

IV.- Principios de Carnot

La segunda ley de termodinámica pone límites en la operación los ciclos. Una máquina térmica no puede operar intercambiando calor con un reservorio simple, y un refrigerador no puede operar sin la aplicación de un trabajo de una fuente externa.

Los principios de Carnot son:

- 1.- La eficiencia de una máquina térmica irreversible es siempre menor que la eficiencia de una reversible operando entre los mismos dos reservorios.
- 2.- La eficiencia de todas las máquinas térmicas reversibles operando entre los mismos dos reservorios es la misma.

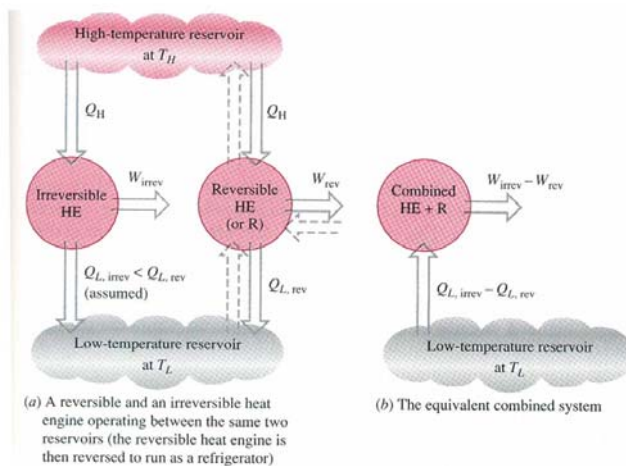


Figura 1. Prueba del primer principio de Carnot

La máquina térmica de Carnot

La máquina térmica hipotética que opera en un ciclo de Carnot reversible es llamada máquina térmica de Carnot. La eficiencia térmica de cualquier máquina térmica, reversible o irreversible se define como:

$$\eta_{th} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

(1)

Donde QH es calor transferido a la máquina de calor del reservorio de alta temperatura a TH, y QL es calor expulsado al reservorio de baja temperatura a TL. Para máquinas irreversibles, el ratio de transferencia de calor puede ser remplazado por la relación de temperaturas absolutas de los dos reservorios. La eficiencia de una máquina de Carnot o cualquier máquina térmica irreversible es:

$$(2) \quad \eta_{th,rev} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

Esta relación se conoce como la eficiencia de Carnot, ya que la máquina térmica de Carnot es la máquina reversible mejor conocida. Esta es la eficiencia más grande que una máquina térmica operando entre dos reservorios térmicos a temperaturas TL y TH puede tener.

Todas las máquinas térmicas irreversibles operando entre los límites de temperatura (TL y TH) tendrán eficiencias más bajas. Una máquina térmica real no puede alcanzar esta eficiencia máxima teórica porque es imposible eliminar todas las irreversibilidades asociadas con el ciclo real.

La segunda ley de la termodinámica nos lleva a expresiones que envuelven desigualdades. Por ejemplo una máquina térmica irreversible es menos eficiente que una reversible operando entre los mismos dos reservorios de energía térmica. Otra desigualdad importante con mayores consecuencias termodinámicas es la de Clausius:

$$3) \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

La integral cíclica es siempre menor que cero. Esta desigualdad es válida para todos los ciclos, reversibles o irreversibles, incluyendo los ciclos de refrigeración. Cualquier transferencia de calor hacia o desde el sistema puede ser considerada de consistir de cantidades diferenciales de

transferencia de calor. Entonces la integral cíclica de $\delta Q/T$ puede ser vista como la suma de todas las cantidades diferenciales de transferencia de calor divididas por la temperatura absoluta de la frontera.

Se concluye que la igualdad en la desigualdad de Clausius es para ciclos totalmente o simplemente internamente reversibles y la desigualdad para los ciclos irreversibles.

Clausius descubrió una nueva propiedad termodinámica, la cual llamó **entropía (S)**.

$$(4) ds = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{int rev}$$

La entropía es una propiedad extensiva de un sistema y algunas veces es referida como entropía total. Entropía por unidad de masa, designada como s , es una propiedad intensiva y tiene la unidad $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$. El término entropía es generalmente utilizado para referir a ambas, entropía total y entropía por unidad de masa ya que los textos usualmente aclaran a cual se refieren.

La integración de la definición de entropía sirve para determinar el cambio de entropía durante un proceso:

$$(5) \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{int rev}$$

$$(6) \underline{ds \geq \frac{\delta Q}{T}}$$

La ecuación (6) cuando se trata de un proceso internamente reversible es una igualdad, y se trata de la desigualdad cuando el proceso es irreversible. De estas ecuaciones se puede concluir que el cambio de entropía de un sistema cerrado durante un proceso irreversible es más grande que la integral $\delta Q / T$ evaluada para tal proceso. En el caso límite de un proceso reversible, estas dos cantidades llegan a ser iguales. Siendo T la temperatura absoluta donde el calor diferencial δQ es transferido entre el sistema y los alrededores.

La cantidad $\Delta S = S_2 - S_1$ representa el cambio de entropía de un sistema. Para un proceso reversible, es igual a $\int_1^2 \delta Q/T$, el cual representa la transferencia de entropía con calor.

El signo de desigualdad en las relaciones de arriba es constante recuerdo que el cambio de entropía de un sistema cerrado durante un proceso irreversible es siempre más grande que la transferencia de entropía. Lo que quiere decir que, cierta entropía es generada o creada durante un proceso irreversible, y esta generación es debida enteramente a la presencia de irreversibilidades. La entropía generada durante un proceso es llamada generación de entropía y es denotada por S_{gen} . Notando que la diferencia entre el cambio de entropía de un sistema cerrado y la transferencia de entropía es igual a la generación de entropía.

$$(7) \Delta S_{sys} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_{gen}$$

Hay que notar que la S_{gen} es siempre una cantidad positiva o cero. Cuyo valor depende del proceso, y por eso no es una propiedad del sistema. También, en la ausencia de cualquier transferencia de entropía, el cambio de entropía del sistema es igual a la generación de entropía.

Para un sistema aislado la transferencia de calor es cero, por lo cual la ecuación se reduce a

$$(8) \Delta S_{aislado} \geq 0$$

Esta ecuación expresa como la entropía de un sistema aislado durante un proceso siempre se incrementa o, en el caso limite de un proceso reversible, permanece constante. Por lo cual, nunca decrece. Esto es conocido como el **principio de incremento de entropía**.

Como ya se mencionó, la entropía es una propiedad extensiva, y por eso la entropía total de un sistema es igual a la suma de las entropías de las partes del sistema. Un sistema aislado puede consistir de muchos subsistemas. Un sistema y sus alrededores, por ejemplo, constituyen un sistema aislado ya que ambos pueden ser considerados encerrados por una suficientemente larga frontera arbitraria a través de la cual no hay transferencia de calor, trabajo o masa. Por lo tanto, un sistema y sus alrededores pueden ser vistos como los dos subsistemas de un sistema aislado y el cambio de entropía de este sistema aislado durante un proceso es la suma de los cambios de

entropía del sistema y sus alrededores, lo cual es igual a la generación de entropía ya que un sistema aislado no envuelve transferencia de entropía.

$$(9) S_{\text{gen}} = \Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{alrededores}} \geq 0$$

Donde la igualdad es para un proceso reversible y la desigualdad para un proceso irreversible. $\Delta S_{\text{alrededores}}$ se refiere al cambio de entropía de los alrededores como un resultado de la ocurrencia del proceso bajo consideración.

Como ningún proceso es reversible, se puede concluir que algo de entropía es generada durante un proceso, y por lo tanto la entropía del universo, el cual puede ser considerado como un sistema aislado, está continuamente incrementándose. Entre más irreversible es el proceso, mayor es la entropía generada durante el proceso. No se genera entropía durante procesos reversibles.

El principio de incremento de entropía no dice que la entropía de un sistema no puede decrecer, ya que el cambio de entropía de un sistema puede ser negativo durante el proceso, pero la generación de entropía debe ser siempre positiva.

Las cosas en la naturaleza tienden a cambiar hasta que encuentran un estado de equilibrio. El principio de incremento de entropía dicta que la entropía de un sistema aislado se incrementará hasta que la entropía de un sistema alcance un valor máximo. En ese punto, se dice que el sistema ha alcanzado un estado de equilibrio ya que el principio de incremento de entropía prohíbe al sistema tener cualquier cambio que resulte en un decremento en entropía.