

Clase 23 10 Septiembre 2015

Título de la nota

10/09/2015

Ciclos termodinámicos

2 o más procesos que regresan
al origen


$$\Delta U_c, \Delta S_c, \Delta H_c = 0$$

$\Delta S_c \neq 0$ si existe un proceso
irreversible

$$q_{\text{ciclo}} = w_{\text{ciclo}}$$

Para comenzar a diseñar ciclos complejos es necesario utilizar la base de los procesos más controlados **los isotérmicos**

Razón por la cual: es posible predecir el comportamiento de un ciclo termodinámico que involucre solo 2 procesos isotérmicos

La lógica de la propuesta es que existen 2 alternativas que se pueden combinar es decir $2^2 = 4$ 4 posibles ciclos 

La combinación es reversible e irreversible

Respuesta:

Las posibles combinaciones son

Ciclo 1 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Exp. Isot. Rev. I} \\ \text{Comp. Isot. Rev. II} \end{array} \right.$

Ciclo 3 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Exp. Isot. Irrev. I} \\ \text{Comp. Isot. Irrev. II} \end{array} \right.$


para obtener mayor discusión $T = 25^\circ\text{C}$ $n = 1 \text{ mol}$ $p = 1 \text{ atm}$

Ciclo 2 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Exp. Isot. Rev. I} \\ \text{Comp. Isot. Irrev. II} \end{array} \right.$

Ciclo 4 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Exp. Isot. Irrev. I} \\ \text{Comp. Isot. Rev. II} \end{array} \right.$

Por lo tanto la tabla de variables es:

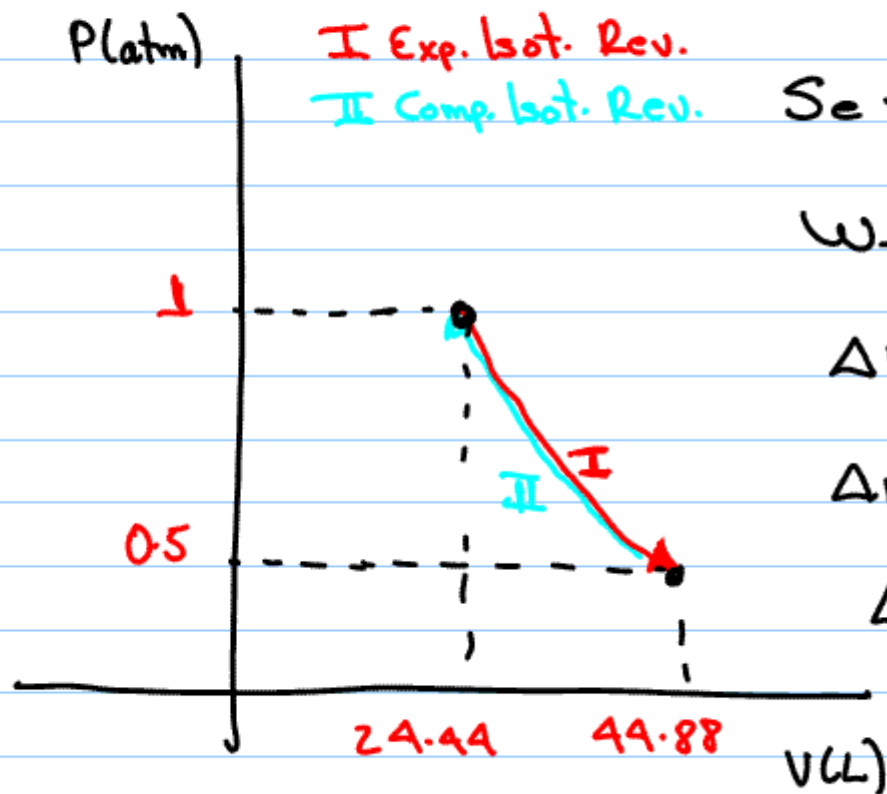
	P (atm)	V (L)	T (K)
1	1	24.44	298.15
2	0.5	44.88	298.15



$\frac{I}{II}$ } procesos

1, 2 } cambio de variables

Ciclo I



I Exp. Isot. Rev.

II Comp. Isot. Rev.

Se regresa en la misma Trayectoria

$$W_{\text{Total}} = q_{\text{total}} = 0$$

$$\Delta U_{\text{total}} = 0$$

$$\Delta H_{\text{total}} = 0$$

$\Delta S_{\text{Total}} = 0$ porque siempre esta en equilibrio

$$\oint ds = 0$$

Cálculos ciclo I

$$\text{I} = q = w = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 1 \text{ mol} (8.314 \text{ J/molK}) (298.15) \ln \frac{2V_1}{V_1} = 1718.18 \text{ J}$$

$$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{1718.18 \text{ J}}{298.15 \text{ K}} = 5.7628 \text{ J/K}$$

II $q = w =$ dado que se regresa en la misma trayectoria los cálculos son iguales a I pero de signo contrario

$$q = w = -1718.18 \text{ J}$$

$$\Delta S = -5.7628 \text{ J/K}$$

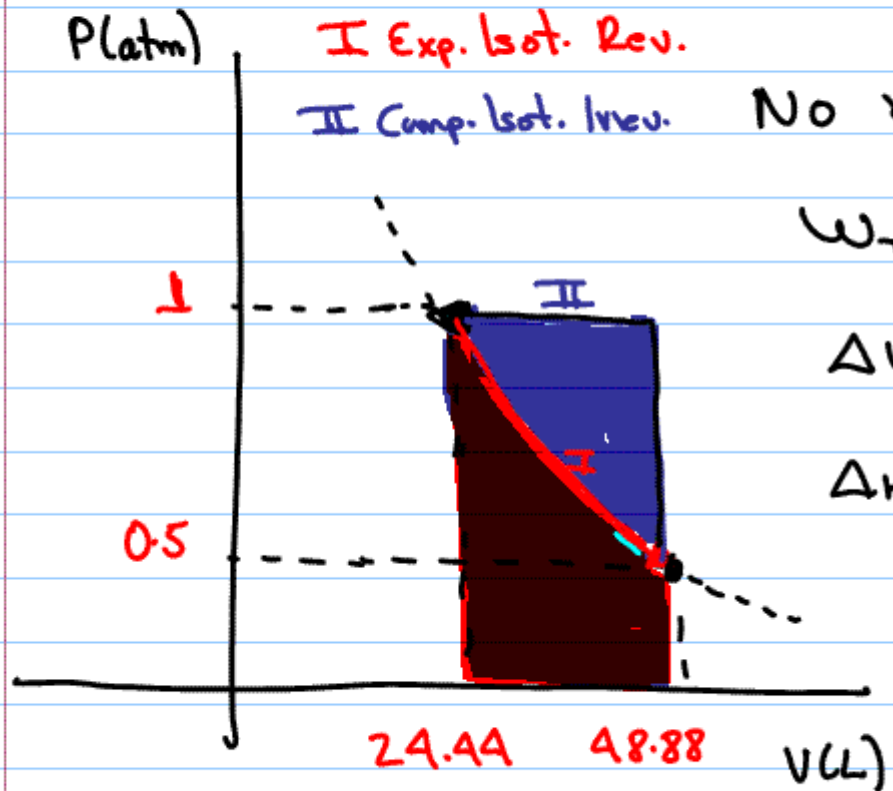
ciclo I

	(J) ΔU	(J) ΔH	(J/K) ΔS	(J) q	(J) w
I	0	0	5.76	1718.18	1718.18
II	0	0	-5.76	-1718.18	-1718.18
Total	0	0	0	0	0

$$q_{\text{total}} = w_{\text{total}} \quad \Delta S = 0 \text{ equilibrio} \quad \int_1^2 ds = 0$$

no hay área bajo la curva de forma global $w_{\text{total}} = 0$
 cuando todos los procesos son reversibles $\Delta S_{\text{total}} = 0$

Ciclo 2



No regresa en la misma Trayectoria ✓

$$w_{\text{total}} = q_{\text{total}} < 0 \quad \checkmark$$

$$\Delta U_{\text{total}} = 0 \quad \checkmark$$

$$\Delta H_{\text{total}} = 0 \quad \checkmark$$

Ciclo exotérmico ✓

Cálculos ciclo 2

$$\underline{I} = q = w = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 1 \text{ mol} (8.314 \text{ J/molK}) (298.15 \text{ K}) \ln \frac{2V_1}{V_1} = 1718.18 \text{ J}$$

$$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{1718.18 \text{ J}}{298.15 \text{ K}} = 5.76 \text{ J/K}$$

$$\underline{II} \quad q = w = p_{\text{op}} (V_2 - V_1) \quad p_{\text{op}} = 1 \text{ atm}$$

$$= 1 \text{ atm} (22.4 \text{ L} - 44.8 \text{ L}) = (-22.4 \text{ atmL}) (1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2) \left(\frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} \right) = -2269.7 \text{ J}$$

$$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{-2269.7 \text{ J}}{298.15 \text{ K}} = -7.6126 \text{ J/K}$$

ciclo 2

	(J) ΔU	(J) ΔH	(J/K) ΔS	(J) q	(J) w
I	0	0	5.76	1718.18J	1718.18J
II	0	0	-7.61	-2269.7	-2269.7
Total	0	0	-2.01	-551.52	-551.52

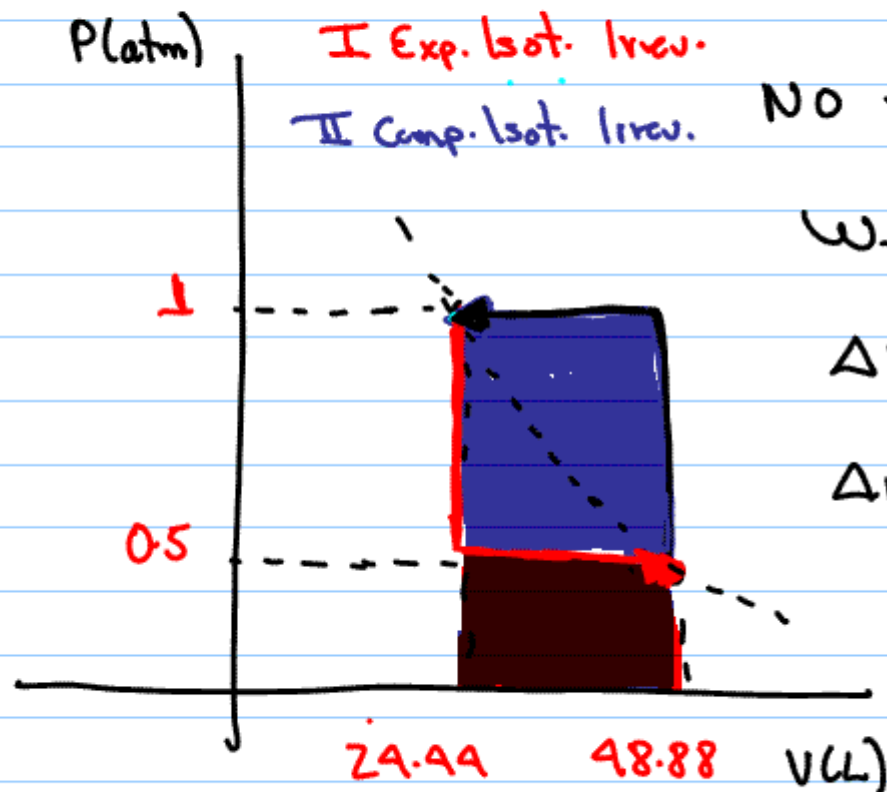
$$q_{\text{total}} = w_{\text{total}} < 0 \checkmark$$

$$\Delta U_{\text{total}} = \Delta H_{\text{total}} = 0 \checkmark$$

ciclo exotérmico $\Delta S_{\text{total}} < 0$ el sistema se ordena \checkmark

para llevarse a cabo el ciclo hay que proporcionar trabajo

Ciclo 3




NO regresa en la misma Trayectoria ✓

$$w_{\text{total}} = q_{\text{total}} < 0 \quad \checkmark$$

$$\Delta U_{\text{total}} = 0 \quad \checkmark$$

$$\Delta H_{\text{total}} = 0 \quad \checkmark$$

$$\Delta S_{\text{total}} < 0 \quad \checkmark$$

 w total

el ciclo contiene un proceso de compresión irreversible que supera a la expansión irreversible

Cálculos ciclo 3

I $q = w =$ los cálculos son semejantes a II lo que cambia es el signo y se divide a la mitad porque la P_{op} es de 0.5 atm

$$q = w =$$

$$1134.85 \text{ J} \quad \checkmark$$

$$\Delta S = 3.8063 \text{ J/K} \quad \checkmark$$

II $q = w =$ $P_{op}(V_2 - V_1)$ $P_{op} = 1 \text{ atm}$

$$= 1 \text{ atm} (22.4 \text{ L} - 44.8 \text{ L}) = (-22.4 \text{ atmL}) (1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2) \left(\frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} \right)$$
$$= -2269.7 \text{ J}$$

$$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{-2269.7 \text{ J}}{298.15 \text{ K}} = -7.61 \text{ J/K}$$

ciclo 3

	(J) ΔU	(J) ΔH	(J/K) ΔS	(J) q	(J) w
I	0	0	3.8063	1134.85	1134.85
II	0	0	-7.61	-2269.7	-2269.7
Total	0	0	-3.8063	-1134.85	-1134.85

$$q_{\text{total}} = w_{\text{total}} < 0 \checkmark$$

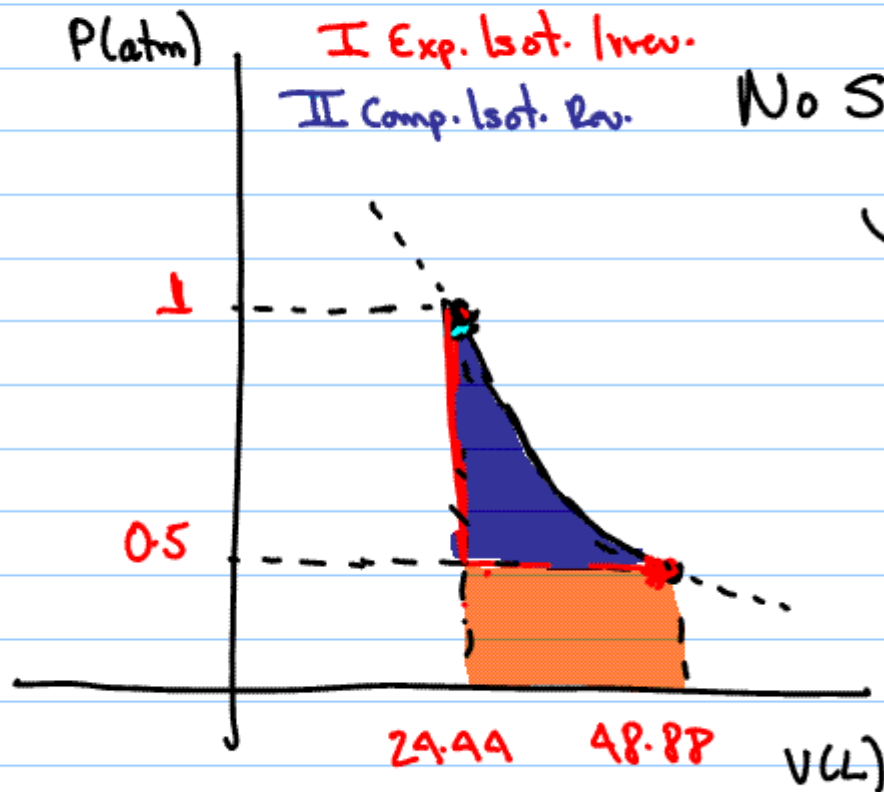
$$\Delta U_{\text{total}} = \Delta H_{\text{total}} = 0 \checkmark$$

ciclo exotérmico \checkmark

$\Delta S_{\text{total}} < 0$ el sistema se ordena \checkmark

para llevarse a cabo el ciclo hay que proporcionar trabajo

Ciclo A



I Exp. Isot. Irrev.

II Comp. Isot. Rev.


No Se regresa en la misma Trayectoria ✓

$$W_{\text{total}} = q_{\text{total}} < 0 \quad \checkmark$$

$$\Delta U_{\text{total}} = 0 \quad \checkmark$$

$$\Delta H_{\text{total}} = 0 \quad \checkmark$$

$$\Delta S_{\text{total}} < 0$$

 w_{total}

el sistema se ordena ✓

ciclo exotérmico ✓

Cálculos ciclo 4

I $q = w =$ los cálculos son iguales al proceso **II** del ciclo 3

$$q = w =$$

$$1134.85 \text{ J}$$

$$\Delta S = 3.8063 \text{ J/K}$$

III

$q = w =$ dado que se regresa en la misma trayectoria los cálculos son iguales a **II** del ciclo 1

$$q = w = -1718.18 \text{ J}$$

$$\Delta S = -5.7628 \text{ J/K}$$

ciclo 4

	(J) ΔU	(J) ΔH	(J/K) ΔS	(J) q	(J) w
I	0	0	3.8063	1134.85	1134.85
II	0	0	-5.7628	-1718.18	-1718.18
Total	0	0	-1.955	-583.33	-583.33

$$q_{\text{total}} = w_{\text{total}} < 0 \checkmark$$

$$\Delta U_{\text{total}} = \Delta H_{\text{total}} = 0 \checkmark$$

ciclo exotérmico \checkmark

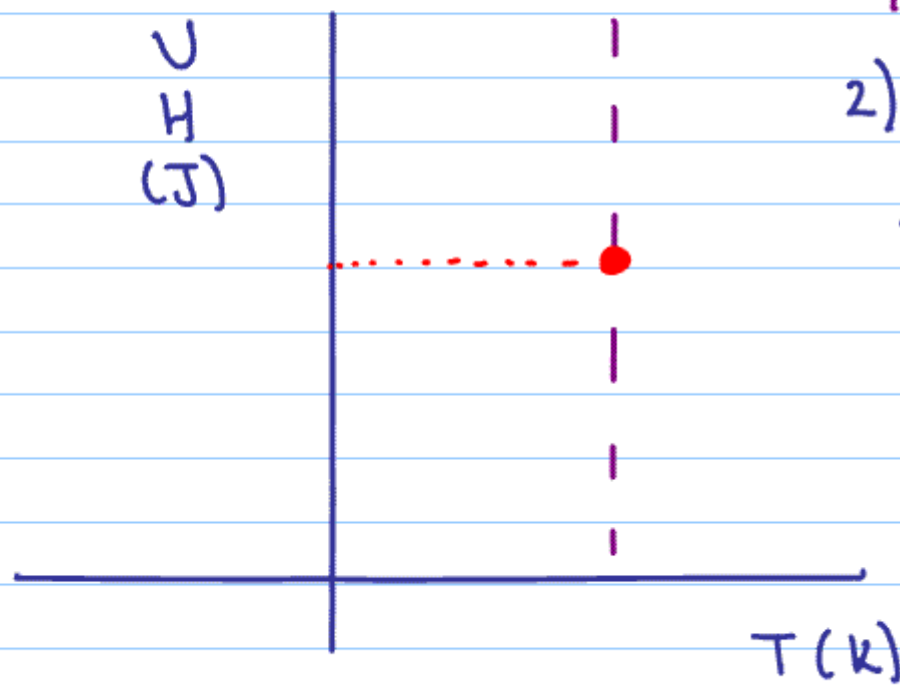
$\Delta S_{\text{total}} < 0$ el sistema se ordena \checkmark

para llevarse a cabo el ciclo hay que proporcionar trabajo

Conclusiones globales

- Los ciclos 2, 3, 4 son exotérmicos $3 > 4 > 2$ ✓
- Es necesario aplicar trabajo en los ciclos 2, 3, 4 $3 > 4 > 2$ ✓
- Solo el ciclo 1 $\Delta S = 0$ está en equilibrio ✓
- La disminución de entropía cumple la desigualdad $4 > 3 > 2$ ✓
- En los ciclo 2, 3, 4 la trayectoria de regreso a las condiciones iniciales es diferente ✓ por esta razón q y $w \neq 0$
- En el ciclo 1 se regresa por la misma trayectoria ✓ $q_{\text{ciclo}} = w_{\text{ciclo}}$
- Se pueden dibujar gráficas adicionales H vs T y S vs T

Las gráficas de Funciones de estado $U, H = f(T)$ es la siguiente y la misma para los 4 ciclos

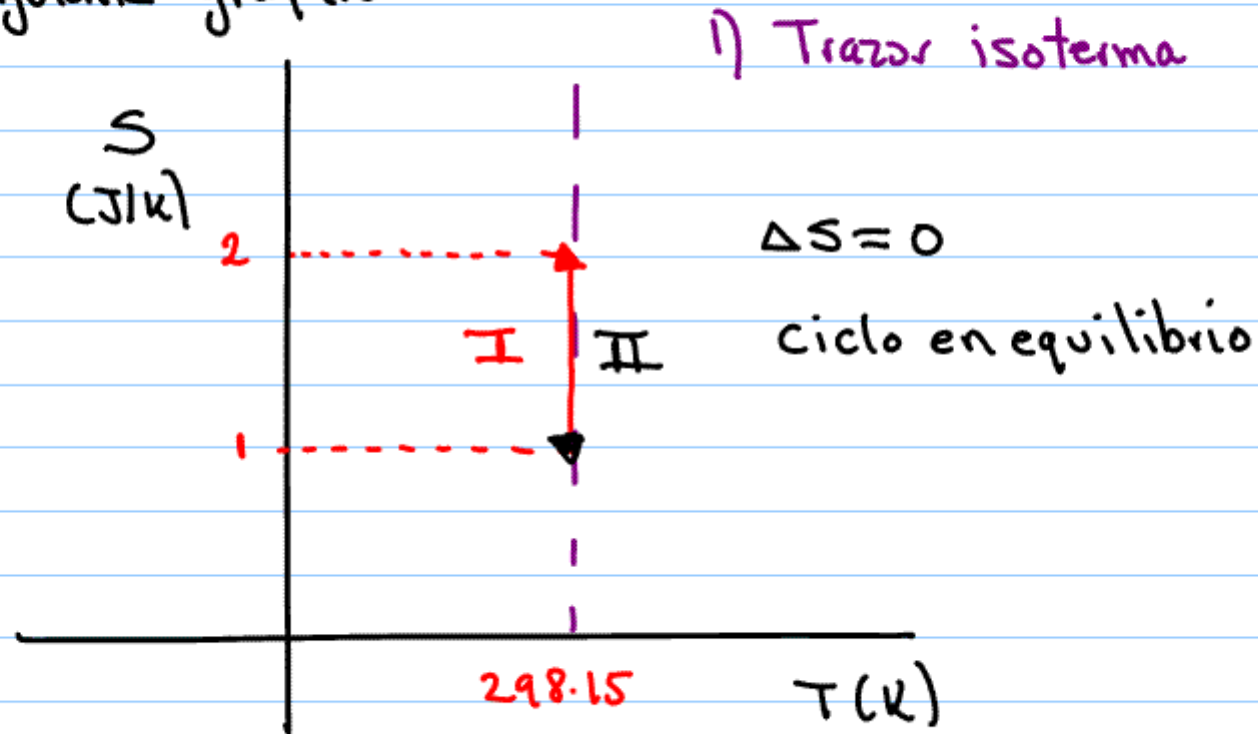


- 1) Trazar Isoterma
- 2) no hay cambio de U y H
- I) $\Delta H = 0$ II) $\Delta H = 0$
- I) $\Delta U = 0$ II) $\Delta U = 0$

no existe cambio de energía interna ni de entalpia como gas perfecto o de tipo ideal

La $S = f(T)$ es diferente para cada ciclo solo el ciclo I

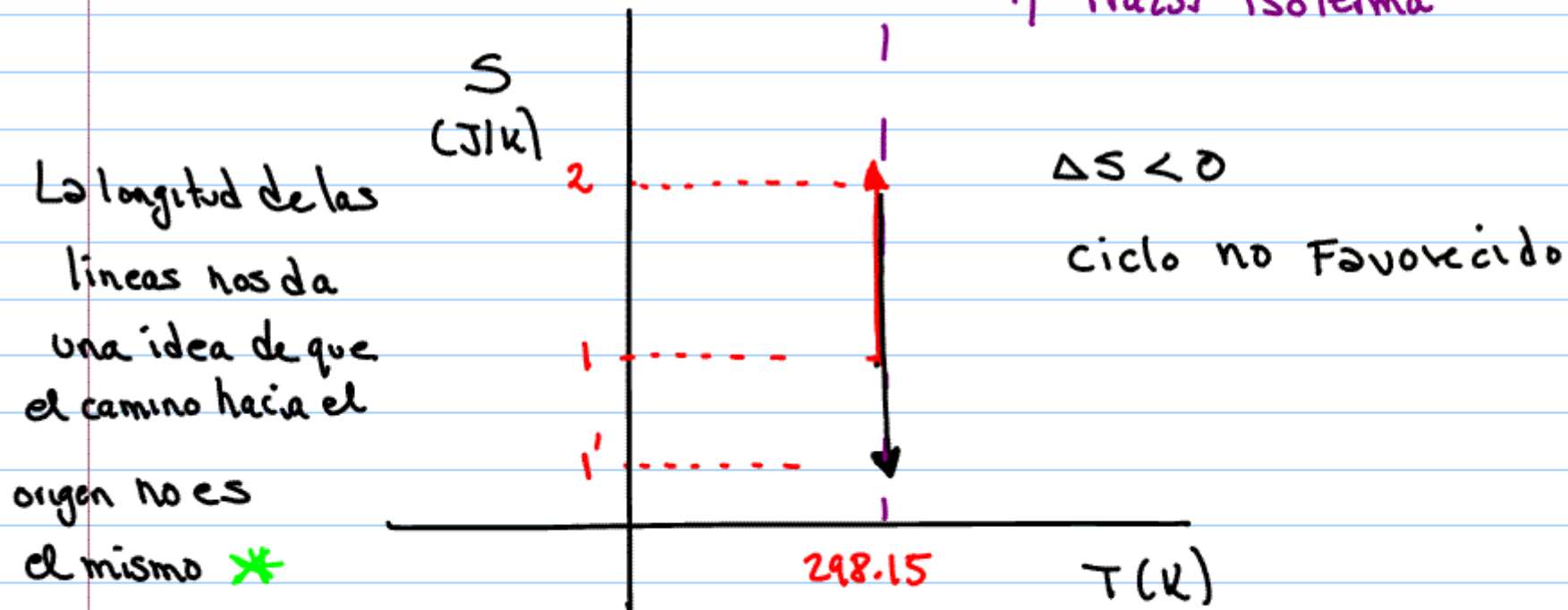
presenta el siguiente gráfico



$L_2 S = f(T)$ ciclo 2

presenta el siguiente gráfico

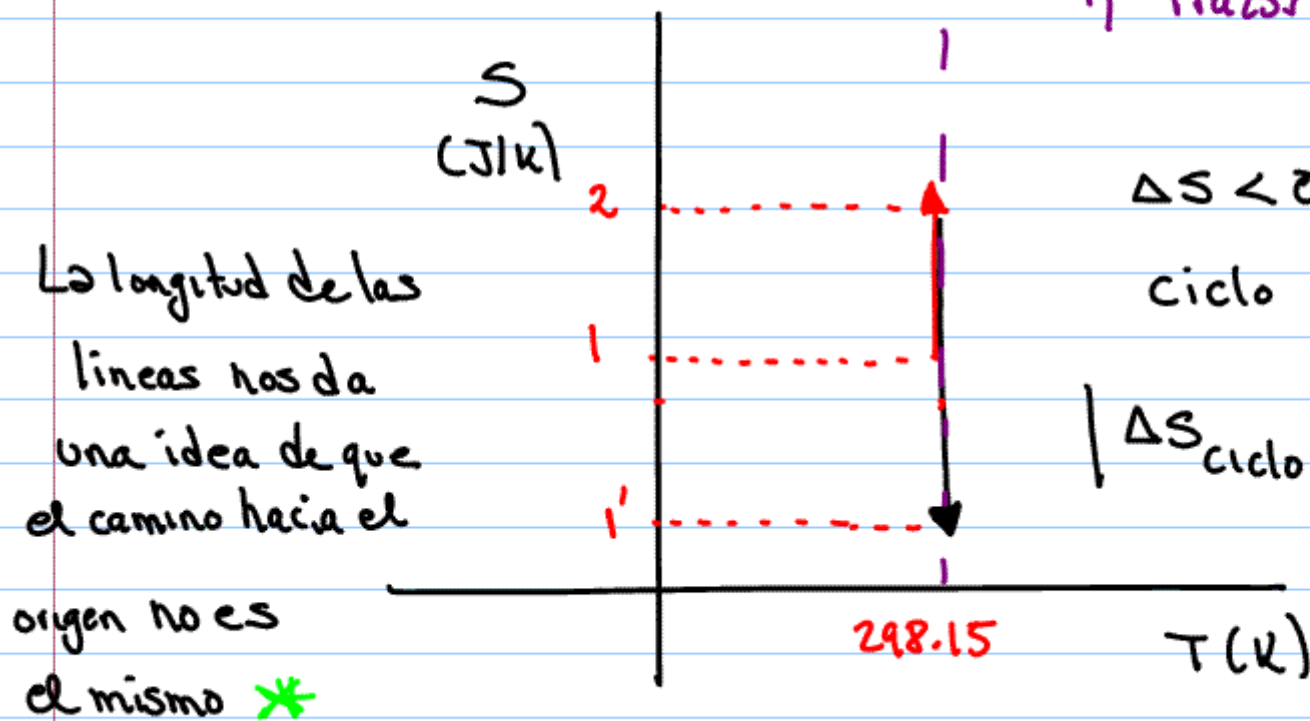
1) Trazar isoterma



$L_2 S = f(T)$ Ciclo 3

presenta el siguiente gráfico

1) Trazar isoterma



$$\Delta S < 0$$

ciclo no Favorecido

$$|\Delta S_{\text{ciclo 3}}| > |\Delta S_{\text{ciclo 2}}|$$

$L_2 S = f(T)$ Ciclo 4

presenta el siguiente gráfico

1) Trazar isoterma

