

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

U. IZTAPALAPA

CICLOS TERMICOS ENDORREVERSIBLES A TIEMPO FINITO

(TESIS DOCTORAL)

por

FERNANDO ANGULO BROWN

(1992)

INDICE

- Introducción. pág. 1

 - Capítulo 1 pág. 6
Termodinámica de Tiempos Finitos (TTF).

 - Capítulo 2 pág. 23
Ciclos Politrópicos a Tiempos Finitos y
Producción de Entropía del ciclo de
Curzon y Ahlborn.

 - Capítulo 3 pág. 42
Un Nuevo Criterio de Optimización.

 - Capítulo 4 pág. 53
Algunas Aplicaciones de la TTF a las
Transiciones de Fase.

 - Nota Final y Conclusiones. pág. 67

 - Referencias. pág. 72

 - Apéndice. pág. 81

 - Pié de Figura. pág. 82
-

I.- INTRODUCCION

La utilidad de la termodinámica clásica de equilibrio (TCE) para procesos reales se fundamenta en las propiedades de las funciones de estado, cuyos cambios sólo dependen de los estados termodinámicos extremos, independientemente de las trayectorias en el espacio fase termodinámico. Uno de los principales requerimientos del formalismo termodinámico es que los procesos sean reversibles, necesariamente cuasiestáticos, es decir, constituidos por una sucesión de estados de equilibrio. En la práctica, esta situación puede alcanzarse aproximadamente si los tiempos de relajación del sistema que realiza el proceso, son muy pequeños en comparación con el tiempo t de duración del proceso ($\tau \ll t$). Por ejemplo, para una compresión adiabática de un gas en un cilindro, el tiempo de relajación va como $V^{1/3}/C$ [1], donde V es el volumen del cilindro y C es la velocidad del sonido. Para un cilindro de 10 cm de longitud y 5 cm de radio el tiempo de relajación resulta $\tau \approx 2.79 \times 10^{-4}$ s; es decir, en una compresión de un segundo de duración se tienen alrededor de 3500 relajaciones al equilibrio. En general, la TCE funciona satisfactoriamente para procesos adiabáticos [2], es decir, prácticamente cualquier proceso adiabático está bien representado por la TCE, en vista de que el número de estados de equilibrio (relajaciones) entre estados extremos es razonablemente alto, para procesos adiabáticos, la restricción de no haber flujos de calor entre el sistema y sus alrededores permite la eliminación de una notoria fuente de irreversibilidad. Este no es el caso para procesos isotérmicos, en los cuales debe haber un flujo de calor entre el almacén y el sistema para mantener la temperatura constante mientras se realiza una cierta cantidad de trabajo. Este flujo de calor es una fuente importante de irreversibilidad, y por lo tanto de producción de entropía. Otras fuentes posibles de producción de entropía pueden ser: turbulencia, fricción, reacciones químicas y otras.

Se considera que la TCE inició su desarrollo a partir del célebre trabajo de Carnot "Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego" publicado en 1824, [3] y posteriormente tuvo notables contribuciones de científicos como Clapeyron, Thompson, Clausius y Joule. En ese libro Carnot planteó el principio que lleva su nombre, que enunciado en lenguaje actual dice

"Cualquier proceso cíclico operando entre una temperatura máxima T_1 (escala Kelvin) y una temperatura mínima T_2 tiene una eficiencia térmica que es menor o igual a $\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$. La igualdad se sostiene sólo para el ciclo ~~de~~ Carnot reversible de Carnot (dos isotermas más dos adiabatas) operando entre los almacenes térmicos a T_1 y T_2 . Una generalización común de este teorema para ciclos irreversibles de Carnot es la siguiente [4, 5]. "La eficiencia de un ciclo de Carnot irreversible operando entre dos almacenes de temperaturas T_1 y T_2 ($T_1 > T_2$) es menor que $\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$. Los resultados de Carnot abrieron el camino para la formulación del concepto de entropía hecha por Clausius en 1865. Fue en el marco de la entropía que el concepto de irreversibilidad pudo plantearse con mayor claridad, a través de la segunda Ley de la Termodinámica [6]. El teorema de Carnot estableció una cota máxima de operación para ciclos térmicos. En esta dirección fueron surgiendo resultados acerca del modo en que los procesos reversibles constituyen límites de operación para los procesos reales. Tal es el caso de los potenciales termodinámicos que son funciones de estado definidos en tal forma que la diferencia del potencial entre dos estados de equilibrio del sistema considerado, da el trabajo máximo (trabajo reversible) que el sistema puede producir durante cualquier proceso que transcurra entre dichos estados bajo restricciones dadas [6]. Por ejemplo, para procesos adiabáticos ΔU (cambio de energía interna) establece el límite; para procesos isotérmicos-isocóricos se usa energía libre de Helmholtz F , mientras que la energía de Gibbs, G , se utiliza para procesos isotérmico-isobáricos. Los fundadores de la termodinámica aparentemente no dedicaron mucha atención al problema de los efectos de la irreversibilidad en la eficiencia de ciclos térmicos [4] y en general se encuentran pocas discusiones sobre este asunto en la literatura sobre TCE y termodinámica irreversible [4, 7]. La discusión más extensa sobre este problema fue hecha por Tolman y Fine [8], quienes escribieron "... una determinación de los diferentes procesos irreversibles que producen entropía dentro de una máquina térmica u otra clase de aparatos industriales hace posible evaluar las contribuciones relativas de esos procesos a la ineficiencia del proceso global en términos de trabajo útil perdido ...". Tolman y Fine dedujeron una ecuación que relaciona el trabajo realizado con la producción de entropía (Ref. [8], ec 5.1, p.54) para ciclos irreversibles, sin embargo no intentaron relacionar explícitamente la producción de entropía con la eficiencia térmica. Esta relación fue establecida posteriormente por Leff y Jones [4]. La duración de los ciclos térmicos reversibles constituye otra restricción

importante puesto que para lograrse la reversibilidad rigurosamente se necesitaría el empleo de un tiempo prácticamente infinito en la operación del ciclo. Esto evidentemente implica que la potencia producida por ciclos reversibles es nula [9]. En 1975, Curzon y Ahlborn (CA) [9] propusieron un modelo de ciclo de Carnot irreversible. Este modelo toma en cuenta explícitamente una clase de fenómeno irreversible (transferencia de calor) que está presente en los acoplamientos de la sustancia de trabajo con los almacenes térmicos ($T_1 > T_2$). De este modo, la variación de entropía por ciclo, ΔS_u , para el universo termodinámico (fluido de trabajo más almacenes) es positiva. El modelo permite que exista endorreversibilidad [9-10]; es decir, la sustancia operante realiza ciclos, de tal modo, que su variación de entropía es nula, $\Delta S_w = 0$. CA usaron la ley de enfriamiento de Newton [11] para la transferencia de calor entre el fluido de trabajo y alrededores en las ramas isotérmicas del ciclo. Esto permitió conocer el tiempo de evolución de las isotermas mediante la integración de la ecuación de transferencia de calor. El gran logro de este trabajo consistió en poder establecer un modelo de ciclo térmico con potencia no nula. CA demostraron que un ciclo de Carnot con las características descritas tiene una eficiencia a potencia máxima dada por $\eta_{CA} = 1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$. Este resultado ha ganado celebridad [1,12], ya que esta fórmula predice de manera excelente los valores de eficiencia de algunas plantas de potencia reales (ver tabla 1, Ref.[9]). El trabajo de CA se considera pionero de una termodinámica de tiempo finito (TTF), en el sentido de que estableció un procedimiento para incorporar el tiempo de los procesos cíclicos a través de ecuaciones de transporte que describen los procesos irreversibles presentes en los acoplamientos del sistema con sus alrededores. La TTF coincide en sus objetivos con la termodinámica irreversible, en el sentido de que ambas son una extensión de la TCE a sistemas con procesos irreversibles y ambas tratan de estudiar cómo la irreversibilidad afecta el comportamiento de los procesos. Sin embargo, la termodinámica irreversible se dedica principalmente a las ecuaciones de movimiento de las variables termodinámicas de estado de un sistema y a sus posibles soluciones; mientras que la TTF estudia cómo las restricciones en las tasas temporales (time rates) afectan a las variables globales de proceso y por lo tanto a su régimen de operación. Andresen, Salamon y Berry [13] opinan que los principales de la TTF pueden plantearse a través de la siguiente clase de preguntas:

a).- ¿Cuáles son las condiciones necesarias y suficientes para la existencia de cantidades (extensiones de los potenciales termodinámicos convencionales) cuyos cambios en los valores extremos de las variables del proceso, cuando se incluyen restricciones sobre la duración del proceso; como el calor y el trabajo que pueden intercambiarse durante un proceso, cuando las restricciones del proceso incluyen restricciones sobre razones temporales o sobre la duración del proceso?

b).- Dadas las condiciones de existencia de potenciales termodinámicos generalizados para procesos a tiempo finito, ¿hay algoritmos para su evaluación o la de sus cambios?. Cuando se evalúan, ¿cuál es el precio que necesitamos pagar por operar los procesos más rápida o lentamente?

c).-¿ Puede uno encontrar trayectorias idealizadas pero de tiempo finito que nos den el trabajo o el calor intercambiados en términos de potenciales generalizados apropiados y de qué manera se pueden usar esos resultados para mejorar procesos reales?

d).- ¿Cuáles son las diferencias operacionales entre procesos de la misma clase, pero en los cuales se optimizan distintas cantidades?

Estas y otras cuestiones relacionadas son los problemas que se plantea la TTF. Como se ve, el programa de la TTF consiste en buscar el modo de describir de manera más realista, el comportamiento de variables globales del proceso, como la eficiencia, coeficiente de rendimiento (refrigeradores), trabajo, calor, disponibilidad y otras. Hasta la fecha y a partir de 1975, existe una extensa literatura [9-63] sobre TTF. El modelo que más se ha estudiado es el llamado ciclo de Curzon y Ahlborn, que no es otra cosa que el ciclo de Carnot con transferencia de calor finita en las ramas isotérmicas. Para este ciclo se han hecho estudios de optimización, de eficiencia [14-21]; de potencia de salida [22-26]; de trabajo [27-31], y de disponibilidad [32]. Algunos autores han buscado el mejor régimen de operación del ciclo de C-A usando criterios de mínima producción de entropía [2,33]. Este ciclo se ha estudiado también añadiéndole al modelo original otros procesos irreversibles como la fricción [34-36]. También se han estudiado usando TTF, sistemas como refrigeradores [33, 37-38], gases con reacciones químicas [39-42], tapón poroso con difusión [43]; máquinas de combustión externa [44], ciclos de interés industrial (Otto, etc.) [45-47] y algunos otros problemas [48-63].

Recientemente Torres [58] publicó un trabajo donde muestra que la síntesis del ATP ocurre maximizando la potencia. Este resultado, en opinión de Maddox [64] abre la posibilidad de ver la teoría de la evolución de Darwin como una "necesidad termodinámica", rompiendo así el ciclo tautológico de esta teoría que ha sido señalado por K. Popper y que puede enunciarse como "la supervivencia de los supervivientes".

El propósito de esta tesis es presentar algunos de los resultados más representativos de la termodinámica de tiempo finito (Cap. 1) y mostrar algunos de los resultados obtenidos por el autor en este campo (Caps. 2, 3 y 4). En el capítulo 1 se muestran los resultados pioneros de Curzon y Ahlborn para la eficiencia del ciclo de Carnot irreversible con un proceso irreversible (transferencia de calor) en los acoplamientos de la sustancia de trabajo con los almacenes térmicos. También se muestra como Rubin [10] reprodujo el resultado de CA usando cálculo variacional. Considerando que el proyecto más importante de la TTF es el de establecer cotas de operación más realistas para procesos termodinámicos, que las que proporciona la TCE, se muestran también en este capítulo los resultados de Salamon, Andresen y Berry [51] sobre potenciales generalizadas para procesos a tiempo finito. En el Cap. 2, se presentan los resultados del autor sobre ciclos isotérmicos a tiempo finito [56-57]; en el Cap. 3, se muestra un nuevo criterio de optimización para el ciclo de CA [61] y finalmente en el Cap. 4 se discuten algunas posibles aplicaciones de la TTF a las transiciones de fase, superconductora y líquido-vapor respectivamente [62-63].

Capítulo 1.- TERMODINAMICA DE TIEMPOS FINITOS

El ciclo de Carnot explica cómo se puede extraer trabajo positivo utilizando una expansión isotérmica de una sustancia de trabajo arbitraria en equilibrio térmico con una reserva de calor a temperatura T_1 , para después mediante un enfriamiento adiabático, llevar la sustancia de trabajo a un estado termodinámico de temperatura $T_2 < T_1$. A partir de este estado se realiza una compresión isotérmica en equilibrio con un almacén de temperatura T_2 , hasta llegar a un estado a partir del cual mediante un calentamiento adiabático se recupera el estado inicial, teniendo como resultado neto la obtención de trabajo dado por el área encerrada por el ciclo (Fig. 1a)

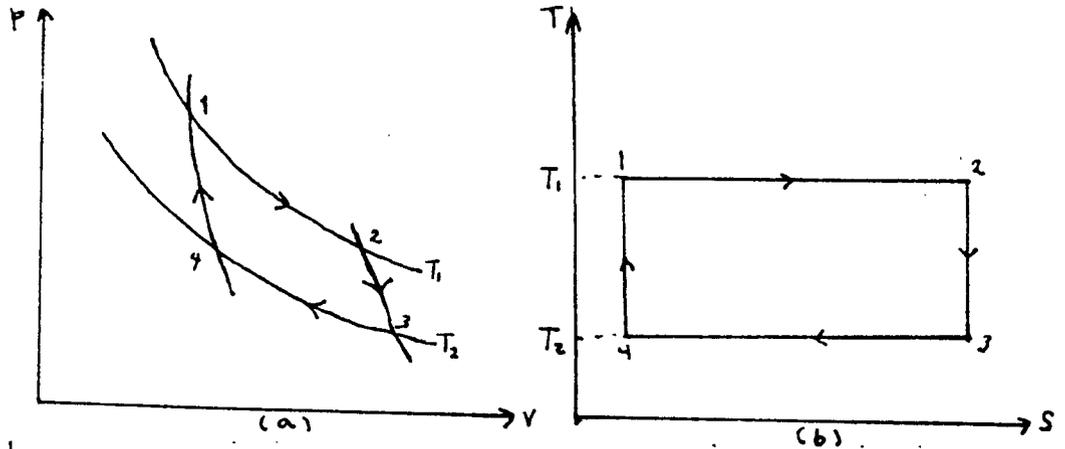


Figura 1.

Curzon y Ahlborn [8] propusieron que la expansión $1 \rightarrow 2$ y la compresión $3 \rightarrow 4$ (Fig. 1) transcurren sin haber equilibrio térmico entre las isothermas de la sustancia de trabajo y los almacenes correspondientes como se ve en la figura 2.a

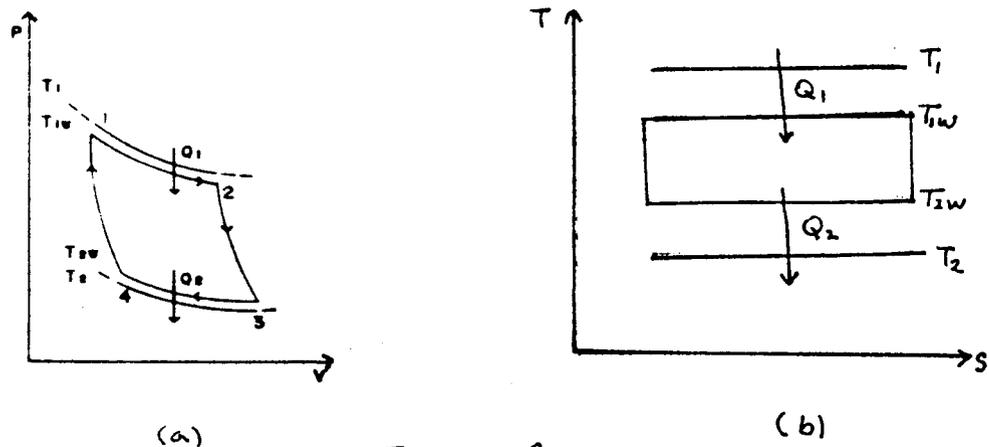


Figura 2

Estos autores propusieron que los flujos de calor en la Fig. 2 están dados por la ley de enfriamiento de Newton,

$$\frac{dQ_1}{dt} = \alpha (T_1 - T_{1w}), \quad (1.a)$$

y

$$\frac{dQ_2}{dt} = \beta (T_{2w} - T_2), \quad (1.b)$$

con α y β constantes que dependen de la conductividad térmica y del grosor de las paredes entre almacenes y sustancia de trabajo; t es el tiempo y T_{1w} , T_{2w} son las temperaturas de las ramas isothermas superior e inferior respectivamente. Definiendo las variables $X = T_1 - T_{1w}$ y $Y = T_{2w} - T_2$, las Ecs. (1) pueden integrarse, obteniendo

$$t_1 = \frac{Q_1}{\alpha X} \quad y \quad t_2 = \frac{Q_2}{\beta Y} \quad (2)$$

siendo t_1 y t_2 los tiempos de duración de la expansión y compresión isotérmicas respectivamente. Las Ecs. (2) permiten calcular el período del ciclo mediante,

$$\tau = \gamma (t_1 + t_2), \quad (3)$$

donde $\gamma \geq 1$ es una constante que absorbe la duración de las normas adiabáticas y que resulta ser irrelevante en la maximización de la potencia. Algunos autores [2,10] prefieren tomar $\gamma = 1$, es decir, toman las ramas adiabáticas como instantáneas. La Ec. (3) permite obtener una expresión para la potencia del ciclo,

$$P = \frac{W}{\tau} = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{\tau} \quad (4)$$

donde W es el trabajo total. El establecimiento de la Ec. (4) fue la primera contribución de Curzon y Ahlborn para una termodinámica de tiempo finito. Esta ecuación resulta de incorporar al ciclo de Carnot los flujos finitos de calor entre almacenes y sistema. Evidentemente esta consideración implica incorporar un proceso irreversible al ciclo de Carnot y tiene como consecuencia inmediata que la variación de entropía del universo termodinámico, ΔS_u , sea positiva. Una parte importante del modelo de CA es tomar al ciclo como endorreversible [10]. Esto significa que la variación de entropía de la sustancia de trabajo, ΔS_w , es cero. Como se ve, en este tratamiento del ciclo de Carnot sólo se consideran procesos irreversibles en el acoplamiento de la sustancia de trabajo con sus alrededores. A esta clase de ciclos se les denomina ciclos endorreversibles. Usando la condición de endorreversibilidad, se tiene

$$\frac{Q_1}{T_{1W}} = \frac{Q_2}{T_{2W}} \quad (5)$$

Usando las Ecs. (2), (4) y (5) y las definiciones de las variables X , Y , Curzon y Ahlborn obtuvieron;

$$P(X, Y) = \frac{\alpha\beta XY(T_1 - T_2 - X - Y)}{\alpha T_2 X + \beta T_1 Y + (\alpha - \beta)XY} \quad (6)$$

Fijando las temperaturas de los almacenes T_1 y T_2 , de la Fig. 2b se ve, que cuando $X = Y = 0$ se recupera el ciclo reversible de Carnot de potencia cero, ya que un proceso reversible transcurre de manera infinitamente lenta.

Así, para área máxima se tiene potencia cero. Otro caso de potencia cero se obtiene cuando el área de la Fig. 2b se hace cero. Entre estas dos configuraciones de potencia nula, CA supusieron que podía haber una pareja (X^*, Y^*) correspondiente a potencia máxima. La Ec. (6) corresponde a una superficie convexa con un solo máximo como puede verse en la Fig. (3)

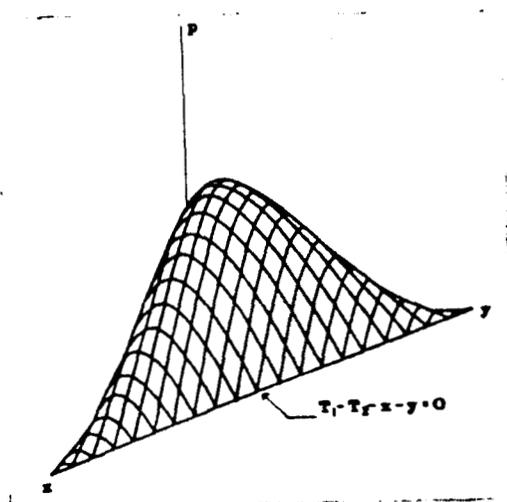


Figura 3

Este máximo se encuentra en el dominio D para el cual $P \geq 0$. De la Ec. (6) se ve que D queda dado por $D = \{X, Y \mid x \in (0, T_1 - T_2), Y = T_1 - T_2 - X\}$. Este máximo se puede encontrar analíticamente mediante el procedimiento habitual del cálculo,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_Y = 0,$$

que conduce a,

$$\beta T_1 Y (T_1 - T_2 - X - Y) = X \left[\beta T_1 Y + \alpha T_2 X + XY(\alpha - \beta) \right] \quad (7a)$$

El ciclo "interior" de la Fig. (2b) es un ciclo de Carnot y por lo tanto con eficiencia dada por,

$$\eta = 1 - \frac{T_{2W}}{T_{1W}},$$

usando las definiciones de X e Y, para el punto máximo se tiene,

$$\eta = 1 - \frac{Y^* + T_2}{T_1 - X^*}. \quad (9)$$

Sustituyendo las Ecs. (8) en la Ec. (9) se tiene

$$\eta_{CA} = 1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}. \quad (10)$$

Esta ecuación ha ganado celebridad [1,12] ya que logró predecir satisfactoriamente la eficiencia reportada para algunos sistemas de potencia, como puede observarse en la Tabla I de la Ref. [9] [ver apéndice]. El resultado de CA abrió la perspectiva de extender la TCE para ciclos térmicos endorreversibles con procesos irreversibles en los acoplamiento del sistema con sus alrededores. El resultado de CA puede obtenerse también usando otros enfoques. Tal es el caso de Rubin [10], cuyo tratamiento del ciclo de Curzon y Ahlborn se resume a continuación. Este autor empieza por definir una clase de máquinas térmicas: las máquinas endorreversibles, como aquellas que durante su operación, el fluido de trabajo realiza transformaciones reversibles. Esta clase de máquinas incluye todas las máquinas reversibles de la TCE. Enseguida define la subclase de máquinas que están acopladas al exterior vía procesos irreversibles. La máquina a estudiar es una máquina térmica estándar compuesta por un fluido de trabajo encerrado en un cilindro cuyas paredes pueden adaptarse para que sean adiabáticas o diatérmicas. El cilindro contiene un pistón que se usa para realizar trabajo sobre los alrededores y se supone que existe un conjunto de reservas térmicas disponible. El modelo de máquina tiene

las siguientes características (restricciones):

- a) La máquina es endorreversible. Esta hipótesis asegura que en cada instante, el fluido de trabajo tiene una temperatura uniforme.
- b) Las paredes diatérmicas tienen conductividad térmica constante.
- c) Cuando la máquina térmica está en contacto con un almacén de temperatura T_R , el flujo de calor está dado por la ley lineal, (de enfriamiento de Newton),

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha (T_R - T)$$

donde α es la conductividad térmica de las paredes diatérmicas y T es la temperatura del fluido de trabajo.

- d) Cada almacén térmico tiene una temperatura constante T_R tal que $T_L \leq T_R \leq T_H$
- e) El trabajo hecho por la máquina en un ciclo está dado por

$$W = \int_0^\tau p \frac{dV}{dt} dt \quad (11)$$

donde p y V son la presión y el volumen del fluido de trabajo y τ es el período del ciclo.

La primera suposición significa que el fluido sólo realiza transformaciones reversibles, consecuentemente, su cambio de entropía en un período es cero,

$$\Delta S_w = \int_0^\tau \frac{1}{T} \frac{dQ}{dt} dt = 0. \quad (12)$$

La cuarta suposición es necesaria para evitar casos no físicos de temperaturas con valor cero o infinito. La quinta suposición asegura que no hay fricción en el modelo. Es conveniente hacer notar que el calor que ingresa a la máquina por ciclo es,

$$Q_1 = \int_0^{\tau} \frac{dQ}{dt} \theta (T_R - T) dt, \quad (13)$$

donde $\theta(X)$ es la función escalón de Heaviside

$$\theta(X) = \begin{cases} 1 & \text{si } X > 0 \\ 0 & \text{si } X < 0 \end{cases}$$

Si se escoge como objetivo operacional la máxima potencia de salida, esto resulta equivalente a la maximización del trabajo W para la máquina descrita ya que el periodo τ está fijo. La Ec. (11) puede describirse usando la primera ley de la termodinámica.

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dU}{dt} + p \frac{dV}{dt} \quad (14)$$

donde $\frac{dU}{dt}$ es la tasa de cambio de la energía interna del fluido de trabajo. Ya que el proceso es cíclico, en la Ec. (11), usamos la Ec. (14) y nos queda

$$W = \int_0^{\tau} \frac{dQ}{dt} dt . \quad (15)$$

la restricción $\Delta S_w = 0$, es decir, se desea maximizar,

$$L = W - \lambda \Delta S_w$$

$$= \int_0^{\tau} \left[\alpha(T_R - T) - \lambda \alpha \frac{(T_R - T)}{T} \right] dt \quad (16)$$

variando T y T_R ; λ es un multiplicador de Lagrange. Para tomar en cuenta la restricción (d)., se reemplaza T_R por un parámetro ψ tal que,

$$T_R = \frac{1}{2} (T_H + T_L) + \frac{1}{2} (T_H - T_L) \tan h \psi, \quad (17)$$

de tal forma que ψ no tiene restricciones. Enseguida se maximiza L , mediante la condición $\delta L = 0$,

$$\delta L = \int_0^{\tau} dt \alpha \left[\delta T_R \left(1 - \frac{\lambda}{T} \right) + \delta T \left(\lambda \frac{T_R}{T^2} - 1 \right) \right], \quad (18)$$

donde

$$\delta T_R = \frac{\frac{1}{2} (T_H - T_L) \delta \psi}{\cos h^2 \psi} \quad (19)$$

De la condición $\delta L = 0$, para $\alpha \neq 0$, se obtiene,

$$T_R = \lambda \quad (20a)$$

$$o \quad \psi = \frac{+}{-} \infty \quad (20b)$$

$$y \quad T = (\lambda T_R)^{1/2}. \quad (21)$$

$$y \quad T = (\lambda T_R)^{1/2} \quad (21)$$

Examinando la segunda derivada de L se encuentra que $T = \lambda$ corresponde a un punto silla y se descarta. Por lo tanto se toma la opción $\psi = +$ que corresponde a $T_R = T_H$ o T_L según la Ec. (17). Esto significa que para L máxima T_R toma los valores de los almacenes más caliente T_H y más frío T_L . Así, se tienen dos soluciones

$$T_R = T_H, T = T_H = (\lambda T_H)^{1/2} \quad (22)$$

y

$$T_R = T_L, T = T_L = (\lambda T_L)^{1/2}$$

Rubin demuestra que estas soluciones corresponden a máximos verdaderos considerando la variación de L a segundo orden [10]. Usando las Ecs. (22) y (23) en la Ec. (15) y resolviendo para λ , se tiene

$$\sqrt{\lambda} = Z \sqrt{T_H} + (1-Z) \sqrt{T_L} \quad (24)$$

donde

$$Z = \frac{t_H}{t_H + t_L}$$

siendo t_H y t_L el tiempo que el cilindro está en contacto con los almacenes T_H y T_L respectivamente. Finalmente si se sustituyen las Ecs. (22), (23) y (24) en las Ecs. (13) y (15) se obtienen,

$$W_{\max} = \alpha \tau' \left(\sqrt{T_H} - \sqrt{T_L} \right)^2 \quad (25)$$

$$y \quad Q_1 = \alpha \tau' \left(\sqrt{T_H} - \sqrt{T_L} \right) \sqrt{T_H} \quad (26)$$

respectivamente, con $\tau' = \frac{t_H t_L}{t_H + t_L}$. Usando estas ecuaciones se obtiene que,

$$\eta = \frac{W_{\max}}{Q_1} = 1 - \left(\frac{T_L}{T_H}\right)^{1/2} \quad (27)$$

Este resultado, claramente es el mismo que obtuvieron Curzon y Ahlborn. De este modo Rubin, usando cálculo variacional obtiene que el ciclo endorreversible de potencia máxima sujeto a las restricciones (a) \rightarrow (e) es precisamente el llamado ciclo de Curzon y Ahlborn. Otros autores han usado la llamada teoría del control óptimo [14,18] para optimizar ciclos térmicos utilizando diversas funciones objetivo. Como se ve, el planteamiento de Rubin es más general que el de CA pues en la definición del sistema a estudiar (restricciones a \rightarrow e) no considera en principio la configuración del ciclo. El límite de operación impuesto por el teorema de Carnot a las máquinas térmicas tiene poco interés práctico, ya que proporciona valores de eficiencia en general muy lejanos a los valores reportados para temperaturas de operación dadas. Desde este punto de vista, el resultado dado por (27) se considera más realista a pesar de que el llamado ciclo de CA es también un modelo idealizado restringido a un solo proceso irreversible.

El resultado de CA para la eficiencia de un ciclo con un proceso irreversible en los acoplamientos de la máquina con sus alrededores, motivó la búsqueda de reformulaciones de cantidades termodinámicas de equilibrio para procesos a tiempo finito considerando algunos procesos irreversibles. En 1977 Salamon, Andresen y Berry (SAB) [51] propusieron un procedimiento para construir potenciales termodinámicos para procesos a tiempo finito. Como es bien sabido, los procesos reales producen menos trabajo y más entropía que sus correspondientes procesos reversibles (entre los mismos estados extremos), además los procesos reversibles sólo serían posibles en el límite de tiempos infinitos. En TCE los potenciales termodinámicos se pueden usar para establecer límites a la cantidad de trabajo, W , que puede obtenerse para determinados procesos [6]. Así por ejemplo, $W \leq -\Delta U$ para procesos adiabáticos; $W \leq -\Delta F$ para procesos isotérmico-isocóricos y $W \leq -\Delta G$ para procesos isotérmicos-isobáricos. Los potenciales termodinámicos son funciones de estado cuyos cambios dan (o acotan) el valor de variables de proceso tales como el calor o el trabajo. En general, los diversos potenciales termodinámicos se construyen mediante transformaciones de Legendre de la energía interna U [1]. En un proceso

reversible el calor Q , y el trabajo W , pueden expresarse como formas diferenciales en el espacio de funciones de estado,

$$\delta Q = TdS \quad , \quad \delta W = pdV. \quad (28)$$

Estas diferenciales inexactas pueden convertirse en exactas añadiéndoles un "cero". Por ejemplo, para un proceso isobárico reversible, este "cero" (constante de movimiento) puede ser la forma diferencial Vdp . Así, ~~tenemos~~ ^{se tiene}

$$dW = pdV + Vdp = d(pV)$$

$$\begin{aligned} \text{y} \quad dQ &= TdS = dU + pdV = dU + pdV + Vdp \\ &= d(U + pV) \end{aligned}$$

las cantidades $P_1 = pV$ y $P_2 = U + pV$ pueden tomarse como los potenciales de trabajo y calor para el proceso isobárico. Con este criterio pueden construirse potenciales particulares para diversos procesos. Otro ejemplo es: para un proceso adiabático de un gas ideal, la constante de movimiento es $pV^\gamma = \text{cte}$, así,

$$dW = pdV + \frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} d(pV^\gamma)$$

$$dP_3 = d \left(\frac{pV}{1-\gamma} \right)$$

con $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$. De este modo ΔP_3 nos da el trabajo adiabático. Este procedimiento de añadir adecuadamente un "cero" para construir un potencial cuyo cambio (ΔP) de el trabajo o el calor del proceso en cuestión es esencialmente el mismo que el procedimiento habitual de encontrar W o Q mediante una integral definida. Sin embargo, se puede generalizar como lo hicieron SAB para resolver problemas menos usuales. Estos autores consideraron el problema de construir potenciales

para sistemas compuestos en equilibrio interno, de tal forma que el sistema compuesto consiste del sistema de interés y uno o más de los siguientes: reserva de presión constante, reserva de temperatura constante, reserva de volumen constante y reserva de entropía constante. La función potencial se

obtiene usando la condición de que el equilibrio debe mantenerse para encontrar la constante de movimiento de uno de los sistemas acoplados. Esta constante puede usarse para integrar las formas diferenciales inexactas δW y δQ y así dar potenciales P cuyos cambios nos den W y Q respectivamente. El procedimiento es el siguiente. Dada la constante de movimiento $g(p,v) = \text{const.}$, se busca una función $f(p,v)$ tal que $pdV + fdg$ sea una diferencial exacta. Desarrollando $pdV + fdg$ se tiene,

$$\begin{aligned} pdV + fdg &= pdV + f \left(\frac{\partial g}{\partial p} dp + \frac{\partial g}{\partial V} dV \right) \\ &= \left(p + f \frac{\partial g}{\partial V} \right) dV + f \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right) dp, \end{aligned} \quad (29)$$

usando la condición de exactitud (igualdad de las derivadas cruzadas) se llega a,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_V - \left(\frac{\partial f}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial g}{\partial V} \right)_P = \{f, g\}_{P,V} = 1 \quad (30)$$

donde $\{ \dots \}$ denota el paréntesis de Poisson. Dada una solución f de (30), se construye la diferencial exacta $dP = pdV + fdg$, y se obtiene la función potencial P . Este resultado puede expresarse a través de un teorema dado por SAB.

Teorema 1.- Supóngase una función $g(p,v)$ continuamente diferenciable en un conjunto abierto A en el espacio p - V . Si el vector $\vec{\nabla}g$ es cero a lo más en un número finito de puntos en A , entonces existen funciones $f(p,V)$ y $P(p,V)$ tal que $dP = pdV + fdg$. Además si f, P y f' y P' son dos pares de funciones con la

propiedad anterior, entonces $f-f'$ y $P-P'$ pueden expresarse como funciones de g

La demostración del teorema 1 se encuentra en la Ref. [51] y solamente es válido para procesos reversibles. Ahora bien, la descripción de la mayoría de los procesos reales puede resultar muy complicada debido al hecho de que la uniformidad del sistema se perturba durante el proceso. A variables como la presión y la temperatura no se les puede asignar un simple valor real. La no uniformidad hace que el número de grados de libertad crezca enormemente. Sin embargo, hay procesos reales con un número finito de grados de libertad. Un subconjunto importante de procesos con un número finito de grados de libertad son cuasiestáticos. Un proceso Π es cuasiestático para un sistema Σ sí y sólo si los tiempos de relajación del sistema Σ son despreciablemente cortos comparados con la escala temporal del proceso Π . Un desplazamiento pequeño del equilibrio causa un proceso espontáneo en Σ , en un tiempo cero comparado con los tiempos de interacción con los alrededores. De aquí que, Σ puede tomarse en equilibrio interno después de cada desplazamiento, tal que cada estado de Σ durante el proceso Π es un estado de equilibrio interno. SAB consideraron el proceso Π como una secuencia de estados de equilibrio parametrizada en el tiempo. Ignorando lo que ocurre fuera del sistema, la curva parametrizada en el tiempo en el espacio de los estados de equilibrio da una descripción completa del proceso. De este modo el proceso es endorreversible y posiblemente disipativo. SAB extendieron el teorema 1 para procesos cuasiestáticos que producen entropía a tiempo finito:

Teorema 2.- Sea un sistema Σ y un proceso cuasiestático no cíclico Π de Σ (para procesos cíclicos cada rama se trata por separado). El proceso Π está dado por una curva parametrizada en el tiempo $\sigma(t)$ de los estados de Σ y una función del tiempo $W(t)$ que especifica el trabajo de salida del sistema durante el proceso. Entonces, existe una función de estado $P[\sigma]$ tal que $\Delta P[\sigma] = W(t)$ para todo t a lo largo del proceso Π . P es única para una constante de movimiento.

Este teorema cuya demostración se encuentra también en la Ref. [51],

permite la construcción de potenciales termodinámicos para procesos cuasiestáticos en los que existen procesos irreversibles. Un ejemplo ilustrativo es el siguiente. Considérese un gas en un cilindro equipado con un pistón. Las funciones de estado usuales del gas son p, V, T y S . La temperatura

de los alrededores se denota por T_{ex} , μ es un coeficiente de fricción y κ es la conductancia térmica. Se supone que todo el calor generado por fricción es absorbido por los alrededores. Se supone también que el sistema obedece la ley de enfriamiento de Newton y que el gas se está expandiendo de acuerdo a las ecuaciones.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\kappa(T - T_{ex})}{T} \quad (31)$$

$$\frac{dV}{dt} = aV,$$

con $a = \text{const.}$

Combinando las Ecs. (31) se elimina el tiempo y se obtiene

$$TVdS - \frac{\kappa}{a} (T - T_{ex}) dV = 0 = dg. \quad (32)$$

La diferencial dg genera una integral de movimiento en el sentido de Cqrtan [51]. De este modo se obtiene una forma diferencial que se anula durante el proceso. El trabajo útil está dado por,

$$dW = pdV - \mu \left(\frac{dV}{dt} \right) dV = (p - a\mu V) dV. \quad (33)$$

Se busca una función de estado f tal que la forma diferencial

$$dP = (p - a\mu V) dV + f \left[(TV) dS - \frac{\kappa}{a} (T - T_{ex}) dV \right] \quad (34)$$

sea exacta. Tomando la ecuación de estado de gas ideal, con C_v capacidad calorífica molar y n el número de moles, se tiene,

$$dP = \left[nRTV^{-1} - \mu aV + nRTf - a^{-1}\kappa(T-T_{ex})f \right] dV + n f V C_v dT \quad (35)$$

Aplicando la condición de exactitud (igualdad de derivadas parciales cruzadas) y resolviendo la ecuación resultante, se tiene,

$$f = \frac{nR}{V} \frac{1}{\left(\frac{\kappa}{a} - nR \right)} \quad (36)$$

sustituyendo (36) en (35) se obtiene

$$dP = A dt - 2BVdV + CV^{-1}dV \quad (37)$$

con

$$A = \frac{n^2 R C_v}{\frac{\kappa}{a} - nR}, \quad B = \frac{1}{2} \mu a$$

$$C = T_{ex} \left(\frac{1}{nR} - \frac{a}{\kappa} \right)^{-1} = \frac{T_{ex} \kappa}{n C_v a} A$$

Integrando (37), se obtiene el potencial

$$P = AT - BV^2 + C \ln V$$

$$= A \left(\frac{T_{ex}}{nC_v} \frac{\kappa}{a} \ln V + T \right) - BV^2. \quad (38)$$

Este potencial \mathcal{P} tiene la propiedad de que $\Delta\mathcal{P}$ da el valor del trabajo útil obtenido en un proceso cuasiestático que transcurre de acuerdo a las Ecs. (31). Se observa en (38) que para procesos isotérmicos reversibles sin fricción se obtiene inmediatamente $W_{12} = \Delta\mathcal{P}_{12} = nR T_{ex} \ln \frac{V_2}{V_1}$, como en el caso de la TCE.

Los resultados de Curzon y Ahlborn, Rubin, y Salamon et al presentados en esta sección pueden considerarse representativos de la que ha dado en llamarse termodinámica de tiempos finitos. Como se ve los problemas planteados van desde teoremas de existencia y criterios de optimización hasta la búsqueda de modelos adecuados para sistemas reales. Entre los teoremas demostrados en TTF cabe destacar uno debido a D.Gutkowicz-Krusin, I.Procaccia y J.Ross [49] que afirma que es imposible construir una máquina que produzca más potencia que el llamado ciclo de Curzon y Ahlborn para T_1 y T_2 dados y razones de compresión $\left(V_{max}/V_{min} \right)$ grandes. La TTF poco a poco se ha ido enriqueciendo con esta clase de resultados básicos por un lado y con aplicaciones prácticas importantes por el otro. Un ejemplo relevante de esto último lo constituye el trabajo de M.Mozurkewich y R.S.Berry [36] en el que lograron una modelación del ciclo de Otto optimizando el movimiento del pistón, con lo que obtuvieron un aumento del 10% en la efectividad del ciclo convencional.

Capítulo 2.- CICLOS POLITROPICOS A TIEMPO FINITO Y PRODUCCION DE ENTROPIA DEL
CICLO DE CURZON Y AHLBORN.

A.- Ciclos Politrópicos

En esta sección se presenta un tratamiento a tiempo finito de algunos ciclos térmicos de los llamados politrópicos, es decir, aquellos ciclos constituidos por ramas que son casos particulares de la ecuación $pV^k = \text{cte}$. Estos procesos pueden ser isotérmicos ($\kappa=1$), isobáricos ($\kappa=0$), adiabáticos ($\kappa = \frac{C_p}{C_v}$) e isocóricos ($\kappa = \infty$). Los modelos teóricos de máquinas térmicas elaborados a partir de procesos reversibles conducen a valores de eficiencia muy alejados de los valores reales reportados [9,12] y son necesariamente procesos de potencia nula. Como ya se discutió en el capítulo anterior, es posible construir modelos de potencia no nula y eficiencia más cercana a la real si se siguen las ideas de la TTF.

El ciclo reversible de Carnot no es el único que operando entre dos almacenes de temperaturas T_1 y T_2 ($T_1 > T_2$) tiene una eficiencia dada por $\eta_c = 1 - T_2/T_1$. Los llamados ciclos de regeneración [67] que operan entre los almacenes T_1 y T_2 pueden tener también la eficiencia del ciclo de Carnot reversible. Ejemplos de estos ciclos son el de Stirling y el de Ericsson [68]. Estos tres ciclos tienen en común poseer dos ramas isotérmicas, así que se les denominará ciclos isotérmicos. En el capítulo 1 se mostró que un ciclo de Carnot a tiempo finito (ciclo de Curzon y Ahlborn) tiene una eficiencia a potencia máxima dada por la Ec. (10). Aquí se mostrará que este resultado puede extenderse para cualquier ciclo isotérmico bajo un cierto conjunto de hipótesis [56]. Los ciclos Stirling y Ericsson a tiempo finito se muestran en las figuras 5 y 6 respectivamente.

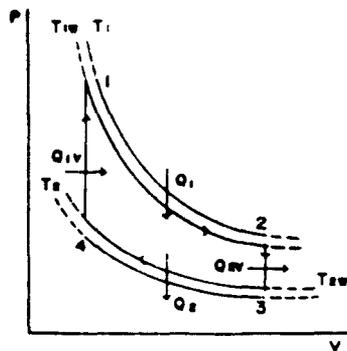


Figura 5

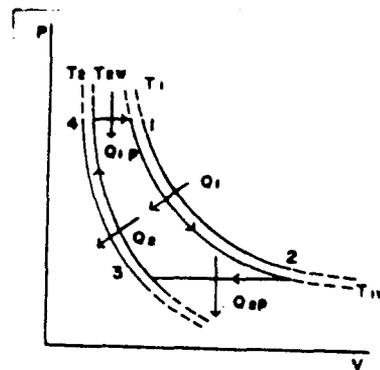


Figura 6

El ciclo Stirling está constituido por dos isotermas (1→2 y 3→4, Fig. 5) y dos isócoras (2→3 y 4→1, Fig. 5). Para hacer el modelo a tiempo finito de este ciclo, se consideran sus ramas isotérmicas de manera análoga al caso de Curzon y Ahlborn, es decir, se supone que el fluido de trabajo intercambia calor con los almacenes de acuerdo con la ley de enfriamiento de Newton [Ec.(1)]. Esto conduce a los mismos tiempos isotérmicos dados por las Ecs.(2). Para tomar en cuenta la contribución temporal de las ramas isocóricas se usa la hipótesis de que el calentamiento a volumen constante (4 → 1) y el enfriamiento a volumen constante (2 → 3), transcurren de tal modo que,

$$\left| \frac{dT}{dt} \right| = r_v = \text{constante.} \quad (39)$$

Esto podría lograrse contando con un número infinitamente grande de fuentes de calor. El ciclo "interno" de la Fig. (5) se considera endorreversible. Integrando la Ec. (39), por ejemplo para el proceso 4 → 1, se obtiene inmediatamente

$$t_{v1} = \frac{1}{r_v} \left(T_{1w} - T_{2w} \right). \quad (40)$$

siendo t_{v1} el tiempo de este proceso.

Sustituyendo las definiciones de X e Y en (40) se tiene

$$t_{v1} = \frac{1}{r_v} \left(T_1 - T_2 - X - Y \right), \quad (41)$$

del mismo modo se llega a ,

$$t_{v2} = \frac{1}{r_v} \left(T_1 - T_2 - X - Y \right), \quad (42)$$

para la otra isócora.

El período del ciclo Stirling es por lo tanto,

$$\tau = t_1 + t_2 + 2 t_v \quad (43)$$

donde t_1 y t_2 están dadas por las Ecs. (2). Así,

$$\tau = \frac{|Q_1|}{\alpha X} + \frac{|Q_2|}{\beta Y} + \frac{2}{r_v} (T_1 - T_2 - X - Y) \quad (44)$$

y por lo tanto la potencia queda dada por,

$$P_s = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{\frac{|Q_1|}{\alpha X} + \frac{|Q_2|}{\beta Y} + \frac{2}{r_v} (T_1 - T_2 - X - Y)} \quad (45)$$

Esta ecuación puede escribirse en términos de constantes y de las variables X e Y factorizando por ejemplo, $|Q_1|$ en el numerador y denominador y usando la condición de endorreversibilidad dada por la Ec. (5). Si se usa como sustancia de trabajo un gas ideal, entonces.

$$|Q_1| = nRT_{1w} \left| \ln \frac{V_2}{V_1} \right| \quad (46)$$

y

$$|Q_2| = nRT_{2w} \left| \ln \frac{V_4}{V_3} \right|$$

Si además se toma la relación de compresión constante,

$$A = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (47)$$

y definiendo

$$B = \frac{2}{Ar_v}, \quad (48)$$

la Ec. (45) queda

$$P_s(X,Y) = \frac{\alpha\beta XY (T_1 - T_2 - X - Y)}{\alpha T_2 X + \beta T_1 Y + (\alpha - \beta)XY + B\alpha\beta XY (T_1 - T_2 - X - Y)} \quad (49)$$

La ecuación anterior da entonces, la potencia del ciclo Stirling a tiempo finito, con transferencia de calor en las ramas isotérmicas dada por la ley de enfriamiento de Newton y además con relación de compresión constante y con gas ideal como sustancia de trabajo.

El problema que se plantea ahora es el de encontrar la pareja (configuración) (X^*, Y^*) que maximiza a P_s dada por la Ec. (49). Para esto, se procede como es usual,

$$\left(\frac{\partial P_s}{\partial X} \right)_Y = 0 \quad \text{conduce a}$$

$$\begin{aligned} & \left[\beta T_1 Y + \alpha T_2 X + (\alpha - \beta)XY + B\alpha\beta XY (T_1 - T_2 - X - Y) \right] \left[Y (T_1 - T_2 - X - Y) - XY \right] \\ & = XY (T_1 - T_2 - X - Y) \left[\alpha T_2 + (\alpha - \beta)Y + B\alpha\beta \left[Y (T_1 - T_2 - X - Y) - XY \right] \right] \end{aligned} \quad (50)$$

que a su vez se reduce a,

$$(T_1 - T_2 - X - Y)\beta T_1 Y = X \left[\beta T_1 Y + \alpha T_2 X + (\alpha - \beta)XY \right] \quad (51)$$

y

$$\left(\frac{\partial P_2}{\partial Y}\right)_X = 0$$

conduce a

$$\begin{aligned} & \left[\alpha T_2 X + \beta T_1 Y + (\alpha - \beta) XY + B\alpha\beta XY (T_1 - T_2 - X - Y) \right] \left[X (T_1 - T_2 - X - Y) - XY \right] \\ & = XY (T_1 - T_2 - X - Y) \left[\alpha T_2 + (\alpha - \beta) Y + B\alpha\beta Y \left[(T_1 - T_2 - X - Y) - X \right] \right] \end{aligned} \quad (52)$$

que al reducirse queda,

$$(T_1 - T_2 - X - Y) \alpha T_2 X = Y \left[\beta T_1 Y + \alpha T_2 X + (\alpha - \beta) XY \right]. \quad (53)$$

Las Ecs. (51) y (53) son idénticas a las Ecs. (7).

Por lo tanto al resolver el sistema de Ecs. (51) y (53) se obtiene (X^*, Y^*) dadas por las Ecs. (3a) y (3b). De este modo la eficiencia endorreversible del ciclo Stirling

$$\eta_s = 1 - \frac{T_{2W}}{T_{1W}} = 1 - \frac{Y + T_2}{T_1 - X}$$

queda, para el regimen de potencia máxima

$$\eta_s = 1 - \frac{Y^* + T_2}{T_1 - X^*} = 1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}, \quad (54)$$

que es el mismo resultado del ciclo de Curzon y Ahlborn.

La extensión de este resultado al ciclo Ericsson a tiempo finito (Fig. 6) es inmediata. Este ciclo está constituido por dos isothermas (1→2 y 3→4, Fig.6) y dos isóbaras (4→1 y 2→3, Fig. 6). Si se usan las mismas hipótesis que para el ciclo Stirling: gas ideal, calentamiento y enfriamiento a razón constante en las isóbaras, relación de compresión constante y ley de enfriamiento de Newton en las isothermas, se obtiene fácilmente el resultado dado por las Ecuaciones . (49) y (54) [56]. Curzon y Ahlborn no propusieron ningún modelo de evolución temporal para las ramas adiabáticas del ciclo que lleva su nombre. Sólo introdujeron la constante $\gamma \geq 1$ que aparece en la Ec. (3). Algunos autores [18] toman $\gamma=1$, es decir, adiabatas instantáneas, considerando que los tiempos de relajación del gas en los procesos adiabáticas es mucho menor que en los procesos isotérmicos. Si la hipótesis de calentamiento y enfriamiento a tasa constante que se usó para los ciclos Stirling y Ericsson, se adopta también para los adiabatas del ciclo de Curzon y Ahlborn, entonces se tiene que la ecuación para la potencia dada por (49) es válida para los tres ciclos isotérmicos considerados. Evidentemente para distintos valores de $\left| \frac{dT}{dt} \right|$ en cada caso. De este modo se puede enunciar el siguiente teorema:

La eficiencia de ciclos isotérmicos de gas ideal con las restricciones:

- i).- Relación de compresión constante
- ii).- Calentamiento y enfriamiento a razón constante en las ramas no isotérmicas.
- iii).- Transferencia de calor en las ramas isotérmicas dada por la ley de enfriamiento de Newton,
- iv).- Condición de endorreversibilidad

en el régimen de potencia máxima está dada por

$$\eta_{CA} = 1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} .$$

Mediante la hipótesis de calentamiento y enfriamiento constante es posible modelar diversos ciclos a tiempo finito. Por ejemplo, un ciclo Otto

con adiabatas instantáneas e isócoras a tasa constante de variación de temperatura y con fricción proporcional a la velocidad del pistón conduce a valores de la relación de compresión muy cercana a las de las máquinas reales [69].

B.- Producción de Entropía y Rectas Isoeficientes.

La famosa fórmula de la eficiencia de Curzon y Ahlborn ha sido obtenida mediante diversos procedimientos [10,20,49]. Sin embargo no ha podido obtenerse usando criterios de mínima producción de entropía [33]. El ciclo reversible de Carnot se recupera del modelo de Curzon y Ahlborn para $X = Y = 0$ (Fig.2). Evidentemente el ciclo de Carnot tiene producción de entropía nula. De este modo, buscar la configuración del ciclo de CA con mínima producción de entropía siempre conducirá al ciclo de Carnot. El ciclo de CA es endorreversible, pero su universo termodinámico tiene producción de entropía positiva, debido al proceso irreversible de transferencia de calor presente en los acoplamientos de la sustancia de trabajo con los almacenes térmicos. La producción de entropía σ_u para el ciclo de CA, se calcula del siguiente modo. El cambio de entropía ΔS_u para el universo termodinámico es,

$$\Delta S_u = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}, \quad (55)$$

y el período del ciclo (con adiabatas instantáneas) es,

$$\tau = \frac{Q_1}{\alpha X} + \frac{Q_2}{\beta Y}$$

Así que, la producción de entropía por ciclo es, [33,57]

$$\sigma_u = \frac{\Delta S_u}{\tau} = \frac{\alpha\beta XY (T_1 - T_2 - X - Y)}{\alpha T_2 X + \beta T_1 Y + (\alpha - \beta)XY}. \quad (56)$$

Para obtener (56) se ha usado la condición de endorreversibilidad.
 La función $\sigma_u(X,Y)$ dada por la Ec. (56) corresponde a una superficie "creciente" como se ve en la Fig. (7)

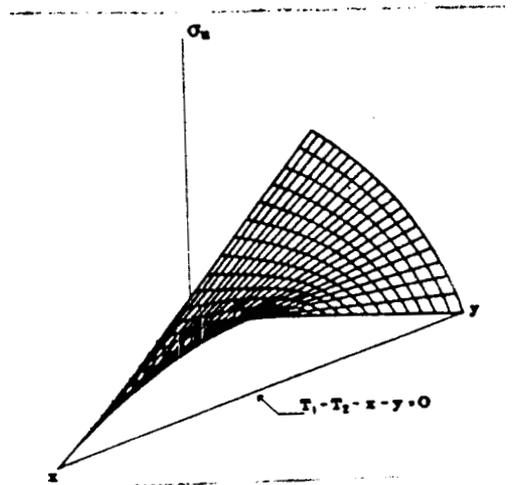


Figura 7

Evidentemente esta superficie no tiene extremos. En lo que sigue, se calculará la fórmula de Curzon y Ahlbron usando algunas propiedades geométricas de la superficie de producción de entropía. Las funciones $P(X,Y)$ [Ec. (6)] y $\sigma_u(X,Y)$ están relacionadas algebraicamente por,

$$P(X,Y) = g(X,Y) \sigma_u(X,Y) \quad (57)$$

donde

$$g(X,Y) = T_1 T_2 \frac{T_1 - T_2 - X - Y}{T_2 X + T_1 Y}, \quad (58)$$

g tiene dimensiones de temperatura y corresponde a la superficie mostrada en la Fig. (8).

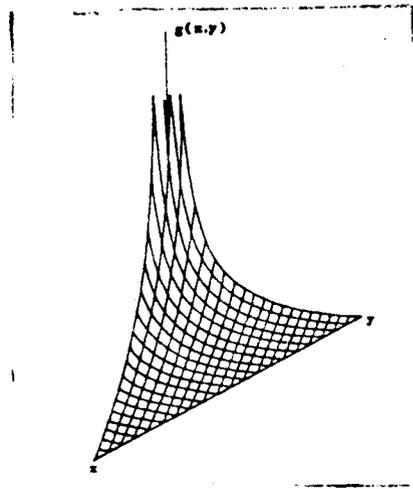


Figura 8

De la forma de σ_u se observa que tiene máximos direccionales a lo largo de rectas con pendiente negativa en el plano X-Y. $\sigma_u(X,Y)$ vale cero en todos los puntos del eje X, y también en todos los puntos del eje Y. Calculando la derivada direccional de σ_u a lo largo de un vector $\vec{\lambda}$, se tiene

$$\frac{d\sigma_u}{d\lambda} = \left(\frac{\partial \sigma_u}{\partial X} \right)_Y \frac{dX}{d\lambda} + \left(\frac{\partial \sigma_u}{\partial Y} \right)_X \frac{dY}{d\lambda} \quad (59)$$

donde $d\lambda$ es la magnitud de $d\vec{\lambda}$, que es el desplazamiento infinitesimal en la dirección considerada. De la Ec. (57) se tiene que para el punto (X^*, Y^*) de potencia máxima,

$$\left(\frac{\partial \sigma_u}{\partial X}\right)_Y^* = -\frac{\sigma_u}{g} \left(\frac{\partial g}{\partial X}\right)_Y^* \quad (60)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma_u}{\partial Y}\right)_X^* = -\frac{\sigma_u}{g} \left(\frac{\partial g}{\partial Y}\right)_X^*$$

Considerando que en (X^*, Y^*) hay un máximo direccional se tiene

$$\frac{d\sigma_u}{d\lambda} = 0 \quad (61)$$

de donde, usando las Ecs. (60), se tiene

$$\frac{dY}{dX} = -\frac{\left(\frac{\partial g}{\partial X}\right)_Y^*}{\left(\frac{\partial g}{\partial Y}\right)_X^*} \quad (62)$$

sustituyendo $g(X,Y)$ de la Ec. (58), se obtiene

$$\frac{dY}{dX} = -\frac{Y^* + T_2^*}{T_1^* - X^*} = -\frac{T_{2w}^*}{T_{1w}^*} = -m^* \quad (63)$$

es decir, la línea recta de pendiente $-m^*$ en el plano X-Y es paralela a la dirección en la que $\sigma_u(X,Y)$ tiene un máximo direccional en (X^*, Y^*) . De la Ec. (63) se tiene que la recta que pasa por (X^*, Y^*) y de pendiente $-m^*$ es,

$$Y = m^* T_1 - T_2 - m^* X \quad (64)$$

la cual es un caso particular de la familia monoparamétrica de rectas,

$$Y = mT_1 - T_2 - mX \quad (65)$$

con $m = \frac{T_2 W}{T_1 W}$. Si sustituimos la Ec. (65) en la expresión para la eficiencia endorreversible

$$\eta = 1 - \frac{Y + T_2}{T_1 - X}$$

se llega a

$$\eta = 1 - m \quad (66)$$

la Ec. (66) significa que todas las configuraciones (X,Y) del ciclo de CA que pertenecen a la recta dada por (65) tienen la misma eficiencia $\eta(m)$. De este modo la famosa fórmula de Curzon y Ahlborn no es exclusiva para el régimen de potencia máxima. Por ejemplo, para $\alpha=\beta$, todos los puntos que pertenecen a

$$Y = \sqrt{T_1 - T_2} - T_2 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} X \quad (67)$$

corresponden a configuraciones del ciclo de CA con eficiencia

$$\eta_{CA} = 1 = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$$

El punto (X^*, Y^*) puede encontrarse también por un análisis de la superficie $\sigma_u(X,Y)$. Por simplicidad se toma el caso de $\alpha=\beta$ para ilustrar el procedimiento. Para este caso

$$\sigma_u = \frac{\alpha}{T_1 T_2} XY. \quad (68)$$

Esta función tiene un máximo direccional a lo largo de la recta dada por la Ec. (65). Sustituyendo la Ec. (65) en la (68) se tiene,

$$\frac{T_1 T_2}{\alpha} \sigma_u = (mT_1 - T_2)X - mX^2. \quad (69)$$

El punto (X^*, Y^*) donde $\sigma_n(X, Y)$ tiene un máximo direccional es,

$$X^* = \frac{1}{2} T_1 \left[1 - \frac{1}{m} \frac{T_2}{T_1} \right] \quad (70)$$

$$Y^* = \frac{1}{2} T_2 \left[m \frac{T_1}{T_2} - 1 \right],$$

eliminando a m , se obtiene

$$X^* Y^* + \frac{1}{2} T_2 X^* = \frac{1}{2} T_1 Y^*. \quad (71)$$

La Ec. (71) corresponde a una hipérbola (ver Fig. 9) y es el lugar geométrico de todos los puntos (X^*, Y^*) en el dominio D los cuales maximizan la superficie de producción de entropía a lo largo de las rectas dadas por la Ec. (65). Esta curva intersecta las fronteras del dominio D en el origen y en el punto $\left(\frac{T_1 - T_2}{2}, \frac{T_1 - T_2}{2} \right)$.

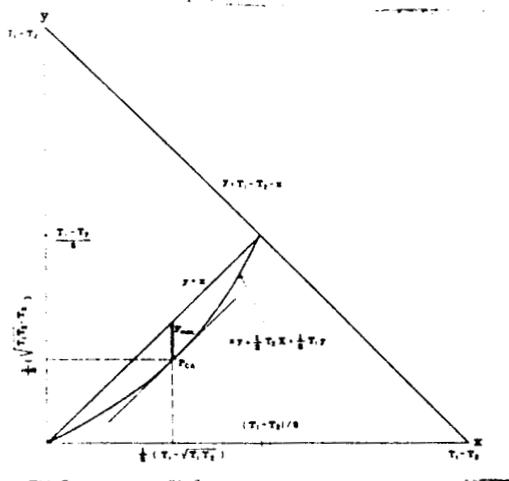


Figura 9

El punto de CA pertenece a esta hipérbola. ¿Cómo discernir cuál de los puntos de esta hipérbola es el de CA? La manera de hacerlo es aplicando el teorema del valor medio [57]. De la Ec. (71) se obtiene,

$$Y^*(X^*) = \frac{T_2 X^*}{T_1 - 2X^*} \quad (72)$$

como se observa en la Fig. (9) la hipérbola se intersecta con la recta $Y=X$ en el origen y en $\left(\frac{T_1 - T_2}{2}, \frac{T_1 - T_2}{2}\right)$. Si se aplica el teorema del valor medio para la función $Y^*(X^*)$ en el intervalo $\left(0, \frac{T_1 - T_2}{2}\right)$ se obtiene,

$$\frac{dY^*(X^*)}{dX^*} = \frac{\left(\frac{T_1 - T_2}{2}\right) - Y(0)}{\frac{T_1 - T_2}{2} - 0} = 1 \quad (73)$$

tomando la derivada de $Y^*(X^*)$ y sustituyendo en la Ec. (73) se obtiene

$$\frac{T_1 T_2}{(T_1 - 2X^*)^2} = 1, \quad (74)$$

de donde se obtiene

$$X^* = \frac{1}{2} \left(T_1 - \sqrt{T_1 T_2} \right), \quad (75)$$

sustituyendo en la Ec. (72) se tiene

$$Y^* = \frac{1}{2} \left(\sqrt{T_1 T_2} - T_2 \right) \quad (76)$$

Las Ecs. (75) y (76) dan el punto de CA de potencia máxima para $\alpha=\beta$ [ver Ecs. (8)]. Una manera alternativa de encontrar el punto de CA a partir de la hipérbola dada por la Ec. (72) es mediante el uso de una transformación de Legendre [70] para tal curva. La transformación de Legendre F se obtiene mediante la distancia vertical entre la recta $Y=X$ y la curva $Y = \frac{T_2 X}{T_1 - 2X}$ (ver Fig. 9g),

$$F = X - \frac{T_2 X}{T_1 - 2X}. \quad (77)$$

La distancia $F(X)$ necesariamente tiene un máximo en el intervalo $\left[0, \frac{T_1 - T_2}{2} \right]$; es decir,

$$\frac{dF}{dX} = 1 - \frac{T_1 T_2}{(T_1 - 2X)^2} = 0 . \quad (78)$$

La Ec. (78) es la misma que la Ec. (74) y consecuentemente se obtiene el mismo par (X^*, Y^*) dado por las Ecs. (75) y (76), es decir, el punto de CA. Así, el punto donde la tangente a la curva $Y^*(X^*)$ es paralela a la recta $Y=X$ es también el punto donde la distancia vertical entre la recta y la hipérbola es máxima. De este modo se obtiene que el punto de potencia máxima tiene un lugar muy especial en la superficie de producción de entropía y corresponde a un máximo direccional de dicha superficie.

Para el caso $\alpha=\beta$ el álgebra es más complicada, pero se obtienen resultados equivalentes usando la hipérbola dada por

$$\left[2 + \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} + \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} \right] XY + \left[1 + \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} \right] T_2 X = \left[1 + \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} \right] T_1 Y \quad (79)$$

la cual se reduce a la Ec. (71) para el caso $\alpha=\beta$. La Ec. (79) se obtiene usando el hecho de que el punto de CA [Ecs. (8)] pertenece a la hipérbola. Este procedimiento parece una tautología, pero no debe considerarse así, si se piensa que el propósito es mostrar que el punto de potencia máxima tiene una posición conspicua en la superficie de producción de entropía.

Para concluir este capítulo se presentan algunos resultados derivados de las propiedades de las rectas isoeicientes dadas por la Ec. (66). La familia monoparamétrica de rectas [Ec. (65)], está dada por,

$$Y = mT_1 - T_2 - mX ,$$

si se sustituye esta ecuación en la expresión para $g(X,Y)$ dada por la Ec. (58) se obtiene

$$g(m) = \frac{T_1 T_2 (1-m)}{mT_1 - T_2} \quad (80)$$

Es decir, a lo largo de las rectas isoeicientes la cantidad

$$g = \frac{P}{\sigma_u}$$

es una constante. El cociente de la potencia entre la producción de entropía es constante para todas las configuraciones del ciclo de CA que pertenecen a

la recta de pendiente $m = \frac{T_{2w}}{T_1} = \frac{Y + T_2}{T_1 - X}$ dada por la Ec. (65).

La construcción de las rectas isoeicientes pueden hacerse mediante el siguiente procedimiento.

Sea X_0 un punto en el intervalo $[0, T_1 - T_2]$, las configuraciones $(0, Y_0)$ y $(X_0, 0)$ donde X_0 y Y_0 son las intersecciones de las rectas isoeicientes con los ejes X e Y respectivamente, corresponden a las eficiencias,

$$\eta = 1 - \frac{T_{2w}}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_{1w}} \quad (81)$$

La Ec. (81) implica

$$T_{1w} T_{2w} = T_1 T_2 \quad (82)$$

usando $X = T_1 - T_{1w}$ y $Y = T_{2w} - T_2$ en la Ec. (82) se obtiene,

$$Y = \frac{T_2 X}{T_1 - X} \quad (83)$$

Así, de esta ecuación dado X_0 se obtiene Y_0 y consecuentemente $m = \frac{Y_0}{X_0}$. la Ec. (80) puede escribirse en términos de la eficiencia $\eta = 1 - m$, quedando

$$g(\eta) = \frac{T_1 T_2 \eta}{T_1 - T_2 - \eta T_1} \quad (84)$$

El trabajo realizado durante un período τ por el ciclo de CA puede escribirse usando la Ec. (57),

$$W = g\Delta S \quad (85)$$

sustituyendo la Ec. (84) en la (85) se obtiene,

$$W = \frac{T_1 T_2 \eta}{T_1 - T_2 - \eta T_1} \Delta S \quad (86)$$

Esta ecuación fue obtenida por Leff y Jones [4] usando otro procedimiento. Introduciendo el calor absorbido Q_1 , y usando la definición usual de eficiencia $\eta = \frac{W}{Q_1}$, de la Ec. (86) se tiene,

$$\frac{1}{\eta} \left[\frac{T_1 T_2 \eta}{T_1 - T_2 - \eta T_1} \right] = \frac{Q_1}{\Delta S}, \quad (87)$$

que inmediatamente se reduce a

$$\eta = \eta_c - T_2 \frac{\Delta S}{Q_1} \quad (88)$$

donde η_c es la eficiencia del ciclo reversible de Carnot y $T_2 \frac{\Delta S}{Q_1} = f_s$ puede tomarse como una especie de "eficiencia disipada". La Ec. (88) es un caso especial de la Ec. (5.1) de la Ref. [8], obtenida por Tolman y Fine mediante otro procedimiento para el trabajo de procesos cíclicos o en estado estacionario considerando flujos térmicos y de masa.

La Ec. (88) en términos del trabajo queda dada por,

$$W = W_R - T_2 \Delta S \quad (89)$$

donde W_R es el trabajo del ciclo reversible ^{de} Carnot, W es el trabajo a tiempo finito y $T_2 \Delta S$ es una especie de "trabajo perdido". De este modo las Ecs. (88) y (89) relacionan cantidades a tiempo finito (η y W) con cantidades reversibles (W_R y η_C) a través de cantidades disipadas. La cantidad f_s puede expresarse fácilmente en términos de X e Y , quedando

$$f_s = \frac{T_1 Y + T_2 X}{T_1 (T_1 - X)}, \quad (90)$$

y para una recta isoeiciente queda

$$f_s = m - \frac{T_2}{T_1}. \quad (91)$$

Tomando ΔS de la Ec. (85) y sustituyéndolo en la Ec. (89) se obtiene,

$$W = \frac{g}{g + T_2} W_R \quad (92)$$

con $\frac{g}{g + T_2} < 1$ como debe de ser, para que $W < W_R$.

Si se usa la Ec. (92) para calcular las entradas correspondientes al trabajo en la Tabla II de la Ref. [2] (ver apéndice) el acuerdo es muy bueno. Por ejemplo, para el primer renglón $\eta = 0.1794$ y $W_R = 4766\text{J}$ y $W = 1493\text{J}$; usando las Ecs. (84) y (92) se obtiene $g(\eta) = 137.286\text{ k}$ y $W = 1496.29\text{J}$. En la Tabla II de las Ref. [2] se han calculado el trabajo y eficiencia a tiempo finito para el ciclo de CA usando un criterio de mínima producción de entropía.

La Ec. (92) puede utilizarse para obtener la eficiencia de Curzon y Ahlborn. Por ejemplo, para el caso $\alpha=\beta$, la función $g(X,Y)$ dada por la Ec.(58) evaluada en el punto de CA es,

$$g(X^*, Y^*) = \sqrt{T_1 T_2} . \quad (93)$$

De la Ec. (92), dividiendo ambos lados entre Q_1 se tiene

$$\eta = \frac{g}{g + T_2} \eta_c , \quad (94)$$

sustituyendo la Ec. (93) en la (94) se llega a

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\sqrt{T_1 T_2}}{\sqrt{T_1 T_2} + T_2} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \\ &= 1 - \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

que es la eficiencia del ciclo de CA en el régimen de potencia máxima. La expresión (94) proporciona la eficiencia para cualquier configuración (X,Y) del ciclo de CA en términos de la eficiencia de Carnot.

Capítulo 3.- UN NUEVO CRITERIO DE OPTIMIZACION

En la literatura se han propuesto diversos criterios para la optimización de máquinas térmicas a tiempo finito [2,13]. En el trabajo de Curzon y Ahlborn se usó la maximización de la potencia para el ciclo de Carnot con un proceso irreversible. Otros autores han utilizado criterios de minimización de la producción de entropía [2,33]. El método que minimiza la producción de entropía se considera compatible con el objetivo de preservar los recursos naturales [2]. Como ya se mencionó en el capítulo anterior, minimizar la producción de entropía por ciclo para el ciclo de CA en el sentido del cálculo diferencial y para temperaturas fijas de los almacenes conduce al ciclo reversible de Carnot [33]. Salamon, Nitzan, Andresen y Berry [2] propusieron un procedimiento para minimizar la producción de entropía del ciclo de CA usando métodos del cálculo variacional y de la llamada teoría del control óptimo [65]. En el tratamiento de estos autores se escoge a la temperatura interna (T) del fluido de trabajo como variable de control y se selecciona la producción de entropía como función objetivo tomando fijo el período del ciclo τ . Las adiabatas del ciclo se toman instantáneas y se considera la ley de enfriamiento de Newton para describir los intercambios de calor entre los almacenes de temperaturas T_i^{ex} y la sustancia de trabajo de temperatura T_i en las ramas no adiabáticas. Las conductancias constantes en estas ramas son κ_i . El primer paso de la optimización se hace para la rama i por separado. Se busca optimizar ΔS_i total dada por,

$$\Delta S_i = \int_0^{\tau_i} \left(\frac{dQ_i}{T_i(t)} - \frac{dQ_i}{T_i^{ex}} \right) = \int_0^{\tau_i} \kappa_i \left[T_i^{ex} - T_i(t) \right] \left(\frac{1}{T_i(t)} - \frac{1}{T_i^{ex}} \right) dt \quad (95)$$

sujeta a la integral de restricción

$$\sigma_i = \int_0^{\tau_i} \frac{dQ_i}{T_i(t)} = \int_0^{\tau_i} \kappa_i \frac{T_i^{ex} - T_i(t)}{T_i(t)} dt \quad (96)$$

De este modo la Lagrangiana para la optimización es,

$$L = \kappa_i \left[T_i^{ex} - T_i(t) \right] \left(\frac{1}{T_i(t)} - \frac{1}{T_i^{ex}} \right) - \lambda \left[\frac{\kappa_i \left(T_i^{ex} - T_i(t) \right)}{T_i(t)} \right] \quad (97)$$

donde λ es un multiplicador de Lagrange. De la Ec. 97 se obtiene la ecuación de Euler

$$\frac{\partial L}{\partial T_i} = -\kappa_i \left(\frac{1}{T_i(t)} - \frac{1}{T_i^{ex}} \right) - \kappa_i \left(\frac{T_i^{ex} - T_i(t)}{T_i^2(t)} \right) + \lambda \kappa_i \frac{T_i^{ex}}{T_i^2(t)} = 0, \quad (98)$$

debido a que L depende sólo de T_i y no de sus derivadas temporales. De este modo $T_i(t)$ se obtiene de una ecuación algebraica y no de una ecuación diferencial. De la Ec. (98) se tiene que $T_i(t)$ es una constante. El valor de $T_i(t)$ se obtiene más fácilmente de la ecuación de restricción (95). De donde se llega a

$$T_i = \frac{T_i^{ex}}{1 + \frac{\sigma_i}{\kappa_i \tau_i}}, \quad (99)$$

así que,

$$\Delta S_i = \frac{\sigma_i^2 / \kappa_i \tau_i}{1 + \frac{\sigma_i}{\kappa_i \tau_i}} \quad (100)$$

y

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{\Delta S_i}{\tau_i} = \frac{\sigma_i^2 / \kappa_i \tau_i^2}{1 + \frac{\sigma_i}{\kappa_i \tau_i}} = \text{const.} \quad (101)$$

Una vez optimizada la rama i se optimiza el ciclo completo en el sentido de minimizar la producción total de entropía dada por,

$$\Delta S = \sum_i \Delta S_i = \sum_i \frac{\sigma_i^2 / \kappa_i \tau_i}{1 + \frac{\sigma_i}{\kappa_i \tau_i}} \quad (102)$$

sujeta a la restricción de período total constante

$$\tau = \sum_i \tau_i = \text{const.} \quad (103)$$

Para variar los tiempos individuales τ_i (con κ_i y σ_i fijos), se utiliza la sustitución

$$\tau' = \tau_i + \frac{\sigma_i}{\kappa_i}, \quad (104)$$

de tal forma que,

$$\Delta S = \sum_i \frac{\sigma_i^2}{\kappa_i \tau_i} \quad (105)$$

y

$$\tau' = \sum_i \tau_i = \tau + \sum_i \frac{\sigma_i}{\kappa_i} \quad (106)$$

La optimización da,

$$\frac{\partial \Delta S}{\partial \tau_i} = \frac{\sigma_i^2}{\kappa_i \tau_i^2} = \lambda \frac{\partial \tau'}{\partial \tau_i} = \lambda \quad (107)$$

donde λ es un multiplicador de Lagrange. Resolviendo para τ' y evaluando λ mediante la restricción (103) se obtiene

$$\tau'_i = C |\sigma_i| \sqrt{\kappa_i} \quad (108)$$

o

$$\tau_i = C |\sigma_i| / \sqrt{\kappa_i} - \frac{\sigma_i}{\kappa_i} \quad (109)$$

con

$$C = \frac{\tau + \sum_i \frac{\sigma_i}{\kappa_i}}{\sum_i \frac{|\sigma_i|}{\sqrt{\kappa_i}}} \quad (110)$$

Con este procedimiento los autores optimizan un ciclo de CA usando un gas ideal como sustancia de trabajo y operando entre los almacenes T_1^{ex} y T_3^{ex} con $T_1^{ex} > T_3^{ex}$. Las conductancias constantes son $\kappa_1 = \kappa_3 = \kappa$. Para un gas ideal, σ se puede expresar por,

$$\sigma = \sigma_{rev} + C_U \ln \frac{1 + \frac{\sigma}{\kappa\tau_1}}{1 - \frac{\sigma}{\kappa\tau_3}} \quad (111)$$

donde

$$\sigma_{rev} = R \ln \frac{V^{max}}{V^{min}} + C_U \ln \frac{T_3^{ex}}{T_1^{ex}} \quad (112)$$

Ya que $\tau = \tau_1 + \tau_3$ el problema de optimización se puede plantear como el de encontrar τ , tal que la producción total de entropía dada por

$$\Delta S = \sum_i \frac{\sigma_i^2 / \kappa_i \tau_i}{1 + \frac{\sigma_i}{\kappa_i \tau_i}} = \frac{\sigma^2}{\kappa\tau_1 + \sigma} + \frac{\sigma^2}{\kappa\tau_3 - \sigma} \quad (113)$$

sea mínima. Salamon et al [2] resuelven el problema numéricamente mediante un procedimiento iterativo cuyos detalles no se darán aquí. Los resultados numéricos para distintas características del ciclo se dan en la Tabla II del apéndice.

Otros resultados de interés en el trabajo de estos autores son:

a).- Establecer una cota para el trabajo producido por una máquina a tiempo finito sujeta a pérdidas por conducción de calor. Es la cota dada por,

$$W \leq W_{rev} - T_o \left(\sum_i |\sigma_i| \right)^2 / \kappa\tau \quad (114)$$

con T_o la temperatura de los alrededores.

- b).- Probar que la pérdida de disponibilidad asociada con interacciones térmicas irreversibles es proporcional a la producción de entropía y
- c).- Generalizar el resultado dado por la Ec. (101) para cualquier clase de flujo \dot{J}

En conclusión, Salamon et al encuentran que para la clase de máquinas térmicas propuesta el "mejor proceso" está asociado con una tasa constante de producción de entropía.

A continuación se presenta un criterio de mérito planteado por el autor [61] para un ciclo de Curzon y Ahlborn, bajo las restricciones usuales: sin fricción, sustancia de trabajo en equilibrio interno (endorreversibilidad) y sin efectos inerciales. Se considera que los flujos de calor entre el fluido de trabajo y los almacenes (T_1, T_2 con $T_1 > T_2$) están dados por la ley de enfriamiento de Newton (Ec. 1). El criterio que se propone consiste en buscar la configuración del ciclo de CA [pareja (X,Y)] que establezca el mejor compromiso entre una alta potencia de salida y una baja producción de entropía (multiplicada por la temperatura T_2). Si se multiplica la Ec. (89) por τ^{-1} se obtiene $\mathcal{P} = (W_{rev} / \tau) - T_2 \sigma$. La función $T_2 \sigma$ por lo tanto puede ser pensada como una especie de "potencia perdida". En esta sección se buscará la pareja (X,Y) que maximiza la diferencia entre la potencia producida $\mathcal{P}(X,Y)$, por esta configuración menos la "potencia perdida" $T_2 \sigma(X,Y)$. Es conveniente aclarar que $\sigma(X,Y)$ es la producción de entropía por ciclo para el universo termodinámico (sustancia de trabajo más almacenes) tal como fue establecido por la Ec.(56). La cantidad σ utilizada por Salamon et al [2] es la producción de entropía interna para una rama no adiabática del ciclo, como se da en la Ec. (96). Sea $E(X,Y)$ dada por

$$E(X,Y) \equiv \mathcal{P}(X,Y) - T_2 \sigma(X,Y). \quad (115)$$

$E(X,Y)$ corresponde a una superficie convexa con un solo máximo como se observa en las figuras 10 y 11

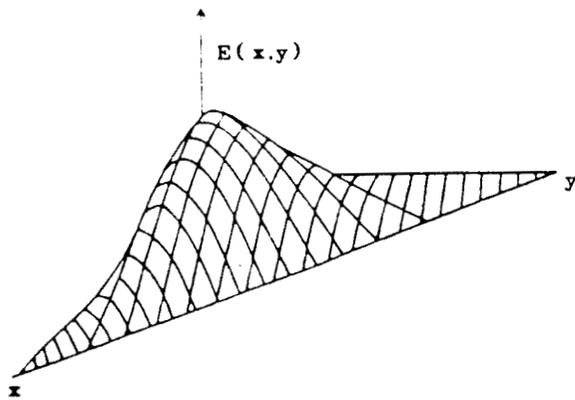


Figura 10

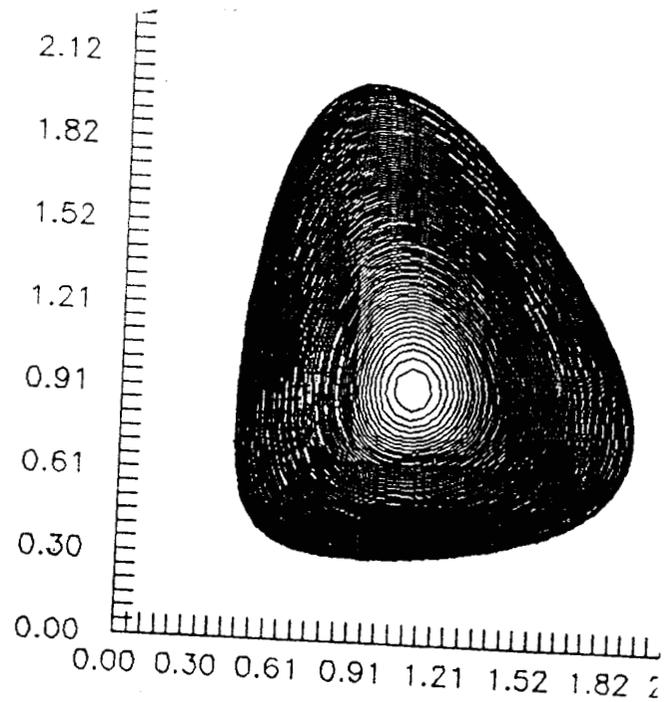


Figura 11

Sustituyendo las Ecs. (6) y (56) en la Ec. (115), se obtiene

$$\frac{T_1}{\alpha\beta} E(X,Y) = \frac{T_1(T_1 - T_2) - (T_1 + T_2)X - 2T_1Y}{\alpha T_2 X + \beta T_1 Y + (\alpha - \beta)XY} XY. \quad (116)$$

Para maximizar $E(X,Y)$ se procede como es usual. Calculando $\frac{T_1}{\alpha\beta} \left(\frac{\partial E}{\partial X} \right)_Y = 0$, se obtiene

$$\beta T_1 Y \left[T_1(T_1 - T_2) - (T_1 + T_2)X - 2T_1Y \right] = X(T_1 + T_2) \left[\alpha T_2 X + \beta T_1 Y + (\alpha - \beta)XY \right], \quad (117)$$

y calculando $\frac{T_1}{\alpha\beta} \left(\frac{\partial E}{\partial Y} \right)_X = 0$, se tiene,

$$\alpha T_2 X \left[T_1(T_1 - T_2) - (T_1 + T_2)X - 2T_1Y \right] = 2T_1 Y \left[\alpha T_2 X + \beta T_1 Y + (\alpha - \beta)XY \right]. \quad (118)$$

De las dos ecuaciones anteriores se sigue

$$\frac{\beta T_1 Y}{\alpha T_2 X} = \frac{(T_1 + T_2) X}{\alpha T_1 Y}, \quad (119)$$

de donde se obtiene

$$Y = \left[\frac{\alpha T_2 (T_1 + T_2)}{2\beta T_1^2} \right]^{1/2} X. \quad (120)$$

Sustituyendo la Ec. (120) ya sea en la Ec. (117) o en la Ec. (118) se obtiene la pareja (X^+, Y^+) , es decir el punto en el cual $E(X, Y)$ tiene un máximo. Para comparar con los resultados numéricos de la Ref. [2], se analiza el caso $\alpha = \beta = \kappa$. De las Ecs. (120) y (117) se obtiene

$$X^+ = \frac{1}{2} T_1 \left[\frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2 + 2T_1 A} \right], \quad (121)$$

con

$$A = \left[\frac{T_2 (T_1 + T_2)}{2T_1^2} \right]^{1/2}, \quad (122)$$

y

$$Y^+ = AX^+. \quad (123)$$

La correspondiente eficiencia endorreversible de Carnot $\eta(X^+, Y^+)$ dada por,

$$\eta = 1 - \frac{T_2 + Y^+}{T_1 - X^+}$$

es

$$\eta(\epsilon) = \eta_c \frac{1 + 2\epsilon + \frac{3}{2} \sqrt{2} (\epsilon + \epsilon^2)^{1/2}}{1 + 3\epsilon + 2 \sqrt{2} (\epsilon + \epsilon^2)^{1/2}} \quad (124)$$

†

con $\varepsilon = \frac{T_2}{T_1}$ y $\eta_c = 1 - \varepsilon$. En la Figura 12 se muestra una gráfica de la Ec. (124) para ε en $[0,1]$

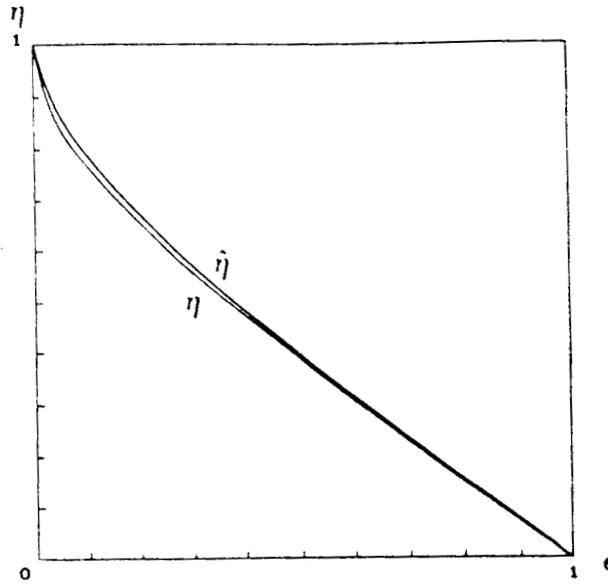


Figura 12

Es interesante hacer notar que la expresión (124) está en buen acuerdo con la función $\hat{\eta}(\varepsilon)$ dada por

$$\hat{\eta}(\varepsilon) = \frac{\eta_c + \eta_{CA}}{2} = \eta_c \left[\frac{2 + \sqrt{\varepsilon}}{2(1 + \sqrt{\varepsilon})} \right], \quad (125)$$

como puede verse en la Figura 12. La mayor diferencia entre $\hat{\eta}$ y η es de alrededor de 0.02.

Para apreciar los resultados a los que conduce la maximización de la función $E(X,Y)$ se considera un ciclo de CA con $\alpha = \beta$ y con un gas ideal como sustancia de trabajo. Los tiempos de la expansión y compresión isotérmicas quedan dadas por,

$$t_1 = \frac{Q_1}{\alpha X} \quad \text{y} \quad t_2 = \frac{Q_2}{\alpha Y}$$

respectivamente, con

$$Q_1 = R T_{1W} \ln \frac{V_{\max}}{V_{\min}}$$

y

$$|Q_2| = RT_{2W} \ln \frac{V_{\max}}{V_{\min}}$$

Con los mismos datos de máquina de la Tabla II de la Ref. [2] (Tabla II del apéndice) se calculan las entradas de la Tabla I. Las cantidades con el superíndice (+) corresponden al criterio de E(X,Y) máxima y las cantidades con (*) corresponden al criterio de potencia máxima.

TABLE I Numerical results for the CA cycle with E_{max} criterion (+) compared with maximum power criterion (*).

Given engine data	(X) X ⁺ X [*]	(K) Y ⁺ Y [*]	(K) T_{1W}^+ T_{1W}^*	(K) T_{2W}^+ T_{2W}^*	(J/s K) σ^+ σ^*	(W) P ⁺ P [*]	(s) τ^+ τ^*	(W) E ⁺ E [*]	t_1^+/τ^+ t_1^*/τ^*	η^+ η_{CA}	(W) $T_2\sigma^+$ $T_2\sigma^*$
$T_1 = 700$ K, $T_2 = 300$ K $V_{\max}/V_{\min} = 10$, $\alpha = 209$ J/s K $\eta_{cc} = 0.5714$	78.891 120.871	43.649 79.128	621.109 579.129	343.649 379.128	3.427 9.518	3682.780 4362.080	1.44 0.87	2654.6580 1506.460	0.5 0.5	0.4467 0.3453	1028.1 2855.6
$T_1 = 400$ K, $T_2 = 300$ K $V_{\max}/V_{\min} = 10$, $\alpha = 209$ J/s K $\eta_{cc} = 0.25$	14.837 26.795	12.018 23.205	385.163 373.205	312.018 323.205	0.310 1.082	294.365 375.138	4.74 2.55	201.365 50.538	0.5 0.5	0.1920 0.1340	93.0 324.6
$T_1 = 400$ K, $T_2 = 300$ K $V_{\max}/V_{\min} = 2$, $\alpha = 209$ J/s K $\eta_{cc} = 0.25$	14.837 26.795	12.018 23.205	385.163 373.205	312.018 323.205	0.310 1.082	294.365 375.138	1.43 0.76	201.365 50.538	0.5 0.5	0.1920 0.1340	93.0 324.6

Tabla I

Es interesante hacer notar que en la configuración (X^+, Y^+) se alcanza alrededor del 80% de la potencia (máxima) que se obtiene en la configuración de Curzon y Ahlborn (X^*, Y^*) . En compensación a esta menor producción de potencia, en la configuración de máxima E se produce sólo alrededor del 30% de la entropía producida σ , en el punto de CA de potencia máxima. Lo mismo ocurre con la cantidad $T_2 \sigma$. Por esta razón se le denomina función ecológica a la función dada por la Ec. (115). La única coincidencia entre el criterio de potencia máxima y el de E máxima se encuentra en el cociente de los tiempos de expansión sobre el período del ciclo. En realidad para el criterio de potencia máxima en el caso $\alpha = \beta$, la igualdad de los tiempos isotérmicos $t_1^* = t_2^*$ se obtiene de las Ecs. (2) que conducen a

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{\beta T_{1w} Y}{\alpha T_{2w} X} \quad (126)$$

y usando la Ec. (9) de la Ref. [9] se obtiene

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{\beta}{\alpha} \right)^{1/2} = 1$$

para $\alpha = \beta$.

Si se comparan los resultados del llamado criterio ecológico (E_{\max}) con los resultados de Salamon et al [2] dados en la Tabla II del apéndice se observa lo siguiente. El criterio de mínima producción de entropía (MPE) usado por estos autores utiliza como función objetivo la producción de entropía y no pone atención a la potencia producida. Para períodos similares de ciclo en las tablas I (E_{\max}) y III (MPE) se observa que el criterio de E_{\max} reduce apreciablemente la entropía producida e incrementa alrededor del 10% la potencia producida en el criterio MPE. La potencia en el criterio MPE se obtiene de la tabla III usando $P = \frac{W}{\tau}$. En resumen se puede afirmar que el criterio que maximiza la llamada función ecológica E tiene atributos que lo ponen en ventaja ante el criterio de Curzon y Ahlborn si lo que se desea es disminuir drásticamente la producción de entropía sin sacrificar fuertemente la potencia de salida. El llamado criterio ecológico también proporciona más potencia y menos producción de entropía que el criterio MPE, al menos para períodos similares del ciclo de CA.

CAPITULO 4.- ALGUNAS APLICACIONES DE LA TTF A LAS TRANSICIONES DE FASE

En este capítulo se presentan algunos resultados de aplicar criterios de la termodinámica de tiempos finitos a la transición líquido - vapor [63] y a la transición superconductor [62].

A).- Transición líquido-vapor

La transición de fase líquido-vapor de una sustancia pura es de primer orden en la clasificación de Ehrenfest [6a]. Para un mol de sustancia que realiza esa transición en equilibrio, el cambio en la energía interna molar del sistema Δu , es

$$u_{\ell} - u_{g} = T (S_{\ell}^{*} - S_{g}^{*}) - p (V_{\ell}^{*} - V_{g}^{*}) \quad (127)$$

o

$$u_{\ell} - T S_{\ell} + p V_{\ell} = u_{g} - T S_{g} + p V_{g} .$$

Este cambio transcurre a temperatura T y presión p constantes, s^{*} es la entropía molar y v^{*} el volumen molar. La ecuación (127) significa que

$$G_{\ell}^{*} = G_{g}^{*} \quad (128)$$

es decir, el potencial de Gibbs por mol de una sustancia pura en las fases líquido y vapor en equilibrio es igual para ambas fases. La ecuación (128) lleva directamente a la llamada ecuación de Clausius-Clapeyron (6a,b)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_{g}^{*} - V_{\ell}^{*})} \quad (129)$$

con $\frac{\lambda}{T} = S_{g}^{*} - S_{\ell}^{*}$, siendo λ el calor de vaporización molar que se puede escribir también mediante $\lambda = H_{g}^{*} - H_{\ell}^{*}$, con H_{g}^{*} , H_{ℓ}^{*} la entalpía molar de la sustancia. Es usual [71] que a partir de la ecuación (129) se calcule el calor de vaporización mediante

$$\lambda = T (V_{g}^{*} - V_{\ell}^{*}) \frac{dp}{dT} . \quad (130)$$

La ecuación (129) es de validez general para cambios de fase de primer orden como fusión y sublimación. En la ecuación (130), T y ΔV se miden experimentalmente y dp/dT en general se calcula a partir de una función $p = f(T)$ obtenida del ajuste de datos $p - T$ [71]. La medición de ΔH^* mediante técnicas calorimétricas es poco reportada en la literatura [71]. La función de ajuste $p = f(T)$ entre el punto triple y el punto crítico para diversas sustancias puras tiene una gran variedad de formas; algunas son las funciones de Antoine, Riedel, Frost-Kaikwarf-Tnodos y muchas más [71]. A procedimientos para medir ΔH^* a partir de datos indirectos como el de ajustar datos $p - V - T$ Majer y Svoboda [72] les llaman métodos pseudoexperimentales, en contraste con la determinación experimental directa de ΔH^* por medios calorimétricos. En opinión de estos autores la disponibilidad y confiabilidad de datos de calor de vaporización no es del todo satisfactoria, encontrándose grandes diferencias entre valores de ΔH^* reportados por distintos autores. Por ejemplo, el calor de vaporización del nitrógeno reportado en la literatura va de 195 a 210 J/g [73]. Majer y Svoboda [72] reconocen que aunque la entalpía de vaporización es una cantidad termodinámica de equilibrio, el experimento mismo de vaporización tiene más o menos un carácter de no-equilibrio. En general para diseñar experimentos de medición de calores de transición de fase [74,73] se procura que el proceso sea lo suficientemente lento como para mantener razonablemente las condiciones de equilibrio, y poder usar el formalismo de la TCE. En opinión de Torres Gómez [74] en cuanto la velocidad del experimento aumenta los ΔH^* medidos cambian drásticamente. Los ΔH^* medidos en los laboratorios se utilizan para ingeniería de diseño, sin embargo, evidentemente en un verdadero proceso de cambio de fase en una planta real las condiciones de laboratorio no se mantienen necesariamente, por ejemplo, en cuanto al tiempo del proceso.

La ecuación de Clausius-Clapeyron [Ec.(129)] puede obtenerse fácilmente utilizando otro método de la termodinámica de equilibrio conocido como Método Gráfico [6a] o Método de los Ciclos de Carnot [75]. El método consiste en suponer que el sistema de interés, realiza un ciclo de Carnot entre dos isothermas vecinas a temperaturas T y $T-dT$ respectivamente (ver fig.13). Si el área del ciclo es dA y el calor absorbido en el proceso isotérmico a temperatura T es Q , entonces la eficiencia del ciclo es

$$\eta_c = \frac{dA}{|Q|} = 1 - \frac{T - dT}{T} = \frac{dT}{T} \quad (131)$$

Enseguida se evalúa $dA/|Q|$ para el sistema de interés, obteniéndose una relación entre las variables que definen dA , el calor involucrado en el proceso y la temperatura. Utilizando la figura ~~13~~¹⁴ inmediatamente se obtiene para la ecuación (131)

$$\frac{(V_g^* - V_l^*) dp}{\lambda} = \frac{dT}{T}, \quad (132)$$

que es la ecuación de Clausius-Clapeyron (C-C) dada por la ecuación (129).

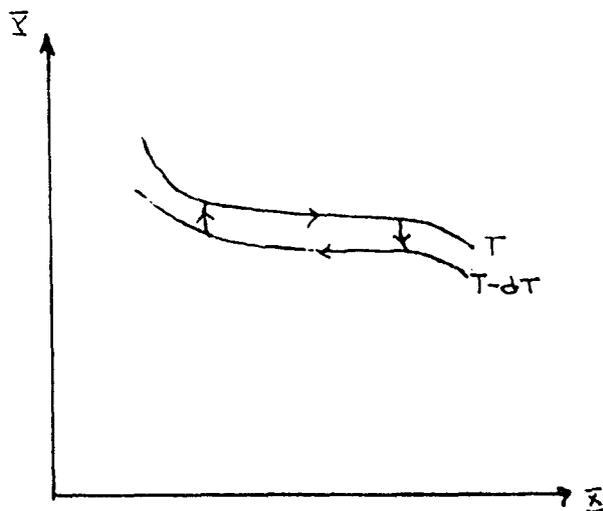


Figura 13

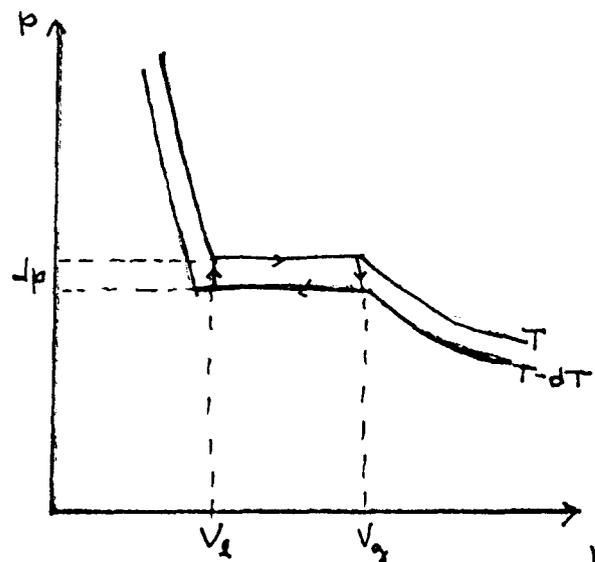


Figura 14

En la obtención de la ecuación (132) se ha supuesto que el proceso es de equilibrio por lo que se puede usar el ciclo de Carnot de eficiencia máxima. Como se menciona en un párrafo anterior los experimentos de vaporización pueden involucrar diversos grados de alejamiento de las condiciones del equilibrio termodinámico, implicando por lo tanto diversos grados de producción de entropía del universo termodinámico. Para cubrir esta última

posibilidad se puede utilizar la TTF de ciclos endorreversibles, es decir, ciclos con producción de entropía en los acoplamientos del sistema con los alrededores pero con la sustancia de trabajo en equilibrio interno.

Si se considera por ejemplo, que el ciclo infinitesimal de Carnot de la

Si se considera por ejemplo, que el ciclo infinitesimal de Carnot de la figura 14 se realiza maximizando la potencia en lugar de la eficiencia, se tiene

$$\frac{dA}{|Q|} = 1 - \sqrt{\frac{T-dT}{T}} \approx \frac{dT}{2T} \quad (133)$$

En la obtención de esta ecuación se ha tomado $dT \ll T$ y se ha usado un desarrollo en serie de Taylor. La ecuación (133) en el plano $p - V$ conduce inmediatamente a una ecuación de C-C modificada

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{2 T \Delta V} \quad (134)$$

Si el ciclo de la figura 14 se supone que opera maximizando la llamada función ecológica $[E = P - T_2\sigma]$ planteada en el capítulo 3 se obtiene entonces

$$\frac{dA}{|Q|} \approx \frac{1}{2} (\eta_c + \eta_{ca}) = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{T-dT}{T} + 1 - \sqrt{\frac{T-dT}{T}} \right] = \frac{dT}{4T/3} \quad (135)$$

que conduce a otra modificación de la ecuación de C-C.,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{(4T/3) \Delta V} \quad (136)$$

Los puntos (X^*, y^*) y (X^+, y^+) que maximizan a P y E respectivamente no son las únicas configuraciones posibles del llamado ciclo de Curzon y Ahlborn. Como ya se vió, el punto $(0,0)$ corresponde al ciclo reversible de Carnot. En general se pueden escribir las ecuaciones (136) y (134) como

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{\epsilon T \Delta V} \quad (137)$$

con $\epsilon = 1$ para eficiencia máxima, $\epsilon = \frac{4}{3}$ para E máxima y $\epsilon = 2$ para potencia máxima. La cantidad ϵ puede adoptar también valores intermedios en el intervalo $[1,2]$ que no corresponderían a criterios específicos de

equilibrio termodinámico. Aquí no se reporta una comparación de la ecuación (137) con datos experimentales de ΔH^* debido a que los entalpías de vaporización que se encuentran en las tablas de datos fisicoquímicos de diversas sustancias [72] se obtuvieron para procesos lo más cercanos posibles al equilibrio termodinámico. Torres Gómez del Departamento de Química del CINVESTAV-IPN está dispuesto a realizar experimentos de sublimación de hidrocarburos aumentando la velocidad de los procesos para poder comparar con ecuaciones como la (137).

B).- Transición Superconductor

Muchos materiales se vuelven superconductores abajo de una temperatura crítica T_c , perdiendo su resistividad eléctrica. Abajo de T_c la resistividad normal puede restaurarse mediante la aplicación de un campo magnético H mayor que un determinado campo crítico $H_c(T)$. Una buena aproximación de $H_c(T)$ queda dada por la parábola [76],

$$H_c(T) = H_c^0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (138)$$

con $H_c^0 = H_c$ en $T = 0$ K.

El estado superconductor y el estado normal están separados por la curva dada por la ecuación (138), (ver fig.15)

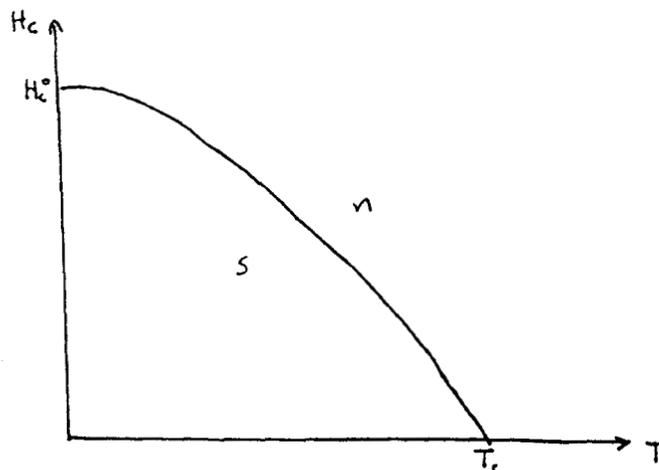


Figura. 15

Como afirma Pippard [77] esta curva debe tomarse como una curva de transición entre dos fases en el mismo sentido termodinámico que se utiliza

transición entre dos fases en el mismo sentido termodinámico que se utiliza para discutir el diagrama de fases de sustancias simples. Esto, debido a que la transición superconductor de acuerdo con el efecto Meissner [78] es en principio un proceso reversible, ya que la transición del estado normal al estado superconductor implica que la inducción magnética final es siempre cero independientemente de la trayectoria seguida por el espécimen hacia el estado superconductor. Como hace notar London [78], los experimentos originales de Meissner no mostraron un "efecto Meissner ideal" ya que aún para metales "espectroscópicamente puros" existe una inducción remanente del orden del 1 o 2% del campo crítico y para aleaciones en general el efecto Meissner es muy pobre. No obstante, el efecto Meissner ha sido tomado como una evidencia de la reversibilidad termodinámica de la transición superconductor, tomando las desviaciones del efecto Meissner ideal como desviaciones de un estado llamado estado superconductor puro. Estas desviaciones según London, se deben a una especie de mezcla de fases (normal y superconductor) y a la presencia de estados de no equilibrio en el sentido de la termodinámica [78]. Otro hecho que ha sido tomado como una evidencia adicional del carácter reversible de la transición superconductor consistió en aplicar la TCE a dicha transición para obtener algunas relaciones termodinámicas capaces de compararse con resultados experimentales. Un ejemplo de esto lo constituye la llamada relación de Rutgers [76]

$$\Delta C = C_s - C_n = \frac{VT}{4\pi} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{T_c}^2 \quad (139)$$

donde C_n y C_s son los calores específicos molares en los estados normal y superconductor. La concordancia entre el ΔC medido por técnicas calorimétricas y el calculado usando la ecuación (139) a partir de mediciones magnéticas ha sido razonablemente buena para los llamados superconductores de tipo I [76]. Sin embargo, aún para estos sistemas las discrepancias entre mediciones calorimétricas y magnéticas de ΔC llega a ser hasta del 10% [76]. Para los recientemente descubiertos superconductores de alta T_c las discrepancias reportadas llegan a ser aún más grandes. Por ejemplo, para el sistema $YBa_2Cu_3O_{8-\delta}$ Shaviv et al [79] reportan un ΔC experimental de $5.9 \pm 1.0 \text{ m J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ y un ΔC calculado con la relación de Rutgers de $2.4 \text{ m J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$, es decir, menos de la mitad del valor experimental encontrado por

reportados varían en intervalos más o menos amplios [80,81] aún para el mismo material superconductor.

La relación de Rutgers puede obtenerse por el procedimiento habitual de suponer que la energía libre molar de Gibbs G^* es igual para las dos fases (normal y superconductor) en equilibrio [6a,82]. Becker [75] obtiene la relación de Rutgers utilizando el llamado Método Gráfico de la TCE. Se construye un ciclo infinitesimal de Carnot a través de la interfase normal-superconductor como se ve en la Fig. 16

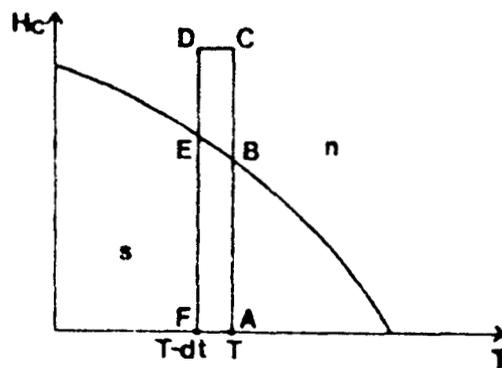


Fig. 16

El ciclo infinitesimal de la Fig. 16 se hace con un mol de material de volumen V . Los almacenes térmicos tienen temperaturas T y $T-dT$ respectivamente. Los pasos del ciclo son los siguientes:

$A \rightarrow B$. El material se comporta como un imán de magnetización $M = -\frac{VH}{4\pi}$. El material se magnetiza acercando un imán permanente. El material es

repelido y el trabajo hecho es $W_{AB} = - \int_{H^*}^{H''} MdH = \frac{VH''^2}{8\pi}$.

Para pasar a través de B se requiere una cierta cantidad de calor $Q(T)$ para destruir la fase superconductor

$B \rightarrow C$. El material está en su estado normal y se supone no magnético, así, no hay contribución de calor y trabajo.

$C \rightarrow D$. No hay trabajo, pero se necesita una cantidad de calor igual a $C_n dT$

D → E. No hay contribuciones.

Para pasar a través de E el material libera una cantidad de calor $Q(T - dT)$.

E → F. Se gana un trabajo, $W_{EF} = \frac{VH^2}{8\pi}$

F → A. Se tiene que suministrar una cantidad de calor $C_s dT$ durante este calentamiento.

Usando la 1^a Ley de la termodinámica el balance queda,

$$W = \frac{V}{8\pi} (H'^2 - H''^2) = - \frac{V}{8\pi} \frac{dH_c^2}{dT} dT \quad (140)$$

y

$$\begin{aligned} W &= Q(T) - Q(T - dT) + (C_s - C_n) dT \\ &= \left\{ \frac{dQ}{dT} + C_s - C_n \right\} dT \end{aligned} \quad (141)$$

La eficiencia reversible de Carnot implica (Método Gráfico),

$$\frac{W}{Q(T)} = \frac{dT}{T} \quad (142)$$

Combinando (142) y (141) se tiene

$$\frac{Q}{T} = \frac{dQ}{dT} + \Delta C \quad \text{ó} \quad \frac{d}{dT} \frac{Q}{T} = - \frac{\Delta C}{T} \quad (143)$$

donde $\Delta C = C_s - C_n$. Usando (140) y (142) se obtiene

$$- \frac{V}{4\pi} H_c \frac{dH_c}{dT} = \frac{Q}{T} \quad (144)$$

la cual da $Q(T) = 0$ para $T = 0$, $\left[\frac{dH_c}{dT} = 0 \right]$ y para $T = T_c$ $\left[H_c = 0 \right]$.
Derivada con respecto a T resulta,

$$- \frac{V}{4\pi} \left\{ \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2 + H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} \right\} = \frac{d}{dT} \frac{Q}{T} = - \frac{\Delta C}{T} \quad (145)$$

$$-\frac{V}{4\pi} \left\{ \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2 + H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} \right\} = \frac{d}{dT} \frac{Q}{T} = -\frac{\Delta C}{T} \quad (145)$$

Para $H_c = 0$ ó $T = T_c$ esta ecuación queda,

$$\frac{V}{4\pi} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{T=T_c}^2 = \left(\frac{\Delta C}{T} \right)_{T=T_c} \quad (139)$$

La cual determina la pendiente de $H_c(T)$ en T_c .

Esta ecuación es la llamada relación de Rutgers que conecta esta pendiente con la discontinuidad de los calores específicos en la temperatura crítica. De este modo, la transición superconductor en ausencia de campo magnético se convierte en una transición de 2° orden. La concordancia de esta ecuación con un buen número de superconductores metálicos, como ya se mencionó, es razonablemente buena.

Las diferencias entre ΔC experimental y ΔC calculado con la ecuación (139) en opinión de Mapother [76], deben atribuirse a la inexactitud experimental o al alejamiento de las condiciones del equilibrio termodinámico. La obtención y destrucción de la fase superconductor puede alcanzarse mediante un ciclo de enfriamiento y calentamiento [83]. Estos procesos deben ocurrir mediante el intercambio de calor con almacenes térmicos apropiados, por lo que es inevitable la presencia del transporte irreversible y finito de calor entre la muestra superconductor y sus alrededores. Diversos autores [83-85] han reportado la existencia de fenómenos de no equilibrio en la transición superconductor de alta T_c . En esta sección se presenta un método para modificar la relación de Rutgers cuando se toma en cuenta la presencia de fenómenos irreversibles (transporte de calor) en los acoplamientos del superconductor con sus alrededores. El procedimiento consiste en suponer que el ciclo infinitesimal de Carnot (Método Gráfico) de la fig. 16 es endorreversible y se realiza con regímenes de operación que no son de eficiencia máxima (Carnot), sino que optimizan otras funcionales objetivo tales como la potencia y la llamada función ecológica.

i).- Régimen de Potencia Máxima

Si el ciclo de la fig. 16 opera maximizando la potencia, entonces el método gráfico conduce a

$$\frac{dA}{|Q|} = 1 - \sqrt{\frac{T-dT}{T}} \approx \frac{dT}{2T} \quad (133)$$

Siguiendo exactamente los pasos que Becker [76] empleó para obtener la relación de Rutgers, pero usando la ecuación (133) en lugar de la (142) se llega a

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{Q}{T^{1/2}} \right) = - \frac{\Delta C}{T^{1/2}} \quad (146)$$

en lugar de la ecuación (145). Usando la ecuación. (140) y (133) se obtiene

$$\frac{Q}{T^{1/2}} = - \frac{V}{8\pi} T^{1/2} \frac{dH_c^2}{dT} \quad (147)$$

sustituyendo (147) en (146) se llega a

$$\frac{V}{4\pi} \left[H_c \frac{dH_c}{dT} + 2T \left[\left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2 + H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} \right] \right] = \Delta C \quad (148)$$

debido a que $H_c = 0$ en $T = T_c$, de (148) se obtiene

$$\frac{V}{2\pi} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{T_c}^2 = \left(\frac{\Delta C}{T} \right)_{T_c} \quad (149)$$

Esta ecuación es análoga a la de Rutgers pero con un coeficiente $\frac{1}{2\pi}$ en lugar del $\frac{1}{4\pi}$ de la relación de Rutgers de la TCE.

ii).- Régimen de E máxima

Si ahora se considera que el ciclo de Carnot de la Fíg. 16 opera

maximizando la función ecológica $E = P - T_2\sigma$ se tiene

$$\frac{dA}{|Q|} = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{T - dT}{T} + 1 - \sqrt{\frac{T - dT}{T}} \right] \quad (150)$$

$$\approx \frac{dT}{\frac{4}{3} T}$$

siguiendo paso a paso el mismo procedimiento de Becker, ilustrada en el apartado i) se llega a

$$\frac{V}{3\pi} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{T_c}^2 = \left(\frac{\Delta C}{T} \right)_{T_c} \quad (151)$$

Como se ve las ecuaciones obtenidas tienen la forma

$$\frac{V}{n\pi} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{T_c}^2 = \left(\frac{\Delta C}{T} \right)_{T_c} \quad (152)$$

con $n = 4$ para el régimen de eficiencia máxima (Carnot); $n = 3$ para E máxima y $n = 2$ para potencia máxima (Curzon y Ahlborn). En el plano $x - y$, con x e y definidas como en el caso de Curzon y Ahlborn, $n = 4$ corresponde al origen; $n = 3$ al punto (x^+, y^+) del capítulo 3 y $n = 2$ al punto (x^*, y^*) de CA. Se pueden considerar otros valores para x_c y que no correspondan a los regímenes de η_{\max} , P_{\max} y E_{\max} , en cuyo caso la cantidad n de la ecuación (152) podría adoptar valores intermedios entre 2 y 4.

Si se utiliza la aproximación parabólica dada por la ecuación (138) en la ecuación (144) se tiene

$$Q(T) = \frac{VH_c^{o2}}{2\pi} \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right\} \quad (153)$$

y utilizando (145) se llega a

$$\Delta C = \frac{V}{2\pi} \left(\frac{H_c^0}{T_c} \right)^2 \left\{ 3 \frac{T^3}{T_c^2} - T \right\} \quad (154)$$

Partiendo de esta ecuación, Kok [75] llegó a la siguiente conclusión :
Si,

$$C_n(T) = CT^3 + \gamma T \quad (155)$$

donde CT^3 es la contribución de la red y γT la contribución de los electrones de conducción y si,

$$C_s(T) = C' T^3 \quad , \quad (156)$$

son usados en la ecuación (154) para ΔC , entonces

$$\gamma_k = \frac{V}{2\pi} \left(\frac{H_c^0}{T_c} \right)^2 \quad (156)$$

$$y (\Delta C)_{T_c} = \frac{V}{2\pi} \left(\frac{H_c^0}{T_c} \right)^2 \quad 2T_c = 2 \gamma_k T_c \quad .$$

De acuerdo a Kok estas relaciones son excelentemente satisfechas por Zinc, Talio e Indio [Tabla 2, Ref 75]. La teoría BCS (Bardeen, Cooper y Schrieffer) que es una teoría de primeros principios establece para discontinuidad ΔC la siguiente expresión [82]

$$(\Delta C)_{T_c} = 1.43 \gamma T_c \quad (157)$$

Como se ve el coeficiente $\beta = \frac{\Delta C}{\gamma T}$ es distinto para el cálculo de Kok y para la teoría BCS. De hecho la teoría BCS sólo se considera apropiada para los llamados superconductores de tipo I o de acoplamiento débil para los cuales como afirman Marsiglio, Akis y Carbotte [86] la temperatura crítica T_c dividida por una energía típica de los fonones de la red es mucho menor que 1. Para superconductores de tipo II y para los de alta temperatura crítica el coeficiente β caé en el rango de 2.5 a 3 [ver tabla I de Ref. 87] y se

considera que algunas peruskitas como el $\text{La}_{1.85} \text{Sr}_{0.15} \text{CuO}_4$ pueden llegar a tener β de valor 5 o aún más grandes, como en una estimación hecha por B.D. Dunlap et al [87], quienes afirman que para este material β puede estar en el intervalo de 2 a 10 mJ/mol K^2 . Como se ve ni el resultado de Kok y ni la teoría BCS pueden predecir β 's apropiadas para superconductores tipo II y de alta T_c . En conclusión, se puede afirmar que la relación de Rutgers (TCE) parece no ser satisfactoria para predecir las discontinuidades ΔC para superconductores de alta T_c , y que la relación de Kok que también puede tomarse como consecuencia de la TCE, no es satisfactoria para el coeficiente β de superconductores de alta T_c .

Si se parte de las ecuaciones (155) y (156) que usó Kok para obtener la ecuación (156) usando la relación de Rutgers, y se sustituyen en las ecuaciones de Rutgers modificadas a tiempo finito (149) y (151) se llega a,

$$\Delta C_P = 4 \gamma_k T_c = \frac{4}{3} \gamma_P T_c \quad (158)$$

$$\text{con } \gamma_P = \frac{3}{2} \frac{V}{\pi} \frac{H_o^2}{T_c^2} = 3 \gamma_k$$

Para el régimen de potencia máxima y

$$\Delta C_E = 2.66 \gamma_k T_c = \frac{8}{5} \gamma_E T_c \quad (159)$$

$$\text{con } \gamma_E = \frac{5}{6} \frac{V}{\pi} \frac{H_o^2}{T_c^2} = \frac{5}{3} \gamma_k$$

Para el régimen de E máxima.

Como se ve las β obtenidas mediante TTF caen en intervalos experimentales no abarcados por la TCE y la teoría BCS, es decir en el llamado régimen de acoplamiento fuerte. Si se considera que la transición superconductor puede operar entre los límites de eficiencia máxima ($\beta = 2$, Kok) y potencia máxima ($\beta = 4$), pasando por el régimen de E máxima, se tiene entonces que $\beta \in [2, 4]$ que abarca un espectro muy amplio de β 's experimentales reportadas [87, 88]. Respecto a los valores de ΔC reportados para superconductores de alta T_c el rango de valores es amplio [80, 81]. Si se toman los datos publicados por Shaviv et al para el sistema $\gamma \text{Ba}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{8-\delta}$ se observa que el valor

experimental es $\Delta C_{\text{exp}} = 5.9 \pm 1 \text{ mJ K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ y el valor calculado con la relación de Rutgers por estos mismos autores es $\Delta C_{\text{R}} = 2.4 \text{ mJ K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ [79]. Es inmediato que si se utiliza la ecuación (149)(Potencia máxima) el valor del ΔC teórico se duplica, es decir, $\Delta C_{\text{P}} = 4.8 \text{ mJ K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ que se acerca notoriamente al valor inferior de 4.9 en el rango del ΔC experimental reportado por estos autores. Respecto a qué criterio de optimización termodinámica sigue la transición superconductor de alta T_{c} no se puede dar una respuesta conclusiva, sin embargo, es evidente que los valores

experimentales de ΔC , γ y β tienen desviaciones importantes de los valores calculados con TCE. Estas desviaciones se hacen más pequeñas si los valores experimentales se comparan con relaciones obtenidas de la termodinámica de tiempos finitos. En realidad el sistema estudiado por Shaviv et al [79], es decir $\text{Y Ba}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{8-\delta}$ con $\delta = 1.5$ se afirma que es pobremente superconductor [89]. Si se toma otro sistema reconocido ampliamente como superconductor de alta T_{c} , como el $\text{Y Ba}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{7-x}$ con $x \approx .06$ [90], con ΔC experimental dada por $\Delta C_{\text{exp}} = 3.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y se supone que la transición es de máxima eficiencia junto con las hipótesis de Kok, resulta

$$\gamma_{\text{K}} = \frac{\Delta C_{\text{exp}}}{2 T_{\text{c}}} \approx 19.35 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2} \quad (160)$$

Con $T_{\text{c}} = 93 \text{ K}$. Si se usa la ecuación (159) se tiene entonces

$$\gamma_{\text{E}} = \frac{5}{3} \gamma_{\text{K}} = 32.25 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2} \quad (161)$$

que se compara muy bien con la γ experimental reportada por algunos autores

para este sistema, que es $\gamma = 28 \pm 2 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ [90]. El resultado dado por (161) podría sugerir que la transición superconductor de alta T_c para el sistema mencionado podría ocurrir siguiendo el criterio de máxima E , sin embargo, como ya se mencionó, no se puede ser conclusivo respecto a esto. Para discernir acerca de los criterios termodinámicos de optimización implícitos en la transición superconductor de alta T_c , lo recomendable es esperar a la estandarización de los resultados experimentales.

NOTA FINAL Y CONCLUSIONES

La termoninámica clásica surgió en la primera mitad del siglo XIX a partir principalmente de los trabajos de Carnot, Joule, Meyer y Clausius. Esta rama de la física se desarrolló como consecuencia de los problemas teóricos planteados por la invención de la máquina de vapor. Sin embargo, una vez entendidos los principios generales de la conversión de calor en trabajo mecánico fue posible percatarse que la llamada Ciencia del Calor proporcionaba un marco teórico de alcances insospechadamente amplios. Aunque los objetos de estudio que dieron lugar a la termodinámica fueron esencialmente las máquinas térmicas, sus principios se aplican sin restricción a todos los sistemas macroscópicos de la naturaleza. En palabras de A. Einstein [91], "Una teoría es tanto más impresionante cuanto mayor es la simplicidad de sus premisas, cuanto más diversas son las cosas que conecta entre sí y cuanto más amplio sea su ámbito de aplicación. De ahí la honda impresión que ejerciera sobre mí la termodinámica clásica. Es la única teoría física de contenido general de la que estoy convencido que, en el marco de aplicabilidad de sus conceptos básicos, jamás será derribada". El papel que ha jugado la termodinámica clásica en la comprensión de los fenómenos macroscópicos de la naturaleza ha sido muy valioso. Su impacto en la técnica y la tecnología es innegable. Sin embargo, toda su estructura formal descansa en el tratamiento sólo de procesos reversibles (cuasiestáticos y no disipativos), que resultan una idealización de los verdaderos procesos naturales productores de entropía y disipadores de energía.

Como consecuencia de esto, los límites teóricos impuestos por la termodinámica clásica para diferentes variables de proceso (eficiencia, trabajo, etc) resultan en general muy alejados de los valores reales correspondientes. Un ejemplo típico de esto lo constituye el teorema de

Carnot [ver tabla II, apéndice]. Esta gran diferencia entre la eficiencia de Carnot y las eficiencias reales se presenta en general para todas las variables de proceso.

Si el objetivo es acercarse a los valores teóricos de la termodinámica clásica, los procesos deben realizarse con la precaución necesaria para mantenerlos cerca de las condiciones de equilibrio, por ejemplo, realizando el proceso muy lentamente; aunque existen procesos que por sus características intrínsecas ocurren de manera natural cerca de las condiciones reversibles como es el caso de los procesos adiabáticos. El caso es que en la naturaleza no siempre se puede tener un experimentador que controle el régimen termodinámico de equilibrio. De hecho los procesos naturales transcurren en general lejos de las condiciones rigurosas de equilibrio y empleando un tiempo finito.

El formalismo de la TCE implica necesariamente procesos de potencia nula. El trabajo de Curzon y Ahlborn se puede considerar pionero de una termodinámica de tiempos finitos, en el sentido de haber propuesto un procedimiento para incorporar a la TCE la variable tiempo. El modelo conocido como ciclo de Curzon y Ahlborn permitió hacer cálculos de potencia no nula para ciclos endorreversibles. Es decir, procesos cíclicos en los que los fenómenos irreversibles sólo están presentes en los acoplamientos de la sustancia de trabajo con sus alrededores. No obstante la sencillez del modelo de estos autores, sus resultados representaron un notable acercamiento a los valores reales de eficiencia para ciertos sistemas de potencia.

La perspectiva abierta por el resultado de CA es muy amplia. De hecho, abrió la posibilidad de formular criterios menos idealizados de optimización de ciclos térmicos; también la posibilidad de una estructura formal (fundamentada en la inclusión de fenómenos irreversibles) capaz de proporcionar cotas de operación más realistas que las de la TCE a través de una adecuada colección de teoremas. Un ejemplo de esto último son los teoremas debidos a Salamon et al y Gutkowitz-Krusin et al.

En esta tesis se presentan algunas contribuciones del autor a la TTF. En el capítulo 2 se logra una extensión del resultado de Curzon y Ahlborn para

otros ciclos politrópicos isotérmicos como son los de Stirling y Ericsson. Esta extensión enunciada mediante un teorema pone de relieve que en la famosa fórmula de la eficiencia de Curzon y Ahborn, las ramas isothermas juegan un papel principal. En el capítulo 2 también se presenta un procedimiento para obtener la fórmula de la raíz cuadrada en la eficiencia mediante el análisis de algunas propiedades geométricas de las superficies de potencia y de producción de entropía. Hasta ahora la η_{CA} no se había podido obtener mediante estudios de producción de entropía. Del análisis de la superficie σ fue posible mostrar la existencia de una familia monoparamétrica de líneas rectas en el plano x-y, a lo largo de las cuales todas las configuraciones (x,y) del ciclo de CA tienen la misma eficiencia. Estas rectas isoeicientes tienen algunas características interesantes, por ejemplo, el cociente entre potencia y producción de entropía a lo largo de ellas es una constante $g(\eta)$. Las rectas isoeicientes implican que existe una colección de configuraciones con la misma eficiencia, en particular, la η_{CA} es un valor para la eficiencia del régimen de potencia máxima pero también para otras configuraciones (x,y) pertenecientes a la recta isoeiciente que pasa por el punto de Curzon y Ahlborn. Utilizando las rectas isoeicientes fue posible obtener expresiones que ligan la eficiencia y el trabajo para ciclos a tiempo finito con la eficiencia y el trabajo del ciclo ideal de Carnot. En estas expresiones aparecen de manera natural ciertas cantidades disipadas, tales como una "eficiencia disipada" y un "trabajo disipado".

En el capítulo 3 se introduce un nuevo criterio de optimización para el ciclo de CA. En la literatura sobre optimización de ciclos térmicos a tiempo finito sólo era posible encontrar criterios de optimización usando el cálculo diferencial, el cálculo variacional o la teoría del control óptimo para maximizar o minimizar funcionales individuales como la potencia o la producción de entropía. Los criterios que maximizan potencia no toman en cuenta la producción de entropía y los criterios que minimizan la producción de entropía no consideran la potencia asociada. El criterio de optimización propuesto en el capítulo 3 establece el mejor compromiso entre la potencia producida por un ciclo de CA, de configuración (x,y), con la producción de entropía (multiplicada por T_2) de esta misma configuración. El producto $T_2 \sigma$ puede interpretarse como una especie de potencia disipada. La función así definida, $E(x,y) = P(x,y) - T_2 \sigma(x,y)$, tiene la propiedad de ser una superficie convexa con un solo máximo, de tal forma que en la configuración de

máquina (x^+, y^+) donde alcanza su máximo, la eficiencia correspondiente es prácticamente el promedio de las eficiencias de Carnot y de Curzon y Ahlborn. Otra notable propiedad del punto (x^+, y^+) es que la producción de entropía asociada a él es de alrededor del treinta por ciento de la entropía producida por la configuración de potencia máxima. Esta notoria disminución de la producción de entropía en el punto de máxima $E(x,y)$ es a cambio de una moderada disminución de la potencia producida en esta configuración; que resulta del 80% de la potencia máxima. Debido a estos resultados a $E(x,y)$ se le denomina la función ecológica.

Las ecuaciones que gobiernan el salto de algunas variables termodinámicas en las transiciones de fase; (como la Clausius-Clapeyron para ΔS y ΔV en las transiciones de 1er orden y la de Rutgers para ΔC en la transición superconductor), se deducen usando métodos de la termodinámica de equilibrio. Por ejemplo, igualando el potencial molar de Gibbs en la interfase o usando el llamado método gráfico. Este método introduce la condición de equilibrio y de reversibilidad en la interfase a través de un ciclo infinitesimal de Carnot (virtual) que opera en la interfase de interés. Las transiciones de fase que se logran mediante la introducción o extracción de calor al sistema termodinámico considerado, para mantenerse cerca del equilibrio deben realizarse de tal forma que los flujos calóricos sean lentos. Con todo, los flujos ocurren a tiempo finito y produciendo entropía por lo menos en los almacenes térmicos. En el capítulo 4 se muestra cómo, ecuaciones del tipo Clausius - Clapeyron y Rutgers se modifican si se introduce un tratamiento a tiempo finito en el método de los ciclos de Carnot (gráfico).

El método gráfico usual al utilizar un ciclo de Carnot, está considerando que la transformación reversible ocurre a eficiencia máxima. Sin embargo, cuando el proceso en cuestión transcurre a tiempo finito el régimen de operación puede ser distinto al de eficiencia máxima. Otros regímenes

posibles son el de potencia máxima y de $E(x,y)$ máxima. En el capítulo 4 se ve cómo las ecuaciones de Clausius - Clapeyron, y de Rutgers cambian mediante ciertos coeficientes para estos últimos criterios. Estos coeficientes se encuentran en intervalos cuyos extremos corresponden a eficiencia máxima y potencia máxima respectivamente, encontrándose el coeficiente correspondiente a E máxima en un valor intermedio. Las comparaciones de calores de transición (vaporización, sublimación, etc.) experimentales con sus respectivos valores teóricos usando la TCE son muy buenas, debido a que los experimentos para medir ΔH se realizan con la suficiente lentitud para mantener el sistema muy cerca del equilibrio. En el caso de la transición superconductor, las predicciones de la TCE para ΔC son menos satisfactorias sobre todo para los llamados superconductores tipo II y de alta T_c . En este caso los coeficientes modificados en la relación de Rutgers mediante el uso de la TTF proporcionan un espectro de valores teóricos más amplio tanto para ΔC como para el coeficiente β , que dan la posibilidad de mejores comparaciones con resultados experimentales, como es el caso de los llamados superconductores de acoplamiento fuerte donde $\beta \in [2.5, 5]$, llegando incluso a haber resultados reportados de β tales que $\beta \in [2, 10]$ como en el caso del $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ [87].

En resumen se puede afirmar que la TTF ha empezado a dar sus primeros pasos hacia una termodinámica más acorde con los procesos macroscópicos de la naturaleza.

REFERENCIAS

- 1.- H. B. Callen, Thermodynamics and an Introduction to Thermostat^{ics}, Wiley N. Y. (1985)
- 2.- Peter Salamon, Abraham Nitzan, Bjarne Andresen and R. Stephen Berry, Minimum Entropy Production an the Optimization of Heat Engines, Phys. Rev. A21 2115 (1980)
- 3.- Sadi Carnot, Reflexiones sobre la Potencia Motriz del Fuego, Ed. IPN, México (1976)
- 4.- Harvey S. Leff and Gerard L. Jones, Irreversibility, Entropy Production and Thermal Efficiency, Am. J. Phys. 43 , 973 (1975)
- 5.- C. Truesdell, Improved Estimates of the Efficiencies of Irreversible Heat Engines, Annali de Matematica Pura ed Applicata, IV - CVIII, 305 (1976)
- 6.- a).- L. García Colín, Introducción a la Termodinámica Clásica, Ed. Trillas, México (1986)
b).- E. Piña, Termodinámica, Limusa, México (1978),
c).- M. W. Zemasky and R. H. Dittman, Calor y Termodinámica, McGraw-Hill, México (1984)
- 7.- Por ejemplo, no se discuten ciclos irreversibles en S.R. De Groot and P. Mazur, Non-Equilibrium Thermodynamics (North-Holland, Amsterdam 1962); A. Katchalsky, Non-Equilibrium Thermodynamics in Biophysics (Harvard University, Cambridge Ma. 1965), y W. Yourgraw, A. Vander merwe and G.

- Raw, Treatise on Irreversible and Statistical Thermophysics (Macmillan N.Y. 1966).
- 8.- R. C. Tolman and P. C. Fine, Irreversible Production of Entropy, Rev. Mod. Phys. 20 51 (1948)
 - 9.- F. L. Curzon and B. Ahlborn, Efficiency of a Carnot Engine at Maximum Power Output, Am. J. Phys. 43, 22 (1975)
 - 10.- Morton H. Rubin, Optimal Configuration of a Class of Irreversible Heat Engines I, Phys. Rev. A19, 1272 (1979)
 - 11.- Colm T. O' Sullivan, Newton's Law of Cooling - A Critical Assessment, Am. J. Phys. 58, 956 (1990)
 - 12.- Adrian Bejan, Advanced Engineering Thermodynamics, John Wiley & Sons, N. Y. (1988)
 - 13.- Bjarne Andresen, Peter Salamon and R. Stephen Berry, Thermodynamics in Finite Time, Phys. Today 37, 62 (1984)
 - 14.- Morton H. Rubin, Optimal Configuration of an Irreversible Heat Engine with Fixed Compression Ratio, Phys. Rev. A22, 174 (1980)
 - 15.- Bjarne Andresen, R. Stephen Berry, Abraham Nitzan and Peter Salamon, Thermodynamics in Finite Time I.- The Step Carnot Cycle, Phys. Rev. A15 2086(1977)
 - 16.- Morton H. Rubin and Bjarne Andresen, Optimal Staging of Endoreversible Heat Engines, J. Appl. Phys. 53, 1 (1982)
 - 17.- Morton H. Rubin, Optimal Configuration of a Class of Irreversible Heat Engines II, Phys. Rev. A19, 1277 (1979)
 - 18.- Peter Salamon and Abraham Nitzan, Finite Time Optimizations of a Newton's Law Carnot Cycle, J. Chem. Phys. 74, 3546 (1981)

- 19.- Harvey S. Leff, Thermal Efficiency at Maximum Work Output: New Results for Old Heat Engines, Am. J. Phys. 55, 602 (1987)
- 20.- Alexis De Vos, Efficiency of Some Heat Engines at Maximum - Power Conditions, Am. J. Phys. 53, 570(1985)
- 21.- B. Ahlborn and A. J. Barnard, Efficiency Reduction of Heat Engines Due to Power Extraction, Am. J. Phys. 58 458, (1990)
- 22.- J. M. Gordon, Observations on Efficiency of Heat Engines Operating at Maximum Power, Am. J. Phys. 58, 370 (1990)
- 23.- P. Salamon, Y. B. Band and O. Kafri, Maximum Power from a Cycling Working Fluid, J. Appl. Phys. 53 197 (1982)
- 24.- J. M. Gordon, Generalized Power Versus Efficiency Characteristics of Heat Engines: The Thermoelectric Generator as an Instructive Illustration, Am. J. Phys. 59, 551 (1991)
- 25.- R. D. Spence and Michael J. Harrison, Speed Dependence of the Efficiency of Heat Engines, Am. J. Phys. 53, 890 (1985)
- 26.- Vladimir N. Orlov and R. Stephen Berry, Power Output: from an Irreversible Heat Engine with a Non Uniform Working Fluid, Phys. Rev. A42, 7230 (1990)
- 27.- Harvey S. Leff, Available Work from a Finite Source and Sink: How Effective is a Maxwell's Demon?
Am. J. Phys. 55, 701 (1987)
- 28.- Mary Jo Ondrechen, Bjarne Andresen, Michael Mozurkewich, and R. Stephen Berry, Maximum Work from a Finite Reservoir by Sequential Carnot Cycles, Am. J. Phys. 19, 681 (1981)
- 29.- Yehuda B. Band, Oded Kafri and Peter Salamon, Is Work Output Optimized in a Reversible Operation ? Chem. Phys. Lett. 77, 441 (1981)

- 30.- Yehuda B. Band, Oded Kafri, and Peter Salamon, Finite Time Thermodynamics: Optimal Expansion of a Heated Working Fluid, J. Appl. Phys. 52, 31 (1982)
- 31.- Yehuda B. Band, Oded Kafri and Peter Salamon, Maximum Work Production from a Heated Gas in a Cylinder With Piston, Chem. Phys. Lett. 72, 127 (1980)
- 32.- Bjarne Andresen, Morton H. Rubin, and R. Stephen Berry, Availability for Finite-Time Processes: General Theory and a Model, J. Phys. Chem. 87, 2704 (1983)
- 33.- J. L. Torres, Minimal Rate of Entropy Production as a Criterion of Merit for Thermal Engines, Rev. Mex. Fís. 34, 18 (1988)
- 34.- Victor Fairén and John Ross, On the Efficiency of Thermal Engines with Power Output: Consideration of Inertial Effects, J. Chem. Phys. 75, 5485 (1981)
- 35.- Michael Mozurkewich and R. Stephen Berry, Optimization of a Heat Engine Based on a Dissipative System, J. Appl. Phys. 54, 3651 (1983)
- 36.- Michael Mozurkewich and R. S. Berry, Finite - Time Thermodynamics: Engine Performance Improved by Optimized Piston Motion, Proc. Natl. Acad. Sci. 78, 1986 (1981)
- 37.- D. C. Agrawal and V. J. Menon, Performance of a Carnot Refrigerator at Maximum Cooling Power, J. Phys. A: Math. Gen. 23, 5319 (1990)
- 38.- Z. Yan, and J. Chen, An Optimal Endoreversible Three-Heat-Source Refrigerator, J. Appl. Phys. 65, 1 (1989)
- 39.- Mary Jo Ondrechen, Bjarne Andresen, and R. Stephen Berry, Thermodynamics in Finite-Time: Processes with Temperature-Dependent Chemical Reactions, J. Chem. Phys. 73 5838 (1980)

- 40.- Mary Jo Ondrechen, R. Stephen Berry and Bjarne Andresen, Thermodynamics in Finite-Time: A Chemically Driven Engine, J. Chem. Phys. 72, 5118 (1980)
- 41.- C. Escher and John Ross, Reduction of Dissipation in a Thermal Engine by Means Periodic Changes of External Constraints, J. Chem. Phys. 82, 2453 (1985)
- 42.- C. Escher, A. Kloczkowski and J. Ross, Increased Power Output: and Resonance Effects in a Thermal Engine Driven by a First or Second Order Model Reaction, J. Chem. Phys. 82, 2457 (1985)
- 43.- Gordon R. Brown, Susan Snow, Bjarne Andresen and Peter Salamon, Finite-Time Thermodynamics of a Porous Plug, Phys. Rev. A34, 4370 (1986)
- 44.- Yehuda B. Band, Oded Kafri and Peter Salamon, Optimization of a Model External Combustion Engine, J. Appl. Phys. 53, 29 (1982)
- 45.- Boris M. Aizenbud, Yehuda B. Band and Oded Kafri, Optimization of a Model Internal Combustion Engine, J. Appl. Phys. 53, 1277 (1982)
- 46.- Michael Mezurkewich and R. Stephen Berry, Optimal Paths for Thermodynamic Systems: The Ideal Otto Cycle, J. Appl. Phys. 52, 31 (1982)
- 47.- F. Angulo Brown y O. Chavoya, El Ciclo de Otto en el Marco de la Termodinámica de Tiempos Finitos, Acta Mex. de Ciencia y Tecnología, II, 73 (1984)
- 48.- Mary Jo Ondrechen, Morton H. Rubin. and Yehuda B. Band, The Generalized Carnot Cycle: A Working Fluid Operating in Finite Time Between Finite Heat Sources and Sinks, J. Chem. Phys. 78, 4721 (1983)
- 49.- Dina Gutkowicz-Krusin, Itamar Procaccia and John Ross, On the Efficiency of Rate Processes: Power and Efficiency of Heat Engines, J. Chem. Phys. 69, 3898 (1978)

- 50.- Bjarne Andresen, Peter Salamon and R. Stephen Berry, Thermodynamics in Finite-Time: Extremals for Imperfect Heat Engines, J. Chem. Phys. 66 1571 (1977)
- 51.- Peter Salamon, Bjarne Andresen and R. Stephen Berry, Thermodynamics in Finite-Time II: Potential for Finite Time Processes, Phys. Rev. A 15, 2094 (1977)
- 52.- E. Rebhan and B. Ahlborn, Frequency Dependent Performance of a Nonideal Carnot Engine, Am. J. Phys. 55, 423 (1987)
- 53 - Peter H. Richter and John Ross, The Efficiency of Engines Operating Around a Steady State at Finite Frequencies, J. Chem. Phys. 69, 5521 (1978)
- 54.- Morton H. Rubin, Figures of Merit for Energy Conversion Processes, Am. J. Phys. 46, 637 (1978)
- 55.- Peter Salamon, and R. Stephen Berry, Thermodynamic Length and Dissipated Availability, Phys. Rev. Lett. 51, 1127 (1983)
- 56.- F. Angulo Brown y G. Ramos Madrigal, Sobre Ciclos Politrópicos a Tiempo Finito, Rev. Mex. Fís. 36, 363 (1990)
- 57.- F. Angulo Brown, An Entropy Production Approach to the Curzon and Ahlborn Cycle, Rev. Mex. Fís. 37, 87 (1991)
- 58.- J. L. Torres, Natural Selection and Thermodynamic Optimality, Il Nuovo Cimento 13 D, 177 (1991)
- 59.- Howard T. Odum and Richard C. Pinkerton, Time's Speed Regulator: The Optimum Efficiency For Maximum Power Output in Physical and Biological Systems, Am. Sci. 43, 331 (1955)
- 60.- Victor Fairen and John Ross, On the Efficiency of Thermal Engines with Power Output: Harmonically Driven Engines, J. Chem. Phys. 75, 5430 (1981)

- 61.- F. Angulo Brown, An Ecological Optimization Criterion for Finite-Time Heat Engines, J.Appl. Phys. 69, 7465 (1991)
- 62.- F. Angulo Brown, E. Yépez y R. Zamorano, Relación de Rutgers Modificada, Superficies y Vacío 2, 29 (1990)
- 63.- F. Angulo Brown, Catalina Mata y F. Olivares, ¿Es Posible Modificar la Ecuación de Clausius-Clapeyron?, Memorias del VI Coloq. de Term. A. Trejo Ed., UAM-A (1991)
- 64.- John Madox, Is Darwinism a Thermodynamics Necessity? Nature 350, 653 (1991)
- 65.- Leslie M. Hocking, Optimal Control: An Introduction to the Theory with Applications, Clarendon Press Oxford (1991)
- 66.- L. Elsgoltz, Ecuaciones Diferenciales y Cálculo Variacional, Ed. MIR, Moscú (1983)
- 67.- V. A. Kirillin, V. V. Sichev y A. E. Sheindlin, Termodinámica Técnica, Ed. MIR, Moscú (1976)
- 68.- V. M. Faires, Termodinámica, Ed. Hispano-Americana, México (1980)
- 69.- F. Angulo Brown, trabajo en preparación
- 70.- V. I. Arnold, Mathematical Methods of Classical Mechanics, Springer-Verlay, N. Y. (1978)
- 71.- R. Reid, J. M. Prausnitz and T. K. Sherwood, The Properties of Gases and Liquids, McGraw Hill, N. Y. (1975)
- 72.- V. Majer and V. Svoboda, Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds, I.U.P.A.C., Chemical Data Series No. 32, Blackwell Sc. Pub. Oxford (1986)
- 73.- A. W. Burgstahler and P. Hamlet, Heat of Vaporization of Nitrogen, The

74. ~~t~~. Torres Gómez, Depto. de Química, CINVESTAV-IPN, comunicación personal
- 75.- R. Becker, Theory of Heat, Springer-Verlag, N. Y. (1967)
- 76.- D. E. Mapother, Thermodynamic Consistency of Critical Field and Specific Heat Data for Superconducting Sn and In, Phys. Rev. 126, 2021 (1962)
- 77.- A. B. Pippard, Elementos de Termodinámica Clásica, Edit. EASO, México (1989)
- 78.- F. London, Superfluids, Vol I, Dover N. Y. (1961)
- 79.- R. Shaviv, E. F. Werstrum Jr, M. Sayer, X. Yu, R.J.C. Brown, R.D. Heyding and R.D. Weir, Specific Heat of a High-Tc Perovskite Superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, J. Chem. Phys. 87, 5040 (1987).
- 80.- Ch. Zhaojia et al, Specific Heat Anomaly of Single Phase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ at Superconducting Transition Temperature, Solid St. Com. 64, 685 (1987)
- 81.- A. Junod, D. Eckert, T. Graf, G. Triscone and J. Muller, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$: Improvement of the Specific Heat Behavior at Low Temperatures and Near T_c , Physica C 162, 1401 (1989)
- 82.- A. L. Fetter and J. D. Walecka, Quantum Theory of Many-Particle Systems, McGraw Hill, N. Y. (1971)
- 83.- Yowen Xu and M. Svenaya, Irreversibility Temperatures in Superconducting Oxides: The Flux-Line Lattice Melting, The Glass-Liquid Transition, or the Depinning Temperatures, Phys. Rev. B 43, 5516 (1991)
- 84.- Y. Yeshurun, and A. P. Malozemoff, Giant Flux Creep and Irreversibility in an Y-Ba-Cu-O Crystal, Phys. Rev. Lett. 60, 2202 (1988)
- 85.- M. Konczy Kowski et al, Evidence for Surface Barriers and Their Effect on

Irreversibility and Lower-Critical-Field Measurements in Y-Ba-Cu-O Crystals, Phys. Rev. B 43, 13707 (1991)

- 86.- F. Marsiglio, R. A. Kis and J.P. Carbotte, Thermodynamics in Very Strong Coupling : A Possible Model for the High-Tc Oxides, Phys. Rev. B 36, 5245 (1987)
- 87.- B. D. Dunlap, et al, Heat Capacity of Superconducting $\text{La}_{1.85} \text{Sr}_{0.15} \text{CuO}_4$, Phys. Rev. B 35, 7210 (1988)
- 88.- R. J. Cava et al, Bulk Superconductivity at 91 K in Single-Phase Oxygen-Deficient Perovskite $\text{Ba}_2 \text{YCu}_3 \text{O}_{8-\delta}$, Phys. Rev. Lett. 58, 1676 (1987)
- 89.- R. Beyers et al, The Effects of Oxygen Stoichiometry and Oxygen Ordering on Superconductivity in $\text{Y}_1 \text{Ba}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{8-x}$, High Temperature Superconductors J. Heiras Ed., World Scientific, Singapore p.38-43, (1988)
- 90.- E. Braun, G. Lackel, B. Roden, J. G. Sereni and D. Wohlleben, Comparative Study of the Specific Heat of Superconducting and Non-Superconducting $\text{YBa}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{7-x}$, Z. fur Physik, B 72, 169 (1988)
- 91.- A. Einstein, Notas Autobiográficas, Alianza Ed. Madrid, p.35 (1984)

T_1^{in}	T_3^{in}	T_1	T_3	T_1	T_3	σ	W	W_{rev}	$4T_1^3/\kappa T$	T_1/T_3	T_1	T_3	σ
(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)	(J/K)	(J)	(J)	(J)		(K)	(K)	(J/K)
$T_1^{in} = 700$ K, $T_3^{in} = 300$ K		496.9	407.7	16.78	1497	4766	3232	0.3556	469.6	398.8	17.22		
$V^{max}/V^{min} = 10$, $\kappa = 209$ J/sec K		625.4	333.3	11.37	3321	4062	741.0	0.4456	623.9	332.6	11.37		
$\sigma_{rev} = 6.633$ J/K, $\eta_{rev} = 0.5714$		667.3	314.1	9.811	3465	3741	276.0	0.4766	667.2	314.1	9.811		
$T_{min} = 0.47$ sec		684.7	306.6	9.184	3472	3593	121.0	0.4890	684.6	306.6	9.184		
$T_1^{in} = 400$ K, $T_3^{in} = 300$ K		347.1	341.3	19.06	109.7	1654	1593	0.4325	346.0	340.5	19.07		
$V^{max}/V^{min} = 10$, $\kappa = 209$ J/sec K		366.3	325.7	17.80	721.2	1630	908.4	0.4575	366.0	325.5	17.80		
$\sigma_{rev} = 15.66$ J/K, $\eta_{rev} = 0.25$		384.1	312.0	16.66	1202	1600	397.9	0.4701	384.1	311.9	16.66		
$T_{min} = 1.3$ sec		392.3	305.8	16.14	1396	1583	186.6	0.4704	392.3	305.8	16.14		
$T_1^{in} = 400$ K, $T_3^{in} = 300$ K		350.0	341.4	5.487	47.28	480.1	431.8	0.4410	347.2	339.6	5.522		
$V^{max}/V^{min} = 2$, $\kappa = 209$ J/sec K		389.0	308.3	2.881	232.6	280.2	47.70	0.4562	389.0	308.3	2.881		
$\sigma_{rev} = 2.189$ J/K, $\eta_{rev} = 0.25$		395.2	303.6	2.488	228.1	245.8	17.57	0.4641	395.2	303.6	2.488		
$T_{min} = 6.30$ sec		397.8	301.7	2.329	223.8	251.6	7.782	0.4712	397.8	301.7	2.329		

TABLA III.- Resultados de Salamon et al para la optimización de ciclos de CA usando mínima producción de entropía (tomada de Ref. 2)

TABLA I. Observed performance of real heat engines.

Power source	T_2 (°C)	T_1 (°C)	η (Carnot)	η (observed)
West Thurrock (U.K.) ¹ Coal Fired Steam Plant	~25	565	64.1%	36%
CANDU (Canada) ² PHW Nuclear Reactor	~25	300	48.0	30%
Larderello (Italy) ³ Geothermal Steam Plant	50	250	32.3%	16%

TABLA II.- Resultados de CA comparados con eficiencias reales (tomada de Ref. 9)

Pié de Figuras

Fig. 1a.- Diagrama P-V del Ciclo de Carnot reversible de un gas ideal.

Fig. 1b.- Diagrama T-S del Ciclo de Carnot reversible.

Fig. 2a.- Diagrama P-V del ciclo de Curzon y Ahlborn endorreversible de un gas ideal.

Fig. 2b.- Diagrama T-S del ciclo de Curzon y Ahlborn endorreversible.

Fig. 3.- Superficie de potencia del ciclo de CA con $T_1 = 1000\text{K}$, $T_2 = 500\text{K}$ y $\alpha = \beta = 100\text{J/K-s}$.

Fig. 4.- Típicas curvas de nivel de la superficie $P(x,y)$.

Fig. 5.- Ciclo Stirling con transferencia finita de calor en las ramas isotérmicas.

Fig. 6.- Ciclo Ericsson con transferencia finita de calor en las ramas isotérmicas.

Fig. 7.- Superficie de producción total de entropía para $T_1 = 1000\text{K}$, $T_2 = 500\text{K}$ y $\alpha = \beta = 100\text{J/K-s}$.

Fig. 8.- Superficie $g(x,y)$ con $T_1 = 1000\text{K}$ y $T_2 = 500\text{K}$.

Fig. 9.- Hipérbola correspondiente a la ecuación 72 en el dominio D.

Fig. 10.- Superficie $E(x,y)$ para $T_1 = 1000\text{K}$, $T_2 = 500\text{K}$ y $\alpha = \beta = 100\text{J/K-s}$.

Fig. 11.- Típicas curvas de nivel de la superficie $E(x,y)$.

Fig. 12.- Comparación entre η (eficiencia a E_{\max}). $\hat{\eta} = \frac{1}{2} (\eta_c + \eta_{cA})$

Fig. 13.- Diagrama de un ciclo infinitesimal de Carnot (Método Gráfico).

Fig. 14.- Método Gráfico en la interfase Líquido-Vapor.

Fig. 15.- Diagrama H_c - T de la interfase normal-superconductora.

Fig. 16.- Método Gráfico en la interfase normal-superconductora.
