

Capítulo 2

Principios de la termodinámica

2.1. Trabajo y calor en procesos termodinámicos

Ya sabemos que en Termodinámica el estado de equilibrio de un sistema viene descrito por unas pocas variables macroscópicas, las denominadas variables de estado. El número de variables depende de cada sistema; sin embargo, es fundamental notar que esas variables de estado sólo pueden definirse si el sistema está en equilibrio.

Centrémonos en el caso de un gas contenido en un cilindro con un émbolo móvil en su cara superior. Supongamos que la figura 2.1.a) representa un estado de equilibrio, por lo que los valores p_1 , V_1 sirven para describir el estado del sistema. Si empujamos el pistón hacia abajo hasta llegar a la situación 2.1.b) de la misma figura y suponemos que hemos esperado el tiempo suficiente como para que se alcance un nuevo equilibrio, los valores p_2 y V_2 describen adecuadamente el nuevo estado del sistema. En general, al pasar del estado 1 al 2 los estados intermedios no van a ser de equilibrio. Por ejemplo, si hemos hecho descender bruscamente el pistón, cuando V era V^* ($V_1 > V^* > V_2$) la presión correspondiente a V^* está sin definir: habría distintas presiones en el interior del cilindro.

Se podría reproducir el proceso anterior cuidando de que pasásemos del estado 1 al 2 a través de un conjunto de estados intermedios de equilibrio. Un proceso de estas características se denomina cuasi-estático, y podría definirse como aquel en el que, tanto las variables termodinámicas del sistema como las del entorno, varían tan lentamente que el proceso puede contemplarse como una sucesión infinita de estados de equilibrio. Estos procesos –y sólo éstos– pueden representarse por una línea en un diagrama termodinámico como el $p - V$ ya estudiado (ver figura 2.2). En lo sucesivo trabajaremos exclusivamente con este tipo de procesos.

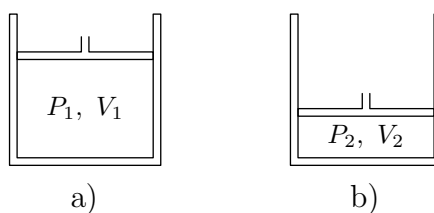


Figura 2.1: Estados inicial (a) y final (b) del proceso de compresión de un cilindro.

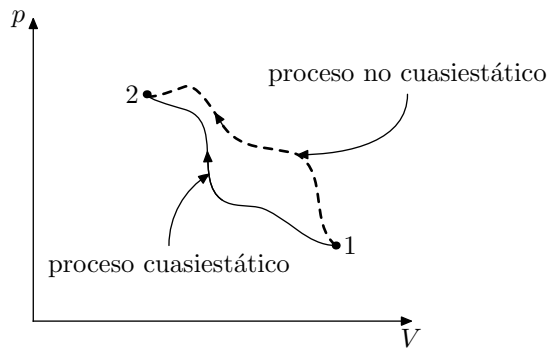


Figura 2.2: Proceso cuasiestático (grueso) y no cuasiestático (trazos) en un diagrama $p - V$.

¿Qué trabajo se realiza para pasar del estado 1 al estado 2? Si en el interior del cilindro existe una presión p , la fuerza que el gas ejerce sobre el pistón es $F = pA$, donde A es el área del pistón. Cuando desplazemos el pistón una distancia dy en contra de esta fuerza habremos realizado un *trabajo* dado por

$$dW = pA dy = p dV, \quad (2.1)$$

puesto que $A dy$ es un diferencial de volumen del gas. Notar que, puesto que el proceso es cuasiestático, en todo instante podemos definir una única presión p para el sistema. El trabajo total realizado para pasar de 1 a 2 vendrá dado por

$$W = \int_1^2 p dV. \quad (2.2)$$

Puesto que $p > 0$ siempre, si $V_2 < V_1$ resulta W negativo, que es nuestro caso. ¿Qué quiere decir esto? Al considerar la fuerza $F = pA$ que realiza trabajo, estamos considerando el trabajo que realiza el sistema. Puesto que está siendo comprimido ($V_2 < V_1$) dicho trabajo es negativo. En nuestro ejemplo se comenzó diciendo que nosotros (el entorno) empujábamos el pistón hacia abajo (estamos realizando un trabajo positivo). Cuando se realiza trabajo sobre el sistema, éste se considera negativo. Si es el sistema quien realiza trabajo, se considera positivo.

Para poder evaluar (2.2) hemos de conocer como varía p en función de V a lo largo del proceso seguido para pasar de 1 a 2. El resultado de esa integral va a depender del camino seguido, como se deduce inmediatamente si observamos que la integral coincide con el área bajo la curva que representa el proceso seguido en un diagrama $p - V$. Para el caso de la trayectoria (i) de la figura 2.3, el área sombreada coincide con el trabajo $W(i)$. El camino (ii) proporciona un mayor valor absoluto para W , mientras que por el camino (iii) el trabajo es menor.

El hecho de que el trabajo dependa de la trayectoria seguida hace que la función W no pueda considerarse como una variable termodinámica que defina los estados del sistema.

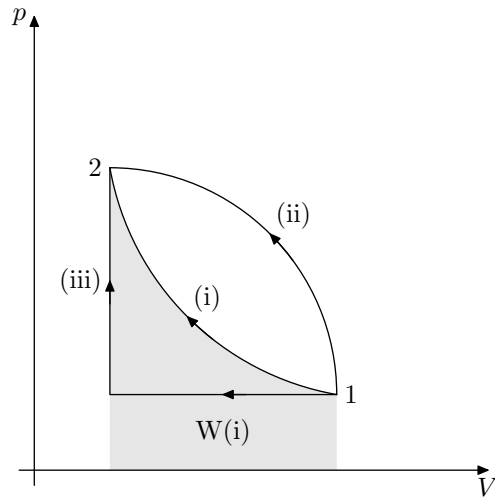


Figura 2.3: El área bajo la curva representa el trabajo realizado en el proceso. Es positivo si la trayectoria se sigue de izquierda a derecha, y negativo si es de derecha a izquierda. En nuestro caso, es negativo. Si pasásemos de 2 a 1, sería positivo.

De la misma manera podríamos transferir calor a nuestro sistema (por uno de los procedimientos que hemos comentado). Al hacerlo, el sistema puede aumentar su temperatura, modificando sus variables de estado y cambiando, por tanto, el estado del sistema. De nuevo nos limitaremos a procesos de absorción o emisión de calor cuasiestáticos, por lo que la evolución del sistema podrá representarse en un diagrama termodinámico.

Al igual que con el trabajo, el calor que se transfiere a un sistema depende de los detalles (curva en un diagrama) del proceso. Por tanto, el calor tampoco es una variable de estado. Realmente, al igual que el trabajo mecánico, ambos representan las posibilidades que tiene el sistema de intercambiar energía con su entorno. En el caso del calor, cuando se *aporta* al sistema, se considera positivo, cuando se cede al entorno, negativo. Nótese que éste es el convenio contrario al tomado para el trabajo.

2.2. El Primer Principio

El Primer Principio de la Termodinámica es una generalización de la ley de conservación de la energía mecánica en ausencia de fuerzas disipativas. Cuando éstas son tenidas en cuenta, la energía mecánica como tal no se conserva y decimos que parte de ella se transforma en calor (por ejemplo, cuando un bloque que desliza se detiene por fricción). Enunciamos el Primer Principio como

La suma del calor Q suministrado a un sistema y el trabajo realizado sobre él W es independiente del proceso y sólo depende de los estados inicial y final.

Puesto que esta relación no depende de los detalles del proceso, podemos definir una nueva variable de estado U , cuya variación se expresa¹

$$\Delta U = Q - W. \quad (2.3)$$

Si sólo realizamos trabajo sobre el sistema, $W < 0$ y $\Delta U > 0$. Si sólo aportamos calor al sistema, $Q > 0$ y $\Delta U > 0$. Cuando el sistema sufre una transformación infinitesimal

$$dU = \delta Q - \delta W. \quad (2.4)$$

Los símbolos δQ y δW se escriben para diferenciarlos de dU que es una *diferencial exacta*. Q y W dependen del camino, U no.

Un sistema capaz de generar su propia energía interna sin aportes exteriores, es decir, que verifique $\Delta U > 0$ con $Q = W = 0$ contradice el Primer Principio de la Termodinámica. Es una máquina imposible que se denomina móvil perpetuo de primera especie.

2.3. Aplicaciones del Primer Principio

Se van a considerar a continuación algunas aplicaciones del Primer Principio a distintas situaciones de interés.

2.3.1. Sistema aislado

Un sistema aislado no puede intercambiar calor con el entorno, $Q = 0$ ni realizar trabajo mecánico $W = 0$. De acuerdo con el Primer Principio, su energía interna es constante $\Delta U = 0$.

2.3.2. Proceso cíclico

Si nuestro sistema parte del estado 1 siguiendo la curva (i) hasta el estado 2, para volver a 1 de nuevo según (ii) como ilustra la figura 2.4, decimos que el sistema realiza un proceso cíclico. En ese caso, la variación de energía interna es $\Delta U = 0$ puesto que empezamos y acabamos en el mismo estado. De acuerdo con la ecuación (2.3), $Q = W$.

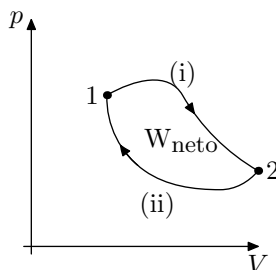


Figura 2.4: Representación de un proceso cíclico.

¹Al igual que con la energía potencial gravitatoria, para establecer valores absolutos de U es necesario definir un origen, que dependerá del tipo de problema.

Puesto que $W_{(i)}$ es el área bajo la curva (i) y $W_{(ii)}$ el área bajo la curva (ii) y tienen signo opuesto (recuérdese la figura 2.3), resulta que $W_{\text{neto}} = W_{(i)} + W_{(ii)}$ coincide con el área encerrada en el ciclo. Este trabajo neto tiene signo positivo si el ciclo se recorre en sentido horario y negativo si se hace en sentido antihorario. En nuestro ejemplo, resulta ser positivo, es decir, el sistema realiza trabajo y ese trabajo coincide con el calor neto Q que debe aportarse al sistema².

2.3.3. Proceso isócoro

Un proceso isócoro es aquel que se realiza a volumen constante. Como no hay variación de volumen, el trabajo realizado será nulo $W = 0$ y, de acuerdo con el Primer Principio, el calor intercambiado se empleará en modificar la energía interna $\Delta U = Q$ o, en términos diferenciales $dU = \delta Q$.

Supongamos n moles de un gas. Si incrementamos su temperatura en dT a *volumen constante*, resultará, de acuerdo con lo visto en el capítulo anterior

$$\delta Q = nc_v dT, \quad (2.5)$$

donde c_v es el calor específico a volumen constante. Como $dU = \delta Q$ se tendrá

$$dU = nc_v dT. \quad (2.6)$$

Puesto que en la ecuación anterior sólo intervienen variables de estado, será válida independientemente de cuál sea el proceso seguido por el sistema. Si, además, el gas considerado es ideal $c_v = \text{cte}$, como se verá en el capítulo siguiente, y resulta que la variación de energía interna es sólo función de la variación de temperatura.

2.3.4. Proceso isoterma

Un proceso isoterma es aquel en el que la temperatura no varía. Se puede realizar conectando nuestro sistema mediante paredes diatérmicas a un foco calorífico a temperatura T .

Vamos a considerar ahora los procesos isotermos en un sistema concreto: el gas ideal. Hemos visto en el epígrafe anterior que en un gas ideal la energía interna es *exclusivamente función de la temperatura*, de modo que en un proceso isoterma, en el que ésta no varía, U permanece constante y, según (2.3), $Q = W$.

Ya sabemos que el trabajo viene definido por (2.2). Calculemos entonces el trabajo realizado por un gas que se expande o comprime isotérmicamente. Puesto que estamos trabajando con un gas ideal y, si admitimos que no hay intercambio de masa ($n = \text{cte}$), se tendrá

$$pV = nRT \quad \text{ó} \quad p = \frac{nRT}{V} = \frac{\text{cte}}{V}. \quad (2.7)$$

Por lo tanto, el trabajo se expresa

$$W = nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = nRT \log \frac{V_2}{V_1} \quad (2.8)$$

²El hecho de que un sistema, funcionando en un ciclo, pueda transformar una cantidad Q de calor íntegramente en trabajo contradice el 2º principio de la termodinámica, del que hablaremos en breve.

que es positivo si $V_2 > V_1$ y negativo si $V_1 > V_2$. Un proceso isotérmico se representa por $T = \text{cte}$ que, para un gas ideal, se traduce en $pV = \text{cte}$. En un diagrama $p - V$, las isothermas forman una familia de hipérbolas $p = \text{cte}/V$ tanto más alejadas del origen cuanto mayor sea T (figura 2.5). El trabajo W es el área debajo de la isoterma en cuestión.

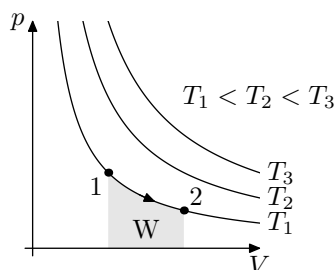


Figura 2.5: Distintas isothermas en un diagrama $p - V$.

Ese trabajo coincide, además, con el calor que absorbe el sistema a través de la pared diatérmica del foco calorífico a temperatura T . Así, de acuerdo con el Primer Principio, la energía interna del sistema no variará.

Ejemplo

20 kilogramos de aire inicialmente a 298 K se comprimen de forma isotérmica hasta que la presión se hace igual a 40 atm. Si en la compresión se ha consumido un trabajo de 8 MJ, calcular la presión y el volumen iniciales así como el volumen final y el calor extraído del aire en el proceso. Considérese el aire como un gas ideal cuyo peso molecular es $M = 28,96 \text{ g/mol}$.

La información de que disponemos es la siguiente: $T_1 = T_2 = 298 \text{ K}$, $p_2 = 40 \text{ bar}$. En el estado final tenemos datos suficientes para calcular el volumen final mediante la ecuación de estado: $p_2 V_2 = nRT_2$, por lo que

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = \frac{\frac{m}{M} RT_2}{p_2} = \frac{\frac{20 \text{ kg}}{28,96 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}} \times 0,082 \frac{\text{atm l}}{\text{K mol}} \times 298 \text{ K}}{40 \text{ atm}} = 421 \text{ l} = 0,422 \text{ m}^3.$$

Para calcular el volumen en el estado inicial, disponemos del dato del trabajo realizado en el proceso. Según la ecuación (2.8),

$$W = nRT \log \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M} RT \log \frac{V_2}{V_1}.$$

Sustituyendo los valores para este caso concreto:

$$-8 \times 10^6 = \frac{20 \text{ kg}}{28,96 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}} \times 8,31 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \times 298 \text{ K} \times \log \frac{0,422 \text{ m}^3}{V_1}$$

donde ahora se ha preferido tomar el valor de R en el Sistema Internacional y el signo negativo indica que el trabajo ha sido realizado sobre el sistema. Sustituyendo los valores y despejando, se obtiene:

$$\log \frac{0,422}{V_1} = -4,677 \Rightarrow \frac{0,422}{V_1} = e^{-4,677} \Rightarrow V_1 = 45,37 \text{ m}^3.$$

La presión inicial se obtiene ahora fácilmente de la ecuación de estado:

$$p_1 = \frac{nRT_1}{V_1} = 0,372 \text{ atm.}$$

Como en un gas ideal la variación de la energía interna es sólo función de la temperatura y, en los procesos isotermos, ésta no varía, se tendrá: $Q = W = -8 \text{ MJ}$, donde el signo negativo indica ahora que el calor ha sido extraído del sistema.

2.3.5. Proceso isobárico

Un proceso isobárico es aquel que se realiza a presión constante, $p = \text{cte}$. El trabajo desarrollado por el sistema será $W = p\Delta V$ y, de acuerdo con el Primer Principio, la variación de energía interna se expresará $\Delta U = Q - p\Delta V$.

2.3.6. Proceso adiabático

Se entiende por proceso adiabático el proceso en el que no hay transferencia de calor al sistema, $Q = 0$. Según el Primer Principio, $\Delta U = -W$ y la energía interna disminuye si el sistema realiza trabajo (se expande).

¿Cómo se identifican los procesos adiabáticos matemáticamente? ¿Qué condición verifican? En un *proceso adiabático* en general se verificará $\delta Q = 0 = dU + \delta W$ o

$$nc_v dT + p dV = 0. \quad (2.9)$$

donde se ha utilizado la ecuación (2.6). De la ecuación de los gases ideales, $pV = nRT$, se obtiene

$$p dV + V dp = nR dT \quad (2.10)$$

y entre ambas, eliminando dT , tras alguna operación

$$(c_v + R)p dV + c_v V dp = 0$$

$$\text{ó}$$

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \quad (2.11)$$

donde se ha definido

$$\gamma = \frac{c_v + R}{c_v}. \quad (2.12)$$

Ya dijimos que los calores específicos c_v y c_p en un gas difieren notablemente. La razón es que, en un proceso a volumen constante, se inhibe el trabajo mecánico y el resultado es que todo el calor se invierte en incrementar la energía interna, es decir, la temperatura (en gases ideales, $U = U(T)$ exclusivamente). Sin embargo, a presión constante, parte del calor que se suministra se invierte en trabajo de expansión para mantener la presión constante, con menor aprovechamiento de calor en energía interna por lo que T no aumenta tanto como a $V = \text{cte}$ para la misma cantidad de calor aportada al sistema. En un proceso a presión constante, de acuerdo con el Primer Principio, se cumple

$$(\delta Q)_p = (dU)_p + (p dV)_p = (nc_v dT)_p + (p dV)_p \quad (2.13)$$

y de la ecuación (2.10) se deduce que, a $p = \text{cte}$, $(p dV)_p = (nR dT)_p$ de modo que

$$(\delta Q)_p = (nc_v dT)_p + (nR dT)_p = (n(c_v + R) dT)_p \equiv nc_p dT \quad (2.14)$$

y, por tanto

$$c_p = c_v + R. \quad (2.15)$$

En las ecuaciones (2.11) aparece como constante γ , el cociente de los calores específicos del gas

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \quad (2.16)$$

que es una constante característica de cada gas y se denomina constante adiabática. Esta constante depende de si el gas es monoatómico, diatómico o poliatómico (estudiaremos esto en el próximo capítulo).

La ecuación (2.11) es fácilmente integrable

$$\gamma \log V + \log p = \text{cte} \quad \text{ó} \quad pV^\gamma = C_1, \quad (2.17)$$

ecuación que caracteriza los procesos adiabáticos de gases ideales. Con (2.17) y la ecuación de estado se obtienen las relaciones

$$TV^{\gamma-1} = C_2 \quad ; \quad T^\gamma p^{1-\gamma} = C_3 \quad ; \quad Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = C_4 \quad (2.18)$$

donde C_1, C_2, C_3, C_4 son constantes diferentes.

Ejemplo

En un cilindro adiabático se comprime aire desde un estado de $p_1 = 1,5 \text{ atm}$ y $T_1 = 22^\circ \text{C}$. Si la temperatura final alcanza los 120°C , determinar el valor de la presión final.

Como se trata de un proceso adiabático, según la segunda de las relaciones (2.18) se tendrá: $T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{cte}$. Es decir:

$$T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma p_2^{1-\gamma}.$$

Y, despejando:

$$p_2 = p_1 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = 1,5 \left(\frac{393,15}{295,15} \right)^{\frac{1,4}{0,4}} = 4,09 \text{ atm}.$$

Ejemplo

Una determinada masa de gas a la presión de $2120 \frac{\text{kN}}{\text{m}^2}$ ocupa un volumen de $0,127 \text{ m}^3$ y se expande hasta la presión de $200 \frac{\text{kN}}{\text{m}^2}$ siguiendo la ley adiabática $pV^\gamma = \text{cte}$. Determinar el trabajo proporcionado por el gas durante la expansión.

Para calcular el trabajo realizado durante un proceso adiabático habrá que evaluar $\int_1^2 p dV$. Teniendo en cuenta que $p = \text{cte} \times V^{-\gamma}$, se tendrá:

$$W = \int_1^2 p dV = \text{cte} \times \int_1^2 V^{-\gamma} dV = \frac{\text{cte} \times [V^{-\gamma+1}]_1^2}{-\gamma+1} = \frac{1}{1-\gamma} [\text{cte} \times V^{-\gamma} \times V]_1^2.$$

Pero el producto $cte \times V^{-\gamma}$ es, de acuerdo con la ecuación adiabática, igual a la presión, por lo que:

$$W = \frac{1}{1-\gamma} [pV]_1^2 = \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{1-\gamma} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{1-\gamma}.$$

En este caso falta por conocer el volumen final, pero como $p_1V_1^\gamma = p_2V_2^\gamma$, será:

$$V_2 = V_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = 0,127 \left(\frac{2120}{200} \right)^{\frac{1}{1,4}} = 0,685 \text{ m}^3$$

Y, finalmente:

$$W = \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{1-\gamma} = \frac{(200 \times 0,685 - 2120 \times 0,127) \text{ kNm}}{1-1,4} = 330,6 \text{ kJ}.$$

2.4. Reversibilidad e irreversibilidad

Existe una gran cantidad de situaciones en la naturaleza en las que los procesos evolucionan siempre en una misma dirección sin que, sin embargo, la evolución en sentido contrario viole ninguna ley de la Mecánica. Por ejemplo, un bloque que desliza sobre una mesa acaba por detenerse. La energía mecánica se ha transformado en calor y, de acuerdo con el Primer Principio, la suma de ambas en variación de energía interna. El proceso contrario, que el bloque absorba calor espontáneamente, lo transforme en energía cinética y comience a moverse es un hecho imposible (estrictamente hablando, es altamente improbable). Hay muchos más ejemplos de este tipo de situaciones. Si la temperatura de dos cuerpos puestos en contacto térmico difiere, fluye calor espontáneamente desde el de mayor al de menor temperatura, nunca al contrario. Un péndulo que oscila acaba por detenerse, aumentando la energía interna del aire que le rodea. Éste jamás pierde energía interna para poner en movimiento un péndulo en reposo.

Ninguno de estos procesos inversos viola el Primer Principio de la Termodinámica y, sin embargo, no suceden. Están regidos por otro principio más sutil, el llamado Segundo Principio, que puede ser formulado e interpretado de formas diferentes. Aquí veremos algunas.

Todos estos procesos unidireccionales de los que acabamos de hablar se denominan procesos irreversibles. Cuando ocurre un proceso irreversible, es imposible que el sistema regrese a su estado original sin afectar a su entorno. Los procesos que comprenden la transformación de energía mecánica en interna son irreversibles por lo general. Poner de nuevo un bloque en movimiento (previamente detenido por fricción) supone realizar un trabajo (modificar el entorno).

Un proceso es reversible si, una vez realizado, puede volverse el sistema desde su estado final al inicial de modo que el sistema y el entorno queden como antes de iniciarse el proceso. En un proceso reversible siempre se pasa del estado inicial al estado final a través de una sucesión de estados de equilibrio, es decir todos los procesos reversibles son cuasiestáticos y, como tales, pueden ser representados en los diagramas termodinámicos³.

³El recíproco no es cierto en general, es decir, pueden darse procesos cuasiestáticos que sean irreversibles, aunque estos últimos no se representarán en diagramas termodinámicos para evitar confusión. Así pues, un proceso irreversible no se podrá representar en un diagrama termodinámico: si es cuasiestático, se impone el criterio de no representarlo y si no lo es, no se puede representar por definición.

Los enunciados del Segundo Principio están relacionados con los conceptos de máquina térmica y ciclo termodinámico. En el siguiente epígrafe se definen estos conceptos.

2.5. Máquinas térmicas

Desde el punto de vista práctico, resulta altamente deseable la conversión de calor en energía mecánica. Aunque desde el punto de vista energético (en términos del Primer Principio) ambas formas de energía son intercambiables, desde el punto de vista termodinámico hay diferencias esenciales entre ambas, como postula el Segundo Principio, que veremos más adelante.

La expansión isotérmica de un gas ideal es un buen ejemplo de conversión íntegra de calor en trabajo mecánico. En el momento en que la presión del gas iguala la del entorno, no hay posibilidad de más expansión. Si queremos obtener más trabajo mecánico, hemos de idear la forma de devolver el sistema a su estado inicial para repetir el ciclo. Ésta es la idea subyacente en las denominadas máquinas térmicas: son dispositivos cíclicos para transformar la energía térmica en otras formas útiles de energía.

Todas las máquinas térmicas tienen una sustancia que realiza trabajo, por ejemplo, agua en una turbina para producción de energía eléctrica, aire y gasolina en un motor de combustión interna, etc.

En toda máquina térmica, la sustancia que trabaja absorbe calor de un foco caliente, realiza un trabajo, y devuelve una cantidad de calor menor a un foco más frío. Resulta útil representarlo por un esquema del estilo del de la figura 2.6.

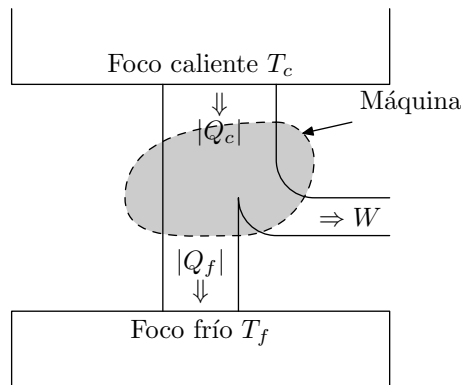


Figura 2.6: Esquema de una máquina térmica.

De acuerdo con el Primer Principio, tras un ciclo se verificará:

$$W = |Q_c| - |Q_f| \quad (2.19)$$

donde, por comodidad, se ha tomado el valor absoluto tanto de Q_c como de Q_f (notese que, realmente, con nuestro convenio de signos, Q_f es negativo, puesto que lo cede el sistema, nuestra máquina térmica). Si la sustancia de trabajo fuese un gas, el área encerrada en el ciclo en un diagrama $p - V$ coincidiría con el trabajo neto realizado.

Cohete de combustible líquido	Turbina de vapor	Motor diesel	Motor de gasolina	Locomotora a vapor	Termopar
0,48	0,46	0,37	0,25	0,08	0,07

Tabla 2.1: Eficiencia o rendimiento de algunos motores térmicos

Se define la eficiencia o rendimiento de una máquina térmica como el cociente entre lo que “se obtiene” (W) frente a lo que “cuesta” o “se da” ($|Q_c|$). Nótese que Q_f es un calor cedido y perdido para completar el ciclo. Así

$$\eta = \frac{W}{|Q_c|} = \frac{|Q_c| - |Q_f|}{|Q_c|} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|}. \quad (2.20)$$

Por tanto, salvo que $Q_f = 0$, el rendimiento η siempre es menor que la unidad (ver tabla 2.1).

El objetivo principal de las máquinas térmicas es obtener un trabajo para lo cual, como hemos visto, absorbe y cede calor de los focos. Existen otras máquinas cuyo objeto prioritario es extraer calor de un foco frío y, para ello, es preciso suministrar un trabajo. En esencia, los procesos de la figura 2.6 se invierten y la máquina que los realiza se denomina máquina frigorífica. El rendimiento de estas máquinas se cuantifica en términos de la denominada eficiencia frigorífica, definida de nuevo como el cociente entre lo que “se obtiene” y lo que “se da”

$$\eta = \frac{|Q_f|}{W} = \frac{|Q_c| - W}{W} = \frac{|Q_c|}{W} - 1. \quad (2.21)$$

2.5.1. Máquina de Carnot

Una máquina de Carnot es una máquina térmica cuya sustancia de trabajo realiza un proceso cíclico denominado ciclo de Carnot. Dicho ciclo comienza con una expansión isotérmica a temperatura T_c ($A \rightarrow B$) seguida de una expansión adiabática ($B \rightarrow C$), de una compresión isotérmica a temperatura T_f ($C \rightarrow D$) y otra adiabática para completar el ciclo ($D \rightarrow A$). En la figura 2.7 se representan los procesos que forman el denominado ciclo de Carnot.

Se supone que todos los procesos son reversibles por lo que el ciclo puede representarse convenientemente en un diagrama $p - V$. El ciclo en sí es, por tanto, reversible y puede ser recorrido en sentido contrario, lo que lo convierte en una máquina frigorífica.

Consideremos un sistema formado por un gas ideal en un cilindro con un pistón. El gas ideal es la sustancia de trabajo, las paredes del cilindro y el pistón, el entorno. El rendimiento viene dado por la ecuación (2.20) y, puesto que el gas es ideal, $|Q_f|$ y $|Q_c|$ coinciden con el trabajo en las expansiones-compresiones isotérmicas, es decir,

$$|Q_f| = nRT_f \log \frac{V_C}{V_D}, \quad (2.22)$$

$$|Q_c| = nRT_c \log \frac{V_B}{V_A}. \quad (2.23)$$

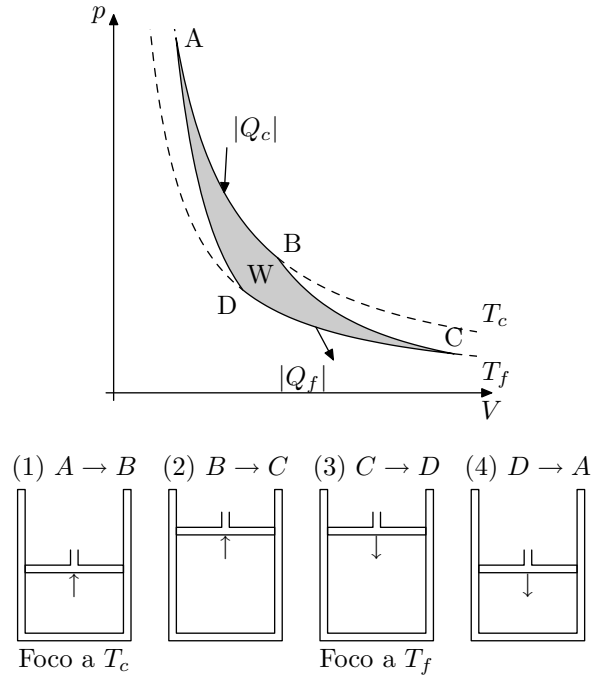


Figura 2.7: El ciclo de Carnot.

Nótese que, de nuevo, se han tomado los valores absolutos, ya que $V_C > V_D$ y $V_B > V_A$. Según nuestro criterio, siguiendo el ciclo, Q_f deber ser negativo, lo que se consigue invirtiendo los términos V_C y V_D , como corresponde al proceso estudiado.

De acuerdo con la ecuación (2.18), puesto que C y B están en una misma adiábata, lo mismo que A y D , podemos escribir

$$T_c V_B^{\gamma-1} = T_f V_C^{\gamma-1}, \quad T_c V_A^{\gamma-1} = T_f V_D^{\gamma-1}. \quad (2.24)$$

Dividiendo ambas expresiones, se llega a

$$\frac{V_B^{\gamma-1}}{V_A^{\gamma-1}} = \frac{V_C^{\gamma-1}}{V_D^{\gamma-1}} \quad \text{ó} \quad \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}, \quad (2.25)$$

de modo que

$$\frac{|Q_f|}{|Q_c|} = \frac{nRT_f \log \frac{V_C}{V_D}}{nRT_c \log \frac{V_B}{V_A}} = \frac{T_f}{T_c}. \quad (2.26)$$

Por tanto, considerando la ecuación anterior junto con la (2.20), se obtiene que el rendimiento para el ciclo de Carnot es

$$\eta_{CARNOT} = 1 - \frac{T_f}{T_c}. \quad (2.27)$$

El rendimiento sería la unidad si $T_f = 0$ K. En la práctica, T_f es del orden de la temperatura ambiente, 300 K, por lo que se aumenta la eficiencia elevando la temperatura del foco caliente. Se puede probar, además, basándose en el Segundo Principio, que la máquina de Carnot es la de máximo rendimiento de todas las que trabajan entre dos focos a esas temperaturas (Teorema de Carnot). Por tanto, cualquier máquina térmica que

trabaje entre los dos mismos focos tendrá un rendimiento menor que la correspondiente máquina de Carnot.

Ejemplo

Una máquina de Carnot absorbe calor de un foco a la temperatura de 120°C y entrega calor a otro foco a 10°C . Si la máquina absorbe 150 J del foco caliente, calcular el trabajo que realiza la máquina, el calor que cede y su rendimiento.

Según la ecuación (2.27) el rendimiento de una máquina de Carnot es sólo función de las temperaturas de los focos por lo que, sustituyendo, se obtiene:

$$\eta_{\text{CARNOT}} = 1 - \frac{T_f}{T_c} = 1 - \frac{283,15}{393,15} = 0,28.$$

Como el rendimiento, según (2.20), se expresa $\eta_{\text{CARNOT}} = \frac{W}{|Q_c|}$, el trabajo realizado será:

$$W = \eta_{\text{CARNOT}} |Q_c| = 0,28 \times 150 = 42\text{ J}.$$

Y, puesto que según (2.19), $W = |Q_c| - |Q_f|$, el calor cedido por la máquina al foco frío será:

$$|Q_f| = |Q_c| - W = 150 - 42 = 108\text{ J}.$$

Ejemplo

La temperatura más alta de un ciclo de Carnot es 450°C y el ciclo tiene un rendimiento del 60%. Determinar la temperatura más baja del ciclo y la relación entre los volúmenes en la expansión adiabática.

Al conocerse el rendimiento del ciclo, la temperatura más baja (foco frío) se obtiene directamente a partir de (2.27):

$$\eta_{\text{CARNOT}} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \Rightarrow T_f = T_c (1 - \eta_{\text{CARNOT}}) = 723,15 (1 - 0,6) = 289,26\text{ K}.$$

Por otro lado, la expansión adiabática corresponde al proceso ($B \rightarrow C$) de la figura 2.7 y, según la primera de las ecuaciones adiabáticas (2.18), se tendrá: $T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1}$. Pero $T_B = T_c = 723,15\text{ K}$ y $T_C = T_f = 289,26\text{ K}$, por lo que:

$$\frac{V_C}{V_B} = \left(\frac{T_c}{T_f} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \left(\frac{723,15}{289,26} \right)^{\frac{1}{0,4}} = 9,88.$$

2.6. El Segundo Principio

Existen diversas formulaciones del Segundo Principio de la Termodinámica. El enunciado de Kelvin-Planck establece que:

Ninguna máquina térmica, funcionando cíclicamente, puede absorber energía térmica de un depósito de energía o foco y realizar una cantidad equivalente de trabajo.

Es decir, no hay posibilidad de extraer calor de un foco térmico y convertirlo íntegramente en trabajo mediante una máquina cíclica. La máquina capaz de hacerlo (figura 2.8) – denominada móvil perpetuo de segunda especie– violaría este Segundo Principio.

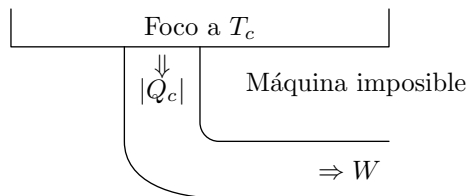


Figura 2.8: Móvil perpetuo de segunda especie.

El móvil perpetuo de segunda especie *no* contradice el Primer Principio de la Termodinámica, pues conserva la energía (a diferencia del móvil perpetuo de primera especie, que generaba su propia energía). El enunciado de Clausius para el Segundo Principio afirma que:

Es imposible construir una máquina cíclica que no produzca otro efecto que transferir calor continuamente desde un cuerpo hacia otro que está a más temperatura.

Este enunciado indica la unidireccionalidad del flujo de calor ya discutida en secciones precedentes. Es posible probar que ambos enunciados (Kelvin-Planck y Clausius) son equivalentes. En definitiva, el Segundo Principio establece la imposibilidad de determinados procesos (recuérdese los ejemplos del epígrafe 2.3).

2.7. Entropía. Entropía e irreversibilidad

En un proceso reversible infinitesimal en el que tenga lugar un intercambio de calor δQ_{rev} , es posible relacionar este calor intercambiado y la temperatura T a la que se intercambia por medio de una nueva variable de estado (la entropía, S), definida en los términos siguientes:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}. \quad (2.28)$$

La función así definida *no depende* del camino por el que evoluciona el sistema, sino exclusivamente de su estado inicial y final⁴, por lo que es una variable de estado. El calor

⁴Para un proceso reversible de un gas ideal, puesto que $dU = n c_v dT$ y $\delta W = p dV = nRT \frac{dV}{V}$, será

$$\delta Q_{rev} = n c_v dT + nRT \frac{dV}{V} \quad \text{ó} \quad \frac{\delta Q_{rev}}{T} = n c_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}.$$

Los términos de la derecha son integrales perfectas (incluso aunque c_v varíe con T , mientras sólo varíe con ella). Integrando

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = n c_v \log \frac{T_2}{T_1} + nR \log \frac{V_2}{V_1}$$

por lo que $\int_1^2 \delta Q_{rev}/T$ sólo depende de la situación inicial (T_1, V_1) y final (T_2, V_2) , *no* del proceso.

aportado o absorbido durante un proceso reversible infinitesimal viene dado, entonces, por

$$\delta Q_{rev} = T dS. \quad (2.29)$$

Para un proceso finito reversible $A \rightarrow B$, la variación de entropía se calculará como

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}. \quad (2.30)$$

Pero, ¿qué significado tiene la entropía? Tiene varias interpretaciones de las que, posiblemente, la más importante sea la que caracteriza la irreversibilidad de un proceso: en un proceso irreversible, la entropía del universo siempre aumenta. Por universo se entiende el conjunto aislado de sistema y entorno. Podemos perfectamente disminuir la entropía de nuestro sistema, pero a costa de aumentar en una cantidad mayor la del entorno. El resultado final es un aumento de entropía del universo.

Desde el punto de vista microscópico, puede interpretarse la entropía como una medida del grado de desorden. Un sistema gana entropía cuanto más caótico sea el movimiento de las partículas que lo forman. Por ejemplo, supongamos 1 kg de hielo a 0°C que funde hasta agua a 0°C . ¿Cual es la variación de entropía?

$$\Delta S = S_{\text{liq}} - S_{\text{sol}} = \frac{mL_f}{T} = \frac{1 \text{ kg} \times 334 \text{ kJ/kg}}{273 \text{ K}} = 1,22 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}. \quad (2.31)$$

En el proceso ha aumentado la entropía. Obviamente, las moléculas de agua están menos ordenadas (movimiento más caótico) que las de hielo.

La formulación del segundo principio en términos de la entropía puede hacerse como:

Para todo proceso de un sistema aislado, $\Delta S \geq 0$. Como el universo es un sistema aislado, $(\Delta S)_U \geq 0$. La igualdad se cumple sólo en el caso de procesos reversibles. En todos los procesos irreversibles, la entropía del universo aumenta. Sólo en los procesos reversibles, la entropía del universo permanece constante.

Veamos esto con algunos ejemplos:

2.7.1. Ejemplo: Transmisión de calor de un foco caliente (T_c) a uno frío (T_f)

Calcular la variación de la entropía del universo en el proceso de transmisión de calor entre dos focos puestos en contacto térmico

Supongamos que, al poner en contacto térmico dos focos, se transfiere una cantidad $|Q|_{rev}$ de calor del foco caliente (que cede reversiblemente un calor $|Q|_{rev}$ a una temperatura T_c) al foco frío (que absorbe reversiblemente un calor $|Q|_{rev}$ a una temperatura T_f) como ilustra la figura 2.9. La variación de entropía en el foco caliente es

$$\Delta S_c = -\frac{|Q|_{rev}}{T_c}, \quad (2.32)$$

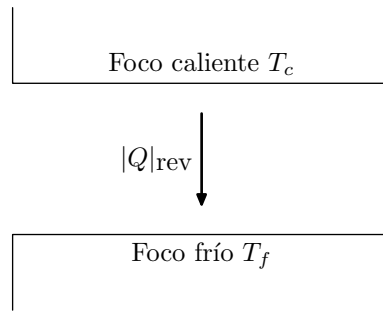


Figura 2.9: Transferencia de calor entre dos focos.

mientras que la variación de entropía en el foco frío es

$$\Delta S_f = \frac{|Q|_{rev}}{T_f}. \quad (2.33)$$

Por tanto, la entropía del foco caliente disminuye, mientras que la del foco frío aumenta. La variación total de entropía del universo será:

$$\Delta S = \Delta S_c + \Delta S_f = \frac{|Q|_{rev}}{T_f} - \frac{|Q|_{rev}}{T_c} > 0. \quad (2.34)$$

Puesto que la entropía del universo aumenta, el proceso es irreversible. Nótese que, aunque las transferencias de calor en los focos se hacen de forma reversible, el proceso completo es irreversible.

2.7.2. Ejemplo: Expansión adiabática libre de un gas ideal

Calcular la variación de la entropía del universo en el proceso de expansión adiabática libre de un gas ideal. Considérese que el gas ideal, encerrado en un recipiente hermético y adiabático, en el que inicialmente sólo ocupa un volumen V_1 se expande libremente eliminando la membrana que lo separa de la región de volumen V_2 , donde inicialmente hay vacío (ver figura 2.10).

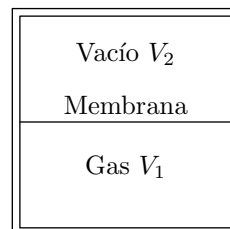


Figura 2.10: Expansión adiabática libre de un gas ideal.

Puesto que se expande contra el vacío, $W = 0$. Además, al ser paredes adiabáticas $Q = 0$ por lo que $\Delta U = 0$ ⁵, esto es, no hay variación de energía interna en el proceso.

⁵Por ser gas ideal, ello implica que $T_i = T_f$.

Es, evidentemente, un proceso irreversible, puesto que mientras dura no es posible definir variables como la presión, entre otras. Esta indeterminación de las variables mientras dura el proceso no es importante desde el punto de vista de las variables de estado, U , S , etc., que sabemos que sólo dependen del estado inicial y del final. Así, podemos asegurar que $U_f = U_i$. ¿Podríamos decir también que $S_f = S_i$ puesto que $Q = 0$? No, porque $\Delta S = \delta Q_{rev}/T$ sólo es cierto para procesos reversibles y éste *no lo es*. Sin embargo, como la entropía sólo depende del estado inicial y final y no del proceso que se siga, podríamos pasar del estado inicial al final siguiendo uno reversible. Por ejemplo, podemos escoger una expansión isotérmica cuasiestática entre el volumen inicial V_1 y el final V_T y calcular en él la variación de entropía.

En este proceso reversible, el sistema no está aislado y $W = |Q|_{rev}$ por ser $\Delta U = 0$, y ya sabemos que W viene dado por (2.8). Así, resulta

$$|Q|_{rev} = W = nRT \log \frac{V_T}{V_1} \quad (2.35)$$

y

$$\Delta S = \frac{|Q|_{rev}}{T} = nR \log \frac{V_T}{V_1} > 0 \quad (2.36)$$

pues $V_T > V_1$. Puesto que, en el proceso irreversible inicial, nuestro sistema estaba aislado, el entorno no varía su entropía y $\Delta S = (\Delta S)_U > 0$ es también la variación de entropía del universo.

2.8. Degradación de la energía. Energía utilizable

Desde el punto de vista práctico, la entropía está muy relacionada con el concepto de degradación de la energía. Si tenemos un cuerpo deslizándose sobre una mesa (con energía cinética E_c) y existe fricción, al cabo de un cierto tiempo se detiene. Su energía cinética se ha transformado en calor, sin variación de la energía total, pero con la siguiente consecuencia práctica: ahora es imposible obtener del calor disipado la energía cinética inicial. Para recuperar esta energía, necesitaríamos extraer del foco calorífico donde ha ido a parar la energía cinética (mesa) una cantidad de calor mayor que la que se cedió al frenar el bloque, y cederlo a una máquina térmica, que a su vez cederá calor a un foco más frío, siendo la diferencia de calor el trabajo.

Aunque la energía cinética y el calor disipado son formas de energía, la diferencia es que la primera es de *más alto grado*, es aprovechable al 100 %, por ejemplo para convertirla en energía eléctrica moviendo una turbina, y la segunda nunca llegará al 100 % de aprovechamiento porque lo prohíbe el Segundo Principio. Su valor exacto depende de la eficiencia del motor térmico que pueda extraerla.

Puede verse que los fenómenos de degradación de la energía están ligados al hecho de que los fenómenos son irreversibles, es decir, ocurren en una sola dirección (la flecha del tiempo). Por tanto, es de esperar una relación directa entre el aumento de entropía en los procesos irreversibles y la degradación de la energía. Veamos un ejemplo: en una expansión adiabática libre de un gas ideal, hemos visto que el aumento de entropía del universo es

$$(\Delta S)_U = nR \log \frac{V_f}{V_i}. \quad (2.37)$$

Este aumento de entropía ocurre a una temperatura T . Siempre ocurre que en los procesos irreversibles hay una pérdida inevitable de energía teóricamente aprovechable que coincide con *el producto del aumento de entropía del universo multiplicado por la temperatura del foco más frío (si hay más de uno)*.

En la expansión adiabática libre del gas ideal, según esta definición, la energía perdida asociada a la irreversibilidad será:

$$E_{\text{deg}} = (\Delta S)_U T = nRT \log \frac{V_f}{V_i} \quad (2.38)$$

Si, en lugar de seguir ese proceso irreversible, hubiésemos realizado una expansión isoterma y reversible de nuestro gas ideal, el trabajo que hubiera proporcionado (energía aprovechable) vendría dado por (2.8) y coincide exactamente con (2.38).

Otro ejemplo de lo anterior es la transmisión libre de calor entre un foco a T_c y otro a T_f estudiado en el epígrafe 2.7.1. El aumento de entropía en este proceso irreversible viene dado por (2.34) y, según la definición anterior, la energía degradada será dicha ecuación multiplicado por la temperatura del foco frío, es decir

$$E_{\text{deg}} = \left(\frac{|Q|_{\text{rev}}}{T_f} - \frac{|Q|_{\text{rev}}}{T_c} \right) T_f = |Q|_{\text{rev}} \left(1 - \frac{T_f}{T_c} \right) \quad (2.39)$$

En lugar de permitir la transmisión libre del calor entre ambos focos, podríamos haber puesto a funcionar entre ellos una máquina de Carnot. El calor cedido por el foco caliente, $|Q|_{\text{rev}}$, sería el mismo, pero ahora parte de él es aprovechable como otro tipo de energía. Este trabajo es

$$W = \eta |Q|_{\text{rev}}, \quad (2.40)$$

de acuerdo con la definición de rendimiento. Para una máquina de Carnot, $\eta_{\text{CARNOT}} = 1 - T_f/T_c$, por lo que, de nuevo

$$W = |Q|_{\text{rev}} \left(1 - \frac{T_f}{T_c} \right) \quad (2.41)$$

que coincide con la energía degradada en el proceso irreversible y que ahora, utilizando la máquina de Carnot, se aprovecha en forma de trabajo. Sólo si el proceso es reversible, $(\Delta S)_U = 0$ y la energía no se degrada.