



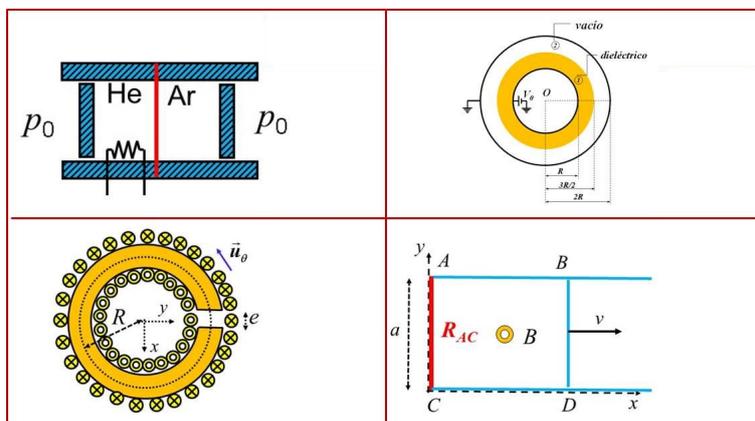
POLITÉCNICA

# ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA AERONÁUTICA Y DEL ESPACIO

## FÍSICA II

### TEORÍA

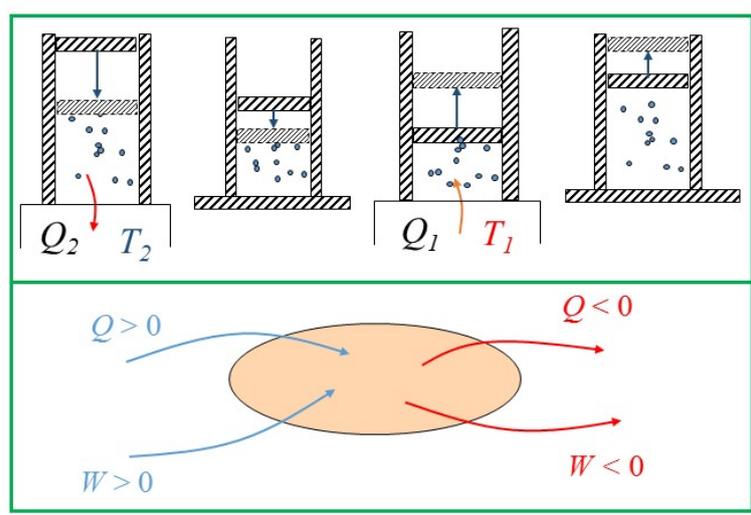
#### Termodinámica y Electromagnetismo





**POLITÉCNICA**

# ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA AERONÁUTICA Y DEL ESPACIO



## TEMA 1.- TERMODINÁMICA

### Termodinámica Clásica

*Santiago RAMÍREZ DE LA PISCINA MILLÁN*  
*José Carlos JIMÉNEZ SÁEZ*

## ÍNDICE TERMODINÁMICA CLÁSICA

<b>1. Termodinámica Clásica</b>	<b>1</b>
1.1. Introducción	1
1.2. Sistema termodinámico	1
1.3. Equilibrio termodinámico	4
1.4. Transformaciones o procesos termodinámicos	6
1.5. Principio cero de la termodinámica	9
1.6. Calor	10
1.7. Capacidad calorífica	11
1.8. Energía interna	12
1.9. Trabajo de un sistema termodinámico	13
1.10. Primer principio de la termodinámica	16
1.10.1. Equivalencia trabajo-calor	16
1.10.2. Ciclos	17
1.10.3. Otros procesos	18
1.10.4. Capacidades caloríficas a partir del primer principio	20
1.11. Energía interna de un gas ideal. Ley de Joule	22
1.11.1. Capacidad calorífica de un gas ideal	24
1.12. Transformaciones reversibles de gases perfectos	25
1.12.1. Transformación isoterma	25
1.12.2. Transformación isocora o isométrica	26
1.12.3. Transformación isobara	26
1.12.4. Transformación adiabática o isentrópica	27
1.13. Segundo principio de la termodinámica	29
1.13.1. Transformaciones cíclicas con un único foco térmico	29
1.13.2. Transformaciones cíclicas con dos focos térmicos	30
1.14. Ciclo de Carnot	33
1.14.1. Teorema de Carnot	35
1.15. Teorema de Clausius	37
1.16. Entropía	40
1.16.1. Entropía de un gas perfecto	42
1.16.2. Principio del aumento de entropía del universo	42
1.17. Representación entrópica	43
1.17.1. Primera ecuación de Gibbs	44
1.17.2. Aplicación del segundo principio al equilibrio térmico	45
1.17.3. Aplicación del segundo principio al equilibrio mecánico	46

# 1

## Termodinámica Clásica

---

### 1.1. Introducción

La termodinámica [1] es una ciencia esencialmente empírica y axiomática que estudia, interpreta y explica las transformaciones de energía y las interacciones entre los sistemas que intervienen en estas transformaciones. Las leyes o principios enunciados lo son en cuanto que aún no se ha conseguido encontrar ningún sistema o proceso físico que los contradiga y, por tanto, no se ha podido establecer su invalidez. Establece también relaciones entre las distintas propiedades físicas de las sustancias que se ven afectadas y formula leyes que formalizan dichas relaciones.

La termodinámica es fundamental en el estudio de cualquier proceso que implique intercambios de energía. En particular desempeña un importante papel en la lucha por el aprovechamiento de los recursos energéticos y en la optimización de los procesos que suponen su transformación en energía utilizable. De aquí su importancia en la formación de los ingenieros actuales ya que explica, de manera racional, el funcionamiento de la mayoría de las máquinas y dispositivos (en algunas ocasiones se ha llegado a denominar a la termodinámica como “la ciencia de la ingeniería”)

Hasta principios del siglo XIX eran poco conocidas las relaciones entre calor y temperatura. En 1824, Carnot combinó los conocimientos de la termología (ciencia del calor) con la naciente ingeniería de las máquinas térmicas y de vapor. Trataba de dar solución a los problemas que surgieron en su desarrollo. Carnot llegó a establecer el conocido como segundo principio de la termodinámica (que postula la imposibilidad de convertir íntegramente calor en trabajo bajo determinadas condiciones) y determinó el máximo rendimiento de una máquina térmica en función de las temperaturas de su fuente caliente y de su fuente fría. En 1843, Joule estableció una relación entre el calor y el trabajo dentro del principio general de conservación de la energía. Era el primer principio de la termodinámica. Unos años más tarde, Clausius definió los conceptos de energía interna y entropía, dando a la termodinámica un carácter generalista.

### 1.2. Sistema termodinámico

En el estudio de cualquier ciencia experimental se debe comenzar eligiendo una parte acotada del mundo físico o una porción limitada de materia a la que se aísla de forma real o imaginaria de todo lo que le rodea. A esta entidad macroscópica objeto de estudio, que tiene existencia propia en el espacio y en el tiempo la denominamos **SISTEMA**.

La descripción y posterior estudio del sistema y su evolución se puede hacer utilizando dos métodos: el macroscópico y el microscópico.

Como su propio nombre indica, el método macroscópico analizará el sistema como conjunto, mientras que el microscópico llegará a conclusiones sobre el conjunto a partir de consideraciones sobre los entes individuales que lo forman. Las similitudes y diferencias entre estos métodos se comprenden mejor con un ejemplo típico de aplicación a un sistema concreto.

**Ejemplo:** Elegimos como sistema las sustancias contenidas en el cilindro de un motor de explosión. En primer lugar nos preguntamos cual es la composición de nuestro sistema. Esta composición variará en el curso del proceso desde antes de la combustión (mezcla de hidrocarburos y aire) hasta después de la combustión (productos derivados de la combustión). Observando el sistema durante su evolución, es fácil darse cuenta de que hay una serie de magnitudes que varían y que, para describir el comportamiento del sistema, es necesario conocer sus valores. Estas magnitudes son el volumen, la presión y la temperatura.

A partir de las cuatro magnitudes mencionadas se puede tener una descripción completa del sistema. Son propiedades que se refieren a su comportamiento como un todo (macrocaracterísticas) y que proporcionan una descripción **macroscópica** del mismo. Se denominan, por ello, coordenadas macroscópicas, o también, variables termodinámicas o variables de estado.

Aunque las magnitudes con las que se realiza la descripción macroscópica de un sistema pueden ser, en general, distintas para cada uno, dependiendo del tipo de sistema en estudio, tienen algunas características comunes. Son pocas, fácilmente medibles y, en general, sugeridas por los sentidos. Además, para su determinación no es necesario hacer ninguna hipótesis sobre la estructura de la materia que compone la sustancia de trabajo. El conocimiento de las coordenadas macroscópicas del sistema nos permite describir el comportamiento del mismo. Un sistema cuyo comportamiento se puede analizar empleando las citadas magnitudes se denomina sistema químico o  $pVT$ .

Podemos decir, pues, que la termodinámica macroscópica es un estudio empírico y teórico, basado en observaciones y medidas; por tanto las leyes de la termodinámica descansan sobre la base de la evidencia experimental.

Podemos abordar también el problema de la descripción del sistema suponiendo que es un gas constituido por  $N$  moléculas, todas ellas iguales. Si somos capaces de caracterizar el estado de todas y cada una de esas moléculas, habremos descrito el estado y la evolución del sistema completo. Este método se denomina **microscópico** y hace referencia a las propiedades individuales de las partículas que componen el sistema. Se puede observar que, a diferencia de lo que ocurre con el método macroscópico, estas propiedades no son pocas (el número de moléculas será elevado), ni fácilmente medibles, ni sugeridas por los sentidos. Además para individualizar el estudio del sistema hay que hacer hipótesis sobre su estructura molecular.

Aunque tengan características antagónicas, ambos métodos deben ser compatibles y, aplicados a un mismo sistema, proporcionar idénticos resultados. La termodinámica “clásica” utiliza el método macroscópico, mientras que el microscópico es característico de la mecánica estadística.

Hay, conceptualmente, tres componentes esenciales en la definición de un sistema, que son:

- **SISTEMA**, definido como cantidad de materia contenida dentro del límite fijado.
- **LÍMITE o FRONTERA** del sistema, que es una envolvente completa en el espacio y elegida de forma que el sistema esté bien definido y se puedan formular las interacciones con el medio ambiente.
- **MEDIO AMBIENTE, ENTORNO** o simplemente **AMBIENTE**, que es toda la materia que está fuera del límite del sistema y tiene posibilidades de interactuar con él.

Se ha impuesto como condición a la frontera del sistema para que éste quede bien definido que debe ser una envolvente completa en el espacio. Inmediatamente surge una pregunta: ¿puede o no puede la materia que está en el interior cruzar los límites del sistema?

La respuesta a esta pregunta conduce a una clasificación de los sistemas en sistemas **CERRADOS** en los que la materia no puede cruzar los límites y en sistemas **ABIERTOS** en los que sí existe el paso de materia a través de los límites del sistema, normalmente sólo en lugares determinados de esos límites.

Ambas concepciones de sistema (abierto y cerrado) son muy útiles en muchos problemas de ingeniería. En el caso de sistemas cerrados su aplicación se centra en problemas en los que una cantidad de sustancia permanece encerrada dentro de un recipiente durante un cierto periodo de tiempo. Un ejemplo típico de este tipo de sistemas es el que se viene utilizando de un gas encerrado en el cilindro de un motor alternativo durante el periodo de tiempo en que permanecen cerradas las válvulas de admisión y escape. En este caso la frontera del sistema coincide con la superficie interna del cilindro y la cara interior del émbolo. En general, el límite de un sistema cerrado, y por tanto el sistema mismo, puede moverse como un todo, puede expandirse, contraerse o cambiar de forma, pero en todo instante el límite es impermeable al paso de materia.

Los sistemas abiertos serán útiles en un gran número de problemas relacionados con el flujo de materia: flujo de la sustancia de trabajo a través de turbinas y generadores de vapor; flujo de fluidos a través de conductos, carga y descarga de depósitos, etc. En estos casos se suelen utilizar un tipo especial de sistemas abiertos en los cuales la frontera es fija en el espacio y el sistema no varía entonces su forma con el tiempo.

También utilizaremos en alguna ocasión la denominación de sistema **AISLADO**, queriendo indicar con ella que no existe posibilidad de intercambios energéticos entre el sistema y el ambiente incluidos los de materia.

Los sistemas que se utilizarán en el desarrollo de este capítulo serán sistemas **SIMPLES**, entendiendo por tales aquellos que son homogéneos, isótropos, con carga eléctrica nula, químicamente inertes y sobre los que consideraremos despreciables, en general, los posibles efectos de campos eléctricos, magnéticos o gravitatorios. Mientras explícitamente no se diga lo contrario, utilizaremos sistemas  $pVT$ , simples y cerrados.

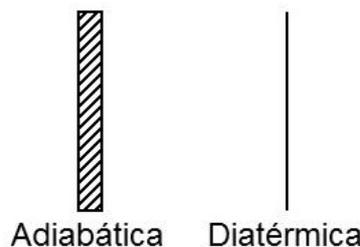
### 1.3. Equilibrio termodinámico

Diremos que un sistema aislado se encuentra en un estado de **equilibrio termodinámico** cuando no tiende a experimentar de forma espontánea ningún cambio que modifique el valor de sus coordenadas termodinámicas. Esta condición exige, a su vez, tres condiciones: la presión debe ser la misma en todos los puntos del sistema (equilibrio mecánico), la composición no debe variar con el tiempo (equilibrio químico) y la temperatura debe ser la misma en todos los puntos del sistema (equilibrio térmico). A partir de ahora cuando hablemos de estado de equilibrio de un sistema nos estaremos refiriendo a equilibrio termodinámico.

Las situaciones de equilibrio se caracterizan por que las coordenadas macroscópicas del sistema tienen valores definidos que permanecen constantes mientras no cambien las condiciones del ambiente. Hay muchos sistemas termodinámicos cuyo estado puede describirse con sólo dos coordenadas independientes. Sin restar generalidad al estudio de la termodinámica, supondremos que los sistemas que utilizaremos son de ese tipo. Una vez alcanzado un estado de equilibrio, el sistema permanecerá en ese estado o evolucionará hacia otro (también de equilibrio) dependiendo de su interacción con el ambiente. Esta interacción se realiza a través de la frontera (o pared, como también se le llamará habitualmente) y depende de su naturaleza.

Supondremos que las paredes son capaces de soportar sin deformación diferentes valores de las coordenadas termodinámicas a uno y otro lado (es decir, las paredes son rígidas aunque, en ocasiones, podrán ser móviles como ocurría con el pistón del cilindro). Desde el punto de vista termodinámico las paredes se pueden clasificar en **adiabáticas** y **diatérmicas**.

Cuando un sistema en estado de equilibrio está separado de su ambiente por una pared adiabática rígida, el equilibrio del sistema permanece aunque varíen las coordenadas del ambiente. Por el contrario, si la frontera del sistema es diatérmica, el equilibrio del sistema será modificado si varían las coordenadas del ambiente.



**Figura 1.1:** Representación de una pared adiabática (a la izquierda), y diatérmica (a la derecha).

Ejemplos prácticos, no perfectos, de paredes adiabáticas son: madera, corcho, amianto, poliestireno, etc..., mientras que una representación física aproximada de una pared diatérmica es la constituida por una lámina metálica delgada. Representamos las paredes adiabáticas mediante una línea doble con el interior rayado y las diatérmicas por una línea sencilla (Fig. 1.1).

En un estado de equilibrio dado, un sistema termodinámico posee un único conjunto posible de valores de sus propiedades. Un cambio en el estado del sistema propiciado por algún tipo

de interacción con el ambiente produce siempre un cambio en el valor de al menos una de las propiedades que caracterizaban su estado. Además, si mediante sucesivas interacciones con el ambiente volvemos a llevar el sistema a su estado de equilibrio inicial, todas las propiedades que sirvieron para caracterizarlo originalmente deben volver a tomar sus valores primitivos.

Una verdadera **variable de estado** es aquella cuyo valor se corresponde con un estado particular y es completamente independiente de la secuencia de etapas que se realizaron para alcanzar dicho estado. Se distinguen dos tipos fundamentales de variables de estado: **intensivas** y **extensivas**.

Variables intensivas son aquellas que no dependen de la cantidad de materia del sistema, como por ejemplo temperatura y presión. Variables extensivas son aquellas que sí dependen de la cantidad de materia del sistema, como por ejemplo masa y volumen.

En algunas ocasiones y con el fin de que las conclusiones sean fácilmente generalizables, es conveniente manejar únicamente variables intensivas para expresar las propiedades de un sistema. Basta considerar las denominadas variables **específicas**, obtenidas refiriendo las variables extensivas a la unidad de masa o de mol del sistema. Para simplificar la notación estas variables se representarán con letras minúsculas. Por ejemplo,  $V$  para la variable extensiva volumen y  $v$  para la variable intensiva volumen específico.

Cualquier relación que se establezca entre las variables de estado de un sistema recibe el nombre de **función o ecuación de estado**. Estas relaciones se llegarán a utilizar para definir el estado termodinámico del sistema.

Supongamos que el cilindro del motor, utilizado para contener el gas que nos ha servido como sistema en los ejemplos precedentes, está provisto de la instrumentación necesaria para determinar la presión, volumen y temperatura del gas. Si fijamos el volumen en un cierto valor arbitrario y hacemos que la temperatura tome un valor libremente elegido, nos daremos cuenta de que es completamente imposible modificar la presión. Una vez que  $V$  y  $T$  han sido fijados por nosotros, el valor de  $p$  en equilibrio queda determinado por la naturaleza. Análogamente, si  $p$  y  $T$  se eligen arbitrariamente, queda fijado entonces el valor de  $V$  en el equilibrio. Esto es, de las tres variables termodinámicas:  $p$ ,  $V$  y  $T$  sólo hay dos independientes. Esto implica que existe una **ecuación de estado** que relaciona las variables termodinámicas y que priva de independencia a una de ellas.

Todo sistema termodinámico tiene su propia ecuación de estado, aunque en algunos casos su forma puede ser tan complicada que no resulta posible expresarla por medio de funciones matemáticas sencillas. Una ecuación de estado representa las peculiaridades individuales de un sistema en contraste con las de otro y ha de determinarse, por consiguiente, mediante experimentación o por una teoría molecular. Una ecuación de estado no es, entonces, una consecuencia teórica deducida a partir de las leyes de la termodinámica, sino que constituye normalmente una adición experimental a ella. Expresa los resultados de experiencias en las que se midieron las variables termodinámicas de un sistema, con la mayor precisión posible, dentro de un intervalo limitado de valores.

Así, por ejemplo,  $n$  moles de cualquier gas a baja presión obedecen a la conocida ecuación:

$$pV = nRT \quad (1.1)$$

donde  $R = 8.31 \text{ J}/(\text{molK}) = 1.98 \text{ cal}/(\text{molK})$  es la constante universal de los gases ideales. La relación anterior es también la ecuación de estado de los llamados gases ideales formados por moléculas que no interactúan entre sí.

## 1.4. Transformaciones o procesos termodinámicos

Consideremos un sistema cerrado en equilibrio termodinámico. En estas condiciones, las propiedades macroscópicas del sistema están definidas y pueden determinarse por medidas realizadas experimentalmente. Supongamos ahora que el equilibrio del sistema se perturba por transmisión de energía, en alguna forma, a través de los límites del sistema. Cuando ha transcurrido un cierto tiempo desde que cesó la transferencia de energía, el sistema alcanzará un nuevo estado de equilibrio que se caracterizará por unos valores de las propiedades macroscópicas diferentes a los que tenía en el estado inicial. Es evidente que el sistema ha experimentado un cambio en su estado de equilibrio, es decir, se ha producido un cambio en el estado del sistema debido a que ha experimentado un **proceso termodinámico**. Un proceso termodinámico es, entonces, cualquier transformación experimentada por un sistema de un estado de equilibrio a otro.

Uno de los objetivos de la termodinámica es describir las interacciones que ocurren entre un sistema y su medio ambiente a medida que el sistema evoluciona desde un estado a otro. Por ejemplo, tomemos como sistema el gas contenido en un cilindro aislado adiabáticamente, que se expande contra el émbolo y transfiere energía mecánica al ambiente. Si el émbolo se mueve sin rozamiento y con suficiente lentitud como para que las pérdidas viscosas puedan ser despreciadas, el trabajo realizado por el gas será exactamente igual a la energía mecánica recibida por el ambiente. Además, esta energía mecánica puede ser almacenada (por ejemplo, levantando un peso) y utilizada posteriormente para hacer volver tanto el sistema como el medio exterior a sus estados originales.

Por otro lado, si hay rozamiento entre el émbolo y el cilindro, una parte del trabajo realizado por el gas durante su expansión será transformada en energía térmica y no podrá ser almacenada en el medio ambiente como energía mecánica. En forma similar, en la carrera de retorno del émbolo, no todo el trabajo desarrollado por el medio exterior será transferido al gas, sino que una parte de él será convertido en energía térmica por la fricción. Así pues, si se ha de hacer volver el conjunto émbolo-cilindro a su estado original, el medio ambiente tendrá que suministrar al gas, durante la compresión más trabajo que el que recibió de éste durante la expansión. Por su parte, el gas tendría que transferir al ambiente una cantidad de calor equivalente para retornar a su nivel energético original.

Así, el efecto global del ciclo expansión-compresión con fricción es una transferencia neta de energía mecánica del medio al gas y una transferencia neta equivalente de energía térmica del gas al medio. Como veremos al tratar el segundo principio, es imposible concebir un dispositivo cuyo único efecto sea convertir íntegramente energía térmica en energía mecánica, con lo que encontramos que en el ejemplo propuesto hay en el universo un cambio neto que no puede ser invertido completamente. Se habría obtenido un resultado similar en el caso de un émbolo sin rozamiento en el que se permitiera que una expansión rápida generara desuniformidades de presión en el gas contenido en el cilindro.

Para disponer de un criterio con el cual distinguir entre los dos tipos de procesos discutidos anteriormente, definimos un proceso **reversible** como un proceso que ocurre de una manera tal que tanto el sistema como el medio ambiente puedan ser devueltos a sus estados originales respectivos. Cualquier proceso que no satisfaga estas severas condiciones se denomina proceso **irreversible**.

En la discusión previa, el proceso en que el émbolo se movía sin rozamiento y con velocidad moderada era un proceso reversible, debido a que tanto el sistema como el ambiente podían ser devueltos a sus estados originales, usando para recomprimir el gas el trabajo producido en la expansión. En un proceso tal, resulta tarea fácil y directa la descripción completa de la interacción entre el sistema y el medio ambiente. Esta particularidad es una de las virtudes principales de los procesos reversibles. En el caso de un proceso irreversible, tal como la expansión con fricción, la descripción de las interacciones entre el sistema y el ambiente no es tarea fácil ni directa.

Hemos notado que el rozamiento mecánico es causa de irreversibilidad, debido a que la energía mecánica utilizada en vencer el rozamiento se disipa en forma de calor.

Irreversibilidades similares aparecen en una gran cantidad de procesos, tales como los siguientes:

1. El flujo de un fluido viscoso por un conducto. Sistema: el fluido.
2. El flujo de corriente eléctrica a través de una resistencia. Sistema: la resistencia.
3. La deformación plástica de un sólido. Sistema: el sólido.

Estos procesos tienen en común el hecho de que una parte del trabajo suministrado por el medio exterior para llevar a cabo el proceso puede ser almacenado y recuperado cuando se invierte el sentido del proceso, pero otra parte se disipa en forma de calor por efecto de la fricción. De este modo, el sistema y el medio exterior no pueden ser devueltos conjuntamente a sus estados originales y estos procesos son irreversibles.

No todas las irreversibilidades implican degradación inmediata de trabajo a calor. Para ilustrar esto, consideremos los siguientes procesos en sistemas aislados:

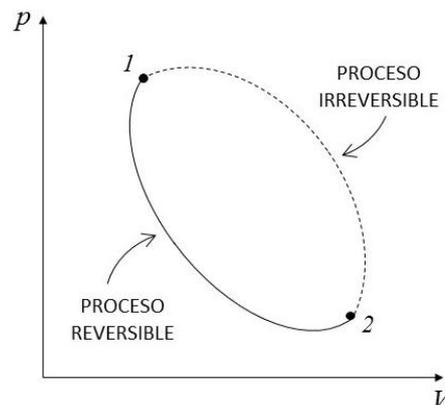
1. Un cilindro hermético y aislado que contenga una cámara con un gas a cierta presión y otra cámara completamente vacía interconectadas mediante una válvula. Se abre la válvula (expansión libre). Sistema: el gas.
2. Un bloque metálico caliente y otro frío aislados ambos del medio exterior que se ponen en contacto entre sí. Sistema: ambos bloques.

Para hacer retornar el primer sistema a su estado original hay que comprimir el gas utilizando trabajo que ha de suministrar el medio exterior. Durante la compresión hay que transferir al ambiente una cantidad equivalente de calor para devolver el gas a su nivel energético original. Por tanto, el medio exterior experimenta un cambio neto que no puede ser invertido y el proceso es irreversible. Para restablecer el segundo sistema a su estado original hay que aumentar la temperatura de un bloque y enfriar el otro. La experiencia nos dice que esto tampoco es posible sin cambios netos en el medio ambiente y se trata también de un proceso irreversible.

En estos dos procesos el factor común, susceptible de ser generalizado, consiste en que se ha transferido energía de una parte del sistema a otra y que se ha reducido un potencial de energía (diferencia de presión o de temperatura) sin producir trabajo.

Un proceso irreversible siempre implica una degradación de un potencial energético sin producir la máxima cantidad de trabajo. La degradación puede resultar de efectos de rozamiento, como en el caso del émbolo, o de un desequilibrio de potenciales mecanoenergéticos, tal como en el caso de la expansión libre. En este último caso, podemos generalizar esta observación para enunciar que un proceso será irreversible si se verifica (en virtud de una fuerza impulsora finita) con una velocidad grande en comparación con la velocidad a la cual puede realizarse el ajuste molecular del sistema. Dado que los procesos moleculares se desarrollan con una velocidad finita, aunque grande, un proceso verdaderamente reversible implicará siempre cambios infinitesimales en la fuerza motriz para asegurar que la transferencia de energía ocurre sin degradación del potencial motor. Por consiguiente, se realizará con una velocidad infinitamente pequeña. En tales condiciones, siempre es posible para un sistema reajustarse a nivel molecular al cambio del proceso, de modo que el sistema se mueva sucesivamente de un estado de equilibrio a otro.

En la práctica, no podemos permitirnos el lujo de conducir procesos con una velocidad infinitamente pequeña, ya que nuestro producto y, por tanto, nuestro beneficio, también sería infinitamente pequeño. Por tanto, sacrificamos intencionadamente nuestros potenciales energéticos para realizar cambios inmediatos. Sin embargo, muchas transformaciones, aunque se realizan a velocidad finita, no ocurren tan rápidamente como para que el sistema sea incapaz de conseguir el ajuste a nivel molecular gracias a la gran velocidad a la que se desarrollan los procesos moleculares. Estos procesos se denominan **cuasiestáticos** y, frecuentemente, pueden analizarse utilizando las mismas técnicas que se emplean en los procesos reversibles.



**Figura 1.2:** Representación de un proceso reversible y otro irreversible entre dos estados 1 y 2.

Como ya hemos visto, un proceso reversible es esencialmente una sucesión de estados de equilibrio infinitamente próximos que pueden representarse mediante una gráfica en un plano tal como la  $p - V$ . Los procesos irreversibles no son representables de la misma forma, ya que las propiedades macroscópicas del sistema no están definidas más que en los estados de equilibrio inicial y final; por tanto la gráfica del proceso no puede definirse y sólo podemos representar el estado inicial y el final, de los que se conoce el valor de sus propiedades termodinámicas. Se

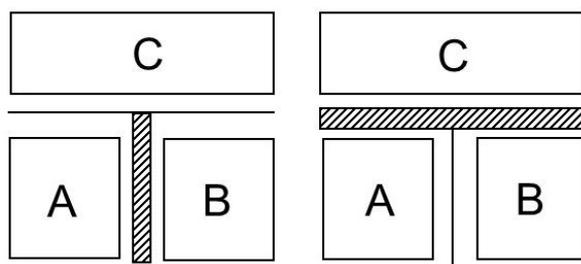
suelen unir ambos puntos mediante una línea de trazos que indica que se trata de un proceso irreversible y que nos proporciona una indicación aproximada acerca del proceso, según se indica en la Fig. 1.2.

Aunque, en general, es mucho más fácil describir el proceso reversible de un sistema, la realidad es que casi todos los procesos de interés son irreversibles. Para facilitar el análisis termodinámico, se han creado unos modelos de procesos reversibles a los que se pueden aproximar los procesos reales y que proporcionan una base para comparar procesos irreversibles entre los mismos estados extremos.

Especial atención merece la transformación experimentada por un sistema que parte de un cierto estado de equilibrio y después de seguir una serie de cambios de estado vuelve al estado inicial. Decimos de este caso que el sistema ha experimentado un **ciclo** y si las transformaciones han sido reversibles, la línea que representa el proceso será una línea cerrada.

## 1.5. Principio cero de la termodinámica

Consideremos, para claridad de exposición, que nuestro mundo físico se reduce a tres sistemas ( $A$ ,  $B$  y  $C$ ) y hagamos los siguientes experimentos.



**Figura 1.3:** A la izquierda los sistemas  $A$  y  $B$  están separados por una pared adiabática, a la derecha los sistemas  $A$  y  $C$  y  $C$  y  $B$  están separados por paredes adiabáticas.

Separamos los sistemas  $A$  y  $B$  mediante una pared adiabática y cada uno de ellos de  $C$  por una pared diatérmica, según se indica en la Fig. 1.3 (izquierda), la experiencia demuestra que al cabo de un tiempo suficiente, los sistemas  $A$  y  $B$  están en equilibrio con el sistema  $C$  que en este caso actúa como medio ambiente de los sistemas  $A$  y  $B$ .

Si en estas condiciones tomamos los sistemas  $A$  y  $B$ , que están en estado de equilibrio y los ponemos en contacto a través de una pared diatérmica, sin que el sistema  $C$  pueda interactuar con ellos, lo cual se puede lograr mediante el esquema de la Fig. 1.3 (derecha), nuevamente la experiencia nos demuestra que los estados de equilibrio de los sistemas  $A$  y  $B$  no se modifican. Diremos que los sistemas  $A$  y  $B$  están en **equilibrio térmico** entre sí.

De conformidad con estos experimentos diremos que dos o más sistemas en equilibrio termodinámico están en equilibrio térmico cuando puestos en contacto a través de paredes diatérmicas, los valores de sus coordenadas de equilibrio no se modifican.

Los hechos experimentales que anteceden constituyen el llamado **PRINCIPIO CERO DE LA TERMODINÁMICA** que, concisamente, puede enunciarse de la siguiente forma:

*Si dos sistemas están, por separado en equilibrio térmico con un tercero, están en equilibrio térmico entre sí.*

Como corolario se puede añadir:

*El conjunto aislado de dos sistemas separados por una pared diatérmica llega a alcanzar el equilibrio térmico.*

El concepto primario de temperatura ha estado siempre asociado a la sensación de calor o frío. La experiencia nos ha demostrado que nuestros sentidos (en este caso el tacto) no tienen suficiente sensibilidad como para poder cuantificar de forma adecuada esta sensación. Y existe además una propiedad de los materiales que puede enmascarar esta sensación. Es la conductividad. Si tocamos un trozo de hierro y uno de madera que estén a la misma temperatura, nuestros sentidos nos engañarán y siempre nos parecerá que la madera está “más caliente”. Aunque la esencia del concepto de temperatura sólo se alcanza a través de la teoría cinético-molecular de la materia (enfoque microscópico) o del segundo principio de la termodinámica (enfoque macroscópico), basándonos en el principio cero se pueden postular métodos que nos permitan determinar esta magnitud en los objetos e incluso enunciar una definición operacional de “temperatura empírica”, ya que, el equilibrio térmico entre sistemas supone de hecho una identificación de los valores de temperatura entre los mismos. Incluso, si uno de los sistemas es un gas diluido en ciertas condiciones de medida obtendríamos la escala de los gases perfectos cuya unidad es el Kelvin (K) y podríamos calibrar cualquier otro sistema como termómetro.

## 1.6. Calor

A finales del siglo XVIII se distinguía claramente entre calor (cantidad de energía) de temperatura (nivel térmico). Sin embargo, se consideraba todavía que el calor era un fluido, el calórico. A comienzos del XIX fue cuando se desechó este modelo en favor de los intercambios energéticos por movimiento o colisiones microscópicas moleculares en la frontera. Hablaremos de **calor** refiriéndonos a aquellas transferencias de energía que ocurren entre el sistema y el ambiente en virtud de una diferencia de temperatura. Así, para determinar la existencia o no de flujo de calor, debemos examinar la frontera entre el sistema y el ambiente.

Tampoco tiene sentido intentar describir el calor en referencia a un solo sistema. El calor sólo puede ser transferido de un sistema a otro. Una vez que el calor ha cruzado la frontera entre el sistema y el ambiente ya no es considerado calor, sino que pasa a formar parte de la componente térmica del contenido energético del sistema receptor.

Un proceso durante el cual no ocurre transferencia de calor entre el sistema y el medio ambiente se denomina **adiabático**. Si recordamos la definición de pared adiabática (sección 1.3) nos daremos cuenta de que este tipo de pared no permite el tránsito de energía entre el sistema y el ambiente. Es, en definitiva, una pared impermeable al calor.

Al ser una forma de energía, la ecuación de dimensiones SI del calor (que denotaremos generalmente por  $Q$ ) será

$$[Q] = L^2MT^{-2} \quad (1.2)$$

y su unidad SI es el julio (símbolo J).

Existe una unidad práctica de calor definida en función del cambio de temperatura asociado a un determinado aporte energético que surgió cuando aún se pensaba en el calor como algo susceptible de ser almacenado. Hoy día se sigue utilizando en numerosos gráficos y tablas y por eso se menciona. Esta unidad práctica es la caloría (cal) y se define como la cantidad de calor (energía) necesaria para aumentar la temperatura de 1 g de agua desde 14.5°C a 15.5°C a la presión de 1 atmósfera. Equivale a 4.185 julios (1 cal=4.185 J). Conviene insistir, a pesar de todo, en que se debe utilizar el Sistema Internacional de unidades y en que el calor, como energía que es, debe medirse en julios.

## 1.7. Capacidad calorífica

Se comprueba experimentalmente que para un sistema dado y a cualquier temperatura, la cantidad de calor necesaria para elevar su temperatura desde  $T$  hasta  $T+dT$  es proporcional a la masa del sistema y a la variación  $dT$  de su temperatura. Suponiendo que durante el proceso de adición de calor no cambia la masa del sistema y el proceso se realiza a presión constante, se verifica:

$$\delta Q = mc_p dT \quad (1.3)$$

Si el proceso se realiza a volumen constante

$$\delta Q = mc_V dT \quad (1.4)$$

donde los coeficientes  $c_p$  y  $c_V$  reciben el nombre de **capacidad calorífica específica** o **calor específico** del sistema a presión o a volumen constante, respectivamente. En el caso de que la masa sea sustituida por el número de moles, los coeficientes recibirían el calificativo de **molares** (en lugar de **másicos**).

El producto de la masa por el calor específico se denomina **capacidad calorífica** (a presión o a volumen constante) del sistema, por lo que las fórmulas anteriores se pueden también escribir

$$\delta Q = C_p dT \quad \text{ó} \quad \delta Q = C_V dT \quad (1.5)$$

siendo  $C_p$  y  $C_V$  las capacidades caloríficas del sistema a presión constante y a volumen constante, respectivamente.

Las expresiones anteriores admiten también una formulación similar al concepto de derivada parcial, aunque debemos advertir al lector que el calor no es una función de estado (no admite una dependencia de presión, volumen o temperatura), es una función de camino, y por tanto, no tiene un diferencial exacto. De esta manera, si se hace pequeño el intervalo de temperaturas,  $Q$  disminuirá también, por lo que el cociente entre ambos tenderá, en el límite, a un valor que denominamos capacidad calorífica, cuya expresión es

$$C_p = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \left( \frac{Q}{T_2 - T_1} \right)_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p \quad \text{o} \quad C_V = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V \quad (1.6)$$

En cualquier caso ninguno de los nombres de este coeficiente resultan especialmente afortunados porque pueden inducir al error de pensar que el calor es algo susceptible de ser almacenado y que los cuerpos son capaces de almacenarlo. Tanto una designación como otra vienen impuestas por la tradición y datan de los tiempos en que la teoría del calórico era admitida como cierta.

Los calores específicos son, en general, funciones de estado, con lo cual dependen de dos de las tres variables termodinámicas, en general,  $T$  y  $p$  o  $T$  y  $V$ , por tanto,  $c_p = c_p(V, T)$  y  $c_V = c_V(p, T)$  y, además, suelen ser distintos. Sin embargo, en pequeños intervalos de temperatura,  $c_p$  y  $c_V$  son relativamente constantes, de modo que las transferencias finitas de calor en procesos relativamente lentos (cuasiestáticos) pueden ser expresadas como

$$Q = mc_p \Delta T \quad \text{o} \quad Q = mc_V \Delta T \quad (1.7)$$

según el tipo de proceso, a presión o volumen constante. La ecuación de dimensión de la capacidad calorífica es

$$[C_p] = [C_V] = L^2 M T^{-2} \theta^{-1} \quad (1.8)$$

y sus unidades en el SI son:  $J K^{-1}$ . Aunque sólo hemos considerado aquí la capacidad calorífica de procesos a presión o volumen constante, en general, para cualquier otro proceso puede definirse su capacidad calorífica.

Es frecuente recurrir a la utilización de un modelo, la **fente térmica** o **foco calorífico**, que podemos definir como un cuerpo de masa tan grande que puede intercambiar cantidades ilimitadas de calor sin variación apreciable ni de su temperatura ni de cualquier otra variable termodinámica. No ha de entenderse que realmente no existan cambios en los valores de esas variables cuando la fuente térmica recibe o cede calor, sino que tales cambios son tan pequeños que resultan despreciables y no pueden ser medidos.

## 1.8. Energía interna

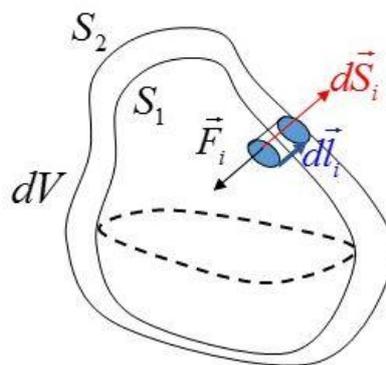
Elevar la temperatura de un sistema (sólido, líquido o gaseoso) puede hacerse de diversas formas: poniéndole en contacto con otro sistema que esté a temperatura más elevada o realizando sobre él un trabajo mecánico. Sabemos que no es correcto hablar de calor de un

cuerpo ni de energía calorífica de un cuerpo. A partir de ahora utilizaremos el término **energía interna** del sistema o del cuerpo.

En mecánica, cuando estudiamos los sistemas de partículas, se define el concepto de energía interna como suma de dos términos: energía potencial interna más energía cinética de las partículas con respecto al centro de masas. En los gases, al estar muy separadas las moléculas, la energía potencial interna es prácticamente nula y la energía interna es la energía cinética de las partículas respecto al centro de masas, esto es, la energía cinética del movimiento que hemos llamado “interior” al tratar los sistemas de partículas. Por tanto, cuando elevamos por cualquier procedimiento la temperatura de un gas, elevamos proporcionalmente la energía cinética media del movimiento desordenado de las partículas que lo componen.

Desde el punto de vista de la termodinámica macroscópica, nos interesa relacionar la energía interna de un sistema con otros términos energéticos, tales como calor, trabajo, etc. y lo lograremos al establecer, más adelante, el primer principio de la termodinámica.

## 1.9. Trabajo de un sistema termodinámico



**Figura 1.4:** Realización de trabajo por parte de un sistema termodinámico.

Conocida la expresión del trabajo mecánico, nos ocuparemos aquí del trabajo que se produce cuando hay desplazamiento de los límites (fronteras, paredes) de un sistema cerrado, sobre el que actúa una presión exterior  $p_e$ . Diremos que el sistema realiza o absorbe trabajo según que su volumen aumente (expansión) o disminuya (compresión) durante el proceso respectivamente. El sistema formado por los gases contenidos en el cilindro de un motor realiza trabajo durante la expansión.

Para evaluar este tipo de trabajo consideremos el sistema de la Fig. 1.4 cuyos límites pasan de la superficie  $S_1$  a la superficie  $S_2$  cuando sufre una expansión suficientemente pequeña como para permitirnos utilizar el cálculo diferencial. Un elemento de superficie  $dS_i$  en la frontera, que se desplaza una longitud  $dl_i$  venciendo las fuerzas exteriores que actúan sobre él (cuya resultante tiene por módulo  $p_e dS_i$  y dirección normal al elemento de superficie por ser una fuerza de presión) realizará un trabajo

$$\delta W_i = \vec{F}_i \cdot d\vec{l}_i = -p_e d\vec{S}_i \cdot d\vec{l}_i \quad (1.9)$$

y como  $d\vec{S}_i \cdot d\vec{l}_i = dV_i$  (volumen barrido por el área  $dS_i$ ), el trabajo será

$$\delta W_i = -p_e dV_i \quad (1.10)$$

el trabajo elemental de todo el sistema resultará de sumar todos estos trabajos a lo largo de la frontera (para los  $n$  diferenciales de superficie),

$$\delta W = \sum_i^n \delta W_i = -p_e \sum_i^n dV_i = -p_e dV \quad (1.11)$$

siendo  $dV$  el volumen entre las superficies  $S_1$  y  $S_2$ .

Si la expansión es finita entre dos estados 1 y 2, el trabajo se puede expresar por

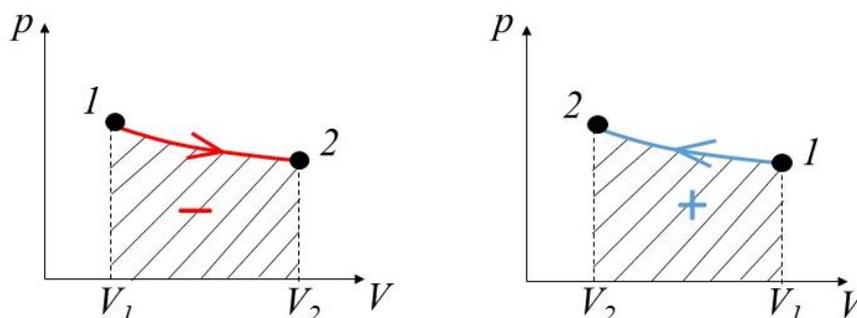
$$W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV \quad (1.12)$$

Si el proceso es **reversible (o cuasiestático)**, entonces  $p_e = p \pm dp$  siendo  $p$  la presión del sistema, lo que quiere decir que la presión exterior ( $p_e$ ) y la del sistema ( $p$ ) se diferencian en una cantidad infinitesimal, como impusimos para los procesos reversibles. En tal caso la expresión del trabajo será

$$W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (1.13)$$

y, además,  $p$  y  $V$  están relacionados por la ecuación que gobierna el proceso reversible, con lo que la expresión [1.13] se podrá integrar. Cuando el sistema realiza una expansión ( $dV > 0$ ) el trabajo es negativo y cuando realiza una compresión ( $dV < 0$ ) el trabajo es positivo.

En el caso que nos ocupa, parece útil representar el proceso reversible en un diagrama en el que la presión y el volumen sean las coordenadas. Con el volumen en abscisas, tal representación recibe el nombre de diagrama  $p - V$  o diagrama de Clapeyron.

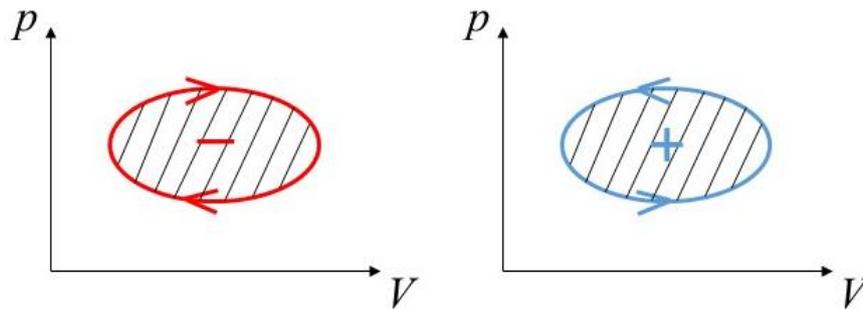


**Figura 1.5:** Signo del trabajo en un proceso de expansión y en uno de compresión.

En la Fig. 1.5 de la izquierda se representa un proceso reversible de un sistema, que consiste en una expansión (indicada por la flecha en el proceso) entre los volúmenes inicial  $V_1$  y final

$V_2$ . El trabajo realizado viene representado por el área rayada y es negativo. En la Fig. 1.5 de la derecha el proceso es de compresión, el trabajo viene representado también por el área rayada y es positivo.

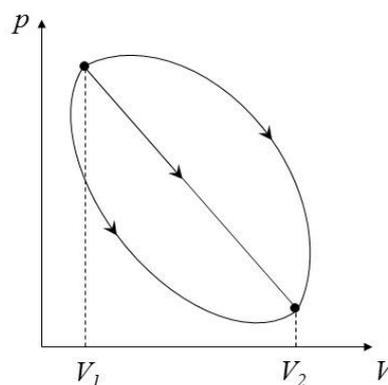
Un caso particularmente útil de esta representación se da cuando el sistema realiza un ciclo termodinámico, según se esquematiza en la Fig. 1.6. En este caso el trabajo realizado por el sistema durante el ciclo viene representado por el área encerrada dentro del ciclo. Este tipo de diagrama se llama **diagrama indicador**. El trabajo neto durante todo el ciclo es negativo si el ciclo se realiza siguiendo el sentido de las agujas del reloj y es positivo en caso contrario.



**Figura 1.6:** Ciclo termodinámico y signo del trabajo según el sentido de recorrido.

El cálculo del trabajo mediante la expresión [1.13] sólo es posible cuando se conoce el proceso realizado por el sistema. Así, para los mismos estados inicial y final existen infinitud de procesos diferentes que puede realizar el sistema, según se indica en la Fig. 1.7. Para cada proceso es evidente que la evaluación del trabajo conduce a resultados diferentes. Este hecho prueba que el trabajo es una función de línea o de camino, es decir, depende de la trayectoria o proceso seguido por el sistema, lo que equivale a decir que el trabajo no es una función de estado, no es una propiedad del sistema. Matemáticamente podemos expresar esta circunstancia escribiendo que el trabajo realizado en un ciclo es distinto de cero, de modo que

$$W = - \oint p dV \neq 0 \quad (1.14)$$



**Figura 1.7:** Diferentes procesos que unen los estados 1 y 2.

es decir, no existe ninguna función  $W$  que sea primitiva de  $dW$  y por este motivo se suele escribir  $\delta W$  para indicar que no es una diferencial exacta.

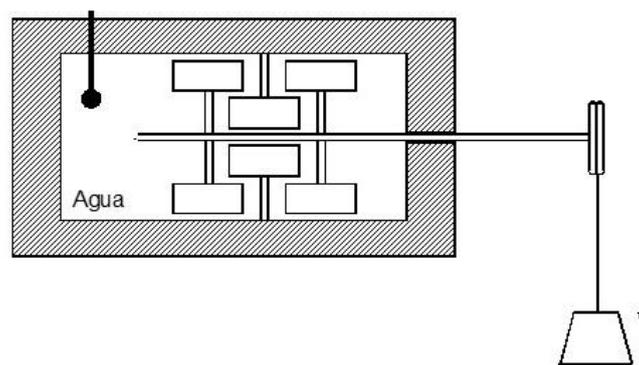
Si un ingeniero desea calcular el trabajo realizado durante un proceso real (no reversible) en el que las medidas de las variables adecuadas son impracticables, o si desea predecir el trabajo obtenido en un proceso que está diseñando, no tiene más elección que suponer el proceso cuasiestático y realizar los cálculos sobre esta base. Cuando consideremos el segundo principio veremos que tales cálculos proporcionan un límite superior del trabajo que puede realizar el sistema para un cambio dado en el valor de sus variables de estado. Cuando el trabajo se realiza sobre el sistema, la hipótesis de proceso cuasiestático predice el límite inferior del trabajo realizado sobre el sistema por el ambiente para un cambio dado en las variables de estado.

## 1.10. Primer principio de la termodinámica

Hemos definido calor y trabajo por separado y con absoluta independencia. Históricamente así fue en el desarrollo de la Física, de modo que hasta los experimentos de Mayer y Joule de principios del siglo XIX no se desechó el erróneo concepto de que el calor era un fluido susceptible de ser almacenado en los cuerpos. Sin embargo, tanto calor como trabajo son formas de energía en tránsito, hecho que dará lugar al enunciado del primer principio y nos permitirá profundizar en el concepto de energía interna.

### 1.10.1. Equivalencia trabajo-calor

Hacia 1840, Joule comenzó una serie de experimentos encaminados a encontrar la equivalencia entre calor y trabajo, expresada mediante un coeficiente que se denominaba **equivalente mecánico del calor**. El resultado final de tales experimentos se puede considerar como la base para enunciar el primer principio.



**Figura 1.8:** Experimento de Joule para encontrar el equivalente mecánico del calor.

Estos experimentos, esquemáticamente, fueron los siguientes: En la Fig. 1.8, el peso  $P$  al descender, mueve las paletas dentro del agua contenida en un depósito aislado térmicamente. El peso disminuye su energía potencial y la temperatura del agua aumenta por rozamiento de

las paletas. Midiendo la cantidad de agua y su aumento de temperatura se puede calcular el calor que ha absorbido por fricción.

La conclusión final es que 4.185 J de trabajo producen el mismo efecto que una caloría. La constante 4.185 J/cal recibió el nombre de equivalente mecánico del calor, pero la evidencia de que calor y trabajo son dos formas de manifestación de intercambio de energía hace, como ya sabíamos, que sea simplemente un factor de conversión de unidades.

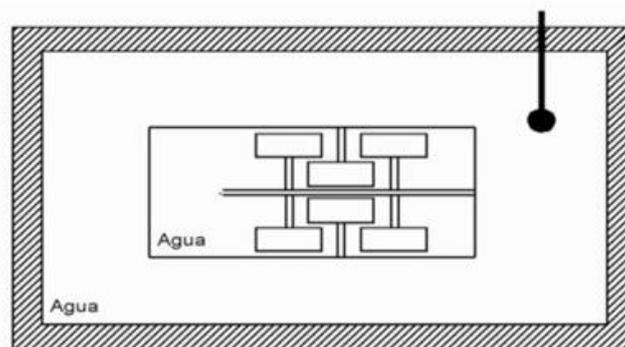
### 1.10.2. Ciclos

Siguiendo con los experimentos de Joule, si después de descender el peso que agita el agua elevando su temperatura, tomamos el sistema de la Fig. 1.8 y, desprovisto de su envoltura adiabática, lo introducimos en un baño de agua como se indica en la Fig. 1.9, cederá calor al baño de agua. Cuando el agua del recipiente con paletas recobre su estado original detenemos el proceso. El calor cedido al baño de agua se puede determinar igual que antes sin más que medir su aumento de temperatura.

Así, el sistema de la Fig. 1.8 ha realizado un ciclo completo y las medidas experimentales indican que el trabajo realizado por el peso en su descenso (trabajo realizado **sobre** el sistema) es equivalente al calor cedido al baño de agua (calor **cedido** por el sistema). Matemáticamente, para un ciclo completo, este resultado puede expresarse de la forma

$$\oint \delta Q = - \oint \delta W \quad \text{ó} \quad Q = -W \quad (1.15)$$

La ecuación [1.15] puede considerarse como un enunciado del primer principio de la termodinámica para sistemas cerrados que realicen ciclos completos. En este caso, la equivalencia entre calor y trabajo no significa que ambas formas de transmisión de energía sean potencialmente equivalentes, como ya veremos más adelante.



**Figura 1.9:** Experimento de Joule para comprobar el primer principio.

El primer principio de la termodinámica, tanto en la forma restringida que acabamos de ver, como en la forma general que veremos más adelante, es una abstracción lograda a partir de experimentos y no puede ser demostrado analíticamente. Numerosos experimentos lo confirman y no se ha encontrado ninguno que lo contradiga, por lo cual se acepta como una **ley o principio**. Como no hemos impuesto ningún tipo de restricción a los procesos que nos han

servido para llegar a la ec. [1.15], podemos asegurar que es aplicable tanto a procesos reversibles como a procesos irreversibles.

Existe un enunciado del primer principio que se conoce con el nombre de **imposibilidad del móvil perpetuo de primera especie** y que dice que

*Es imposible construir una máquina que, funcionando cíclicamente, produzca trabajo sin absorber una cantidad equivalente de calor.*

### 1.10.3. Otros procesos

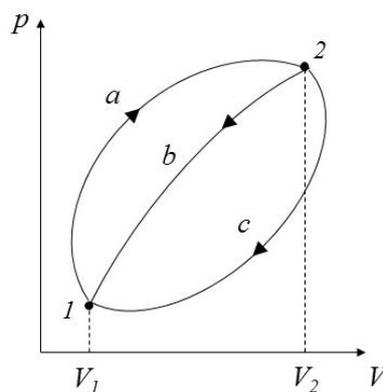
Para llegar al enunciado del primer principio para sistemas cerrados y procesos cualesquiera, no cíclicos, que comprenderá a éstos como casos particulares, es necesario introducir el concepto de energía total. Consideremos un sistema cerrado que evoluciona según se indica en la Fig. 1.10, realizando los ciclos  $1a2b1$  y  $1a2c1$ . La ecuación [1.15] aplicada a cada ciclo, conduce a

$$\int_{1a}^2 \delta Q + \int_{2b}^1 \delta Q + \int_{1a}^2 \delta W + \int_{2b}^1 \delta W = 0 \quad (1.16)$$

$$\int_{1a}^2 \delta Q + \int_{2c}^1 \delta Q + \int_{1a}^2 \delta W + \int_{2c}^1 \delta W = 0 \quad (1.17)$$

restando y agrupando, resulta

$$\int_{1b}^2 (\delta Q + \delta W) = \int_{1c}^2 (\delta Q + \delta W) \quad (1.18)$$



**Figura 1.10:** Diferentes caminos para obtener la expresión general del primer principio.

y, debido a la arbitrariedad de los caminos  $a$ ,  $b$  y  $c$  elegidos, podemos deducir que existe una función de estado, que vamos a denominar **energía total**, cuya variación entre dos estados

definidos no depende del camino recorrido o proceso, según queda reflejado en la fórmula [1.18], cuya expresión diferencial es

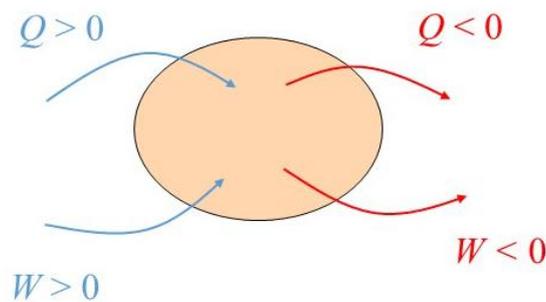
$$dE = \delta Q + \delta W \quad (1.19)$$

siendo  $E$  la energía total.

La expresión [1.19] o su forma integrada,

$$\Delta E = Q + W \quad (1.20)$$

constituyen la expresión matemática del primer principio para sistemas cerrados y procesos cualesquiera, cíclicos o no. En esta formulación hay que tener en cuenta que  $\delta W$  incluye, además del trabajo  $-pdV$ , cualquier otro tipo de trabajo, ya sea eléctrico, magnético, de superficie, etc., que pueda realizar o absorber el sistema. Hemos de insistir, de acuerdo con la notación empleada en la ec. [1.19], en que aunque calor y trabajo no sean funciones de estado, su suma sí que lo es, constituyendo una propiedad del sistema.



**Figura 1.11:** Criterio de signos para trabajo y calor.

La aplicación correcta de las formulaciones del primer principio requiere tener en cuenta un criterio de signos para el trabajo y el calor. De los signos para el trabajo ya hemos hablado en el apartado 1.9. El calor será positivo cuando lo recibe el sistema y negativo en caso contrario. En la Fig. 1.11 se esquematiza este criterio de signos.

Para un sistema aislado,  $Q=W=0$ , con lo que  $E=cte$ , es decir, la energía total de un sistema aislado permanece constante, lo que constituye el enunciado del principio de conservación de la energía. Como se ve, la energía total ha sido introducida a partir del primer principio y, por tanto, el principio de conservación de la energía puede considerarse como una consecuencia del primer principio de la termodinámica.

Cualquier variación de la energía total de un sistema proviene de los cambios en las diversas formas de energía que comprende su energía total, tales como:

1. Energía interna ( $U$ ), debida a la energía potencial interna de las moléculas del sistema y a la energía cinética interna de su movimiento microscópico.
2. Energía potencial externa ( $E_p$ ) del sistema.

3. Energía cinética ( $E_c$ ) del sistema en conjunto.
4. Otras formas de energía: electromagnética, de superficie, muelles, etc.

Si, como es habitual en muchos problemas de termodinámica, sólo se considera la energía interna, bien porque la variación de los otros términos es nula o bien porque es despreciable, llegamos a la conocida expresión del primer principio en la que la energía total coincide con la energía interna

$$\Delta U = Q + W \quad (1.21)$$

Si consideramos un sistema cerrado en el que sólo su energía interna sea susceptible de variar durante un proceso, la ec. [1.21] nos indica que dicha energía interna es una variable extensiva que es función de estado del sistema. Podemos deducir también que si el sistema está aislado, su energía interna permanece constante. Evidentemente, la energía interna tiene dimensiones de trabajo y en tales unidades ha de ser expresada.

#### 1.10.4. Capacidades caloríficas a partir del primer principio

Para encontrar la relación entre la energía interna y el calor específico a volumen constante, consideremos un sistema  $pVT$ . El trabajo realizado en un proceso reversible (o cuasiestático) es

$$\delta W = -pdV \quad (1.22)$$

y si el único cambio en la energía total del sistema es debido a un cambio en su energía interna, el primer principio, en forma diferencial, establece:

$$\delta Q = dU + pdV \quad (1.23)$$

Por ser la energía interna una función de estado, podemos expresarla en función de dos cualesquiera de las tres variables de estado del sistema, por ejemplo  $T$  y  $V$ , que son las que convienen en la deducción que queremos realizar

$$U = U(T, V) \quad (1.24)$$

y diferenciando

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (1.25)$$

sustituyendo en la ec. [1.23] obtenemos

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) dV \quad (1.26)$$

ecuación válida para cualquier cambio  $dT$  y  $dV$  en el sistema.

Si el sistema evolucionase a volumen constante, de la ec. [1.26] obtenemos sustituyendo en la ec. [1.6] que:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1.27)$$

es decir,  $C_V$  está relacionado con una propiedad o función de estado del sistema y puede reemplazarse por dicha derivada parcial en cualquier tipo de proceso, sea o no a volumen constante y sea o no reversible.

La función que designamos por  $H$ , definida por

$$H = U + pV \quad (1.28)$$

se denomina **entalpía** y es una función de estado por ser combinación algebraica de variables y funciones de estado. Aunque esta función se utiliza bastante en los sistemas cerrados, es en los sistemas abiertos, en los que la materia cruza los límites del sistema, donde la entalpía juega su papel más importante adquiriendo un significado físico que no le da la definición anterior.

Para encontrar la relación que existe entre  $H$  y  $C_p$  diferenciamos la ecuación [1.28]

$$dH = dU + dpV + pdV \quad (1.29)$$

y teniendo en cuenta la expresión diferencial del primer principio,  $\delta Q = dU + pdV$ , se puede escribir

$$\delta Q = dH - Vdp \quad (1.30)$$

Por ser  $H$  una función de estado, podremos expresarla en función de dos variables de estado,  $H = H(p, T)$ , y diferenciando

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (1.31)$$

y sustituyendo en la ec. [1.30] se obtiene:

$$\delta Q = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right) dp \quad (1.32)$$

Suponiendo la presión constante y sustituyendo en la ec. [1.6]:

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1.33)$$

Al estar  $C_p$  relacionado, mediante la ecuación anterior, con una función de estado, podremos sustituirlo por dicha derivada parcial en **todo** proceso, no necesariamente reversible ni isobárico.

Finalmente, hemos de indicar que, tanto para la energía interna como para la entalpía, no somos capaces, a partir de las definiciones anteriores, de encontrar los valores absolutos de estas funciones en un punto determinado, sino que únicamente podemos calcular sus variaciones en un proceso. Afortunadamente, son dichas variaciones las que realmente interesa conocer.

### 1.11. Energía interna de un gas ideal. Ley de Joule

Imaginemos un recipiente de paredes rígidas aislado térmicamente y dividido en dos compartimentos mediante un tabique (Fig. 1.12). En uno de los compartimentos hay un gas real y en el otro se ha hecho el vacío. Si rompemos el tabique, el gas experimenta un proceso denominado **expansión libre**.

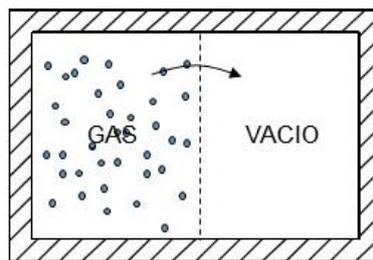


Figura 1.12: Expansión libre de un gas ideal.

Considerando como sistema termodinámico todo el interior del recinto adiabático, durante la expansión el trabajo neto realizado por el sistema es nulo y también lo es el calor intercambiado. Realmente, mientras se está realizando el proceso, el gas que va quedando en la parte izquierda realiza trabajo sobre el gas que ya ha penetrado en la parte derecha, pero este trabajo es interior al sistema y no lo realiza el sistema sobre el ambiente.

Consecuentemente, por aplicación del primer principio obtenemos que durante una expansión libre no varía la energía interna del gas. Sin embargo, nada sabemos de cual ha sido la variación de la temperatura. Supongamos que la temperatura del gas no varía en la expansión libre. Como la presión y el volumen sí han variado y la energía interna permanece constante, podríamos afirmar que la energía interna del gas es función únicamente de la temperatura. Veamos esta afirmación de forma analítica.

En general, la energía interna de un gas se puede expresar como función de dos cualesquiera de las variables  $p$ ,  $V$  o  $T$ . Considerando  $U$  como función de  $T$  y de  $V$ , tenemos  $U = U(T, V)$ , y diferenciando,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (1.34)$$

En una expansión libre  $dU = 0$  y si además no hubiese cambio de temperatura,  $dT = 0$ , de la ecuación [1.34] se deduce que

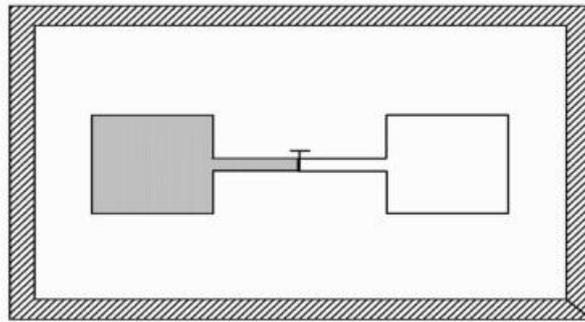
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (1.35)$$

lo que significa que  $U$  no depende de  $V$ .

Análogamente, si consideramos  $U$  como función de  $T$  y de  $p$ , tenemos  $U = U(T, p)$ , y diferenciando y aplicando el mismo razonamiento se deduce que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (1.36)$$

es decir,  $U$  tampoco depende de la presión. Luego si la energía interna no depende del volumen ni de la presión, debe ser únicamente función de la temperatura.



**Figura 1.13:** Experimento de Joule.

Pero la incógnita subsiste: ¿varía o no varía la temperatura en una expansión libre? La mejor respuesta parece consistir en la realización de un experimento de expansión libre midiendo la temperatura del gas antes y después de la expansión. Joule en 1845 utilizó dos recipientes unidos por un tubo con una llave de paso y sumergidos en un baño calorimétrico, cuyo esquema se indica en la Fig. 1.13.

Al realizar la expansión libre, no observó cambios de temperatura en el agua durante el experimento, lo que le condujo a pensar que para cualquier gas, la energía interna dependía sólo de la temperatura del gas. En el caso del experimento de Joule, la capacidad calorífica de recipiente y baño es más de mil veces superior a la capacidad calorífica del gas, por lo que las posibles variaciones de temperatura, muy pequeñas, no fueron observadas. Problemas semejantes han tenido otros muchos físicos que trabajaron en este tema. En la actualidad se sabe que si el experimento se realiza en condiciones ideales en las que no influye la capacidad calorífica de los recipientes durante y después de la expansión libre del gas, debe producirse una disminución de temperatura de varios grados. Experimentos más precisos con otro tipo de procesos (isotermos) en los que hay transferencia de calor y trabajo conducen a la conclusión de que la energía interna de los gases reales es función de la presión y de la temperatura.

Sin embargo, la dependencia sólo con la temperatura, que puede considerarse como una ley aproximada, se cumple tanto mejor cuanto más baja es la presión inicial del gas. Extrapolando, se cumpliría exactamente a presiones próximas a cero, cuando las moléculas del gas están muy separadas. Por tanto, hoy en día enunciamos la ley de Joule como: “*Para cualquier gas ideal, la energía interna depende sólo de la temperatura del gas*”.

### 1.11.1. Capacidad calorífica de un gas ideal

En este caso, la ecuación [1.27] se puede escribir con derivadas totales

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT} \quad (1.37)$$

ya que  $U$  sólo depende de  $T$ . En algunos manuales se hace la distinción entre **gas ideal** y **gas perfecto**, siendo éste último aquel gas ideal que cumple que su calor específico es constante e independiente, por tanto, de la temperatura. En nuestro caso, no haremos tal distinción y supondremos siempre constante el calor específico. Por tanto, en el caso de un gas ideal o perfecto, usando el calor específico molar:

$$dU = nc_V dT \quad (1.38)$$

$$U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} nc_V dT = nc_V (T_2 - T_1) \quad (1.39)$$

es decir, el incremento de energía interna para cualquier proceso que experimente un gas perfecto es igual al producto de su capacidad calorífica a volumen constante por el incremento de temperatura.

La entalpía para un gas perfecto, usando la ecuación [1.28], es

$$dH = dU + d(pV) = dU(T) + nRdT \quad (1.40)$$

con lo que vemos que la entalpía es sólo función de la temperatura,  $H = H(T)$ . Considerando la ecuación [1.33], las derivadas parciales son totales en el caso que nos ocupa e integrando

$$dH = nc_p dT \quad (1.41)$$

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} nc_p dT = nc_p (T_2 - T_1) \quad (1.42)$$

es decir, el incremento de entalpía para cualquier proceso que experimente un gas perfecto es igual al producto de su capacidad calorífica a volumen constante por el incremento de temperatura.

Para un gas ideal, introduciendo las ecuaciones [1.39] y [1.42] en la ec. [1.28] se deduce que

$$c_p = c_V + R \quad \text{o} \quad C_p = C_V + nR \quad (1.43)$$

expresión que se conoce con el nombre de relación de Mayer, válida para gases ideales incluso aunque sus capacidades caloríficas dependan de la temperatura y no sean constantes. Utilizando el llamado coeficiente de dilatación adiabático o índice adiabático:  $\gamma = c_p/c_V$  y la relación de Mayer es fácil demostrar que:

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad \text{y} \quad C_p = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} \quad (1.44)$$

## 1.12. Transformaciones reversibles de gases perfectos

Existen una serie de procesos en los cuales la formulación de las cantidades energéticas que en ellos intervienen es particularmente sencilla cuando la sustancia que evoluciona se puede considerar como un gas perfecto. Además, tanto los gases perfectos como tales procesos resultan útiles como modelos de referencia para transformaciones reales. Conviene, pues, realizar un estudio sistemático de los procesos más sencillos para obtener su ecuación, sus características y las expresiones de las cantidades energéticas en función de variables de estado y de características del gas. En todo lo que sigue, los subíndices 1 y 2 se refieren, respectivamente, a los estados inicial y final que delimitan los procesos.

En todos estos procesos las variables de estado verifican siempre la ec. [1.1], con lo cual al tratarse de sistemas cerrados son sólo dos independientes. Estas dos variables independientes quedarán a su vez ligadas por la llamada **ecuación del proceso**. La variación de energía interna en todos estos procesos es

$$U_2 - U_1 = nc_V(T_2 - T_1) \quad (1.45)$$

### 1.12.1. Transformación isoterma

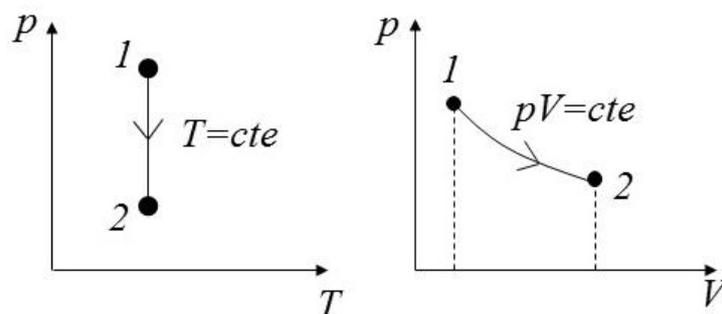


Figura 1.14: Representación gráfica de un proceso isoterma.

Se realiza a temperatura constante, la ecuación del proceso es  $T=cte$ . Para gases perfectos, esta ecuación es equivalente a  $pV=cte$ . La representación está indicada en la Fig. 1.14. Puede decirse que el calor específico de la transformación es infinito.

El trabajo realizado durante la transformación es

$$W_{12} = - \int_1^2 p dV = - \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (1.46)$$

El calor intercambiado será, aplicando el primer principio,

$$Q_{12} = -W_{12} \quad (1.47)$$

### 1.12.2. Transformación isocora o isométrica

Se realiza a volumen constante, la ecuación del proceso es  $V=cte$ . Esta ecuación es equivalente a  $p/T = cte$ . Su representación se indica en la Fig. 1.15. El calor específico es  $c_v$ .

El trabajo realizado es nulo,  $W_{12}=0$ . El calor es, pues, igual a la variación de energía interna

$$Q_{12} = U_2 - U_1 \quad (1.48)$$

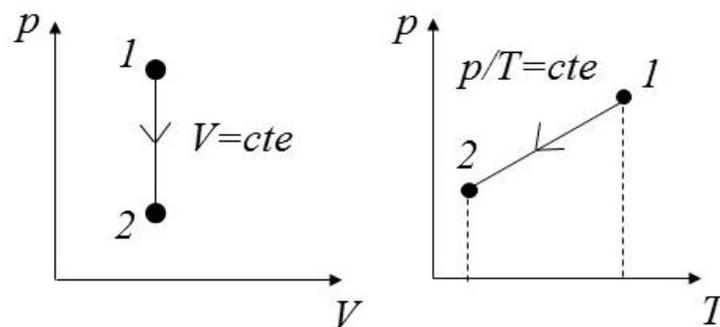


Figura 1.15: Representación gráfica de un proceso isocoro.

### 1.12.3. Transformación isobara

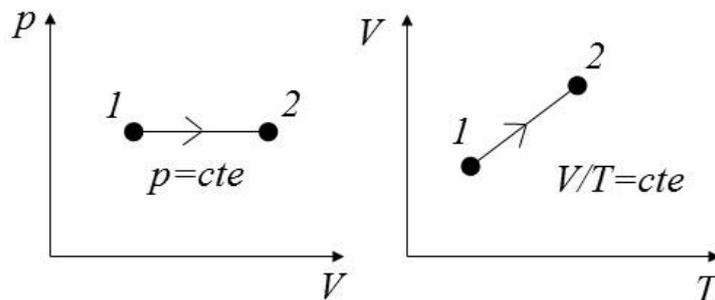


Figura 1.16: Representación gráfica de un proceso isobaro.

Es la que se realiza a presión constante, su ecuación es  $p = cte$  o también  $T/V = cte$ . El calor específico es  $c_p$ . La representación gráfica aparece en la Fig. 1.16.

El trabajo realizado es

$$W_{12} = - \int_1^2 p dV = -p(V_2 - V_1) \quad (1.49)$$

y el calor intercambiado bien por el principio, bien por la fórmula del calor específico:

$$Q_{12} = U_2 - U_1 - W_{12} \quad \text{ó} \quad Q_{12} = nc_p(T_2 - T_1) \quad (1.50)$$

#### 1.12.4. Transformación adiabática o isentrópica

Se realiza sin intercambio de calor,  $\delta Q=0$ . La ecuación de la transformación se obtiene de la formulación del primer principio teniendo en cuenta la característica citada. Así,

$$0 = dU + pdV = nc_v dT + pdV \quad (1.51)$$

Dividiendo por  $nT$ , utilizando la ecuación de estado, y teniendo en cuenta la relación de Mayer,

$$c_v \frac{dT}{T} + (c_p - c_v) \frac{dV}{V} = 0 \rightarrow \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0 \quad (1.52)$$

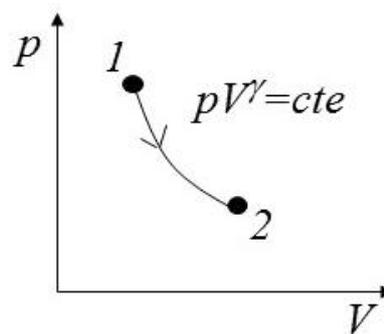
donde hemos usado el índice adiabático  $\gamma$ . Integrando:

$$TV^{\gamma-1} = cte \quad (1.53)$$

y utilizando la ecuación de estado, se puede escribir también de cualquiera de las formas siguientes,

$$pT^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = cte \leftrightarrow pV^\gamma = cte \quad (1.54)$$

siendo esta última ecuación la más conocida y utilizada. La representación se indica en la Fig. 1.17.



**Figura 1.17:** Representación gráfica de un proceso adiabático.

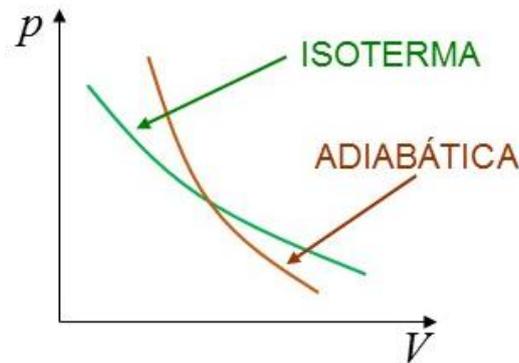
El trabajo realizado aplicando el primer principio, es igual a la variación de energía interna,

$$W_{12} = U_2 - U_1 \quad (1.55)$$

También puede calcularse el trabajo por integración, usando la ecuación del proceso,

$$W_{12} = - \int_1^2 p dV = - \int_1^2 \frac{cte}{V^\gamma} dV = - \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1 - \gamma} \quad (cte = p_2 V_2^\gamma = p_1 V_1^\gamma) \quad (1.56)$$

expresión que, como puede comprobarse fácilmente, coincide con la ec. [1.55].



**Figura 1.18:** Adiabática e isoterma de un gas ideal.

En la Fig. 1.18 se puede observar que una curva representativa de una transformación isotérmica y otra que represente una transformación adiabática en el punto de corte tienen pendientes diferentes y que la pendiente de la adiabática es, en valor absoluto, mayor que la pendiente de la isotérmica. Cuantifiquemos este extremo de forma analítica. La ecuación de las isotermas es  $pV = cte$ , diferenciando y despejando

$$(pdV + Vdp)_T = 0 \rightarrow \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{p}{V} \quad (1.57)$$

Realizando idéntico razonamiento para una transformación adiabática,  $pV^\gamma = cte$ :

$$(p\gamma V^{\gamma-1}dV + V^\gamma dp)_{\delta Q=0} = 0 \rightarrow \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\delta Q=0} = -\gamma \frac{p}{V} \quad (1.58)$$

de donde

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\delta Q=0} = \gamma \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (1.59)$$

que es la fórmula de Reech que nos indica que la pendiente de la curva que representa una transformación adiabática, en un punto, es  $\gamma$  veces la pendiente de la curva isotérmica en el mismo punto.

## 1.13. Segundo principio de la termodinámica

La experiencia nos indica que hay muchos procesos que sólo pueden realizarse en un sentido y no en el inverso. Cuando una pieza de metal caliente se introduce en un recipiente que contiene agua fría, la temperatura del metal disminuye y la del agua aumenta hasta que ambas se igualan. Es inconcebible que este proceso pueda invertirse de forma que las temperaturas diverjan en vez de converger. De forma análoga sabemos que un globo hinchado tenderá a deshincharse si su interior se pone en contacto con la atmósfera o se pincha; el caso inverso de que un globo vacío se infle espontáneamente al ponerlo en comunicación con la atmósfera es algo que la experiencia nos dice que nunca sucederá. La combustión, el calentamiento de las partes móviles de una máquina que deslizan sobre otras, etc..., son otros ejemplos de los muchos que se podrían citar de procesos que ocurren en un único sentido.

La pregunta es si es posible formular una ley general de la naturaleza que nos indique en qué dirección tienden a evolucionar los sistemas. El primer principio sólo considera el balance de energía entre el sistema y su medio ambiente, pero no dice nada del sentido de la evolución y, en consecuencia, los procesos antes citados como imposibles serían perfectamente compatibles con él. Habrá que buscar otro principio, distinto del primero, que nos indique en qué dirección se deben producir los distintos procesos que tienen lugar en la naturaleza. Antes de proceder a establecer el enunciado de esta ley, que se conoce como segundo principio de la termodinámica, conviene considerar detenidamente algunos fenómenos que son la base de una de las aplicaciones técnicas principales de la termodinámica, la transformación de calor en trabajo de forma cíclica.

### 1.13.1. Transformaciones cíclicas con un único foco térmico

Consideremos un sistema que, evolucionando cíclicamente, sea capaz de convertir trabajo en calor en presencia de un único foco térmico. Según el primer principio, en este caso,  $Q = -W$ , y nada se opone a que el trabajo realizado sobre el sistema se convierta íntegramente en calor, como nos confirman numerosos ejemplos entre los que podemos citar el caso de una resistencia eléctrica por la que circula una cierta intensidad de corriente, sumergida en una gran masa de agua (que actúe como foco calorífico). En este caso el sistema constituido por la resistencia eléctrica no varía su estado (es un caso particular de proceso cíclico) y el trabajo eléctrico se convierte íntegramente en calor. En general puede efectuarse trabajo de cualquier tipo sobre un sistema que esté en contacto con un foco calorífico, convirtiendo todo el trabajo en calor sin alterar el estado del sistema. La transformación se realiza, pues, con rendimiento unidad y puede continuar indefinidamente.

Si un sistema evoluciona cíclicamente, en contacto con un solo foco calorífico, y pretende convertir todo el calor en trabajo, según el primer principio  $W = -Q$  y todo el calor comunicado parece que podría convertirse en trabajo. Sin embargo, fatalmente, la experiencia demuestra lo contrario ya que, si fuera así, un barco podría navegar indefinidamente sin más que extraer calor del agua del mar (foco calorífico) y convertirlo en trabajo, o bien una central de energía funcionaría extrayendo calor del aire que la rodea. En definitiva, después de muchos posibles ejemplos se llega a la conclusión de que

“Una transformación cíclica de un sistema que intercambia calor con una única fuente térmica no puede producir trabajo”.

que constituye el enunciado de Carnot del segundo principio de la termodinámica.

### 1.13.2. Transformaciones cíclicas con dos focos térmicos

Ya que lo que interesa es convertir calor en trabajo y ello no es posible con una sola fuente térmica, veamos si teóricamente existe algún dispositivo cuya sustancia de trabajo evolucione cíclicamente, intercambiando calor ahora con dos fuentes térmicas y sea capaz de producir un trabajo negativo.

Sean dos focos a temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  con  $T_1 > T_2$  (de ahora en adelante el foco 1 será siempre el de mayor temperatura) y sean  $Q_1$  y  $Q_2$  las cantidades de calor absorbidas de ellos por el sistema  $S$ . Según el primer principio, en un ciclo completo  $W = -(Q_1 + Q_2)$ . Las transformaciones de la Fig. 1.19 en las que el sistema toma calor de ambos focos, o toma calor del foco frío y parte lo cede al foco caliente, produciendo siempre un cierto trabajo no son posibles.

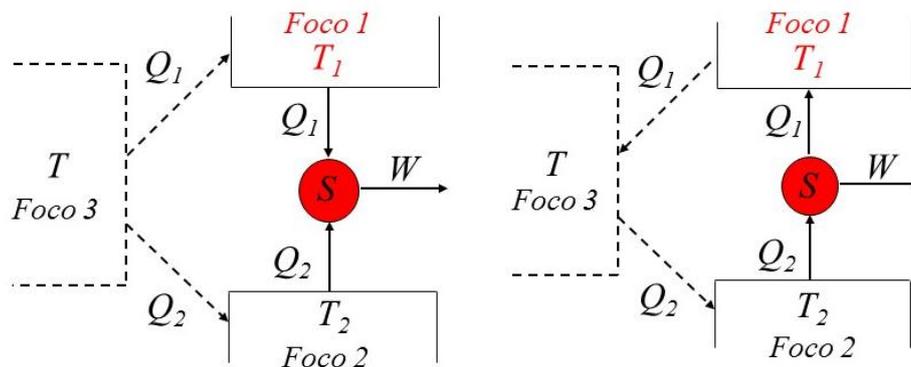


Figura 1.19: Transformaciones imposibles con dos focos térmicos.

En ambos casos podríamos incluir los dos focos dentro de nuestro sistema e imaginar un tercer foco calorífico a una temperatura  $T$  idónea de manera que intercambiase con el foco 1 y el foco 2 los calores mostrados en la Fig. 1.19. El nuevo sistema formado por el sistema  $S$  y los focos 1 y 2 estaría así en contacto con una sola fuente térmica (el foco 3) y, por el enunciado de Carnot, no podría producir un trabajo negativo.

La experiencia confirma que los únicos dispositivos posibles entre dos focos son los de la Fig. 1.20. El dispositivo de la izquierda evoluciona cíclicamente y actúa como motor térmico y el de la derecha como máquina frigorífica.

Los ciclos realizados en los motores térmicos se caracterizan por la absorción de calor, durante un cierto proceso o una serie de ellos, de un foco que llamaremos foco caliente, la realización de un trabajo útil y, finalmente, la cesión de una cierta cantidad de calor a un foco a

menor temperatura que el anterior que llamaremos foco frío. No se ha llegado a construir ningún motor que realice trabajo intercambiando calor con un solo foco. Todo lo dicho constituye el segundo principio de la termodinámica que ha sido formulado de muy diversas formas. Aquí mencionamos una de ellas, la que se conoce como enunciado Kelvin-Planck:

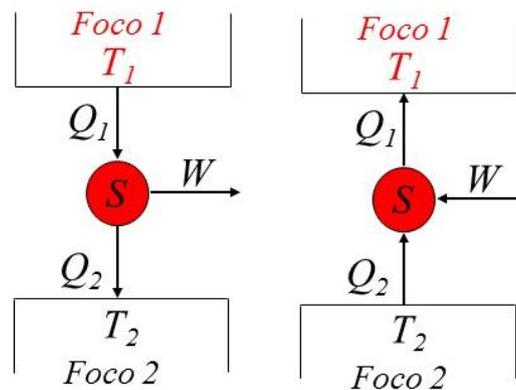
*“Es imposible construir un motor que, funcionando según un ciclo, no produzca otro efecto que extraer calor de un foco y realizar una cantidad equivalente de trabajo”.*

Digamos finalmente que una máquina que contradijese el enunciado anterior y, por tanto, cuya existencia niega el segundo principio de la termodinámica, se conoce con el nombre de móvil perpetuo de segunda especie.

Se define el rendimiento de un motor térmico, en general, como la relación entre el trabajo producido y el calor suministrado, en el caso de un motor de dos focos sería:

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \quad (1.60)$$

De la expresión anterior se observa que el rendimiento es menor que uno ya que el rendimiento unidad sólo es posible cuando  $Q_2=0$  lo cual es imposible porque se convertiría en una máquina de un solo foco prohibida por el teorema de Carnot. Como dato diremos que un rendimiento de 0.4 en un motor térmico es una cota superior aproximada de lo que puede alcanzarse en la realidad.



**Figura 1.20:** Transformaciones posibles con dos focos térmicos.

Si la sustancia de trabajo del motor térmico utilizado en el apartado anterior operase realizando un ciclo mediante procesos reversibles, podríamos imaginar el mismo ciclo realizado en sentido inverso, de modo que se absorbiese una cantidad de calor  $Q_2$  del foco frío (Fig. 1.20) y se cediese una cantidad mayor de calor  $Q_1$  al foco caliente mientras se realizaba un trabajo  $W$  sobre el sistema. Un dispositivo que realiza las operaciones mencionadas se denomina máquina frigorífica y la sustancia de trabajo utilizada recibe el nombre de refrigerante. Por la propia

esencia de la máquina, se comprende que su objetivo es la extracción de la mayor cantidad posible de calor del foco frío a costa del mínimo consumo de energía.

Análogamente a como se ha hecho con el motor térmico, se define aquí la eficiencia, de una máquina frigorífica como el cociente entre el calor extraído del foco frío y el trabajo necesario para ello:

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = -\frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} \tag{1.61}$$

El hecho de que sea imprescindible realizar una cierta cantidad de trabajo para hacer pasar calor de un foco frío a otro caliente (en caso contrario los frigoríficos domésticos funcionarían sin consumir energía) conduce al enunciado de Clausius del segundo principio:

*“Es imposible construir un dispositivo que funcione cíclicamente y no produzca otro efecto que el paso de calor de un cuerpo a otro de mayor temperatura”.*

Si el dispositivo de la Fig. 1.20 (derecha) se utilizase principalmente para comunicar calor al foco caliente, entonces recibiría el nombre de bomba térmica. En la Fig. 1.21 aparece la realización práctica de un motor térmico y de una máquina frigorífica. Además de la sustancia de trabajo que es la sustancia que recorre el ciclo, se pueden distinguir diferentes elementos tecnológicos tales como turbinas, compresores, bombas, válvulas de expansión, calderas, condensadores, evaporadores, etc.

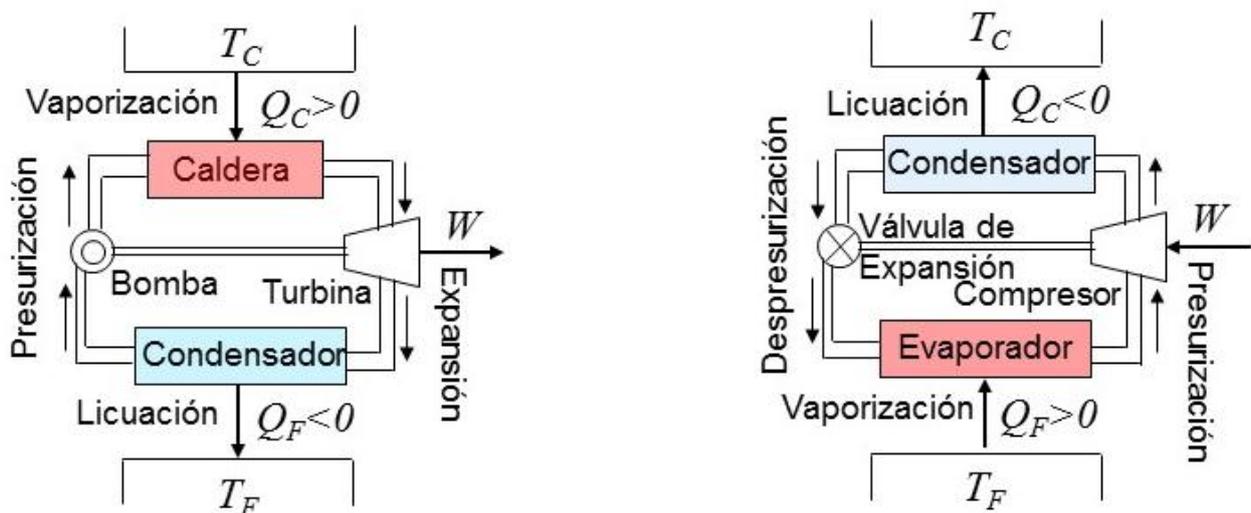


Figura 1.21: Motor térmico y máquina frigorífica.

## 1.14. Ciclo de Carnot

Llegados a este punto y dados dos focos caloríficos con temperaturas definidas, se nos plantean las siguientes cuestiones: ¿qué características tendría un ciclo reversible?, ¿cuál sería su rendimiento?, ¿cómo influiría, si influye, la naturaleza de la sustancia de trabajo?

Esta preguntas fueron contestadas por un ingeniero francés, Nicolás Sadi Carnot, en su trabajo “*Reflexions sur la puissance motrice du feu et les moyens propres a developper*” publicado en 1824 y, por tanto, anterior al enunciado del primer principio de Joule y 25 años antes de que se enunciase el segundo principio por Clausius y Kelvin. En el trabajo mencionado, Carnot introdujo por primera vez el concepto de ciclo y propuso un motor ideal que funcionaba según un ciclo particularmente sencillo que actualmente se denomina ciclo de Carnot.

Un sistema termodinámico realiza un ciclo de Carnot cuando, partiendo de un estado de equilibrio térmico con el foco frío, a temperatura  $T_2$ , realiza los siguientes procesos reversibles en el orden que se citan:

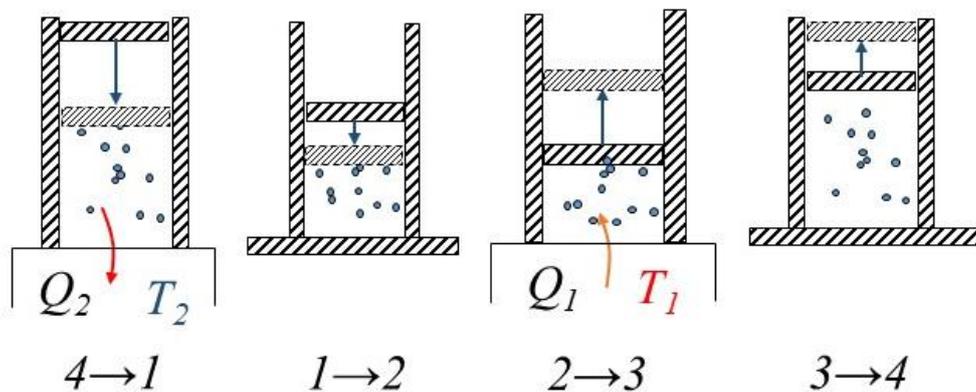
1º. Adiabático hasta alcanzar la temperatura  $T_1$  del foco caliente.

2º. Isotermo a temperatura  $T_1$  mientras absorbe una cantidad de calor  $Q_1$  del foco caliente.

3º. Adiabático hasta la temperatura  $T_2$ .

4º. Isotermo a temperatura  $T_2$  hasta llegar al estado inicial, cediendo una cantidad de calor  $Q_2$  al foco frío.

Por ser reversibles todos los procesos que intervienen en el ciclo, éste es reversible y puede recorrerse o realizarse en sentido inverso al descrito.



**Figura 1.22:** Procesos de un ciclo de Carnot.

En la Fig. 1.22 aparecen representados los procesos del ciclo de Carnot siendo la sustancia de trabajo un gas ideal. Si los procesos se han realizado lentamente y se pueden despreciar los rozamientos y pérdidas en las paredes que se han considerado adiabáticas, el gas ha realizado muy aproximadamente un ciclo de Carnot. En la Fig. 1.23 se indican los procesos anteriores descritos por un gas ideal en un diagrama  $p - V$ .

La forma del ciclo depende de la sustancia de trabajo. Sin embargo, independientemente de

cual sea ésta, si la representación de un ciclo de Carnot se realiza en un diagrama entrópico (entropía-temperatura), que veremos más adelante, esta siempre será un rectángulo.

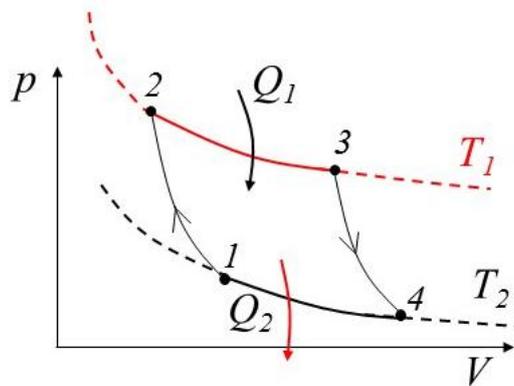
El rendimiento del ciclo se puede calcular de acuerdo a la fórmula [1.60]. En el caso de un gas perfecto que realice un ciclo de Carnot según el esquema de la Fig. 1.23, el cálculo del rendimiento es particularmente sencillo.

El calor absorbido del foco caliente es

$$Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_3}{V_2} \quad (1.62)$$

y el calor intercambiado con el foco frío

$$Q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_1}{V_4} \quad (1.63)$$



**Figura 1.23:** Ciclo de Carnot recorrido por un gas ideal.

Utilizando las ecuaciones de los procesos (2 adiabáticas y 2 isothermas) se obtiene la siguiente relación entre los volúmenes:

$$V_1V_3 = V_2V_4 \quad (1.64)$$

con lo que el rendimiento será

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1.65)$$

donde se observa que el rendimiento depende de la temperatura de los focos, pero no de la naturaleza del gas que realiza el ciclo. De la expresión [1.60] se concluye que en un ciclo de Carnot:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1} \rightarrow \frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (1.66)$$

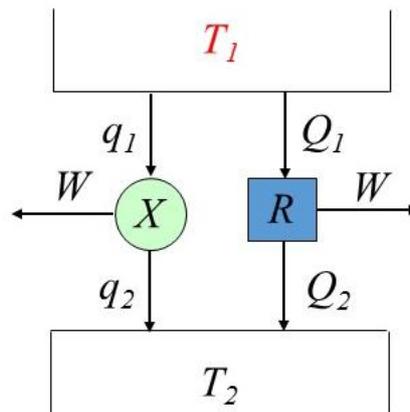
### 1.14.1. Teorema de Carnot

Lo que se acaba de deducir para el caso particular de un gas perfecto es válido para cualquier sustancia de trabajo como veremos. Por tanto, la expresión del rendimiento en función de las temperaturas es idéntica para todos los motores de Carnot.

Para llegar a estas conclusiones Carnot enunció un primer teorema en el que afirmaba:

*“Ningún motor térmico que funcione entre dos focos caloríficos dados puede tener mayor rendimiento que uno de Carnot funcionando entre los mismos focos.”*

En efecto, supongamos que entre los focos 1 y 2 (Fig. 1.24) funciona una máquina  $X$  y un motor de Carnot  $R$  y que se ajustan ambos de manera que produzcan el mismo trabajo  $W$ . La nomenclatura utilizada para los calores se indica en la Fig. 1.23.



**Figura 1.24:** Máquina reversible de Carnot  $R$  y otra máquina  $X$ .

Actuando por reducción al absurdo supongamos que el rendimiento del motor  $X$  es mayor que el de Carnot, es decir,

$$\eta_X > \eta_R \quad (1.67)$$

de donde se deduce que

$$-\frac{W}{|q_1|} > -\frac{W}{|Q_1|} \Rightarrow |Q_1| > |q_1| \quad (1.68)$$

Como el motor de Carnot es reversible podemos hacerlo funcionar como máquina frigorífica accionada por el motor  $X$ , según se indica en la Fig. 1.25, con lo que dispondremos de un dispositivo que funciona por sí mismo sin necesidad de aporte energético exterior. El calor neto cedido al foco caliente es

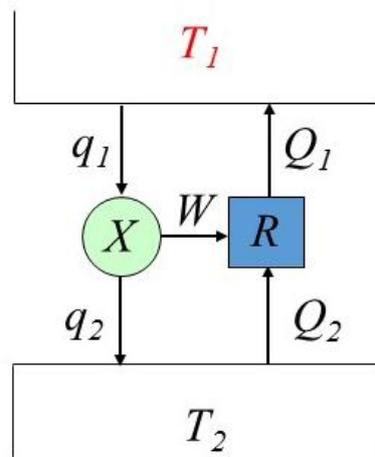
$$|Q_1| - |q_1| \quad (1.69)$$

que es positivo, de acuerdo con la expresión [ 1.68]. El calor neto extraído del foco frío es

$$|Q_2| - |q_2| = |Q_1| - |W| - (|q_1| - |W|) = |Q_1| - |q_1| \quad (1.70)$$

y observamos que el dispositivo montado transfiere calor de un foco a otro que está a mayor temperatura sin aporte exterior de energía, lo que contradice el enunciado de Clausius del segundo principio, por lo que hemos de concluir que la suposición inicial es falsa y, en consecuencia, que

$$\eta_X \leq \eta_R \quad (1.71)$$



**Figura 1.25:** Máquina reversible de Carnot R accionada por la máquina X.

**Ejercicio:** Se deja al lector demostrar que las máquinas reversibles entre dos focos producen más trabajo que las irreversibles para el mismo calor tomado del foco caliente.

A partir del resultado anterior puede demostrarse el siguiente corolario:

*“Todas las máquinas **reversibles** que funcionen entre dos focos térmicos dados poseen idéntico rendimiento”.*

En efecto, consideremos que la máquina X es reversible. Podríamos, mediante el trabajo que proporciona una de Carnot entre los mismos focos, hacerla funcionar como máquina frigorífica y, siguiendo un razonamiento análogo al anterior, llegar a la conclusión de que

$$\eta_R \leq \eta_X \quad (1.72)$$

que, junto con la ec. [1.71] demuestra la hipótesis,

$$\eta_R = \eta_X \quad (1.73)$$

Este resultado lleva a la conclusión de que **máquina reversible** funcionando entre dos focos dados y **máquina de Carnot** funcionando entre los mismos focos son términos equivalentes y, además, que el rendimiento de tales máquinas no depende de la naturaleza de la sustancia de trabajo que realiza el ciclo, ya que sobre ella no se ha hecho ninguna hipótesis. El hecho de que el cociente de calores sólo dependa de la temperatura de los focos, y en concreto de su cociente (hecho que no probaremos), nos permitirá definir formalmente en ciertas condiciones de medida la escala termodinámica de temperaturas cuya unidad es el Kelvin (K) y que coincide con la escala de los gases perfectos.

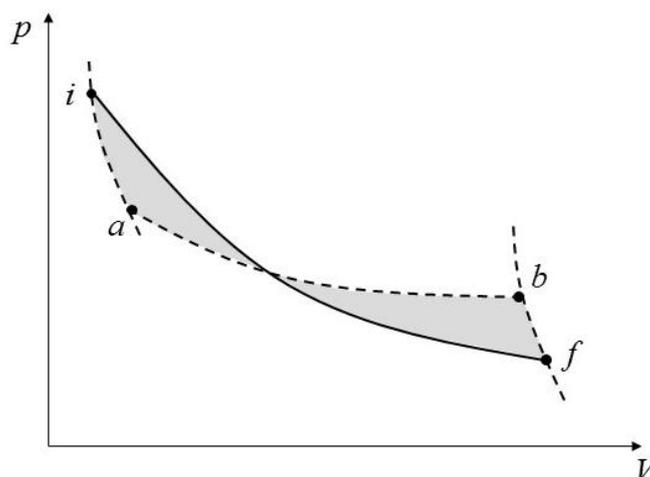
## 1.15. Teorema de Clausius

Utilizando los conceptos introducidos en los apartados anteriores se trata de encontrar una función de estado del sistema, que llamaremos entropía, y cuya variación será el indicador de la posibilidad o no de que un proceso tenga lugar, de acuerdo con la discusión realizada como introducción al segundo principio de la termodinámica.

Como paso preliminar en la búsqueda de la función entropía, es importante considerar el teorema o desigualdad de Clausius. En él se establece que para cualquier proceso cíclico se verifica

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (1.74)$$

Para demostrarlo, empezaremos por poner de manifiesto un hecho importante. Supongamos que en un diagrama  $p$ - $V$  se representa un proceso reversible cualquiera (curva  $i$ - $f$  de la Fig. 1.26) durante el cual la temperatura varía de forma arbitraria.



**Figura 1.26:** Curva  $i$ - $f$  y camino alternativo de adiabáticas e isoterma.

Si trazamos las adiabáticas que pasen por los puntos  $i$  y  $f$ , siempre será posible elegir una isoterma ( $a$ - $b$ ) tal que el área determinada por la trayectoria  $i$ - $a$ - $b$ - $f$  y el eje de abscisas sea la misma que bajo la línea continua  $i$ - $f$ . Entonces, por definición de trabajo,

$$W_{i-f} = W_{i-a-b-f} \tag{1.75}$$

Aplicando el primer principio a estas dos evoluciones,

$$Q_{i-f} = U_f - U_i - W_{i-f} \tag{1.76}$$

$$Q_{i-a-b-f} = U_f - U_i - W_{i-a-b-f} \tag{1.77}$$

por lo que

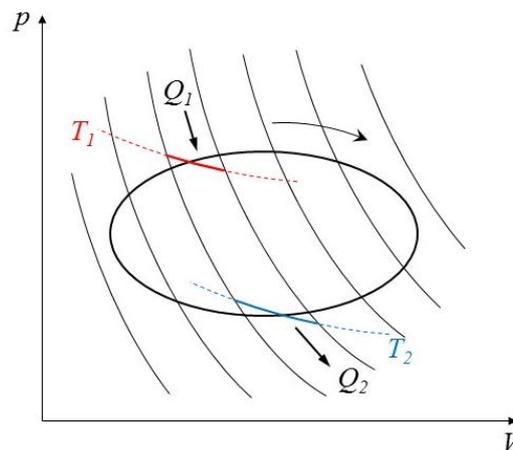
$$Q_{i-f} = Q_{i-a-b-f} \tag{1.78}$$

Y como no se transfiere calor durante los procesos adiabáticos  $i-a$  y  $b-f$ , se tiene

$$Q_{i-f} = Q_{a-b} \tag{1.79}$$

Por lo tanto, cualquier proceso reversible se puede hacer equivalente a otro que, uniendo los mismos estados inicial y final de equilibrio, esté definido por dos adiabáticas y una isoterma, de forma que el calor total intercambiado en el proceso sea igual al calor intercambiado durante el proceso isotérmico, con una sola fuente térmica.

Si ahora en vez de considerar un proceso entre dos estados de equilibrio, consideramos la curva cerrada que representa un proceso cíclico reversible, podremos dividir esta curva mediante una red de adiabáticas y una serie de tramos de isoterma (Fig. 1.27), que cumplan la condición antes expresada. En este caso, el calor total intercambiado durante el ciclo será igual al calor total intercambiado durante los distintos procesos isotermos.



**Figura 1.27:** Ciclo dividido en una red de adiabática e isotermas.

Nos fijamos ahora en dos cualesquiera de estos procesos isotermos comprendidos entre las mismas adiabáticas y sean  $|Q_1|$  y  $|Q_2|$  las cantidades de calor intercambiadas a las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  respectivamente. Por constituir los procesos mencionados junto con las adiabáticas un ciclo de Carnot, se tiene

$$\frac{|Q_1|}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2} \rightarrow \frac{|Q_1|}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} = 0 \rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (1.80)$$

Aplicando el mismo razonamiento a los distintos ciclos de Carnot en los que se puede considerar dividido el ciclo inicial se puede llegar a expresiones semejantes y, sumando todas ellas, se puede escribir para todo el ciclo,

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (1.81)$$

Haciendo que la separación entre adiabáticas sea cada vez menor, se puede conseguir que el ciclo inicial se convierta, equivalentemente, en una serie infinita de ciclos de Carnot, con procesos isotérmicos infinitesimales para los que se cumplirá que

$$\oint_R \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (1.82)$$

fórmula que se puede considerar como la expresión del teorema de Clausius para procesos cíclicos reversibles (la reversibilidad de los procesos se ha indicado con la  $R$  en la integral).

Si en vez de tratarse de una serie de procesos reversibles, suponemos que se trata de procesos irreversibles (si no todos, al menos alguno de ellos), se cumplirá

$$1 - \frac{|Q'_2|}{|Q'_1|} < 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1.83)$$

donde se han designado con “primas” los calores intercambiados en procesos irreversibles. De la expresión anterior se obtiene,

$$\frac{|Q'_1|}{T_1} - \frac{|Q'_2|}{T_2} < 0 \rightarrow \frac{Q'_1}{T_1} + \frac{Q'_2}{T_2} < 0 \quad (1.84)$$

Haciendo lo mismo con los distintos ciclos se obtiene, sumando como antes,

$$\sum_i \frac{Q'_i}{T_i} < 0 \quad (1.85)$$

y extrapolando para infinitos ciclos,

$$\oint_I \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad (1.86)$$

donde la  $I$  de la integral denota que existen procesos irreversibles. En estos procesos irreversibles la temperatura  $T$  de la integral sería la temperatura del ambiente.

Con las expresiones [1.86] y [1.82] se ha demostrado que, en general, se cumple

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (1.87)$$

expresión que recibe el nombre de **desigualdad de Clausius**.

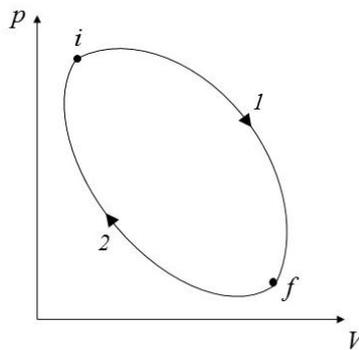
## 1.16. Entropía

En un diagrama de Clapeyron supongamos dos estados de equilibrio definidos  $i$  y  $f$ , como se muestra en la Fig. 1.28. De  $i$  a  $f$  se puede hacer evolucionar el sistema siguiendo el proceso indicado por la curva 1 y de  $f$  a  $i$  según el indicado por la curva 2. Ambos procesos son reversibles y, en conjunto, constituyen un ciclo. Apliquemos a este ciclo el teorema de Clausius, por ser el ciclo reversible. La ecuación anterior también se puede escribir,

$$\oint_R \frac{\delta Q}{T} = \int_{i1}^f \frac{\delta Q}{T} + \int_{f2}^i \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (1.88)$$

o también,

$$\int_{i1}^f \frac{\delta Q}{T} = \int_{i2}^f \frac{\delta Q}{T} \quad (1.89)$$



**Figura 1.28:** Proceso para definir la entropía.

Es decir, la integral no depende de la trayectoria elegida para la integración y sí del estado inicial y final de la transformación. Dicho de otra forma, el integrando es la diferencial de una función de punto, función a la que se denomina **entropía** y se designa con la letra  $S$ ,

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T} \quad (1.90)$$

y para un proceso finito,

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta Q_R}{T} \quad (1.91)$$

Es importante destacar que la variación de la función entropía se ha deducido para una transformación **reversible** y solamente para este caso se puede evaluar mediante la expresión [1.91]. Ahora bien, como es una función de estado, siempre podremos evaluar la variación de entropía entre dos estados de equilibrio dados, sin más que imaginar un proceso o una serie de procesos reversibles adecuados que unan los dos estados, y a lo largo de los cuales se pueda realizar la integración mediante la expresión anterior. Y esto puede hacerse siempre, independientemente de que el sistema haya evolucionado de manera reversible o irreversible desde un estado a otro.

Las dimensiones de la entropía son,

$$[S] = [Q] [T]^{-1} = \text{L}^2\text{MT}^{-2}\text{K}^{-1} \quad (1.92)$$

Y su unidad SI, J/K que recibe el nombre de Clausius.

El diagrama entrópico es un diagrama que utiliza como eje de ordenadas la temperatura  $T$  y como eje de abscisas la entropía  $S$ . En cualquier proceso reversible experimentado por un sistema, utilizando variables específicas, el calor intercambiado se puede expresar de la forma

$$Q_R = \int_i^f T dS \quad (1.93)$$

Es evidente que este calor vendrá dado en el diagrama  $T$ - $S$  por el área comprendida entre la gráfica del proceso, sus ordenadas extremas y el eje de abscisas. El calor neto absorbido por la sustancia que realiza el ciclo vendrá representado por el área encerrada en su representación (área rayada de la Fig. 1.29). Este área también expresa el trabajo realizado durante el ciclo, ya que en procesos cíclicos y de acuerdo con el primer principio,  $Q = -W$ . De acuerdo con esto, el área encerrada por un proceso cíclico en un diagrama  $T$ - $S$  es la misma que la encerrada por la representación del mismo ciclo en un diagrama  $p$ - $V$ .

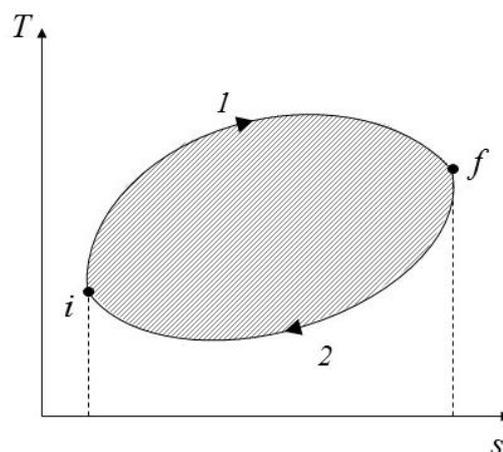


Figura 1.29: Diagrama entrópico.

### 1.16.1. Entropía de un gas perfecto

En el caso de los gases perfectos, la evaluación de las variaciones de entropía es particularmente sencilla. En general, para una transformación elemental, se tiene

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{nc_V dT + pdV}{T} = \frac{nc_V dT}{T} + \frac{nRdV}{V} \quad (1.94)$$

e integrando entre dos estados dados,

$$S_2 - S_1 = nc_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.95)$$

De forma alternativa y teniendo en cuenta la ecuación de estado y la relación de Mayer (ec. [1.43]), también se puede escribir

$$S_2 - S_1 = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (1.96)$$

O bien

$$S_2 - S_1 = nc_p \ln \frac{V_2}{V_1} + nc_V \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (1.97)$$

Si la transformación reversible es adiabática, entonces no varía la entropía. Es decir, todo proceso reversible adiabático es isentrópico.

### 1.16.2. Principio del aumento de entropía del universo

Consideremos un ciclo formado por dos procesos: uno irreversible y otro reversible. A este ciclo le podemos aplicar la desigualdad de Clausius (ec. [1.87]). Dividiendo la integral en dos partes: el camino irreversible y el reversible quedaría

$$\int_B^A \frac{\delta Q_R}{T} + \int_A^B \frac{\delta Q_I}{T} < 0 \quad (1.98)$$

Dado que en el proceso reversible la integral es la diferencia de entropía, se cumple:

$$S_A - S_B + \int_A^B \frac{\delta Q_I}{T} < 0 \rightarrow S_B - S_A > \int_A^B \frac{\delta Q_I}{T} \quad (1.99)$$

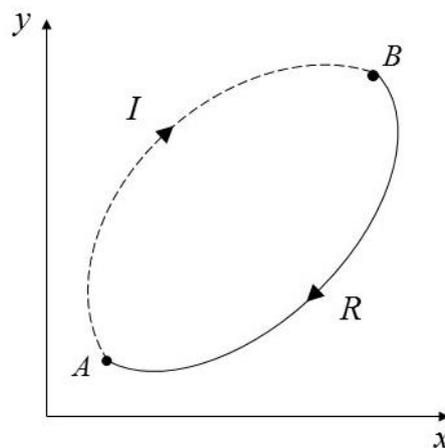
Y esto es cierto para cualquier proceso irreversible, y también lo es en forma diferencial  $dS > \frac{\delta Q_I}{T}$ . Si el proceso fuera reversible se tendría:  $dS = \frac{\delta Q_R}{T}$ .

En un sistema adiabático o aislado la transferencia de calor es nula por lo que la entropía solo puede crecer. Otra forma de formular el segundo principio de la termodinámica es decir

que la entropía del universo siempre crece, ya que el universo, entendido éste como sistema más ambiente, es un sistema aislado. Por tanto:

$$dS_{\text{universo}} \geq 0 \quad (1.100)$$

Esta formulación permite distinguir los procesos irreversibles de los procesos reversibles, ya que en estos últimos la entropía del universo permanece constante. Además analizando diferentes casos se comprueba que cuanto mayor es la irreversibilidad de un proceso, tanto mayor es el aumento de entropía del universo asociado a él y mayor es, por tanto, la cantidad de energía no utilizable en forma de trabajo útil. En definitiva, este principio determina la espontaneidad de los procesos o si se prefiere un sentido de evolución al mundo físico, de manera que sólo aquellos procesos que aumenten la entropía del universo serán espontáneos.



**Figura 1.30:** Ciclo adiabático formado por dos procesos, uno irreversible y otro reversible.

## 1.17. Representación entrópica

La definición axiomática del segundo principio de la termodinámica establece que:

*“Los valores que toman los parámetros extensivos de un sistema termodinámico cerrado en un estado de equilibrio son tales que maximizan el valor de una función llamada entropía”.*

La dependencia de esta función con respecto de los parámetros extensivos del sistema constituye la representación entrópica del mismo. De hecho, la ecuación:

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_n) \quad (1.101)$$

siendo  $N_i$  el número de partículas de la especie  $i$ , recibe el nombre de “ecuación fundamental” de la termodinámica. Recibe el nombre de fundamental por contener toda la información posible relativa al sistema. La función entropía posee algunas propiedades básicas como que es aditiva en sistemas compuestos y monótona creciente con la energía interna. Posee además las propiedades matemáticas necesarias (continua, monótona y diferenciable) para ser invertible con dicha energía, de forma que se puede obtener unívocamente la energía interna  $U=U(S, V, N_1, \dots, N_n)$ , dando lugar a la representación energética del sistema, totalmente equivalente a la representación entrópica, y que comparte propiedades con esta como la aditividad.

Las ecuaciones que relacionan los parámetros intensivos del sistema con los parámetros extensivos reciben el nombre de ecuaciones de estado. El conocimiento del conjunto de ecuaciones de estado proporciona una información equivalente al conocimiento de la relación fundamental. De esta manera en un sistema  $pVT$  serían ecuaciones de estado:

$$\begin{aligned} T &= T(U, V, N_1, \dots, N_n) \\ p &= p(U, V, N_1, \dots, N_n) \\ \mu_i &= \mu_i(U, V, N_1, \dots, N_n) \quad i = 1, \dots, n \end{aligned} \quad (1.102)$$

siendo  $\mu_i$  el potencial químico de la sustancia  $i$ . Dado que nuestro estudio se centra en sistemas monocomponentes de composición fija,  $n=1$  y  $N_1=N=cte$ , de ahora en adelante no consideraremos la dependencia con el número de partículas en las diferenciaciones, ni tampoco usaremos las ecuaciones relativas al potencial químico. Hasta ahora, en el caso del gas ideal, habíamos usado como ecuación de estado una combinación de las ecuaciones [1.102] que eliminaba la energía interna, esta combinación de ecuaciones no deja de ser otra ecuación de estado más del sistema.

### 1.17.1. Primera ecuación de Gibbs

Combinando las expresiones de los dos principios de la termodinámica utilizadas hasta ahora, para una transformación elemental reversible de un sistema  $pVT$ ,

$$\delta Q = dU + pdV; \quad \delta Q = TdS \quad (1.103)$$

de donde se obtiene

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV \quad (1.104)$$

que se denomina **primera ecuación de Gibbs**. Diferenciando la ecuación fundamental de la termodinámica podemos llegar a las siguientes relaciones (o incluso definiciones) de los parámetros intensivos:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV \quad (1.105)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}; \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T} \quad (1.106)$$

**Ejemplo:** Para un gas ideal la ecuación fundamental obtenida por medio de la mecánica estadística es:

$$S = nR \left( \ln \frac{V}{n} + \frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{U}{n} + cte \right) \quad (1.107)$$

con lo cual las ecuaciones de estado usando las ecuaciones [1.106] son:

$$U = \frac{nRT}{\gamma - 1} = nc_V T; \quad pV = nRT \quad (1.108)$$

Podemos comparar estos resultados con los de la termodinámica clásica, en la que conocíamos que  $\Delta U = nc_V \Delta T$  y  $\Delta S = nc_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$  y observar que siendo idénticos lo que allí eran diferencias son ahora valores absolutos.

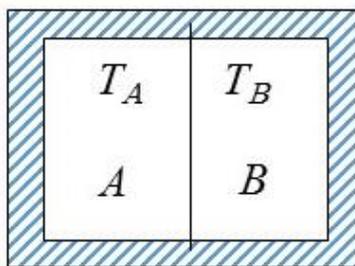
### 1.17.2. Aplicación del segundo principio al equilibrio térmico

Vamos a aplicar el enunciado más formal del segundo principio a un sistema aislado compuesto por dos subsistemas simples  $A$  y  $B$  unidos por una pared fija diatérmica (Fig. 1.31). De acuerdo al primer principio, la energía interna del sistema debe conservarse, por tanto,

$$U_A + U_B = cte \rightarrow dU_A = -dU_B \quad (1.109)$$

Utilizando la expresión [1.105] en este sistema y la ecuación anterior se tendría:

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial U_A} \right|_V dU_A + \left. \frac{\partial S}{\partial U_B} \right|_V dU_B = \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A \quad (1.110)$$



**Figura 1.31:** Sistema compuesto formado por dos subsistemas separados por una pared diatérmica fija.

Para que el sistema se halle en un estado de equilibrio, la entropía debe estar en un mínimo, por tanto,  $dS = 0$ , con lo cual dicho estado ha de caracterizarse por la igualdad de temperaturas entre los dos subsistemas  $T_A = T_B$ , lo cual es característico del equilibrio térmico.

En el supuesto de que inicialmente el sistema no se encontrase en el equilibrio térmico, y que las temperaturas de los dos subsistemas fuesen muy próximas, siendo  $T_A < T_B$ . Cualquier evolución ocurriría de forma que  $dS > 0$ , y por tanto, de manera que  $dU_A > 0$ , es decir, la

energía del subsistema más frío aumentaría a costa del más caliente. Esto marca ya de por sí un sentido de evolución de los procesos.

### 1.17.3. Aplicación del segundo principio al equilibrio mecánico

En el caso de un sistema aislado compuesto por dos subsistemas simples  $A$  y  $B$  unidos por una pared móvil diatérmica (Fig. 1.32). La energía interna del sistema debe conservarse, por tanto,

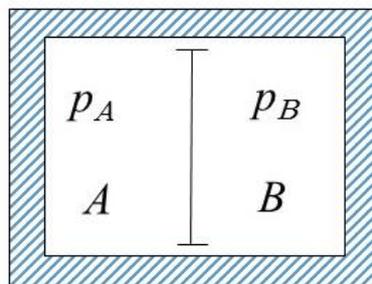
$$U_A + U_B = cte \rightarrow dU_A = -dU_B \quad (1.111)$$

Además, también deben hacerlo los volúmenes:

$$V_A + V_B = cte \rightarrow dV_A = -dV_B \quad (1.112)$$

Utilizando la expresión [1.105] en este sistema y las ecuaciones anteriores se tendría:

$$\begin{aligned} dS &= \left. \frac{\partial S}{\partial U_A} \right|_V dU_A + \left. \frac{\partial S}{\partial V_A} \right|_U dV_A + \left. \frac{\partial S}{\partial U_B} \right|_V dU_B + \left. \frac{\partial S}{\partial V_B} \right|_U dV_B = \\ &= \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A + \left( \frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B} \right) dV_A \end{aligned} \quad (1.113)$$



**Figura 1.32:** Sistema compuesto formado por dos subsistemas separados por una pared diatérmica móvil.

Para que el sistema se halle en un estado de equilibrio, la entropía debe estar en un mínimo, por tanto,  $dS = 0$ , con lo cual dicho estado ha de caracterizarse por la igualdad de temperaturas y presiones entre los dos subsistemas  $T_A = T_B$  y  $p_A = p_B$ , lo cual es característico del equilibrio térmico y mecánico.

En el supuesto de que inicialmente el sistema no se encontrase en el equilibrio mecánico y sí en el térmico, y que las presiones de los dos subsistemas fuesen muy próximas, siendo  $p_A < p_B$ . Cualquier evolución del sistema ocurriría de forma que  $dS > 0$ , y por tanto, de manera que  $dV_A > 0$ , es decir, de manera que el volumen del subsistema de menor presión aumentaría a costa del de mayor presión, marcando nuevamente un sentido de evolución de los procesos.

- [1] J. Aguilar Peris, Curso de Termodinámica, Ed. Alhambra, Madrid (1989).