UNIVERSIDAD TECNOLOGICA DEL PERU

FISICA QUIMICA

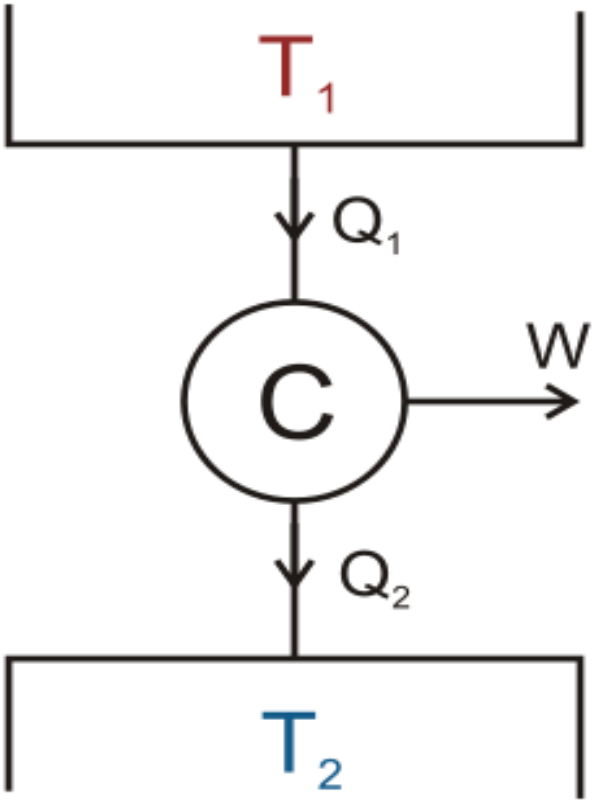
2018 - 1

CICLO DE CARNOT. LA ENERGÍA LIBRE Y LA FUNCIÓN DE TRABAJO. EL TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA. CARACTERISTICAS GENERALES DE LA PRESION DE VAPOR

Ciclo de Carnot

El ciclo de Carnot se produce cuando un equipo que trabaja absorbiendo una **cantidad de calor Q1 de la fuente de alta temperatura, cede un calor Q2 a la de baja temperatura produciendo un trabajo sobre el exterior. El rendimiento viene definido por:**

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



Esquema de una máquina de Carnot. La máquina absorbe calor desde la fuente caliente T_1 y cede calor a la fría T_2produciendo trabajo.

y, como se verá adelante, es mayor que cualquier máquina que funcione cíclicamente entre las mismas fuentes de temperatura. Una **máquina térmica** que realiza este ciclo se denomina **máquina de Carnot**.

Como todos los procesos que tienen lugar en el ciclo ideal son r**eversibles**, el ciclo puede invertirse. Entonces la **máquina absorbe calor de la fuente fría y cede calor a la fuente caliente**, teniendo que suministrar trabajo a la máquina. Si el objetivo de esta máquina es extraer calor de la fuente fría se denomina **máquina frigorífica**, y si es ceder calor a la fuente caliente, **bomba de calor**.

El ciclo de Carnot consta de cuatro etapas: **dos procesos isotérmicos** (a **temperatura constante**) y **dos adiabáticos** (**aislados térmicamente**). Las aplicaciones del **Primer principio de la termodinámica** están escritos acorde con el **Criterio de signos termodinámico**.

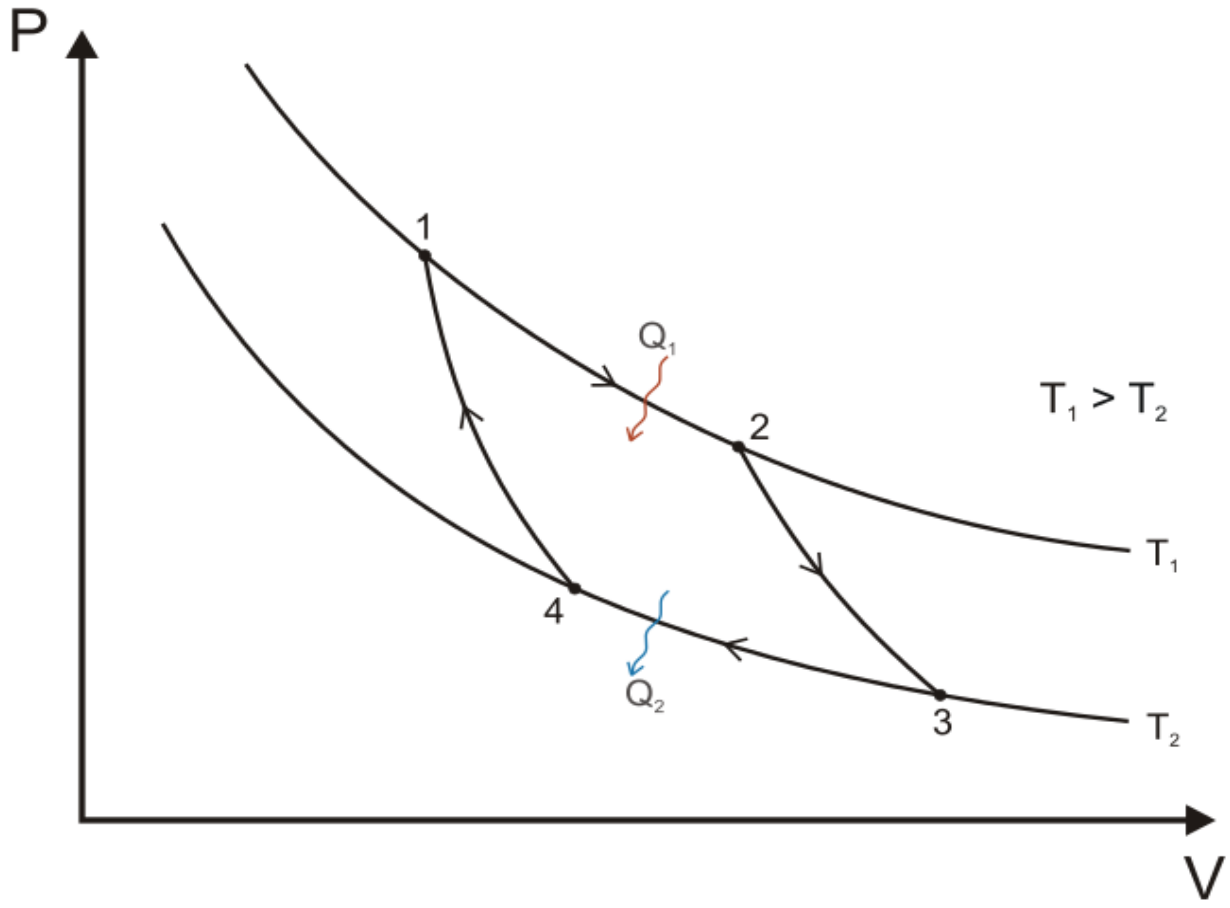


Diagrama del ciclo de Carnot en función de la presión y el volumen.

Expansión isoterma: (proceso **1 → 2** en el diagrama) Se parte de una situación en que el **gas se encuentra al mínimo volumen del ciclo** y a temperatura $\mathbf{T_1}$ de la fuente caliente. En este estado **se transfiere calor al cilindro desde la fuente de temperatura $\mathbf{T_1}$**, haciendo que el **gas se expanda**. Al expandirse, el **gas tiende a enfriarse**, pero **absorbe calor de $\mathbf{T_1}$** y mantiene su temperatura constante. Al tratarse de un **gas ideal**, al no cambiar la temperatura tampoco lo hace su **energía interna**, y **despreciando los cambios en la energía potencial** y la **cinética**, a partir de **la 1ª ley de la termodinámica** vemos que todo el calor transferido es convertido en trabajo:

$$Q_{12} > 0\ ;\ U_{12} = 0 \Rightarrow\ 0 = U_{12} = Q_{12} - W_{12} \Rightarrow\ W_{12} = Q_{12} \Rightarrow\ W_{12} > 0$$

Desde el punto de vista de la **entropía**, ésta aumenta en este proceso: por definición, una **variación de entropía** viene dada por el **cociente entre el calor transferido y la temperatura** de la fuente en un proceso reversible:

$$dS = \left.\frac{\delta Q}{T}\right|_{rev}$$

Como el proceso es efectivamente reversible, la entropía aumentará

$$S_{12} = \frac{Q_{12}}{T_1} > 0$$

Expansión adiabática: (**2 → 3**) La expansión isoterma termina en un punto tal que el resto de la expansión pueda realizarse sin intercambio de calor. A partir de aquí el sistema se aísla térmicamente, con lo que no hay transferencia de calor con el exterior. Esta expansión adiabática hace que el gas se enfríe hasta alcanzar exactamente la temperatura T_2 en el momento en que el gas alcanza su volumen máximo. Al enfriarse disminuye su energía interna, con lo que utilizando un razonamiento análogo al anterior proceso:

$$Q_{23} = 0\,;\; U_{23} < 0 \Rightarrow\; U_{23} = -W_{23} \Rightarrow\; W_{23} > 0$$

Esta vez, al no haber transferencia de calor, la entropía se mantiene constante:

$$S_{23} = 0$$

Compresión isoterma: (**3 → 4**) Se pone en contacto con el sistema la fuente de calor de temperatura $\mathbf{T_2}$ y el **gas comienza a comprimirse**, pero **no aumenta su temperatura porque va cediendo calor a la fuente fría**. Al no cambiar la temperatura **tampoco lo hace la energía interna**, y la cesión de calor implica que hay que hacer un **trabajo sobre el sistema**:

$$Q_{34} < 0\,;\; U_{34} = 0 \Rightarrow\; 0 = U_{34} = Q_{34} - W_{34} \Rightarrow\; W_{34} = Q_{34} \Rightarrow\; W_{34} < 0$$

Al ser el calor negativo, la entropía disminuye:

$$S_{34} = \frac{Q_{34}}{T_2} < 0$$

Compresión adiabática: (**4 → 1**) Aislado térmicamente, el sistema evoluciona comprimiéndose y aumentando su temperatura hasta el estado inicial. La energía interna aumenta y el calor es nulo, habiendo que comunicar un trabajo al sistema:

$$Q_{41} = 0\,;\; U_{41} > 0 \Rightarrow U_{41} = -W_{41} \Rightarrow W_{41} < 0$$

Al ser un proceso adiabático, no hay transferencia de calor, por lo tanto la entropía no varía:

$$S_{41} = 0$$

Trabajo del ciclo

Por convención de signos, un signo negativo significa lo contrario. Es decir, un trabajo negativo significa que el trabajo es realizado sobre el sistema.

Con este convenio de signos el trabajo obtenido deberá ser, por lo tanto, negativo. Tal como está definido, y despreciando los cambios en **energía mecánica**, a partir de la primera ley:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad \Longrightarrow \quad \delta W = \delta Q - dU \quad \Longrightarrow \quad W = \oint \delta Q - dU$$

Como **dU** (diferencial de la **energía interna**) es una **diferencial exacta**, el valor de **U** es el mismo al inicio y al final del ciclo, y es independiente del camino, por lo tanto la **integral de dU vale cero**, con lo que queda

$$W = \oint \delta Q = \int_1^2 T_1 dS + \int_3^4 T_2 dS = T_1(S_B - S_A) + T_2(S_A - S_B) = (T_1 - T_2)(S_B - S_A) > 0$$

Por lo tanto, en el ciclo el sistema ha realizado un trabajo sobre el exterior.

Teoremas de Carnot

No puede existir una máquina térmica que funcionando entre dos fuentes térmicas dadas tenga mayor rendimiento que una de Carnot que funcione entre esas mismas fuentes térmicas.

Para demostrarlo supondremos que **no se cumple el teorema**, y se verá que el no cumplimiento transgrede el **segundo principio de la termodinámica**. Tenemos pues **dos máquinas**, una llamada **X** y otra, de Carnot, **R**, operando entre las mismas fuentes térmicas y absorbiendo el mismo calor de la caliente. Como suponemos que

$$\eta_X > \eta_R$$

y por definición

$$\eta_X = \frac{W_X}{Q_1} \; ; \; \eta_R = \frac{W_R}{Q_1} \Longrightarrow W_X > W_R \; , \; Q_{2X} < Q_{2R}$$

donde W y Q_2 denotan el trabajo producido y el calor cedido a la fuente fría respectivamente, y los subíndices la máquina a la que se refieren.

Como R es reversible, se le puede hacer funcionar como **máquina frigorífica**. Como

$$W_X > W_R$$

la máquina X puede suministrar a R el trabajo W_R que necesita para funcionar como máquina frigorífica, y X producirá un trabajo neto

$$W_X - W_R$$

Al funcionar en sentido inverso, R está absorbiendo calor Q_{2R} de la fuente fría y está cediendo calor Q_1 a la caliente.

El sistema formado por las dos máquinas funciona cíclicamente realizando un trabajo $W_X - W_R$ e intercambiando un calor $Q_{2X} - Q_{2R}$ con una única fuente térmica, lo cual va en contra del segundo principio de la termodinámica. Por lo tanto:

$$\eta_X \leq \eta_R$$

Dos máquinas reversibles operando entre las mismas fuentes térmicas tienen el mismo rendimiento

Igual que antes, suponemos que no se cumple el teorema y veremos que se violará el segundo principio. Sean R_1 y R_2 dos máquinas reversibles, operando entre las mismas fuentes térmicas y absorbiendo el mismo calor de la caliente, con distintos rendimientos. Si es R_1 la de menor rendimiento, entonces $W_{R_1} < W_{R_2}$. Invirtiendo R_1, la máquina R_2 puede suministrale el trabajo W_{R_1} para que trabaje como máquina frigorífica, y R_2 producirá un trabajo $W_{R_2} - W_{R_1}$.

El sistema formado por las dos máquinas funciona cíclicamente realizando un trabajo $W_{R_2} - W_{R_1}$ e intercambiando un calor $Q_{2R_2} - Q_{2R_1}$ con una única fuente térmica, lo cual va en contra de la segunda ley. Por lo tanto:

$$\eta_{R_1} = \eta_{R_2}$$

Rendimiento

A partir del segundo teorema de **Carnot** se puede decir que, como dos máquinas reversibles tienen el mismo rendimiento, éste será independiente de la sustancia de trabajo de las máquinas, las propiedades o la forma en la que se realice el ciclo. Tan solo dependerá de las temperaturas de las fuentes entre las que trabaje. Si tenemos una máquina que trabaja entre fuentes a temperatura T_1 y T_2, el rendimiento será una función de las dos como variables:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = \phi(T_1, T_2) \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{1}{1 - \phi(T_1, T_2)} = f(T_1, T_2)$$

Por lo tanto, el cociente entre los calores transferidos es función de las temperaturas de las fuentes. Nótese que como, por la **segunda ley de la termodinámica**, el rendimiento nunca pude ser igual a la unidad, la función **f** está siempre definida.

Consideremos ahora tres máquinas que trabajan entre fuentes a temperaturas tales que $T_1 > T_3 > T_2$. La primera máquina trabaja entre las fuentes 1 y 2, la segunda entre 1 y 3, y la tercera entre 3 y 2, de modo que desde cada fuente se intercambia el mismo calor con las máquinas que actúan sobre ella. Es decir, tanto la primera máquina como la segunda absorben un calor Q_1, la segunda y la tercera ceden y absorben Q_2 respectivamente y la primera y la tercera ceden Q_3. De la ecuación anterior podemos poner, aplicada a cada máquina:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(T_1, T_2) \; ; \; \frac{Q_1}{Q_3} = f(T_1, T_3) \; ; \; \frac{Q_3}{Q_2} = f(T_3, T_2)$$

Aplicando relaciones matemáticas:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{Q_1}{Q_3}\frac{Q_3}{Q_2} \quad \Longrightarrow \quad f(T_1,T_2) = f(T_1,T_3)f(T_3,T_2)$$

Como el primer miembro es función solamente de T_1 y T_2, también lo será el segundo miembro, independientemente de T_3. Para que eso se cumpla **f** debe ser de la forma

$$f(T_i,T_j) = \frac{\Phi(T_i)}{\Phi(T_j)} \quad \Longrightarrow \quad \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\Phi(T_1)}{\Phi(T_2)}$$

De las distintas funciones que satisfacen esa condición, la más sencilla es la propuesta por **Kelvin**, $\Phi(T) = T$, con lo que el cociente entre calores queda

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

y trasladando este cociente a la definición de rendimiento:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Otra forma de llegar a este resultado es por medio de la **entropía**, definida como $dS = \left.\frac{\delta Q}{T}\right|_{rev}$

De ahí se puede sacar los calores transferidos en los procesos $1 \rightarrow 2$ y $3 \rightarrow 4$:

$$\delta Q = T dS \quad \Longrightarrow \quad Q = \int T dS$$

$$Q_1 = \int_1^2 T_1 dS = T_1 (S_B - S_A)$$

$$Q_2 = \int_3^4 T_2 dS = T_2 (S_A - S_B) = -T_2 (S_B - S_A)$$

Como puede observarse, el calor transferido con la primera fuente es positivo y con la segunda negativo, por el convenio de signos adoptado.

Teniendo en cuenta que para calcular el rendimiento de un ciclo se utilizan los **valores absolutos** de los trabajos y calores,

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2(S_B - S_A)}{T_1(S_B - S_A)} = \frac{T_2}{T_1}$$

tenemos finalmente el resultado querido:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Ciclo real

Todos los **procesos** reales tienen alguna irreversibilidad, ya sea mecánica por rozamiento, térmica o de otro tipo. Sin embargo, las irreversibilidades se pueden reducir, pudiéndose considerar reversible un **proceso cuasiestático** y sin efectos **disipativo**. Los efectos disipativos se reducen minimizando el rozamiento entre las distintas partes del sistema y los gradientes de temperatura; el proceso es cuasiestático si la desviación del **equilibrio termodinámico** es a lo sumo infinitesimal, esto es, si el **tiempo característico** del proceso es mucho mayor que el tiempo de relajación (el tiempo que transcurre entre que se altera el equilibrio hasta que se recupera). Por ejemplo, si la velocidad con la que se desplaza un émbolo es pequeña comparada con la del sonido del gas, se puede considerar que las propiedades son uniformes espacialmente, ya que el tiempo de relajación mecánico es del orden de $V^{1/3}/a$ (donde V es el **volumen del cilindro** y a la **velocidad del sonido**), tiempo de propagación de las **ondas de presión**, mucho más pequeño que el tiempo característico del proceso, $V^{1/3}/w$ (donde w es la velocidad del émbolo), y se pueden despreciar las irreversibilidades.

Si se hace que los procesos adiabáticos del ciclo sean lentos para minimizar las irreversibilidades se hace imposible frenar la transferencia de calor. Como las paredes reales del sistema no pueden ser completamente adiabáticas, el aislamiento térmico es imposible, sobre todo si el tiempo característico del proceso es largo. Además, en los procesos isotermos del ciclo existen irreversibilidades inherentes a la transferencia de calor. Por lo tanto, es imposible conseguir un ciclo real libre de irreversibilidades, y por el primer teorema de Carnot la eficiencia será menor que un ciclo ideal.

Energía de Gibbs

La **energía libre de Gibbs** (**energía libre** o **entalpía libre**) es un **potencial termodinámico**, es decir, una **función de estado extensiva** con unidades de energía, que da la condición de equilibrio y de espontaneidad para una **reacción química** (a **presión y temperatura constantes**).

El **segundo principio de la termodinámica** postula que una reacción química espontánea hace que la **entropía** del universo aumente, $\mathbf{\Delta S_{universo} > 0}$, así mismo $\mathbf{\Delta S_{universo}}$ esta en función de $\Delta S_{sistema}$ y $\Delta S_{alrededores}$.

Por esta razón fue necesaria otra función termodinámica, la energía libre de Gibbs, que sirva para calcular si una reacción ocurre de forma espontánea.

Cálculo de la energía libre

$$G = H - TS$$

donde ***H*** es la **entalpía** ; ***T*** es la **temperatura** y ***S*** es la **entropía** del **sistema**. Fue desarrollada en los años 1870 por el físico-matemático **estadounidense Williard Gibbs**.

Cambios de energía libre estándar

La energía libre de reacción, se denota, $\Delta G_{reaccion}$, es el cambio de energía en una reacción a condiciones estándares. En esta reacción los reactivos en su estado estándar se convierten en productos en su estado estándar.

Dada la siguiente ecuación química:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

La energía libre se calcula como

$$\Delta G_{reaccion} = \left(c\Delta G_{f(C)} + d\Delta G_{f(D)}\right) - \left(a\Delta G_{f(A)} + b\Delta G_{f(B)}\right)$$

Donde A y B son los reactivos en estado estándar y; C y D son los productos en su estado estándar. Además a, b, c y d son sus respectivos coeficientes estequiométricos, en general:

$$\Delta G_{reaccion} = \sum_{i} n_i \Delta G_{f(productos)} - \sum_{j} m_j \Delta G_{f(reactivos)}$$

donde **ni** y **mj** son la multiplicación de los coeficientes estequiométricos.

Así como en el cálculo de la **entalpía**, en la energía libre estándar de formación para cualquier elemento en su forma estable (1 atm y 25ºC) es 0.

La energía de Gibbs molar de reacción se puede relacionar de manera conveniente con la constante de equilibrio de la reacción según la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{reaccion} = -R \cdot T Ln K,$$

La variación de energía libre de Gibbs para un proceso a temperatura y presión constantes viene dada por:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

La temperatura puede ser un factor determinante a la hora de hacer que un proceso sea espontáneo o no lo sea.

Significado de ΔG

La condición de **equilibrio** es $\Delta G = 0$

La condición de **espontaneidad** es $\Delta G < 0$

El proceso **no es espontáneo** cuando: $\Delta G > 0$

(esta última condición nos dice que la reacción no se producirá).

La **energía de Gibbs molar parcial**, es lo que se conoce con el nombre de **potencial químico**, que es lo que se maneja en cálculos termodinámicos en equilibrio, ya que el equilibrio químico entre dos sistemas implica la igualdad de potenciales químicos y su uso facilita los cálculos.

Demostración matemática

Partimos de:

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{medio}$$

como:

$$\Delta S_{medio} = \frac{-\Delta H_{sistema}}{T}$$

Reemplazando:

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} - \frac{\Delta H_{sistema}}{T}$$

Multiplicando por T:

$$T \cdot \Delta S_{universo} = T \cdot \Delta S_{sistema} - \Delta H_{sistema}$$

Es decir:

$$\Delta G_{sistema} = \Delta H_{sistema} - T \cdot \Delta S_{sistema}$$

Unidades

Al ser una **magnitud extensiva**, es decir, que depende de la cantidad de sistema, normalmente se va a referir en unidades de energía por unidad de cantidad de materia. En el **Sistema Internacional de Unidades** se utiliza el **J/mol**, aunque también se puede utilizar **kcal/mol**.

Tercer principio de la termodinámica

El **tercer principio de la termodinámica** o **tercera ley de la termodinámica**, más adecuadamente **Postulado de Nernst** afirma que no se puede alcanzar el **cero absoluto** en un número finito de etapas. Sucintamente, puede definirse como:

al llegar al cero absoluto, 0 **K**, cualquier proceso de un **sistema físico** se detiene.

al llegar al cero absoluto la **entropía** alcanza un valor mínimo y constante.

La tercera ley fue desarrollada por el químico **Walther Nernst** durante los años 1906-1912, por lo que se refiere a menudo como el **teorema de Nernst** o **postulado de Nernst**. La tercera ley de la termodinámica dice que la entropía de un sistema en el **cero absoluto** es una constante definida. Esto se debe a que un sistema a temperatura cero existe en su **estado fundamental**, por lo que su entropía está determinada sólo por la degeneración del estado fundamental .

En 1912 Nernst estableció la ley así: «Es imposible por cualquier procedimiento alcanzar la isoterma T = 0 en un número finito de pasos» Una versión alternativa de la tercera ley según lo establecido por **Gilbert N. Lewis** y **Merle Randall** en 1923:

Si la entropía de cada elemento en algun estado cristalino (perfecto) se tomáse como cero en el cero absoluto de temperatura, cada sustancia tiene una entropía finita y positiva, pero en el cero absoluto de temperatura la entropía puede llegar a ser cero y eso lo convierte en el caso de una sustancia cristalina perfecta.

Esta versión manifiesta no sólo que ΔS llegará a cero en el 0 K, si no que S mismo también llegará a cero siempre que el cristal tenga un estado fundamental con una sola configuración. Algunos cristales forman defectos que provocan una entropía residual. Esta entropía residual desaparece cuando se superan las barreras cinéticas a la transición a un estado fundamental.

Con el desarrollo de la **mecánica estadística**, la tercera ley de la termodinámica (como las otras leyes) pasó de ser una ley ***fundamental*** (justificada por experimentos) a una ley *derivada* (derivada de leyes aún más básicas). La ley básica de la que deriva principalmente es la definición estadístico-mecánica de la entropía de un sistema grande:

$$S - S_0 = k_B \ln \Omega$$

donde:

$\boldsymbol{S}$ es la entropía,

$\boldsymbol{k_B}$ es la **constante de Boltzmann**, y

Ω es el número de **microestados** consistentes con la configuración macroscópica.

El recuento de estados es desde el estado de referencia del cero absoluto, que corresponde a la entropía de S_0.

Descripción

La tercera ley indica que la entropía de una sustancia pura y cristalina en el cero absoluto es nula. Por consiguiente, la tercera ley provee de un punto de referencia absoluto para la determinación de la entropía. La entropía relativa a este punto es la entropía absoluta.

Un caso especial se produce en los sistemas con un único estado fundamental, como una **estructura cristalina**. La entropía de un **cristal *perfecto*** definida por el **teorema de Nernst** es cero (dado que el $\log(1) = 0$). Sin embargo, esto desestima el hecho de que los cristales reales deben crecer en una **temperatura** finita y poseer una **concentración** de equilibrio por defecto. Cuando se enfrían generalmente son incapaces de alcanzar la perfección completa. Esto, por supuesto, se mantiene en la línea de que la entropía tiende siempre a aumentar dado que ningún proceso real es **reversible.**

Otra aplicación de la tercera ley es con respecto al **momento magnético** de un material. Los metales paramagnéticos (con un momento aleatorio) se ordenarán a medida de que la temperatura se acerque a 0 K.

Se podrían ordenar de manera ferromagnética (todos los momentos paralelos los unos a los otros) o de manera antiferromagnética.

FIN