

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO FÍSICA

Ciclo de Otto Endorreversible para un electrón en un Punto Cuántico

Daniel Ignacio Órdenes Domínguez

Tesis presentada al Departamento de Física de la Universidad Técnica
Federico Santa María para optar al grado académico de Licenciado en
Ciencias con Mención en Física

Agosto 2022
Valparaíso, Chile

Profesor Guía:	Dr. Francisco Peña
Comité de Proyecto:	Dr. Francisco Peña
	Dr. Patricio Vargas
	Dr. Vladimir Juričić
	Dr. Pedro Orellana

“En el fondo, los científicos somos gente con suerte: podemos jugar a lo que queramos durante toda la vida.”

Lee Smolin

Agradecimientos

Primero agradecer a mi madre, padre y hermano por todo el cariño y apoyo que me han dado siempre, además del sacrificio que han hecho para permitirme llegar a este punto y que sé que nunca dejarán de hacer. La vida en otra ciudad alejado de mi familia ha sido muy difícil, pero gracias a ellos sigo adelante. Quiero agradecer a mis abuelos, tíos y primos por todo el apoyo que he recibido durante mi estancia en esta universidad.

También agradecer a mis amigos del colegio, compañeros de generación y de diferentes generaciones por todo el tiempo compartido y la ayuda cuando lo necesitaba. A mis profesores por ser las personas más apasionadas por la física y la docencia que conozco. A la comisión revisora por la disposición, y en especial a mi profesor guía, Francisco Peña Recabarren, por ser mi profesor durante el curso de Termodinámica y Mecánica Estadística, que fue sin duda el mejor curso que tuve durante la licenciatura. También por permitirme ser parte de su proyecto de investigación y por todo el apoyo incondicional que me ha brindado durante este tiempo.

Finalmente, quiero agradecer el apoyo financiero de los proyectos Fondecyt, Iniciación en Investigación 2020 Grant No. 11200032 y “Millennium Nucleus in NanoBioPhysics” proyecto NNBP #NCN2021_021.

Índice general

1. Introducción	3
1.1. Conceptos termodinámicos	4
1.1.1. Trabajo y calor	4
1.1.2. Ecuación de estado de un gas ideal	5
1.2. Leyes de la termodinámica	6
1.2.1. Ley cero	6
1.2.2. Primera ley	7
1.2.3. Segunda ley	8
2. Máquinas térmicas	12
2.1. Ciclo de Carnot	14
2.1.1. Teorema de Carnot	17
2.2. Ciclo de Otto	18
3. Ciclos termodinámicos endorreversibles	21
3.1. Conceptos previos	24
3.1.1. Ley de Fourier de conducción de calor	24
3.2. Ciclo de Carnot a máxima potencia	24
3.3. Ciclo de Otto a máxima potencia	26
3.3.1. Oscilador clásico	28
3.3.2. Oscilador cuántico	30
4. Ciclo de Otto magnético para un electrón en un punto cuántico	34
4.1. Puntos cuánticos	34
4.2. Modelo	35
4.3. Ciclo de Otto cuasiestático y endorreversible	38
4.4. Análisis y resultados	40
4.4.1. Ciclo de Otto cuasiestático	40
4.4.2. Ciclo de Otto endorreversible	43
5. Conclusiones	45
Referencias	46
Apéndice	48

A. Cálculos para el modelo del ciclo de Otto	48
A1. Ecuación de Schrödinger punto cuántico con campo magnético .	48
A2. Función de partición modelo de Fock-Darwin con spin	51

Capítulo 1

Introducción

La termodinámica es una de las principales áreas de la física, la cual se encarga de estudiar, de forma macroscópica, las variables de un sistema y cómo estas describen los diferentes estados de equilibrio termodinámico. En este contexto, las leyes de la termodinámica son la base para explicar las propiedades de un sistema de forma global, lo que genera la termodinámica clásica. De esta se deriva la mecánica estadística, que si bien también explica las propiedades termodinámicas de un sistema, esta lo hace mediante un análisis microscópico, aplicando la estadística al conjunto de moléculas que forman una sustancia.

En 1824, Sadi Carnot publicó uno de los más importantes trabajos en termodinámica[1], donde habló de la eficiencia térmica y lo que más adelante fue conocido como el ciclo de Carnot gracias a Rudolf Clausius[2], quien además, en conjunto con Lord Kelvin, establecieron la primera y segunda ley de la termodinámica.

Dado el trabajo de Carnot, una de las aplicaciones más importantes de la termodinámica es la creación de las máquinas térmicas, las cuales son usadas constantemente en la industria y nuestro día a día. En este trabajo desarrollaremos este concepto estudiando el ciclo de Carnot y el de Otto, donde para este último aplicaremos la endorreversibilidad para calcular la eficiencia para un electrón en un punto cuántico.

1.1. Conceptos termodinámicos

1.1.1. Trabajo y calor

Desde la mecánica clásica, sabemos que el trabajo corresponde a la energía transferida por una fuerza externa hacia un sistema. Esta cantidad es un escalar, por ende, está dada por el producto punto entre la fuerza ejercida y el desplazamiento de la forma

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{r}. \quad (1.1)$$

En termodinámica, el trabajo está asociado al cambio de las variables *macroscópicas* del sistema, en particular, nos conviene expresarlo en términos de la presión y el volumen. Consideremos un gas encerrado en un recipiente que posee un pistón móvil (sin rozamiento), sobre el cual se ejerce una cierta presión externa. La fuerza aplicada la podemos escribir en términos de la presión y el área del pistón:

$$F = P_{\text{ext}} A \quad (1.2)$$

Por otro lado, podemos expresar el volumen en términos del desplazamiento:

$$dV = A dx \quad (1.3)$$

Para una fuerza paralela al desplazamiento, tenemos que el diferencial de trabajo es

$$dW = -P_{\text{ext}} dV \quad (1.4)$$

De acá elegimos el siguiente convenio para esta definición:

- El trabajo es positivo cuando lo realiza el entorno sobre el sistema, es decir, estamos ante una compresión: $\Delta V < 0 \Rightarrow W > 0$
- El trabajo es negativo cuando lo realiza el sistema sobre el entorno, es decir, estamos ante una expansión: $\Delta V > 0 \Rightarrow W < 0$

Ahora bien, cuando la presión externa no es constante, entonces el cambio infinitesimal en el trabajo típicamente es

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV \quad (1.5)$$

Donde el diferencial inexacto δ nos indica que el trabajo no es conservativo, por ende depende de la trayectoria elegida. Para el contexto de las máquinas térmicas, es preferible hablar de dos tipos de trabajo: El trabajo realizado sobre el sistema será W_{in} , mientras que el realizado sobre el entorno será W_{out} [3–6].

Por otro lado, el calor corresponde a la cantidad de energía que cuantifica el flujo de energía entre el sistema y el entorno (de forma no mecánica como el trabajo) y que cambiará la temperatura de estos. Se puede expresar como

$$\delta Q = C dT \quad (1.6)$$

Donde la capacidad calórica es C y la temperatura T . Además, nuevamente podemos ver que el diferencial de Q es inexacto y denotaremos como Q_{in} al calor (positivo) que entra al sistema y Q_{out} al (negativo) que sale de este[3–6]. Esto se puede apreciar en la siguiente imagen:

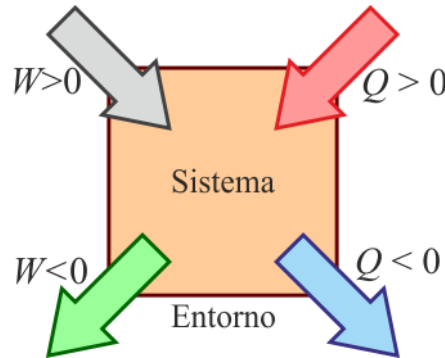


Figura 1.1.1: Representación del calor y trabajo entrantes y salientes del sistema

1.1.2. Ecuación de estado de un gas ideal

Si suponemos que las partículas de un gas no interactúan entre sí (solo poseen energía cinética), se obtiene la ecuación de estado

$$PV = Nk_B T \quad (1.7)$$

donde P es la presión, V el volumen, N la cantidad de moles, k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura. Para distintos procesos termodinámicos, la ecuación de estado permite las siguientes conclusiones[3–6]:

Proceso isocórico (volumen constante): $\frac{T}{P} = cte$

Proceso isotérmico (temperatura constante): $PV = cte$

Proceso isobárico (presión constante): $\frac{V}{T} = cte$

Proceso adiabático (no hay intercambio de calor):

$$PV^\gamma = cte, \quad TV^{\gamma-1} = cte, \quad TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = cte$$

Donde $\gamma = c_P/c_V$. Además, para el gas ideal $c_P = \frac{5}{2}Nk_B$ y $c_V = \frac{3}{2}Nk_B$. Otro punto importante es que la energía interna U del sistema solo depende de la temperatura, es decir:

$$U = U(T) = \frac{3}{2}Nk_BT = c_V T \quad (1.8)$$

1.2. Leyes de la termodinámica

1.2.1. Ley cero

Para partir, consideremos un sistema el cual queremos describir usando dos coordenadas independientes X, Y . El estado de *equilibrio* estará definido como aquel en donde X e Y tienen valores definidos y permanecen constantes mientras no se modifiquen las condiciones externas. Ahora tengamos dos sistemas, cada uno definidos con sus coordenadas, mientras que se encuentran separados por una pared que permita alcanzar un estado de equilibrio entre ellos. Si la pared es *adiabática*, el estado Y, X del sistema A puede coexistir en equilibrio con el estado Y', X' del sistema B para cualquier valor posible de cada coordenada, siempre que la pared resista los esfuerzos provocados por la diferencia entre ambos conjuntos de coordenadas. Si la pared fuera *diatérmica*, los valores de ambos conjuntos cambiarán espontáneamente hasta que se alcance un estado de equilibrio de todo el conjunto. En este último caso, tenemos que ambos sistemas se encontrarán en *equilibrio térmico* entre sí. Por lo tanto, el equilibrio térmico es el estado alcanzado por dos (o más) sistemas, caracterizado por

valores particulares de las coordenadas de los sistemas después de haber estado en comunicación entre sí a través de una pared diatérmica[4, 5, 7].

Ahora supongamos que tenemos un tercer sistema C , que se encuentra separado por una pared diatérmica con A y B , mientras que ellos están separados por una pared adiabática, estando todo el conjunto separado del entorno por una pared adiabática (Figura 1.2.1). Eventualmente A y B llegarán a un equilibrio térmico con C y si separamos la pared adiabática entre ellos por una diatérmica, podremos ver que no pasará nada, ya que por transitividad estos también estarán en equilibrio térmico.

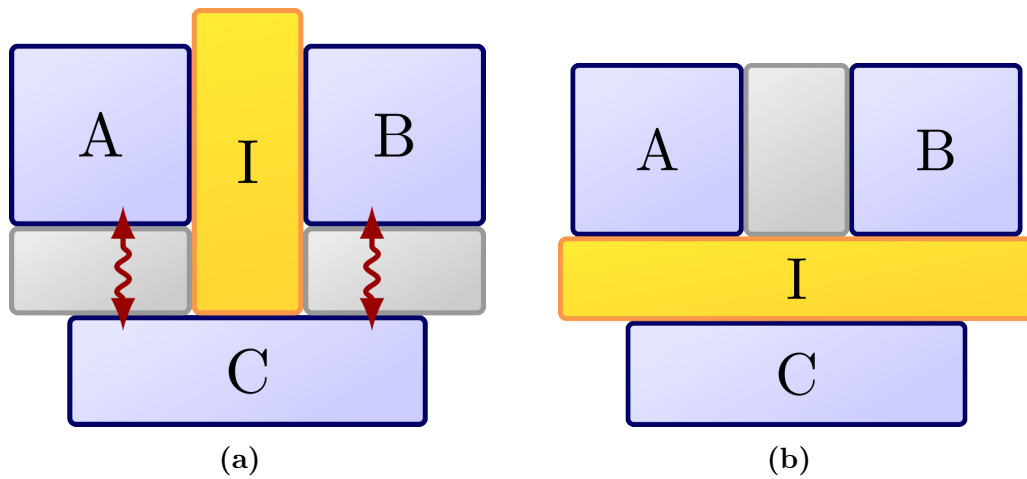


Figura 1.2.1: (a) A y B están separados con C por una pared diatérmica, pero separados entre sí por una pared adiabática. (b) Luego del equilibrio térmico con C , A y B ahora están separados por una pared diatérmica entre sí.

Con esto enunciamos la conocida como *ley cero de la termodinámica*, según R. H. Fowler: Dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero están en equilibrio térmico entre sí[4, 5, 7].

1.2.2. Primera ley

Recordemos nuevamente que de la mecánica cuando un objeto es desplazado de un punto a otro en un campo gravitatorio, en ausencia de rozamiento el trabajo realizado solo depende de las posiciones inicial y final, más no de la trayectoria recorrida. En base a esto se dedujo que existe una función de las coordenadas espaciales del cuerpo cuyo valor final menos el inicial es igual al trabajo realizado. Esta función se denominó energía potencial gravitatoria. De forma análoga aparece la energía potencial eléctrica cuando un objeto con carga

se mueve dentro de un campo eléctrico. En termodinámica, si un sistema pasa de un estado inicial a uno final, usando solo transformaciones adiabáticas, la función de las coordenadas que depende solo de los puntos extremos y no de la trayectoria va a ser igual al trabajo adiabático[3–5]. Esta función se denomina *energía interna* y tiene la siguiente forma:

$$W_{i \rightarrow f} \text{ (adiabático)} = U_f - U_i = \Delta U \quad (1.9)$$

Cuando el cambio de estado del sistema no se hace de forma adiabática, el trabajo no es igual a la variación de la energía interna. Esto ocurre porque hay un intercambio de calor entre el sistema y el entorno (que se encuentran a una temperatura distinta), por lo que ahora la conservación de la energía tiene la siguiente forma:

$$U_f - U_i = Q + W \quad (1.10)$$

Esta ley de la conservación de la energía es conocida como la *primera ley de la termodinámica*. Si consideramos el cambio de energía interna para transformaciones infinitesimales, la primera ley queda

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (1.11)$$

Notemos que en un proceso termodinámico que lleva a un sistema de un estado de equilibrio a otro, U depende solo de los estados iniciales y finales (es variable de estado), mientras que W y Q dependen de la trayectoria que llevan un estado inicial a uno final[3–5].

1.2.3. Segunda ley

De la primera ley encontramos un principio de conservación de la energía, el cual involucra sistemas abiertos. Sin embargo, que un proceso cumpla la primera ley no significa que necesariamente deba ocurrir. Un claro ejemplo de esto es lo que pasa cuando dejamos una taza con un líquido caliente en una habitación a menor temperatura. Sabemos que el líquido eventualmente se enfriará y por la conservación de la energía, la energía perdida por el líquido la gana el entorno. Ahora consideremos el proceso inverso, es decir, dejar la taza en la habitación y hacer que este se caliente aún más por la transferencia de energía del aire. A pesar de que esto igual obedece la primera ley si la

energía perdida por el aire es igual a la ganada por el líquido, sabemos que es imposible que ocurra de forma natural. Ejemplos hay muchos más, pero el común denominador en todos es que el proceso ocurre en una cierta dirección y no al revés. La primera ley no hace referencia alguna a la dirección del proceso, solo a la conservación de la energía de este. Esta incapacidad en la primera ley se puede arreglar con otro principio general, conocido como la *segunda ley de la termodinámica*[3–5].

La segunda ley permite fijar los límites teóricos en el funcionamiento sistemas como las máquinas térmicas y refrigeradoras, así como también predecir el grado de finalización de las reacciones químicas. De la primera ley tenemos que esta se mantiene sea para procesos reversibles como irreversibles[3–5]:

$$dU = \delta W_{\text{rev}} + \delta Q_{\text{rev}} = \delta W_{\text{irr}} + \delta Q_{\text{irr}} \quad (1.12)$$

De acá podemos notar que si hay una conservación en la variación de energía interna, entonces el trabajo realizado en un proceso reversible no es igual al del irreversible, lo mismo pasa para el calor transferido. Por ejemplo, para un gas ideal, en la expansión isotérmica se tiene que el valor absoluto del trabajo realizado es mayor en el proceso reversible comparado con el irreversible, mientras que para la compresión el *trabajo requerido* es menor en el reversible. Entonces, en general se tiene que

$$\delta W_{\text{rev}} < \delta W_{\text{irr}} \quad (1.13)$$

mientras que el valor absoluto del calor residual es siempre mayor en un proceso reversible que en uno irreversible

$$\delta Q_{\text{irr}} < \delta Q_{\text{rev}} \quad (1.14)$$

De esta forma se mantiene la igualdad de la ecuación (1.12). Lo anterior significa que para un proceso reversible se necesita menos trabajo, mientras que para uno irreversible parte de ese trabajo “extra” es convertido en calor que es irradiado fuera del sistema (con un signo negativo). Simultáneamente, la entropía del sistema aumenta. El aumento de esta entropía, sin embargo, no puede ser revertido, esto es lo que origina la notación de “irreversible”.

De los procesos cíclicos reversibles se puede obtener que la diferencial inexacta

del calor transferido es posible convertirla otra diferencial que sea exacta, agregando un factor integrante, tal que

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (1.15)$$

esta nueva cantidad S es conocida como la entropía del sistema, y al poder expresarla usando una diferencial exacta estamos indicando que esta cantidad extensiva solo depende de los estados iniciales y finales en un proceso reversible, El cambio de entropía entre un estado inicial y uno final es:

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (1.16)$$

y de donde podemos notar que si el cambio comienza y termina en el mismo estado, entonces

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (1.17)$$

La ecuación anterior es conocida como el *teorema de Clausius*. En general, para una transformación cíclica con una temperatura definida, se cumple que

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (1.18)$$

donde la integral se extiende a lo largo de esta transformación. El cambio de entropía en un proceso no necesariamente reversible genera que

$$\int_i^f \frac{\delta Q}{T} \leq S_f - S_i \quad (1.19)$$

Luego, un camino reversible entre el estado inicial y final será aquel que minimice el cambio de entropía, mientras que para un sistema cerrado sometido a un proceso irreversible, el cambio infinitesimal de la entropía cumple que

$$dS > \frac{\delta Q}{T_{\text{entorno}}} \quad (1.20)$$

obteniendo el enunciado de la *segunda ley de la termodinámica*: La entropía de un sistema aislado térmicamente nunca decrece.

Todos los sistemas aislados tienden espontáneamente al equilibrio termodinámico, dado por el estado que maximice su entropía. De esta forma, tenemos que los procesos espontáneos son irreversibles, con un aumento de

entropía, ya que no hay forma que naturalmente se gane energía transfiriendo calor desde un sistema más frío a uno más caliente, definiendo así la dirección en que ocurren los procesos[3].

Capítulo 2

Máquinas térmicas

Una máquina térmica es un dispositivo que opera mediante una serie de procesos de forma cíclica, para convertir calor en trabajo mecánico. Este conjunto de procesos se conoce como ciclo termodinámico y funciona dentro de un intervalo de temperaturas. La sustancia a la y desde la cual se transfiere el calor se denomina fluido o sustancia de trabajo. De lo hablado anteriormente sabemos que estos procesos cíclicos deben tener ocurrir en una dirección tal que cumplan con las leyes de la termodinámica, es por esto, que las máquinas térmicas se definen como dispositivos que realicen una cierta cantidad de trabajo neto positivo a través de la transferencia de calor desde un cuerpo de mayor a uno de menor temperatura. Usualmente, el término máquina térmica se emplea para incluir también a otros tipos de dispositivos que produzcan trabajo, sea por transferencia de calor o por combustión, a pesar de que estos no operen en un ciclo termodinámico. El motor de combustión interna y las turbinas de gas son ejemplos de estos dispositivos, y llamarlos máquinas térmicas es un uso aceptable del término.

Una planta de energía de vapor es un caso de una máquina térmica en este sentido, usando agua (vapor) como sustancia de trabajo, que podemos apreciar en la Figura 2.0.1. Una cierta cantidad de calor, Q_h , es transferida desde un reservorio de mayor temperatura, que pueden ser los productos de la combustión en un horno, un reactor u otro fluido que a su vez ha sido calentado en un reactor. Además, se expulsa una cantidad de calor Q_l a un reservorio de menor temperatura, que usualmente es el agua enfriada en un condensador. Sin embargo, lo importante acá es que se produce un trabajo neto durante el ciclo.

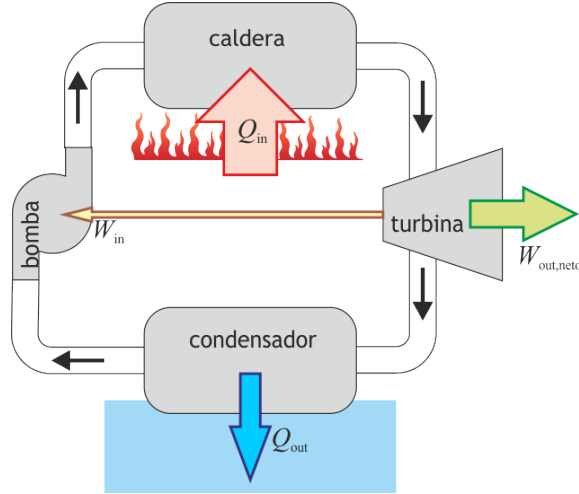


Figura 2.0.1: Diagrama de una máquina térmica de vapor

En general, la notación para Q_h hace referencia al calor añadido desde el reservorio caliente al sistema, mientras que Q_l es el calor perdido, que se transfiere desde el sistema al reservorio frío. Lo anterior implica que como la variación de energía interna en un ciclo es cero, entonces el trabajo neto realizado por la máquina es igual a la diferencia entre el calor que entra y el que sale:

$$W_{\text{neto}} = Q_h - Q_l \quad (2.1)$$

La fracción de la energía de entrada (Q_h) que se convierte en trabajo (W_{neto}) se conoce como la eficiencia o rendimiento térmico[4]:

$$\eta = \frac{W_{\text{neto}}}{Q_h} = \frac{Q_h - Q_l}{Q_h} = 1 - \frac{|Q_l|}{Q_h} \quad (2.2)$$

El hecho de agregar un valor absoluto al calor liberado es que este se considera negativo por ser el calor perdido por el sistema, entonces al trabajar solo con cantidades positivas, la eficiencia queda bien definida. Sin embargo, en la literatura se encuentran diferentes expresiones para este dependiendo del convenio a usar.

2.1. Ciclo de Carnot

Durante una parte del ciclo realizado por una sustancia de trabajo en un motor, parte del calor es absorbido por el reservorio caliente, luego, en la otra parte del ciclo, una cantidad es disipada por el reservorio frío. Entonces el motor opera entre estos dos reservorios. Como hay calor disipado al reservorio frío, la segunda ley nos dice que no hay una eficiencia de esta máquina al 100 %, por lo tanto es importante saber cuál es la máxima eficiencia que se puede obtener para un motor que trabaje entre ambos reservorios, y con ello, cómo sería ese motor. Nicolas Léonard Sadi Carnot se hizo estas preguntas, y en 1824 las respondió en su trabajo llamado "Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu", diseñando un motor ideal que funciona usando el conocido *Ciclo de Carnot*[1].

Un ciclo de Carnot es un conjunto de procesos que pueden ser realizados en cualquier sistema termodinámico, sea hidrostático, químico, eléctrico, magnético, etc. El sistema o sustancia de trabajo se piensa primero en equilibrio térmico con el reservorio a una temperatura alta T_h . Un motor que opere con un ciclo de Carnot se conoce como *motor de Carnot*. Como las cuatro etapas del ciclo son reversibles, entonces el motor de Carnot es un motor reversible[4]. Una representación del ciclo de Carnot usando un diagrama $P - V$ y $T - S$ es la siguiente:

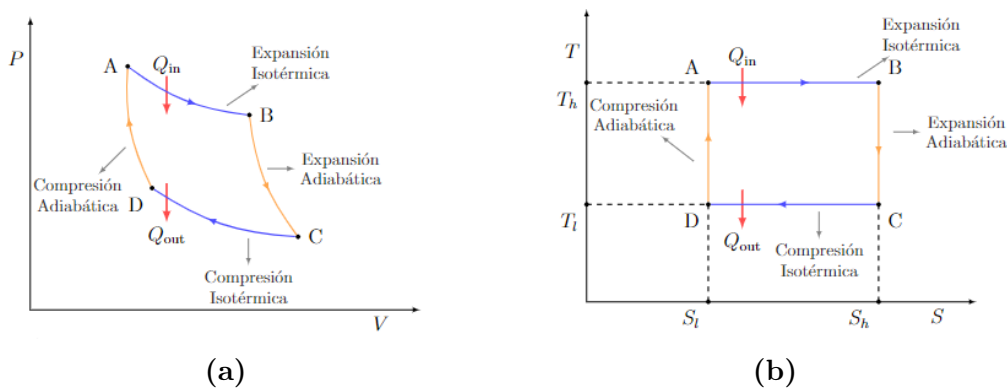


Figura 2.1.1: Diagramas del ciclo de Carnot: (a) $P-V$ (b) $T-S$

Considerando como sustancia de trabajo un gas ideal, podemos analizar las etapas de este gráfico:

- Etapa $A \rightarrow B$: Expansión isotérmica a temperatura T_h . Dado que $T_A =$

$T_B = T_h$, entonces de la ecuación de estado tenemos que:

$$PV = Nk_B T \longrightarrow PV = cte \longrightarrow P_A V_A = P_B V_B \quad (2.3)$$

Además la energía interna depende de la temperatura, pero como el proceso es isotérmico, entonces

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T_h \longrightarrow U_{AB} = 0 \quad (2.4)$$

Luego, de la primera ley de la termodinámica

$$Q_{AB} = -W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} \frac{Nk_B T_h}{V} dV = Nk_B T_h \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \quad (2.5)$$

Además, Q_{AB} es el calor entrante, es decir, $Q_{AB} = Q_h$, y como $V_B > V_A$, entonces $Q_{AB} > 0$.

- Etapa B $\rightarrow$ C: Expansión adiabática de V_B a V_C . En este caso tenemos un cambio de temperatura de T_h a T_l . De la ecuación de estado tenemos que

$$TV^{\gamma-1} = cte \longrightarrow T_h V_B^{\gamma-1} = T_l V_C^{\gamma-1} \longrightarrow \frac{V_C}{V_B} = \left(\frac{T_h}{T_l} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.6)$$

Además, al ser un proceso adiabático sabemos que $Q_{BC} = 0$ y de la primera ley de la termodinámica:

$$\longrightarrow W_{BC} = U_{BC} = c_V (T_l - T_h) \quad (2.7)$$

- Etapa C $\rightarrow$ D: Compresión isotérmica a temperatura T_l . Dado que $T_C = T_D = T_l$, entonces de la ecuación de estado tenemos que:

$$PV = Nk_B T \longrightarrow PV = cte \longrightarrow P_C V_C = P_D V_D \quad (2.8)$$

Además la energía interna depende de la temperatura, entonces

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T_l \longrightarrow U_{CD} = 0 \quad (2.9)$$

Luego, de la primera ley

$$Q_{CD} = -W_{CD} = \int_{V_C}^{V_D} \frac{Nk_B T_l}{V} dV = Nk_B T_l \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right) \quad (2.10)$$

Además, Q_{CD} es el calor liberado, es decir, $Q_{CD} = Q_l$, y como $V_C > V_D$, entonces $Q_{CD} < 0$. El valor absoluto de este queda

$$|Q_{CD}| = Nk_B T_l \ln \left(\frac{V_C}{V_D} \right) \quad (2.11)$$

- Etapa D $\rightarrow$ A: Compresión adiabática de V_D a V_A . Ahora la temperatura va de T_l a T_h . De la ecuación de estado tenemos que

$$TV^{\gamma-1} = cte \longrightarrow T_l V_D^{\gamma-1} = T_h V_A^{\gamma-1} \longrightarrow \frac{V_D}{V_A} = \left(\frac{T_h}{T_l} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.12)$$

Además, al ser un proceso adiabático sabemos que $Q_{DA} = 0$ y de la primera ley de la termodinámica:

$$W_{DA} = U_{DA} = c_V(T_h - T_l) \quad (2.13)$$

Notemos que si sumamos todas las variaciones de energía interna tenemos

$$\begin{aligned} U_{\text{Total}} &= U_{AB} + U_{BC} + U_{CD} + U_{DA} \\ &= 0 + c_V(T_l - T_h) + 0 + c_V(T_h - T_l) = 0 \end{aligned}$$

Entonces como $U_{\text{Total}} = 0$, tenemos que, en efecto, es un ciclo termodinámico.

Además, dado que

$$\frac{V_C}{V_B} = \left(\frac{T_h}{T_l} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad \frac{V_D}{V_A} = \left(\frac{T_h}{T_l} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Entonces

$$\frac{V_C}{V_B} = \frac{V_D}{V_A} \longrightarrow \frac{V_D}{V_C} = \frac{V_A}{V_B} \quad (2.14)$$

Luego, relacionando los calores intercambiados en las etapas 1 y 3:

$$\frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_l}{T_l} = 0 \quad (2.15)$$

Y esta ecuación es válida para cualquier *proceso reversible*. Calculando el cociente entre el calor de entrada y el liberado:

$$\frac{|Q_l|}{Q_h} = \frac{NK_B T_l \ln(V_C/V_D)}{NK_B T_h \ln(V_B/V_A)} = \frac{T_l}{T_h} \quad (2.16)$$

Con lo anterior, obtenemos la eficiencia:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_l|}{Q_h} = 1 - \frac{T_l}{T_h} \quad (2.17)$$

2.1.1. Teorema de Carnot

Gracias al motor de Carnot se genera el siguiente teorema: No hay motor que opere entre dos reservorios dados y sea más eficiente que una máquina de Carnot operando entre esos mismos reservorios[4].

Para probar esto consideremos dos motores: Uno es el de Carnot que llamaremos R , que es reversible, y otro motor I , que es irreversible. Ambos motores trabajan con los mismos reservorios y están ajustados tal que generen la misma cantidad de trabajo $|W|$. Para R :

$$\eta_R = \frac{|W|}{|Q_h|} \quad (2.18)$$

Mientras que para R :

$$\eta_I = \frac{|W|}{|Q'_h|} \quad (2.19)$$

Asumamos que la eficiencia del motor I es mayor que la de R , entonces

$$\eta_I > \eta_R \longrightarrow \frac{|W|}{|Q'_h|} > \frac{|W|}{|Q_h|} \longrightarrow |Q_h| > |Q'_h| \quad (2.20)$$

Ahora hagamos que el motor I impulse al motor R hacia atrás como un refrigerador de Carnot. El motor y el refrigerador funcionan juntos como una máquina auto contenida, dado que todo el trabajo necesario para operar el refrigerador es administrado por el motor. El calor neto extraído desde el reservorio frío es

$$(|Q_h| - |W|) - (|Q'_h| - |W|) = |Q_h| - |Q'_h| \quad (2.21)$$

el cual es positivo. El calor disipado al reservorio frío el mismo que antes. Por lo tanto, el efecto de esta máquina auto contenida es que transfiere $|Q_h| - |Q'_h|$

unidades de calor desde un reservorio frío a uno caliente sin ningún trabajo realizado por el entorno. El problema de esto es que viola la segunda ley por el teorema de Clausius, entonces nuestra suposición de que $\eta_I > \eta_R$ es falsa y con ello el teorema de Carnot es demostrado. Lo anterior entonces lo podemos expresar como

$$\eta_I \leq \eta_R \quad (2.22)$$

Un corolario de lo anterior es que si tenemos dos motores de Carnot trabajando sobre los mismos reservorios, entonces tienen la misma eficiencia. Esto se puede demostrar de forma análoga a lo anteriormente realizado y se concluye entonces que si tienen la misma eficiencia, la sustancia de trabajo a la cual le aplicamos el ciclo de Carnot no influye en la eficiencia del ciclo[4].

2.2. Ciclo de Otto

Así como existe el Ciclo de Carnot, también hay varios otros ciclos con los que se puede trabajar. La principal diferencia entre el ciclo de Carnot y el de Otto es que el primero opera a base de procesos isotérmicos y adiabáticos, mientras que el segundo en procesos isocóricos e isentrópicos (igual entropía, o que es lo mismo, adiabáticos reversibles). El ciclo de Otto es una aproximación idealizada del motor de gasolina[3–5]. El fluido de trabajo (una mezcla de aire y gasolina de vapor) primero se comprime adiabáticamente ($A \rightarrow B$), luego es calentado a volumen constante ($B \rightarrow C$), en el caso real el fluido reacciona en esta etapa, quemándose, entonces el número de moles cambia, sin embargo, en el motor de Otto no se considera esto. En el tercer proceso del ciclo el fluido se expande adiabáticamente ($C \rightarrow D$), para finalmente ser enfriado isocóricamente ($D \rightarrow A$) a su estado inicial A. Además, en el motor de gasolina la compresión adiabática no es cuasiestática, entonces no será isentrópica. Sin embargo, el ciclo de Otto proporciona una perspectiva idealizada para el análisis de los motores de gasolina.

Con lo anterior, entonces tenemos la siguiente representación T-V del ciclo:

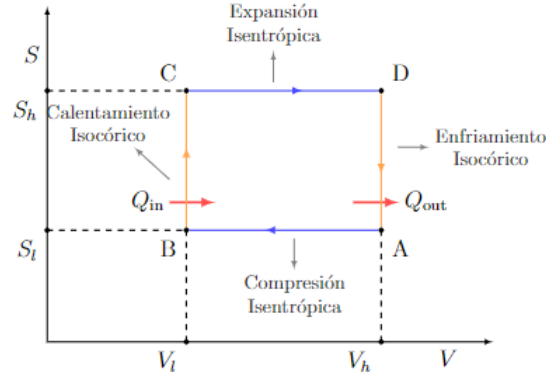


Figura 2.2.1: Diagrama S-V del ciclo de Otto

Y de acá podemos analizar lo siguiente, para un gas ideal al igual que con Carnot:

- Etapa A $\rightarrow$ B: Compresión isentrópica desde V_A a V_B . La temperatura va de T_A a T_B . De la ecuación de estado tenemos que

$$TV^{\gamma-1} = cte \longrightarrow T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1} \quad (2.23)$$

Además, como el proceso es adiabático, entonces $Q_{AB} = 0$, con esto, de la primera ley:

$$W_{AB} = U_{AB} = c_V(T_B - T_A) \quad (2.24)$$

- Etapa B $\rightarrow$ C: Calentamiento isocórico a V_l . Al ser un proceso isocórico, entonces $V_B = V_C = V_l$ y $W_{BC} = 0$. Con esto, de la primera ley tenemos que

$$Q_{BC} = U_{BC} = c_V(T_C - T_B) \quad (2.25)$$

Notemos que como $T_C > T_B$, entonces $Q_{BC} > 0$ y corresponde a $Q_{in} = Q_h$.

- Etapa C $\rightarrow$ D: Expansión isentrópica desde V_C a V_D . La temperatura va de T_C a T_D . De la ecuación de estado tenemos que

$$TV^{\gamma-1} = cte \longrightarrow T_C V_C^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1} \quad (2.26)$$

Además, como el proceso es adiabático, entonces $Q_{CD} = 0$, con esto:

$$W_{CD} = U_{CD} = c_V(T_D - T_C) \quad (2.27)$$

- Etapa $D \rightarrow A$: Enfriamiento isocórico a V_h . Al ser un proceso isocórico, entonces $V_A = V_D = V_h$ y $W_{DA} = 0$. Con esto, la primera ley de la termodinámica queda

$$Q_{DA} = U_{DA} = c_V(T_A - T_D) \quad (2.28)$$

Notemos que como $T_D > T_A$, entonces $Q_{DA} < 0$ y corresponde a $Q_{\text{out}} = Q_l$. El valor absoluto de este sería entonces

$$|Q_l| = c_V(T_D - T_A) \quad (2.29)$$

Si calculamos la variación total de energía interna tenemos lo siguiente:

$$\begin{aligned} U_{\text{Total}} &= U_{AB} + U_{BC} + U_{CD} + U_{DA} \\ &= c_V(T_B - T_A) + c_V(T_C - T_B) + c_V(T_D - T_C) + c_V(T_A - T_D) = 0 \end{aligned}$$

Además, dado que en los procesos isocóricos tenemos que $V_A = V_D$ y $V_B = V_C$, entonces de las ecuaciones (2.22) y (2.25), las temperaturas se relacionan de la siguiente manera:

$$\frac{T_A}{T_D} = \frac{T_B}{T_C} \quad (2.30)$$

Y con ello, calcular la eficiencia del ciclo[5], que con un poco de álgebra queda

$$\eta = 1 - \frac{|Q_l|}{Q_h} = 1 - \frac{c_V(T_D - T_A)}{c_V(T_C - T_B)} = 1 - \frac{T_A}{T_B} = 1 - \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} \quad (2.31)$$

Definiendo $\frac{V_A}{V_B} = r$, conocido como la razón de compresión, entonces:

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \quad (2.32)$$

Capítulo 3

Ciclos termodinámicos endorreversibles

Anteriormente estuvimos revisando ciclos termodinámicos cuasiestáticos, en donde la sustancia de trabajo logra termalizar con los reservorios y por ende los procesos siempre están en equilibrio al final de las etapas, pero sabemos que la realidad no es así, la mayoría de sistemas y procesos no son reversibles y no están en equilibrio termodinámico, por lo que es necesario establecer un modelo que sea más fiel a la realidad. En este contexto es que trabajaremos con lo que los científicos e ingenieros llamaron termodinámica endorreversible. Un sistema endorreversible consiste en un conjunto de sistemas más pequeños, los cuales interactúan entre ellos y con el entorno. La idea es elegir estos subsistemas tal que cada uno lleve a cabo procesos reversibles. Todo proceso irreversible ocurre en las interacciones entre los subsistemas o el entorno. Por lo tanto, un sistema endorreversible está definido mediante las propiedades de estos subsistemas y las interacciones. Así, los procesos de estos sistemas pequeños serán llamados procesos endorreversibles[8].

Para un sistema dado, la elección de una división apropiada de los subsistemas depende de los procesos de relajación en donde ocurre alguna disipación de energía, es decir, dependen de qué consideremos por proceso reversible. Como ejemplo de un ciclo endorreversible, consideremos el motor de Novikov, que es una versión simplificada de la de Curzon-Ahlborn que se verá en la siguiente sección. En la Figura 3.0.1 se puede apreciar el esquema del motor de Novikov, junto a un diagrama T-S. El motor de Novikov es un motor de Carnot con reservorios frío y caliente a temperatura T_l y T_h , respectivamente. Por otro lado,

la diferencia entre el motor de Novikov y el de Carnot es que el sistema estará en contacto directo con el reservorio frío, pero acoplado con el caliente por una pared con conductividad térmica finita K . Además, consideraremos que los reservorios son infinitamente grandes tal que la energía añadida y liberada no cambie sus temperaturas y el ciclo se pueda repetir.

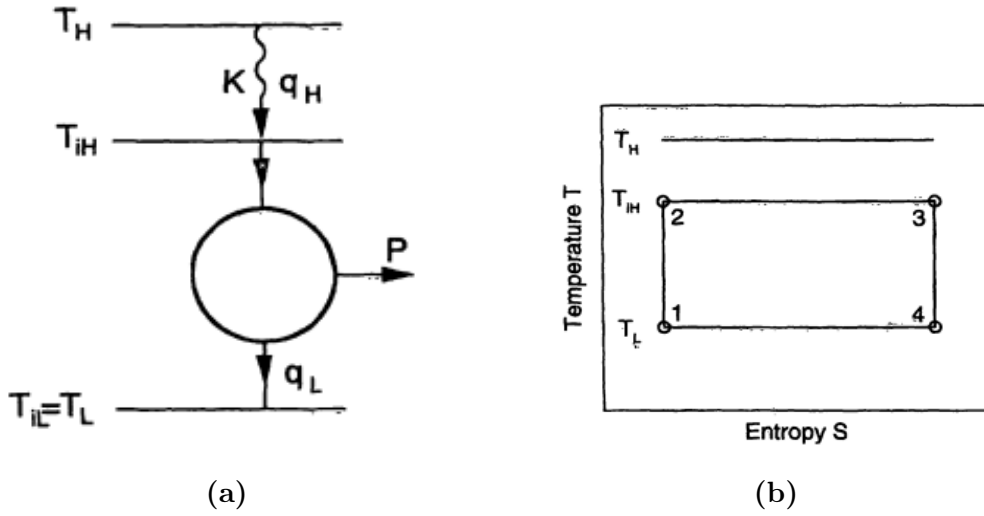


Figura 3.0.1: (a) Modelo del motor de Novikov. La pared que conecta la sustancia de trabajo con el reservorio caliente posee una constante de conductividad térmica K . (b) Diagrama T-S del ciclo de Novikov. La temperatura del reservorio caliente se encuentra sobre la temperatura T_{ih} del sistema[8]

Consideremos que la transferencia de calor entre el reservorio caliente y la sustancia de trabajo viene dada por una diferencia entre sus temperaturas, como en la ley de Fourier o Newton del calor (donde elegiremos para el tiempo $\tau = 1$). En este caso, como el sistema está un poco más frío que el reservorio, entonces el calor entrante debe quedar definido positivo:

$$Q_h = K(T_h - T_{ih}) \quad (3.1)$$

Del teorema de Clausius, tenemos que en el proceso cíclico:

$$\frac{Q_h}{T_{ih}} - \frac{Q_l}{T_{il}} = 0 \longrightarrow Q_l = \frac{Q_h T_{il}}{T_{ih}} \quad (3.2)$$

Donde T_{il} es la temperatura de la sustancia de trabajo en la etapa de compresión

isotérmica, sin embargo, como está en contacto directo con el reservorio frío, entonces $T_{il} = T_l$. Luego, el trabajo neto realizado por la máquina corresponde a

$$W = Q_h - Q_l = Q_h \left(1 - \frac{T_l}{T_{ih}}\right) = K(T_h - T_{ih}) \left(1 - \frac{T_l}{T_{ih}}\right) \quad (3.3)$$

La potencia máxima viene dada por:

$$P = \frac{W}{\tau} = K(T_h - T_{ih}) \left(1 - \frac{T_l}{T_{ih}}\right) \quad (3.4)$$

Elegiremos estas constantes igual a 1 para simplificar al máximo el ciclo. Luego, la eficiencia máxima viene dada por la que se obtiene con la potencia máxima. Derivando la potencia respecto de la única variable que posee, que sería T_{ih} :

$$\frac{dP}{dT_{ih}} = K \left(\frac{T_l T_h}{T_{ih}^2} - 1 \right) = 0 \quad (3.5)$$

Y despejando T_{ih} :

$$T_{ih} = \sqrt{T_l T_h} \quad (3.6)$$

Reemplazando en la potencia:

$$P_{\max} = K(\sqrt{T_h} - \sqrt{T_l})^2 \quad (3.7)$$

Y con esto, la eficiencia es[8]:

$$\eta = 1 - \frac{T_l}{T_{ih}} = 1 - \sqrt{\frac{T_l}{T_h}} \quad (3.8)$$

De este resultado encontramos que aunque estemos en un caso endorreversible, la eficiencia no depende de la conductividad ni de la temperatura de la sustancia de trabajo. Con este ejemplo tenemos que ahora la eficiencia no viene dada por Carnot, y dependiendo del sistema que tengamos, cómo definamos la endorreversibilidad y el tipo de ciclo en el que operemos, obtendremos diferentes eficiencias. En la continuación de este capítulo estudiaremos una versión un poco más general del motor de Novikov, usando el ciclo de Carnot. También estudiaremos el ciclo de Otto endorreversible.

3.1. Conceptos previos

3.1.1. Ley de Fourier de conducción de calor

Para pequeñas diferencias de temperatura entre la fuente o reservorio (T) y la sustancia de trabajo (T_w), se tiene que la tasa de cambio del calor transferido entre el cuerpo y su entorno es proporcional a la diferencia entre ambas temperaturas[5], es decir:

$$\dot{Q} = \pm\lambda(T - T_w) \quad (3.9)$$

Donde λ es una constante que depende del grosor y la conductividad térmica de las paredes. Además, el signo nos indica si corresponde al calor entrante o saliente, respectivamente.

3.2. Ciclo de Carnot a máxima potencia

Para el caso endorreversible, podemos asumir la dependencia lineal del calor transferido usando la ley de Fourier. En la expansión isotérmica ($B \rightarrow A$) asumiremos que la sustancia de trabajo se encuentra un poco más fría que el reservorio a T_h . Luego, el calor nos queda:

$$Q_{AB} = Q_h = \lambda_h \tau_h (T_h - T_{hw}) \quad (3.10)$$

Mientras que en la compresión isotérmica ($C \rightarrow D$) tendremos que la sustancia de trabajo está un poco más caliente que el reservorio frío a T_l , así, el calor liberado es

$$Q_{CD} = Q_l = \lambda_l \tau_l (T_{lw} - T_l) \quad (3.11)$$

donde T_{hw} , T_{lw} son las temperaturas de la sustancia de trabajo, λ_h , λ_l los coeficientes calientes y fríos de transferencia del calor y τ_h , τ_l los tiempos de los procesos, respectivamente.

Podemos también asumir que los procesos adiabáticos son reversibles respecto de las temperaturas locales del medio. Lo anterior implica que podemos entonces relacionar al igual que en el caso reversible las temperaturas

y el calor, pero ahora con las temperaturas de los materiales (teorema de Clausius):

$$\frac{Q_h}{T_{hw}} = \frac{Q_l}{T_{lw}} \longrightarrow \frac{\tau_h}{\tau_l} = \frac{\lambda_l T_{hw} (T_{lw} - T_l)}{\lambda_h T_{lw} (T_h - T_{hw})} \quad (3.12)$$

La potencia de salida de la máquina es

$$P = \frac{W}{\tau} = \frac{Q_h - Q_l}{\gamma(\tau_h + \tau_l)} \quad (3.13)$$

donde el denominador se refiere al tiempo total del ciclo y

$$\gamma \equiv \tau_{cyc}/(\tau_h + \tau_l) \rightarrow \tau_{cyc} = \gamma(\tau_h + \tau_l) \quad (3.14)$$

Siguiendo el trabajo realizado por Curzon y Ahlborn[9], eliminaremos las variables que no nos interesan definiendo $x = T_h - T_{hw}$ y $y = T_{lw} - T_l$, que junto con la ecuación (3.12), la potencia de salida de la máquina es:

$$P = \frac{\lambda_h \lambda_l x y (T_h - T_l - x - y)}{\gamma(\lambda_l T_h y + \lambda_h T_l x + x y (\lambda_h - \lambda_l))} \quad (3.15)$$

Notemos que ahora la potencia quedó expresada en términos de los reservorios térmicos y de las variables x e y previamente introducidas. Maximizando la potencia respecto de x , y :

$$\frac{\partial P}{\partial x} = 0 \longrightarrow \lambda_l T_h y (T_h - T_l - x - y) = x(\lambda_l T_h y + \lambda_h T_l x + x y (\lambda_h - \lambda_l)) \quad (3.16)$$

$$\frac{\partial P}{\partial y} = 0 \longrightarrow \lambda_h T_l x (T_h - T_l - x - y) = y(\lambda_l T_h y + \lambda_h T_l x + x y (\lambda_h - \lambda_l)) \quad (3.17)$$

Dividiendo ambas ecuaciones y despejando se obtiene la siguiente relación:

$$y = \sqrt{\frac{\lambda_h T_l}{\lambda_l T_h}} x \quad (3.18)$$

Reemplazando en lo anterior y resolviendo la ecuación cuadrática tenemos:

$$x = \frac{T_h(1 - \sqrt{\frac{T_l}{T_h}})}{1 + \sqrt{\frac{\lambda_h}{\lambda_l}}} \quad (3.19)$$

Entonces

$$y = \frac{T_l(\sqrt{\frac{T_h}{T_l}} - 1)}{1 + \sqrt{\frac{\lambda_l}{\lambda_h}}} \quad (3.20)$$

Y finalmente, de la eficiencia a máxima potencia se obtiene:

$$\eta = 1 - \frac{Q_l}{Q_h} = 1 - \frac{T_{lw}}{T_{hw}} = 1 - \frac{T_l + y}{T_h - x} \quad (3.21)$$

Reemplazando (3.11) y (3.12) en lo anterior:

$$\eta = 1 - \sqrt{\frac{T_l}{T_h}} \quad (3.22)$$

La cual es conocida como la eficiencia de Curzon-Albohrn[9], que al igual que su contraparte ideal (Carnot), esta no depende de los coeficientes del material ni la temperatura de la sustancia de trabajo, solo de los reservorios frío y caliente.

3.3. Ciclo de Otto a máxima potencia

Un análisis similar se puede realizar para el ciclo de Otto, solo que en este caso como el ciclo depende de la sustancia de trabajo, en esta introducción haremos un análisis general del ciclo, para luego ver unos ejemplos y calcular la eficiencia.

En las etapas isentrópicas no hay un intercambio de calor entre el material de trabajo y el entorno ($Q = 0$), por lo que en la compresión isentrópica la primera ley de la termodinámica queda igual que antes:

$$W_{AB} = U(T_B, \omega_B) - U(T_A, \omega_A) \quad (3.23)$$

Donde tenemos que la energía interna depende de ciertos parámetros como la temperatura T y ω , que es el parámetro del trabajo, por ejemplo el inverso del volumen de un pistón o la frecuencia de un oscilador armónico.

Por otro lado, en las etapas isocóricas el parámetro del trabajo se mantiene constante, entonces tenemos que $W = 0$ y el sistema intercambia

calor con el entorno, obteniendo que en el calentamiento isocórico:

$$Q_{BC} = Q_h = U(T_C, \omega_B) - U(T_B, \omega_B) \quad (3.24)$$

Y siguiendo con la endorreversibilidad, la sustancia de trabajo no alcanza el equilibrio térmico con los reservorios, entonces

$$T(0) = T_B \quad T(\tau_h) = T_C \quad T_B < T_C \leq T_h$$

donde τ_h es la duración del proceso. Notemos que el ciclo de Otto no posee etapas isotérmicas, entonces la tasa de flujo de la temperatura no es constante. Para encontrar el cambio entre el inicio y final de la etapa, necesitamos usar la ley de Fourier:

$$\dot{T} = -\alpha_h(T(t) - T_h) \quad (3.25)$$

En esta oportunidad reemplazamos el calor usando la definición de la ecuación (1.6), entonces α_h ahora es una constante que depende de la conductividad térmica y capacidad calórica de la sustancia de trabajo. Esta ecuación diferencial tiene solución exacta y se obtiene:

$$T_C - T_h = (T_B - T_h) \exp(-\alpha_h \tau_h) \quad (3.26)$$

De forma análoga, para la etapa de expansión isentrópica:

$$W_{CD} = U(T_D, \omega_A) - U(T_C, \omega_B) \quad (3.27)$$

Mientras que para la etapa de enfriamiento isocórico tenemos:

$$Q_{DA} = Q_l = U(T_A, \omega_A) - U(T_D, \omega_A) \quad (3.28)$$

donde

$$T(0) = T_D \quad T(\tau_l) = T_A \quad T_l \leq T_A < T_D$$

La ley de Fourier en este caso es

$$\dot{T} = -\alpha_l(T(t) - T_l) \quad (3.29)$$

y se obtiene la siguiente relación:

$$T_A - T_l = (T_D - T_l) \exp(-\alpha_l \tau_l) \quad (3.30)$$

Para comparar, revisaremos dos casos del ciclo de Otto endorreversible siguiendo el trabajo de Deffner[10], primero estudiaremos el caso clásico usando un oscilador armónico como sustancia de trabajo, para luego analizar el ciclo un oscilador cuántico y ver las diferencias entre la eficiencia.

3.3.1. Oscilador clásico

Consideremos una partícula atrapada en un oscilador harmónico clásico

$$\mathcal{H}(p, x) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (3.31)$$

donde m es la masa de la partícula y ω la frecuencia del oscilador. La función partición es[3–5]:

$$Z = \frac{1}{h} \int dx dp e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (3.32)$$

donde $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Si realizamos los siguientes cambios de variable:

$$\eta = \sqrt{\frac{\beta m \omega^2}{2}} x \rightarrow d\eta = \sqrt{\frac{\beta m \omega^2}{2}} dx \quad \xi = \sqrt{\frac{\beta}{2m}} p \rightarrow d\xi = \sqrt{\frac{\beta}{2m}} dp$$

Podemos reescribir la función partición como

$$Z = \frac{2}{h\beta\omega} \int_{-\infty}^{\infty} d\eta d\xi e^{-(\eta^2 + \xi^2)} = \frac{2\pi}{h\beta\omega} = \frac{k_B T}{\hbar\omega} \quad (3.33)$$

Luego, la energía interna y la entropía vienen dadas por

$$U(T, \omega) = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = k_B T \quad (3.34)$$

$$\frac{S(T, \omega)}{k_B} = \ln Z + T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = 1 + \ln \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega} \right) \quad (3.35)$$

Notemos que la entropía depende únicamente de la frecuencia ω y la temperatura T , entonces en las etapas isentrópicas tenemos una relación directa entre estas

cantidades:

$$S(T_B, \omega_B) = S(T_A, \omega_A) \rightarrow T_A \omega_B = T_B \omega_A \quad (3.36)$$

$$S(T_C, \omega_B) = S(T_D, \omega_A) \rightarrow T_C \omega_A = T_D \omega_B \quad (3.37)$$

Usando la ecuación (3.24), el calor añadido al sistema es:

$$Q_h = k_B(T_C - T_B) \quad (3.38)$$

Mientras que de la ecuación (3.28), tenemos que el calor liberado es:

$$Q_l = k_B(T_A - T_D) \rightarrow |Q_l| = k_B(T_D - T_A) \quad (3.39)$$

Con esto, podemos calcular la eficiencia:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_l|}{Q_h} = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} \quad (3.40)$$

Usando las relaciones entre las temperaturas y las frecuencias, se llega a

$$\eta = 1 - \frac{\omega_A}{\omega_B} \equiv 1 - \kappa \quad (3.41)$$

donde κ se define como la razón de compresión[10]. Para encontrar una expresión de la eficiencia a máxima potencia para algún valor de κ , debemos reescribir el trabajo total y hacer que quede en función de las temperaturas de los reservorios. Entonces primero usemos la razón de compresión para escribir el trabajo:

$$W_{\text{tot}} = k_B(\kappa - 1)(T_B - T_C) \quad (3.42)$$

Reemplazando en lo anterior las relaciones obtenidas con la ley de Fourier presentes en las ecuaciones (3.26) y (3.30) y con un poco de álgebra se obtiene:

$$W_{\text{tot}} = \frac{2k_B(\kappa - 1)(T_l - \kappa T_h)}{\kappa} \frac{\sinh(\alpha_l \tau_l / 2) \sinh(\alpha_h \tau_h / 2)}{\sinh[(\alpha_l \tau_l + \alpha_h \tau_h) / 2]} \quad (3.43)$$

y con esto, la potencia de salida es:

$$P = \frac{W_{\text{tot}}}{\gamma(\tau_l + \tau_h)} = \frac{2k_B(\kappa - 1)(T_l - \kappa T_h)}{\kappa \gamma(\tau_l + \tau_h)} \frac{\sinh(\alpha_l \tau_l / 2) \sinh(\alpha_h \tau_h / 2)}{\sinh[(\alpha_l \tau_l + \alpha_h \tau_h) / 2]} \quad (3.44)$$

Notemos que la potencia de salida ahora solo depende de κ , τ_l y τ_h , pero además debido a su forma, la podemos escribir como un producto de funciones, tal que:

$$P(\kappa, \tau_l, \tau_h) = f(\kappa)g(\tau_l, \tau_h) \quad (3.45)$$

Y con esto es directo ver que si queremos maximizar la potencia, entonces podemos buscar el valor de κ que lo haga sin importar el calor de τ_l y τ_h (al hacer la derivada e igualar a cero, podemos eliminar $g(\tau_l, \tau_h)$):

$$\frac{\partial P}{\partial \kappa} = 0 \longrightarrow \frac{\partial}{\partial \kappa} \left(\frac{(\kappa - 1)(T_l - \kappa T_h)}{\kappa} \right) = 0 \longrightarrow \kappa = \sqrt{\frac{T_l}{T_h}} \quad (3.46)$$

Encontrando así que para $\kappa_{\max} = \sqrt{\frac{T_l}{T_h}}$, la potencia es la máxima y además la eficiencia ahora es

$$\eta = 1 - \kappa = 1 - \sqrt{\frac{T_l}{T_h}} \quad (3.47)$$

Es decir, la misma de Curzon-Ahlborn.

3.3.2. Oscilador cuántico

Consideremos una sustancia de trabajo compuesta por una partícula atrapada en un oscilador armónico cuántico unidimensional. El hamiltoniano es

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (3.48)$$

Al resolver la ecuación de Schrödinger del sistema, se obtienen los conocidos niveles de energía[11]

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (3.49)$$

Con esto, la función partición es[3–5]

$$Z = \sum_n^{\infty} e^{-\beta E_n} = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \sum_n^{\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^n \quad (3.50)$$

Para los límites $T \rightarrow 0$ y $T \rightarrow \infty$, tenemos que

$$T \rightarrow 0, \quad e^{-\beta\hbar\omega} \rightarrow 0 \quad \quad T \rightarrow \infty, \quad e^{-\beta\hbar\omega} \rightarrow 1 \quad (3.51)$$

Como $0 < e^{-\beta\hbar\omega} < 1$, la sumatoria converge a

$$\sum_n (e^{-\beta\hbar\omega})^n = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (3.52)$$

entonces, la función partición queda

$$Z = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{2} \operatorname{csch} \left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} \right) \quad (3.53)$$

La energía interna y la entropía son, respectivamente:

$$U(T, \omega) = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} = \frac{\hbar\omega}{2} \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \quad (3.54)$$

$$\frac{S(T, \omega)}{k_B} = \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) - \ln \left[\frac{1}{2} \sinh \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right] \quad (3.55)$$

Esta vez la entropía tiene una forma un poco más complicada, por lo que no podemos relacionar directamente la temperatura y la frecuencia en las etapas isentrópicas como en el caso clásico. Sin embargo, dado que el diferencial de entropía en estas etapas es cero, entonces podemos encontrar una relación resolviendo la ecuación diferencial de primer orden

$$dS(T, \omega) = \left(\frac{\partial S}{\partial \omega} \right)_T d\omega + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\omega dT = 0 \quad (3.56)$$

que podemos reescribirla como

$$\frac{dT}{d\omega} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial \omega} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\omega} \quad (3.57)$$

En este caso es mucho más fácil resolver esta ecuación diferencial, obteniendo:

$$\frac{dT}{d\omega} = \frac{T}{\omega} \longrightarrow \int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{T} dT = \int_{\omega_i}^{\omega_f} \frac{1}{\omega} d\omega \quad (3.58)$$

Donde para cada etapa isentrópica obtenemos la misma relación del caso clásico:

$$S(T_B, \omega_B) = S(T_A, \omega_A) \rightarrow T_A \omega_B = T_B \omega_A \quad (3.59)$$

$$S(T_C, \omega_B) = S(T_D, \omega_A) \rightarrow T_C \omega_A = T_D \omega_B \quad (3.60)$$

El calor añadido al sistema es

$$Q_h = \frac{1}{2}\hbar\omega_B \left[\coth\left(\frac{\hbar\omega_B}{2k_B T_C}\right) - \coth\left(\frac{\hbar\omega_B}{2k_B T_B}\right) \right] \quad (3.61)$$

Mientras que el calor liberado es

$$|Q_l| = \frac{1}{2}\hbar\omega_A \left[\coth\left(\frac{\hbar\omega_A}{2k_B T_D}\right) - \coth\left(\frac{\hbar\omega_A}{2k_B T_A}\right) \right] \quad (3.62)$$

Luego, usando las ecuaciones (3.59) y (3.60) podemos encontrar que el cociente entre el calor saliente y entrante es:

$$\frac{|Q_l|}{Q_h} = \frac{\omega_A}{\omega_B} = \kappa \quad (3.63)$$

Por lo que la eficiencia queda

$$\eta = 1 - \frac{|Q_l|}{Q_h} = 1 - \kappa \quad (3.64)$$

Ahora, para encontrar la eficiencia a máxima potencia debemos reescribir el trabajo total, para dejarlo en término de κ y las temperaturas de los reservorios. Con esto, obtenemos que la potencia de salida es:

$$\begin{aligned} P = & \sinh \left[\frac{\hbar\omega_B \kappa}{2} \frac{(\kappa T_h - T_l)(e^{\alpha_l \tau_l + \alpha_h \tau_h} - 1)(e^{\alpha_h \tau_h} - 1)(e^{\alpha_l \tau_l} - 1)}{(T_l(e^{\alpha_l \tau_l} - 1) + \kappa T_h e^{\alpha_l \tau_l}(e^{\alpha_h \tau_h} - 1))(T_l e^{\alpha_h \tau_h}(e^{\alpha_l \tau_l} - 1) + \kappa T_h(e^{\alpha_h \tau_h} - 1))} \right] \times \\ & \frac{\hbar\omega_B}{2} \frac{1 - \kappa}{\tau_l + \tau_h} \operatorname{csch} \left[\frac{\hbar\omega_B \kappa}{2} \frac{e^{\alpha_l \tau_l + \alpha_h \tau_h} - 1}{T_l(e^{\alpha_l \tau_l} - 1) + \kappa T_h e^{\alpha_l \tau_l}(e^{\alpha_h \tau_h} - 1)} \right] \times \\ & \operatorname{csch} \left[\frac{\hbar\omega_B \kappa}{2} \frac{e^{\alpha_l \tau_l + \alpha_h \tau_h} - 1}{T_l e^{\alpha_h \tau_h}(e^{\alpha_l \tau_l} - 1) + \kappa T_h(e^{\alpha_h \tau_h} - 1)} \right] \end{aligned} \quad (3.65)$$

Donde por simpleza elegimos $k_B = 1$. Acá la potencia ya no se puede simplificar más, por lo que el valor de κ que maximice la potencia va a depender de los tiempos τ_l y τ_h . La potencia máxima ahora se debe calcular numéricamente. Esto se desarrolla en el trabajo de Deffner[10], obteniendo que la eficiencia es mayor que la de Curzon-Ahlborn (para $\hbar\omega_B/k_B T_l = 10$ y eligiendo parámetros $\alpha_l = \alpha_h = \gamma = 1$).

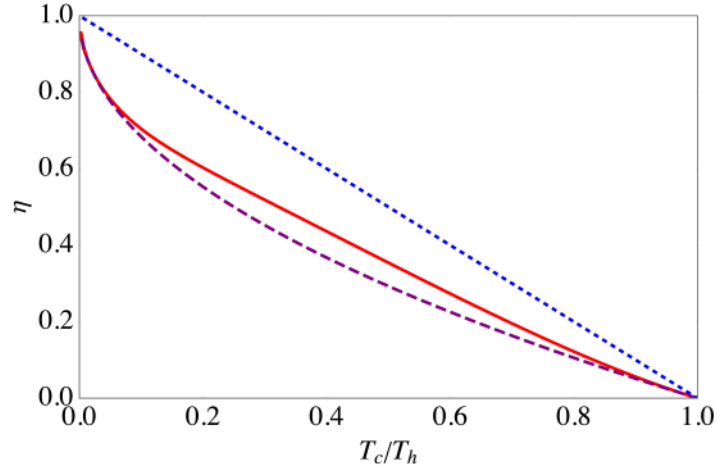


Figura 3.3.1: Eficiencia de Otto endorreversible a máxima potencia, Curzon-Ahlborn y Carnot. La de Otto corresponde a la línea roja, la de Curzon-Ahlborn a la línea morada punteada y la de Carnot es la azul punteada[10].

En la Figura 3.3.1 se obtiene el resultado importante de este trabajo, que es que la eficiencia a máxima potencia para sustancias de trabajo cuánticas no está siempre dada por la de Curzon-Ahlborn, por lo que se pueden estudiar diversos casos de máquinas térmicas que entreguen una eficiencia mayor, siguiendo el mismo procedimiento anterior, es decir, utilizar la termodinámica de forma analítica o numérica para resolver el problema de maximizar la potencia para encontrar la eficiencia máxima, sin tener que resolver las ecuaciones de la mecánica cuántica de forma explícita.

Capítulo 4

Ciclo de Otto magnético para un electrón en un punto cuántico

En este capítulo desarrollaremos el modelo cuasiestático para un electrón bajo un campo magnético externo y un potencial parabólico e isotrópico, en un ciclo de Otto[12], utilizando el modelo de Fock-Darwin[13, 14] para describir el sistema a través de un hamiltoniano, para luego resolver la ecuación de Schrödinger y aplicar la teoría cuasiestática del ciclo de Otto. Además, el trabajo será extendido a una versión endorreversible, para la cual aplicaremos lo visto en el Capítulo 3.

4.1. Puntos cuánticos

La investigación científica sobre sistemas electrónicos estuvo limitada por mucho tiempo al estudio de átomos o partículas aisladas de forma natural, cristales metálicos y semiconductores. La mayoría de estos sistemas son tridimensionales, excepto por sistemas de electrones y átomos localizados en defectos en cristales (por ejemplo, impurezas), que pueden tener una reducción efectiva de su geometría[15].

El inicio de la década de los 70 marcó una nueva era en la investigación de estructuras electrónicas bidimensionales, a través de dispositivos llamados pozos cuánticos. Un pozo cuántico consiste en una capa muy fina y plana de un semiconductor puesto entre dos capas de otro semiconductor con una banda de conducción mayor. La diferencia entre las bandas de conducción de ambos permite atrapar al electrón en la capa delgada, moviéndose en dos dimensiones,

y las excitaciones en la dirección perpendicular están fuertemente cuantizadas. Estas propiedades produjeron un avance en la electrónica, con investigaciones como la del efecto cuántico de Hall entero, merecedor del Nobel en 1985[16] y el efecto cuántico de Hall fraccional[17]. A comienzos de los 80, se volvió posible confinar electrones en una estructura de una dimensión, llamados alambres cuánticos con dimensiones entre 10-500 nm.

Una cuantización completa del movimiento del electrón fue lograda al atraparlos en cavidades cero dimensionales conocidas como puntos cuánticos. Esto fue mostrado por primera vez en 1986[18] con dimensiones de 250 nm. A día de hoy se han reportado dimensiones entre los 30-45 nm. Algunos efectos propios de sistemas electrónicos bidimensionales como la formación de los fermiones compuestos, que llevan al efecto cuántico de Hall fraccional, también ocurren con puntos cuánticos, donde la posibilidad de resolver numéricamente la ecuación de Schrödinger puede ser de gran ayuda en el entendimiento de ellos. En general, el estudio de los puntos cuánticos posee muchas aplicaciones en física, como la emisión y absorción de luz en el espectro visible o infrarrojo, el scattering de Raman, óptica, máquinas térmicas, etc.

4.2. Modelo

Consideremos un sistema compuesto por un electrón confinado por un potencial parabólico isotrópico y un campo magnético externo y uniforme $\mathbf{B}$. El potencial viene dado por

$$V_{\text{dot}}(x, y) = \frac{1}{2}m^*\omega_0^2(x^2 + y^2) \quad (4.1)$$

Donde m^* es la masa efectiva del electrón. Por otro lado, eligiendo la dirección del campo magnético en el eje z , tenemos que

$$\mathbf{B} = B\hat{\mathbf{z}} \quad (4.2)$$

Entonces, el potencial vector en el gauge simétrico queda

$$\mathbf{A} = \frac{B}{2}(-y, x, 0) \quad (4.3)$$

Y con ello, el hamiltoniano del sistema es

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2m^*}(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 + V_{\text{dot}}(x, y) \quad (4.4)$$

En el apéndice se encuentra la solución a la ecuación de Schrödinger, obteniendo las autoenergías:

$$E_{n,m} = \hbar\Omega(2n + |m| + 1) + m\frac{\hbar\omega_c}{2} \quad (4.5)$$

Donde n, m son los números cuánticos radiales y magnético ($n = 0, 1, \dots$ y $m = -\infty, \dots, \infty$), respectivamente, $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$ es la frecuencia de ciclotrón y Ω es la frecuencia efectiva del sistema, dada por

$$\Omega = \omega_0 \left(1 + \left(\frac{\omega_c}{2\omega_0} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (4.6)$$

Cuando el campo magnético es fuerte, debemos considerar el spin del electrón, de valor $\frac{\hbar\hat{\sigma}}{2}$ y momento magnético $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m^*}$, entonces es necesario agregar el término de Zeeman en los niveles de energía de Fock-Darwin, obteniendo:

$$E_{n,m,\sigma} = \hbar\Omega(2n + |m| + 1) + m\frac{\hbar\omega_c}{2} - \mu_B\sigma B \quad (4.7)$$

Dado que el spin del electrón puede estar en dos posibles estados, entonces $\sigma = -1, 1$. Para este potencial parabólico consideraremos una frecuencia de $\omega_0 \sim 2.637$ THz para puntos cuánticos de GaAs con una masa efectiva de $m^* \sim 0.067m_e$ [12]. Del desarrollo encontrado en el apéndice, podemos hallar las cantidades termodinámicas de forma analítica para este modelo de Fock-Darwin con spin, obteniendo la función de partición:

$$Z = \frac{1}{2} \text{csch} \left(\frac{\hbar\beta\omega_+}{2} \right) \text{csch} \left(\frac{\hbar\beta\omega_-}{2} \right) \cosh \left(\frac{\hbar\beta\omega_c}{2} \right) \quad (4.8)$$

Donde $\omega_{\pm} = \Omega \pm \frac{\omega_c}{2}$. La energía interna y la entropía vienen dadas por:

$$U(T, B) = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_B \quad (4.9)$$

$$S(T, B) = k_B \ln Z + k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_B \quad (4.10)$$

En la Figura 4.2.1 tenemos la energía interna y la entropía en función del campo magnético y la temperatura. En la Figura 4.2.1a podemos observar a la energía interna como función del campo magnético externo, y notamos que esta decrece a medida que aumenta el campo, para los diferentes valores de la temperatura, mientras que en la Figura 4.2.1b la energía interna está como función de la temperatura, y en este caso vemos que crece para temperaturas mayores, para cualquier valor del campo. Este es un resultado esperable debido a la forma de la ecuación (4.9). Sin embargo, en la figura 4.2.1c y 4.2.1d tenemos un comportamiento curioso para la entropía. Para campos magnéticos pequeños (≤ 1 T), la entropía en la Figura 4.2.1c decrece, pero para valores mayores es lo contrario, esto acompañado con que el aumento en la temperatura desplaza este cambio en la pendiente alejándolo del valor de 1 T. Esto se puede explicar debido a que el aumento en el campo magnético hace que los niveles de energía se acerquen entre sí, tendiendo a la degeneración, y por ende, aumentando la entropía.

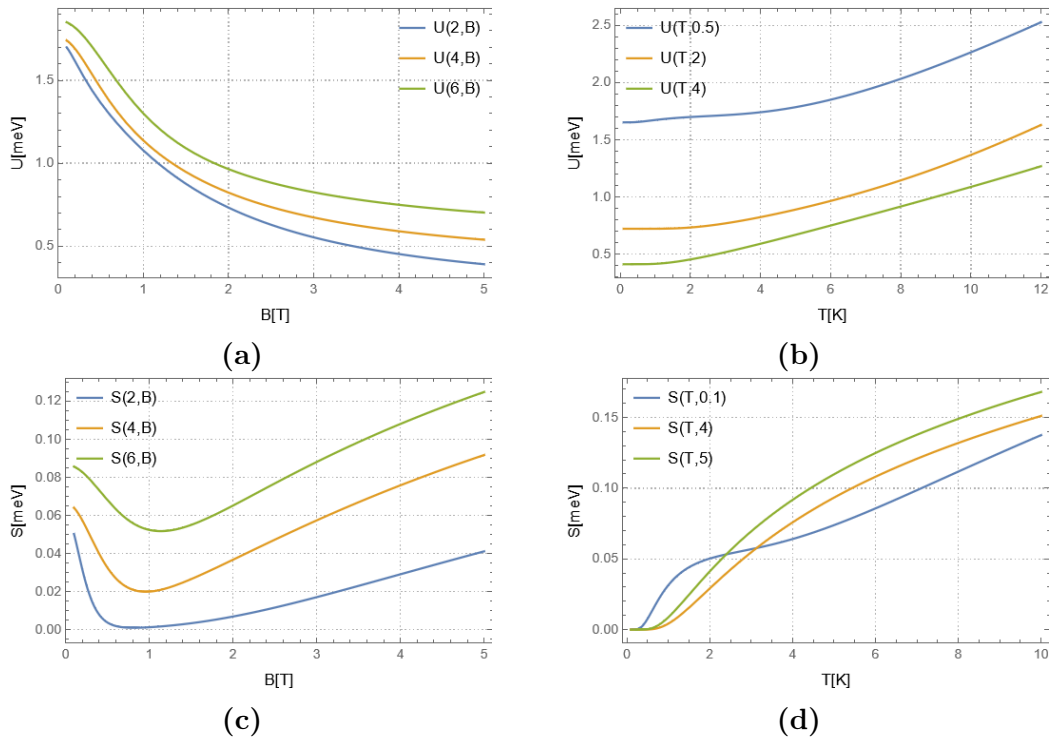


Figura 4.2.1: Energía interna como función de: de: (a) El campo magnético. (b) La temperatura. Entropía como función de: (c) El campo magnético. (d) La temperatura. Todos los casos se graficaron para valores de temperatura $T = 2, 4, 6$ K y valores del campo magnético $B = 0.1, 0.5, 2, 4, 5$ T.

4.3. Ciclo de Otto cuasiestático y endorreversible

Este ciclo de Otto lo podemos representar a través de un diagrama de entropía y campo magnético, donde sabemos que tendremos dos etapas isocóricas, en las que fijaremos el campo magnético alto, y dos etapas isentrópicas. De esta manera, el ciclo tiene la siguiente forma:

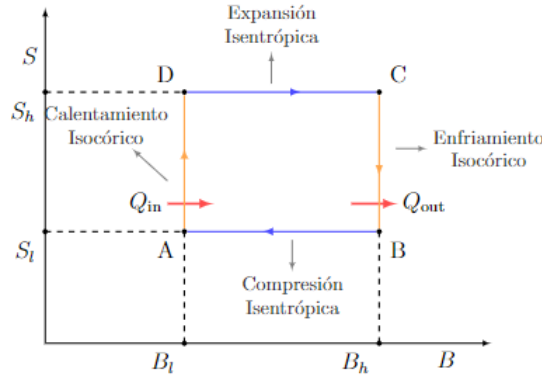


Figura 4.3.1: Diagrama S-B del ciclo de Otto con campo magnético externo. Este ciclo en particular lo recorreremos en el sentido $B \rightarrow A \rightarrow D \rightarrow C \rightarrow B$.

Las etapas están descritas de forma análoga:

- Etapa de $B \rightarrow A$ (compresión isentrópica): Partiendo del sistema a una temperatura T_l , este se separa del reservorio frío y llevamos el campo magnético desde B_h a B_l . Debido a que la etapa es isentrópica, entonces no hay calor transferido en este proceso.
- Etapa de $A \rightarrow D$ (calentamiento isocórico): Manteniendo el sistema a un campo B_l , se pone en contacto con el reservorio caliente, aumentando su temperatura hasta alcanzar el equilibrio térmico. El calor absorbido desde el entorno a la sustancia de trabajo corresponde a

$$Q_h = U(T_h, B_l) - U(T_A, B_l) \quad (4.11)$$

Además, no hay trabajo realizado en este proceso.

- Etapa de $D \rightarrow C$ (expansión isentrópica): Partiendo del sistema a una temperatura T_h , se separa del reservorio caliente y devolvemos el campo magnético desde B_l a B_h . Nuevamente no hay calor transferido en este proceso.

- Etapa de $C \rightarrow B$ (enfriamiento isocórico): Manteniendo el sistema a un campo B_h , se pone en contacto con el reservorio frío, disminuyendo su temperatura hasta alcanzar el equilibrio térmico. El calor liberado viene dado por

$$|Q_l| = U(T_C, B_h) - U(T_l, B_h) \quad (4.12)$$

Además, no hay trabajo realizado en este proceso.

Con estos procesos, tenemos el trabajo neto realizado en un ciclo:

$$W = Q_h - |Q_l| = U(T_h, B_l) - U(T_A, B_l) + U(T_l, B_h) - U(T_C, B_h) \quad (4.13)$$

En este ciclo tenemos que las temperaturas T_A y T_C dependen del campo magnético, y están determinadas por la condición impuesta en las etapas isentrópicas. Si estamos en el caso cuasiestático, entonces podemos encontrarlas fácilmente usando alguna de las dos relaciones anteriormente vistas en estas etapas:

- Resolviendo la ecuación diferencial de primer orden que relaciona la temperatura y el campo magnético para cada proceso isentrópico:

$$\frac{dB}{dT} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B}{\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T} = -\frac{C_B}{T\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T} \quad (4.14)$$

donde C_B es el calor específico a campo magnético constante.

- Igualando los puntos extremos de cada trayectoria isentrópica:

$$S(T_l, B_h) = S(T_A, B_l) \quad (4.15)$$

$$S(T_h, B_l) = S(T_C, B_h) \quad (4.16)$$

En cualquier caso, debido a la forma de la entropía, es necesario resolver de forma numérica. Si estamos ante un ciclo endorreversible, sabemos que al final de las etapas isocóricas no se alcanza el equilibrio térmico con los reservorios, por lo que es necesario describir cómo cambia la temperatura. Esto se puede hacer con la ley de Fourier previamente vista:

$$T_D - T_h = (T_A - T_h)e^{-\alpha_h \tau_h} \quad (4.17)$$

$$T_B - T_l = (T_C - T_l)e^{-\alpha_l \tau_l} \quad (4.18)$$

Obteniendo así las temperaturas T_D y T_B que a diferencia del caso cuasiestático, no serían T_l y T_h , respectivamente, pero T_A y T_C se calculan con el mismo tratamiento anterior. Por último, es conveniente expresar el trabajo total y la eficiencia en términos del cociente entre los campos magnéticos máximo y mínimo, introduciendo la “longitud magnética”, dada por

$$l_B = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}} \quad (4.19)$$

con esto definimos el parámetro

$$r = \frac{l_{B_l}}{l_{B_h}} = \sqrt{\frac{B_h}{B_l}} \quad (4.20)$$

que es análogo a la razón de compresión κ vista.

4.4. Análisis y resultados

4.4.1. Ciclo de Otto cuasiestático

De las etapas isentrópicas, sabemos que $S(T, B)$ es constante, entonces podemos obtener las curvas de nivel que nos muestren la dependencia de la temperatura y el campo magnético. En la Figura 4.4.1a se pueden apreciar las curvas de nivel para la entropía y en la Figura 4.4.1b un ejemplo de la interpolación para $S = 0.05$. En las curvas de nivel podemos notar que ocurre un cambio en la temperatura respecto del campo magnético, teniendo que para valores menores a $\sim 1T$ la temperatura aumenta, mientras que para valores mayores la temperatura disminuye. Este efecto se va desplazando a medida que la temperatura aumenta.

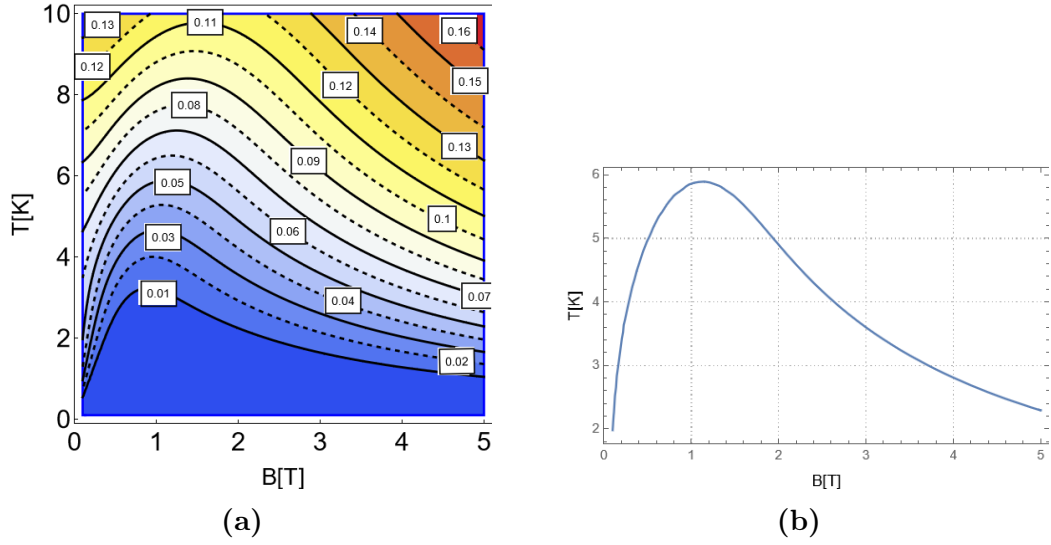


Figura 4.4.1: (a) Curva de nivel T vs B para $S(T, B) = \text{cte}$. (b) Ejemplo de curva de nivel con $S = 0.05$. Para utilizar esta curva de temperatura es necesario interpolar y así obtener la función que la representa.

Para el ciclo consideraremos los valores $B_h = 4$ T, $T_h = 10$ K y $T_l = 6.19$ K para el campo alto, reservorio caliente y reservorio frío, respectivamente. Debido a la naturaleza cuasiestática, en el ciclo de Otto tenemos que $T_D = T_h = 10$ K y $T_B = T_l = 6.19$ K. En la etapa $B \rightarrow A$ encontraremos T_A a través de la condición isentrópica:

$$S(6.19, 4) = S(T, B) \quad (4.21)$$

Esta condición nos dará una curva de nivel que tendremos que interpolar para obtener la función de la temperatura en términos del campo magnético bajo, que no estará fijo. De forma análoga, realizamos el mismo proceso para encontrar T_C en la etapa $D \rightarrow C$, usando la condición isentrópica:

$$S(10, B) = S(T, 4) \quad (4.22)$$

En la Figura 4.4.2 se encuentran las temperaturas T_A y T_C , donde se han utilizado las condiciones dadas por las ecuaciones (4.21) y (4.22), respectivamente. El campo bajo lo variamos desde 4 T a 2 T. Notemos que T_A aumenta a medida que disminuimos el campo bajo, mientras que T_C disminuye.

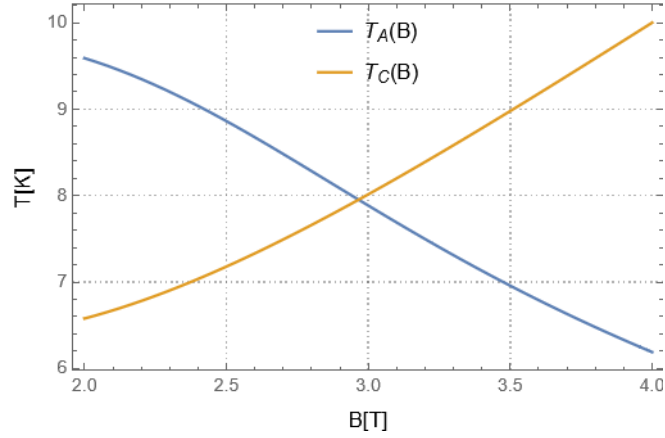


Figura 4.4.2: Temperaturas T_A y T_C en cada etapa isentrópica

Con ambas cantidades ahora podemos calcular el trabajo total y la eficiencia del ciclo cuasiestático. Para este último, dado que estamos en el caso cuasiestático, es útil comparar con Carnot, donde tenemos una eficiencia de

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_l}{T_h} = 1 - \frac{6.19}{10} = 0.381 \quad (4.23)$$

La Figura 4.4.3a muestra el trabajo total realizado, presente en la ecuación (4.13) para las temperaturas T_A y T_C ya calculadas, en conjunto con el campo bajo móvil. En la Figura 4.4.3b tenemos la eficiencia del ciclo. Ambos resultados los comparamos con la parametrización, de la forma $r = \sqrt{\frac{4}{B_l}}$, que de acuerdo a los diferentes valores de campo bajo, esta tendrá valores entre 1 y 1.41. Podemos notar que la eficiencia del ciclo nunca alcanza la de Carnot.

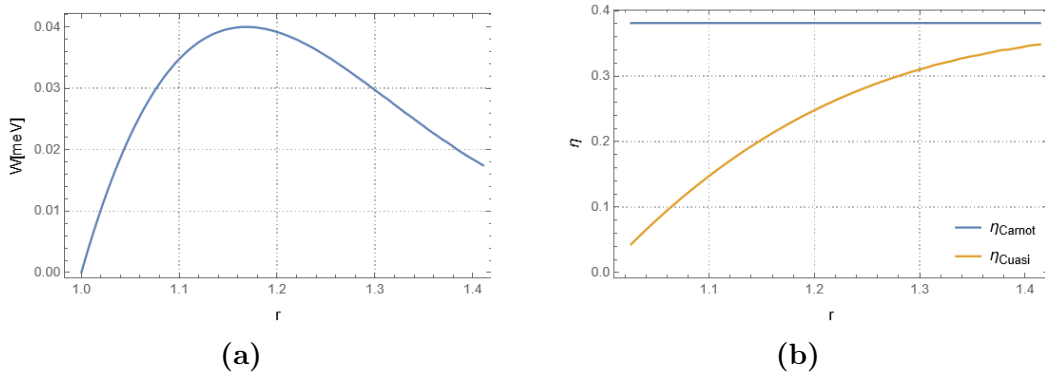


Figura 4.4.3: (a) Trabajo respecto del parámetro r . (b) Eficiencia del ciclo y de Carnot vs r .

4.4.2. Ciclo de Otto endorreversible

En este modelo seguiremos con los mismos valores asignados para los reservorios y el campo magnético externo, $T_h = 10$ K, $T_l = 6.19$ K, $B_h = 4$ T, además de la frecuencia del potencial $\omega_0 \sim 2.637$ [THz] y $m^* \sim 0.067m_e$. La principal diferencia con el modelo cuasiestático es que en las etapas isocóricas no se termaliza, por lo que encontraremos las temperaturas T_D y T_B usando las leyes de Fourier. Según lo anterior, sabemos que estas dependen de T_A y T_C , sin embargo, estas cantidades ya las encontramos previamente de las condiciones en las etapas isentrópicas. En la Figura 4.4.4 se encuentran las temperaturas T_B y T_D de las etapas de enfriamiento y calentamiento isocórico, respectivamente. Estas vienen descritas por las ecuaciones (4.17) y (4.18) donde consideramos $\tau_l = 1$, $\tau_h = 1$, $\alpha_l = 1$, $\alpha_h = 1$. Podemos ver que T_D aumenta cuando el campo bajo disminuye, mientras que T_B decrece:

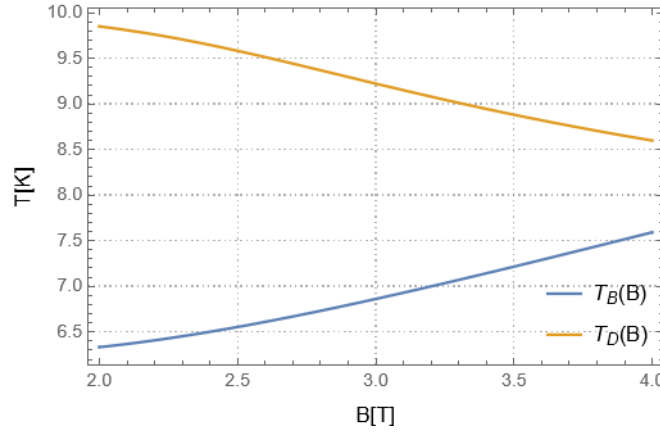


Figura 4.4.4: Temperaturas T_B y T_D para los procesos isocóricos, donde $\tau_l = 1$, $\tau_h = 1$, $\alpha_l = 1$, $\alpha_h = 1$.

Estas temperaturas en conjunto con las encontradas en las etapas isentrópicas, nos servirán para calcular el trabajo total y la eficiencia del ciclo endorreversible. Para este último, dado que estamos en el caso endorreversible, es útil comparar con Curzon-Ahlborn donde tenemos una eficiencia de

$$\eta = 1 - \sqrt{\frac{T_B}{T_D}} = 1 - \sqrt{\frac{6.19}{10}} = 0.213 \quad (4.24)$$

así como también comparar con la eficiencia de Carnot obtenida anteriormente.

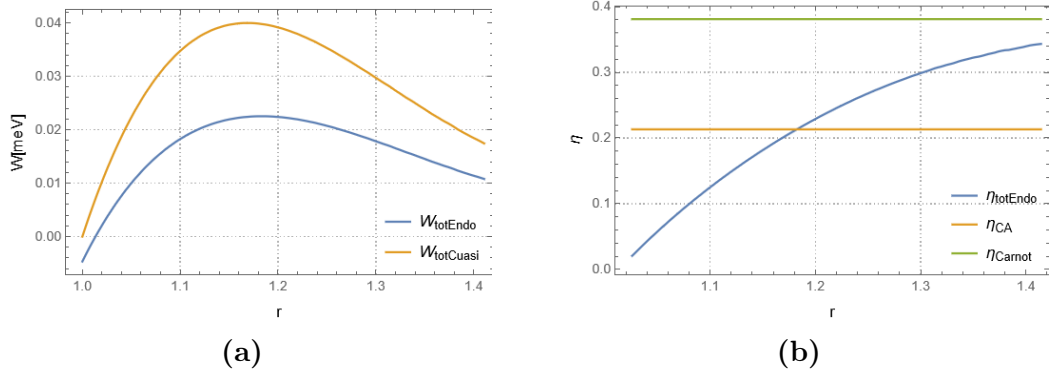


Figura 4.4.5: (a) Trabajo total endorreversible y cuasiestático. (b) Eficiencia endorreversible, Curzon-Ahlborn y Carnot

En la Figura 4.4.5a tenemos el trabajo total en el modelo endorreversible comparado con el cuasiestático. Podemos notar, que el trabajo generado en el ciclo cuasiestático es mayor al endorreversible, lo cual era de esperar debido a que en el ciclo endorreversible hay una parte de energía disipada que no se convierte en trabajo. Por otro lado, en la figura 4.4.5b tenemos la eficiencia del ciclo endorreversible comparada con la de Curzon-Ahlborn y la de Carnot. Es apreciable que si bien la eficiencia endorreversible es siempre menor que la de Carnot, no ocurre lo mismo con Curzon-Ahlborn, ya que podemos ver que para esta configuración en particular, la eficiencia a máxima potencia es mayor.

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo estudiamos máquinas térmicas en su modelo cuasiestático y endorreversible, en el caso de una sustancia de trabajo clásica y una cuántica. De esto, vimos como la existencia de diferentes tipos de ciclos termodinámicos otorgan una diferente eficiencia de la máquina, en donde el límite viene dado por la eficiencia de Carnot. Luego, dependiendo del tipo de ciclo y las propiedades de la sustancia de trabajo, será más o menos eficiente, pero nunca superando Carnot.

Si consideramos el caso endorreversible, porque que es un modelo más cercano a la realidad, la situación cambia, ya que al hacer el paso del ciclo de Carnot cuasiestático a endorreversible, se obtiene una nueva eficiencia, conocida como la eficiencia de Curzon-Ahlborn. Esta clásicamente impone un límite al igual que Carnot. Sin embargo, al estudiar sustancias de trabajo con comportamiento cuántico, se encontró que estas superaban Curzon-Ahlborn, lo cual es un resultado interesante, ya que prueba que explotando ciertas condiciones se puede obtener una eficiencia mayor para las máquinas, aunque nuevamente, nunca pueden superar Carnot. Cabe destacar que a pesar de la naturaleza cuántica de los sistemas utilizados, solo fue necesario aplicar los conocimientos de termodinámica en el marco endorreversible como se vio en los Capítulos 3 y 4, sin resolver la dinámica del sistema usando más ecuaciones de la mecánica cuántica.

Como trabajo futuro, queda propuesto analizar con más detalle la naturaleza cuántica de otras sustancias de trabajo tanto en el ciclo de Otto como en otros ciclos[12, 19–22], para poder comparar los resultados con sus contrapartes clásicas.

Bibliografía

- [1] Untitled Sadi Carnot. Reflections on the motive power of heat section 1 forward, photo of carnot, and the work of carnot. URL <http://www.history.rochester.edu/steam/carnot/1943/>.
- [2] Rudolf Clausius. I. on the moving force of heat, and the laws regarding the nature of heat itself which are deducible therefrom. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 2 (8):1–21, 1851.
- [3] Walter Greiner, Ludwig Neise, and Horst Stöcker. *Thermodynamics and statistical mechanics*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [4] Mark W Zemansky and Richard H Dittman. Heat and thermodynamics, 1998.
- [5] Herbert B Callen. Thermodynamics and an introduction to thermostatics, 1998.
- [6] Claus Borgnakke and Richard Edwin Sonntag. *Fundamentals of thermodynamics*. John Wiley & Sons, 2022.
- [7] Frederick Reif, Juan de la Rubia Pacheco, and José Bescos Belarra. *Fundamentos de física estadística y térmica*. Ediciones del Castillo, 1967.
- [8] Karl Heinz Hoffmann. An introduction to endoreversible thermodynamics. volume 86, 2008. doi: 10.1478/C1S0801011.
- [9] F. L. Curzon and B. Ahlborn. Efficiency of a carnot engine at maximum power output. *American Journal of Physics*, 43:22–24, 1 1975. ISSN 0002-9505. doi: 10.1119/1.10023.
- [10] Sebastian Deffner. Efficiency of harmonic quantum otto engines at maximal power. *Entropy*, 20, 11 2018. ISSN 10994300. doi: 10.3390/e20110875.
- [11] Jun John Sakurai and Eugene D Commins. Modern quantum mechanics, revised edition, 1995.
- [12] Francisco J. Peña, Oscar Negrete, Gabriel Alvarado Barrios, David Zambrano, Alejandro González, Alvaro S. Nunez, Pedro A. Orellana, and Patricio Vargas. Magnetic otto engine for an electron in a quantum

- dot: Classical and quantum approach. *Entropy*, 21, 5 2019. ISSN 10994300. doi: 10.3390/e21050512.
- [13] Von V Fock and zurzeit in GSttingen. Bemerkung zur quantelung des harmonischen oszillators im magnetfeld.
 - [14] C. G. Darwin. The diamagnetism of the free electron. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 27:86–90, 1931. ISSN 14698064. doi: 10.1017/S0305004100009373.
 - [15] Lucjan Jacak, Pawel Hawrylak, and Arkadiusz Wojs. *Quantum dots*. Springer Science & Business Media, 2013.
 - [16] K v Klitzing, Gerhard Dorda, and Michael Pepper. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance. *Physical review letters*, 45(6):494, 1980.
 - [17] Daniel C Tsui, Horst L Stormer, and Arthur C Gossard. Two-dimensional magnetotransport in the extreme quantum limit. *Physical Review Letters*, 48(22):1559, 1982.
 - [18] MA Reed, RT Bate, K Bradshaw, WM Duncan, WR Frensley, JW Lee, and HD Shih. Spatial quantization in gaas–algaas multiple quantum dots. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena*, 4(1):358–360, 1986.
 - [19] Francisco J. Peña, Oscar Negrete, Natalia Cortés, and Patricio Vargas. Otto engine: Classical and quantum approach. *Entropy*, 22, 7 2020. ISSN 10994300. doi: 10.3390/e22070755.
 - [20] Enrique Muñoz, Francisco J. Peña, and Alejandro González. Magnetically-driven quantum heat engines: the quasi-static limit of their efficiency. *Entropy*, 18, 5 2016. ISSN 10994300. doi: 10.3390/e18050173.
 - [21] Enrique Muñoz and Francisco J. Peña. Magnetically driven quantum heat engine. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 89, 5 2014. ISSN 15502376. doi: 10.1103/PhysRevE.89.052107.
 - [22] Francisco J. Peña and Enrique Muñoz. Magnetostrain-driven quantum engine on a graphene flake. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 91, 5 2015. ISSN 15502376. doi: 10.1103/PhysRevE.91.052152.

Apéndice A

Cálculos para el modelo del ciclo de Otto

A1. Ecuación de Schrödinger punto cuántico con campo magnético

En el capítulo 4 vimos que el hamiltoniano para una partícula confinada en un potencial parabólico isotrópico, donde hay un campo magnético externo y uniforme viene dado por:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2m^*}(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 + V_{\text{dot}}(x, y) \quad (\text{A.1})$$

Luego, con el potencial vector en el gauge simétrico tenemos que el hamiltoniano queda

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2m^*} \left[\left(p_x - \frac{eBy}{2} \right)^2 + \left(p_y + \frac{eBx}{2} \right)^2 \right] + \frac{1}{2}m^*\omega_0^2(x^2 + y^2) \quad (\text{A.2})$$

Siguiendo el trabajo realizado por Fock[13] y Darwin[14], expandiremos el hamiltoniano:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2m^*} \left[p_x^2 + p_y^2 + eB(xp_y - yp_x) + \frac{e^2B^2}{4}(x^2 + y^2) \right] + \frac{1}{2}m^*\omega_0^2(x^2 + y^2) \quad (\text{A.3})$$

Juntemos los términos con $(x^2 + y^2)$, y además usemos que $L_z = xp_y - yp_x$:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2m^*} [p_x^2 + p_y^2 + eBL_z] + (x^2 + y^2) \left(\frac{e^2 B^2}{8m^*} + \frac{1}{2} m^* \omega_0^2 \right) \quad (\text{A.4})$$

Desarrollando este último término:

$$\begin{aligned} \frac{e^2 B^2}{8m^*} + \frac{1}{2} m^* \omega_0^2 &= \frac{e^2 B^2 + 4m^{*2} \omega_0^2}{8m^*} \\ &= \frac{m^*}{2} \left(\frac{\omega_c^2}{4} + \omega_0^2 \right)^{1/2} \\ &= \frac{m^*}{2} \Omega \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Donde $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$ corresponde a la frecuencia de ciclotrón y

$$\Omega = \omega_0 \left(\left(\frac{\omega_c}{2\omega_0} \right)^2 + 1 \right)^{1/2} \quad (\text{A.6})$$

Los autoestados de energía de la partícula se obtienen de la ecuación de autovalores:

$$\mathcal{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (\text{A.7})$$

Que pasándola a coordenadas polares, donde:

$$\begin{aligned} x &= \xi b \cos \theta & y &= \xi b \sin \theta & r &= \sqrt{x^2 + y^2} \\ \xi &= \frac{r}{b} & \nabla^2 &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} & L_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta} \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Con las nuevas cantidades

$$\begin{aligned} b &= \left(\frac{\hbar}{m^*} \right)^{1/2} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \\ \omega &= \frac{\omega_c}{2\Omega} \\ W &= \frac{E}{\hbar\Omega} \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

La ecuación de Schrödinger queda:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right] \psi + 2i\omega \frac{\partial \psi}{\partial \theta} + (2W - \xi^2) \psi = 0 \quad (\text{A.10})$$

Buscamos soluciones del tipo

$$\psi = R(\xi)e^{im\theta} \quad (\text{A.11})$$

Así, obtenemos una ecuación para la parte radial:

$$\frac{\partial^2 R}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial R}{\partial \xi} + \left(2W_1 - \xi^2 - \frac{n^2}{\xi^2} \right) R = 0 \quad (\text{A.12})$$

donde definimos

$$W_1 = W - m\omega \quad (\text{A.13})$$

Cambiando nuevamente de variable a

$$\xi^2 = \rho \quad (\text{A.14})$$

la ecuación radial queda

$$\frac{\partial^2 R}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial R}{\partial \rho} + \left(\frac{W_1}{2\rho} - \frac{1}{4} - \frac{m^2}{4\rho^2} \right) R = 0 \quad (\text{A.15})$$

De acá obtuvimos una ecuación similar a la del átomo de hidrógeno, de donde podemos obtener soluciones a través de los polinomios asociados de Laguerre.

Para $R(\rho)$ buscamos soluciones del tipo $R(\rho) = \rho^{|m|/2} e^{-\rho/2} \lambda(\rho)$, entonces:

$$\rho \frac{\partial^2 \lambda}{\partial \rho^2} + (|m| + 1 - \rho) \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} + \frac{1}{2}(W_1 - |m| - 1)\lambda = 0 \quad (\text{A.16})$$

Y esta ecuación tiene soluciones sí y solo sí

$$W_1 = 2n + |m| + 1 \quad (\text{A.17})$$

Para $n = 0, 1, \dots$ y $m \in \mathbb{Z}$. Por lo que reemplazando W_1 en la ecuación (A.13), luego esta en (A.9) y despejando la energía:

$$E = \hbar\Omega(2n + |m| + 1) + m \frac{\hbar\omega_c}{2} \quad (\text{A.18})$$

A2. Función de partición modelo de Fock-Darwin con spin

En este apéndice seguiremos el desarrollo realizado en[21] para encontrar la función partición del sistema, añadiendo ahora el término de Zeeman:

$$E_{n,m,\sigma} = \hbar\Omega(2n + |m| + 1) + m\frac{\hbar\omega_c}{2} - \mu_B\sigma B \quad (\text{A.19})$$

La función de partición viene dada por

$$Z = \sum_{n,m,\sigma} e^{-\beta E_{n,m,\sigma}}$$

Con los valores posibles de n , m y σ previamente definidos. Parametricemos los números cuánticos radial y magnético para escribir el espectro de energía de una forma más conveniente:

$$n_+ = \frac{1}{2}(2n + |m| - m) \quad n_- = \frac{1}{2}(2n + |m| + m) \quad (\text{A.20})$$

Donde ahora $n_{\pm} = 0, 1, \dots$. Es directo ver que de esta forma

$$n = \frac{1}{2}(n_+ + n_- - |m|) \quad m = n_- - n_+ \quad (\text{A.21})$$

Además, el término de Zeeman lo podemos escribir usando la frecuencia de ciclotrón:

$$\mu_B\sigma B = \sigma \frac{\hbar e B}{2m^*} = \sigma \frac{\hbar\omega_c}{2} \quad (\text{A.22})$$

Luego, reemplazando en el espectro de energía, obtenemos:

$$E_{n_+,n_-,\sigma} = \hbar\omega_+ \left(n_+ + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega_- \left(n_- + \frac{1}{2} \right) - \sigma \frac{\hbar\omega_c}{2} = E(n_+) + E(n_-) + E(\sigma) \quad (\text{A.23})$$

Donde definiremos $\omega_{\pm} = \Omega \pm \frac{\hbar\omega_c}{2}$. Notemos que de esta manera escribimos el espectro de energía como una suma de osciladores, cada uno con su frecuencia respectiva y el término de Zeeman. Por lo tanto, ahora podemos fácilmente

encontrar la función partición

$$Z = \sum_{n_+=0}^{\infty} \sum_{n_-=0}^{\infty} \sum_{\sigma=-1,1} e^{-\beta E_{n_+,n_-,\sigma}} = \sum_{n_+=0}^{\infty} e^{-\beta E(n_+)} \sum_{n_-=0}^{\infty} e^{-\beta E(n_-)} \sum_{\sigma=-1,1} e^{-\beta E(\sigma)} \quad (\text{A.24})$$

Resolviendo estas sumatorias por separado obtenemos:

$$\sum_{n_+=0}^{\infty} e^{-\beta E(n_+)} = \frac{1}{2} \operatorname{csch} \left(\frac{\beta \hbar \omega_+}{2} \right) \quad (\text{A.25})$$

$$\sum_{n_-=0}^{\infty} e^{-\beta E(n_-)} = \frac{1}{2} \operatorname{csch} \left(\frac{\beta \hbar \omega_-}{2} \right) \quad (\text{A.26})$$

$$\sum_{\sigma=-1,1} e^{-\beta E(\sigma)} = e^{\frac{\beta \hbar \omega_c}{2}} + e^{-\frac{\beta \hbar \omega_c}{2}} = 2 \cosh \left(\frac{\beta \hbar \omega_c}{2} \right) \quad (\text{A.27})$$

Finalmente, la función partición es:

$$Z = \frac{1}{2} \operatorname{csch} \left(\frac{\beta \hbar \omega_+}{2} \right) \operatorname{csch} \left(\frac{\beta \hbar \omega_-}{2} \right) \cosh \left(\frac{\beta \hbar \omega_c}{2} \right) \quad (\text{A.28})$$