

5. LA SEGUNDA LEY

Enunciación de la Segunda Ley

Hay varias maneras equivalentes de enunciar la Segunda Ley. Damos a continuación el enunciado propuesto por William Thomson (Lord Kelvin) en 1851:

Enunciado de Kelvin de la Segunda Ley:

es imposible efectuar una transformación cuyos únicos resultados finales son el intercambio de una cantidad no nula de calor con menos de dos fuentes térmicas y la aparición de una cantidad positiva de trabajo en el ambiente.

Este enunciado expresa la imposibilidad del móvil perpetuo de segunda especie. Thomson basó su enunciación en los trabajos de Sadi Carnot en 1824, quien observó que una máquina térmica no podía funcionar a menos que absorbiera calor de una fuente a temperatura alta y devolviera calor a otra fuente a una temperatura más baja. Esta no es la manera más elegante de enunciar la Segunda Ley pero tiene la virtud de que se entiende fácilmente.

Es necesario aclarar varias frases del enunciado de Lord Kelvin. Ante todo, se llama *fente térmica* (o *fente*, a secas) a un sistema que puede intercambiar calor con otros sistemas sin cambiar él mismo su temperatura. Una fuente térmica se puede imaginar como un cuerpo de capacidad calorífica muy grande, que está todo a la misma temperatura. Esta idealización no lleva a ninguna pérdida de generalidad y su única finalidad es simplificar las discusiones, que se complicarían si tuviésemos que tomar en cuenta las variaciones de temperatura de las fuentes. En el enunciado de la Segunda Ley se debe entender que las dos fuentes térmicas tienen distintas temperaturas. Dos fuentes que tienen la misma temperatura se consideran como una única fuente.

En segundo lugar, la frase “únicos resultados finales” asegura que el sistema que lleva a cabo la transformación procede a lo largo de un *ciclo* completo. Un ciclo es un proceso en el cual el sistema evoluciona apartándose de su estado original, pero vuelve a ese mismo estado al final del proceso. Todas las variables termodinámicas del sistema deben recuperar al final de la transformación los mismos valores que tenían al comienzo. De esta forma el sistema puede funcionar como una *máquina térmica*, efectuando una sucesión indefinida de ciclos.

Necesitamos también el concepto de *proceso reversible*, introducido por Carnot. Un proceso reversible se realiza de forma tal que se puede invertir *exactamente*, produciendo solamente variaciones infinitesimales en el ambiente. Un tal proceso es, obviamente, una idealización, y en la práctica a lo sumo se lo podrá aproximar. En este Capítulo vamos a usar este concepto solamente para aprovechar que cuando se invierte un ciclo reversible, todas las magnitudes como calor, trabajo, etc. correspondientes al ciclo cambian de signo. Para que el flujo de calor sea reversible debe ocurrir en condiciones que no haya gradiente de temperatura (en la práctica esta idealización se puede aproximar tanto como se desee admitiendo que el proceso ocurra con suficiente lentitud). Más adelante usaremos extensamente en nuestros razonamientos a los procesos reversibles. Un proceso en el cual todos los estados intermedios del sistema son estados de equilibrio (en otras palabras, están termodinámicamente bien definidos) se denomina *cuasiestático*. Todo proceso cuasiestático es reversible. Muchas veces se toma esta propiedad para definir la reversibilidad, aunque tal definición es demasiado restrictiva.

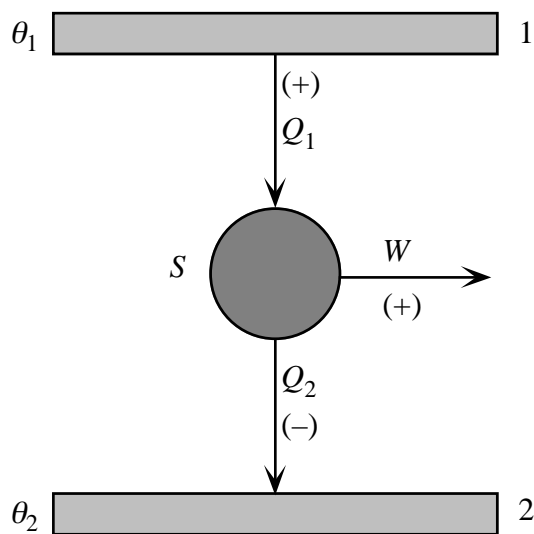
Llamaremos *motor* o *máquina* a un sistema que realiza un ciclo, sea por razones históricas, sea por comodidad de lenguaje. En el presente contexto, el “motor” es arbitrario y no se debe pensar

como una colección de piezas, con vapor saliendo por los costados, etc.. En el pasado los razonamientos basados en tales motores hipotéticos se usaban frecuentemente para resolver problemas de Termodinámica, y a veces todavía los usamos hoy pese a ser engorrosos. Pronto definiremos una nueva función de estado llamada *entropía*, que permite resolver analíticamente esos problemas sin necesidad de razonar en base a máquinas. Pero para introducir el concepto de entropía a partir de nuestro enunciado de la Segunda Ley es necesario considerar algunos ciclos. A partir de allí todos nuestros razonamientos se harán con métodos analíticos.

Diagrama simbólico de un ciclo

Para representar un motor usaremos diagramas como el de la Fig. 5.1. Las fuentes, que tienen temperaturas θ_1 y θ_2 , se indican por medio de los rectángulos angostos. El sistema (o motor) S intercambia calor con las fuentes, y aparece (o desaparece) trabajo en el ambiente.

La dirección del flujo de calor se indica con el sentido de la flecha y el signo entre paréntesis.



Así en la Fig. 5.1, S absorbe calor de la fuente 1 a θ_1 , cede calor a la fuente 2 a θ_2 y aparece en el ambiente el trabajo W . Veremos que ésta es la única combinación de sentidos de flujos de calor que permite que aparezca trabajo en el ambiente. La aparición de trabajo se puede manifestar por el ascenso de pesas o de otras formas no especificadas y está indicada por el sentido de la flecha y el signo de W .

En un ciclo el motor produce el trabajo W y absorbe una cantidad de calor $Q_1 + Q_2$. Notar que las Q se deben tomar *con su signo*. En realidad, como veremos, sólo interesan las razones $Q_1 : Q_2 : W$; por lo tanto vamos a suponer que se puede siempre “ajustar” el motor de modo tal que una cualquiera de esas cantidades tome el valor que se desea.

Fig. 5.1. Diagrama simbólico de un ciclo.

En lo que sigue usaremos la misma convención del Capítulo 3, esto es, si dos sistemas están en contacto por medio de una pared diatérmica pasará calor desde la temperatura alta a la temperatura baja. En los diagramas simbólicos es usual colocar arriba a la fuente caliente. A veces se llama “fuente” a secas a la fuente caliente y “refrigerador” a la fuente fría.

Corolarios de la Segunda Ley

Varias consecuencias de la Segunda Ley dependen exclusivamente del enunciado que dimos al comienzo de este Capítulo y que por ello se llaman Corolarios¹. A continuación los presentamos.

Corolario I:

un motor que opera cíclicamente entre dos fuentes térmicas produce trabajo positivo sólo si absorbe calor de la fuente a temperatura más alta y entrega calor a la fuente más fría.

En la Fig. 5.2 mostramos las cuatro combinaciones posibles de flujos de calor. La demostración consiste en verificar que los flujos (a), (b) y (c) violan la Segunda Ley y consta de dos pasos.

¹ Por lo tanto los Corolarios que se demuestran en esta Sección no dependen de la Primera Ley.

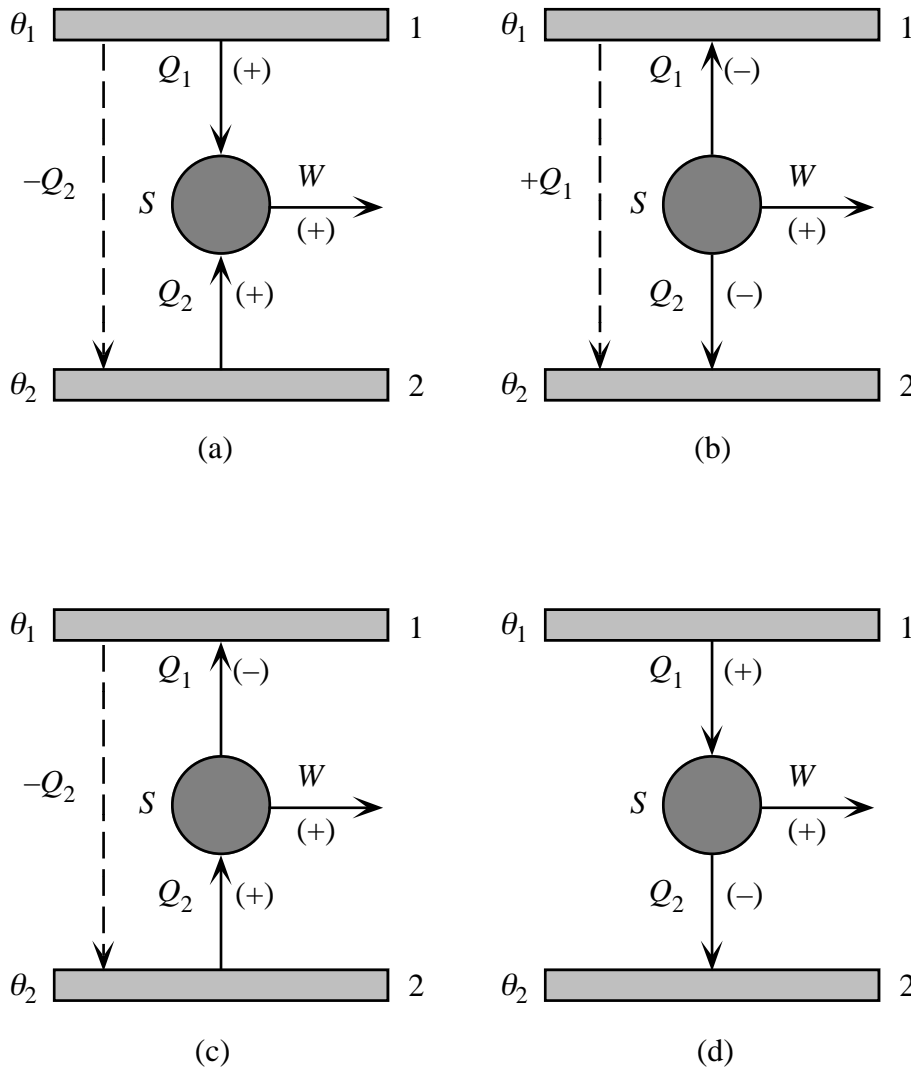


Fig. 5.2. Cuatro flujos de calor concebibles para un motor.

En primer lugar no es posible que se absorba calor de la fuente fría (casos (a) y (c)), porque siempre se puede hacer fluir calor de 1 a 2 conectándolas con una pared diatérmica (flechas de trazos). El calor cedido por la fuente 2 al motor se puede así reintegrar a la misma, de modo que el balance neto de calor de dicha fuente sea nulo. Luego el conjunto formado por el motor y la fuente 2 sería una máquina cíclica que intercambia calor con una única fuente y produce trabajo, violando la Segunda Ley. Esto descarta los casos (a) y (c).

En segundo lugar verificamos que es necesario absorber calor a alguna temperatura y eso elimina (b). En efecto, la cantidad de calor entregada a 1 por el motor se puede compensar dejando que esa misma cantidad de calor pase de 1 a 2 a través de una pared diatérmica. La fuente superior es así superflua y nuevamente se viola la Segunda Ley.

La única posibilidad que queda es la (d), porque en este caso no hay ninguna forma de colocar paredes diatérmicas de manera de anular la cantidad neta de calor intercambiada con una u otra de las fuentes. Esto completa la demostración.

El *rendimiento* (o *eficiencia*) ε de un motor que opera entre dos fuentes y absorbe una cantidad de calor Q desde la fuente caliente se define como

$$\varepsilon = \frac{W}{Q} \quad (5.1)$$

siendo W la cantidad neta de trabajo que aparece en el ambiente. Resulta entonces que:

Corolario II:

ningún motor que opera entre dos fuentes puede tener un rendimiento mayor que el de un motor reversible que opera entre las mismas dos fuentes.

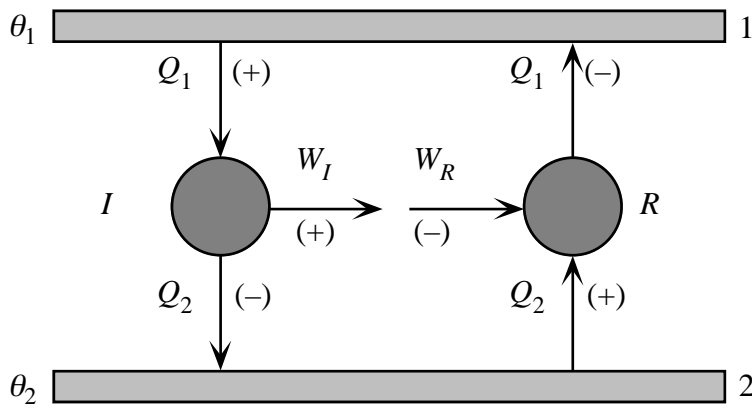


Fig. 5.3. Un motor irreversible y uno reversible operando entre las mismas fuentes.

Para demostrar el Corolario consideramos dos motores: uno reversible (R) y otro irreversible (I) que operan ambos entre las dos fuentes 1 y 2 como se indica en la Fig. 5.3. Supongamos que el motor irreversible produce más trabajo, a partir de una cantidad dada Q_1 de calor extraído de la fuente 1 en un número entero de ciclos, que el que produce el motor reversible a partir de la misma cantidad de calor. Es decir, supongamos que $\varepsilon_I > \varepsilon_R$. Si esto fuera cierto, el motor irreversible podría hacer funcionar al motor reversible a la inversa para que éste devuelva a la fuente 1 una cantidad de calor igual a Q_1 y aún quedaría un trabajo neto positivo. Pero entonces la combinación de los dos motores I y R tendría un intercambio nulo de calor con la fuente 1. En consecuencia el conjunto formado por la fuente 1 y los dos motores equivaldría a una máquina cíclica que produce trabajo intercambiando calor con una única fuente (la 2), violando la Segunda Ley. Luego la hipótesis $\varepsilon_I > \varepsilon_R$ debe ser incorrecta, y concluimos que:

$$\varepsilon_I \leq \varepsilon_R \quad (5.2)$$

con lo cual queda demostrado el Corolario. Del mismo modo se demuestra que:

Corolario III:

todos los motores reversibles que operan entre el mismo par de fuentes tienen igual eficiencia.

El siguiente Corolario junto con el anterior permiten definir una escala absoluta de temperatura.

Corolario IV:

si dos motores reversibles operan entre una fuente caliente en común y fuentes frías de diferentes temperaturas, el motor que opera sobre la mayor diferencia de temperatura es el que tiene el mayor rendimiento.

En la Fig. 5.4, el motor A opera entre θ_1 y θ_2 mientras que el motor B opera entre θ_1 y θ_3 , siendo que $\theta_1 > \theta_2 > \theta_3$.

Supongamos ahora que $\varepsilon_A \geq \varepsilon_B$. Si así fuera, podríamos ajustar los motores de modo que $Q_{A1} = Q_{B1}$ y se tendría entonces $W_A \geq W_B$. En este caso el motor A podría hacer funcionar al motor B a la inversa y el resultado neto sería producir un trabajo positivo o nulo en el ambiente, y el balance neto de calor de la fuente 1 sería nulo. En consecuencia la combinación de A , B y la fuente 1 sería un sistema que opera cíclicamente extrayendo calor de 3, entregando calor a 2 y produciendo un trabajo positivo o nulo. Pero entonces podríamos introducir un tercer motor M que operara entre las fuentes 2 y 3 y produjera un trabajo positivo. El motor M se podría ajustar de modo de anular la cantidad de calor neta intercambiada por 2 o por 3. En ambos casos se reduciría a uno el número de fuentes con las que se intercambia una cantidad neta no nula de calor, al mismo tiempo que se produciría un trabajo positivo en contradicción con la Segunda Ley.

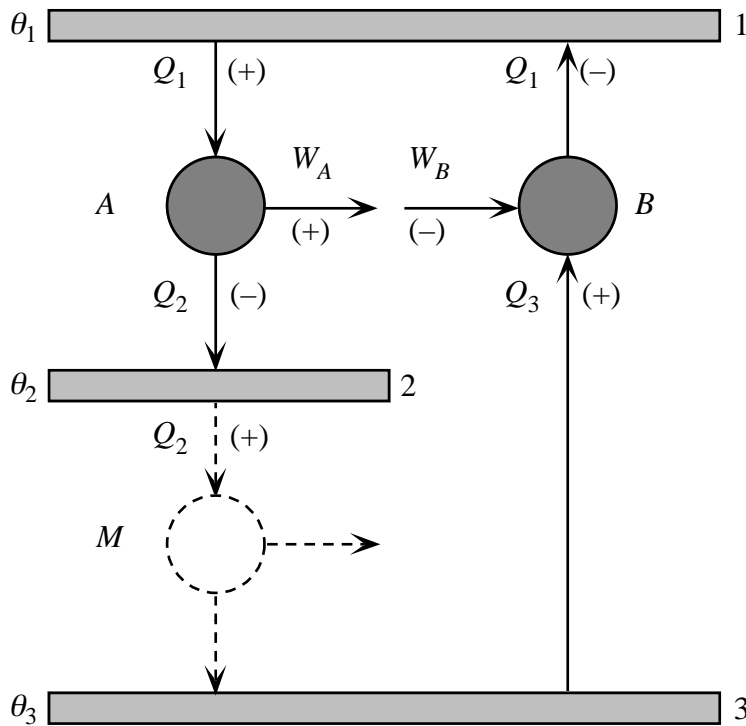


Fig. 5.4. Dos motores reversibles con una fuente caliente en común.

los rendimientos de motores reversibles que operan entre la temperatura de la fuente patrón y la temperatura que se desea medir. Como acabamos de ver, dicho rendimiento depende solamente de esas dos temperaturas y no de los materiales de los motores ni de ninguna característica del ciclo excepto su reversibilidad. Thomson se percató de esto en 1848 y sugirió establecer una escala absoluta de temperatura basada en la eficiencia de los motores reversibles, *antes* de que se hubieran aceptado los experimentos de Joule. Mencionamos esto para destacar que la existencia de la escala de temperatura termodinámica absoluta depende sólo de la Segunda Ley, y no de la Primera.

Vale la pena mencionar que nuestros resultados valen tanto si el calor es una magnitud que se conserva (como sostenían las antiguas teorías del “calórico”), como si tiene las características requeridas por la Primera Ley. La Segunda Ley es una afirmación acerca de la *dirección* en la cual se realiza un proceso, que es un aspecto del calor diferente del *otro aspecto* que se resume en la Primera Ley (la equivalencia de cierta cantidad de calor con una cierta cantidad de trabajo adiabático). En realidad, así como las presentamos, las dos leyes son completamente independientes, salvo por un detalle lógico: usamos la palabra “calor” en el enunciado de la Segunda Ley, pero la definición precisa del mismo proviene de la Primera Ley. Históricamente, la Segunda Ley se conocía ya 25 años antes que se formulara la Primera.

Hay otros corolarios que requieren solamente la Segunda Ley, y los presentaremos antes de discutir corolarios que dependen de ambas Leyes.

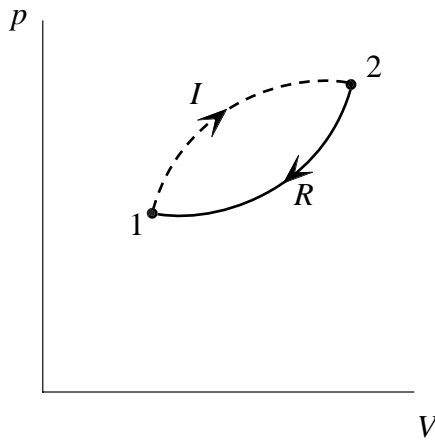
Corolario V:

en ningún cambio de estado de un sistema conectado con una única fuente térmica se puede producir más trabajo en el ambiente que el que se produce en ese mismo cambio de estado realizado en forma reversible.

Nuestra premisa debe entonces ser falsa y concluimos que debe ser $\epsilon_A < \epsilon_B$. Una conclusión análoga (cuya demostración dejamos al lector) se obtiene si los dos motores funcionan con la fuente fría común y dos fuentes calientes diferentes: el motor que opera sobre el intervalo de temperatura mayor es el que tiene más rendimiento.

Los Corolarios III y IV permiten definir una escala *absoluta* de temperatura, que no depende de las propiedades de ninguna sustancia. El procedimiento es el siguiente: se elige (arbitrariamente) una fuente térmica patrón y se asigna (arbitrariamente) un valor numérico a su temperatura. Hecho esto, las otras temperaturas se pueden referir a la temperatura patrón por medio de

Esto se puede mostrar permitiendo que el sistema evolucione de una forma cualquiera I desde un estado 1 a un estado 2, y luego devolviéndolo al estado originario mediante un proceso reversible R , como mostramos en la Fig. 5.5. El proceso completo es entonces un ciclo, y de acuerdo



con la Segunda Ley el trabajo neto producido debe ser menor o igual que cero, o sea $W_I + W_R \leq 0$, que podemos escribir como

$$\int_1^2 dW_I + \int_2^1 dW_R \leq 0 \quad (5.3)$$

Pero para un proceso reversible

$$\int_2^1 dW_R = - \int_1^2 dW_R \quad (5.4)$$

y entonces podemos transformar la (5.3) en

$$\int_1^2 dW_I \leq \int_1^2 dW_R \quad (5.5)$$

Fig. 5.5. Cambio de estado irreversible y proceso reversible que devuelve el sistema a su estado original.

y queda demostrado el Corolario.

Dejamos a cargo del lector demostrar que el siguiente Corolario es equivalente al enunciado de Kelvin de la Segunda Ley:

Enunciado de Clausius de la Segunda Ley²:

es imposible que un motor absorba calor de una fuente a temperatura baja y devuelva calor a una temperatura mayor sin que desaparezca trabajo en el ambiente.

Definición de la temperatura termodinámica absoluta

Los corolarios siguientes dependen tanto de la Primera Ley como de la Segunda Ley.

Corolario VI:

para todo motor reversible que opera entre dos fuentes térmicas 1 y 2, la razón entre la cantidad de calor absorbida a θ_1 y la cantidad de calor absorbida a θ_2 está dada por

$$\frac{Q_1}{Q_2} = - \frac{\phi(\theta_1)}{\phi(\theta_2)}$$

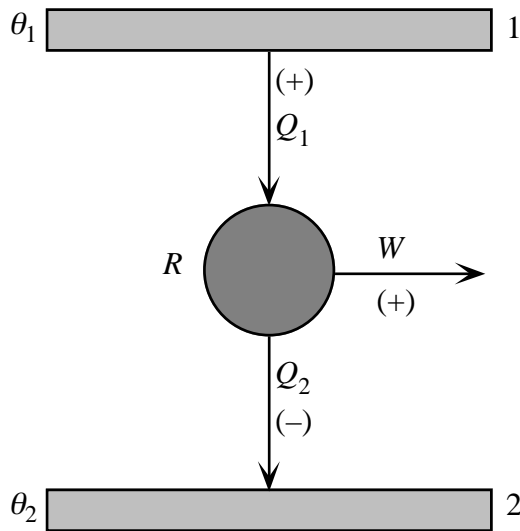
donde $\phi(\theta_1)$ y $\phi(\theta_2)$ son funciones solamente de θ_1 y θ_2 . Luego es posible introducir una escala de temperatura T , eligiendo $T = \phi(\theta)$ y entonces se tiene

$$\frac{Q_1}{Q_2} = - \frac{T_1}{T_2}$$

donde T_1 y T_2 son las temperaturas de las fuentes en la escala de temperatura termodinámica absoluta.

Si aplicamos la Primera Ley al motor reversible representado en la Fig. 5.6, tenemos:

² Rudolf Clausius fue quien enunció la Segunda Ley en esta forma (1850) y realizó otras importantes contribuciones a la Termodinámica.



$$W = Q_1 + Q_2 \quad (5.6)$$

donde Q_1 es una cantidad positiva y Q_2 una cantidad negativa. El rendimiento de este motor es entonces

$$\varepsilon_R = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \quad (5.7)$$

Por los Corolarios III y IV sabemos que ε_R es función solamente de θ_1 y θ_2 y por lo tanto podemos escribir

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -f(\theta_2, \theta_1) \quad (5.8)$$

Fig. 5.6. Motor reversible.

La misma relación funcional debe valer también para motores que trabajan entre cualquier par de temperaturas, luego si observamos los dispositivos de la Fig. 5.7 tenemos:

$$\frac{Q_3}{Q_1} = -f(\theta_3, \theta_1) \quad (5.9)$$

Además el conjunto formado por los motores A y B y la fuente 2 equivale a un motor cíclico C que opera entre las fuentes 1 y 3, y por el Corolario III debe ser $W_A + W_B = W_C$ y por la Primera Ley $W_A = Q_1 + Q_2$, $W_B = Q_2' + Q_3' = -Q_2 + Q_3'$ (pues $Q_2' = -Q_2$) y $W_C = Q_1 + Q_3$ y por lo tanto $Q_3' = Q_3$. Entonces se obtiene

$$\frac{Q_3'}{Q_2} = -\frac{Q_3}{Q_2} = -f(\theta_3, \theta_2) \quad (5.10)$$

De las últimas tres relaciones podemos deducir que

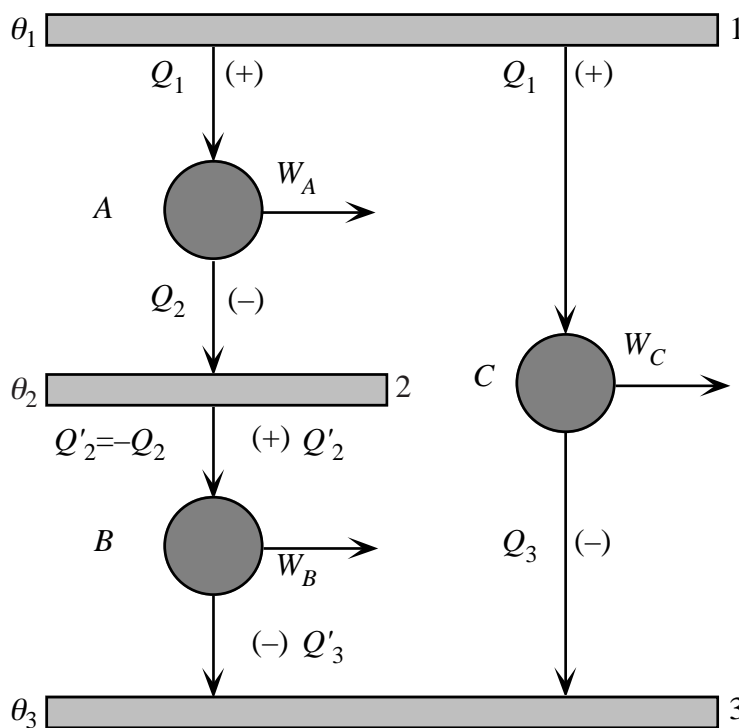
$$f(\theta_2, \theta_1) = \frac{f(\theta_3, \theta_1)}{f(\theta_3, \theta_2)} \quad (5.11)$$

El primer miembro de esta expresión no depende de θ_3 y por lo tanto el segundo miembro también debe ser independiente de θ_3 , o sea que $f(\theta_3, \theta_1)$ y $f(\theta_3, \theta_2)$ deben tener una forma tal que la dependencia en θ_3 se cancele al tomar el cociente. Para que esto sea posible debe ser $f(\theta_i, \theta_j) = \phi(\theta_i)/\phi(\theta_j)$ de modo que

$$-\frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_2, \theta_1) = \frac{\phi(\theta_3)\phi(\theta_2)}{\phi(\theta_3)\phi(\theta_1)} = \frac{\phi(\theta_2)}{\phi(\theta_1)} \quad (5.12)$$

Aquí $\phi(\theta_1)$ depende solamente de θ_1 y $\phi(\theta_2)$ de θ_2 . Vemos entonces que las razones entre funciones de la temperatura se pueden determinar midiendo las razones entre las cantidades de calor absorbido y devuelto por un motor reversible que opera entre esas temperaturas.

Una vez elegida una forma funcional para $\phi(\theta)$ y asignado un valor numérico para $\phi(\theta_1)$ (o $\phi(\theta_2)$), toda la escala queda determinada. Esas elecciones son arbitrarias. Si elegimos la proporcionalidad como forma funcional, definiendo $\phi(\theta) = T$, y fijamos $\phi(\theta_1) = T_1$ como temperatura patrón podemos escribir simplemente



$$\frac{T_2}{T_1} = -\frac{Q_2}{Q_1} \quad (5.13)$$

La escala así definida se denomina escala de *temperatura termodinámica*, y es independiente de las propiedades de cualquier sustancia. Si se asigna a la temperatura del punto triple del agua el valor $T_1 = 273.16$, se obtiene la *escala Kelvin*.

Obsérvese que en nuestra definición de la escala termodinámica de temperatura interviene la Primera Ley. Esto no es estrictamente necesario, y sucede porque en nuestra definición hemos elegido considerar el calor entregado por el motor reversible, además del calor absorbido. La Segunda Ley es indiferente con respecto del

Fig. 5.7. Disposición de motores reversibles para definir la escala termodinámica de temperatura.

calor devuelto, y hace falta invocar la Primera Ley a fin de poder decir algo acerca de él. Pero no es imprescindible proceder así, pues como ya dijimos al discutir el Corolario IV, es perfectamente posible establecer una escala absoluta de temperaturas sin invocar a la Primera Ley, aunque resulta menos conveniente que la presente definición. Es importante recordar que la existencia de una escala absoluta de temperatura necesita tan sólo la Segunda Ley, pese a que por conveniencia nuestra definición usa también la Primera Ley.

Corolario VII:

si la escala de temperatura termodinámica se define de manera que T_1 es positiva, entonces todas las temperaturas son positivas.

Esto es consecuencia de los Corolarios I y VI. El Corolario I establece que Q_1 y Q_2 deben tener signos opuestos, luego Q_2/Q_1 es negativo, y por el Corolario VI tenemos para todo T_2 que

$$T_2 = T_1 \left(-\frac{Q_2}{Q_1} \right) \quad (5.14)$$

y entonces T_2 tiene el mismo signo³ que T_1 .

³ Ver más adelante la discusión acerca de temperaturas negativas.

La desigualdad de Clausius

El siguiente y muy importante Corolario depende de la Primera y la Segunda Ley:

Corolario VIII:

siempre que un sistema realiza una transformación cíclica, la integral de dQ/T a lo largo del ciclo es negativa o a lo sumo nula, es decir:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Este resultado se suele llamar *desigualdad de Clausius*. Aquí estamos considerando un sistema cualquiera S que efectúa un ciclo completo. Suponemos que durante el ciclo S intercambia calor con un conjunto de n fuentes que tienen temperaturas termodinámicas T_1, T_2, \dots, T_n ; la cantidad de calor absorbida por S desde la fuente T_i es Q_i . Vamos a mostrar que entonces se cumple que

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \tag{5.15}$$

y luego pasaremos al límite $n \rightarrow \infty$ para transformar la sumatoria en una integral y así completar la demostración. Puesto que los argumentos que permiten demostrar este Corolario pueden resultar difíciles de seguir, comenzaremos por el caso $n = 2$ en que S absorbe una cantidad de calor Q_1 desde la fuente a T_1 y cede una cantidad Q_2 a la fuente a T_2 . Queremos mostrar que

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \tag{5.16}$$

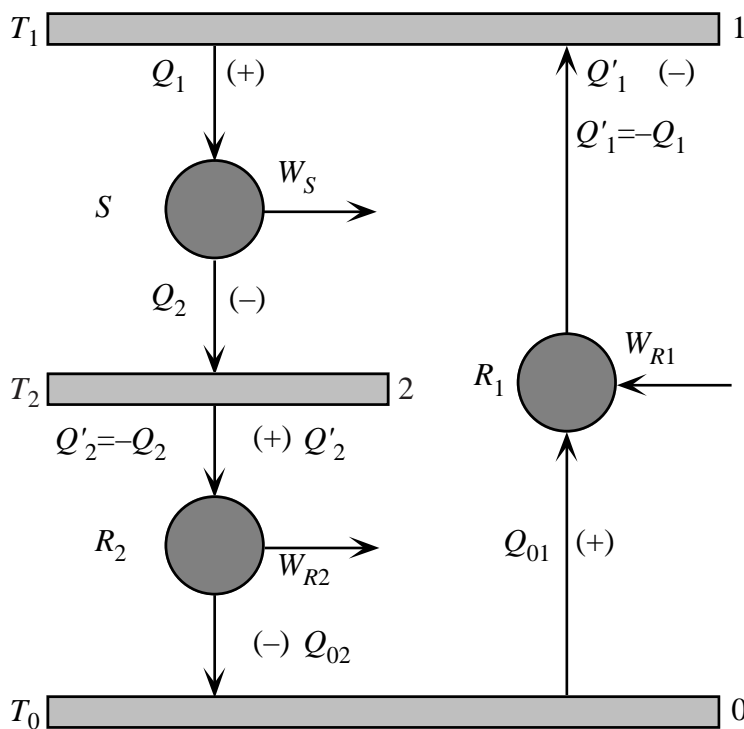


Fig. 5.8. Motores auxiliares dispuestos para demostrar la desigualdad de Clausius.

Con este fin introducimos una tercera fuente T_0 tal que $T_0 < T_1, T_2$, y dos motores reversibles R_1 y R_2 que operan entre T_1 y T_0 el primero y entre T_2 y T_0 el segundo. El motor reversible R_1 opera a la inversa de manera de devolver una cantidad de calor $Q'_1 = -Q_1$ a la fuente a T_1 , y el motor reversible R_2 absorbe una cantidad de calor $Q'_2 = -Q_2$ de la fuente a T_2 (ver la Fig. 5.8).

En consecuencia, todo el dispositivo formado por S, R_1, R_2 y las fuentes a T_1 y T_2 funciona como un único motor cíclico que produce trabajo mientras extrae una

cantidad de calor $Q_{01} + Q_{02}$ de la fuente a T_0 . Luego por la Segunda Ley debemos tener

$$W_{R1} + W_{R2} + W_S \leq 0 \tag{5.17}$$

Por la Primera Ley el trabajo neto realizado debe ser igual a la cantidad neta de calor absorbida por el sistema compuesto, luego

$$Q_{01} + Q_{02} \leq 0 \quad (5.18)$$

Ahora, del Corolario VI se desprende que

$$Q_{01} = -\frac{T_0}{T_1} Q'_1 = \frac{T_0}{T_1} Q_1 \quad (5.19)$$

y

$$Q_{02} = -\frac{T_0}{T_2} Q'_2 = \frac{T_0}{T_2} Q_2 \quad (5.20)$$

Sustituyendo estos valores en la ec. (5.18) y quitando el factor común T_0 ($T_0 > 0$ por el Corolario VII) obtenemos el resultado (5.16) buscado.

En el caso más general en que el sistema intercambia calor con n fuentes T_i , tenemos que introducir n motores reversibles R_i y una fuente cuya temperatura T_0 es inferior a la de las demás n fuentes. El i -ésimo motor reversible opera entre las fuentes a T_i y T_0 , absorbiendo una cantidad de calor $Q'_i = -Q_i$ de la fuente a T_i y una cantidad Q_{0i} la fuente a T_0 . De esta forma la cantidad neta de calor que intercambia la fuente a T_i es nula. En consecuencia el conjunto formado por S , los n motores reversibles R_i y las n fuentes T_i constituye un dispositivo cíclico que intercambia calor únicamente con la fuente a T_0 . La Segunda Ley requiere que el trabajo total realizado por dicho dispositivo sea negativo o a lo sumo nulo y por lo tanto debe ser:

$$W_S + \sum_{i=1}^n W_{Ri} \leq 0 \quad (5.21)$$

De acuerdo con la Primera Ley, este trabajo debe ser igual a la cantidad neta de calor intercambiada con la fuente a T_0 , y por lo tanto se debe cumplir que

$$\sum_{i=1}^n Q_{0i} \leq 0 \quad (5.22)$$

Además, por el Corolario VI se tiene que

$$Q_{0i} = -Q'_i \frac{T_0}{T_i} = Q_i \frac{T_0}{T_i} \quad (5.23)$$

puesto que $Q'_i = -Q_i$. Entonces, sustituyendo en la ec. (5.22) y quitando el factor común T_0 obtenemos

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (5.24)$$

Por último pasamos al límite en que S intercambia calor con una distribución continua de fuentes y entonces la ec. (5.24) se convierte en

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (5.25)$$

La entropía

La desigualdad de Clausius es un resultado de enorme importancia puesto que permite definir una nueva función de estado: la *entropía*. Para ello mostraremos primero el siguiente Corolario:

Corolario IX:

cuando un sistema evoluciona según un ciclo reversible, se cumple que:

$$\oint \frac{dQ_R}{T} = 0$$

En efecto, para todo ciclo se cumple la desigualdad de Clausius, luego tendremos

$$\oint \frac{dQ_R}{T} \leq 0 \quad (5.26)$$

Pero como nuestro ciclo es reversible, lo podemos realizar en sentido opuesto y entonces el signo de dQ_R se invierte. Para este ciclo invertido la desigualdad de Clausius requiere

$$\oint \frac{(-dQ_R)}{T} \leq 0 \quad (5.27)$$

o sea

$$\oint \frac{dQ_R}{T} \geq 0 \quad (5.28)$$

La única manera de poder satisfacer simultáneamente las desigualdades (5.26) y (5.28) es entonces que se cumpla

$$\oint \frac{dQ_R}{T} = 0 \quad (5.29)$$

como queríamos demostrar.

Es importante observar que en la desigualdad de Clausius (ec. (5.25)), T es la temperatura de la fuente (o fuentes) con que el sistema intercambia calor, y *puede o no ser igual a la temperatura del sistema*. En cambio, en la ec. (5.29), T es la temperatura *tanto de las fuentes como del sistema*, pues un intercambio de calor entre dos sistemas es reversible si, y sólo si sus temperaturas son iguales.

Al estudiar la Primera Ley, vimos que la pudimos expresar en forma matemática utilizando la noción de energía interna, E , que por ser una función de estado tiene la propiedad de que sus variaciones no dependen del proceso seguido para pasar de un estado a otro. Del mismo modo para expresar la Segunda Ley en forma matemática introducimos una función de estado, la *entropía*, definida en forma diferencial por:

$$dS = \frac{dQ_R}{T} \quad (5.30)$$

donde el subíndice R indica que el intercambio de calor debe ser reversible. Vamos a mostrar que la entropía así definida es efectivamente una función de estado.

Del Corolario IX tenemos que para cualquier transformación cíclica

$$\oint dS = \oint \frac{dQ_R}{T} = 0 \quad (5.31)$$

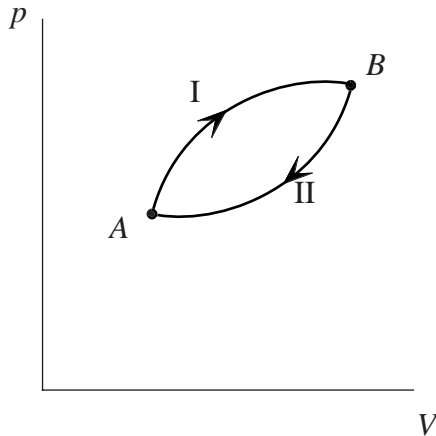


Fig. 5.9. Dos procesos reversibles que conectan a los estados A y B .

Vamos a mostrar ahora que esto implica que S es una función de estado. Para eso consideremos dos estados cualesquiera A y B de un sistema arbitrario y realicemos una transformación cíclica reversible, consistente en ir de A a B por el camino reversible I y regresar a A por otro camino reversible II (Fig. 5.9). Tenemos entonces que

$$\oint_{I+II} dS = \int_{I,A}^B dS + \int_{II,B}^A dS = \int_{I,A}^B dS - \int_{II,A}^B dS = 0 \quad (5.32)$$

En esta expresión los subíndices I y II de las integrales indican el camino sobre el cual se deben calcular. La última igualdad implica que

$$\int_{I,A}^B dS = \int_{II,A}^B dS \quad (5.33)$$

Puesto que los caminos I y II se eligieron arbitrariamente (con la única restricción de ser reversibles) esto significa que la integral de dS entre *cualquier par de estados* es independiente del camino (reversible) elegido, y su valor depende solamente de los estados inicial y final. Podemos entonces omitir la indicación del camino en las integrales y escribir

$$\int_A^B \frac{dQ_R}{T} = \int_A^B dS = S(B) - S(A) \quad (5.34)$$

donde $S(B)$ y $S(A)$ son la entropía del sistema cuando éste se encuentra en los estados B y A , respectivamente. La cantidad dS es entonces un diferencial total exacto, y las ecuaciones siguientes se pueden tomar como el enunciado matemático de la Segunda Ley:

$$dS \equiv \frac{dQ_R}{T} \quad , \quad \oint dS = 0 \quad (5.35)$$

Obsérvese que este enunciado define solamente *diferencias* de entropía, así como el enunciado matemático de la Primera Ley definía solamente *diferencias* de energía. En consecuencia la Segunda Ley permite definir la entropía a menos de una constante aditiva. Para la mayor parte de la Termodinámica esto es suficiente. Sin embargo, veremos más adelante que en ciertos casos es necesario eliminar esta ambigüedad de la definición de la entropía. Para eso es necesario introducir un nuevo postulado que recibe el nombre de *Tercera Ley* de la Termodinámica (también

llamado *Principio de Nernst*, en honor de quien lo introdujo en 1906 en base a consideraciones de Mecánica Estadística). Eso se hará en el Capítulo 14.

La definición anterior supone implícitamente que todos los estados de un sistema se pueden conectar mediante transformaciones reversibles, así como la definición de la Primera Ley suponía que todo par de estados se puede conectar mediante proceso adiabáticos. Si se encontraran sistemas en los que estas suposiciones no se verificaran, no por eso quedarían demolidas las leyes de la Termodinámica, pero tales sistemas no se podrían estudiar con los métodos de la Termodinámica Clásica: esos sistemas se encontrarían, simplemente, fuera de la Termodinámica.

Hemos logrado ahora lo que queríamos, es decir definir la función de estado entropía. Como mencionamos al comienzo de este Capítulo, esa función nos permite tratar problemas en forma analítica sin necesidad de recurrir a motores hipotéticos como hicimos hasta ahora. En el próximo capítulo estudiaremos la importancia de la función entropía y algunas de sus propiedades.

Ejemplos de ciclos reversibles

En todas las demostraciones que involucraron motores térmicos que consideramos hasta ahora, nos hemos referido a ciclos reversibles, pero sin especificar ningún tipo de ciclo reversible en particular. Conviene ahora presentar un par de ejemplos concretos de ciclos reversibles, entre los muchos que se conocen.

Ciclo de Carnot

Este ciclo fue usado por primera vez por Carnot como “ayuda para el pensamiento” en sus análisis. Consiste de los cuatro procesos siguientes (ver Fig. 5.10):

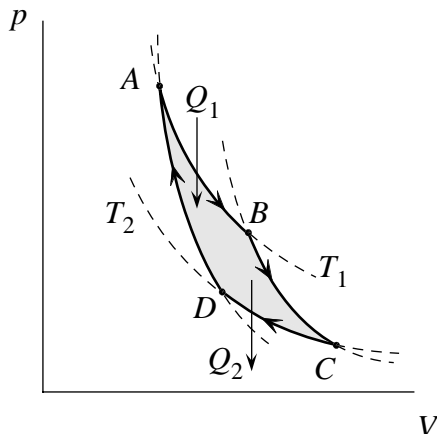


Fig. 5.10. Ciclo de Carnot.

- una expansión isotérmica desde V_A a V_B ,
- una expansión adiabática desde V_B a V_C ,
- una compresión isotérmica desde V_C a V_D y
- una compresión adiabática desde V_D a V_A .

Por supuesto el ciclo se puede comenzar (y terminar) en un punto cualquiera, y se puede llevar a cabo en ambos sentidos. Si el sentido es como se indica en la figura, el motor entrega trabajo, absorbe una cantidad de calor Q_1 a la temperatura T_1 y devuelve una cantidad de calor Q_2 a la temperatura T_2 . La cantidad de trabajo que aparece en el ambiente es igual a $Q_1 + Q_2$ por la Primera Ley.

Ciclo de Stirling

Este ciclo también consta de cuatro diferentes procesos reversibles como el ciclo de Carnot. Dos de los procesos son isotérmicos, pero las adiabáticas del ciclo de Carnot se reemplazan por dos procesos realizados con la ayuda de un *regenerador*. Esos procesos se han indicado en la Fig. 5.11 como *isocoras* (curvas de volumen constante), que es lo que son si la sustancia que realiza el ciclo es un gas ideal. A lo largo de las isotermas AB y CD el motor intercambia cantidades de calor Q_1 a la temperatura T_1 y Q_2 a la temperatura T_2 . A lo largo del camino BC el motor pasa por una serie de temperaturas intermedias al entrar en contacto con un conjunto de fuentes térmicas que *no* intercambian energía con el exterior. Dichas fuentes constituyen el regenerador. Por consiguiente, durante la etapa BC la sustancia que realiza el ciclo se enfría al entrar en con-

tacto sucesivamente con partes del regenerador que tienen temperaturas que varían de T_1 a T_2 . A lo largo del camino DA la sustancia de trabajo se calienta al entrar en contacto con las mismas partes del regenerador, pero en el orden inverso. Por lo tanto cuando se completa el ciclo el regenerador queda exactamente en el mismo estado en que se encontraba al comienzo y por consiguiente se lo debe considerar como *parte del motor* y no como un conjunto de fuentes externas.

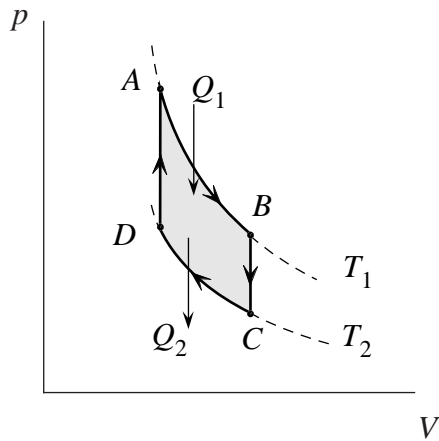


Fig. 5.11. Ciclo de Stirling.

Para que el ciclo de Stirling sea reversible con sólo dos fuentes, los procesos no isotérmicos deben ser de tal naturaleza que la sustancia que trabaja en el motor tenga el mismo calor específico, a la misma temperatura, en la parte refrigerante del ciclo (BC) que en la parte en que se está calentando (DA). Si se usa un fluido real en lugar de un gas ideal puede haber problemas prácticos para construir el motor, pero no son cuestiones de principio y por lo tanto no nos vamos a ocupar de ellas. Basta decir que se pueden encontrar *siempre* dos transformaciones que permitan conectar los dos procesos isotérmicos del ciclo, sin intercambiar una cantidad neta de calor con el regenerador durante el ciclo completo, y también de modo que el flujo

de calor entre el regenerador y la sustancia que evoluciona sea reversible.

Del punto de vista práctico muchas veces se prefiere el ciclo de Stirling antes que el de Carnot, pues produce más trabajo por ciclo para la misma carrera del pistón (o sea para igual variación máxima de volumen a lo largo de todo el ciclo). Por ejemplo el licuefactor de gases Philips, de reconocida eficacia, emplea el ciclo de Stirling (el fluido que evoluciona es gas helio).

Aunque las diferentes clases de ciclos interesan para la ingeniería, para nuestros fines la única característica importante de los mismos es su reversibilidad.