

Segunda Ley de la Termodinámica

Enunciado de Carathéodory.

"En la vecindad de cada estado de equilibrio de todo sistema termodinámico hay estados arbitrariamente próximos, inaccesibles mediante procesos puramente adiabáticos".

Procesos cuasiestáticos.

En termodinámica, ligadas a procesos cuasiestáticos, aparecen expresiones diferenciales lineales del tipo

$$dQ = \sum_{i=1}^n X_i dx_i \quad (1)$$

donde las X_i (x_1, x_2, \dots, x_n) son funciones de las variables independientes del sistema. Estas expresiones corresponden al calor transferido al pasar el sistema desde un estado de equilibrio a otro infinitesimalmente próximo durante el proceso. Se trata de diferenciales esencialmente inexactas debido a que el calor no es una función de estado.

Para investigar las consecuencias del postulado de Carathéodory se hace necesario apelar a algunas propiedades de las diferenciales inexactas, conocidas también como formas de Pfaff.

Una generalización debida a Buchdal de un teorema de Carathéodory relativo a este tipo de diferenciales establece que si en el espacio de las variables de una diferencial inexacta tal como

$$dF = \sum_{\lambda=1}^n X_{\lambda} dx_{\lambda}$$

se cumple que en el entorno de todo punto existen puntos arbitrariamente próximos inalcanzables mediante trayectorias que impliquen la condición $dF=0$, entonces la diferencial $dF = \sum_{\lambda=1}^n X_{\lambda} dx_{\lambda}$ admite denominador integrante.

Esto significa que entonces existen funciones $\mathcal{Z}(x_1, x_2, \dots, x_n)$ y $\mathcal{G}(x_1, x_2, \dots, x_n)$ tales que

$$\frac{dF}{\mathcal{G}} = \frac{1}{\mathcal{G}} \sum_{\lambda=1}^n X_{\lambda} dx_{\lambda} = d\mathcal{G} \quad (2)$$

siendo $d\mathcal{G}$ una diferencial exacta.

Basados entonces en el postulado de Carathéodory e invocando el teorema de Carathéodory - Buchdal podemos afirmar que para todo sistema termodinámico las correspondientes expresiones de dQ admiten siempre denominador integrante, es decir, que siempre se encontrarán una función \mathcal{Z} y una \mathcal{G} para estos sistemas, tales que

$$dQ = \mathcal{Z} d\mathcal{G} \quad (3)$$

A continuación, considerando dos sistemas arbitrarios A y B en equilibrio térmico, y un tercer sistema $C = A \cup B$, que experimentan una transformación cuasiestática, se cumple que:

$$dQ_C = dQ_A + dQ_B \quad (4)$$

y por lo tanto que:

$$\mathcal{Z}_C d\mathcal{G}_C = \mathcal{Z}_A d\mathcal{G}_A + \mathcal{Z}_B d\mathcal{G}_B \quad (5)$$

$$\text{o} \quad d\mathcal{G}_C = \frac{\mathcal{Z}_A}{\mathcal{Z}_C} d\mathcal{G}_A + \frac{\mathcal{Z}_B}{\mathcal{Z}_C} d\mathcal{G}_B \quad (6)$$

Una serie de argumentos basados en un análisis detallado de (6) y que no incluimos aquí conduce a establecer que

$$\left(\frac{\partial \ln Z_A}{\partial \theta} \right)_{\sigma_A} = \left(\frac{\partial \ln Z_B}{\partial \theta} \right)_{\sigma_B} = \left(\frac{\partial \ln Z_C}{\partial \theta} \right)_{\sigma_C}$$

Dado que se trata de sistemas arbitrarios, la igualdad de estas derivadas parciales sólo será posible si cada una de ellas es igual a una misma función $g(\theta)$ de la temperatura empírica θ . Esto muestra la existencia de una función universal de la temperatura θ tal que para cualquier sistema termodinámico se puede escribir :

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \theta} \right)_{\sigma} = g(\theta) \quad (7)$$

Partiendo de este resultado general se tiene entonces que

$$\partial \ln Z = g(\theta) d\theta \quad (\sigma = \text{cte})$$

y luego, integrando a $\sigma = \text{cte}$,

$$\ln Z = \int g(\theta) d\theta + \ln \varphi(\sigma)$$

$$\sigma \quad Z = \varphi(\sigma) e^{\int g(\theta) d\theta} \quad (8)$$

Luego, de (8) y (3) :

$$dQ = \varphi(\sigma) e^{\int g(\theta) d\theta} d\sigma$$

Introduciendo una constante C arbitraria :

$$dQ = C e^{\int g(\theta) d\theta} \cdot \frac{1}{C} \varphi(\sigma) d\sigma \quad (9)$$

Destacamos entonces la función de la temperatura θ :

$$\boxed{T(\theta) = C e^{\int g(\theta) d\theta}} \quad (10)$$

y la diferencial $\boxed{dS = \frac{1}{C} \varphi(S) dS} \quad (11)$

de modo que en procesos cuasiestáticos se tiene :

$$\boxed{dQ = T dS} \quad (12)$$

La ecuación (10) define una nueva escala de temperaturas. Se trata de una escala absoluta, puesto que no depende de las propiedades de ninguna sustancia en particular, por encontrarse expresada en términos de una función universal $g(\theta)$ de la temperatura empírica θ .

Más aún, por no contener una constante aditiva, el cero en esta escala está definido.

La ecuación (12), escrita en la forma $\frac{dQ}{T} = dS$ muestra que el denominador integrante de dQ para cualquier sistema es precisamente la temperatura absoluta T .

En cuanto a la diferencial dS en (11), corresponde a la diferencial de una nueva función de estado que ha sido reconocida con el nombre de ENTROPÍA.

La variación de la entropía de un sistema en una transformación cuasiestática se calcula entonces como:

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} \quad (13)$$

En particular, en un proceso adiabático cuasiestático, $dQ=0$, por lo que $S_f = S_i$, es decir, su entropía se mantiene constante. En un proceso adiabático no cuasiestático, la ecuación (12) no rige, por lo que se deberá investigar el comportamiento de la entropía en forma especial.

Aditividad de la entropía. Volviendo a considerar el sistema $C = A \cup B$, de la ecuación (4) se tiene ahora:

$$T dS_C = T dS_A + T dS_B$$

$$\text{y } dS_C = d(S_A + S_B)$$

de donde se establece la aditividad de la entropía, al menos para sistemas que se encuentran a igual temperatura. Sin embargo, dado el carácter escalar de esta cantidad física y la gran cantidad de evidencia experimental donde queda de manifiesto la aditividad para los casos en que las temperaturas no son iguales, es que se postula su validez como general.

Relación entre las escalas absoluta y de gas ideal de temperaturas.

Para un gas ideal la primera ley da para dQ :

$$dQ = C_v d\theta + P dV$$

Eliminando la presión P mediante la ecuación de estado $PV = nR\Theta$,

$$\begin{aligned} dQ &= C_v d\Theta + nR\Theta \frac{dV}{V} \\ &= R\Theta \left[\frac{C_v}{R} \frac{d\Theta}{\Theta} + n \frac{dV}{V} \right] \end{aligned}$$

El paréntesis corresponde a una diferencial exacta, digamos

$$d\zeta = \frac{C_v}{R} \frac{d\Theta}{\Theta} + n \frac{dV}{V}$$

mientras que $R\Theta = \zeta$

$$\text{o sea, } dQ = \zeta d\zeta$$

Por lo tanto, de acuerdo con (7):

$$\left(\frac{\partial \text{Ln } \zeta}{\partial \Theta} \right)_{\sigma} = \left(\frac{\partial \text{Ln } R\Theta}{\partial \Theta} \right)_{\sigma} = \frac{d \text{Ln } R\Theta}{d\Theta} = g(\Theta)$$

$$\text{y } d \text{Ln } R\Theta = g(\Theta) d\Theta \quad (14)$$

Introduciendo en la ecuación (10):

$$\begin{aligned} T(\Theta) &= C e^{\int d \text{Ln } R\Theta} \\ &= C e^{\text{Ln } R\Theta} \\ &= C R \Theta \quad (15) \end{aligned}$$

Comprobamos que la escala absoluta resulte ser proporcional a la escala de gas ideal, de modo que asignando a la constante arbitraria C el valor $C = 1/R$, ambas escalas coinciden:

$$\boxed{T \equiv \Theta} \quad (16)$$

Este feliz desenlace nos facultza para que, de ahora en adelante, podamos calificar como absolutas a las temperaturas medidas en la escala de gas ideal, designándolas en lo sucesivo con la letra T.

De este modo, a partir de la ecuación

$$dQ = R\theta \left[\frac{C_v}{R} \frac{d\theta}{\theta} + n \frac{dv}{v} \right]$$

$$= RT \left[\frac{C_v}{R} \frac{dT}{T} + n \frac{dv}{v} \right]$$

y luego,

$$\frac{dQ}{T} = dS = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dv}{v}$$

de donde, por integración, llegamos a una expresión para la entropía de un gas ideal en términos de las variables T y v :

$$S(T, v) = C_v \ln T + nR \ln v + \text{cte.} \quad (17)$$

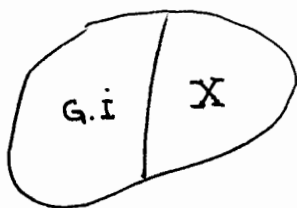
Variación de la entropía en procesos adiabáticos no-cuasiestáticos.

Se vio anteriormente que la entropía permanece constante en toda transformación adiabática cuasiestática de un sistema termodinámico. En particular, lo mismo sucede para un gas ideal. ¿Pero cómo se comporta la entropía de un gas ideal en un proceso adiabático no-cuasiestático?

Lo podemos averiguar valiéndonos de la expansión libre (al vacío), de un gas ideal en un recipiente de paredes adiabáticas. Sabemos que en este caso aumenta el volumen, manteniéndose constante la temperatura, por lo que

según se desprende de la ecuación (17), su entropía debe necesariamente haber aumentado. Más aun, concluimos que entonces deberá crecer siempre en toda transformación adiabática no cuasiestática pues, de no ser así, a partir de un estado cualquiera, se podría alcanzar cualquier otro estado mediante una adecuada combinación de procesos adiabáticos cuasiestáticos y adiabáticos no cuasiestáticos, violando el postulado de Carathéodory.

Se demuestra que del mismo modo la entropía de cualquier sistema termodinámico crece en un proceso adiabático no cuasiestático. Para esto basta considerar un sistema compuesto de dos subsistemas, uno de los cuales es un gas ideal. Ambos sistemas se encuentran aislados adiabáticamente entre sí y del exterior.



La entropía del sistema conjunto es

$$S = S_{GI} + S_X$$

Pensemos en una transformación no-cuasiestática que afecte únicamente al sistema GI (gas ideal). Entonces

$$\Delta S = \Delta S_{GI} + 0$$

Como $\Delta S_{GI} > 0$, se tiene que $\Delta S > 0$ y por lo tanto la entropía S del sistema compuesto ha crecido por lo que deberá crecer siempre en cualquier otro proceso adiabático no cuasiestático.

Considerando a continuación una transformación no cuasiestática del sistema compuesto que afecte exclusivamente al sistema arbitrario X , se tiene entonces

$$\Delta S' = \Delta S_X$$

y como $\Delta S' > 0$, pues la entropía S del sistema compuesto debe haber crecido, entonces $\Delta S_X > 0$

Se desprende de esto que la entropía S_x del sistema x ha crecido y si ha crecido una vez deberá crecer siempre en todo otro proceso adiabático no-cuasiestático.

Los resultados anteriores sobre transformaciones adiabáticas suelen resumirse en el llamado Principio del crecimiento de la entropía: "En todo sistema adiabáticamente aislado la entropía jamás decrece".

$$\text{Puesto de otra manera, } \Delta S = S_f - S_i \geq 0 \quad (18)$$

donde el signo $>$ corresponde a procesos adiabáticos no cuasiestáticos
 y el signo $=$ " " " " adiabáticos cuasiestáticos.

Corolarios: 1) Un sistema que ha experimentado una transformación adiabática en la que ha variado su entropía no puede ser vuelto a su estado original en forma puramente adiabática.

2) En un sistema adiabáticamente aislado la entropía tiende a un máximo.

Entropía del universo.

Para un sistema termodinámico en equilibrio con su medio exterior se define convencionalmente como entropía del universo (S^*) a la suma de las entropías del sistema (S) y la de los sistemas exteriores (S^o).

De esta manera se tiene que:

$$S^* = S + S^o \quad (19)$$

Del principio del crecimiento de la entropía se desprende entonces para la variación de la entropía del universo:

$$\Delta S^* \geq 0 \quad (20)$$

O sea,

$$\Delta S + \Delta S^o \geq 0$$

El signo (=) corresponde a transformaciones en las que tanto el sistema como su medio experimentan transformaciones cuasiestáticas y por lo tanto ambos deberían poder ser llevados cuasiestáticamente a sus estados originales. En tal caso no quedaría vestigio alguno de que tal transformación hubiese tenido lugar. Sin embargo esto no es posible más que en total ausencia de efectos disipativos como ser fuerza de fricción, diferencias de temperatura, etc. A una transformación ideal de este tipo se le denomina "transformación reversible."

Ejemplos de cálculo de variaciones de entropía en casos simples.

A) Proceso cuasiestático.

$$\text{De (13), } \Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

a) Proceso cuasiestático adiabático:

$$dQ = 0 \Rightarrow \Delta S = 0 ; S_f = S_i$$

b) Proceso cuasiestático isotérmico:

$$T = T_0 = \text{cte.} \therefore \Delta S = \frac{1}{T_0} \int_i^f dQ = \frac{Q_{\text{isot}}}{T_0}$$

c) Proceso cuasiestático isobárico:

$$P = \text{cte.} \quad dQ = dH - VdP \quad (1^{\text{a}} \text{ Ley})$$

Ahora, de $H(T, P) \rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$

o sea, $dH = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$

Entonces, $dQ = C_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - v\right] dP$

Luego, con P cte, $dP = 0$ y $dQ = C_P dT$

Por lo tanto, $\Delta S = \int_i^f C_P \frac{dT}{T}$

d) Proceso cuasiestático isocórico ($v = \text{cte}$)

$$dQ = dU + P dv$$

De $U(T, v) \rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv$

o $dU = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv$

$\therefore dQ = C_v dT + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T\right] dv$

Luego, a $v = \text{cte}$, $dQ = C_v dT$

$\therefore \Delta S = \int_i^f C_v \frac{dT}{T}$

e) Fuente o foco calórico. Por definición, cede o absorbe calor manteniendo su temperatura constante. Generalmente es en sí misma o forma parte del medio externo con el que interacciona un sistema termodinámico. Sea T_F su temperatura constante.

Luego, $(\Delta S)_{\text{fuente}} = \frac{Q_{\text{fue}}}{T_F}$

Pero, $Q_{\text{fuente}} = -Q_{\text{sist}} \Rightarrow \boxed{(\Delta S)_{\text{fuente}} = \frac{-Q_{\text{sist}}}{T_F}}$

B) Procesos no cuasiestáticos.

El sistema pasa desde un estado de equilibrio inicial a otro final, pero los estados intermedios no son de equilibrio. Al proceso no corresponde una trayectoria que ligue los estados extremos de equilibrio. Por tratarse de una función de estado y considerando estos estados extremos como arbitrarios, no cabe duda de que ha habido una variación de entropía en el proceso, pero no se cumple que $dQ = TdS$.

Entonces, para calcular ΔS recurrimos a algún proceso cuasiestático que enlace los mismos estados extremos y entonces calculamos ΔS como

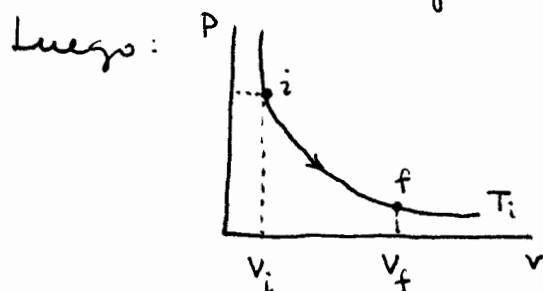
$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

Ejemplo 1. Expansión libre de un gas ideal (Expansión al vacío)

Sabemos que en este proceso la temperatura no cambia, es decir, $T_f = T_i$. Los estados intermedios no son de equilibrio. El volumen pasa desde V_i a V_f .

El hecho que T_f sea igual a T_i nos permite conectar los estados extremos mediante un proceso cuasiestático isotérmico.

En el proceso real no hay calor transferido entre sistema y medio: se trata de un proceso adiabático. En cambio, en el proceso de reemplazo sí lo hay.



$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dQ \quad \text{Aquí } dQ \text{ no es cero!}$$

$$\text{De } dQ = dU + PdV$$

$$\therefore \Delta S = \frac{1}{T} \int_{V_i}^{V_f} PdV$$

Ahora, de la ecuación de estado $PV = nRT \rightarrow P = \frac{nRT}{V}$

$$\therefore \Delta S = \frac{1}{T} nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \rightarrow \boxed{\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}}$$

Ahora, como a $T = \text{cte}$, $PV = \text{cte}$ o sea $\frac{P_i}{P_f} = \frac{V_f}{V_i}$

podemos expresar también ΔS como $\Delta S = nR \ln \frac{P_i}{P_f}$.

Nota. En este caso en particular, debido al hecho de conocer $S(T, V)$ calculado en (17), podríamos valer nos de él, obteniendo:

$$S_i = C_v \ln T_i + nR \ln V_i + \text{cte}$$

$$S_f = C_v \ln T_f + nR \ln V_f + \text{cte}.$$

de modo que: $S_f - S_i = \Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$ ya que $T_i = T_f$.

Ejemplo 2. Una cierta masa de gas ideal a temperatura T_1 se enfría a volumen constante, cediendo calor a una fuente a temperatura constante $T_2 < T_1$.

Aquí hay una diferencia finita de calor entre el gas y la fuente que inicialmente es $T_1 - T_2$ y el proceso no es cuasiestático.

Al alcanzar el gas finalmente la temperatura T_2 de la fuente, ha cedido a esta una cantidad de calor

$$Q = \Delta U, \text{ ya que } W = 0 \text{ por ser } V = \text{cte}.$$

$$= C_v(T_2 - T_1)$$

$$\text{Luego, } (\Delta S)_{\text{fuente}} = \frac{-Q}{T_2} = C_v \frac{T_1 - T_2}{T_2} > 0.$$

Si queremos calcular la variación de entropía del gas deberemos hacerlo imaginando un proceso de enfriamiento que se lleve a cabo en forma cuasiestática entre T_1 y T_2 . Esto se logra generalmente considerando que ponemos al gas en contacto térmico en forma sucesiva con una serie de fuentes a temperaturas $T_1 - dT$, $(T_1 - dT) - dT$, etc.

$$\text{En esta forma: } (\Delta S)_{\text{gas}} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T} = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} < 0$$

La variación de la entropía del universo es entonces

$$\Delta S^* = (\Delta S)_{\text{gas}} + (\Delta S)_{\text{fuente}}$$

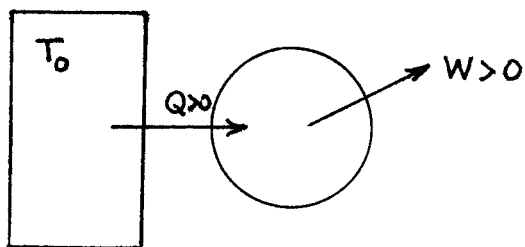
$$\therefore \Delta S^* = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + C_v \frac{T_1 - T_2}{T_2}$$

Conversión de calor en trabajo. Máquinas térmicas.

Máquina térmica es todo dispositivo que permita la conversión continua a trabajo del calor absorbido por una sustancia intermedia desde una fuente térmica. La continuidad exige que la sustancia ejecute procesos cíclicos

Primera mente examinaremos la factibilidad de una máquina térmica que operando en ciclo, intercambie calor con una fuente única.

Esquemáticamente la representamos en la figura siguiente:



En cada ciclo, la máquina absorbe una cantidad Q de calor y realiza un trabajo positivo W

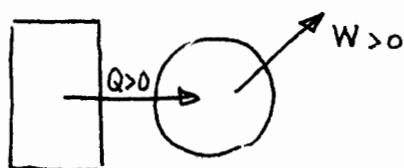
Al término de cada ciclo se cumple para la sustancia intermedia que $\Delta U = 0$ y $\Delta S = 0$. La fuente térmica en cambio no recorre ciclos.

Apelando a la primera y segunda leyes, esta última expresada como la variación de la entropía del universo en un ciclo, podemos escribir que en cada ciclo se cumple:

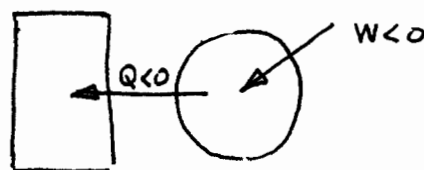
$$1^{\text{a}} \text{ ley: } Q = \cancel{\Delta U}^{\neq 0} + W$$

$$2^{\text{a}} \text{ ley: } (\Delta S)_{\text{fuente}} + \cancel{\Delta S}^{\neq 0} \geq 0$$

Examinando la primera ecuación, se observa que ella da lugar a dos posibilidades:



(a)



(b)

En el primer caso todo el calor extraído de la fuente durante un ciclo lo convierte íntegramente en trabajo. En el segundo caso, una máquina inversa, en que todo el trabajo hecho sobre la sustancia es convertido íntegramente en calor, que pasa a la fuente.

Se advierte que la primera ley, que implica simplemente la conservación de la energía, no impone restricción alguna a la conversión, en cualquier sentido.

La restricción deriva de la segunda ley: $(\Delta S)_{\text{fuente}} \geq 0$

Escrita como $-\frac{Q}{T} \geq 0$ y si nos remitimos a la

desigualdad, que corresponde a las posibles máquinas

reales ("máquinas irreversibles"), se advierte que ella se cumple solamente para el caso en que $Q < 0$, es decir para el caso (b) mostrado anteriormente, en que la máquina convierte trabajo en calor, caso que no es precisamente el caso que interesa.

Queda de manifiesto entonces que no es posible construir una máquina que, operando en ciclos, no produzca otro efecto más que tomar calor de una fuente única y convertirlo íntegramente en trabajo. Este hecho constituye el enunciado de la segunda ley conocido como el enunciado de Kelvin-Planck.

Investigaremos entonces las características que debe tener una máquina térmica que convierta calor en trabajo y que operando en ciclos sea compatible con la primera y segunda leyes de la termodinámica. Para esto pensemos entonces en una máquina que opere intercambiando calor con dos fuentes a distintas temperaturas $T_1 > T_2$ durante cada ciclo. La de mayor temperatura es la "fuente caliente" y la de menor temperatura la "fuente fría".

En este caso las ecuaciones que se obtienen son:

$$Q_1 + Q_2 = W \quad (1^{\text{a}} \text{ Ley})$$

$$\text{y} \quad \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{-Q_2}{T_2} \geq 0 \quad (2^{\text{a}} \text{ Ley})$$

Multiplicando la primera ecuación por $\frac{1}{T_2}$ y sumándola luego miembro a miembro con la segunda obtenemos

$$\frac{Q_1}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \geq \frac{W}{T_2}$$

En seguida, multiplicando esta vez la primera ecuación por $\frac{1}{T_1}$ y sumándola miembro a miembro con la segunda obtenemos

$$\frac{Q_2}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \geq \frac{W}{T_1}$$

Reordenando las dos expresiones anteriores se tiene que

$$\boxed{Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1} \geq W} \quad (1) \quad \text{y} \quad \boxed{Q_2 \frac{T_2 - T_1}{T_2} \geq W} \quad (2)$$

En (1) y (2): Q_1 , Q_2 y W son cantidades algebraicas que pueden ser tanto positivas como negativas.

En el caso de una máquina térmica, esta entrega una cantidad de trabajo W por ciclo, el que de acuerdo a nuestra convención de signos es positivo. De acuerdo a esto, la desigualdad

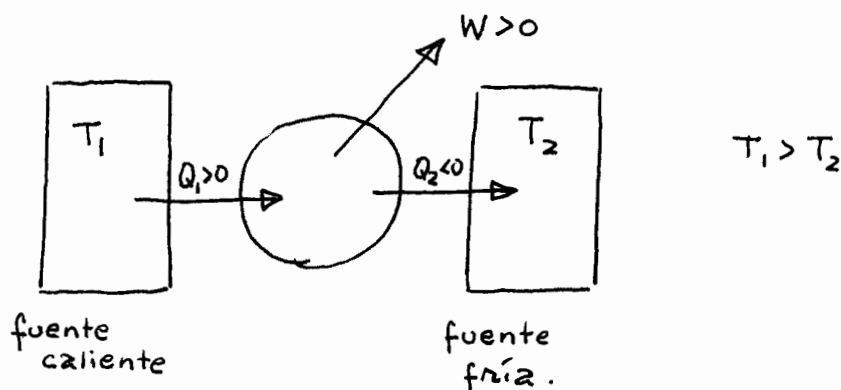
(1) se cumple sólo si el primer miembro es positivo, ya que sólo una cantidad positiva puede ser mayor que una cantidad positiva dada. Ahora, como $(T_1 - T_2) > 0$, entonces Q_1 debe ser necesariamente positivo.

Este resultado muestra que nuestra máquina debe extraer calor de la fuente caliente durante cada ciclo.

En igual forma, de la desigualdad (2) se concluye que Q_2 debe ser necesariamente negativo para que el primer miembro sea positivo, ya que $(T_2 - T_1) < 0$. Por lo tanto, nuestra máquina debe ceder calor a la fuente fría durante cada ciclo.

La figura siguiente ilustra esquemáticamente la máquina térmica compatible con la primera y segunda leyes de

la termodinámica.



Rendimiento de una máquina térmica.

Se define como rendimiento de la conversión al cociente entre el trabajo obtenido por ciclo y la cantidad de calor extraída por ciclo desde la fuente caliente. Como en este caso tanto Q_1 como W son cantidades positivas, el rendimiento lo expresamos directamente como:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} \quad (3)$$

Mediante la expresión (1) obtenemos η en función de las temperaturas de las fuentes:

$$\boxed{\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}} \quad (4) \quad \begin{array}{l} \text{Teorema} \\ \text{de Carnot} \end{array}$$

A partir de (4) se aprecia que el rendimiento de una máquina real (máquina irreversible) $\eta < 1 - \frac{T_2}{T_1}$, menor que 1 (o menor que 100%) en tanto que el máximo rendimiento corresponde a una máquina ideal o máquina reversible de Carnot: $\eta_R = 1 - \frac{T_2}{T_1}$,

también menor que 1.

Si a continuación hacemos un balance de energías de acuerdo al esquema de máquina en la figura anterior y considerando sólo cantidades positivas, esto es, Q_1 , $|Q_2|$ y W , tenemos:

$$Q_1 = |Q_2| + W \quad (\text{energía que entra igual a la suma de las energías que salen})$$

de donde se obtiene que

$$W = Q_1 - |Q_2|$$

y por lo tanto el rendimiento, en términos de Q_1 y $|Q_2|$ es

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} \quad \text{o} \quad \boxed{\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}} \quad (5)$$

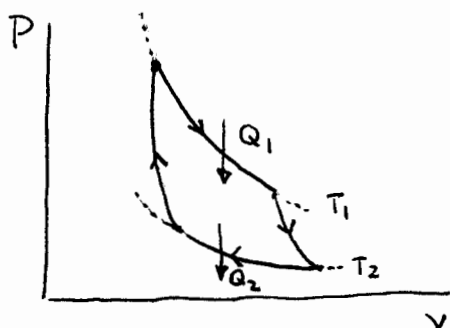
De (4) y (5):

$$1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

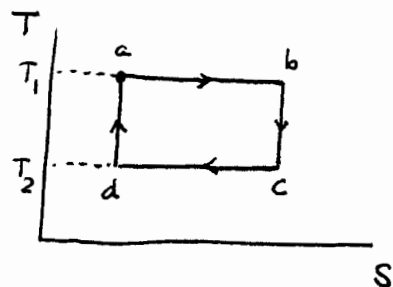
de donde obtenemos finalmente que

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1} \leq \frac{Q_2}{T_2}} \quad (6)$$

Ciclo reversible de Carnot. Se trata de un ciclo comprendido por dos isotermas y dos adiabáticas. Si la sustancia que recorre el ciclo es un gas ideal, en un diagrama P-V aparece como:



En un diagrama T-S aparece como :



Máquinas inversas : refrigerador y bomba de calor.

De (1) y (2) se observa que sólo con $W < 0$ se puede lograr que $Q_2 > 0$ y $Q_1 < 0$, es decir, que solamente efectuando trabajo sobre el sistema que recorre un ciclo se puede lograr pasar calor desde una fuente fría a una caliente.

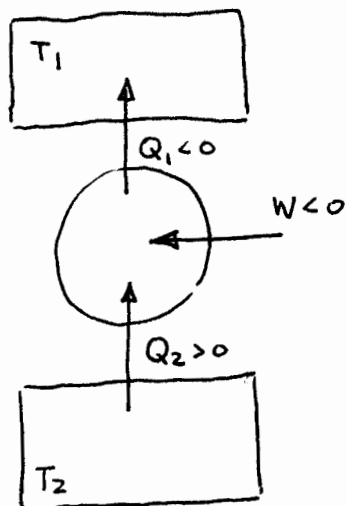
La máquina que cumple esta función es una máquina inversa. Se le da el nombre de refrigerador si el interés está centrado en cuanto calor se puede sacar de la fuente fría con una cierta cantidad de trabajo y el de bomba de calor si interesa más cuanto calor se puede entregar a la fuente caliente con una cierta cantidad de trabajo.

El desempeño de la máquina en ambos casos se expresa como

$$\omega_r = \frac{Q_2}{|W|} \quad \text{para el refrigerador}$$

$$\text{y } \omega_b = \frac{|Q_1|}{|W|} \quad \text{para la bomba de calor}$$

Se les conoce como "coeficientes de eficiencia" para cada caso.



Para el refrigerador, multiplicando por (-1) la expresión (2) se obtiene, al invertir el sentido de la desigualdad:

$$-Q_2 \frac{T_2 - T_1}{T_2} \leq -W$$

luego, poniendo $-W = |W|$ positivo.

$$Q_2 \frac{T_1 - T_2}{T_2} \leq |W|$$

de donde, finalmente obtenemos para W_R :

$$W_R \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (7)$$

Análogamente, para la bomba de calor, mediante (1) se obtiene.

$$W_b \leq \frac{T_1}{T_1 - T_2} \quad (8)$$

Los valores de W_R y W_b pueden alcanzar valores que 1 o 100%.

De este hecho derivan las considerables ventajas que representan como sistemas de acondicionamiento ambientales.

Degradación de la energía.

Toda vez que se lleva a cabo un proceso irreversible hay cierta energía que se degrada en el sentido de quedar bajo formas o estados en que es menos apta para ser utilizada. En particular al dejar pasar calor directamente desde una fuente a alta temperatura a otra a temperatura menor la degradación que ha tenido lugar puede expresarse mediante el aumento correspondiente de la entropía del universo:

$$\Delta S^* = \frac{-Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2}$$

$$\text{or } \Delta S^* = Q \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (9)$$

Ahora bien, idealmente el máximo trabajo que se habría podido obtener de esta cantidad Q de calor corresponde al de una máquina reversible que operara entre las dos fuentes. Según (1) :

$$\begin{aligned} W_{\max} &= Q \frac{T_1 - T_2}{T_1} \\ &= Q \left[1 - \frac{T_2}{T_1} \right] \\ &= Q T_2 \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (10) \end{aligned}$$

$$\text{De (9) y (10) : } W_{\max} = T_2 \Delta S^* \quad (11)$$

La energía $T_2 \Delta S^*$ que corresponde al trabajo no realizado equivale a la energía degradada, donde T_2 es la temperatura de la fuente más fría de que se dispone.