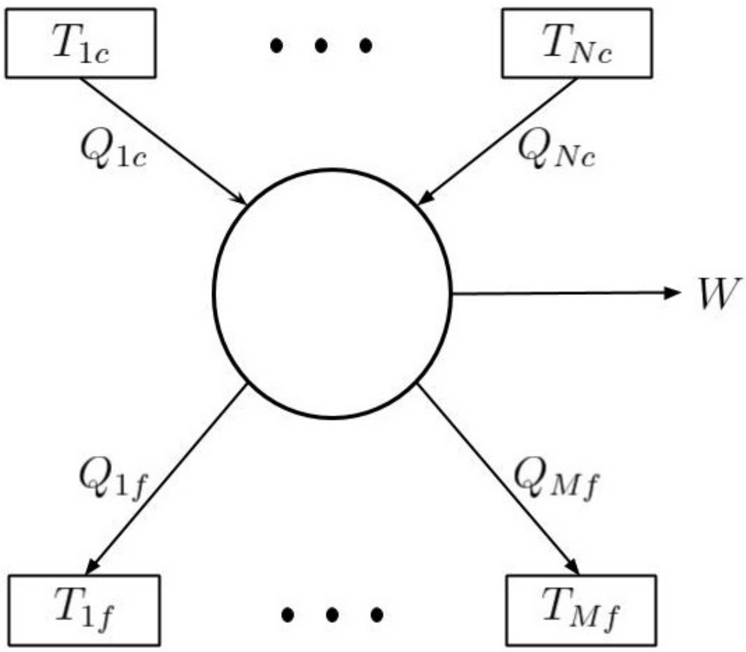

Figura 3: Motor que absorbe calor de N fuentes a temperatura T_{ic} y cede calor a M fuentes a temperatura T_{if}.

El procedimiento para demostrar que $\eta \leq 1 - T_{min}/T_{max}$ es totalmente análogo al caso de dos fuentes hecho la clase pasada. Para eso partimos de la Desigualdad de Clausius

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{Q_{ic}}{T_{ic}} - \sum_{i=1}^{M} \frac{Q_{if}}{T_{if}} \leq 0 \tag{20}$$

La idea ahora es tratar de hacer aparecer las temperaturas máximas y mínimas; para eso vamos a acotar según

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{Q_{ic}}{T_{ic}} \geq \frac{1}{T_{max}} \sum_{i=1}^{N} Q_{ic} = \frac{Q_c}{T_{max}}$$

$$\sum_{i=1}^{M} \frac{Q_{if}}{T_{if}} \leq \frac{Q_f}{T_{min}} \quad \Longrightarrow \quad -\sum_{i=1}^{M} \frac{Q_{if}}{T_{if}} \geq -\frac{Q_f}{T_{min}} \tag{21}$$

De esta manera, Clausius resulta

$$\frac{Q_c}{T_{max}} - \frac{Q_f}{T_{min}} \leq \sum_{i=1}^{N} \frac{Q_{ic}}{T_{ic}} - \sum_{i=1}^{M} \frac{Q_{if}}{T_{if}} \leq 0 \tag{22}$$

que despejando obtenemos que

$$-Q_f \leq -\frac{T_{min}}{T_{max}} Q_c \tag{23}$$

que reemplazando en la eficiencia obtenemos

$$\eta = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} \leq 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}} \tag{24}$$

y por lo tanto vemos se puede generalizar el resultado obtenido para el caso de dos fuentes al caso de un número arbitrario de fuentes, donde el cociente de temperaturas será entre la mínima y máxima temperatura de las fuentes.