

# SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

## ÍNDICE

1. Introducción
2. Máquinas Térmicas
3. Segundo Principio de la Termodinámica. Enunciado de Kelvin-Planck
4. Refrigeradores. Bombas de calor
5. Segundo Principio de la Termodinámica. Enunciado de Clausius
6. La Máquina de Carnot. Ciclo de Carnot
7. Escala Termodinámica de Temperaturas
8. Ciclos Comunes

### BIBLIOGRAFÍA:

Cap. 19 del Tipler–Mosca, vol. 1, 5ª ed.  
Cap. 22 del Serway–Jewett, vol. 1, 7ª ed.

# 1. INTRODUCCIÓN

La primera ley de la termodinámica es un enunciado de la conservación de la energía, que afirma que cualquier cambio en la energía interna de un sistema puede presentar una transferencia de energía por calor, por trabajo o por ambos, pero no hace distinción entre los procesos que se presentan espontáneamente y los que no. El 2º principio de la termodinámica establece *qué procesos son posibles en la naturaleza y cuales no*.

Ejemplo de procesos que no violan el 1º principio de la termodinámica, pero que sólo se observan en una dirección (*procesos irreversibles*):

- Cuando dos objetos a diferente temperatura se ponen en contacto térmico, la transferencia de energía por calor siempre se produce del objeto más caliente al objeto más frío, nunca al revés.
- Al empujar un objeto por una mesa con rozamiento siguiendo una trayectoria cerrada, el trabajo de rozamiento se transforma en energía térmica que eleva la temperatura del conjunto bloque-mesa. El conjunto cede calor al entorno hasta llegar al equilibrio térmico. El proceso inverso no ocurre: un bloque y una mesa no se enfriarán nunca espontáneamente para convertir su energía interna en energía cinética que ponga en movimiento el bloque sobre la mesa.
- Una bola de goma que se deja caer sobre el suelo rebota varias veces y con el tiempo llega al reposo, pero una bola en reposo sobre el suelo nunca reúne la energía interna del suelo y comienza a botar por cuenta propia.
- Un péndulo en oscilación al final llega al reposo debido al rozamiento con el aire. La energía cinética del péndulo se convierte en energía interna del aire (se calienta debido al rozamiento). La inversa nunca sucede, es decir, un péndulo en reposo nunca va a adquirir energía cinética espontáneamente a partir de la energía interna del aire.

## 2. MÁQUINAS TÉRMICAS

Una determinada cantidad de trabajo se puede convertir completamente en calor de forma directa, pero para convertir el calor en trabajo es necesario la utilización de dispositivos especiales llamados **Máquinas Térmicas**.

Una máquina térmica es un dispositivo que toma energía en forma de calor de una fuente de alta temperatura y al funcionar en un proceso cíclico transforma una fracción de ese calor en trabajo.

### Características de las Máquinas Térmicas:

- Realizan procesos cíclicos
- Contienen una sustancia de trabajo
- Reciben energía en forma de calor,  $Q_c$ , de una **fuentes** a alta temperatura  $T_c$
- Transforman una fracción del calor recibido en trabajo
- Ceden una fracción de calor,  $Q_f$ , a un **sumidero** de calor a baja temperatura  $T_f$

Ejemplos de máquinas térmicas son las centrales eléctricas de vapor para producir electricidad o los motores de combustión interna de los coches.

Las *fuentes* y *sumideros* de calor son sustancias con *alta capacidad calorífica*, es decir, suministran o absorben calor sin que se modifique apreciablemente su temperatura.

## 2. MÁQUINAS TÉRMICAS

Aplicando el 1<sup>er</sup> principio de la termodinámica a un proceso cíclico:

$$\Delta U = Q + W \Rightarrow W = -Q$$

El trabajo realizado por la máquina queda:

$$W = Q_c - Q_f$$

Calor absorbido Calor cedido

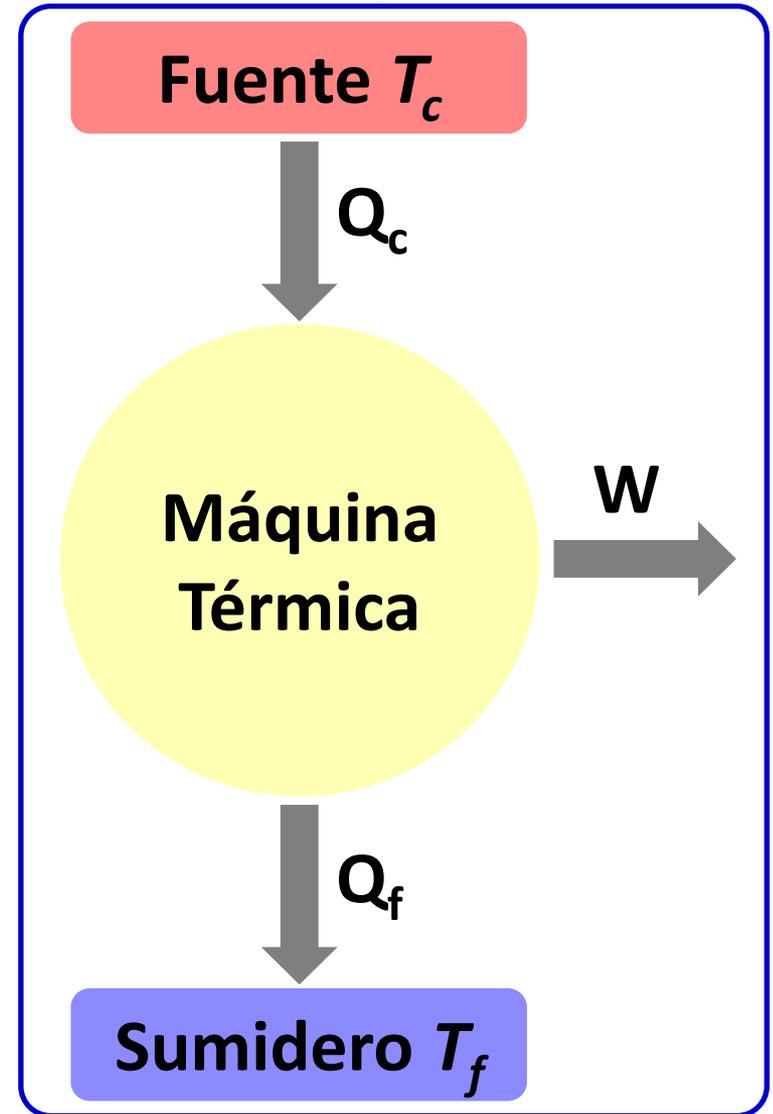
*Rendimiento* de la Máquina Térmica

(cociente entre el trabajo realizado por la máquina y el calor absorbido):

$$\varepsilon = \frac{W}{Q_c} = \frac{|Q_c| - |Q_f|}{|Q_c|} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|}$$

Valores típicos de rendimiento: 40-50 %

Representación esquemática de una máquina térmica



### 3. SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA. ENUNCIADO DE KELVIN-PLANCK

Es imposible que una máquina térmica funcionando cíclicamente no produzca otro efecto que la absorción de calor de un foco caliente y la realización de una cantidad de trabajo igual al calor absorbido.

Dicho de otra forma, una máquina térmica debe intercambiar calor con un foco frío que absorba la energía que no utiliza la máquina para hacer trabajo. Así, el rendimiento de cualquier máquina térmica ha de ser forzosamente inferior a la unidad (o al 100%).

#### Problema

Una máquina térmica absorbe 500 Julios de energía de un foco caliente durante cada ciclo, realiza una cantidad de trabajo y cede 300 Julios a un foco frío. La máquina térmica realiza 20 ciclos por segundo. Determinar:

- El rendimiento de la máquina.
- El trabajo realizado por la máquina en cada ciclo.
- La potencia de la máquina.

## 4. REFRIGERADORES. BOMBAS DE CALOR

En una máquina térmica la dirección de transferencia de energía es del foco caliente al frío, que es la dirección natural, realizándose en ese caso una cantidad de trabajo útil por la máquina.

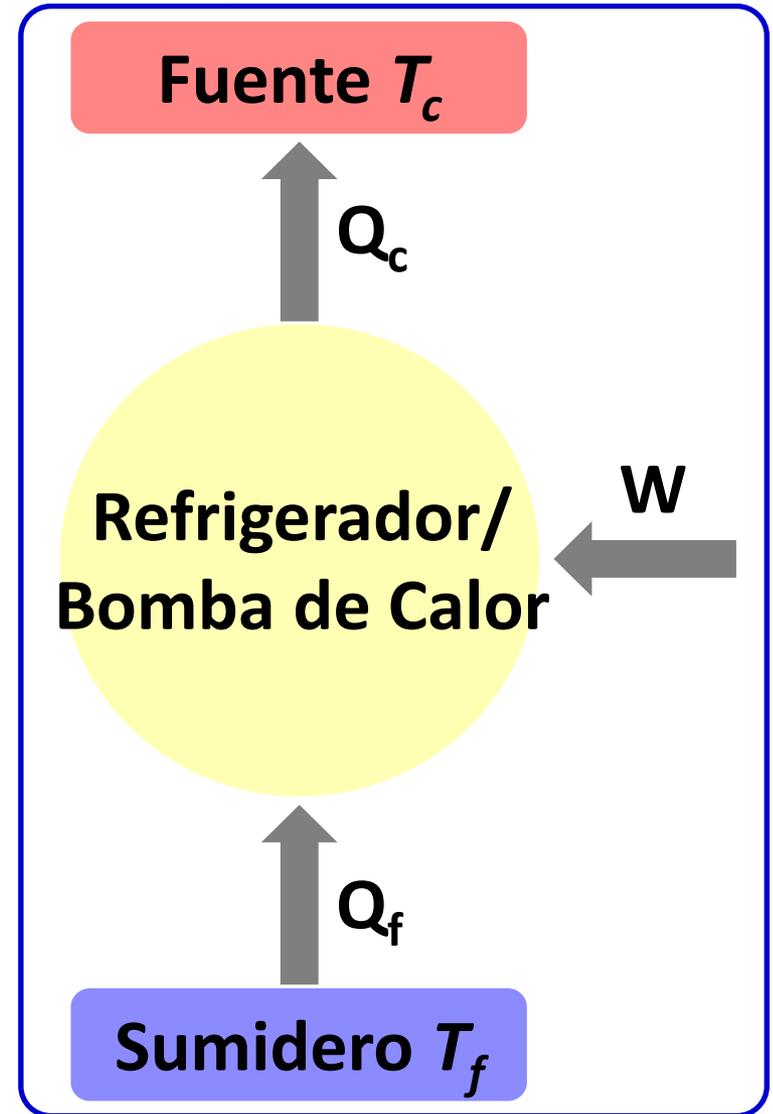
Un **refrigerador** realiza el proceso inverso: Extrae calor de un foco frío y lo cede a un foco caliente. Dado que esta dirección de transferencia no es natural, se debe emplear cierta cantidad de trabajo.

La mayor o menor capacidad de extraer calor del foco frío respecto del trabajo realizado sobre el refrigerador se mide a través de la eficiencia, definida como el cociente entre el calor extraído  $Q_f$  y el trabajo realizado sobre el frigorífico  $W$ :

$$\eta_R = \frac{|Q_f|}{W} = \frac{|Q_f|}{|Q_c| - |Q_f|}$$

Valores típicos de  $\eta$ : 5-6

Representación esquemática de un refrigerador/bomba de calor



## 4. REFRIGERADORES. BOMBAS DE CALOR

Aunque el esquema de funcionamiento de **refrigeradores** y **bombas de calor** es el mismo, el propósito de cada uno de ellos es diferente:

- El *objetivo* de un *refrigerador* es *mantener baja la temperatura* de un *espacio frío* (por ejemplo el interior de un frigorífico). Eso se consigue extrayendo calor de ese espacio a baja temperatura. Para ello es preciso ceder calor a un medio a mayor temperatura (en el caso de un frigorífico, a través de los serpentines situados en su parte trasera).
- El *objetivo* de una *bomba de calor* es *mantener alta la temperatura* de un *espacio caliente* (por ejemplo en una casa). Eso se consigue cediendo parte del calor extraído de un medio a baja temperatura (por ejemplo del aire frío exterior en invierno).

En el caso de las bombas de calor, la eficiencia se define como el cociente entre el calor cedido al foco caliente  $Q_c$  y el trabajo realizado sobre la bomba de calor  $W$ :

$$\eta_{BC} = \frac{|Q_c|}{W} = \frac{|Q_c|}{|Q_c| - |Q_f|} = 1 + \eta_R$$

La relación entre las eficiencias del refrigerador y de la bomba de calor se obtiene utilizando:

$$Q_c = Q_f + W$$

## 5. SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINAMICA. ENUNCIADO DE CLAUSIUS

Es imposible construir un dispositivo que opere cíclicamente cuyo único efecto sea transferir energía en forma de calor desde un objeto a otro de mayor temperatura.

Dicho de otra forma, la energía no se transfiere espontáneamente por calor de un objeto frío a otro más caliente. Para que se produzca tal transferencia, es necesario realizar un trabajo.

Los enunciados de *Kelvin-Planck* (máquina térmica) y de *Clausius* (refrigerador) de la *segunda ley de la Termodinámica* son *equivalentes*. Puede demostrarse esta equivalencia comprobando que si se supone falso uno cualquiera de ellos, el otro debe también ser falso.

## 6. LA MÁQUINA DE CARNOT. CICLO DE CARNOT

El segundo principio de la termodinámica establece que ninguna máquina térmica puede tener un rendimiento del 100%. La pregunta que surge es, ¿cuál es el máximo rendimiento que cabe esperar para una máquina térmica? La respuesta, dada por Sadi Carnot, es que una máquina reversible es la máquina más eficiente que puede operar entre dos focos térmicos determinados:

### Teorema de Carnot

Ninguna máquina térmica funcionando entre dos focos térmicos puede tener un rendimiento mayor que el de una máquina reversible operando entre esos mismos focos.

La razón por la que el proceso ha de ser reversible es que el trabajo neto realizado es máximo en este tipo de procesos.

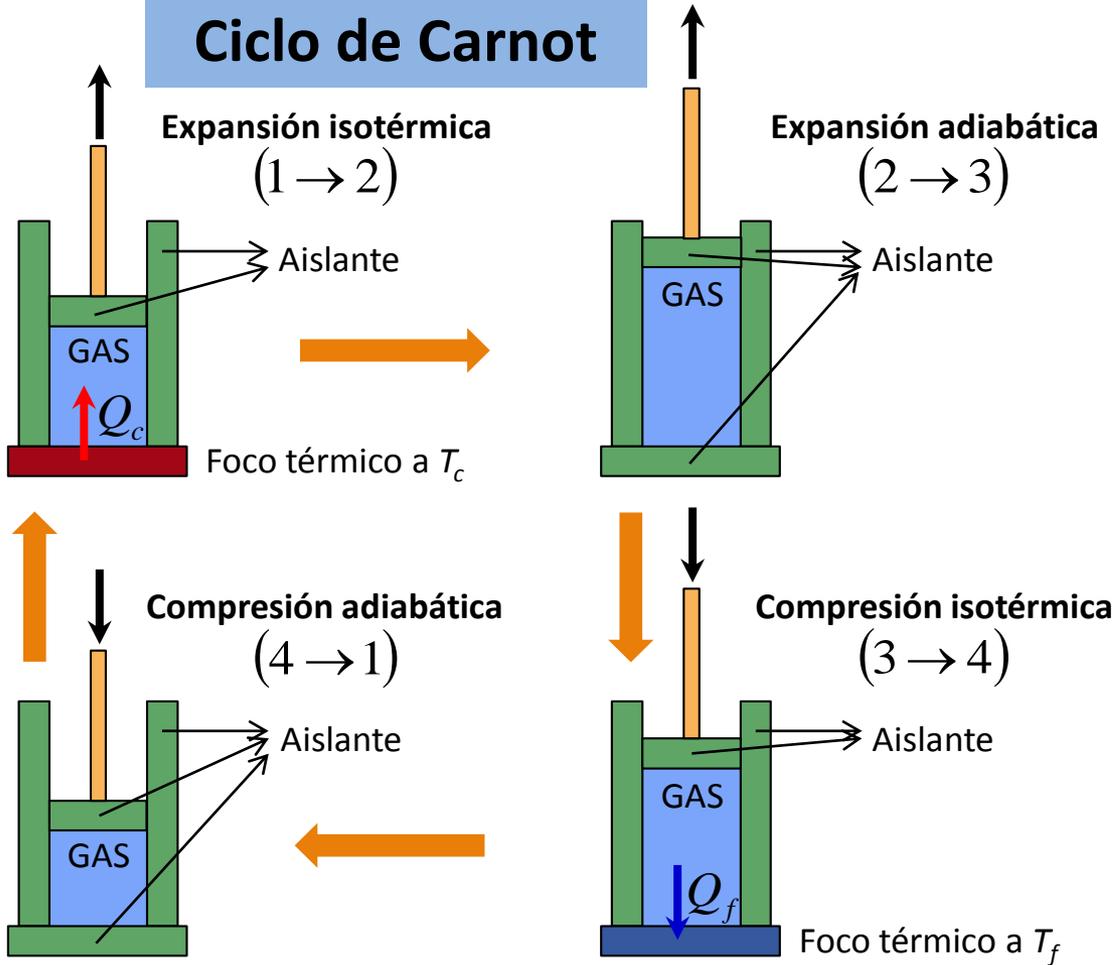
Condiciones  
necesarias para  
que un proceso  
sea reversible

1. No haya fuerzas disipativas (rozamiento).
2. Transferencia de calor entre sistemas a igual temperatura (o diferencia infinitesimal de temperaturas) .
3. Procesos cuasiestáticos (el sistema ha de estar siempre en estados de equilibrio o infinitesimalmente cerca ellos).

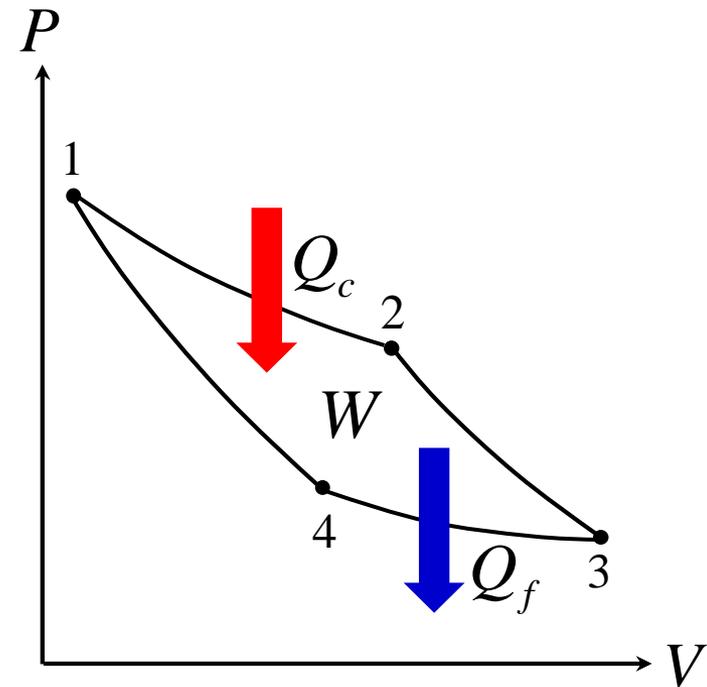
# 6. LA MÁQUINA DE CARNOT. CICLO DE CARNOT

Cualquier proceso que viole alguna de las condiciones anteriores es irreversible. Todos los procesos reales son irreversibles. Los procesos reversibles ideales se estudian porque nos dan el valor máximo posible para el rendimiento. Al completar un ciclo reversible, todo (sustancia de trabajo y resto del universo) vuelve a su situación inicial.

## Ciclo de Carnot



## Ciclo de Carnot



## 6. LA MÁQUINA DE CARNOT. CICLO DE CARNOT

EXPANSIÓN ISOTÉRMICA (1 → 2)

$$\left\{ \begin{array}{l} T_1 = T_2 = T_c \\ PV_1 = P_2V_2 \\ \Delta U_{12} = 0 \\ Q_c = -W \end{array} \right\} \Rightarrow W_{12} = -nRT_c \ln \frac{V_2}{V_1} < 0$$

$T$  es constante  
 $W_{12} < 0$ , el trabajo lo realiza el gas  
 $Q_c > 0$ , el calor es absorbido por el gas

EXPANSIÓN ADIABÁTICA (2 → 3)

$$\left\{ \begin{array}{l} P_2V_2^\gamma = P_3V_3^\gamma \\ T_2V_2^{\gamma-1} = T_3V_3^{\gamma-1} \\ T_2 = T_c, T_3 = T_f \\ \Delta U_{23} = W_{23} \end{array} \right\} \Rightarrow W_{23} = C_V(T_3 - T_2)$$

$Q = 0$   
 $W_{23} < 0$ , el trabajo lo realiza el gas  
( $T_3 > T_2$ )

COMPRESIÓN ISOTÉRMICA (3 → 4)

$$\left\{ \begin{array}{l} T_3 = T_4 = T_f \\ P_3V_3 = P_4V_4 \\ \Delta U_{34} = 0 \\ Q_f = -W \end{array} \right\} \Rightarrow W_{34} = -nRT_f \ln \frac{V_4}{V_3} > 0$$

$T$  es constante  
 $W_{34} > 0$ , trabajo realizado sobre el gas  
 $Q_f < 0$ , el calor es cedido por el gas

COMPRESIÓN ADIABÁTICA (4 → 1)

$$\left\{ \begin{array}{l} P_4V_4^\gamma = P_1V_1^\gamma \\ T_4V_4^{\gamma-1} = T_1V_1^{\gamma-1} \\ T_4 = T_f, T_1 = T_c \\ \Delta U_{41} = W_{41} \end{array} \right\} \Rightarrow W_{41} = C_V(T_1 - T_4)$$

$Q = 0$   
 $W_{41} > 0$ , trabajo realizado sobre el gas  
( $T_1 > T_4$ )

## 6. LA MÁQUINA DE CARNOT. CICLO DE CARNOT

Trabajo neto realizado durante un ciclo:

$$W_{\text{neto}} = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} = -nRT_c \ln \frac{V_2}{V_1} - nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3} < 0$$

El gas realiza un trabajo neto puesto que es negativo.  
(Recordad criterio de signos!!!)

Rendimiento del ciclo:

$$\varepsilon = \frac{W}{Q_c} = \frac{|Q_c| - |Q_f|}{|Q_c|} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|} = 1 - \frac{\left| nRT_f \ln \frac{V_4}{V_3} \right|}{\left| nRT_c \ln \frac{V_2}{V_1} \right|} = 1 - \frac{nRT_f \ln \frac{V_3}{V_4}}{nRT_c \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_c = nRT_c \ln \frac{V_2}{V_1} \\ Q_f = nRT_f \ln \frac{V_4}{V_3} \end{array} \right.$$

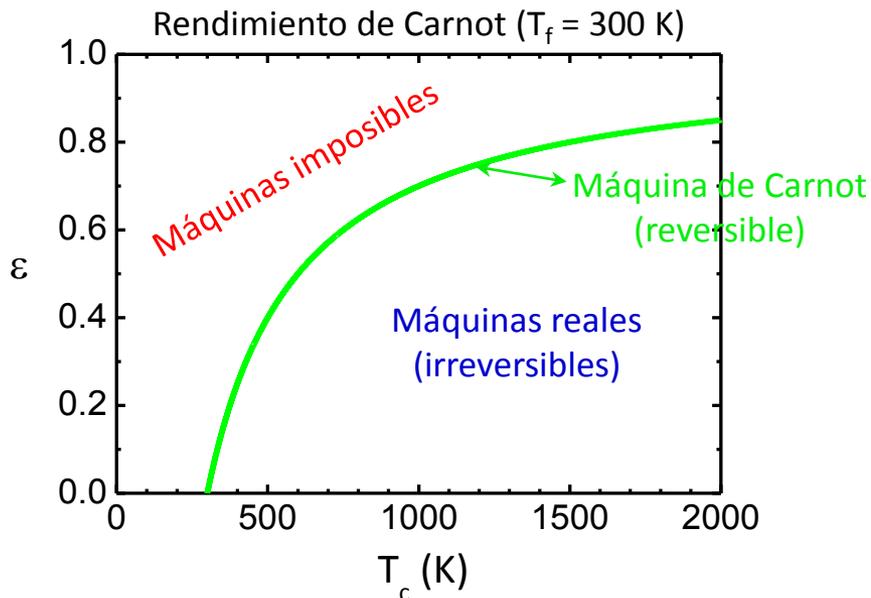
Además:  $\left\{ \begin{array}{l} T_c V_2^{\gamma-1} = T_f V_3^{\gamma-1} \\ T_f V_4^{\gamma-1} = T_c V_1^{\gamma-1} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow \varepsilon = 1 - \frac{T_f}{T_c}$

El rendimiento de una máquina de Carnot es independiente de la sustancia de trabajo y depende solamente de la temperatura de los dos focos.

## 6. LA MÁQUINA DE CARNOT. CICLO DE CARNOT

Cualquier máquina reversible (máquina de Carnot) operando entre las mismas dos temperaturas,  $T_c$  y  $T_f$ , para sus dos focos de calor tendrá siempre el mismo rendimiento, que es el rendimiento anteriormente calculado para la máquina de Carnot. Así, cualquier máquina irreversible operando entre esas mismas dos temperaturas tendrá un rendimiento menor.

### Calidad de la energía



La energía en forma de trabajo es más valiosa que la energía en forma de calor, puesto que el 100% del trabajo se puede convertir en calor, pero de acuerdo con el 2º Principio de la Termodinámica, es imposible convertir el 100% del calor en trabajo (en un proceso cíclico).

Además, cuanto mayor sea la temperatura del foco caliente en una máquina de Carnot, mayor será el rendimiento de ésta (más porcentaje de energía térmica podrá ser convertida en trabajo).

## 6. LA MÁQUINA DE CARNOT. CICLO DE CARNOT

### Ciclo de Carnot inverso:

El ciclo de Carnot se puede invertir al ser un proceso reversible. En ese caso se convierte en un refrigerador (o bomba de calor) de Carnot, en donde el sistema absorbe una cantidad de calor  $Q_f$  de un depósito a baja temperatura  $T_f$  y cede otra cantidad,  $Q_c$  a un depósito a alta temperatura  $T_c$ . La eficiencias, para en modo refrigerador y en modo bomba de calor serían:

$$\text{Modo refrigerador: } \eta_R = \frac{|Q_f|}{|Q_c| - |Q_f|} = \frac{T_f}{T_c - T_f} = \frac{1}{\frac{T_c}{T_f} - 1}$$

$$\text{Modo bomba de calor: } \eta_{BC} = \frac{|Q_c|}{|Q_c| - |Q_f|} = \frac{T_c}{T_c - T_f} = \frac{1}{1 - \frac{T_f}{T_c}}$$

Realizando ciclos inversos de Carnot, el refrigerador de Carnot resultante tiene la eficiencia más alta que pueda tener un refrigerador. Así, cualquier refrigerador real (irreversible) operando entre esas mismas dos temperaturas, tendrá una eficiencia menor.

# 7. ESCALA TERMODINÁMICA DE TEMPERATURAS

Como el rendimiento del ciclo de Carnot sólo depende de las temperaturas de los dos focos, independientemente de las propiedades de la sustancia de trabajo, puede utilizarse un ciclo de Carnot para definir la *relación entre dos temperaturas*. Para ello, se necesita:

1. Una máquina reversible que opere entre las dos temperaturas  $T_c$  y  $T_f$ .
2. Medir los calores cedido ( $Q_c$ ) y absorbido ( $Q_f$ ) por los focos a esas temperaturas  $T_c$  y  $T_f$  respectivamente. La *temperatura termodinámica* quedará completamente determinada por la relación,

$$\frac{T_f}{T_c} = \frac{Q_f}{Q_c}$$

que se obtiene para cualquier máquina reversible.

3. Elegir un punto fijo. Si este punto fijo se define igual a 273.16 K para el punto triple del agua, la escala de temperaturas coincidirá con la escala de temperaturas del gas ideal.

Hay que notar que esta escala marca el cero en el cero absoluto de temperaturas, por lo tanto pertenece a una *escala absoluta de temperaturas*.

## 8. CICLOS COMUNES

Ciclo de Otto: Es un modelo idealizado de máquina de combustión interna al que se aproxima el funcionamiento de los motores de gasolina.

Para cada ciclo el pistón se mueve arriba y abajo dos veces (motor de 4 tiempos).

### Ciclo de 6 pasos

Fase 0 → 1: **Admisión** de gases y combustible.

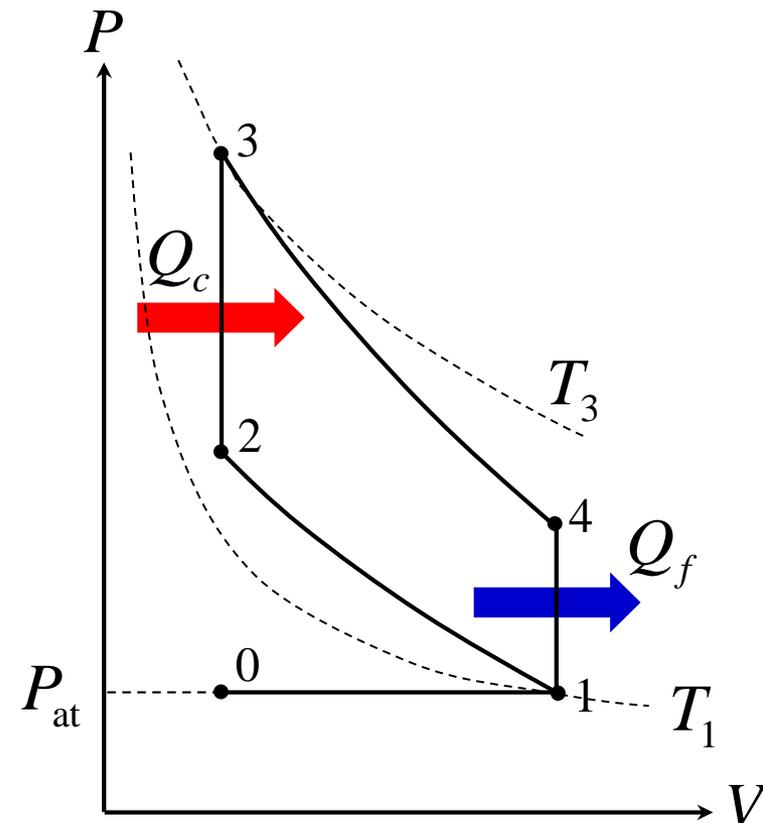
Fase 1 → 2: **Compresión** adiabática.

Fase 2 → 3: Expansión isócora (**combustión**).

Fase 3 → 4: Expansión adiabática (**potencia**).

Fase 4 → 1: Proceso isócoro.

Fase 1 → 0: Expulsión de gases residuales (**escape**).



## 8. CICLOS COMUNES

### Ejercicio

Determinar el rendimiento del ciclo de Otto y expresar el resultado en función del cociente de volúmenes o factor de compresión  $r=V_1/V_2$ .

$$\varepsilon = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|} \Rightarrow \varepsilon = 1 - \frac{|C_V(T_1 - T_4)|}{|C_V(T_3 - T_2)|} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

$$\begin{cases} Q_f = Q_{41} = C_V(T_1 - T_4) \\ Q_c = Q_{23} = C_V(T_3 - T_2) \end{cases}$$

$$\text{Procesos adiabáticos} \quad \begin{cases} TV^{\gamma-1} = \text{cte} \Rightarrow \\ T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 = T_1 \frac{V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} = T_1 r^{\gamma-1} \\ T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1} \Rightarrow T_3 = T_4 \frac{V_4^{\gamma-1}}{V_3^{\gamma-1}} = T_4 r^{\gamma-1} \end{cases}$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_4 r^{\gamma-1} - T_1 r^{\gamma-1}} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}$$

## 8. CICLOS COMUNES

Ciclo Diesel: Es un modelo idealizado de máquina de combustión interna al que se aproxima el funcionamiento de los motores diesel.

Para cada ciclo el pistón se mueve arriba y abajo dos veces (motor de 4 tiempos).

### Ciclo de 6 pasos

Fase 0 → 1: **Admisión** de gases y combustible.

Fase 1 → 2: **Compresión** adiabática.

Fase 2 → 3: Expansión isóbara (**combustión**).

Fase 3 → 4: Expansión adiabática (**potencia**).

Fase 4 → 1: Proceso isócoro.

Fase 1 → 0: Expulsión de gases residuales (**escape**).

