

Termodinámica

2º curso de la Licenciatura de Físicas

Lección 6

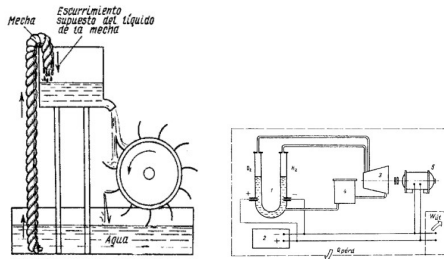
- **Introducción**
- **Procesos Termodinámicos en sistemas aislados monocomponentes**
- **Procesos Termodinámicos en subsistemas: Procesos reversibles y cuasiestáticos**
- **Energía, trabajo, calor y primer principio**
- **Fuentes de Trabajo y baños térmicos reversibles**
- **Máquinas Térmicas**
- **Efecto Joule**
- **Teoremas Clásicos: Segundo Principio de la Termodinámica, Teorema de Carnot, Teorema de Clausius,...**

1. Introducción

Un proceso es, según la Real Academia de la Lengua, un conjunto de las fases sucesivas de un fenómeno natural o de una operación artificial

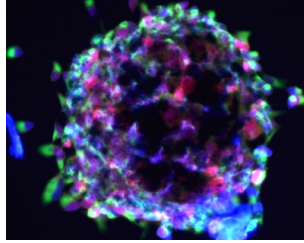
PREGUNTAS:

- ¿Son todos los procesos posibles?



(Mostrar algunos móviles perpétuos)

- ¿Podemos construir una máquina (conjunto de procesos) que sólo extraiga energía de su entorno y la convierta en trabajo útil ?¿En orden?



- ¿Podemos convertir todo el trabajo en calor? ¿Cuanto?
- ¿Podemos convertir todo el calor en trabajo? ¿Cuanto?
- ¿Qué es el trabajo?¿Qué es el calor?

Uno de los elementos esenciales en el desarrollo de la Termodinámica fue el comprender las equivalencias entre las distintas formas de energía (eléctrica, mecánica, química,...), su conservación y la capacidad de conversión de unas en otras y/o en trabajo. Desde el punto de vista de la Termodinámica se observó que NO todos los procesos son posibles, por ejemplo:

- Podemos convertir prácticamente todo el trabajo realizado sobre un cuerpo por rozamiento en un incremento de su energía interna.
- No todo el trabajo que se da a un refrigerador se convierte en una disminución de la energía interna en su interior y por lo tanto de su temperatura.

La posibilidad o imposibilidad de crear máquinas o procesos en el contexto de la Termodinámica quedaron expresadas por las siguientes contribuciones:

- Un proceso cuyo único resultado final sea extraer calor de una fuente a cierta temperatura y convertirlo en trabajo es imposible *Lord Kelvin*
- Un proceso cuyo único resultado sea transferir calor desde un cuerpo a cierta temperatura a otro a una temperatura superior es imposible *Clausius*

Aunque parezca extraño en este momento las frases de Kelvin y Clausius son dos formas equivalentes de expresar lo que ya sabemos, que todos los procesos espontáneos incrementan la entropía y los que la decrementan no pueden ser espontáneos. Este hecho va a ser esencial en el estudio y caracterización de los procesos. Así **la Termodinámica limita y caracteriza de forma determinante los procesos físicos macroscópicos**

El objetivo de esta lección es definir y desarrollar en el contexto de la Termodinámica el concepto de **proceso** y los principios generales que deben de cumplir (el principio de conservación de la energía total y el principio de maximización de la entropía) así como precisar las definiciones de **Calor, Trabajo, Máquinas térmicas, Rendimientos óptimos,...**

2. Procesos Termodinámicos en sistemas aislados monocomponentes

¿Cómo podemos relacionar la Termodinámica que trata de sistemas en estados de equilibrio (y por lo tanto estacionar-

ios) con procesos que presuponen mecanismos por los que el estado del sistema cambia en cierta escala temporal macroscópica?

Definición: Un Proceso Termodinámico es el paso de un sistema termodinámico de un estado de equilibrio inicial a otro estado de equilibrio final.

De esta forma, sabiendo que el punto de partida inicial y final del proceso deben de ser estados de equilibrio podemos establecer los elementos mínimos necesarios para que dicho proceso pueda realizarse.

Los procesos más simples los podemos realizar sobre sistemas aislados monocomponentes en los que podemos variar alguna de sus ligaduras internas.

Sabemos que las propiedades termodinámicas de estos sistemas quedan determinadas por la función entropía:

$$S = S(U, A, B, C, \dots) \quad (1)$$

donde (U, A, B, C, \dots) son el conjunto de observables que caracterizan el estado de equilibrio y hemos explicitado el observable U -energía interna por su relevancia (ya discutida).

La función $S(U, A, B, \dots)$ es continua y diferenciable. Además consideramos que $\partial S/\partial U \geq 0$ (i.e. $T \geq 0$), lo que garantiza su invertibilidad respecto U .

Un sistema aislado en equilibrio termodinámico evoluciona **espontáneamente** a otro estado de equilibrio si eliminamos una ligadura interna. En ese caso sabemos que la ENTROPIA FINAL del sistema es mayor o igual que la ENTROPIA INICIAL (la igualdad se produce únicamente cuando el estado inicial es el que maximaliza su función entropía respecto a la

ligadura que se elimina). Esto es:

$$\Delta S \equiv S(U, A_f, B, \dots) - S(U, A_0, B, \dots) \geq 0 \quad (2)$$

donde A_f es solución de

$$\frac{\partial S(U, A_f, B, \dots)}{\partial A_f} = 0 \quad (3)$$

La limitación que tienen estos procesos es que el estado de equilibrio FINAL del mismo NO ES REGULABLE y viene completamente dado por la forma matemática de la función entropía del sistema.

Si queremos tener algún control del estado final del sistema hemos de utilizar sistemas auxiliares que interaccionen con éste.

3. Procesos Termodinámicos en subsistemas: Procesos reversibles y cuasiestáticos

Sean dos sistemas termodinámicos en estados (U_1, V_1, N_1) y (U_2, V_2, N_2) . La entropía del sistema conjunto aislado viene dada por

$$s(u_1, v_1; u, v) = xs^{(1)}(u_1, v_1) + (1-x)s^{(2)}(u_2, v_2) \quad (4)$$

donde

$$x = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \quad u = xu_1 + (1-x)u_2 \quad v = xv_1 + (1-x)v_2 \quad (5)$$

Si relajamos las ligaduras internas que mantienen constante los valores (u_1, v_1) y (u_2, v_2) (suponemos que el número de partículas de ambos sistemas permanecen fijos) sabemos que

el sistema conjunto evolucionará espontáneamente a un estado donde los valores (u_1, v_1) del estado final son los que maximalizan la entropía del sistema conjunto. Esto es:

$$\begin{aligned} T^{(1)}(u^*, v^*) &= T^{(2)}\left(\frac{u - xu^*}{1 - x}, \frac{v - xv^*}{1 - x}\right) \\ P^{(1)}(u^*, v^*) &= P^{(2)}\left(\frac{u - xu^*}{1 - x}, \frac{v - xv^*}{1 - x}\right) \end{aligned} \quad (6)$$

Obviamente el incremento de entropía que se produce en este proceso desde cualquier valor inicial (u_1, v_1) hasta (u^*, v^*) es positivo.

Un caso especialmente interesante lo obtenemos en el límite $x \rightarrow 0$. Desarrollando las anteriores expresiones para pequeños valores de x obtenemos:

$$\begin{aligned} T^{(1)}(u^*, v^*) &= T^{(2)}(u, v) + O(x) \\ P^{(1)}(u^*, v^*) &= P^{(2)}(u, v) + O(x) \\ \Delta s &= s(u_1, v_1; u, v) - s(u^*, v^*; u, v) = O(x\Delta u^2, x\Delta v^2) \end{aligned} \quad (7)$$

donde $\Delta u = u^* - u_1$ y $\Delta v = v^* - v_1$. Por último, si nos fijamos en la variación de la entropía del sistema (1) obtenemos:

$$\begin{aligned} \Delta s^{(1)} &= s^{(1)}(u^*, v^*) - s^{(1)}(u_1, v_1) \\ &= \Delta u \frac{1}{T^{(1)}(u^*, v^*)} + \Delta v \frac{P^{(1)}(u^*, v^*)}{T^{(1)}(u^*, v^*)} + O(\Delta u^2, \Delta v^2) \\ &= \Delta u \frac{1}{T^{(2)}(u, v)} + \Delta v \frac{P^{(2)}(u, v)}{T^{(2)}(u, v)} + O(x\Delta u, x\Delta v) \end{aligned} \quad (8)$$

La interpretación física de estos procesos límite es clara:

1. Si ponemos en contacto un sistema en un estado de equilibrio arbitrario (sistema (1)) con otro INFINITAMENTE

MAS GRANDE en otro estado, el primero evolucionará EXPONTANEAMENTE al estado de equilibrio mutuo.

2. La entropía global del proceso puede hacerse tan pequeña como queramos
3. La variación de entropía del sistema (1) se relaciona con las variaciones de su energía interna y volumen específico y con las presiones y temperaturas DADAS POR EL SISTEMA (2).

En conclusión: podemos provocar cambios espontáneos del estado de equilibrio de un sistema a otro arbitrario si lo ponemos en contacto con otro sistema INFINITAMENTE MAS GRANDE en un estado de equilibrio adecuadamente preparado. La entropía global podemos hacerla tan pequeña como queramos. En particular, podemos realizar el proceso $(u_1, v_1) \rightarrow (u^*, v^*) \rightarrow (u_1, v_1)$ de forma espontánea (poniendo al sistema en contacto con los sistemas auxiliares adecuados) de forma que la entropía global del proceso sea tan pequeña como queramos.

Definición: Un proceso termodinámico es **reversible** si $\Delta S \equiv S(\text{final}) - S(\text{inicial}) = 0$

Definición: Un proceso termodinámico es **irreversible** si $\Delta S \equiv S(\text{final}) - S(\text{inicial}) > 0$

En el límite $x \rightarrow 0$, los procesos anteriormente descritos son REVERSIBLES

NOTAR:

- Si $\Delta S > 0$ no somos capaces de volver al estado inicial simplemente manipulando las ligaduras internas que quedan

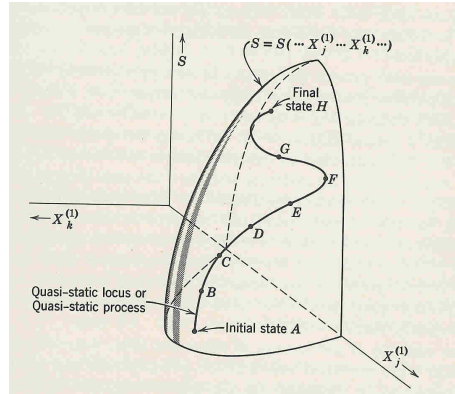
(pues si eso fuese posible lograríamos, por ejemplo, ordenar al sistema a coste cero i.e. **existiría un Demonio de Maxwell**)

- Todos los procesos termodinámicos son **IRREVERSIBLES**. Sin embargo, en el límite $x \rightarrow 0$ podemos idealizarlos y considerarlos como prácticamente **REVERSIBLES**.
- La única forma conocida de acercarse experimentalmente a un proceso **REVERSIBLE** es realizando el proceso **MUY LENTAMENTE** poniendo al sistema en contacto de baños térmicos enormes y/o con pistones que varían el volumen del sistema, de forma que el sistema pase, en la práctica, por una secuencia ordenada de estados de equilibrio sin que varíe de forma apreciable la entropía global del sistema.
- Solo para los procesos reversibles podemos utilizar las relaciones entre estados de equilibrio que dedujimos en capítulos anteriores. En particular la expresión:

$$ds^{(1)} = \frac{du^{(1)}}{T} + \frac{Pdv^{(1)}}{T} \quad (9)$$

debemos interpretarla con la variación diferencial de entropía que sufre el sistema (1) cuando lo ponemos en contacto con un sistema auxiliar infinitamente grande que está a temperatura T y presión P .

Definición: Un **proceso cuasiestático** entre dos estados de equilibrio A y H es cualquier curva definida sobre la hipersuperficie $S = S(U, A, B, \dots)$ que conecta dos puntos de la hipersuperficie A y H .



Gráficamente tiene la forma:

NOTAR:

- Un proceso cuasiestático es (en general) una sucesión ordenada de estados de equilibrio de un sistema. Un proceso **REAL** es una sucesión **temporal** de estados (de equilibrio o no) de un sistema.
- Podemos aproximarnos al PROCESO CUASIESTÁTICO utilizando procesos reales que nos lleven a estados de equilibrio intermedio B, C, D, \dots . Puesto que el pasar de un estado de equilibrio a otro se ha de esperar (en la práctica) un tiempo suficientemente largo, un proceso cuasiestático es extremadamente lento.
- **TODO** proceso reversible es cuasiestático pero no todo proceso cuasiestático es reversible. Por ejemplo, una rueda de paletas puede agitar un fluido tan lenta y cuidadosamente como sea necesario para que se pueda considerar que está en equilibrio en todo momento. A pesar de ello, no se pueden deshacer los cambios que provoca la rueda

de paletas sin alterar las ligaduras internas o modificar el medio.

4. Energía, trabajo, calor y primer principio

There is a fact, or if you wish, a law governing all natural phenomena that are known to date. There is no known exception to this law, it is exact as far as we know. The law is called the conservation of energy. It states that there is a certain quantity, which we call energy, that does not change in the manifold changes which nature undergoes. That is a most abstract idea, because it is a mathematical principle; it says that there is a numerical quantity which does not change when something happens. It is not a description of a mechanism, or anything concrete; it is just a strange fact that we can calculate some number and when we finish watching nature go through her tricks and calculate the number again, it is the same.

Richard Feynman

- Lo esencial de la cita de Feynman es la observación de que la energía, al contrario que la materia, es una creación humana que sólo adquiere sentido mediante el cálculo. No debe pensarse en ella como algún tipo de sustancia del estilo de los fluidos imponderables comunes en la ciencia del siglo XVIII, como el flogisto o el calórico.
- Sabemos calcular la energía de un sistema de partículas clásico:

$$U = K + V \tag{10}$$

donde K es la energía cinética total de las partículas (calculada suponiendo que el centro de masas está en re-

poso) y V es la energía potencial de interacción entre las partículas.

- U se denomina en termodinámica **energía interna**.
- La Mecánica Clásica nos demuestra que U no varía en el tiempo si el sistema es aislado y por ello tomamos su valor como una de las propiedades que caracterizan al sistema en equilibrio termodinámico.
- La única forma para variar la energía interna es hacer interaccionar al sistema con el exterior de forma que se realice un **Trabajo externo** sobre él. Entonces la variación de energía interna del sistema al pasar de un estado 1 al 2 viene dada por:

$$U_2 - U_1 = W_{ext}(1 \rightarrow 2) \quad (11)$$

- Notar que el trabajo externo es realizado por un sistema de partículas exterior al dado que interaccionan con éste de forma que ambos modifican su estado.
- Ese trabajo externo se puede dividir en dos términos:
 - **Trabajo macroscópico** ($W_{mac}(1 \rightarrow 2)$): **Trabajo realizado sobre el sistema por otro sistema y que podemos regular y controlar**. Por ejemplo, el trabajo que se realiza al aplicar una fuerza sobre un pistón movable una distancia dada es $W = F.l$.
 - **Trabajo nomacroscópico** ($W_{nomac}(1 \rightarrow 2)$): Realizado por la interacción entre las partículas del sistema y el exterior a éste que **NO** podemos regular y/o controlar

macroscópicamente. Es comunmente llamado **Calor absorbido o cedido por el sistema**, Q .

- De esta forma podemos escribir:

$$U_2 - U_1 = Q(1 \rightarrow 2) + L(1 \rightarrow 2) \quad (12)$$

- Esta relación se denomina **Primer Principio de la Termodinámica**.

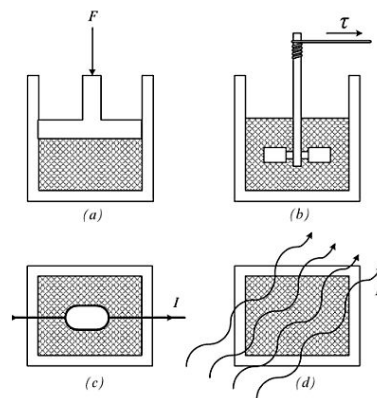
- **NOTAR:**

- Notar que el Primer Principio asume que la conservación de la energía microscópica se aplica a los sistemas macroscópicos y sobre todo introduce los conceptos de TRABAJO MACROSCOPICO y CALOR. Son conceptos definidos por la experiencia macroscópica y que ahora se han de conectar con las relaciones termodinámicas que conocemos.
- Atención a los signos de Q y L . El trabajo **aplicado** sobre el sistema es de signo opuesto al trabajo **realizado** por el sistema sobre el exterior. En particular, el trabajo puede ser realizado **sobre el sistema** ($L > 0$) o **por el sistema** ($L < 0$), o no haberlo ($L = 0$), y ser de cualquier clase (eléctrico, mecánico, magnético, etc.). El calor puede ser absorbido o cedido por el sistema ($Q > 0$ o $Q < 0$), o no haberlo ($Q = 0$). La energía interna puede aumentar ($\Delta U > 0$), disminuir ($\Delta U < 0$) o permanecer constante ($\Delta U = 0$).
- Además, las transferencias de energía en forma de trabajo y calor pueden ser simultáneas o consecutivas.

- Todas estas posibilidades se llevan a la práctica mediante paredes adecuadas: **adiabáticas** ($Q = 0$), esto es, paredes que excluyen todos los intercambios de energía excepto los que pueden clasificarse como alguna forma de trabajo macroscópico. **Paredes diatérmicas** ($Q \neq 0$), etc.
- En cualquier caso, la suma algebraica del calor transferido y del trabajo realizado sobre un sistema siempre es igual a la variación de energía interna. Y esto independientemente de que el proceso se haya hecho por vía reversible o irreversible.

TRABAJO MACROSCÓPICO

- Se puede realizar trabajo macroscópico sobre un sistema de muchas formas. En la figura siguiente se describen distintas clases de trabajo:



- a) Empujando el pistón de un cilindro que contiene el sistema: $L = -P_{\text{ext}}\Delta V$.

- b) Haciendo rotar una rueda de paletas inmersa en el sistema: $L = \tau \Delta\theta$.
 - c) Incluyendo en el sistema un elemento de un circuito sometido a una diferencia de potencial: $q\Delta\Phi$.
 - d) Aplicando un campo eléctrico: $E\Delta P$.
- Consideremos con más detenimiento el caso *a*. En general, el trabajo diferencial que realiza una fuerza externa F_{ext} que desplaza un pistón venciendo una fuerza de rozamiento F_{R} es

$$\delta L = -(F_{\text{ext}} - F_{\text{R}})dl = -F_{\text{ext}}dl - F_{\text{R}}dl = -P_{\text{ext}}dV - \underbrace{F_{\text{R}}dl}_{\text{fricción}}.$$

Si el proceso es cuasiestático, entonces la presión del sistema es en todo momento $P = P_{\text{ext}}$. Además, si no hay efectos disipativos: $F_{\text{R}} = 0$. De esta forma, el trabajo diferencial realizado en un proceso reversible sobre un sistema simple y cerrado es igual a

$$\delta L = -PdV.$$

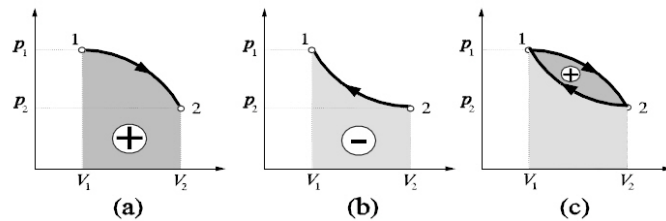
y, por lo tanto, el trabajo realizado para ir de un estado inicial (1) a otro final (2) es

$$L(1 \rightarrow 2) = - \int_1^2 PdV \quad (13)$$

NOTAR:

- OJO CON EL SIGNO DE LA DEFINICION: L es el trabajo que realizamos desde del exterior, así si queremos comprimir un gas, $\Delta V < 0$, el trabajo que realizamos debe de ser positivo.

- δL no es una diferencial exacta. Por ello, la integral L_{12} depende del proceso y no sólo de los estados inicial y final. Igualmente, no se escribe ΔL porque esta notación sugeriría que el sistema posee unos L_1 y L_2 cuya diferencia coincide con el trabajo realizado. **El trabajo no es función de estado, sino de proceso.**



- Para evaluar la integral PdV debe conocerse cómo varía P en función de V . Conocida $P(V)$, el módulo del trabajo es igual al área subtendida por la curva $P(V)$ entre los puntos 1 y 2. Se podrían dibujar un número infinito de trayectorias entre estos mismos estados y, aunque todas serían cuasiestáticas, el área bajo ellas será en general distinta, de acuerdo con el hecho de que el trabajo es función de proceso.
- El sentido en el que se recorre un proceso determina el signo del trabajo. En (a), $L_{12} > 0$, luego el medio hace trabajo sobre el sistema. En (b), $L_{21} < 0$, luego el sistema realiza trabajo sobre el medio. En (c) el trabajo neto que realiza el sistema, que en este caso es positivo, es igual al área encerrada por la trayectoria completa del ciclo.
- En la literatura **Trabajo macroscópico** se denomina simplemente **Trabajo**.

CALOR (TRABAJO NO-MACROSCÓPICO)

- El estado de un sistema puede cambiar sin que se haga trabajo sobre él (o sin que lo haga el sistema sobre el medio). Basta con ponerlo en contacto térmico con otro sistema a una temperatura diferente.
- **Definición de calor:** es lo que causa que el estado de un sistema cerrado cambie durante una interacción en la que no se realiza trabajo macroscópico de ninguna clase.

Realicemos algunas aclaraciones:

- Trabajo y calor son formas de transmisión de energía, NO son tipos de energía. Los cuerpos no poseen ni trabajo ni calor. El calor *pasa* pero no *está*.
- Antes de los experimentos de Joule, el calor se consideró primero como un fluido imponderable e indestructible, y como un tipo de movimiento después. **Ninguna de estas dos interpretaciones es correcta.**
- Calentar y elevar la temperatura son procesos físicos distintos. Se puede comunicar calor sin que aumente la temperatura (por ejemplo, en los cambios de fase; una barra metálica en estado estacionario puede perder calor al mismo ritmo que lo recibe). Recíprocamente, un cuerpo puede aumentar de temperatura sin recibir calor (por ejemplo, un fluido sobre el que se hace trabajo con una rueda de paletas, en el torneado de caones (Rumford), al hinchar un neumático o al frotarse las manos).
- La locución corriente “el trabajo disipado en la fricción

se convierte en calor” es engañosa. La disipación de energía por fricción es un proceso adiabático (no hay transferencia de calor) aunque implica cambios de temperatura pues el trabajo realizado incrementa la energía interna del sistema.

- **Equivalencia entre el calor y el trabajo mecánico:** cualquier cambio que el calor produzca en un cuerpo puede lograrse también mediante un trabajo equivalente (a razón de 4,18 Julios por cada caloría). Leer el artículo original de Joule en la página web de la asignatura.

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA APLICADO A PROCESOS REVERSIBLES

- Ya demostramos que en los procesos REVERSIBLES las variaciones de la entropía de un sistema termodinámico definido por las variables (U, V, N) cumple:

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{Pdv}{T} \quad (14)$$

que puede escribirse como

$$du = Tds - Pdv \quad (15)$$

En este caso, podemos identificar de forma sencilla cual es el **calor** que interviene en el proceso y cual el **trabajo**

- **Calor:** $\dot{d}Q = Tds$
- **Trabajo:** $\dot{d}L = -Pdv$

En general, si el estado de equilibrio de un sistema viene definido por un conjunto de variables macroscópicas (u, a_1, a_2, \dots) .

Entonces el calor y el trabajo que interviene en un PROCESO REVERSIBLE sobre ese sistema son:

- **Calor:** $dQ = Tds$
- **Trabajo:** $dL = -T \sum_i \frac{\partial s}{\partial a_i} da_i$

NOTAR:

- Un PROCESO REVERSIBLE ADIABATICO cumple $ds = 0$.
- Observar que el primer principio es una ley de conservación y algo más: afirma también que los términos del primer miembro son funciones de estado mientras que los del segundo lo son de proceso.
- En los procesos adiabáticos el trabajo realizado **sólo depende de los estados inicial y final** porque $\Delta U = L_{\text{adiabático}}$.
- No hay que pensar que el calor absorbido produce cambios de energía cinética mientras que el trabajo produce cambios de energía potencial. El calor absorbido incrementa la energía interna de sistema.

ALGUNAS APLICACIONES DEL PRIMER PRINCIPIO:

- **Compresión de un gas por la acción de un pistón:** Según vimos, $dL = -P_{\text{ext}}dV - \underbrace{F_{\text{R}}dl}_{\text{fricción}}$. El proceso es adiabático, luego $dU = dL$, es decir, que la variación de energía interna del sistema (el gas, el cilindro que lo contiene y el pistón) será igual al trabajo que se realiza sobre el gas más la energía

que se disipa en el mismo gas, las paredes del cilindro y en el pistón (que se calentarán).

En ausencia de fricción, $\Delta U = -P_{\text{ext}}\Delta V$, de donde se explica el origen del signo menos porque al comprimir el gas se reduce su volumen ($\Delta V < 0$) y aumenta su energía interna ($\Delta U > 0$). Por último, si el proceso que se realiza es *cuasiestático* entonces en todo momento $P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} = P$, pues el pistón se mueve siguiendo estados de equilibrio en los que la resultante de las fuerzas que se ejercen sobre él (la fuerza externa aplicada y la del gas debida a la presión interna) es nula.

- **Disipación de energía por una resistencia eléctrica:** Sea una resistencia eléctrica de valor R sumergida en agua. Se conecta a un generador de tal forma que pasa una intensidad I por ella. En este caso el trabajo externo realizado es $W = RI^2\Delta t$, donde Δt es el tiempo que la corriente atraviesa la resistencia. Suponiendo que no se ejerce ninguna otra acción sobre el agua, **no hay calor transferido** por lo que su variación de energía interna es $\Delta U = RI^2\Delta t$.

No hay que confundirse pensando en los “mecanismos” por lo que se disipa ese trabajo ya que éstos implican, típicamente, estados que no son de equilibrio y que por lo tanto están fuera del alcance de la Termodinámica. Simplemente hay que relacionar **los estados de equilibrio inicial y final**. Igual razonamiento se haría para el famoso experimento de Joule en el que, en lugar de una resistencia eléctrica, colocaba una rueda de paletas que giraba al caer un peso. El trabajo de realizado por la fuerza

gravitatoria al caer el peso se invierte íntegramente en incrementar la energía interna del sistema.

- **Energía transferida por una fuente de calor:** Sea un sistema en contacto con una fuente de calor. Por definición, no se realiza trabajo sobre el sistema y, por lo tanto, el calor transferido se usa exclusivamente en elevar la energía interna del sistema. Por lo tanto $\Delta U = Q$.

Pero, ¿cómo medir Q ? Joule dio la solución: Q es igual al trabajo realizado por una rueda de paletas, una resistencia eléctrica o cualquier otro mecanismo macroscópico que cambie la energía interna del sistema en la misma magnitud. Es lo que se denomina **equivalente mecánico del calor**. De esta forma se puede CUANTIFICAR el calor que absorbe un sistema.

Notar: Por abuso de lenguaje, muchas veces se dice o se lee que el trabajo de una resistencia o de una rueda de paletas se ha “convertido en calor”. Lo que en verdad se debe decir es que ese trabajo realizado es EQUIVALENTE al calor transmitido por una fuente de calor apropiada que produjese el mismo efecto sobre el sistema.

- **Coche acelerado sin deslizamiento de las ruedas con el suelo:** Tomamos como sistema el coche, incluyendo el motor y el combustible. No se realiza trabajo externo sobre el coche ni se aporta calor, de forma que se debe de cumplir que $\Delta U = 0$ que, a su vez, puede descomponerse en varias partes:

$$\Delta U = \Delta U_{\text{combustible}} + \Delta U_{\text{partes móviles internas}} + \Delta K_{\text{cm}},$$

Aquí $\Delta U_{\text{combustible}}$ es el cambio de energía interna que sufre el combustible al quemarse y que es negativo, $\Delta U_{\text{partes móviles internas}}$ es el incremento de energía interna que tienen los elementos del motor que se mueven y que es positivo y, por último, ΔK_{cm} es el incremento de energía cinética del centro de masas del coche, que es positivo. Así pues, el primer principio de la termodinámica implica que

$$-\Delta U_{\text{combustible}} = \Delta U_{\text{partes móviles internas}} + \Delta K_{\text{cm}}.$$

- **Aceleración de una caja sobre una superficie con rozamiento:** Tomamos como sistema la caja y la superficie. El trabajo realizado sobre el sistema es el producto de la fuerza externa por el desplazamiento del centro de masas de la caja, $L = F\Delta x_{\text{cm}}$. Como no se transfiere calor al sistema, $\Delta U = 0 + F\Delta x_{\text{cm}}$. El incremento de energía interna puede descomponerse en dos partes, una asociada a los efectos térmicos del rozamiento tanto en la superficie como en la caja, y la otra al incremento de energía cinética de la caja. Así pues,

$$\Delta U_{\text{term}} + \Delta K_{\text{cm}} = F\Delta x_{\text{cm}}. \quad (16)$$

Si la fuerza externa fuera idéntica a la de rozamiento, entonces no habría incremento de energía cinética y todo el trabajo externo se convertiría en energía interna térmica, aumentando la temperatura tanto de la caja como del suelo.

- **Empujar una pared estando sobre unos patines sin fricción:** El sistema es el cuerpo del patinador. No hay calor transferido ni trabajo realizado porque el punto donde se aplica

la fuerza que desplaza al patinador, sus manos, no se mueve (la fuerza es la que ejerce la pared sobre el patinador como reacción a la que él ejerce sobre la pared). La energía cinética que adquiere el cuerpo proviene de los procesos bioquímicos que tienen lugar en los músculos. Según el primer principio,

$$\Delta U = 0 = \Delta U_{\text{bioquímica}} + \frac{1}{2}mv_{\text{cm}}^2 = 0.$$

En palabras, el incremento de energía cinética del patinador se consigue a expensas de disminuir su energía interna.

5. Fuentes de Trabajo y baños térmicos reversibles

- Por el Primer Principio de la Termodinámica somos capaces de INTERPRETAR las relaciones termodinámicas en función de conceptos útiles para su aplicación práctica:
 - El movimiento espontáneo de un pistón que contiene un gas de presiones altas a bajas es el principio de la mayor parte de las máquinas que utilizamos.
 - El incremento de la energía interna de un sistema se puede reconvertir en parte en trabajo útil.
 - ...
- Antes de adentrarnos en el estudio de esas aplicaciones nos gustaría definir con más precisión lo que significa (desde el punto de vista termodinámico) ser un agente externo que realiza un trabajo.

- Se define **Fuente de Trabajo reversible** a aquel sistema termodinámico encerrado por una pared adiabática y tal que todos sus procesos internos son **cuasiestáticos**. Puesto que la fuente está aislada adiabáticamente, cuando se acopla a otro sistema únicamente puede variar su energía interna debido a la realización de trabajo macroscópico.
 - Un ejemplo es un gas encerrado en un recipiente con paredes adiabáticas y con un pistón móvil.
 - Notar que este tipo de sistemas puede **almacenar o dar trabajo** a otro sistema (incrementando o disminuyendo su energía interna).
 - Una resistencia eléctrica **NO** es una fuente de trabajo reversible.
- Se define **Fuente de Calor reversible** a aquel sistema encerrado por una pared que únicamente permite el paso de calor y en el que los procesos internos son **cuasiestáticos**. La variación de su energía interna se traduce en una variación de su entropía mediante la relación:

$$dU = TdS \quad (17)$$

- Podemos entender algo más el comportamiento de una Fuente de Calor Reversible si preparamos dos fuentes iguales con distintas energías internas y las ponemos en contacto térmico. Sabemos que inicialmente la entropía del sistema conjunto es:

$$\bar{S}(U_1, U - U_1) = S(U_1) + S(U - U_1) \quad (18)$$

donde suponemos que el número de partículas y volumen de cada fuente son iguales y fijos (no los explicitamos por

ahorrar notación). Sabemos que al poner las fuentes en contacto y permitir la interacción energética entre ellas, el estado de equilibrio final es el que maximaliza la entropía conjunta: $U_1 = U_2 = U/2$.

- Si inicialmente $U_1 = U/2 + \delta U$ y $U_2 = U/2 - \delta U$, la variación de entropía entre el estado inicial y final viene dado por

$$\begin{aligned} \delta S &= S_f - S_0 = S(U_1 - \delta U) + S(U_2 + \delta U) - S(U_1) - S(U_2) \\ &= \left[\frac{dS(U_2)}{dU_2} - \frac{dS(U_1)}{dU_1} \right] \delta U = \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \delta U > 0 \end{aligned} \quad (19)$$

donde T_i son las temperaturas iniciales de cada fuente. Observar que,

- La entropía del proceso para todo el sistema debe de incrementarse, luego el proceso es **irreversible**.
- Si la energía interna del sistema 1 es mayor que la del sistema 2 ($\delta U > 0$), para que se cumpla la desigualdad de la entropía se debe de cumplir que $T_1 > T_2$ para que el proceso sea espontáneo.
- Si estudiamos la variación de la entropía durante el proceso por el sistema 1 tenemos que

$$dS_1 = S(U_1 - \delta U) - S(U_1) = -\frac{\delta U}{T_1} \quad (20)$$

por lo que aplicando el segundo principio de la Termodinámica

$$dQ_1 = -\delta U \quad (21)$$

Esto es, el calor dado por el sistema 1 es igual al incremento de su energía interna lo que no es más que

el primer principio de la termodinámica aplicado al sistema 1.

- Si una Fuente de Trabajo o Calor reversible es suficientemente grande, los valores de sus parámetros intensivos (Presión en el caso del Pistón o Temperatura en el caso de la fuente de Calor) son constantes durante el proceso. En este caso la fuente de calor reversible se denomina **baño térmico**.
- Por ejemplo la atmósfera hace de baño térmico con una temperatura dada. Cualquier transferencia de energía entre la atmósfera y un sistema del laboratorio no incrementa la temperatura de la atmósfera en grado apreciable. Notar que si estudiamos el problema del calentamiento global de la atmósfera ésta ya no puede ser considerada como un baño térmico.
- El interés de acoplar fuentes de trabajo y calor reversibles a un sistema termodinámico dado es doble:
 - El proceso global (sistema+fuentes) es reversible (su entropía total permanece constante)
 - El trabajo realizado sobre la fuente de trabajo reversible es **máximo** y el calor transferido sobre la fuente de calor reversible es **mínimo** si el proceso global es reversible.

Esta última propiedad es muy interesante pues nos dice que el comportamiento óptimo de un proceso desde el punto de vista de trabajo obtenido o calor aplicado a un sistema se obtiene cuando el proceso es REVERSIBLE.

Procesos con trabajo máximo:

- **Teorema:** Los fuentes de trabajo reversible obtienen el máximo trabajo posible de un proceso.
- Sea un sistema cerrado compuesto por: un subsistema, una fuente de trabajo reversible y una fuente de calor reversible
- Supongamos que realizamos un proceso termodinámico que cambia el estado del subsistema del estado A al estado B . Esto es, su entropía y su energía interna pueden cambiar:

$$S_A \rightarrow S_B \quad , \quad U_A \rightarrow U_B \quad (22)$$

- Los cambios de entropía en el resto del sistema podemos estudiarlos dependiendo si el proceso global es reversible o no:

	Proceso Irreversible	Proceso reversible
Sistema	$\Delta S > 0$	$\Delta S = 0$
Subsistema (Z)	$S_B - S_A$	$S_B - S_A$
F. de Trabajo revers.(T)	0	0
F. de Calor revers.(C)	$\Delta S - (S_B - S_A)$	$-(S_B - S_A)$

- En general, el calor transferido (positivo o negativo) a la fuente térmica reversible es $d\dot{Q} = T_c dS_c$, esto es, para el proceso $A \rightarrow B$:

$$Q(Z \rightarrow C) = \int_{S_c(0)}^{S_c(f)} dS_c T_c(S_c) \quad (23)$$

donde $S_c(0)$ es la entropía del estado inicial de la fuente

de Calor C y $S_c(f)$ es su entropía final:

$$\text{Proceso Irreversible: } S_c(f) = S_c(0) + \Delta S - (S_B - S_A)$$

$$\text{Proceso Reversible: } S_c(f) = S_c(0) - (S_B - S_A)$$

- Donde que $T_c(S_c)$ es la temperatura de la fuente de Calor que, en la representación de la energía depende de su entropía (si fuese un **baño térmico** la Temperatura se puede considerar constante). Si suponemos que es una función definida positiva y que $\Delta S > 0$, entonces **la energía transferida por el sistema Z a la fuente de calor C es MAYOR si el proceso es irreversible**
- Ahora podemos aplicar el **primer principio de la termodinámica** al sistema Z :

$$U_B - U_A = Q(C \rightarrow Z) + W(T \rightarrow Z) \quad (24)$$

donde $W(T \rightarrow Z)$ es el trabajo aplicado por la fuente de trabajo T al subsistema Z y $Q(C \rightarrow Z)$ es el calor dado por la fuente térmica a Z y que cumple:

$$Q(C \rightarrow Z) = -Q(Z \rightarrow C) = - \int_{S_c(0)}^{S_c(f)} dS_c T_c(S_c) \quad (25)$$

- Así, el trabajo aplicado sobre el sistema Z es:

$$W(T \rightarrow Z) = U_B - U_A + \int_{S_c(0)}^{S_c(f)} dS_c T_c(S_c) = -W(Z \rightarrow T) \quad (26)$$

Es inmediato demostrar que

$$W_R(Z \rightarrow T) > W_I(Z \rightarrow T) \quad (27)$$

Donde W_R es el trabajo obtenido si el proceso es REVERSIBLE y W_I si es IRREVERSIBLE.

- **CONCLUSION:**

- Si $W(Z \rightarrow T) > 0$ el trabajo **EXTRAIDO** al sistema (trabajo dado por Z a la fuente de trabajo reversible) es máximo si el proceso es reversible.
- Si $W(Z \rightarrow T) < 0$ el trabajo **APLICADO** sobre el sistema (trabajo recibido por Z) es mínimo si el proceso es reversible.

Eficiencia:

- Hemos demostrado que los procesos reversibles optimizan el trabajo extraído a un sistema. Pero podemos analizar con más detalle el reparto energético entre el sistema Z y las fuentes de calor y trabajo reversibles.
- Supongamos que el proceso en el sistema Z es reversible y que los estados A y B están infinitesimalmente cercanos. Si aplicamos a éste el primer principio de la termodinámica:

$$dU = \dot{d}Q + \dot{d}W \quad , \quad \dot{d}Q = T_Z dS_Z \quad (28)$$

donde T_Z es la temperatura del sistema Z y S_Z es su entropía

- La variación de energía interna de la fuente de calor reversible viene dado por:

$$dU_C = T_C dS_C = \dot{d}Q_C \quad (29)$$

- Puesto que el proceso es **reversible** y la fuente de trabajo no sufre variaciones de entropía, tenemos que:

$$dS_Z + dS_C = 0 \quad \Rightarrow \quad dS_C = -dS_Z \quad (30)$$

Luego

$$\dot{d}Q = T_Z dS_Z \neq -\dot{d}Q_C = -T_C dS_Z \quad (31)$$

esto es, **el calor absorbido o expulsado por el sistema Z NO es, en magnitud, el mismo que el expulsado o absorbido por la fuente térmica**. Luego parte de esa diferencia energética debe de transformarse en trabajo.

- Nos preguntamos: si $\dot{d}Q < 0$ (el sistema transfiere al exterior calor) ¿Cuanto trabajo W' se puede obtener de ese calor?. Realizando balance energético:

$$|\dot{d}Q| = |\dot{d}Q_C| + W' \Rightarrow T_Z |dS_Z| = T_C |dS_C| + W' \quad (32)$$

Luego

$$W' = (T_Z - T_C) |dS_Z| \quad (33)$$

Suponemos que $T_Z > T_C$ para que W' sea positivo. Podemos **definir la eficiencia termodinámica de un aparato, ϵ** a la relación:

$$\epsilon = \frac{W'}{|\dot{d}Q|} = 1 - \frac{T_C}{T_Z} \quad (34)$$

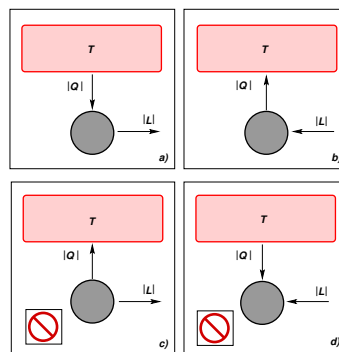
Luego cuanto más alta sea T_Z o más baja T_C la eficiencia se acercará a la unidad.

6. Máquinas Térmicas

- Hemos visto como un proceso termodinámico puede convertir calor en trabajo. Ahora nos interesa definir un

procedimiento para que esa conversión se realice ininter-
rumpidamente en el tiempo. Un procedimiento de ese
tipo se denomina **Ciclo Termodinámico**. El sistema se
compone en general de una o varias fuentes térmicas o
de trabajo reversibles y de un subsistema termodinámico
que al final de un proceso acaba en el mismo estado ini-
cial. De esta forma se puede repetir el proceso tantas
veces como se quiera y, obtener por ejemplo, trabajo de
forma continua (siempre que las fuentes térmicas no se
agoten).

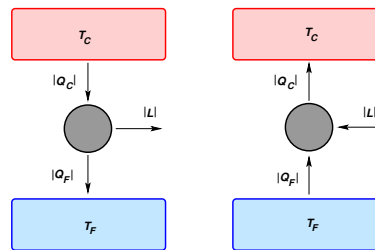
- Aplicando el primer principio al subsistema termodinámico se obtiene, $L + Q = 0$. Este hecho nos limita la posibilidad de la existencia de un ciclo desde el punto de vista de la termodinámica.
- Una forma de representar un ciclo termodinámico se realiza por diagramas donde se muestran explícitamente el trabajo y calor que se transfieren a las diversas fuentes de trabajo o baños térmicos en UN CICLO. Por ejemplo:



- Los ciclos (a) y (b) están permitidos por el primer principio siempre que $|Q| = |L|$. Si en (a) $Q = 0$ y $L < 0$ se tiene

un **móvil perpetuo de primera especie**. (c) y (d) están prohibidos para cualesquiera Q y L .

- Los **motores** (a la izquierda), **refrigeradores** y **bombas de calor** (a la derecha) son máquinas térmicas con propósitos concretos. Los motores proporcionan trabajo a costa de absorber calor. Los refrigeradores y bombas de calor son termodinámicamente indistinguibles. En los primeros lo que se pretende es extraer calor de una determinada fuente, y en los segundos suministrarlo.

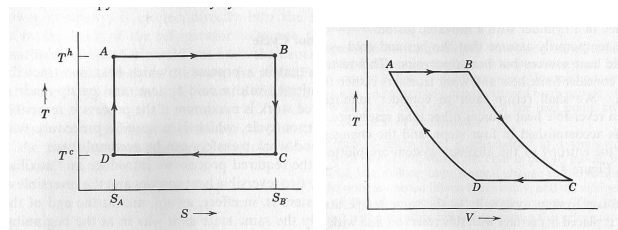


- **RECORDAR:**

- Una máquina termodinámica se dice que es reversible si lo es el proceso cíclico de su subsistema. En este caso, se puede invertir el ciclo de tal forma que si la máquina es un motor pasará a funcionar como una bomba, y el trabajo producido por el motor será ahora el que consuma la bomba, etc.
- En una máquina reversible todo lo que se consiga al recorrer un proceso cíclico en un sentido se deshace al recorrerlo en el sentido contrario.
- El rendimiento de una máquina térmica es igual al cociente entre la energía que se procura y la necesaria para obtenerla.

Máquina	ΔU (del subsistema)	Rendimiento
Motor	$ Q_C - Q_F - L = 0$	$0 < \eta = L / Q_C < 1$
Refrigerador	$ Q_F - Q_C + L = 0$	$\eta = Q_F / L > 0$
Bomba de calor	$ Q_F - Q_C + L = 0$	$\eta = Q_C / L > 1$
Convertor	$- Q + L = 0$	$\eta = L / Q = 1$

- Veamos algunos ejemplos de **CICLOS TERMODINÁMICOS**
- 1. CICLO DE CARNOT:**



– El sistema está compuesto de dos baños térmicos de temperaturas T^h y T^c ($T^h > T^c$), una fuente de trabajo reversible y el subsistema que realiza el proceso. El proceso sigue cuatro pasos:

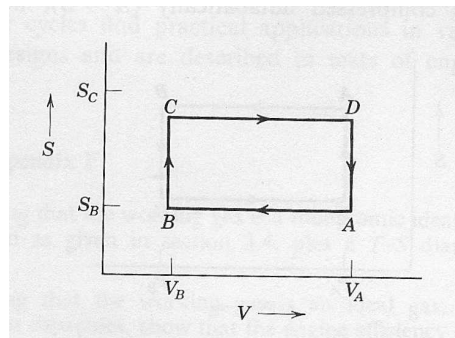
- * **1. $A \rightarrow B$:** Z se pone en contacto con la fuente T^h y toma su temperatura y se le permite expandir su volúmen. En este trozo del proceso un flujo de calor se inyecta sobre Z y se transfiere en parte en trabajo a la fuente de trabajo $\int PdV$.
- * **2. $B \rightarrow C$:** Se separa a Z del baño T^h y se deja que se expanda su volúmen adiabáticamente (solo en contacto con la fuente de trabajo) hasta que se enfria a la temperatura del otro baño térmico T^c .

Hay otra transferencia de trabajo a la fuente de trabajo.

- * **3. $C \rightarrow D$:** Z se comprime a temperatura constante T^c y se realiza hasta que la entropía del sistema alcanza la que tenía en A . En este trozo se transfiere trabajo desde la fuente de trabajo a Z y de Z hay un flujo de calor al baño térmico.
 - * **4. $D \rightarrow A$:** Z se comprime adiabáticamente hasta su estado inicial. La fuente de Trabajo realiza trabajo sobre Z .
- El calor transferido a Z en (1) es $T^h \Delta S$ y el calor que pierde Z en (3) es $T^c \Delta S$. Puesto que la energía se conserva, al final del ciclo el calor neto que absorbe el sistema, $(T^h - T^c) \Delta S$ es el trabajo neto realizado por el sistema.

2. CICLO DE OTTO:

El ciclo de Otto es una aproximación a un motor de gasolina y se muestra en la figura



El tramo $B \rightarrow C$ es el correspondiente a quemar la gasolina.

El tramo $C \rightarrow D$ es la transmisión del trabajo a las ruedas. Notar que en un verdadero motor de gasolina el proceso $D \rightarrow A$ incluye la expulsión del gas ya utilizado y la inyección de una nueva mezcla.

7. Efecto Joule

- **Efecto Joule:** Es la variación de temperatura que experimenta un sistema simple monocomponente que inicialmente está encerrado en un recipiente al permitirle expandirse en el vacío espontánea y adiabáticamente.
 - Por el Primer Principio sabemos que la energía interna inicial y final debe de ser la misma pues todo el proceso se realiza adiabáticamente y la expansión es espontánea, esto es:

$$\Delta u = 0 \quad , \quad \delta v > 0 \quad (35)$$

- El cambio en la densidad de entropía $s = s(u, v)$ para pequeñas variaciones del volúmen específico viene dado por:

$$ds = \frac{1}{T}du + \frac{P}{T}dv \quad (36)$$

que en nuestro caso se reduce a $ds = Pdv/T$. Puesto que $dv > 0$ la variación de la entropía es positiva luego el proceso es **irreversible**.

- La variación de la temperatura que sufre el gas en ese proceso se estudia suponiendo que $T = T(u, v)$ (en la

representación de la entropía). Así

$$dT = \left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_u dv \quad (37)$$

– Se puede ver que

$$\left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_u = \frac{P\kappa_T - T\alpha}{c_V\kappa_T} \quad (38)$$

AYUDA: Para la entropía sabemos que la relación de Maxwell es:

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{P}{T} \right) \quad (39)$$

de donde obtenemos que

$$\left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_u = P \left. \frac{\partial T}{\partial u} \right|_v - T \left. \frac{\partial P}{\partial u} \right|_v \quad (40)$$

Finalmente, la última derivada se puede expresar:

$$\left. \frac{\partial P}{\partial u} \right|_v = \frac{\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v}{\left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v} = - \frac{\left. \frac{\partial P}{\partial v} \right|_T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P}{\left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v} = \frac{\alpha}{c_V\kappa_T} \quad (41)$$

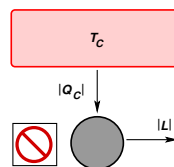
– Puesto que $dv > 0$ el signo de la variación de la temperatura del gas **depende del signo del coeficiente de Joule:**

$$\mu_J \equiv \frac{P\kappa_T - T\alpha}{c_V\kappa_T} \quad (42)$$

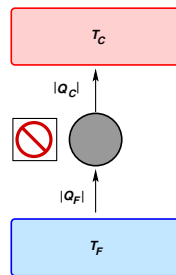
Para **gases ideales** $\mu_J = 0$ y, salvo en casos extremos de Presión y Temperatura $\mu_J < 0$.

8. Segundo Principio de la Termodinámica

- El desarrollo histórico de la Termodinámica se basó en gran medida en el estudio detallado del comportamiento de las máquinas térmicas y los límites en su comportamiento. De hecho, los postulados de la termodinámica que hemos estudiado son traducciones modernas de los principios generales que se fueron descubriendo en aquellos momentos. Es conveniente recordarlos para apreciar el proceso deductivo que permitió en la construcción de la Termodinámica.
- El Lema **No toda la energía en forma de calor puede convertirse en trabajo, ni siquiera en condiciones ideales** se reflejó en dos enunciados equivalentes que se denomina **SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA**:
 1. **Enunciado de Kelvin**: No existe ninguna máquina térmica que opere por ciclos cuyo único efecto sea extraer calor de una fuente de calor y convertirlo en trabajo.



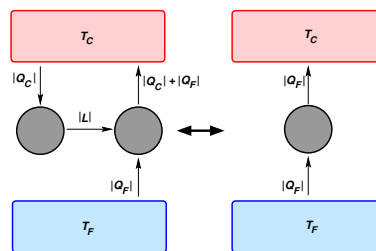
2. **Enunciado de Clausius**: No existe ninguna máquina térmica que opere por ciclos cuyo único efecto sea extraer calor de una fuente de calor y cederlo a otra más caliente.



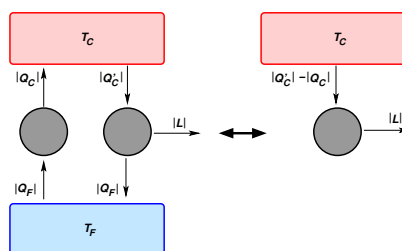
- **Los enunciados de Kelvin y Clausius son equivalentes.**

Demostración:

- Hipotética máquina térmica que viola el enunciado de Kelvin y un refrigerador permitido. De la combinación de ambos resulta una máquina que viola el enunciado de Clausius.

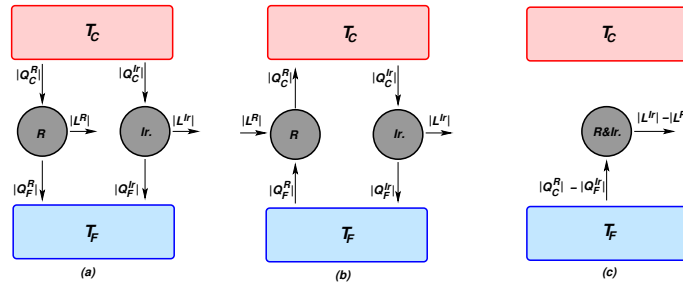


- Hipotética máquina que viola el enunciado de Clausius y motor permitido. De la combinación de ambos resulta una máquina que viola el enunciado de Kelvin.



- **Teorema de Carnot:** Ninguna máquina térmica que opere entre dos fuentes de calor puede ser más eficiente que

una máquina reversible que opere entre esas dos mismas fuentes.



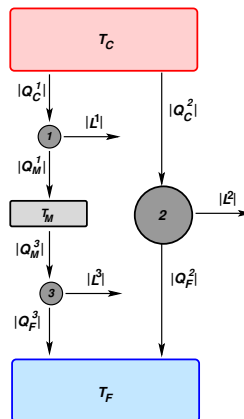
Demostración: sea un motor irreversible Ir con un rendimiento superior al de uno reversible R que opera entre las mismas fuentes (a). Por hipótesis $|L^R|/|Q_C^R| < |L^{Ir}|/|Q_C^{Ir}|$, luego, imponiendo que $|Q_C^R| = |Q_C^{Ir}|$, se tiene $|L^R| < |L^{Ir}|$. Invirtiendo el motor reversible (b) y combinando ambos se llega a la situación (c), en la que una máquina convierte en trabajo $|L^{Ir}| - |L^R| > 0$ todo el calor $|Q_F^R| - |Q_F^{Ir}|$ que extrae de una única fuente en contra del enunciado de Kelvin.

- **Teorema I:** Todas las máquinas térmicas reversibles que operen entre las dos misma fuentes de calor tienen igual rendimiento.

Demostración: Úsese el mismo método que para demostrar el teorema de Carnot.

NOTAR que el rendimiento es independiente de particularidades de la máquina tales como su diseño, materiales, etc.

- **Teorema II:** El rendimiento de una máquina reversible que opere entre dos fuentes de calor dadas disminuye cuando aumenta la temperatura de la fuente más fría.



Demostración:

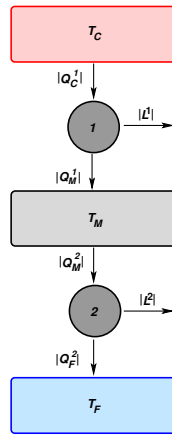
- Consideremos dos máquinas reversibles, 1 y 2, que operan entre una fuente común a temperatura T_C y fuentes frías diferentes con temperaturas T_M y T_F , donde $T_C > T_M > T_F$.
- Construir una tercera máquina reversible 3 que opere entre dos fuentes con temperaturas T_M y T_F , y ajustar 1 y 3 para que $Q_M^{(1)} = Q_M^{(3)}$. Esto combina 1 y 2 en una única máquina 1&3 que elimina de hecho la fuente T_M .
- Ajustar las máquinas 1&3 y 2 tal que $Q_C^{(1)} = Q_C^{(2)} (\equiv Q_C)$. De acuerdo con el teorema I, $(|L^{(1)}| + |L^{(3)}|)/|Q_C| = |L^{(2)}|/|Q_C|$. Luego $|L^{(2)}|/|Q_C| \geq |L^{(1)}|/|Q_C|$, esto es, $\eta(T_C, T_F) \geq \eta(T_C, T_M)$.
- Los teoremas son generales y no dependen del tipo de máquina que se ha escogido para la demostración (en este caso, motores).

CONSECUENCIAS:

1. Definimos $f(T_F, T_C) \equiv |Q_F|/|Q_C| = 1 - \eta(T_F, T_C)$. La función $f(T_F, T_C)$ posee dos propiedades útiles fácilmente reconocibles:

- $0 \leq f(T_F, T_C) \leq 1$.
- $f(T_1, T_2)f(T_2, T_3) = f(T_1, T_3)$.

La primera propiedad es consecuencia de la aplicación del Primer Principio de la Termodinámica. Podemos demostrar la segunda propiedad.



Demostración: Sean tres fuentes de calor con temperaturas ascendientes $T_F \leq T_M \leq T_C$ y dos motores que operan entre ellas. Obviamente,

$$\frac{|Q_M^1|}{|Q_C^1|} = f(T_M, T_C), \quad \frac{|Q_F^2|}{|Q_M^2|} = f(T_F, T_M).$$

Ajustamos el calor cedido a la fuente intermedia por la primera máquina, $|Q_M^1|$, y el extraído de ella por la segunda, $|Q_M^2|$, de tal forma que $|Q_M^1| = |Q_M^2|$.

Para este ciclo combinado, $\frac{|Q_F^2|}{|Q_C^1|} = f(T_F, T_C)$. Como

$|Q_M^1| = |Q_M^2|$, es ahora evidente que $f(T_F, T_M)f(T_M, T_C) = f(T_F, T_C)$.

2. **Las escalas termométricas** La única función que satisface las propiedades anteriores tiene la estructura

$$f(T_F, T_C) = \frac{g(T_F)}{g(T_C)}.$$

Mediante $\frac{|Q_F|}{|Q_C|} = \frac{g(T_F)}{g(T_C)} = \frac{\tau_F}{\tau_C}$ definimos una escala de **temperaturas termodinámicas**, τ , independiente de las sustancias termométricas (el mercurio o el alcohol de la columna de un termómetro, por ejemplo).

Como $0 \leq |Q_F| \leq |Q_C|$, entonces $0 \leq \tau_F/\tau_C \leq 1$. La igualdad $\tau_F/\tau_C = 1$ sólo se obtiene cuando $T_F = T_C$. Además, $\tau_F \rightarrow 0$ para τ_C arbitrario sólo cuando $|Q_F| \rightarrow 0$. De aquí se deduce que la temperatura termodinámica tiene signo definido: o bien no es negativa (la elección habitual), o bien no positiva.

Se pueden definir muchas escalas de temperatura termodinámica que difieren en el tamaño del grado. La escala Kelvin se obtiene asignando al punto triple del agua 273,16K.

3. El rendimiento de una máquina termodinámica que opere entre dos fuentes de calor se expresa en términos de temperaturas termodinámicas como $\eta(T_F, T_C) = 1 - T_F/T_C$. Observar que esta expresión encaja con los teoremas I y II.

En lo que sigue no se distinguirá entre temperatura termodinámica, τ , y empírica, T . Se usará el mismo

símbolo, T , para ambas, dejándose al contexto la interpretación de cuál de ellas se trata.

- **Teorema (o Desigualdad) de Clausius:** En el curso de cualquier proceso cíclico de un sistema cerrado, la suma de los términos $\dot{d}Q/T$ es menor o igual que cero,

$$\oint \frac{\dot{d}Q}{T} \leq 0,$$

donde T es la temperatura de la fuente con la que el sistema intercambia calor y el signo de igualdad sólo se satisface cuando el ciclo es reversible.

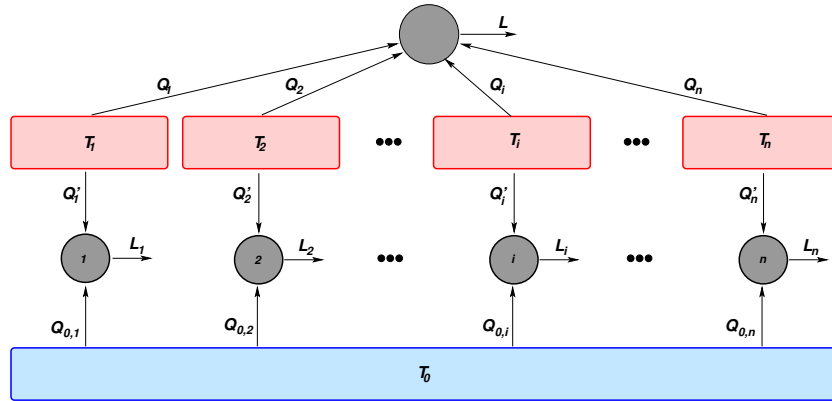
Observamos que este Teorema incluye al **Teorema de Carnot** que dice que el rendimiento de una máquina reversible que opera entre dos fuentes térmicas es mayor que cualquier otra máquina. Si el rendimiento de una máquina que opera entre dos fuentes térmicas es: $\eta = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|}$, se cumple que $\eta \leq \eta_R(T_F, T_C) = 1 - \frac{T_F}{T_C}$, es decir, $\frac{|Q_C|}{T_C} - \frac{|Q_F|}{T_F} \leq 0$, y, teniendo en cuenta los signos según que el calor se haya absorbido o cedido, $\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0$ que no es más que el Teorema de Clausius aplicado a este tipo de máquinas térmicas.

Podemos demostrar el Teorema de Clausius en general:

DEMOSTRACION:

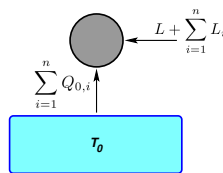
Supongamos un sistema que experimenta un ciclo en el que realiza o recibe un trabajo L mientras que intercambia unas cantidades de calor Q_1, Q_2, \dots, Q_n con sendas fuentes cuyas temperaturas respectivas son T_1, T_2, \dots, T_n . Estas fuentes, a su vez, ceden unas cantidades de calor Q'_i a los sistemas auxiliares de n máquinas térmicas que

intercambian un calor $Q_{0,i}$ con una fuente común a temperatura T_0 y realizan unos trabajos L_i .



(En la figura, las flechas no indican la dirección de los flujos reales de calor y trabajo. Como siempre, si $Q_i > 0$ el sistema absorbe calor y si $Q_i < 0$ lo cede, e igual para el trabajo.)

Se ajustan los ciclos de tal forma que $\frac{Q'_i}{T_i} + \frac{Q_{0,i}}{T_0} = 0$ y $Q'_i = -Q_i$. Gracias a esto último las fuentes con temperaturas T_1, T_2, \dots, T_n simplemente transmiten el mismo calor que reciben.



La combinación del sistema original con las n máquinas constituye un sistema que evoluciona por ciclos y que extrae un calor neto $\sum_{i=1}^n Q_{0,i}$ de la fuente a T_0 y sobre el que se realiza un trabajo $L + \sum_{i=1}^n L_i$. Para que no se viole el

enunciado de Kelvin del segundo principio habrá de ser $L + \sum_i^n L_i \geq 0$, lo que, usando el primer principio, implica que

$$L + \sum_i^n L_i = - \sum_i^n Q_{0,i} \geq 0.$$

Como $Q_{0,i} = -Q'_i T_0 / T_i$ y $Q'_i = -Q_i$, entonces $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$.

Queda por demostrar que se obtiene la igualdad sólo en el caso de procesos reversibles. Para ello, basta notar que si se invierte el ciclo combinado cambian los signos de todas las cantidades de calor intercambiadas, esto es,

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i^{\text{rev}}}{T_i} \geq 0,$$

que junto con la desigualdad de Clausius implica $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i^{\text{rev}}}{T_i} = 0$.

Para verificar que la igualdad se da exclusivamente cuando el proceso es reversible se procede por reducción al absurdo. Suponiendo que el sistema S evoluciona de forma irreversible y que $L + \sum_i^n L_i = 0$, se llega a la conclusión de que, tras realizar un ciclo, el sistema combinado (que funciona de forma irreversible porque una de sus partes, S , lo hace) no ha recibido energía neta en forma de calor ni de trabajo. Tanto el sistema combinado como el medio regresan al estado inicial, en contra de la hipótesis de que aquél funciona de forma irreversible.

- **Entropía:**

De acuerdo con el teorema de Clausius, para procesos

reversibles,

$$\oint \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T} = 0. \quad (43)$$

Se debe al genio de Clausius el reconocimiento de que esta igualdad implica la existencia de una nueva variable de estado que él llamó **entropía**.

- Sea un sistema que experimenta un ciclo reversible. Si se divide el ciclo en dos partes arbitrarias se tendrá

$$\oint \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T} = 0.$$

$$\boxed{\int_A^B \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T}.$$

Los caminos I y II son reversibles, pero por lo demás son arbitrarios. Ello implica que

$$\int_A^B \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T} = \text{constante (independiente del camino),}$$

para cualquier proceso reversible que lleve el sistema del estado A al B . Por tanto, la integral $\int_A^B \delta Q^{\text{rev}}/T$ sólo puede depender de los extremos de integración. Se puede definir entonces una función S cuya diferencia entre dos estados A y B es

$$S(B) - S(A) \equiv \int_A^B \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T}.$$

En un proceso reversible, $\delta Q^{\text{rev}} = TdS$ o, también, $dS = \delta Q^{\text{rev}}/T$. **La temperatura es un factor integrante del calor.**

Veamos algunas propiedades y comentarios derivados de esta definición de entropía:

COMENTARIOS Y PROPIEDADES:

1. La demostración de que existe la entropía como función de estado exige indirectamente, a través del teorema de Clausius, del Primer Principio y del Segundo.
2. Al contrario que la energía, la entropía no se conserva en general y, en la práctica, nunca.
3. La entropía es extensiva. En efecto, en un intercambio de calor reversible $dS = \dot{d}Q^{\text{rev}}/T$ y, de acuerdo con el Primer Principio, $dU = \dot{d}Q^{\text{rev}} + \dot{d}L^{\text{rev}}$. Por tanto,

$$dS = \frac{dU - \dot{d}L^{\text{rev}}}{T}.$$

Como la energía interna es extensiva y el trabajo hecho sobre el sistema es la suma de los trabajos hechos sobre cada una de sus partes, dS y su integral S son cada una suma sobre los subsistemas de los que consta el sistema total.

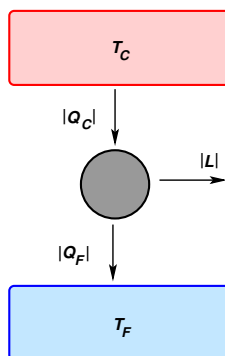
4. Si el proceso además de reversible es adiabático, $\dot{d}Q^{\text{rev}} = 0$, y, en consecuencia, $S(A) = S(B)$. **En cualquier proceso reversible adiabático de un sistema la entropía permanece constante.**
5. **En los procesos irreversibles se genera entropía.** Imaginemos un ciclo dividido en dos partes: un proceso irreversible que lleva al sistema desde el estado A al B , y un proceso reversible que lo devuelve del B al A . Como el ciclo, considerado como un todo, es irreversible, por

aplicación del teorema de Clausius,

$$\int_A^B \frac{dQ^{\text{irr}}}{T} + \int_B^A \frac{dQ^{\text{rev}}}{T} < 0 \iff S(B) - S(A) > \int_A^B \frac{dQ^{\text{irr}}}{T}.$$

$TdS > dQ^{\text{irr}}$. Si el sistema está térmicamente aislado, no intercambia calor, esto es, $dQ^{\text{irr}} = 0$ y, en consecuencia, $S(A) < S(B)$. **Una transformación irreversible de un sistema térmicamente aislado (y por tanto también en los completamente aislados) siempre aumenta su entropía.**

6. Los incrementos de entropía siempre disminuyen la cantidad de trabajo que se puede extraer de un sistema aislado. Se dice que degradan la energía.



$$\Delta S^{\text{irr}} = -\frac{|Q_C|}{T_C} + \frac{|Q_F|}{T_F} > 0.$$

Como $|L^{\text{irr}}| = |Q_C| - |Q_F|$, eliminando $|Q_F|$ resulta

$$T_F \Delta S^{\text{irr}} = -|L^{\text{irr}}| + |Q_C| \left(1 - \frac{T_F}{T_C}\right) > 0.$$

Claramente, $|L^{\text{rev}}| = |Q_C|(1 - T_F/T_C)$ es el trabajo que se podría extraer de este sistema si el ciclo fuera reversible. Así pues, $|L^{\text{irr}}| < |L^{\text{rev}}|$.