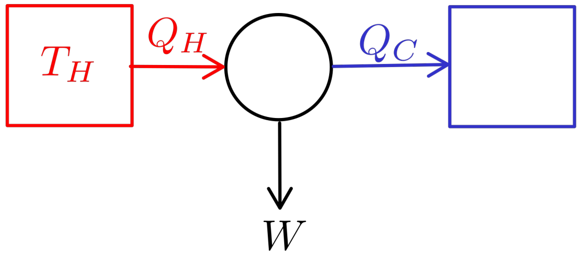
2a. Ley de la termodinámica

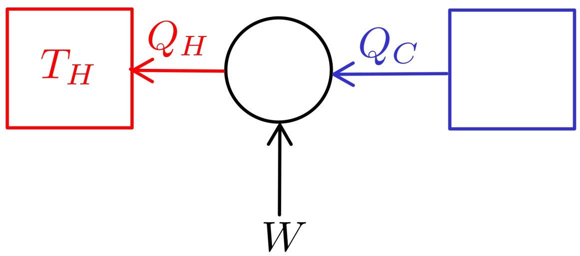
Desigualdad de Clausius.

1 Eficiencia de máquinas térmicas.

En 1824, el físico e ingeniero francés propuesto un ciclo termodinámico ideal para resolver un problema crucial de la industria: la eficiencia de los máquinas. Ya era sabido que había conversión de la energía térmica en energía mecánica y que la primera estaba asociada a la temperatura (hoy sabemos que son dos nombres para el mismo concepto); también era sabido que se necesitaba flujo de calor, es decir, un fuente de calor a alta temperatura y un dispositivo a menor temperatura que recibiera calor.



Es oportuno anotar que hay un flujo natural del calor, siempre es de alta a baja temperatura. En otras palabras: el café se enfría espontáneamente y las cervezas se entibian espontáneamente. En el diagrama anterior a Q_H se asigna un signo negativo para indicar que "sale" calor. Para extraer calor, como lo hace el refrigerador, se debe invertir el sentido de las flechas:



1.1 Acoplamiento de dos máquinas térmicas

Rudolph Clausius se preguntó ¿cómo será el flujo de calor si acoplamos dos máquinas de forma que el trabajo producido sea igual al consumido?

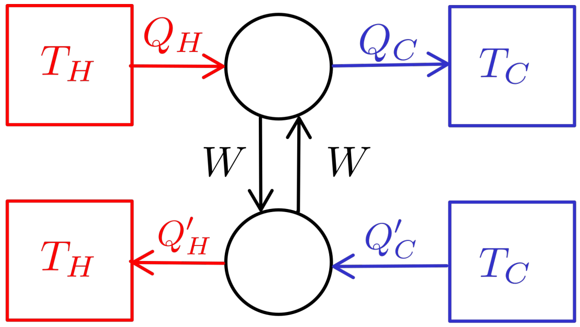
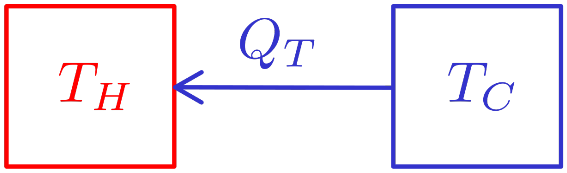


Diagrama que se puede simplificar pues el trabajo total es 0.



Recordemos que los procesos reversibles permiten obtener trabajo máximo en un ciclo. El diagrama muestra un flujo espontáneo de calor de la fuente a baja temperatura hacia la de alta ¡en contra de la experiencia cotidiana!

Veamos en detalle las consecuenias matemáticas. Si el trabajo es cero (como el caso que estamos analizando) se cumplirá:

$$W_c = -Q_H - Q_C$$

que al sustituirla en la ecuación de eficiencia propuesta por Carnot

$$\eta = \frac{W_c}{Q_c} = \frac{T_H - T_C}{T_C}$$

lleva a:

$$\frac{-Q_H - Q_C}{Q_C} = \frac{T_H - T_C}{T_C} \quad \therefore \quad \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} = 0$$

y para nuestras máquinas acopladas:

$$\frac{Q_T}{T_H} + \frac{Q_T}{T_C} = 0$$

repetimos: lo anterior vale para un caso ideal, para un proceso reversible. Pero… ¿cómo será la ecuación anterior para un proceso real? ¿mayor que cero? ¿menor que cero?

Supongamos menor que cero:

$$\frac{Q_T}{T_H} + \frac{Q_T}{T_C} < 0$$

y recordemos que $T_H > T_C$, ello hace al primer sumando menor que el segundo; para que la suma sea negativa el segundo sumando debe ser negativo; esto significa que la fuente a menor temperatura *suministra calor* a la de mayor temperatura.

La conclusión es que fluye espontáneamente calor de la fuente de baja temperatura a la de alta ¡y nunca se ha visto algo así en la Naturaleza! La forma matemática de esta conclusión es:

$$\oint \frac{\delta Q_r}{T} = 0$$

y lleva a la definición matemática de una propiedad extensiva, la entropía:

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T}$$

Tal como está la expresión anterior es de poca utilidad pues es muy general y no muestra variables de laboratorio. Un poco de manipulación matemática lleva a las siguientes fórmulas:

$dS = \frac{\alpha}{\beta} dV + \frac{C_V}{T} dT$

$dS = \frac{C_p}{T} dT - \alpha V dp$

cuya deducción se muestra en “Ecuaciones fundamentales”.