

5. Procesos reversibles y el Teorema de Máximo Trabajo

El segundo postulado de la termodinámica tiene profundas implicancias, no solo para la caracterización de los estados de equilibrio, como también impone severas limitaciones a los procesos o transformaciones termodinámicas, entendiéndose como tales aquellos que me llevan de un estado de equilibrio a otro (no necesariamente pasando por estados de equilibrio). Toda transformación termodinámica puede pensarse como el resultado de la manipulación de un conjunto de vínculos internos en un sistema cerrado. En última instancia, el sistema cerrado puede ser el Universo. El segundo postulado nos dice entonces que en todo proceso llevado a cabo en un sistema cerrado la entropía nunca puede disminuir. Es más, en la mayoría de los procesos la entropía aumenta.

Por otra parte, otra consecuencia derivada del segundo postulado se refiere a la cantidad de trabajo mecánico que podemos extraer de una máquina térmica. En términos generales una máquina térmica es aquella que transforma calor en trabajo mecánico. El funcionamiento general de una máquina térmica se basa más o menos en los mismos principios. Se dispone de dos fuentes de temperatura, una a mayor temperatura que la otra. Primero se transfiere calor de la fuente a alta temperatura a alguna sustancia (ej., vapor de agua) la cual se expande moviendo algún dispositivo mecánico, tal como un pistón, el cual transfiere el trabajo mecánico al exterior. Para poder reiniciar el ciclo el pistón debe volver a su posición original, con lo cual la sustancia debe ser expulsada del cilindro. Al hacerlo esta entrega calor a la fuente de menor temperatura, la cual puede ser simplemente la atmósfera. Podemos inclusive pensar que todo el calor disipado por rozamiento se entrega a la misma fuente fría. La pregunta entonces es, *cual es el máximo trabajo que podemos extraer de esta máquina?* Por la conservación de la energía es claro que el trabajo obtenido no puede superar la cantidad de calor extraída de la fuente caliente. Por el segundo postulado vamos a ver que es siempre mucho menos.

Tomemos un ejemplo sencillo. Supongamos un sistema simple encerrado en un recipiente impermeable de volumen constante. Para este sistema tenemos un único grado de libertad y por lo tanto la entropía será solo función de U . Supongamos que el calor específico a volumen constante es constante. La capacidad calorífica del sistema, se define como $C \equiv C_v N$. Es fácil ver que para este sistema

$$C = \frac{dU}{dT}. \quad (182)$$

La energía interna y la entropía pueden entonces escribirse como

$$U = CT \quad (183)$$

$$S = Ns_0 + C \ln \frac{U}{U_0} = Ns_0 + C \ln \frac{T}{T_0} \quad (184)$$

Podemos verificar que estas ecuaciones se verifican tanto para el gas ideal como para el fluido de van der Waals a volumen y número de moles constantes.

Supongamos que tenemos dos de estos sistemas idénticos, a diferentes temperaturas iniciales T_{10} y T_{20} , con $T_{10} < T_{20}$. Supongamos ahora que se diseña una máquina térmica que extrae energía mecánica del sistema termodinámico compuesto por estos dos subsistemas, con el objetivo único de levantar por una vez en la vida un ascensor hasta una altura determinada (esto es, un sistema puramente mecánico que absorbe trabajo). La pregunta es: dadas las temperaturas iniciales, llega el ascensor hasta la altura deseada? Veamos.

La máquina solo puede trabajar mientras exista diferencia de temperaturas entre las fuentes, es decir, funcionará hasta que las temperaturas se equilibren en un valor final T_f que será $T_{10} < T_f < T_{20}$. El cambio de energía en los dos subsistemas térmicos al arribar al estado de equilibrio final será:

$$\Delta U = 2CT_f - C(T_{10} + T_{20}) \quad (185)$$

y el trabajo entregado al sistema mecánico (el ascensor) será

$$W = -\Delta U = C(T_{10} + T_{20} - 2T_f). \quad (186)$$

El cambio en la entropía total ocurre exclusivamente en los dos sistemas termodinámicos y viene dado por

$$\Delta S = C \ln \frac{T_f}{T_{10}} + C \ln \frac{T_f}{T_{20}} = 2C \ln \frac{T_f}{\sqrt{T_{10}T_{20}}} \quad (187)$$

Ahora bien, la eficiencia con que la máquina transforma calor en trabajo depende del funcionamiento detallado de la misma. De la Ec.(186) vemos que diferentes cantidades de trabajo extraído van a determinar diferentes temperaturas T_f . El trabajo será máximo cuando T_f sea mínima, lo cual por la Ec.(187) corresponde a ΔS mínima. Por el segundo postulado, el mínimo de ΔS es cero, en cuyo caso

$$T_f = \sqrt{T_{10}T_{20}} \quad (188)$$

$$W = C(T_{10} + T_{20} - 2\sqrt{T_{10}T_{20}}). \quad (189)$$

Así, el máximo trabajo se obtiene por medio de un proceso isoentrópico.

5.1. Procesos cuasi-estáticos y procesos reversibles

El resultado anterior es un caso particular de un teorema general derivado del segundo postulado. Antes de enunciar el teorema vamos a revisar con un poco más de detalle diversos conceptos asociados con la descripción de los estados y procesos.

Una construcción útil para la descripción de los procesos termodinámicos es lo que vamos a definir como **el espacio de configuraciones termodinámicas**. Este es un espacio abstracto multidimensional cuyos ejes coordenados corresponden a la entropía S y a las variables de estado extensivas independientes que describen el estado termodinámico del sistema. Así, para un sistema simple de r componentes químicas tenemos un espacio de $r + 3$ dimensiones correspondientes a las variables S, U, V, N_1, \dots, N_r . La relación fundamental del sistema $S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$ define una hipersuperficie en este espacio, la cual presenta una serie de propiedades comunes para cualquier sistema, ya que $(\partial S / \partial U) > 0$ y S tiene que satisfacer la relación de Euler, como resultado derivado de su aditividad. En la figura 4 se muestra un ejemplo del espacio de configuraciones para una cavidad electromagnética. Por definición, todos los puntos sobre la hipersuperficie entropía corresponden a estados de equilibrio. A su vez, todos los estados de equilibrio posibles para un sistema son representables en este espacio.

Para un sistema compuesto el espacio de configuraciones comprenderá todos los parámetros extensivos de todos los subsistemas y relación fundamental estará representada por una hipersuperficie $S = S(X_0^{(1)}, \dots, X_j^{(i)}, \dots)$. Para un sistema compuesto por dos subsistemas una representación alternativa consiste en representar en los ejes la entropía S , los parámetros del sistema total U, V, N_1, \dots y los parámetros de uno de los subsistemas, digamos, $U^{(1)}, V^{(1)}, \dots$. Esta representación tiene la ventaja de que podemos encontrar los valores de equilibrio tomando cortes de esta superficie con planos $U = cte, V = cte$, etc, los cuales en este caso están representados por planos paralelos a los planos coordenados.

Consideremos una curva arbitraria sobre la hipersuperficie entropía, comenzando desde un estado inicial A , terminando en un estado final H . Una curva de este tipo define **una trayectoria cuasi-estática** o **proceso cuasi-estático**. Un proceso cuasi-estático es definido entonces como

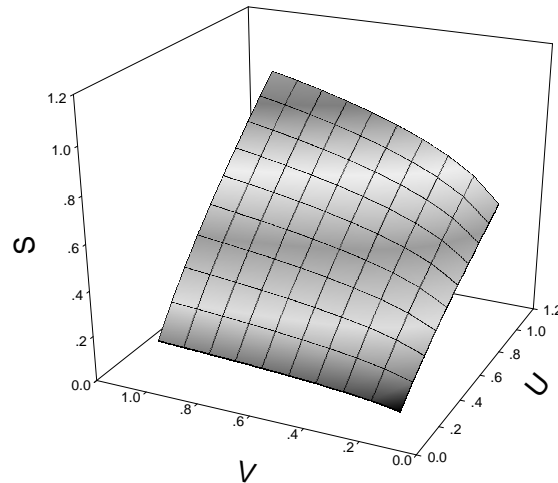


Figura 4: Espacio de configuraciones para una cavidad electromagnética. U , S y V en unidades arbitrarias.

una sucesión densa de estados de equilibrio. Conviene recalcar que un proceso cuasi-estático es un concepto idealizado, que en principio difiere bastante de un proceso físico real. Un proceso cuasi-estático no involucra ningún tipo de consideración acerca de velocidades o tiempos; es simplemente una sucesión *ordenada* de estados de equilibrio. Un proceso físico real es una *sucesión temporal de estados de equilibrio, alternados con estados de no-equilibrio*. Estos últimos estados no están representados en el espacio de configuraciones. No obstante podemos llevar a cabo procesos reales controlados que aproximen sumamente bien procesos cuasi-estáticos. En particular, es posible llevar un sistema de un estado de equilibrio inicial A hasta un final H a través de una sucesión de estados que coincida en un número arbitrario de puntos con una trayectoria cuasi-estática. Así, si la trayectoria contiene un cierto número de estados de equilibrio intermedios B, C, \dots podemos inicialmente remover un cierto vínculo que permita al sistema evolucionar del estado de equilibrio A al B , pasando por estados de no equilibrio. Una vez que el sistema equilibra en B , relajamos nuevamente el vínculo hasta que equilibra en C y así sucesivamente hasta llegar a H . El conjunto de puntos A, B, \dots, H constituye una aproximación de la trayectoria cuasi-estática que va de A a H . Controlando de manera mas fina los vínculos podemos hacer que nuestro proceso real coincida en tantos puntos como querramos con la trayectoria cuasi-estática.

Recalquemos que la identificación de $-PdV$ como el trabajo mecánico y de TdS es válida **únicamente** para procesos cuasi-estáticos.

Consideremos ahora un sistema *cerrado* que es llevado por la sucesión de estados A, B, \dots, H que aproximan una trayectoria cuasi-estática, mediante la remoción sucesiva de una serie de vínculos internos. Al remover el primer vínculo el sistema va a evolucionar de A a B , siempre que B sea el estado de máxima entropía entre todos los nuevos estados compatibles con los vínculos restantes. En particular, el estado B no puede tener entropía menor que A . De esta manera, el proceso físico que lleva de A a B tiene una direccionalidad definida. Si B tiene mayor entropía que A , no existe ningún proceso físico para el sistema cerrado que me lleve de B a A . Estos procesos son por lo tanto **irreversibles**.

Una trayectoria cuasi-estática puede ser aproximada por un proceso real en un sistema cerrado solo si la entropía es monótonamente no-decreciente a lo largo de la

trayectoria. El **caso límite** de un proceso cuasi-estático en el cual el incremento de entropía tiende a cero es llamado un **proceso reversible**. Procesos isoentrópicos son entonces reversibles y pueden ser recorridos en cualquier dirección.

Existe bastante confusión en la literatura tradicional acerca del concepto de proceso reversible. En muchos textos se denomina reversible a un proceso cuasi-estático. Esta es una concepción errada, ya que procesos cuasiestáticos que aumentan la entropía **total**, no pueden ser revertidos por ningún proceso real sin que exista un aumento de entropía mayor en alguna parte del universo. Todos los procesos reversibles son cuasi-estáticos pero la recíproca no es cierta.

5.2. Tiempos de relajación e irreversibilidad

En relación a los procesos reales que aproximan procesos cuasi-estáticos conviene poner un poco los pies en la tierra y analizar con mas cuidado en que situación es factible realizar un proceso de este tipo. Para esto necesariamente tenemos que tomar en cuenta algunos aspectos dinámicos de los procesos

En teoría la manera de realizar un proceso aproximadamente cuasi-estático sería proceder de a pasos, relajando levemente algún vínculo y esperando a que el sistema relaje completamente al equilibrio antes de proceder a relajar el vínculo siguiente. En la práctica rara vez se lleva a cabo este procedimiento. En su lugar se varían los vínculos de manera continua, a un ritmo “suficientemente lento”.

El ritmo al cual los vínculos pueden ser relajados esta caracterizado por los que se conoce como **tiempo de relajación** τ . Supongamos que tenemos alguna propiedad del sistema X (ej, la temperatura) la cual toma un cierto valor X_e si el sistema esta en un dado estado de equilibrio. Supongamos ahora que apartamos el sistema de su estado de equilibrio y luego lo dejamos relajar. Se observa que en general la mayoría de los sistemas relaja **exponencialmente** al equilibrio, esto es $\Delta X(t) \sim \Delta X(0)e^{-t/\tau}$, donde $\Delta X(t) \equiv X(t) - X_e$. Esto define el tiempo de relajación característico τ , el cual depende del sistema particular.

Supongamos un sistema particular con tiempo de relajación τ . Procesos que ocurran en tiempos pequeños comparados con τ no serán cuasiestáticos, mientras que procesos que ocurran en tiempos muy grandes comparados con τ serán aproximadamente cuasiestáticos.

El tiempo de relajación característico de un sistema particular depende en general de varios factores. Podemos dar una idea general acerca del tipo de factores a través de un ejemplo. Consideremos un gas encerrado en un cilindro con un pistón móvil, ambos rígidos, impermeables y adiabáticos. Disminuyendo muy lentamente la presión externa ejercida sobre el pistón podemos llevar a cabo una expansión adiabática aproximadamente cuasiestática. Siendo el proceso cuasi-estático y adiabático tenemos que $dS = d'Q/T = 0$ y por lo tanto el proceso es reversible. Si por el contrario el pistón es tirado rápidamente, el movimiento resultante del cilindro transmitirá energía cinética al gas, generando turbulencia. Esto va a aumentar la entropía del sistema y el proceso no es ni cuasi-estático ni reversible. Podemos estimar el tiempo de relajación si consideramos que el movimiento del pistón disminuye la densidad del gas en sus cercanías. Esta disminución local en la densidad se va a propagar al resto del gas, homogeneizando la densidad total. Tendremos entonces una onda de densidad que se propaga a la velocidad del sonido en el gas. Esta onda se va a disipar a través de reflexiones incoherentes en las paredes del cilindro (podemos suponer que las paredes tienen cierta rugosidad) y por el amortiguamiento viscoso dentro del gas. En el mejor de los casos podemos suponer que la onda se disipa en una única reflexión. En este caso el tiempo de relajación va a ser proporcional al tiempo requerido por la onda para propagarse a todo el sistema. Dado que la longitud característica del sistema es proporcional a $V^{1/3}$ tenemos que $\tau \approx V^{1/3}/c$, donde c es la velocidad del sonido en el medio. Si la expansión se realiza en un tiempo mucho mayor que τ la misma ocurre reversible e isoentrópicamente. Así, podríamos comprimir nuevamente el gas cuasi-estáticamente y llevar el sistema de manera adiabática mas o menos al mismo estado original. Si la expansión ocurre en tiempos cortos o comparables con τ (por ejemplo, en una expansión libre)

habra un incremento irreversible de entropía y el proceso, a pesar de adiabático será irreversible. En este caso no podremos llevar el sistema nuevamente a su estado original mediante una compresión adiabática, siendo necesario extraer calor del mismo. Veamos esto mejor. Supongamos que el sistema es un gas ideal y que el cilindro es cerrado, con el piston fijo inicialmente por un tornillo a mitad del volúmen del cilindro. Supongamos ademas que la otra mitad de la cámara esta totalmente vacía. Si ahora retiramos bruscamente el tornillo tendremos una expansión libre, al final de la cual el gas ocupará todo el volúmen. Dado que la energía no depende del volúmen y dado que el piston no realiza trabajo, la temperatura inicial será igual a la inicial. Para un gas ideal con N constante tenemos que

$$S = Ns_0 + cNR \ln \frac{T}{T_0} + NR \ln \frac{V}{V_0}.$$

Asi, el cambio de entropía será

$$\Delta S = NR \ln \frac{V_f}{V_i} = NR \ln 2 > 0.$$

Es importante darse cuenta que, para realizar una expansión cuasi-estática isoentrópica el piston debe realizar trabajo, con lo cual la energía interna disminuye, es decir, el gas se enfria. En la expansión libre el gas no se enfria. En este último caso, si queremos revertir el proceso, es decir llevar nuevamente al sistema a su estado inicial, esto es imposible mediante un proceso adiabático ya que tenemos que realizar trabajo sobre el gas, lo cual aumentaría su temperatura.

5.3. Flujo de calor entre dos sistemas acoplados

Tal vez el proceso termodinámico mas característico es el intercambio cuasi-estático de calor entre dos sistemas a diferentes temperaturas. Asi, resulta instructivo revisar este proceso en mas detalle, a la luz de las discusiones precedentes.

Supongamos dos sistemas simples con volúmenes y números de moles constantes a temperaturas iniciales T_{10} y T_{20} , con $T_{10} < T_{20}$. Sean $C_1(T)$ y $C_2(T)$ las capacidades caloríficas de ambos sistemas. Si una cantidad $d'Q_1$ es transferida cuasi-estáticamente al sistema 1 el incremento de entropía viene dado por

$$dS_1 = \frac{d'Q_1}{T_1} = C_1(T_1) \frac{dT_1}{T_1} \quad (190)$$

y en forma similar para el sistema 2. Esta transferencia de calor del sistema 2 al 1 continua hasta que las temperaturas se equilibran en un mismo valor T_f . En este caso la conservación de la energía nos impone que

$$\Delta U = \int_{T_{10}}^{T_f} C_1(T_1) dT_1 + \int_{T_{20}}^{T_f} C_2(T_2) dT_2 = 0. \quad (191)$$

Esta ecuación determina T_f . El cambio total en la entropía viene dado por

$$\Delta S = \int_{T_{10}}^{T_f} \frac{C_1(T_1)}{T_1} dT_1 + \int_{T_{20}}^{T_f} \frac{C_2(T_2)}{T_2} dT_2 \quad (192)$$

Si en particular C_1 y C_2 son independientes de T la conservación de la energía nos da

$$T_f = \frac{C_1 T_{10} + C_2 T_{20}}{C_1 + C_2} \quad (193)$$

y el incremento de entropía resulta

$$\Delta S = C_1 \ln \frac{T_f}{T_{10}} + C_2 \ln \frac{T_f}{T_{20}}. \quad (194)$$

Trabajando estas expresiones puede verse que ΔS es intrínsecamente positiva. Vemos que este proceso, aún cuasi-estático, es siempre irreversible. Este proceso puede asociarse con el flujo *espontáneo* de calor entre dos sistemas a diferentes temperaturas si: (i) la pared que separa los subsistemas tiene una capacidad calorífica despreciable, de manera que no participa del proceso termodinámico y (ii) si el flujo de calor a través de la pared es suficientemente lento (esto es, la pared tiene una resistividad térmica lo suficientemente alta) de manera de permitir que la temperatura en cada subsistema sea espacialmente homogénea en todo el proceso.

Notemos que la entropía de uno de los subsistemas **decrece** mientras que la del otro crece. **La entropía puede disminuir localmente, siempre que se produzca un crecimiento mayor en algún otro sistema.** En este sentido, un proceso irreversible puede ser revertido a costa de un incremento mayor de entropía en alguna otra parte.

5.4. El Teorema de Máximo Trabajo

En términos generales, toda máquina térmica puede esquematizarse como se muestra en la figura 5. Tenemos un sistema que es llevado de un estado de equilibrio A a un estado B con un cambio en la energía interna ΔU y un cambio en la entropía ΔS (por ejemplo, un gas en combustión). Tenemos además dos sistemas auxiliares que participan del proceso: uno al cual se transfiere trabajo y otro al cual se transfiere calor.

- **Teorema:** De todos los procesos que conectan los mismos estados inicial y final, el trabajo entregado es **máximo** (y el calor entregado es mínimo) para los procesos **reversibles**. Mas aún, la cantidad de trabajo entregada es **idéntica para todos los procesos reversibles**.

El repositorio al cual el sistema entrega trabajo se conoce como una **fente de trabajo reversible**, la cual se define como *un sistema encerrado por paredes adiabáticas e impermeables, caracterizado por tiempos de relajación lo suficientemente cortos como para que todos los procesos de interés que ocurran en él sean esencialmente cuasi-estáticos*. Desde el punto de vista termodinámico todos los sistemas *conservativos* (esto es, sin fricción) de la mecánica clásica son fuentes de trabajo reversibles.

El repositorio al cual el sistema entrega calor se conoce como una **fente de calor reversible**, la cual se define como *un sistema encerrado por paredes rígidas e impermeables, caracterizado por tiempos de relajación lo suficientemente cortos como para que todos los procesos de interés que ocurran en él sean esencialmente cuasi-estáticos*. Si la fuente de calor se encuentra a la temperatura T y se le transfiere una cantidad de calor $d'Q$, esta incrementa su entropía en una cantidad $dS = d'Q/T$. Siendo que todos los procesos son cuasi-estáticos dicha entropía puede disminuirse extrayendo la misma cantidad de calor $d'Q$ y de ahí el nombre de reversible. Esto último no viola el postulado de máxima entropía, ya que no estamos hablando de un proceso en un sistema cerrado. Dado que la fuente tiene volumen y número de moles constantes, todas sus interacciones con el exterior están completamente descritas por su capacidad calorífica $C(T)$. El cambio en la energía interna viene dado por $dU = d'Q = C(T)dT$ y el cambio en la entropía por $dS = [C(T)/T]dT$.

La demostración del teorema es casi inmediata y sigue la misma línea de razonamiento del ejemplo presentado al comienzo de este capítulo. Supongamos que $\Delta U < 0$, con lo cual el sistema entrega a la máquina cierta cantidad de calor y cierta cantidad de trabajo, lo cual implica que $\Delta S < 0$. Por la conservación de la energía tenemos que

$$\Delta U + Q_{fc} + W_{ft} = 0.$$

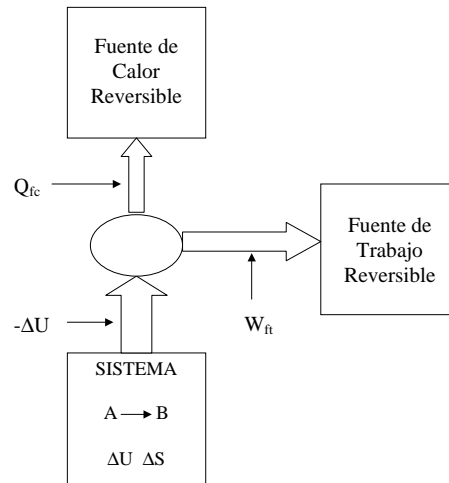


Figura 5: Diagrama esquemático de una máquina térmica

La cantidad ΔU esta especificada, por lo cual la única manera de maximizar W_{ft} es minimizar Q_{fc} . Por el segundo postulado tenemos que

$$\Delta S_{total} = \Delta S + \Delta S_{fc} \geq 0$$

ya que los únicos cambios de entropía ocurren en estos dos subsistemas. Así, si $\Delta S < 0$ la fuente de calor reversible deberá aumentar su entropía **al menos** en una cantidad igual a la disminución ocurrida en el sistema, la cual esta especificada. La cantidad de calor transferida a la fuente sera mínima cuando ΔS_{fc} sea mínima y esto ocurre cuando $\Delta S_{total} = 0$, es decir, cuando el proceso es reversible.

Para un proceso reversible tenemos entonces que

$$W_{ft} = -\Delta U - \int_{T_0}^{T_1} C_{fc}(T_{fc})dT_{fc}. \quad (195)$$

y

$$\Delta S_{fc} = \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_{fc}(T_{fc})}{T_{fc}}dT_{fc} = -\Delta S. \quad (196)$$

donde T_0 y T_1 son las temperaturas inicial y final respectivamente de la fuente de calor. De la Ec.(196) podemos determinar la temperatura final de la fuente T_1 y de la Ec.(195) podemos calcular el trabajo máximo. Notemos que en estas ecuaciones no hay ninguna referencia al proceso particular utilizado, salvo que es reversible. Así, el trabajo máximo es idéntico para todo proceso reversible.

El problema se simplifica si la fuente de calor reversible es un **reservorio térmico**, el cual se define como *una fuente de calor reversible tan grande que la transferencia de calor en cualquier proceso de interés no altera su temperatura*. Para un reservorio de calor ideal la capacidad calorífica es infinita. En términos prácticos un reservorio térmico podría ser el oceano o la atmósfera. En este caso tenemos que

$$\Delta S_{res} = \int \frac{d'Q_{res}}{T_{res}} = \frac{Q_{res}}{T_{res}} = -\Delta S$$

y

$$W_{ft} = -\Delta U - Q_{res} = T_{res}\Delta S - \Delta U$$

y el trabajo máximo queda enteramente determinado por T_{res} y los estados inicial y final del sistema.

Finalmente notemos que las direcciones de las flechas en el diagrama de la figura 5 pueden invertirse todas. En este caso vamos a extraer calor y trabajo de las fuentes reversibles y entregarlos al sistema en consideración, el cual aumentará su energía interna y su entropía. En este caso el teorema puede re-enunciarse diciendo que el trabajo necesario para llevar el sistema de A a B es mínimo para los procesos reversibles. Este trabajo puede calcularse cambiando los signos apropiadamente en las expresiones anteriores.

Veamos un ejemplo de aplicación del teorema anterior. Supongamos que el sistema es un mol de un fluido ideal de van der Waals, el cual es llevado de un estado inicial T_0, v_0 a un estado final T_f, v_f , mediante algún procedimiento no especificado. Supongamos que la fuente reversible de calor es un sistema mantenido a volumen constante, cuya capacidad calorífica es $C_2(T) = DT$, donde $D = cte$, y cuya temperatura inicial es T_{20} . La energía interna de la fuente de calor puede obtenerse integrando $C_2(T)$:

$$U_2(T) = \int C_2(T)dT = \frac{1}{2}DT^2 + cte;$$

la entropía de la fuente viene dada por

$$S_2(T) = \int \frac{C_2(T)}{T} dT = DT + cte.$$

Recordemos que para un fluido de van der Waals tenemos que

$$u_1(T, v) = cRT - \frac{a}{v}$$

$$s_1(T, v) = s_0 + R \ln(v - b) + cR \ln T.$$

Así, tenemos que

$$\Delta U_1 = cR(T_f - T_0) - \frac{a}{v_f} + \frac{a}{v_0}$$

$$\Delta S_1 = R \ln \left(\frac{v_f - b}{v_0 - b} \right) + cR \ln \frac{T_f}{T_0}.$$

La fuente de calor cambiará su temperatura de T_{20} a una temperatura T_{2f} a determinar, de tal manera que

$$\Delta U_2 = \frac{1}{2}D (T_{2f}^2 - T_{20}^2) = Q_2$$

$$\Delta S_2 = D (T_{2f} - T_{20}).$$

La condición de reversibilidad nos da que

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = R \ln \left(\frac{v_f - b}{v_0 - b} \right) + cR \ln \frac{T_f}{T_0} + D (T_{2f} - T_{20}) = 0,$$

de donde podemos despejar T_{2f} :

$$T_{2f} = T_{20} - \frac{R}{D} \ln \left(\frac{v_f - b}{v_0 - b} \right) - \frac{cR}{D} \ln \frac{T_f}{T_0};$$

de la conservación de la energía calculamos entonces el trabajo máximo que se puede entregar a la fuente reversible de trabajo W_3

$$W_3 = -\Delta U_1 - Q_2 = -\frac{1}{2}D(T_{2f}^2 - T_{20}^2) - cR(T_f - T_0) + \frac{a}{v_f} - \frac{a}{v_0}$$

5.5. Eficiencia de una máquina termodinámica

Resulta interesante analizar el teorema de máximo trabajo en términos diferenciales. Tenemos que

$$dU + d'Q_{fc} + d'W_{ft} = 0$$

y para un proceso reversible

$$dS_{total} = dS + \frac{d'Q_{fc}}{T_{fc}} = 0,$$

de donde

$$d'W_{ft} = T_{fc}dS - dU.$$

Ahora bien, supongamos que el sistema entrega cuasi-estáticamente a la máquina una cantidad de calor $-d'Q$ a la temperatura $T > T_{fc}$ y que no entega trabajo de forma directa, de tal manera que $dU = d'Q$ y $dS = d'Q/T$. Reemplazando en la expresión anterior tenemos que

$$d'W_{ft} = \left(\frac{T_{fc}}{T} \right) d'Q - dU = \left[1 - \left(\frac{T_{fc}}{T} \right) \right] (-d'Q). \quad (197)$$

Así, en un proceso infinitesimal, el trabajo máximo que puede entregarse a una fuente de trabajo reversible es una fracción $(1 - T_{fc}/T)$ del calor $(-d'Q)$ directamente extraído del sistema, en tanto que una fracción T_{fc}/T es entregada a la fuente de calor.

Dado que el sistema primario se encuentra siempre a mayor temperatura que la fuente fría (de otro modo la máquina no funciona), llamemos $T_f = T_{fc}$ (fuente “fría”) y $T_c = T$ (fuente “caliente”). La fracción $(1 - T_f/T_c)$ del calor extraído del sistema que puede ser convertida en trabajo en un proceso infinitesimal se denomina la **eficiencia termodinámica de la máquina**:

$$\eta \equiv \frac{d'W_{ft}}{(-d'Q)} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad (198)$$

Para un sistema a una temperatura T_c la eficiencia se incrementa al disminuir T_f , es decir, una máquina es más eficiente cuanto mayor sea la diferencia de temperaturas entre las fuentes. La máxima eficiencia posible $\eta = 1$ se obtiene si la fuente fría se encuentra a temperatura cero. Si fuera posible acceder a un reservorio a temperatura cero, cualquiera fuera la temperatura del sistema podríamos transformar todo el calor en trabajo. El cuarto postulado impide esto.

El teorema de máximo trabajo nos dice entonces que **la eficiencia de una máquina reversible es una cota superior a la eficiencia de cualquier máquina que trabaje entre las mismas temperaturas**

Un **refrigerador** es una máquina térmica que funciona en reversa. En este caso una cantidad de trabajo $(-d'W_{ft})$ es entregada a la máquina para extraer una cantidad de calor $(-d'Q_f)$ de la

fuentes fría, y la máquina entrega una cantidad de calor $d'Q_c$ al sistema caliente. La fuente caliente típicamente es la atmósfera y la fuente fría la bebida que tenemos en el congelador. Esta máquina puede trabajar reversiblemente, y las mismas expresiones anteriores siguen siendo válidas, poniendo los signos adecuados. Así, tendremos que $(-d'Q_f) = (T_f/T_c)d'Q$ y $(-d'W_{ft}) = (1 - T_f/T_c)d'Q$. En este caso resulta más adecuado definir la eficiencia como la razón entre el calor extraído de la fuente fría y el trabajo entregado para extraerla (el cual es mínimo para un proceso reversible). Se define así el **coeficiente de eficiencia del refrigerador** como:

$$\eta_r \equiv \frac{(-d'Q_f)}{(-d'W_{ft})} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \quad (199)$$

Cuando $T_f \rightarrow T_c$ el coeficiente del refrigerador tiende a infinito. En este caso se requiere una cantidad ínfima de trabajo para transferir calor de un sistema a otro. Por el contrario, si $T_f \rightarrow 0$ el coeficiente η_r tiende a cero. Así, se requieren cantidades enormes de trabajo para extraer aún cantidades ínfimas de calor de un sistema a temperaturas cercanas a cero.

5.6. El ciclo de Carnot

En todo el desarrollo anterior hemos esquematizado una máquina térmica como un dispositivo que toma energía de una fuente caliente y la transfiere, parte en forma de calor a una fuente fría y parte en forma de trabajo a una fuente reversible. En ningún momento hemos especificado el proceso físico particular mediante el cual se lleva a cabo esta operación, a fin de enfatizar que la cantidad máxima de trabajo entregada es un atributo de todo proceso reversible. Vamos entonces a analizar algunos procesos particulares mediante los cuales esto puede ser llevado a cabo. Para esto necesitamos un sistema termodinámico auxiliar, el cual constituye la *máquina física*. Este sistema puede ser de diferentes tipos, tal como un fluido en un cilindro con un pistón o un sistema magnético en un campo externo controlable. La característica importante que debe tener este sistema auxiliar a fin de adaptarse al esquema anterior es que, al final del proceso, no debe contribuir al balance total de energía y entropía. En otras palabras, al final del proceso el sistema auxiliar tiene que terminar en el mismo estado que empezó, es decir, la transformación termodinámica que sufre tiene que ser **cíclica**.

El proceso más simple que puede llevarse a cabo entre dos fuentes de temperatura se conoce como **ciclo de Carnot**. Vamos a asumir por simplicidad que tanto el sistema primario (la fuente caliente) como la fuente de calor reversible son reservorios térmicos con temperaturas T_c y T_f respectivamente. Para fijar ideas vamos a considerar el caso particular de un gas encerrado en un cilindro con un pistón móvil. Las paredes del cilindro pueden ser manipuladas de manera de tornarlo totalmente adiabático o de permitir el intercambio de calor con las fuentes. El pistón es móvil y puede conectarse a la fuente de trabajo.

El ciclo de Carnot se lleva a cabo en cuatro pasos. Las transformaciones termodinámicas *del sistema auxiliar* se muestran en los diagramas de la figura 6.

- El sistema auxiliar, originalmente a la misma temperatura que el sistema primario (la fuente caliente), es puesto en contacto con dicho reservorio y con la fuente de trabajo. Se induce entonces una transformación $A \rightarrow B$ a temperatura constante T_c cambiando algún parámetro extensivo del sistema. En el caso de un gas esto corresponde a una expansión isotérmica. En este proceso el sistema absorbe calor del reservorio caliente y entrega cierta cantidad de trabajo a la fuente reversible.
- Se retira el reservorio pero se deja el sistema en contacto con la fuente de trabajo. El sistema auxiliar lleva a cabo entonces una expansión adiabática $B \rightarrow C$ hasta que su temperatura decae hasta el valor T_f del reservorio frío. Durante esta etapa del proceso el sistema entrega adiabáticamente una cantidad extra de trabajo a la fuente, con lo cual esta transformación ocurre a entropía constante.

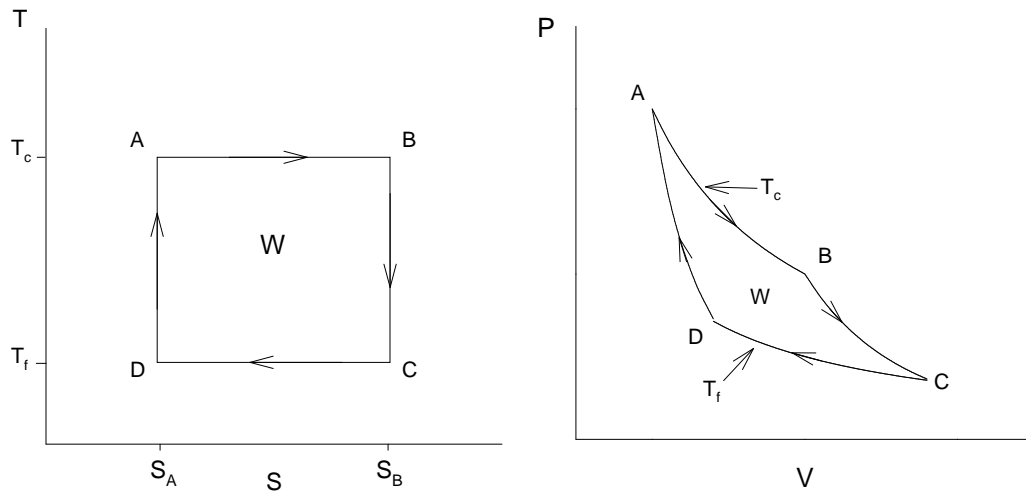


Figura 6: Ciclo de Carnot

- El sistema se pone en contacto con el reservorio frío y se comprime isotérmicamente hasta que su entropía alcanza el valor inicial S_A . Durante esta fase hay una transferencia de trabajo desde la fuente reversible de trabajo al sistema y una transferencia de calor del sistema al reservorio frío. Esta es la etapa $C \rightarrow D$.
- Se desconecta el sistema del reservorio y se comprime adiabáticamente hasta su volumen inicial completando el ciclo $D \rightarrow A$. Durante esta fase el sistema absorbe una cantidad adicional de trabajo de la fuente, alcanzando su temperatura inicial.

El calor extraído de la fuente caliente en el paso 1 es $T_c \Delta S$ y el calor entregado a la fuente fría en el paso 3 es $T_f \Delta S$. Durante los otros dos pasos el sistema no intercambia calor. Así, la diferencia entre los calores absorbido y entregado $(T_c - T_f) \Delta S$ es igual al trabajo neto entregado a la fuente de trabajo en el ciclo completo. El trabajo neto viene entonces dado por el área encerrada por el rectángulo $ABCD$ en el diagrama $T - S$, en tanto que el calor entregado por la fuente caliente viene dado por el área del rectángulo $ABS_A S_B$. La eficiencia térmica viene dada por el cociente de estas áreas, y es igual a

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c}.$$

Este resultado es el mismo que habíamos obtenido para un proceso diferencial entre dos temperaturas instantáneas. El hecho de trabajar entre dos reservorios hace que la eficiencia del proceso infinitesimal sea constante e igual a la eficiencia global. Si las fuentes de calor fueran meramente fuentes reversibles en lugar de reservorios, el cálculo de la eficiencia global del proceso debe llevarse a cabo integrando sobre todos los pasos infinitesimales. Si bien hemos ejemplificado el ciclo de Carnot mediante un gas, el mismo ciclo puede realizarse con cualquier sistema auxiliar, variando de manera controlada algún parámetro extensivo, alternando dos transformaciones adiabáticas y

dos isotérmicas. Un ejemplo sería la magnetización de un sistema magnético. En este sentido, el diagrama $T - S$ del ciclo es completamente general e independiente del sistema auxiliar, en tanto que otros diagramas (tal como el $P - V$ de la figura 6) dependen de la ecuación de estado del sistema particular.

Es importante notar lo siguiente. Los intercambios de calor entre el sistema auxiliar y los reservorios ocurren a temperatura constante. De esta manera el incremento de entropía **en cualquier parte del proceso es cero**, con lo cual el proceso completo es reversible, y la máquina puede perfectamente ser operada en reversa.

El ciclo de Carnot tiene enorme importancia teórica por diversos motivos. Por un lado esta construcción conceptual tuvo un papel muy importante en el desarrollo histórico de la termodinámica, ya que a través de esta surgió el concepto de entropía.

Por otro lado, si bien es un proceso absolutamente teórico (y como veremos mas adelante, absolutamente irrealizable en la práctica), la eficiencia de este proceso nos da una cota superior para la de cualquier máquina térmica que funcione entre dos reservorios de temperatura, tal como es el caso de las usinas térmicas.

Finalmente, como ya mencionamos algunos capítulos antes, el ciclo de Carnot nos provee un método operacional para medir la temperatura, basado en primeros principios. Dado que la eficiencia térmica esta definida en términos de flujos de calor y de trabajo, esta es en principio una cantidad directamente medible. Dado que $\eta = 1 - T_f/T_c$, esto implica que el **cociente de temperaturas** entre dos sistemas cualesquiera es una cantidad medible, con un valor definido. El hecho de que la cantidad medible sea el cociente entre las temperaturas es equivalente a decir que la temperatura esta determinada a menos de un **factor** arbitrario. Este factor puede elegirse de manera convencional asignando un valor arbitrario a un sistema de referencia. Midiendo entonces la eficiencia de una máquina de Carnot que funciona entre el sistema de referencia y cualquier otro, podemos medir la temperatura de este último.

5.7. Máquinas endo-reversibles

El criterio de máxima eficiencia térmica no es el único importante en el diseño de máquinas térmicas reales. Otras consideraciones, tales como la potencia de salida (esto es, la velocidad de entrega de energía de la máquina) o el costo son tanto o mas importantes en una aplicación práctica y en general entran en conflicto.

Consideremos el caso de una máquina que opera entre dos reservorios de temperatura a T_c y T_f , tal como es el caso de una usina térmica. Sabemos que la máxima eficiencia es obtenida mediante una máquina reversible. Supongamos que esta máquina opera de acuerdo al ciclo de Carnot y consideremos el primer paso del ciclo, en el cual el sistema auxiliar se encuentra a la misma temperatura del reservorio caliente. Estrictamente esta máquina no funciona, ya que si ambos sistemas se encuentran a la misma temperatura no habrá flujo de calor! Por otro lado, si el sistema auxiliar se encuentra a menor temperatura que el reservorio, el flujo de calor ocurre de manera irreversible, aún siendo cuasiestático. De esta manera disminuye la eficiencia. La manera de resolver este problema en la máquina de Carnot es hacer la diferencia de temperaturas “infinitamente pequeña”. Pero esto resulta en un proceso “infinitamente lento”, con lo cual la potencia de salida sera “infinitamente pequeña”.

Para obtener una potencia de salida razonable la extracción de calor del reservorio caliente y la inyección en el reservorio frio tiene que ser hecha de manera irreversible. Una **máquina endo-reversible** se define como una en la cual los únicos procesos irreversibles en el ciclo son los que involucran intercambio de calor con los reservorios térmicos.

Vamos a analizar un caso simple de este tipo de máquina. Asumamos que el ciclo continua constituido por dos transformaciones adiabáticas y dos isotérmicas alternadas, como en el ciclo de Carnot, solo que las transformaciones isotérmicas ocurren a dos temperaturas intermedias T_1 y T_2 entre T_c y T_f , tal como se muestra en la figura 7. Esto es, durante la expansión isotérmica el

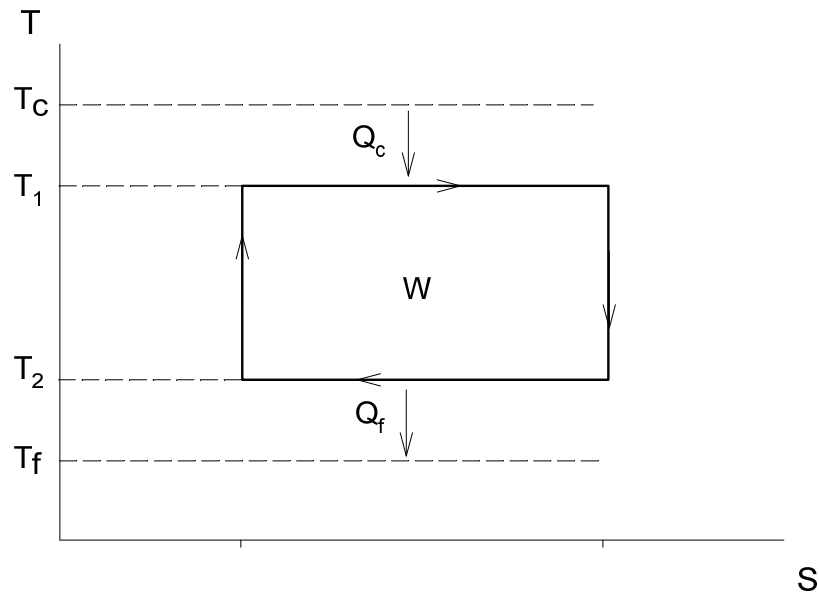


Figura 7: Ciclo de una máquina endo-reversible

sistema se mantiene a una temperatura $T_1 < T_c$ y durante la compresión isotérmica el sistema se mantiene a una temperatura $T_2 > T_f$, de tal manera que $T_c > T_1 > T_2 > T_f$. Así, el calor fluye del reservorio caliente al fluido a través de una diferencia de temperatura $T_c - T_1$, y del fluido al reservorio frío a través de $T_2 - T_f$. Cada uno de estos procesos es irreversible, y por lo tanto el ciclo completo es irreversible (ya vimos que el flujo de calor cuasi-estático entre dos sistemas a diferentes temperaturas es siempre irreversible). El sistema absorbe en un ciclo una cantidad de calor Q_c del reservorio a T_c y entrega una cantidad Q_f al reservorio T_f , de tal manera que la diferencia entre estas cantidades nos da el trabajo entregado a la fuente reversible de trabajo. Asumiendo que estos procesos ocurren de manera aproximadamente cuasi-estática, el trabajo W viene dado por el área del rectángulo en el diagrama $T - S$ de la figura 7. De esta manera, las cantidades Q_c , Q_f y W se relacionan entre sí a través de la eficiencia de una máquina de Carnot que funcione entre las temperaturas T_1 y T_2 , esto es

$$W = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) Q_c \quad (200)$$

$$Q_f = \frac{T_2}{T_1} Q_c \quad (201)$$

o bien

$$Q_c = \frac{T_1}{T_1 - T_2} W \quad (202)$$

$$Q_f = \frac{T_2}{T_1 - T_2} W \quad (203)$$

Se sabe que la velocidad de flujo de calor entre dos sistemas a diferentes temperaturas es proporcional al gradiente de temperatura (ley de Fourier). Así, podemos asumir que, si t_c es el tiempo total requerido para transferir Q_c del reservorio caliente al fluido, entonces

$$\frac{Q_c}{t_c} = \sigma_c(T_c - T_1),$$

donde σ_c es la **conductancia térmica** de la pared que separa ambos sistemas (el producto de la conductividad térmica por el área de la pared dividido el espesor). Para el flujo de calor del sistema al reservorio frío tendremos una relación semejante. Así, el tiempo consumido por el sistema durante las dos transformaciones isotérmicas será

$$t = t_c + t_f = \frac{1}{\sigma_c} \frac{Q_c}{T_c - T_1} + \frac{1}{\sigma_f} \frac{Q_f}{T_2 - T_f}.$$

El tiempo requerido para las transformaciones adiabáticas está determinado por los tiempos de relajación del fluido, los cuales son relativamente cortos. Mas aún, estos tiempos pueden ser disminuidos bastante más mediante un diseño apropiado de las dimensiones del cilindro y los pistones. Así, podemos asumir que el tiempo consumido en los procesos adiabáticos es despreciable frente a $t_c + t_f$. Usando entonces las expresiones (202) y (203) tenemos que el tiempo total del ciclo puede aproximarse por

$$t = t_c + t_f = \left[\frac{1}{\sigma_c} \frac{T_1}{T_1 - T_2} \frac{1}{T_c - T_1} + \frac{1}{\sigma_f} \frac{T_2}{T_1 - T_2} \frac{1}{T_2 - T_f} \right] W$$

La potencia de salida de la máquina es $P = W/t$. Esta potencia es función de las temperaturas T_1 y T_2 . Si estas temperaturas son muy cercanas a las de los reservorios la eficiencia termodinámica aumenta, ya que se aproxima a la de una máquina reversible. No obstante en este caso el tiempo del proceso se incrementa, de manera que la potencia tiende a cero. Por el contrario, si las temperaturas de trabajo se alejan de las de los reservorios de manera que $T_1 - T_2 \rightarrow 0$, el trabajo entregado tiende a cero, como puede verse del diagrama $T-S$ de la figura 7, y por lo tanto la potencia también tiende a cero. La potencia máxima se obtendrá entonces para algún valor intermedio de las temperaturas. Estos valores pueden obtenerse maximizando la potencia como función de T_1 y T_2 , esto es, las temperaturas óptimas serán las soluciones de

$$\frac{\partial P}{\partial T_1} = \frac{\partial P}{\partial T_2} = 0.$$

Mediante un álgebra un poco extensa se obtiene que las soluciones óptimas son

$$T_1 = c(T_c, T_f) \sqrt{T_c} \quad (204)$$

$$T_2 = c(T_c, T_f) \sqrt{T_f} \quad (205)$$

donde

$$c(T_c, T_f) = \frac{\sqrt{\sigma_c T_c} + \sqrt{\sigma_f T_f}}{\sqrt{\sigma_c} + \sqrt{\sigma_f}} \quad (206)$$

y la potencia máxima es

$$P_{max} = \sigma_c \sigma_f \left[\frac{\sqrt{T_c} + \sqrt{T_f}}{\sqrt{\sigma_c} + \sqrt{\sigma_f}} \right]^2 \quad (207)$$

La eficiencia térmica de la máquina viene dada por

usina	$T_f [^{\circ}C]$	$T_c [^{\circ}C]$	η (Carnot)	η (ER)	η (observada)
carbon (Gran Bretaña)	~ 25	565	0,64	0,40	0,36
nuclear (Canada)	~ 25	300	0,48	0,28	0,30
geotérmica (Italia)	80	250	0,32	0,17	0,16

Cuadro 1: Eficiencias térmicas comparadas de diferentes usinas térmicas

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \left(\frac{T_f}{T_c}\right)^{1/2} \quad (208)$$

Notemos que, si bien menor que para una máquina reversible, la eficiencia de esta máquina solamente depende de las temperaturas de los reservorios.

Este ciclo teórico aproxima bastante bien el funcionamiento grandes usinas, tal como puede apreciarse de la tabla 1

5.8. Otros procesos cíclicos

En máquinas térmicas pequeñas, tales como motores de vehículos, al menos una de las fuentes térmicas es finita, en lugar de un reservorio (la fuente fría es en general la atmósfera, pudiendo por lo tanto considerarse un reservorio). La fuente caliente es en general una mezcla de gases en combustión. Así, estas máquinas funcionan en base a ciclos térmicos diferentes del ciclo de Carnot y la máquina endo-reversible.

El **ciclo Otto** constituye una aproximación idealizada de la operación de los motores a base de gasolina. Estos motores constan de varios cilindros, los cuales ejecutan de manera sincronizada una secuencia pasos. Cada cilindro consta de un pistón, el cual se mueve entre dos volúmenes fijos $V_1 < V_2$. En la base opuesta al pistón hay dos válvulas llamadas de *admisión* y *escape*, y una bujía que produce una chispa eléctrica. Al cociente V_1/V_2 se lo denomina la *razón de compresión*. La secuencia de operaciones es la siguiente:

- La válvula de escape se cierra y la de admisión se abre. El posición inicial del pistón corresponde al volumen V_1 . El pistón se mueve hacia la posición correspondiente al volumen V_2 , aspirando una mezcla de vapor de gasolina y aire. Esta operación se conoce como **admisión**. Al final de este paso la válvula de admisión se cierra.
- El pistón se mueve hacia la posición correspondiente al volumen V_1 , comprimiendo la mezcla. Este proceso es aproximadamente adiabático, y en el mismo aumentan la presión y la temperatura de la mezcla. Esta operación se conoce como **compresión**.
- La bujía produce una chispa, con lo cual la mezcla entra en combustión, es decir, se produce una reacción química exotérmica a volumen constante, produciéndose una mezcla consistente principalmente de dióxido de carbono, vapor de agua y nitrógeno. Esta es la fase de **ignición**.
- El pistón se mueve hacia la posición correspondiente al volumen V_2 , como resultado de la alta presión de la mezcla. Esta expansión es aproximadamente adiabática. Esta es la fase de **potencia**.
- La válvula de escape se abre y el pistón regresa a la posición del volumen V_1 expulsando los gases calientes a la atmósfera. Esta es la fase de **escape**.

Al final de este proceso la válvula de escape se cierra y recomienza el ciclo. Los distintos cilindros se encuentran ligados por un cigüeñal, el cual sincroniza los movimientos, de manera que cuando

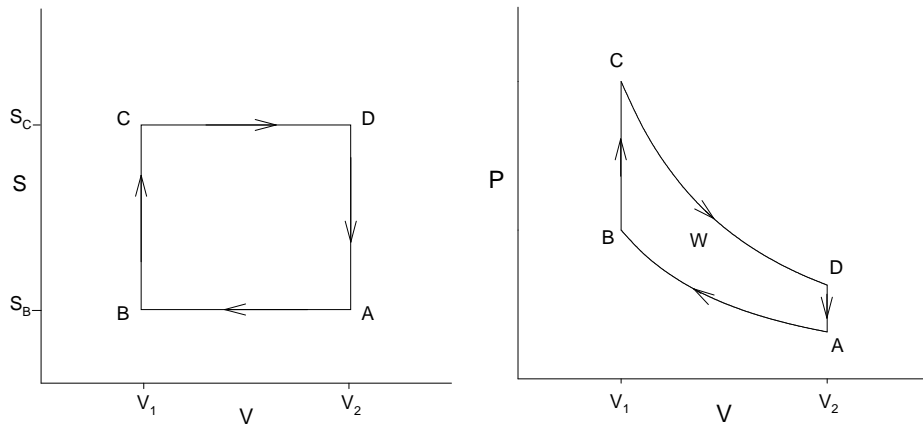


Figura 8: Ciclo Otto

algunos pistones suben en las fases de admisión y potencia otros bajan en las fases de compresión y escape.

El análisis termodinámico de la máquina real es bastante complejo por varios motivos. Primero, durante la ignición la reacción química provoca que los números de moles de la mezcla cambien, de manera que no trabajamos con un único fluido. En particular, esto hace que la capacidad calorífica de la mezcla cambie durante el proceso. Segundo, las transformaciones adiabáticas claramente no son cuasiestáticas y ciertamente no son isoentrópicas. No obstante esto, podemos considerar una versión idealizada del ciclo, en la cual todas las transformaciones son cuasiestáticas y donde suponemos que hay una única sustancia activa. Este ciclo se representa en la figura 8. Las fases de compresión y potencia se representan por las transformaciones adiabáticas $A \rightarrow B$ y $C \rightarrow D$ respectivamente. La fase de ignición se representa por la transformación isócara $B \rightarrow C$. La fase de admisión puede considerarse que no participa del ciclo termodinámico, ya que el pistón prácticamente no realiza trabajo. De esta manera, las fases de admisión y escape se representan conjuntamente en los diagramas, ya que ambas resultan equivalentes a enfriar un único fluido a volumen constante, poniendolo en contacto con un reservorio frio (la atmósfera). Esta versión idealizada es conocida como ciclo Otto y nos da una perspectiva aproximada del funcionamiento de las máquinas reales.

La eficiencia térmica de un ciclo Otto, donde el fluido activo es un gas ideal, puede calcularse facilmente, siendo

$$\eta_{Otto} = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{(c_p - c_v)}{c_v}}$$

Este resultado nos indica que el factor determinante en la eficiencia de una máquina de este tipo es la razón de compresión, lo cual ciertamente vale tambien para máquinas reales. En la práctica la razón de compresión esta limitada por las propiedades del combustible. Existe una temperatura máxima que un combustible puede alcanzar sin explotar espontáneamente. Si se supera esta temperatura el combustible explota por simple compresión. Si la razón de compresión es tal que

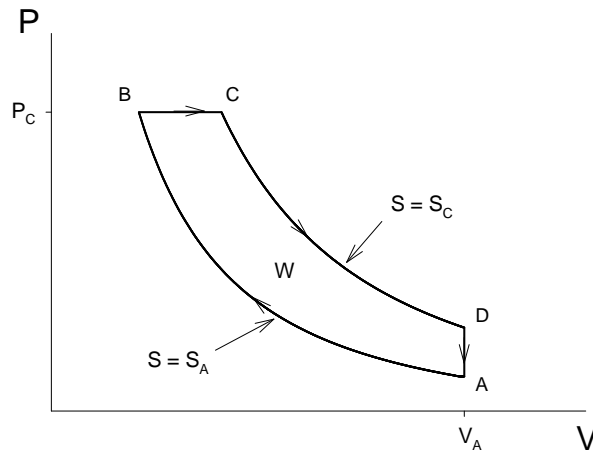


Figura 9: Ciclo Diesel

esta temperatura se alcanza antes de completar la fase de compresión el combustible explota antes de la chispa y el motor pierde sincronización, con la consiguiente pérdida de eficiencia. Este efecto de ignición por simple compresión o **detonación** es aprovechado en los motores a base de gasoil (un combustible con una temperatura de ignición espontánea relativamente baja) cuya operación se describe en forma aproximada por el ciclo **Diesel**.

El ciclo Diesel ideal se muestra en el diagrama $P - V$ de la figura 9. En una máquina Diesel durante la admisión se introduce únicamente aire en el cilindro, el cual se comprime adiabáticamente en la transformación $A \rightarrow B$. La razón de compresión se elige suficientemente alta de manera que el aire en el punto B alcanza una temperatura bastante alta. En el punto B se inyecta el combustible, el cual explota inmediatamente ya que la temperatura del aire se encuentra por encima de su temperatura de ignición. A partir de ahí la mezcla de gases se expande mientras el combustible se continúa inyectando a una velocidad tal que la expansión ocurre a presión constante. Este proceso se representa en el diagrama por la curva $B \rightarrow C$. Una vez alcanzado el punto C cesa la inyección de combustible y la mezcla continúa su expansión de manera aproximadamente adiabática, hasta alcanzar el volumen máximo del cilindro. Finalizado este proceso la válvula de escape se abre y el pistón expulsa los productos de la combustión y absorbe aire recomenzando el ciclo. Esta última fase se representa por la transformación isocora $D \rightarrow A$, al igual que en el ciclo Otto. La eficiencia térmica del ciclo Diesel depende de una manera más complicada que en el ciclo Otto de la razón entre los tres volúmenes involucrados en el ciclo, pero en general a igual razón de compresión la eficiencia del ciclo Diesel es menor que la del Otto.

Finalmente, vamos a describir el ciclo teórico de **Stirling**, el cual se muestra en la Fig.10 y consta de dos transformaciones isotérmicas a temperaturas T_c y T_f respectivamente y dos transformaciones isocoras a volúmenes V_{min} y V_{max} . La estructura básica del motor de Stirling se muestra esquemáticamente en la Fig.11. El motor consta de dos pistones separados por un dispositivo conocido como **regenerador**. Este tiene la capacidad de absorber y ceder calor en las transformaciones a volumen constante. En el interior del cilindro se encuentra un gas, que vamos a asumir ideal (típicamente aire). Inicialmente el pistón de la derecha se encuentra en un extremo, con el gas a temperatura T_f y volumen V_{max} , mientras que el pistón de la izquierda se encuentra junto al regenerador. El regenerador se supone "cargado", es decir, con energía interna suficiente para entregar calor al gas.

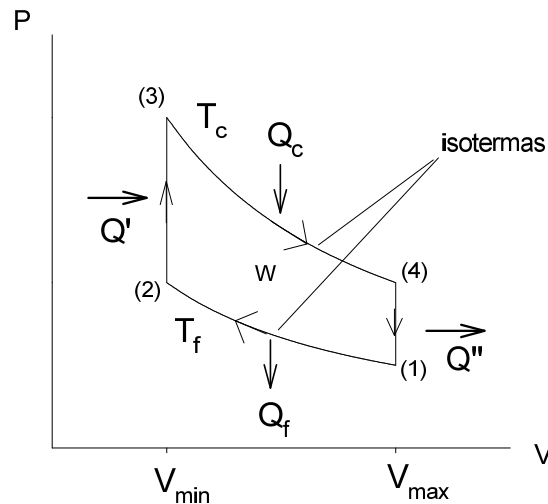


Figura 10: Ciclo de Stirling

Del punto (1) al (2) el gas se comprime isotérmicamente a T_f hasta V_{min} , entregando una cantidad de calor Q_f a la fuente fría. Del punto (2) al (3) los dos pistones se mueven sincronizadamente hasta que todo el gas pasa al cilindro de la derecha, produciendo una transformación isócara. A lo largo de este proceso, el gas extrae una cantidad de calor Q' del regenerador aumentando su temperatura, de tal manera que al finalizar el proceso el gas se encuentra a temperatura T_c . Del punto (3) al (4) el gas se expande isotérmicamente en el cilindro de la izquierda hasta alcanzar V_{max} . En esta fase absorbe una cantidad de calor Q_c de la fuente caliente y realiza trabajo, mientras que el pistón de la derecha permanece junto al regenerador. Finalmente, de (4) a (1) los dos pistones se mueven sincronizadamente hacia la derecha, haciendo pasar el gas a través del regenerador hasta que todo el gas se encuentra en el cilindro de la derecha. Este es un proceso a volumen constante V_{max} , durante el cual el gas entrega una cantidad de calor Q'' al regenerador aumentando su energía interna, de manera que al finalizar el proceso el gas se encuentra a T_f , cerrando el ciclo.

Analicemos la eficiencia del ciclo, suponiendo un gas ideal. Tenemos que $\eta = W/Q_{abs}$, donde $W = Q_{abs} + Q_{ent}$ ($Q_{ent} < 0$). Así

$$\eta = \frac{Q_c + Q' + Q_f + Q''}{Q_c + Q'} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c + Q'}$$

ya que $Q' = -Q'' = Nc_v(T_c - T_f)$, por corresponder a dos transformaciones isócoras entre las mismas temperaturas. Ahora bien, si el regenerador funciona correctamente, el calor Q' solo se entrega al sistema la primera vez que se ejecuta el ciclo. De ahí en adelante, se recupera en forma interna y por lo tanto no aporta al calor absorbido. Así,

$$\eta = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$$

Para un gas ideal tenemos que

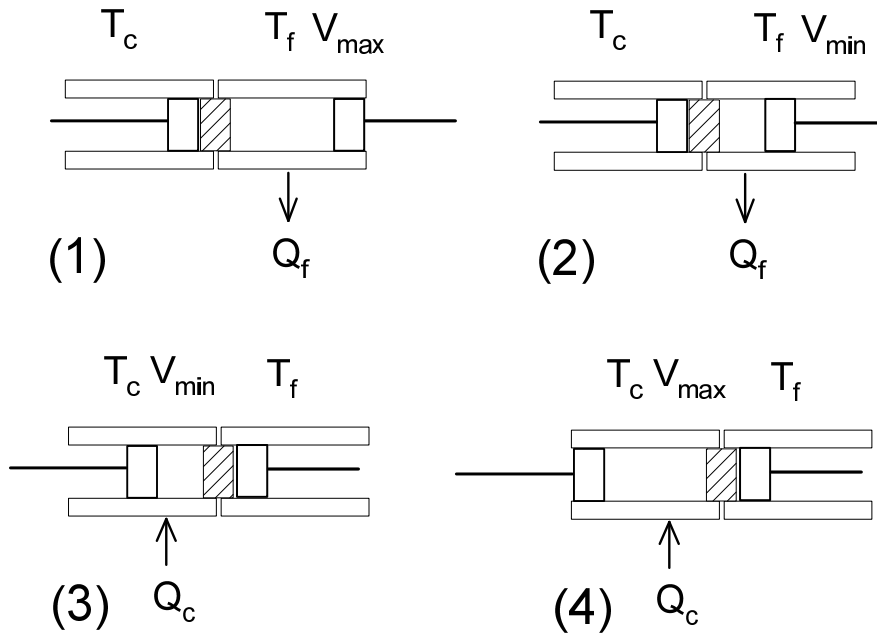


Figura 11: Ciclo de operaciones del motor de Stirling

$$Q_c = NRT_c \ln \left(\frac{V_{max}}{V_{min}} \right)$$

$$Q_f = -NRT_f \ln \left(\frac{V_{max}}{V_{min}} \right)$$

de manera que la eficiencia es la misma que la de un ciclo de Carnot $\eta = 1 - T_f/T_c$. Si el regenerador no trabaja, el motor lo mismo funciona pero la eficiencia es menor y viene dada por

$$\eta = 1 - \frac{RT_f \ln \left(\frac{V_{max}}{V_{min}} \right) + c_v(T_c - T_f)}{RT_c \ln \left(\frac{V_{max}}{V_{min}} \right) + c_v(T_c - T_f)} \quad (209)$$

Este ciclo es de gran interés, ya que permite alcanzar la eficiencia térmica que mas se aproxima al ciclo de Carnot. Por otra parte, el mismo permite construir motores de combustión externa en los cuales el sistema auxiliar circula en un circuito cerrado entre dos cámaras mantenidas a temperaturas T_c y T_f .

Si bien la eficiencia termodinámica es alta y el costo de fabricación es bajo, estos motores tienen la desventaja de una baja potencia de salida, por lo cual no son aptos para propulsar vehículos. Sin embargo, el hecho de que la fuente de la cual absorbe calor sea externa permite aplicaciones interesantes en el aprovechamiento de fuentes de energía no convencionales (ej., solar).

