

# Segundo principio de la termodinámica (GIE)

De Laplace

## Contenido

- [1 Introducción](#)
- [2 Enunciado de Clausius](#)
- [3 Enunciado de Kelvin-Planck](#)
- [4 Equivalencia entre enunciados](#)
- [5 Procesos reversibles e irreversibles](#)
- [6 Máquinas térmicas reversibles](#)
- [7 Teorema de Carnot](#)
  - [7.1 Aplicación a refrigeradores y bombas de calor](#)
- [8 Rendimiento de la segunda ley](#)
- [9 Trabajo perdido](#)
  - [9.1 Para una máquina térmica](#)
  - [9.2 Para un refrigerador](#)
  - [9.3 Para una bomba de calor](#)

## 1 Introducción

El [primer principio de la termodinámica](#) establece que la energía interna puede aumentar porque se realice trabajo sobre el sistema o porque se introduzca calor en él. Desde este punto de vista calor y trabajo son equivalentes. Sin embargo, la experiencia diaria nos muestra que no es así, sino que existe una diferencia esencial entre ambos mecanismos de transferencia de energía. Podemos transformar todo el trabajo en calor, pero no podemos transformar todo el calor en trabajo (si descendemos por una cuerda nos calentamos las manos, pero si nos calentamos las manos poniéndolas al sol, esto no nos hace subir la cuerda).

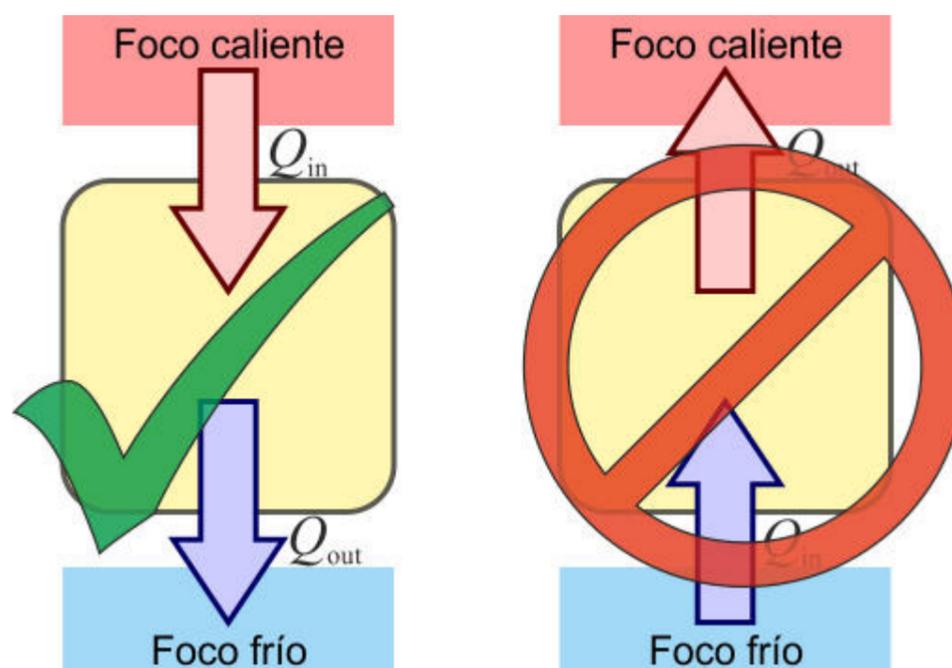
Igualmente, la experiencia nos muestra que existe una dirección en el que ocurren los fenómenos. Sabemos que el calor va de los cuerpos calientes a los fríos y no al revés; que un gas tiende a expandirse ocupando todo el volumen posible, y no a contraerse; que por consecuencia de la fricción los cuerpos se paran, no se aceleran.

Este sentido de evolución de los sistemas no está contenido en el primer principio de la termodinámica, sino que requiere un principio adicional, conocido como Segundo Principio de la Termodinámica.

## 2 Enunciado de Clausius

El *enunciado de Clausius* del Segundo Principio de la Termodinámica prohíbe la existencia de refrigeradores ideales

*Es imposible un proceso que tenga como único resultado el paso de calor de un foco frío a un foco caliente*



Como el enunciado de Kelvin-Planck, el enunciado de Clausius está formulado de manera negativa. Expresa un hecho empírico. En términos llanos, el enunciado de Clausius nos dice que para enfriar algo por debajo de la temperatura ambiente es necesario un trabajo adicional, esto es, que un frigorífico no funciona si no se enchufa

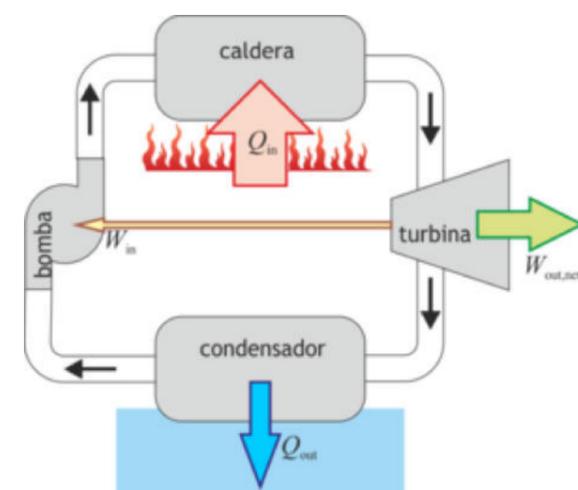
El enunciado de Clausius establece un sentido para la propagación del calor. Éste fluye de manera espontánea de los cuerpos calientes a los fríos, nunca a la inversa.

### 3 Enunciado de Kelvin-Planck

A la hora de aumentar la eficiencia de una máquina, el primer objetivo sería reducir, o eliminar si es posible, el calor de desecho  $Q_{out}$ .

Se pueden plantear dos posibilidades

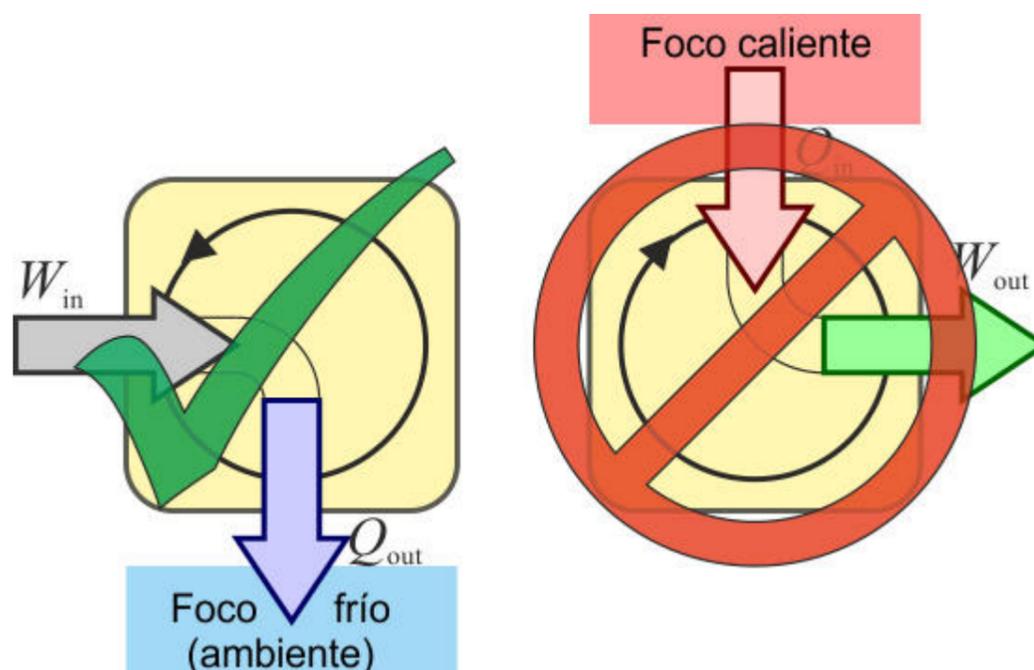
- ¿Es posible eliminar el condensador y que una máquina térmica que no genere calor de desecho, sino que todo el calor absorbido se transforme en trabajo neto? Por ejemplo, podría usarse la turbina para enfriar directamente el vapor y reenviarlo a la caldera, sin pasar por un condensador donde se ceda calor al ambiente sin realizar trabajo útil.
- ¿Es posible una reutilización del calor de desecho, de forma que se haga recircular y se incluya en el calor absorbido? La idea sería que el calor de desecho contribuya a calentar el vapor, en lugar de arrojarlo al exterior.



La respuesta a ambas preguntas es negativa.

El enunciado de Kelvin-Planck del Segundo Principio de la Termodinámica es el siguiente:

*Es imposible construir una máquina que, operando en un ciclo, produzca como único efecto la extracción de calor de un foco y la realización de una cantidad equivalente de trabajo*



Este enunciado refleja un hecho empírico y no se deduce de ninguna ley previa.

El enunciado de Kelvin-Planck afirma que es imposible construir una máquina que tenga un rendimiento del 100%. Siempre habrá calor de desecho que, en la mayoría de los casos equivale a más de la mitad del calor absorbido.

Es importante señalar que el enunciado de Kelvin-Planck habla de procesos *cíclicos*, que dejan al sistema en un estado final igual al inicial. Sí es posible transformar calor en trabajo si el estado final es diferente del inicial. Por ejemplo en una expansión isoterma de un gas, todo el calor que entra se transforma íntegramente en trabajo, pero al final el volumen del gas es diferente del inicial.

### 4 Equivalencia entre enunciados

Es fácil probar que el enunciado de Kelvin-Planck y el de Clausius son equivalentes, aunque hablen de cosas completamente diferentes (uno del rendimiento de máquinas térmicas y el otro de la dirección en que fluye el calor). Para ello basta suponer que uno de ellos no se cumple y demostrar que ello implica que el otro tampoco. Al efectuar la demostración en los dos sentidos, se llega a que son equivalentes.

Supongamos en primer lugar que no se verifica el enunciado de Kelvin-Planck, es decir, existe una máquina que transforma íntegramente el calor en trabajo. En ese caso basta con utilizar un trabajo para alimentar un refrigerador

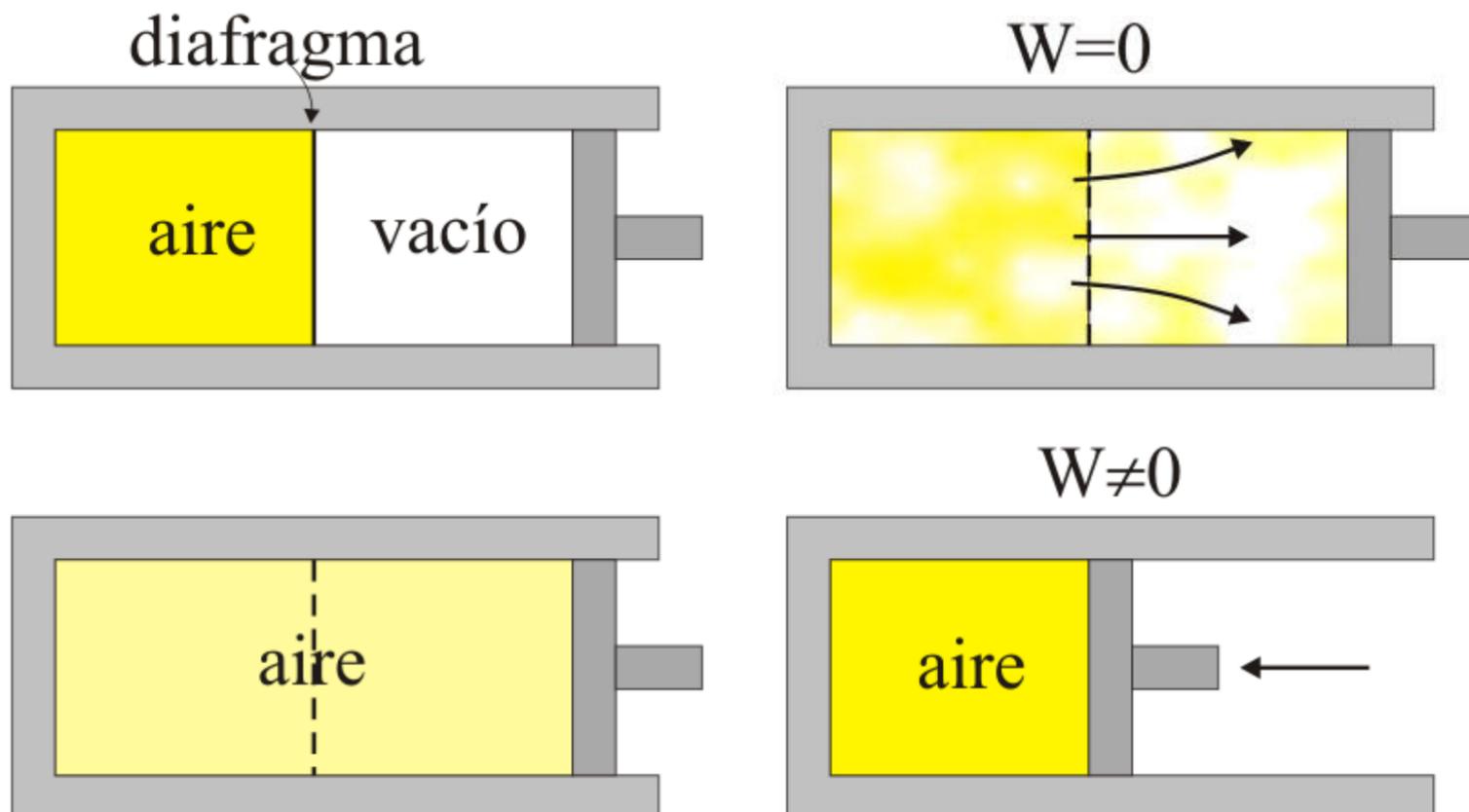


■ Un **proceso reversible** es aquel:

- que se puede recorrer en los dos sentidos, pasando exactamente por los mismos estados, de forma que el estado final *del sistema y del entorno* sea exactamente igual al inicial, es decir, que el proceso se puede deshacer sin dejar ninguna huella.
- cuyo sentido puede invertirse mediante un cambio infinitesimal de las condiciones del entorno.

Un **proceso irreversible** es el que no es reversible.

Una violación de la primera definición sería la siguiente: imaginemos un cilindro con dos cámaras, estando una llena de aire y en la otra se ha hecho el vacío. Las cámaras están separadas por un diafragma. La cámara vacía está limitada por un pistón que puede moverse.



Si mediante una perforación dejamos que escape el aire a la cámara vacía, no se realiza trabajo alguno, ya que no hay presión externa. Si ahora devolvemos el aire a su tamaño inicial con el pistón, debemos realizar un trabajo. Por tanto el proceso es irreversible, ya que aunque el sistema ha vuelto a su estado inicial, el entorno no lo ha hecho, ya que ha debido realizar un trabajo neto (y ha absorbido una cantidad equivalente de calor).

Como ejemplo de la segunda versión sea un sistema formado por un recipiente con agua en equilibrio térmico con hielo a 1 atm de presión. El sistema estará a 0.00°C.

Supongamos que el conjunto se encuentra rodeado por un baño térmico a +0.01°C. Sabemos que el hielo se irá derritiendo progresivamente, pasando a ser agua líquida. Si ahora cambiamos la temperatura exterior a -0.01°C, el hielo volverá a crecer, a costa de la congelación de agua. Hemos invertido el proceso mediante un cambio infinitesimal del entorno y el proceso es reversible.

Si en cambio el baño exterior está a 20.01°C sabemos que el hielo se derretirá. Si ahora pasamos la temperatura exterior a 19.99°C el hielo se seguirá derritiendo, por lo que no se invierte el proceso. Este proceso es irreversible.

Más en general, siempre que tengamos una diferencia finita de temperaturas entre un sistema y su entorno o entre diferentes partes de un sistema, tendremos un proceso irreversible.

Un razonamiento análogo se puede hacer analizando la expansión de un gas frente a una presión exterior. Si hay una diferencia finita de presiones es irreversible, si la diferencia es infinitesimal será reversible.

“Reversible” no es lo mismo que “cuasiestático”. Todos los procesos reversibles deben ser cuasiestáticos, pero no todos los cuasiestáticos son reversibles. Por ejemplo, un café inicialmente a 40°C que se deja metido en un termo, estando el ambiente a 20°C, se va enfriando gradualmente; podrá enfriarse muy poquito a poco, de manera aproximadamente cuasiestática, pero irreversible.

Todos los procesos reales son irreversibles, si bien existen procesos más o menos ideales, que se acercan a la reversibilidad. Los procesos reversibles permiten establecer además criterios de máximos o mínimos para los procesos reales. Por ejemplo, el máximo rendimiento de una máquina térmica se obtiene si esta opera reversiblemente.

Existen numerosas causas de irreversibilidad, mecánicas, térmicas, químicas,... A su vez, pueden ser *externas* o *internas*.



El ejemplo más sencillo de máquina reversible es el de la máquina de Carnot, la cual opera según un [ciclo de Carnot](#) reversible. En un ciclo de Carnot tenemos

- Una compresión y una expansión isotermas; si en cada una la temperatura del sistema es la misma del ambiente, pueden ser reversibles, aunque haya intercambio de calor.
- Una compresión y una expansión adiabáticas. En estas, aunque haya una diferencia finita de temperaturas con el ambiente, no se intercambia calor, por lo que pueden ser reversibles.

Por supuesto, la reversibilidad del ciclo de Carnot requiere además que se eliminen todas las irreversibilidades mecánicas. Por ello, se trata de un motor puramente ideal. Cuando esta máquina se invierte se convierte en un refrigerador (o bomba de calor) de Carnot.

El rendimiento de una máquina de Carnot reversible es

$$\eta^{\text{rev}} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

Esto quiere decir que si tenemos una máquina de Carnot que opera entre dos temperaturas y absorbe un calor  $Q_{\text{in}}$  el trabajo que realiza vale

$$W_{\text{out}}^{\text{rev}} = \eta^{\text{rev}} Q_{\text{in}}^{\text{rev}} = \left(1 - \frac{T_F}{T_C}\right) Q_{\text{in}}^{\text{rev}}$$

y el calor que desecha es

$$Q_{\text{out}}^{\text{rev}} = Q_{\text{in}}^{\text{rev}} - W_{\text{out}}^{\text{rev}} = \frac{T_F}{T_C} Q_{\text{in}}^{\text{rev}}$$

Si ahora a esa máquina reversible le damos la vuelta y la convertimos en un refrigerador, el calor que absorbe es el que antes emitía. El trabajo necesario para operar es el mismo que antes producía y el calor que ahora desecha es el que antes absorbía

$$Q_{\text{in}}^{\text{rev}'} = Q_{\text{out}}^{\text{rev}} \quad W_{\text{in}}^{\text{rev}'} = W_{\text{out}}^{\text{rev}} \quad Q_{\text{out}}^{\text{rev}'} = Q_{\text{in}}^{\text{rev}}$$

cumpléndose en ese caso las relaciones

$$Q_{\text{out}}^{\text{rev}'} = Q_{\text{in}}^{\text{rev}'} + W_{\text{in}}^{\text{rev}'} = \frac{T_C}{T_F} Q_{\text{in}}^{\text{rev}'}$$

mientras que el coeficiente de desempeño de un refrigerador de Carnot vale

$$\text{COP}_R^{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{in}}^{\text{rev}'}}{Q_{\text{out}}^{\text{rev}'} - Q_{\text{in}}^{\text{rev}'}} = \frac{T_F}{T_C - T_F}$$

## 7 Teorema de Carnot

El *teorema de Carnot* es un enunciado alternativo del Segundo Principio de la termodinámica, que se formula a partir de la comparación entre máquinas reversibles y máquinas irreversibles como:

*El rendimiento de una máquina térmica  $M$  que opere entre dos focos no puede ser superior que el de una máquina reversible  $R$  que opere entre los mismos focos*

$$\eta_M \leq \eta_R^{\text{rev}}$$

*cumpléndose la igualdad si la máquina  $M$  es también reversible y la desigualdad si es irreversible.*

Puede demostrarse que el teorema de Carnot es equivalente al enunciado de Clausius. Ello se hace por reducción al absurdo.



$$\text{COP}_R = \frac{Q_{\text{in}}}{Q_{\text{out}} - Q_{\text{in}}} \leq \text{COP}_R^{\text{rev}} = \frac{T_F}{T_C - T_F}$$

Para un frigorífico que mantiene los productos a 5°C en una habitación a 22°C este valor máximo es 16.4. Un frigorífico real posee un COP en torno a 4.

Esto quiere decir que el COP de un refrigerador no tiene un valor ilimitado, sino que se encuentra acotado en el rango

$$0 \leq \text{COP}_R \leq \frac{T_F}{T_C - T_F}$$

Para una bomba de calor, el COP máximo lo da también una bomba reversible, siendo su valor máximo

$$\text{COP}_{\text{BC}} = \frac{Q_{\text{out}}}{Q_{\text{out}} - Q_{\text{in}}} \leq \text{COP}_{\text{BC}}^{\text{rev}} = \frac{T_C}{T_C - T_F}$$

Una bomba de calor que mantiene una habitación a 22°C mientras el exterior está a 5°C tiene un coeficiente de desempeño máximo de 17.4 (uno más que para el frigorífico).

Esto da el rango de valores admisibles para el COP de una bomba de calor

$$1 \leq \text{COP}_{\text{BC}} \leq \frac{T_C}{T_C - T_F}$$

## 8 Rendimiento de la segunda ley

Puesto que el rendimiento de una máquina M siempre va a ser menor o igual que el de una máquina reversible R que opere entre las mismas temperaturas, puede definirse el rendimiento relativo al máximo posible

$$\epsilon = \frac{\eta}{\eta^{\text{rev}}} = \frac{T_C}{T_C - T_F} \eta$$

Este rendimiento relativo se conoce como *rendimiento de la segunda ley* y nos informa de cómo de eficiente es una máquina comparado con lo que podría alcanzar teóricamente.

Así, si tenemos dos máquinas diferentes, ambas con un rendimiento del 30%, pero la primera opera entre 300K y 600K, mientras que la segunda opera entre 300K y 1200K, entonces la primera máquina es más eficiente que la segunda, ya que

$$\epsilon_1 = \frac{0.30}{0.50} = 60\% \quad \epsilon_2 = \frac{0.30}{0.75} = 40\%$$

y la primera máquina está más cerca del ideal que la segunda.

Análogamente pueden definirse los coeficientes de desempeño de la segunda ley, como la proporción respecto al máximo posible de un refrigerador o una bomba de calor reversibles.

## 9 Trabajo perdido

### 9.1 Para una máquina térmica

El que el rendimiento de una máquina térmica sea siempre inferior al de una máquina reversible permite definir el *trabajo perdido* como la diferencia entre el que podría haber realizado la máquina y que realiza de verdad.

$$W_{\text{per}} = W_{\text{out,neto}}^{\text{rev}} - W_{\text{out,neto}}$$

Podemos expresar este resultado en función del calor que entra y sale de la máquina

$$W_{\text{out,neto}} = Q_{\text{in}} - Q_{\text{out}} \quad W_{\text{out,neto}}^{\text{rev}} = \eta^{\text{rev}} Q_{\text{in}} = \left(1 - \frac{T_F}{T_C}\right) Q_{\text{in}} \quad \Rightarrow \quad W_{\text{per}} = Q_{\text{out}} - \frac{T_F}{T_C} Q_{\text{in}}$$

Vemos que el trabajo perdido equivale a la diferencia entre el calor de desecho que se produce realmente y el que se produciría si la máquina fuera óptima.

### 9.2 Para un refrigerador

De la misma manera, puede calcularse el trabajo extra necesario para hacer funcionar un refrigerador por el hecho de no ser reversible.

$$W_{\text{per}} = W_{\text{in}} - W_{\text{in}}^{\text{rev}}$$

Para la misma cantidad de calor extraído, esta diferencia es igual a la diferencia entre el calor de desecho en un refrigerador real y uno ideal

$$W_{\text{per}} = Q_{\text{out}} - Q_{\text{out}}^{\text{rev}}$$

En un refrigerador reversible se cumple

$$Q_{\text{out}}^{\text{rev}} = \frac{T_C}{T_F} Q_{\text{in}}$$

por lo que el trabajo perdido es igual a

$$W_{\text{per}} = Q_{\text{out}} - \frac{T_C}{T_F} Q_{\text{in}}$$

### 9.3 Para una bomba de calor

Operando igualmente para una bomba de calor

$$W_{\text{per}} = W_{\text{in}} - W_{\text{in}}^{\text{rev}}$$

Para la misma cantidad de calor vertida al foco frío, este trabajo equivale a la diferencia entre el calor que se extrae en un caso y en otro

$$W_{\text{per}} = Q_{\text{in}}^{\text{rev}} - Q_{\text{in}}$$

En el caso reversible

$$Q_{\text{in}}^{\text{rev}} = \frac{T_F}{T_C} Q_{\text{out}}$$

por lo que

$$W_{\text{per}} = \frac{T_F}{T_C} Q_{\text{out}} - Q_{\text{in}}$$

Obtenido de "[http://laplace.us.es/wiki/index.php/Segundo\\_principio\\_de\\_la\\_termodin%C3%A1mica\\_\(GIE\)](http://laplace.us.es/wiki/index.php/Segundo_principio_de_la_termodin%C3%A1mica_(GIE))"

Categorías: [Segundo principio de la termodinámica \(GIE\)](#) | [Termodinámica \(GIE\)](#)