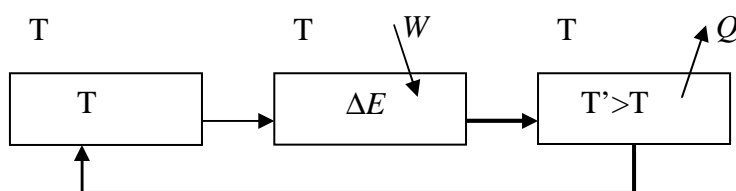


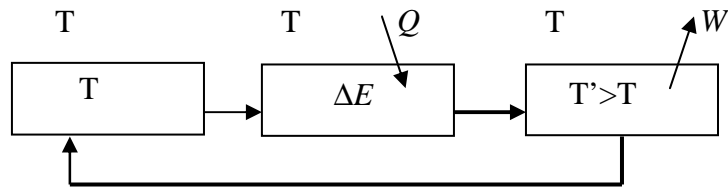
Clase 3: Segundo Principio de la Termodinámica

Comencemos definiendo el concepto de fuente térmica (o medio ambiente, o reservorio de calor). Llamamos “fuente térmica” a un sistema que es mucho (pero mucho!) más grande que el sistema que estamos estudiando, y que puede estar interactuando con este. Por ser mucho más grande (formado por muchas más partículas), muchos de sus parámetros termodinámicos no varían al interactuar con nuestro sistema. Por supuesto, esto es una aproximación, pero es una excelente aproximación. Por qué? Supongamos, por ejemplo, que nuestro sistema entrega calor a la fuente. Esa energía que recibe la fuente se va distribuyendo entre todas sus (muchas) moléculas, de tal manera que finalmente la energía media por molécula prácticamente no varía, y por lo tanto, tampoco varía la temperatura de la fuente. Un razonamiento similar puede aplicarse, por ejemplo, a la presión. Esto tiene como consecuencia que, cualquiera sea el proceso que sufra nuestro sistema (reversible o irreversible), el proceso que sufre la fuente *siempre* es reversible (sus parámetros termodinámicos están bien definidos en todo el proceso). Ya vamos a ver que, de todos modos, sí hay algunas propiedades termodinámicas que varían para las fuentes.

Y ahora, comencemos con nuestro tema. Sabemos, de la experiencia diaria, que si hacemos trabajo de fricción sobre un objeto, el trabajo “perdido” para nosotros es igual al calor producido. Por ejemplo, supongamos que frotamos un sistema (= la fricción hace trabajo sobre el sistema) que se encuentra en un medio ambiente a $T = \text{cte}$. El sistema inicialmente se encuentra en equilibrio térmico a esa misma T . El trabajo entregado va a aumentar su energía interna y, por lo tanto, también su temperatura, y si hacemos ese trabajo suficientemente despacio, la temperatura ambiente no va a cambiar apreciablemente. Si ahora dejamos a nuestro sistema en ese mismo medio, va a evolucionar hasta volver a alcanzar el equilibrio térmico, retornando a su estado inicial a T , cediendo el exceso de energía interna al medio ambiente, en forma de calor, sin que cambie la temperatura del medio. El objeto volvió al estado inicial, es decir, completó un ciclo. Cuánto calor cedió? Si aplicamos el primer ppio $Q = W$ recibido. Cuál fue, entonces, el resultado de todo el proceso? Convertimos $W \rightarrow Q$ a una determinada temperatura T . Esquemáticamente:



La pregunta es, podemos invertir el proceso? Esto es equivalente a preguntarnos, podemos convertir $Q \rightarrow W$ a una determinada temperatura, sin que haya otros cambios en el sistema y el medio ambiente (ie, en un proceso cíclico)? Veamos cómo sería el proceso invertido:

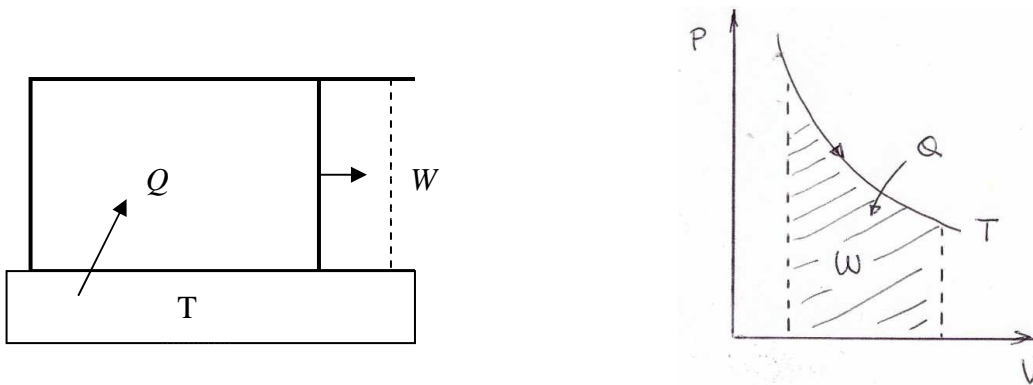


El sistema y el medio ambiente en equilibrio térmico. El medio ambiente entrega “espontáneamente” Q al sistema; este aumenta su energía interna y, por lo tanto, su temperatura, y finalmente entrega ese exceso de energía interna al medio ambiente en forma de trabajo, volviendo a estado inicial.

La respuesta es que no se puede invertir este proceso. Si solamente consideráramos el principio de conservación de la energía, no parecería existir ninguna imposibilidad. Sin embargo, *el proceso invertido no se observa en la realidad*. Concretamente, *no es posible convertir $Q \rightarrow W$ a una determinada, única, T , sin otro cambio en el sistema o en el medio ambiente*. Esta imposibilidad es lo que constituye el **segundo principio de la Termodinámica**.

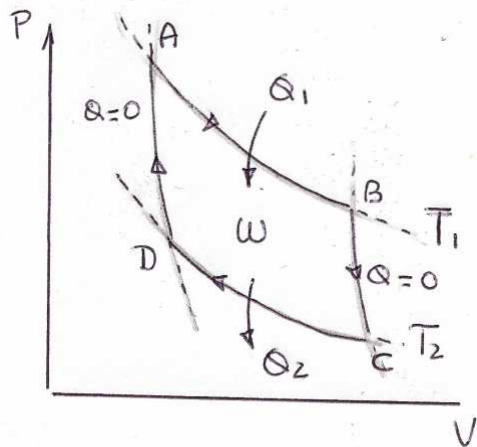
Analicemos las dos características fundamentales de este enunciado:

- ... *sin otro cambio en el sistema o en el medio ambiente*. Esto significa que nuestro sistema realiza un ciclo (parte de un estado, y vuelve a ese mismo estado inicial). La fuente, ya vimos, conserva sus parámetros termodinámicos sin cambios. Violemos esta condición, a ver si podemos hacer que $Q \rightarrow W$. Tenemos que conservar la otra condición (debe estar en contacto con una única fuente). Supongamos un sistema como el de la figura:



Supongamos un gas ideal contenido en un recipiente con un pistón, que se expande isotérmicamente (en el gráfico, reversiblemente) en contacto con una fuente a T . Como ya vimos, la energía interna del gas ideal solo depende de la T , por lo que, la fuente debe entregarle Q para que pueda realizar trabajo isotérmicamente. El resultado final es que el Q entregado por la fuente se transforma todo en W , pero ése no es el único resultado del proceso, ya que el sistema no realizó un ciclo! Si cerráramos el ciclo isotérmicamente (siempre en contacto con esa única fuente), si lo hacemos reversiblemente, el resultado neto sería nulo (al sistema se le devuelve el mismo W que había entregado, y devuelve el mismo Q a la fuente). Si lo hiciéramos irreversiblemente, el resultado neto sería que el sistema recibe más trabajo que el que había entregado (demostrarlo!).

- ...una determinada, única, T . Esto me está diciendo que el sistema se encuentra en todo momento en contacto con un único medio ambiente (o fuente térmica) con la misma T en todo el proceso. Vamos a ver que, si violamos esta condición, sí podemos transformar $Q \rightarrow W$. Por ejemplo, supongamos un ciclo como este:



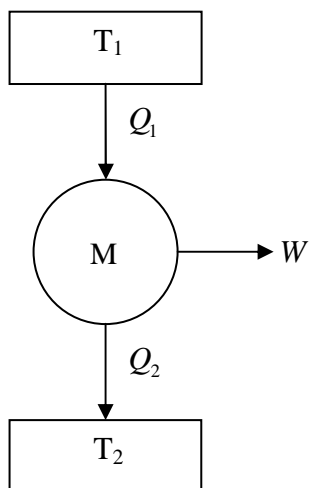
- 1) el sistema se expande isotérmicamente a T_1 (ie, está en contacto con una fuente a T_1), absorbiendo un calor Q_1 ; 2) aislamos el sistema adiabáticamente y se sigue expandiendo hasta alcanzar la temperatura T_2 ($T_2 < T_1$); 3) sacamos la aislación y el sistema se comprime isotérmicamente a la temperatura T_2 (ie, está en contacto con una segunda fuente a T_2), cediendo a la fuente un calor Q_2 ; 4) se aísla otra vez adiabáticamente y se lo comprime hasta volver a estado inicial.

Este ciclo (reversible) se llama *ciclo de Carnot*. Cuál es el resultado de este proceso? El calor intercambiado con las dos fuentes se transforma en trabajo. Aplicando el primer principio:

$$\Delta E = -W + Q_1 + Q_2 = 0 \Rightarrow W = Q_1 + Q_2$$

$\Delta E = 0$ pues el sistema vuelve al estado inicial; $Q_1 > 0$ pues es calor absorbido; $Q_2 < 0$ pues es calor cedido.

Violamos el segundo principio? No, pues el sistema estuvo en contacto con dos fuentes. (En rigor, un ciclo que atravesase múltiples isotermas, va a estar en contacto con múltiples fuentes). El ciclo de Carnot es un ejemplo de lo que se llama una máquina térmica que, esquemáticamente se representa así:



El sistema que realiza el ciclo (representado por el círculo) absorbe calor Q_1 de la fuente a T_1 , cede calor Q_2 a la fuente (más fría) a T_2 , y entrega trabajo W .

El ciclo que realiza el sistema puede ser reversible o irreversible.

- Estas dos condiciones son fundamentales. Resumiendo, el segundo principio, fue enunciado por Lord Kelvin de la siguiente manera:

Postulado de Lord Kelvin:

Es imposible efectuar una transformación cuyo único resultado final sea transformar en trabajo el calor extraído de una única fuente con la misma temperatura en todos sus puntos.

Noten lo conveniente que sería poder violar este principio. Si esto no fuera así, se podría, por ejemplo, extraer energía de una fuente prácticamente inagotable, como el mar, y transformar toda esa energía en trabajo útil, sin ningún tipo de pérdidas. Pero no se puede ...

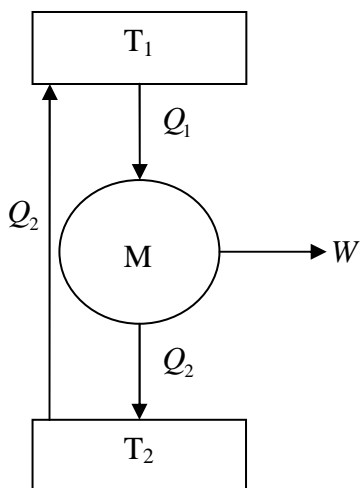
Otra forma de enunciar el segundo principio, equivalente al primero, se debe a Clausius. Es curioso, sin embargo, notar, que Clausius partió de un argumento falso (considero que $Q=cte$) y llegó al resultado correcto (a veces pasa...)

Enunciado de Clausius:

Es imposible efectuar una transformación cuyo único resultado final sea transferir calor de un cuerpo frío a otro más caliente.

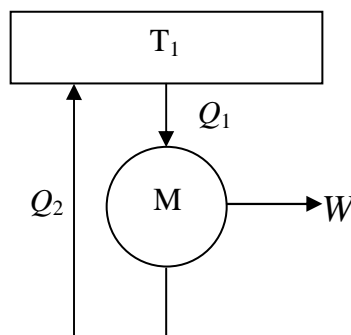
Ambos enunciados parecen no tener nada que ver uno con el otro. Sin embargo, se puede demostrar, mediante un razonamiento lógico, que son equivalentes. La idea es negar uno y ver que el otro también se niega. Es decir, lógicamente:

$$\left. \begin{array}{l} \text{no } A \Rightarrow \text{no } B \\ \text{no } B \Rightarrow \text{no } A \end{array} \right\} \Rightarrow A = B$$



- Supongamos que el enunciado de Clausius fuera falso. Consideremos una máquina térmica:

Si Clausius fuera falso, sería posible que una cantidad de calor Q_2 pase de la fuente más fría T_2 a la fuente más caliente T_1 . Como todo lo que entra a la fuente T_2 también sale, esta fuente es irrelevante y podría reemplazarse por un conductor térmico. El resultado final sería:

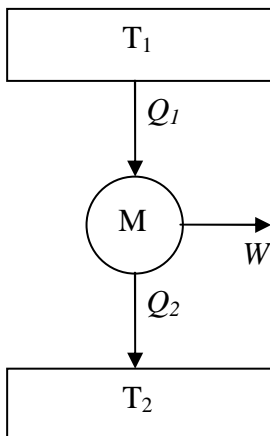


Con esto, el sistema tomaría calor de una única fuente y produciría trabajo:
 \Rightarrow Kelvin sería falso!

- Si Kelvin fuera falso, la máquina M podría tomar calor de una única fuente a T_1 y producir trabajo. Con ese trabajo, por ejemplo, mover una palanca y, por medio de fricción, transformar ese trabajo nuevamente en calor. Ese calor puede utilizarse para elevar la temperatura de un segundo cuerpo que inicialmente se encuentre a una temperatura T_2 , tal que $T_2 > T_1$. El único resultado de todo este proceso sería la transferencia de calor de un cuerpo más frío a otro más caliente \Rightarrow Clausius sería falso.

Eficiencia

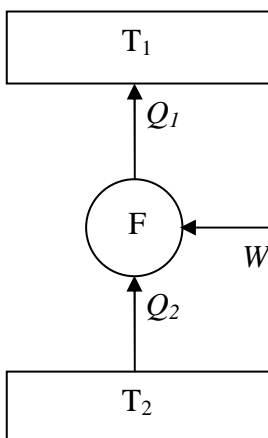
Las máquinas térmicas cumplen el propósito para el que fue desarrollada la Termodinámica durante la era industrial: obtener trabajo útil (energía “ordenada”) partir del calor (energía “desordenada”). Como, por el segundo principio, no todo el calor se puede transformar en trabajo, es evidente que va a haber máquinas más eficientes que otras. Entendiéndose por eficiencia la razón entre el beneficio (W obtenido) y el costo (Q absorbido). Definimos, entonces, la eficiencia η de una máquina térmica como:



$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} < 1$$

Se ve que la eficiencia η siempre es menor que 1, ya que, por el segundo principio, el calor cedido nunca puede ser nulo (se estaría trabajando con una única fuente). Resulta intuitivo que la eficiencia va a ser mayor si el ciclo que realiza M es reversible, ya que, en ese caso, no va a haber pérdidas (más adelante vamos a demostrarlo).

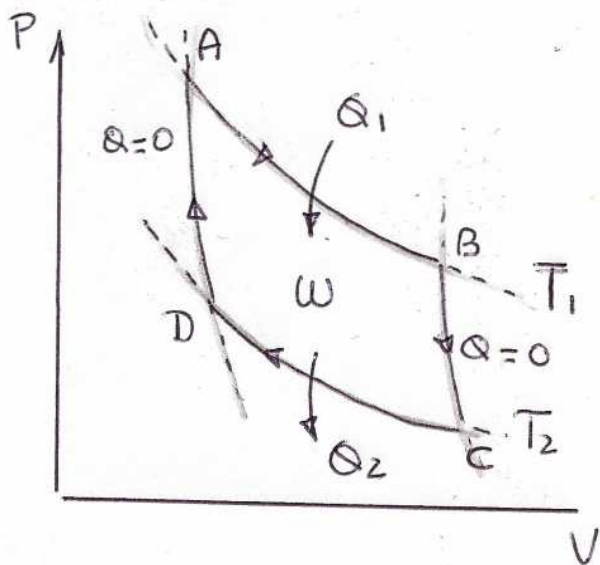
Si la máquina es reversible, se pueden invertir el orden de las flechas y se obtiene lo que se denomina una “máquina frigorífica”:



Se ve que a la máquina frigorífica se le entrega trabajo, y extrae calor de una fuente fría y cede parte de ese calor a la fuente caliente. Por ejemplo, esto puede representar una heladera, donde el W lo provee el motor, la fuente fría es el interior de la heladera, la fuente caliente, el medio ambiente, y el sistema que realiza el ciclo es el gas en la serpentina. En este caso, el beneficio es el calor extraído de la fuente fría y el costo, el W del motor, por lo que la eficiencia, en este caso, se calcula como:

$$\eta_F = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2}$$

- Calculemos la eficiencia de una máquina de Carnot para un gas ideal:



$$Q_1 = W_{A \rightarrow B} = \int_A^B p dV = NkT_1 \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = NkT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$Q_2 = W_{C \rightarrow D} = NkT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$\Rightarrow W = Q_1 + Q_2 = Nk \left(T_1 \ln \frac{V_B}{V_A} + T_2 \ln \frac{V_D}{V_C} \right)$$

Los estados (A y D) y (B y C) están unidos por adiabáticas; entonces:

$$\left. \begin{aligned} T_1 V_B^{\gamma-1} &= T_2 V_C^{\gamma-1} \\ T_1 V_A^{\gamma-1} &= T_2 V_D^{\gamma-1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

donde recordemos que γ es el factor de las adiabáticas (5/3 para el gas ideal)

Con lo que vemos que $\boxed{\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2}}$

Y el trabajo total:

$$W = Nk \ln \frac{V_B}{V_A} (T_1 - T_2)$$

y la eficiencia:

$$\boxed{\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

Este cálculo parece simplemente un ejemplo. Sin embargo, vamos a demostrar algo que no resulta muy obvio: la máxima eficiencia de una máquina trabajando entre dos fuentes corresponde a una máquina reversible, y dicha eficiencia **no depende del proceso ni de la sustancia que realiza el ciclo**. Por lo tanto, la eficiencia que acabamos de calcular es la máxima posible para una máquina trabajando entre esas dos fuentes, y dicha eficiencia máxima no depende si quien está realizando el ciclo es un gas ideal o un ladrillo.

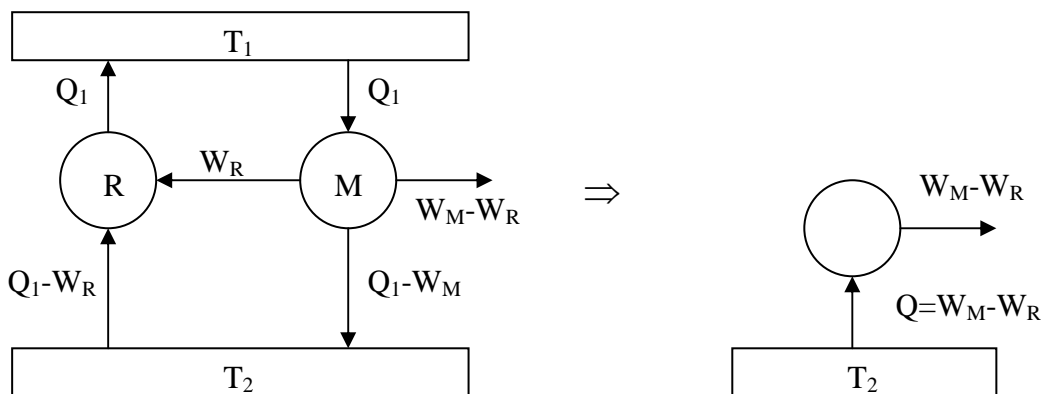
Demostración:

La demostración de este enunciado también se realiza apelando a la lógica. Tiene cuatro partes:

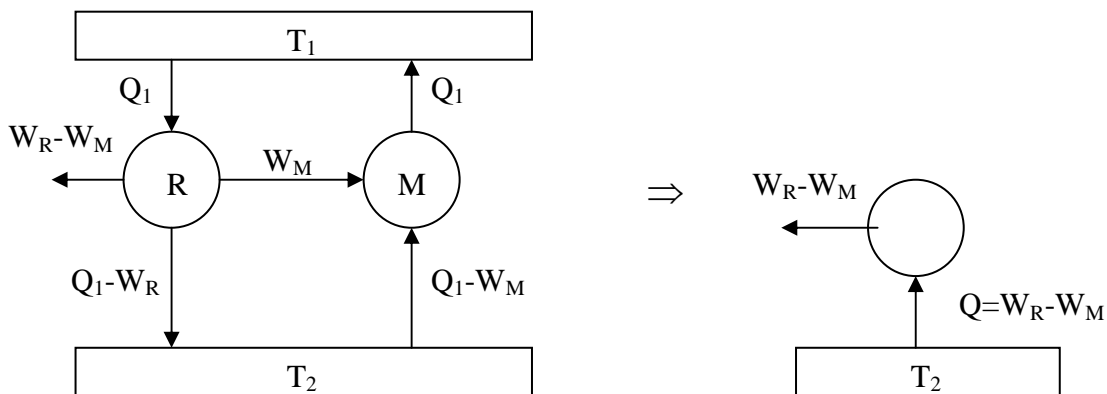
1. Suponiendo dos máquinas, una reversible (R) y otra irreversible (M) que extraen igual calor de una fuente a T_1 , mostramos que $W_R > W_M \Rightarrow \eta_R > \eta_M$
2. Suponiendo dos reversibles R y M (ahora M también es reversible) que extraen igual calor, mostramos $W_R = W_M \Rightarrow \eta_R = \eta_M$.

3. Suponiendo dos máquinas , una reversible (R) y otra irreversible (M) que extraen distinto calor de una fuente a T_1 , pero producen igual W , mostramos que $Q_{1R} < Q_{1M} \Rightarrow \eta_R > \eta_M$
4. Si ahora las dos son reversibles: $Q_{1R} = Q_{1M} \Rightarrow \eta_R = \eta_M$

1. Vamos a suponer que de la máquina irreversible M se extrae más trabajo que de la reversible R (negamos la hipótesis), es decir $W_R < W_M$. Entonces, podemos usar parte del trabajo de M para alimentar a R y hacerla trabajar en reversa. Pero entonces, todo el calor que entra a la fuente T_1 también sale, por lo que es totalmente superflua. Luego, la máquina es equivalente al sistema de la derecha \Rightarrow negamos el enunciado de Kelvin \Rightarrow lo que supusimos, es incorrecto, por lo tanto $W_R > W_M \Rightarrow \eta_R > \eta_M$

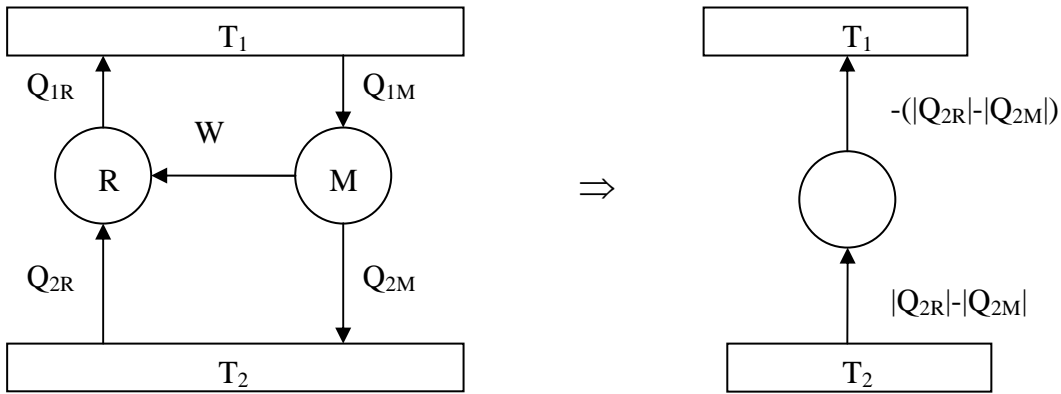


2. Si ahora M es reversible, ya demostramos que $W_R > W_M$, por lo que podemos alimentar con parte del trabajo de R a M para que esta trabaje en reversa:



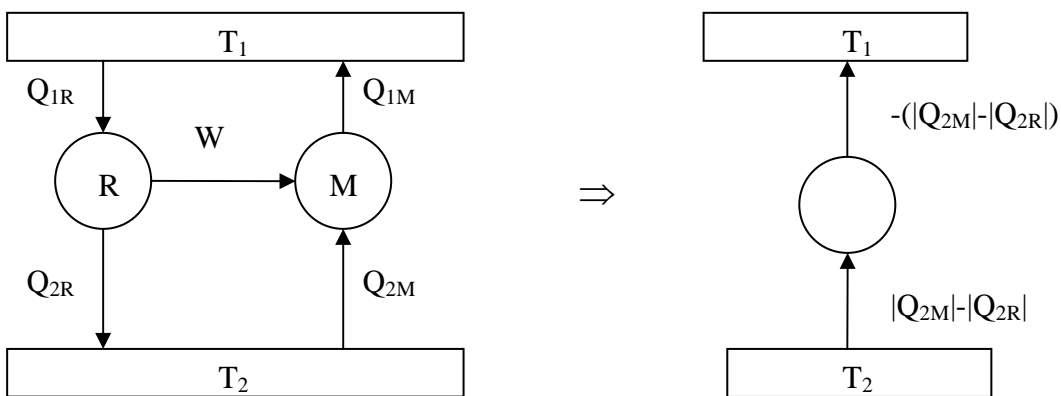
... Pero estamos en la misma situación anterior. Luego $W_R = W_M \Rightarrow \eta_R = \eta_M$

3. Ahora, de ambas máquinas, la reversible R y la irreversible M extraemos el mismo W . Vamos a suponer, negando la hipótesis, que M extrae menos Q de T_1 que R, es decir $Q_{1R} > Q_{1M}$. Con el trabajo de M alimento a R para hacerla trabajar en reversa:



Si estamos suponiendo que $Q_{1R} > Q_{1M}$, entonces, como $W = |Q_{1R}| - |Q_{2R}| = |Q_{1M}| - |Q_{2M}|$ (lo escribo en módulo para independizarme de los signos), entonces $|Q_{2R}| > |Q_{2M}|$, por lo que el único resultado final es que pasa calor de la fuente fría a la fuente caliente. Con nuestra suposición, estamos negando Clausius!. Luego, tiene que ser $Q_{1R} < Q_{1M} \Rightarrow \eta_R > \eta_M$ (y, además $|Q_{2M}| > |Q_{2R}|$)

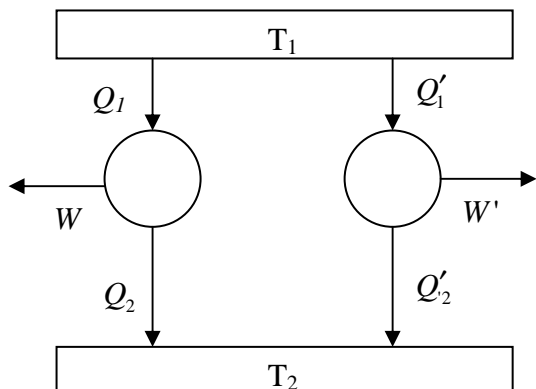
4. Si ahora M es reversible, la alimentamos con el trabajo de R y la hacemos trabajar en reversa.



La situación es idéntica a la anterior, por lo que $|Q_{2M}| = |Q_{2R}|$ y, por lo tanto $|Q_{1M}| = |Q_{1R}|$, con lo que $\eta_R = \eta_M$, siendo ambas máquinas reversibles.

- Esta demostración todavía no es completa, dado que en los 4 pasos se supusieron situaciones particulares. Sin embargo, el resultado es general y se puede completar la demostración de la siguiente manera:

Supongamos 2 máquinas reversibles trabajando entre las mismas dos fuentes. Pensemos, por el momento, que sus eficiencias son distintas, y, por lo tanto, también son distintos los trabajos entregados y los calores absorbidos:



Existe una relación biunívoca entre W y Q_1 , que es lineal:

$$W = f(Q_1) = \eta Q_1 \quad \text{con } \eta \text{ independiente de } W \text{ y } Q_1.$$

En la máquina compuesta, el trabajo total extraído es:

$$W_T = W + W'$$

y el calor total absorbido:

$$Q = Q_1 + Q'_1$$

Para la máquina compuesta:

$$W_T = f(Q) = f(Q_1 + Q'_1) = \eta(Q_1 + Q'_1)$$

Pero $W_T = W + W' = \eta_1 Q_1 + \eta'_1 Q'_1 = \eta(Q_1 + Q'_1) \Rightarrow \boxed{\eta = \eta_1 = \eta'_1}$

-----⊗-----

El hecho que la eficiencia que calculamos para el ciclo de Carnot de un gas ideal sea totalmente general, ie, valga para cualquier sustancia realizando un ciclo reversible entre esas dos fuentes, hace que también sea general la relación que obtuvimos entre las temperaturas de la dos fuentes y los calores absorbidos y cedidos:

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

Esto, como yapa, nos permite redefinir la temperatura absoluta, pero esta vez, con una definición que le da realmente carácter de “absoluta”. Por ej., si se hace un ciclo de Carnot entre dos fuentes, una en el punto de vapor y la otra en el del hielo, sea Q_V el calor absorbido y Q_H el cedido:

$$\frac{Q_V}{Q_H} = -\frac{T_V}{T_H} \quad ; \text{ para una } T \text{ cualquiera: } \frac{Q_V}{Q} = -\frac{T_V}{T}$$

y arbitrariamente se fija $T_V - T_H = 100^\circ K$

De esta definición se ve claramente que $T > 0$, ya que $\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1$

Como la máquina no puede convertir todo el calor absorbido en W , se ve que la temperatura absoluta, no puede ser nula, ie, $T > 0$.

- La relación $\boxed{\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2}}$ es totalmente independiente de la sustancia, por lo que representa una limitación.

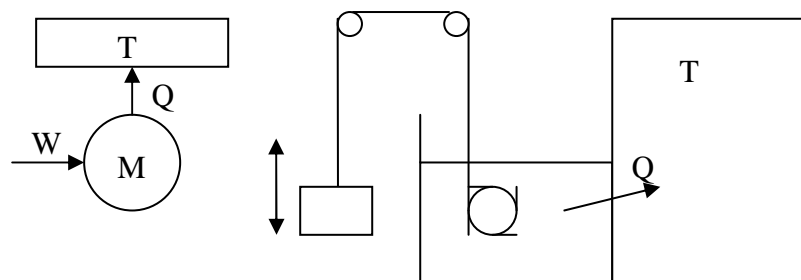
Uno no puede hacer cualquier cosa, por ej. “inventar” una sustancia que pueda producir más W que el máximo obtenible en un ciclo reversible.

Visión microscópica del segundo principio.

Proceso irreversible: se parte de un estado ‘ordenado’ para alcanzar el estado de mayor desorden compatible con los vínculos \rightarrow el proceso no se puede invertir sin modificar algo en el sistema o en el medio ambiente, pues eso equivaldría a un pasaje espontáneo de un estado más desordenado a uno más ordenado.

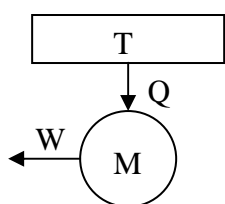
La transformación $W \rightarrow Q$ es un proceso netamente irreversible. Tratemos de entender por qué.

Por ej., supongamos el siguiente dispositivo:



Un fluido dentro de una cubeta, en contacto térmico con una fuente a T. Un peso sube y baja, de tal forma que mueve las paletas, que hacen W sobre el fluido. El W aumenta la energía interna del fluido, y este cede ese exceso de energía a la fuente, como Q.

Microscópicamente, las moléculas adquieren mayor $\langle \epsilon \rangle$ y ceden ese exceso para mantener el equilibrio térmico. Por qué este proceso es irreversible? La energía de la fuente está distribuida en forma aleatoria. Se puede decir que es energía “desordenada”. Las moléculas portadoras de esa $\langle \epsilon \rangle$ se mueven aleatoriamente en todas las direcciones. No se puede esperar que la fuente convierta su energía interna, distribuida aleatoriamente, confiriéndole una dirección determinada y sistemática. Desde luego, en principio, esto podría ser posible desde un punto de vista mecánico, pero desde el punto de vista estadístico, es fantásticamente improbable que eso ocurra. El segundo principio es entonces, una consecuencia de la irreversibilidad de los procesos naturales, ie, de que, estadísticamente, todo proceso debe conducir a estados más desordenados.



Una máquina como la de la figura, entonces, no es posible porque exigiría la realización espontánea de un proceso que parte de una situación inicial en la que cierta cantidad de energía está distribuida aleatoriamente en un fuente térmica, en los $3N$ grados de libertad de las moléculas, para ir a una situación final enormemente improbable, en la que la energía se “ordena” en un único (o en unos pocos) grados de libertad, capaz de llevar a cabo trabajo macroscópico. Ahora bien, este tipo de proceso *puede* tener lugar si este sistema

se acopla a otro cuyo grado de desorden se incrementa en el proceso, en una cantidad suficientemente grande como para que el sistema total se haga más desordenado. El más sencillo de estos sistemas es otra fuente con una temperatura menor que la fuente de partida.