

CAPÍTULO 26

ENTROPÍA Y LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Podemos imaginar muchos procesos que conservan la energía (y por lo tanto satisfacen la primera ley), pero que no llegan a suceder jamás. Por ejemplo, que una taza de café caliente ceda algo de energía interna a energía rotatoria y espontáneamente comience a girar; que un bloque y la superficie de una mesa conviertan parte de su energía interna para hacer que el bloque se mueva; que un vaso de agua fría se transforme en un cubo de hielo en un vaso de agua más caliente. Sin embargo, en cada uno de estos casos suele observarse, por lo general, el proceso inverso. Como estudiaremos en este capítulo, la segunda ley de la termodinámica trata de si ocurren o no tales procesos en la naturaleza. A menudo se dice que la segunda ley sigue la dirección de la "flecha del tiempo", significando con esto que los sistemas evolucionan naturalmente con el tiempo en una dirección pero no en la otra.

En este capítulo empleamos la segunda ley para analizar las máquinas que convierten el calor en trabajo útil, y demostramos que existe un límite superior para la eficiencia a la que puede funcionar una máquina. La segunda ley conduce a un nuevo concepto, la entropía, al igual que la ley cero conducía a la temperatura y la primera ley a la energía interna. Concluimos nuestro estudio de la termodinámica demostrando cómo la relación entre la entropía (una cantidad macroscópica) y su cantidad microscópica correspondiente (la probabilidad estadística de diferentes arreglos de un sistema) refuerzan la conexión entre la termodinámica y la mecánica estadística, el objetivo que nos propusimos en la sección 22-1.

26-1 PROCESOS REVERSIBLES Y PROCESOS IRREVERSIBLES

Consideremos un sistema típico en equilibrio termodinámico, digamos n moles de un gas (real), confinados en un arreglo cilindro-émbolo de volumen V , teniendo el gas una presión p y una temperatura T . En un estado de equilibrio, estas variables termodinámicas permanecen constantes con el tiempo. Supongamos que el cilindro, cuyas paredes son aislantes pero cuya base conduce calor, se coloca en un depósito grande a la misma temperatura T , como vemos en la figura 1. Llevemos ahora al sistema a otro estado de equilibrio en el que la temperatura T sea la misma pero el volumen V se reduzca a la mitad. De entre las muchas maneras en que esto se puede hacer, estudiaremos dos casos extremos.

1. Presionamos el émbolo muy rápidamente; entonces esperamos que se restablezca el equilibrio con el depósito. Durante este proceso el gas es turbulento, y su presión y

temperatura no están bien definidos. No podemos trazar el proceso como una línea continua en un diagrama pV porque no sabríamos qué valor de la presión (o de la temperatura) asociaríamos con un volumen dado. El sistema pasa de un estado de equilibrio i a otro f a través de una serie de estados de no equilibrio (Fig. 1a).

2. Presionamos el émbolo (suponiendo que no existe fricción) muy lentamente, quizá añadiendo en forma gradual arena a la parte superior del émbolo, de modo que la presión, el volumen, y la temperatura del gas sean, en todo momento, cantidades bien definidas. Primero, dejamos caer unos cuantos granos de arena sobre el émbolo. Esto reducirá el volumen del sistema un poco y la temperatura tenderá a elevarse; el sistema se saldrá del equilibrio, pero sólo ligeramente. Se transferirá al depósito una pequeña cantidad de calor, y en un tiempo corto el sistema alcanzará un nuevo estado de equilibrio, siendo su temperatura de nuevo la del depósito. Luego dejamos caer unos cuantos granos más de arena sobre el émbolo, reduciendo el volumen aún más. De nuevo, esperamos que se establezca

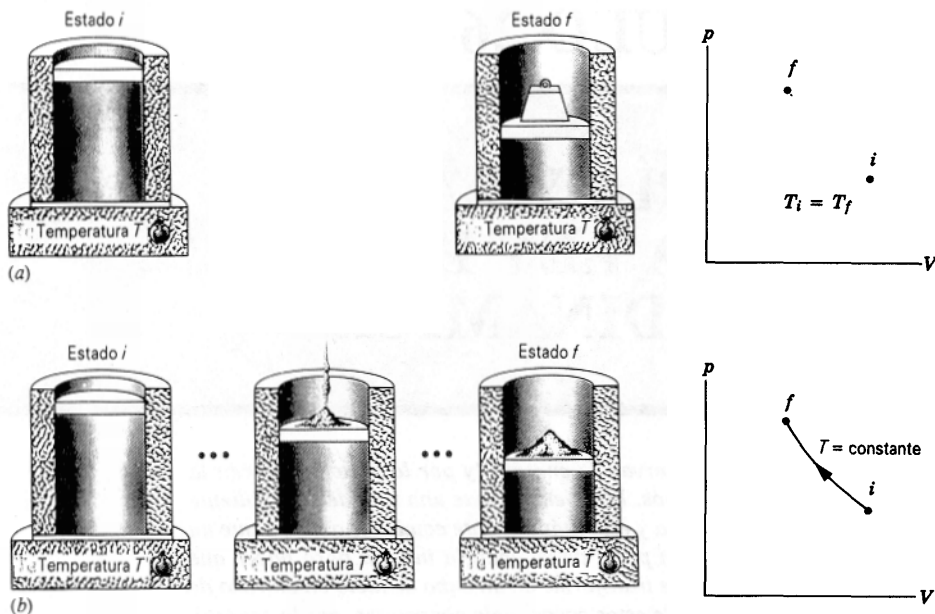


Figura 1 Se hace que un gas real pase de un estado inicial i (caracterizado por la presión p_i , el volumen V_i , y la temperatura T_i) a un estado final f (caracterizado por p_f , V_f , y T_f). El proceso puede llevarse a cabo (a) irreversiblemente, dejando caer de forma súbita un peso sobre el émbolo, o (b) reversiblemente, añadiendo arena al émbolo, unos cuantos granos a la vez.

un nuevo estado de equilibrio, y así sucesivamente. Después de muchas repeticiones de este procedimiento reducimos, finalmente el volumen a la mitad. Durante todo este proceso el sistema está siempre en un estado que difiere sólo ligeramente de un estado de equilibrio. Si imaginamos llevar a cabo este procedimiento con aumentos sucesivos de presión aún más pequeños, los estados intermedios se saldrán del equilibrio todavía menos que antes. Aumentando indefinidamente el número de cambios y disminuyendo en consecuencia el tamaño de cada cambio, llegamos a un proceso ideal en el que el sistema pasa a través de una sucesión continua de estados de equilibrio, los cuales podemos trazar como una línea continua en un diagrama pV (Fig. 1b). Durante este proceso se transfiere cierta cantidad de calor Q del sistema al depósito.

Los procesos del tipo 1 se llaman *irreversibles*, y los del tipo 2 se llaman *reversibles*. *Un proceso reversible es aquel en que, por medio de un cambio diferencial en el entorno, puede hacerse que regrese sobre su trayectoria*. Es decir, si añadimos unos cuantos granos de arena al émbolo cuando el sistema está en un estado particular A , el volumen disminuye en dV y una pequeña cantidad de calor es transferida al depósito. Si seguidamente quitamos aquellos pocos granos de arena (un cambio diferencial en el entorno), el volumen aumenta en dV y una cantidad igual de calor se transfiere del depósito, regresando por ello tanto el sistema como el entorno al estado original A .

En la práctica, todos los procesos son irreversibles, pero podemos aproximarnos arbitrariamente a la reversibilidad por medio de refinamientos experimentales apropiados. El proceso estrictamente reversible es una abstracción sencilla y útil que guarda una relación similar con los procesos reales como la abstracción del gas ideal lo hace con los gases reales.

No todos los procesos llevados a cabo lentamente son reversibles. Por ejemplo, si el émbolo de nuestro ejemplo ejerciera una fuerza de fricción sobre las paredes del cilindro, no regresaría a su estado previo por el hecho de quitar unos cuantos granos de arena. Si añadimos arena al émbolo lentamente, el sistema seguiría evolucionando a través de una serie de estados de equilibrio, pero no lo haría en forma reversible. Se usa la palabra *casi-estático* para describir procesos que se llevan a cabo con la lentitud suficiente como para que el sistema pase a través de una secuencia continua de estados de equilibrio; un proceso casi-estático puede ser o puede no ser reversible.

El proceso descrito en 2 es no sólo reversible sino también *isotérmico*, porque hemos supuesto que la temperatura del gas difiere en todo momento en sólo una cantidad diferencial dT de la temperatura (constante) del depósito en que descansa el cilindro.

Podríamos también reducir el volumen *adiabáticamente* sacando al cilindro del depósito térmico y poniéndolo sobre una plataforma no conductora. En un proceso adiabático no se permite que el calor entre o salga del sistema.

Un proceso adiabático puede ser reversible o irreversible; la definición no excluye a ninguna de las dos posibilidades. En un proceso adiabático reversible movemos al émbolo con lentitud extrema, quizás usando la técnica de la carga con arena; en un proceso adiabático irreversible empujamos al émbolo hacia abajo rápidamente.

La temperatura del gas se elevará durante una compresión adiabática porque, según la primera ley con $Q = 0$, el trabajo W efectuado sobre el sistema por el entorno al empujar hacia abajo al émbolo debe aparecer como un aumento ΔE_{int} en la energía interna del sistema. El trabajo W tiene valores diferentes para cantidades diferentes del descenso del émbolo, siendo $-\int p dV$ (es decir, el área bajo una curva de un diagrama pV) únicamente para procesos reversibles, para los cuales p tiene un valor bien definido. Entonces, ΔE_{int} y el cambio de temperatura correspondiente ΔT no son los mismos para procesos adiabáticos reversibles e irreversibles.

Por otra parte, para una transformación de un punto inicial dado i a un punto final dado f , el cambio en la energía interna depende únicamente de las coordenadas termodinámicas (p , V , y T , quizá) de i y f . Si bien W y Q dependen de la trayectoria, ΔE_{int} no depende de ella. En particular, si nos es posible calcular ΔE_{int} para una trayectoria reversible determinada, tiene el mismo valor para las demás trayectorias, incluyendo las irreversibles. La entropía, como veremos, es también una variable de estado como E_{int} cuyo cambio en cualquier proceso irreversible puede hallarse a partir de un proceso reversible escogido apropiadamente que conecte a los mismos estados inicial y final.

26-2 MÁQUINAS TÉRMICAS Y LA SEGUNDA LEY

Una *máquina térmica* es un dispositivo para convertir calor en trabajo útil. Esto es, la energía fluye hacia un sistema en forma de calor, y parte de esta energía sale del sistema en forma de trabajo efectuado sobre el entorno. El proceso inverso, que convierte trabajo en calor, ocurre también: las fuerzas de fricción pueden convertir el trabajo en energía interna, como en el calentamiento de dos superficies que se frotan entre sí, y esta energía puede ser entonces transferida a otros objetos del entorno en forma de calor. En otro ejemplo, el trabajo mecánico efectuado por un generador eléctrico conduce corriente a los hogares, donde un calefactor eléctrico convierte el trabajo en energía interna, la cual fluye entonces en forma de calor.

El cilindro de gas ideal colocado sobre el depósito térmico a una temperatura T puede servir como un ejemplo representativo de una máquina térmica. Si quitamos una pequeña cantidad de peso del émbolo, el gas se dilata (isotérmicamente). Entra calor al gas a partir del depósito,

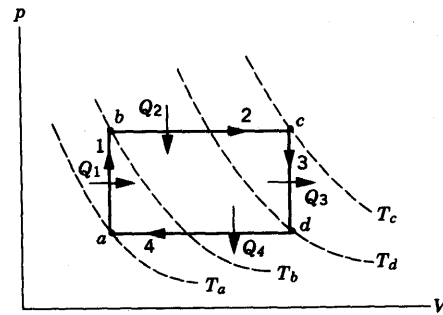


Figura 2 Un proceso cíclico, que consta de cuatro etapas, dos (ab y cd) a volumen constante y dos (bc y da) a presión constante. Las líneas de puntos muestran las isoterma correspondientes a las temperatura T_a , T_b , T_c , y T_d .

y se efectúa trabajo por el gas. Puesto que la temperatura es constante, la energía interna es constante también, y entonces tenemos un aparato para convertir calor en trabajo.

Esta máquina térmica no sería muy útil a la larga, porque no podría operar indefinidamente: nos quedaríamos sin peso que quitar del émbolo o bien el émbolo llegaría hasta arriba del cilindro. Una máquina más útil sería la que operase en un ciclo, regresando a su punto inicial después de haber efectuado cada trabajo unitario W , y repitiendo sus etapas continuamente. La figura 2 muestra un ejemplo de un proceso cíclico que podría constituir la base para una máquina térmica. El ciclo consta de varias etapas, pudiendo todas ellas efectuarse en pequeños incrementos y por lo tanto reversiblemente. Suponemos que el cilindro de gas está situado sobre un depósito térmico, cuya temperatura puede ajustarse fácilmente.

Al analizar las etapas del ciclo, es conveniente tener en cuenta las convenciones de signo que hemos estado usando para el calor y el trabajo:

Se considera que el calor que entra al sistema es positivo, y que el calor que sale del sistema es negativo.

El trabajo efectuado sobre un sistema, correspondiente a una disminución de volumen se considera positivo; el trabajo efectuado por un sistema es el negativo del trabajo efectuado sobre un sistema.

El trabajo efectuado en un proceso cíclico es negativo si el ciclo se efectúa en sentido horario en un diagrama pV , y positivo si el ciclo se efectúa en sentido antihorario.

Para recordar estas convenciones de signo, podemos relacionar el efecto del calor transferido o del trabajo efectuado con el cambio en la energía interna del sistema.

Las cuatro etapas de nuestro ciclo son las siguientes:

Etapas 1 (ab). Aumentamos la temperatura del depósito, y simultáneamente añadimos algún peso adicional al émbolo, de modo que la presión aumente pero el volumen permanezca constante.

Etapas 2 (bc). Aumentamos la temperatura del depósito y dejamos que el gas se dilate a presión constante. El émbolo efectúa un trabajo negativo sobre el gas.

Etapas 3 (cd). Disminuimos la temperatura del depósito y simultáneamente retiramos algo de peso del émbolo, de modo que el volumen permanezca constante.

Etapas 4 (da). Continuamos disminuyendo la temperatura del depósito, pero mantenemos constante la carga sobre el émbolo, con el fin de que la presión permanezca constante mientras el volumen disminuya a su valor original.

Obsérvese de las isotermas mostradas en la figura 2 que la temperatura aumenta en las etapas 1 y 2 y disminuye en las etapas 3 y 4. Entonces, durante las etapas 1 y 2 entra calor al sistema ($Q_1 > 0$ y $Q_2 > 0$), y durante las etapas 3 y 4 sale calor del sistema ($Q_3 < 0$ y $Q_4 < 0$). Además, observamos que $W < 0$ para todo el ciclo, porque el ciclo se efectúa en dirección horaria. En la etapa 1, hemos añadido peso cuando el émbolo estaba en la posición más baja, y en la etapa 3 hemos retirado peso cuando el émbolo estaba en la posición más alta. El efecto total del ciclo sobre el entorno es, entonces, elevar cierto peso mg a la distancia h a la que asciende el émbolo en la etapa 2; la magnitud del trabajo efectuado por el gas sobre el entorno es igual a mgh .

Examinemos ahora las transferencias de energía durante el ciclo. El calor total Q_{in} que entra al sistema es $Q_1 + Q_2$, y el calor total Q_{out} que sale del sistema es $Q_3 + Q_4$. El calor neto transferido Q para el ciclo es $Q_{in} + Q_{out}$; para recordar que Q_{in} es positiva y Q_{out} negativa, escribimos, usando magnitudes absolutas,

$$|Q| = |Q_{in}| - |Q_{out}|. \quad (1)$$

El cambio en la energía interna para el ciclo debe ser cero, porque el ciclo comienza y termina en el mismo punto. La primera ley da entonces $W = -Q$ o sea, usando de nuevo magnitudes absolutas,

$$|W| = |Q| = |Q_{in}| - |Q_{out}|. \quad (2)$$

Para este ciclo, $|Q_{in}| > |Q_{out}|$, de modo que los miembros derechos de las ecuaciones 1 y 2 son positivos, como es necesario cuando escribimos aquellas ecuaciones en términos de magnitudes.

Definimos la *eficiencia* e de cualquier ciclo como la cantidad neta de trabajo efectuado *sobre el entorno* durante el ciclo, dividido por la *entrada de calor* Q_{in} :

$$e = \frac{|W|}{|Q_{in}|}. \quad (3)$$

El trabajo efectuado sobre el entorno, que es como medimos la salida útil de una máquina, es el negativo del trabajo efectuado por el entorno sobre el gas. Escribimos la razón en la ecuación 3 de esta manera para que tanto el numerador como el denominador sean cantidades positivas.

Podemos también escribir la eficiencia como:

$$e = \frac{|Q_{in}| - |Q_{out}|}{|Q_{in}|} = 1 - \frac{|Q_{out}|}{|Q_{in}|}. \quad (4)$$

Podríamos hacer una máquina perfectamente eficiente ($e = 1.00$ ó 100%) si pudiéramos diseñar un ciclo que reduzca a cero a $|Q_{out}|$, el calor descargado; de otro modo, la eficiencia es siempre menos de 100% . Una forma de la *segunda ley de la termodinámica* afirma que el hacer una máquina térmica perfectamente eficiente es imposible:

En un proceso cíclico, no es posible convertir calor enteramente en trabajo, sin que exista algún otro cambio.

En nuestro ejemplo el “otro cambio que existe” es el calor de escape $|Q_{out}|$, y entonces la segunda ley dice que es imposible reducir $|Q_{out}|$ a cero. La ecuación 4 implica que la eficiencia de la máquina térmica no puede nunca llegar al 100% . Esta forma de la segunda ley, que suele llamarse forma de *Kelvin-Planck*, establece que *no existen máquinas térmicas perfectas*.

La figura 3 muestra una representación esquemática simplificada de una máquina perfecta, la cual convierte al calor Q enteramente en trabajo, y una máquina real, que obtiene el calor Q_H de un recipiente a alta temperatura T_H y descarga calor Q_L al recipiente a baja temperatura T_L . En esta máquina generalizada, el calor de entrada, que puede ser transferido en varias etapas, se representa simplemente como Q_H , y el calor de escape se representa similarmente como Q_L . El ciclo implica una serie de operaciones llevadas a cabo sobre una *sustancia de operación*; en nuestro caso, la serie de operaciones mostradas en la figura 2 se llevaron a cabo en un gas ideal, pero en la práctica podemos diseñar una máquina térmica usando cualquiera de una gran variedad de sustancias de operación. Por ejemplo, en una planta de potencia, el agua es a menudo la sustancia de operación, absorbiendo calor Q_H cuando se convierte en vapor y descargando calor Q_L cuando el vapor se condensa nuevamente en agua. (No debe confundirse el combustible de un motor con la sustancia de operación; el combustible simplemente mantiene la temperatura T_H del recipiente caliente.) El recipiente de baja temperatura, hacia el que escapa el calor Q_L , podría ser la atmósfera, un estanque de enfriamiento, o un río.

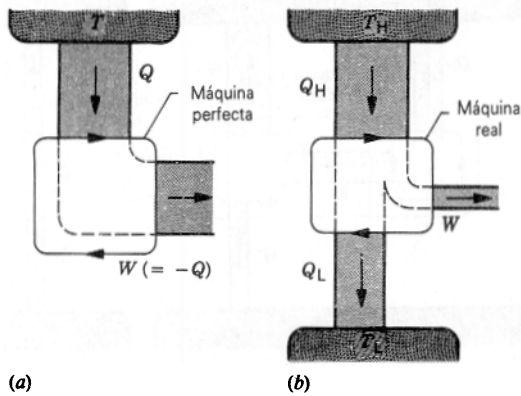


Figura 3 Se representa una máquina por las flechas en el sentido horario que rodean al bloque central. (a) En una máquina perfecta, todo el calor extraído de un depósito a alta temperatura se convierte en trabajo. (b) En una máquina real, el calor Q_H extraído del depósito de alta temperatura se convierte parcialmente en trabajo y parcialmente en calor Q_L que escapa a un recipiente de baja temperatura.

Problema muestra 1 Un motor de automóvil, cuya eficiencia térmica e es de 22%, opera a 95 ciclos por segundo y efectúa trabajo a 120 hp. (a) ¿Cuánto trabajo por ciclo efectúa el entorno sobre el sistema? (b) ¿Cuánto calor entra y sale del motor en cada ciclo?

Solución (a) El trabajo por ciclo efectuado sobre el sistema, una cantidad negativa, es

$$W = -\frac{(120 \text{ hp})[746 \text{ (J/s)/hp}]}{95 \text{ s}^{-1}} = -942 \text{ J.}$$

O, lo que es lo mismo, el motor efectúa +942 J de trabajo por ciclo sobre el entorno.

(b) Para hallar el calor de entrada Q_H absorbido del depósito a alta temperatura (la explosión de la mezcla de combustible), usamos la ecuación 3:

$$|Q_H| = \frac{|W|}{e} = \frac{942 \text{ J}}{0.22} = 4.3 \times 10^3 \text{ J.}$$

Partiendo de la ecuación 2, hallamos el calor de salida, que se descarga al recipiente a baja temperatura (el entorno):

$$|Q_L| = |Q_H| - |W| = 4.3 \times 10^3 \text{ J} - 942 \text{ J} = 3.4 \times 10^3 \text{ J.}$$

El calor descargado del motor lleva un signo negativo de modo que

$$Q_L = -3.4 \times 10^3 \text{ J.}$$

Vemos que este motor absorbe $4.3 \times 10^3 \text{ J}$ de calor por ciclo, por el que debemos pagar en la estación de gasolina, efectúa 942 J de trabajo, y transfiere $3.4 \times 10^3 \text{ J}$ de calor en el escape. El motor desecha 3.6 veces más energía de la que convierte para propósitos útiles. Algunas máquinas pueden poner este calor del escape a trabajar en forma útil. Por ejemplo, el calor del vapor escapado en una planta de potencia puede transferirse a edificios comerciales para mantenerlos calientes durante el tiempo frío.

26-3 REFRIGERADORES Y LA SEGUNDA LEY

Un refrigerador es básicamente una máquina térmica que funciona en sentido inverso. Al igual que una máquina térmica, se considera que un refrigerador funciona en un proceso cíclico, y el recorrido del ciclo de la figura 2 en sentido inverso representaría la operación de un tipo de refrigerador. Un refrigerador más general puede estar representado por el motor de la figura 3 operado en sentido inverso. El calor Q_L se extrae del depósito de baja temperatura a la temperatura T_L , y el calor Q_H se descarga del recipiente de alta temperatura a la temperatura T_H . La figura 4 muestra una representación esquemática de un refrigerador perfecto, en el que $|Q_L| = |Q_H|$, y un refrigerador real, en el que $|Q_L| < |Q_H|$ y debe suministrársele trabajo W .

Como en el caso de la máquina térmica, no existe un cambio de la energía interna en un ciclo completo, y por lo tanto $|W| = |Q|$, o sea

$$|W| = |Q_H| - |Q_L|. \quad (5)$$

En el refrigerador, el calor *entra* a partir del recipiente de baja temperatura, de modo que $Q_L > 0$, y *sale* al recipiente de alta temperatura, de modo que $Q_H < 0$, como lo sugiere la figura 4. También, $W > 0$, puesto que el entorno efectúa un trabajo sobre la sustancia de operación.

En analogía con la eficiencia de una máquina térmica, evaluamos un refrigerador en términos del *coeficiente de rendimiento* K , definido por

$$K = \frac{|Q_L|}{|W|} = \frac{|Q_L|}{|Q_H| - |Q_L|}. \quad (6)$$

En un refrigerador perfecto, $W = 0$ (entonces $|Q_H| = |Q_L|$), y el coeficiente de rendimiento es infinito.

Un enunciado alternativo de la segunda ley de la termodinámica trata del rendimiento de un refrigerador:

En un proceso cíclico, no es posible que fluya calor de un cuerpo a otro a mayor temperatura sin que exista algún otro cambio.

En este enunciado, el “otro cambio existente” significa que durante el ciclo debe efectuarse un trabajo externo para hacer que el calor se mueva de este modo, puesto que de por sí preferiría fluir en el sentido contrario. Este enunciado de la segunda ley se llama a menudo la forma *Clausius*, y en efecto dice que *no existen refrigeradores perfectos*.

En un refrigerador doméstico ordinario, la sustancia de operación es un líquido (Freón) que circula dentro del sistema. El depósito a baja temperatura es la cámara fría en la que se almacenan los alimentos, y el depósito a alta temperatura es la habitación en que se mantiene la unidad.

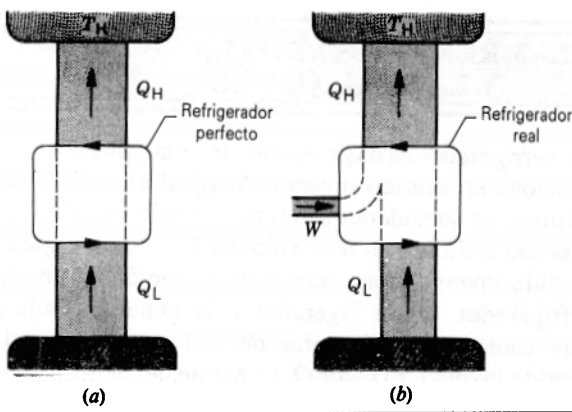


Figura 4 Se representa un refrigerador por flechas apuntando en sentido antihorario alrededor del bloque central. (a) En un refrigerador perfecto no se requiere ningún trabajo. (b) En un refrigerador real, el calor es extraído de un depósito a baja temperatura mediante la ejecución de algún trabajo externo, y la energía equivalente del calor extraído y del trabajo se descarga como calor a un depósito a alta temperatura.

El trabajo externo es proporcionado por un motor que impulsa a la unidad. Los refrigeradores típicos tienen coeficientes de rendimiento alrededor de 5.

Equivalencia de los enunciados de Clausius y de Kelvin-Planck

Los dos enunciados de la segunda ley que hemos presentado no son independientes y, de hecho, son enteramente equivalentes. Para demostrar esto, consideremos lo que pasaría si la forma Kelvin-Planck fuese incorrecta, y que pudiéramos construir una máquina perfecta, convirtiendo el calor Q_H enteramente a trabajo W . Usemos este trabajo W para impulsar un refrigerador real, como se muestra en la figura 5a. Este refrigerador toma el calor $|Q_L|$ del depósito a baja temperatura y bombea el calor $|Q_H| = |Q_L| + |W|$ al depósito a alta temperatura.

Consideremos la combinación de la máquina perfecta y el refrigerador real como un solo aparato, como se indica en la figura 5b. El trabajo W es una característica interna de este aparato y no entra en ningún intercambio de energía con el entorno. Este aparato toma el calor $|Q_L|$ del depósito a baja temperatura y transfiere al depósito a alta temperatura una cantidad neta de calor igual a $|Q_H| - |Q_H|$. Pero $|Q_H| = |W|$, y entonces

$$|Q_H| - |Q_H| = |Q_H| - |W| = |Q_L|.$$

Entonces nuestro aparato combinado actúa como un refrigerador perfecto, tomando el calor $|Q_L|$ del depósito a baja temperatura y bombeando el calor $|Q_H|$ al depósito a alta temperatura, sin que se efectúe ningún trabajo externo.

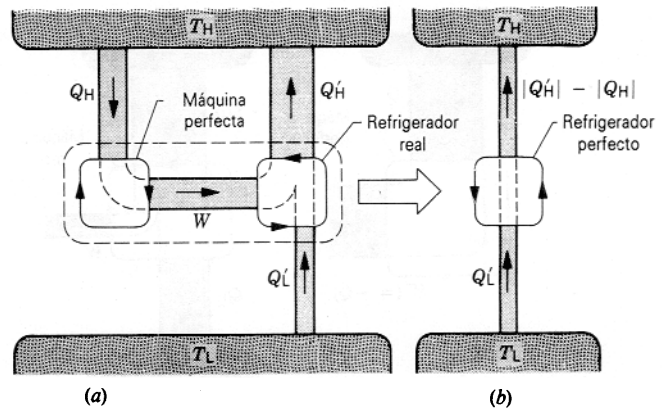


Figura 5 (a) Un refrigerador real, impulsado por una máquina perfecta, es equivalente a (b) un refrigerador perfecto.

Este ejemplo demuestra que, si podemos construir una máquina perfecta, entonces podemos construir un refrigerador perfecto. Es decir, una violación del enunciado de Kelvin-Planck de la segunda ley implica una violación del enunciado de Clausius. De manera similar, un refrigerador perfecto nos permite convertir a una máquina térmica real en una máquina térmica perfecta. Entonces, una violación del enunciado de Clausius implica una violación del enunciado de Kelvin-Planck. Puesto que una violación de cualquiera de los enunciados implica una violación del otro, los dos enunciados son lógicamente equivalentes.

Problema muestra 2 Un refrigerador doméstico, cuyo coeficiente de rendimiento K es 4.7, extrae calor de la cámara de enfriamiento a 250 J por ciclo. (a) ¿Cuánto trabajo por ciclo se requiere para operar el refrigerador? (b) ¿Cuánto calor por ciclo se descarga a la habitación, la cual constituye el depósito de alta temperatura del refrigerador?

Solución (a) Partiendo de la ecuación 6, $K = |Q_L|/|W|$, tenemos

$$|W| = \frac{|Q_L|}{K} = \frac{250 \text{ J}}{4.7} = 53 \text{ J}.$$

W representa el trabajo efectuado *sobre* el sistema, de modo que es una cantidad positiva.

(b) Para hallar el calor Q_H descargado a la habitación (la cual sirve como depósito de alta temperatura), usamos la ecuación 5, que es la primera ley de termodinámica para un aparato cíclico y es válida tanto para refrigeradores como para máquinas. Entonces, tenemos

$$|Q_H| = |W| + |Q_L| = 53 \text{ J} + 250 \text{ J} = 303 \text{ J}.$$

Un refrigerador ¡es también un calefactor eficiente! Al pagar por 53 J de trabajo (efectuado por el motor), obtenemos 303 J de calor abastecido a la habitación por medio de los tubos de condensación colocados atrás de la unidad. (Véase el problema muestra 4, que trata de la operación de una *bomba de calor*, aparato similar al refrigerador que puede calentar el hogar.)

Si calentásemos la habitación con un calefactor eléctrico, obtendríamos cuando más 53 J de calor por cada 53 J de trabajo por el que pagamos. Pensemos en lo sensato (?) que puede ser tratar de enfriar la cocina en un día caluroso ¡dejando abierta la puerta del refrigerador! Por supuesto, un cálculo completo de la eficiencia relativa de varios sistemas de calefacción debe tener en cuenta la eficiencia termodinámica de la producción de potencia eléctrica en la planta generadora.

26-4 EL CICLO DE CARNOT

Hemos visto que la segunda ley de la termodinámica nos impide construir máquinas térmicas y refrigeradores perfectos. Entonces es lógico preguntar si podemos llegar tan cerca de la perfección como queramos, o si existe alguna otra limitación fundamental en el funcionamiento de las máquinas térmicas y de los refrigeradores. Sucede que *sí existe* un límite fundamental, y para su estudio explicaremos una máquina que funciona en un ciclo particular, llamado *ciclo de Carnot*.*

En el ciclo de Carnot, la sustancia de operación es un gas ideal en nuestro cilindro usual. Usamos dos depósitos térmicos, uno a alta temperatura T_H y otro a baja temperatura T_L . El ciclo consta de cuatro procesos reversibles, dos isotérmicos y dos adiabáticos. La secuencia, indicada esquemáticamente en la figura 6 y trazada en un diagrama pV en la figura 7, es como sigue:

Etapa 1 (ab). Ponemos el cilindro sobre el depósito a alta temperatura, con el gas en un estado representado por el punto *a* en la figura 7. Gradualmente, quitamos algo de peso del émbolo, permitiendo que el gas se dilate lentamente hasta el punto *b*. Durante este proceso, el gas del depósito a alta temperatura absorbe calor $Q_1 = |Q_H|$. Ya que este proceso es isotérmico, la energía interna del gas no cambia ($\Delta E_{int} = 0$), y todo el calor (positivo) añadido aparece como trabajo (negativo) efectuado sobre el gas al elevarse el émbolo con el peso.

Etapa 2 (bc). Aislamos el cilindro del depósito y, quitando gradualmente más peso del émbolo, dejamos que el gas se dilate lentamente hasta el punto *c* de la figura 7. Esta expansión es adiabática porque no entra ni sale calor del sistema ($Q_2 = 0$). El émbolo efectúa un trabajo (negativo) W_2 sobre el gas. La temperatura del gas cae a T_L , porque la energía para efectuar el trabajo debe venir de la energía interna del gas.

Etapa 3 (cd). Ponemos el cilindro sobre el depósito a baja temperatura y, añadiendo gradualmente peso al émbolo, comprimimos el gas lentamente hasta el punto *d* en

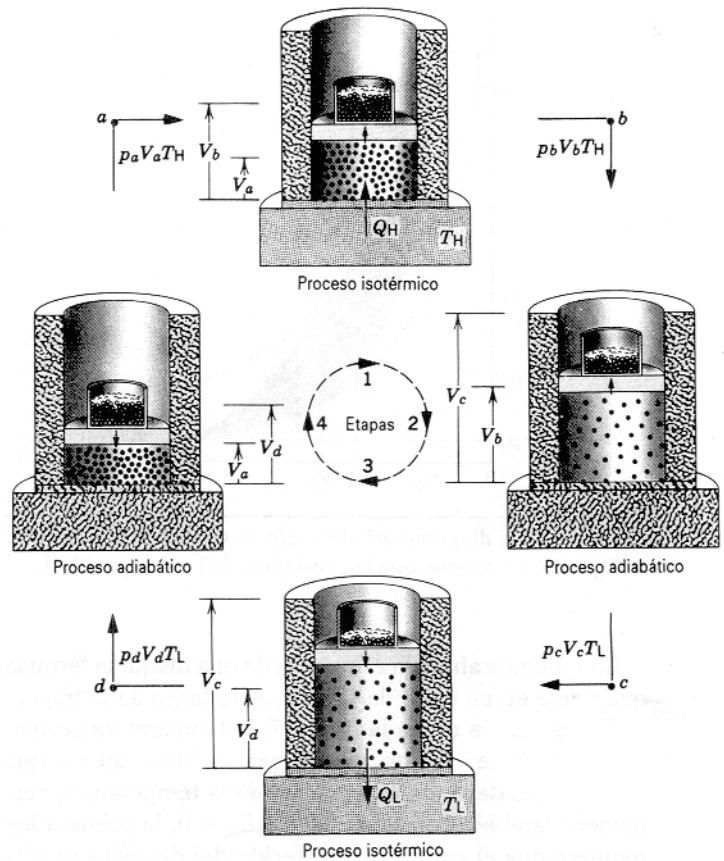


Figura 6 Ciclo de Carnot. Las cuatro etapas (1, 2, 3, 4) y los cuatro puntos finales (*a*, *b*, *c*, *d*) corresponden a los de la figura 7. El arreglo cilindro-émbolo se muestra en puntos intermedios, durante la realización de cada proceso.

la figura 7. Durante este proceso, se transfiere calor $Q_3 = -|Q_L|$ del gas al depósito. La compresión es isotérmica a la temperatura T_L , y se efectúa un trabajo (positivo) sobre el gas al descender el émbolo y su carga.

Etapa 4 (da). Aislamos al cilindro del depósito y, añadiendo aún más peso, comprimimos al gas lentamente de regreso a su punto inicial *a* de la figura 7, completando así el ciclo. La compresión es adiabática porque ningún calor entra o sale del sistema. El trabajo W_H es efectuado sobre el gas, y su temperatura se eleva hasta T_H .

Las transferencias de energía durante el ciclo pueden resumirse como sigue:

	Q	W	ΔE_{int}
Etapa 1	>0	<0	0
Etapa 2	0	<0	<0
Etapa 3	<0	>0	0
Etapa 4	0	>0	>0
Ciclo	>0	<0	0

* Llamado así en honor del ingeniero y científico francés N. L. Sadi Carnot (1796-1832), quien propuso el concepto en 1824.

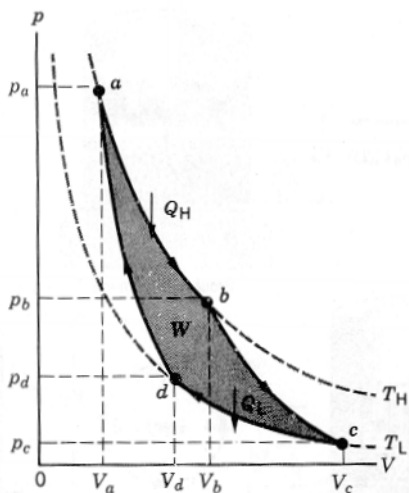


Figura 7 Un diagrama pV del ciclo de Carnot ilustrado en la figura 6. Se supone que la sustancia útil es un gas ideal.

Calculemos ahora la eficiencia de una máquina térmica que opere en un ciclo de Carnot. A lo largo de la trayectoria isotérmica ab en la figura 7, la temperatura permanece constante. Puesto que el gas es ideal, su energía interna, que depende únicamente de la temperatura, permanece también constante. Con $\Delta E_{\text{int}} = 0$, la primera ley requiere que el calor Q_H transferido del depósito de alta temperatura sea igual a la magnitud del trabajo W efectuado sobre el gas al expandirse. Según la ecuación 27 del capítulo 23 tenemos entonces

$$|Q_H| = |W_1| = nRT_H \ln \frac{V_b}{V_a}.$$

Similarmente, para el proceso isotérmico cd en la figura 7, podemos escribir

$$|Q_L| = |W_3| = nRT_L \ln \frac{V_c}{V_d}.$$

Dividiendo estas dos ecuaciones tenemos que

$$\frac{|Q_H|}{|Q_L|} = \frac{T_H \ln(V_b/V_a)}{T_L \ln(V_c/V_d)}. \quad (7)$$

La ecuación 38 del capítulo 25 nos permite escribir, para los dos procesos adiabáticos bc y da ,

$$T_H V_b^{\gamma-1} = T_L V_c^{\gamma-1} \quad \text{y} \quad T_H V_a^{\gamma-1} = T_L V_d^{\gamma-1}.$$

Dividiendo estas dos ecuaciones resulta

$$\frac{V_b^{\gamma-1}}{V_a^{\gamma-1}} = \frac{V_c^{\gamma-1}}{V_d^{\gamma-1}}$$

o sea

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}. \quad (8)$$

Al combinar las ecuaciones 7 y 8 nos da

$$\frac{|Q_H|}{|Q_L|} = \frac{T_H}{T_L}. \quad (9)$$

La ecuación 9 es un resultado importante y fundamental del ciclo de Carnot. Necesitaremos este resultado nuevamente más adelante en este mismo capítulo cuando discutamos la entropía.

Usando la ecuación 4 con $Q_{\text{in}} = Q_H$ y $Q_{\text{out}} = Q_L$ y sustituyendo la ecuación 9, obtenemos la eficiencia de una máquina térmica que opere en un ciclo de Carnot:

$$e = 1 - \frac{T_L}{T_H} = \frac{T_H - T_L}{T_H}. \quad (10)$$

La eficiencia de una máquina Carnot depende únicamente de la temperatura de los dos depósitos entre los que opera. Obsérvese que la eficiencia aumenta al decrecer T_L , tendiendo a 1 cuando T_L tiende a 0. Puesto que T_L no puede llegar nunca a 0, la eficiencia debe ser menos del 100%.

Un ciclo de Carnot, por ser reversible, puede recorrerse en sentido inverso para constituir un refrigerador. Se deja como ejercicio (véase el problema 19) demostrar que el coeficiente de rendimiento de un refrigerador Carnot es

$$K = \frac{T_L}{T_H - T_L}. \quad (11)$$

Hemos empleado un gas ideal como ejemplo de una sustancia de operación. La sustancia de operación puede ser cualquier cosa, aunque los diagramas pV para otras sustancias serían diferentes. Las máquinas térmicas comunes usan vapor o una mezcla de combustible y aire o combustible y oxígeno como sustancias de operación. Puede obtenerse calor mediante la combustión de un combustible como la gasolina o el carbón, o mediante la liberación de energía nuclear en los reactores de fisión. El calor puede ser descargado en el escape o a un condensador. Si bien las máquinas térmicas reales no operan en un ciclo reversible, el ciclo de Carnot, que es reversible, da una información útil respecto al comportamiento de cualquier máquina térmica. Es especialmente importante, como lo veremos más adelante, porque pone un límite superior al rendimiento de las máquinas reales y por lo tanto ofrece un objetivo a lograr.

El teorema de Carnot y la segunda ley

Basado en su máquina térmica reversible ideal, Carnot desarrolló un teorema general aplicable a todas las máquinas térmicas:

La eficiencia de cualquier máquina térmica que opere entre dos temperaturas específicas nunca podrá superar la eficiencia de una máquina Carnot que opere entre las mismas dos temperaturas.

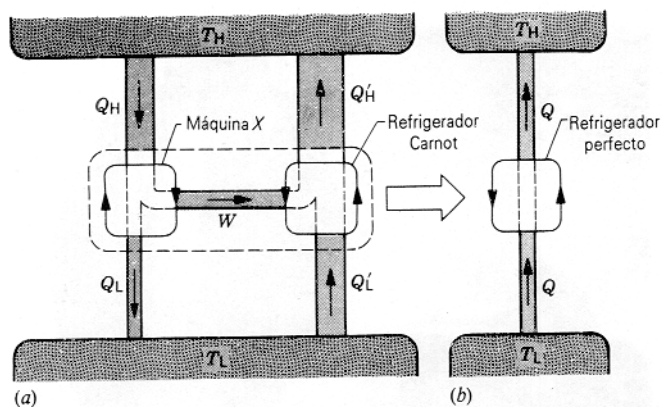


Figura 8 (a) La máquina X impulsa un refrigerador Carnot. Si la máquina X fuese más eficiente que una máquina Carnot, entonces la combinación sería equivalente al refrigerador perfecto mostrado en (b).

Es decir, la eficiencia Carnot (Ec. 10) es el límite superior del desempeño de una máquina térmica. Clausius y Kelvin demostraron que el teorema de Carnot era una consecuencia necesaria de la segunda ley de la termodinámica, pero es notable que el trabajo de Carnot haya sido terminado mucho tiempo antes de que Clausius y Kelvin desarrollasen los enunciados de la segunda ley. (¡El trabajo de Carnot sobre máquinas térmicas se publicó en 1824, el año del natalicio de Kelvin y dos años después de haber nacido Clausius!)

Para demostrar que la violación del teorema de Carnot es también una violación de la segunda ley, supongamos que tenemos una máquina, a la que llamaremos máquina X , cuya eficiencia e_x supera a la eficiencia Carnot e . Acoplemos la máquina X a una máquina Carnot que opere en sentido inverso como un refrigerador, como en la figura 8. La máquina X extrae calor Q_H del depósito de alta temperatura y descarga calor Q_L al depósito de baja temperatura, efectuando el trabajo W durante el proceso. Hagamos que este trabajo W impulse el refrigerador Carnot, que extrae calor Q'_L del depósito de baja temperatura y descarga calor Q'_H al depósito de alta temperatura.

El calor neto que fluye del depósito de baja temperatura debido a la combinación de los dos aparatos es $|Q'_L| - |Q_L|$, y el calor neto abastecido al depósito de alta temperatura es $|Q'_H| - |Q_H|$. Al aplicar la primera ley a cada aparato por separado, tenemos $|W| = |Q_H| - |Q_L|$ para la máquina X , y $|W| = |Q'_H| - |Q'_L|$ para el refrigerador Carnot. Igualando estas dos expresiones, hallamos

$$|W| = |Q_H| - |Q_L| = |Q'_H| - |Q'_L|,$$

o, definiendo que Q sea la diferencia entre $|Q'_H|$ y $|Q_H|$,

$$Q = |Q'_H| - |Q_H| = |Q'_L| - |Q_L|. \quad (12)$$

Nuestra hipótesis es que la eficiencia de la máquina X puede exceder a la eficiencia Carnot; es decir,

$$e_x > e \quad (\text{hipótesis}). \quad (13)$$

Investiguemos las consecuencias de esta hipótesis. Partiendo de la ecuación 3 de la definición básica de la eficiencia, nuestra hipótesis es equivalente a

$$\frac{|W|}{|Q_H|} > \frac{|W|}{|Q'_H|}$$

o sea

$$|Q'_H| > |Q_H| \quad (\text{consecuencia de la hipótesis}). \quad (14)$$

Al comparar las ecuaciones 12 y 14 vemos que $Q > 0$ como una consecuencia directa de nuestra hipótesis de que podemos construir una máquina que viole el teorema de Carnot. Entonces, la combinación de la máquina X y el refrigerador Carnot es equivalente al refrigerador perfecto mostrado en la figura 8b, donde el calor Q es transferido del depósito de baja temperatura a T_L al depósito de alta temperatura a T_H sin trabajo externo. Esto viola claramente la forma Clausius de la segunda ley, y por lo tanto nuestra hipótesis original (Ec. 13) debe ser falsa. El teorema de Carnot es, por lo tanto, una consecuencia necesaria de la segunda ley.

¿Cómo diferiría este argumento si X fuese una máquina real? Si $e_x < e$, entonces la ecuación 14 cambiaría a

$$|Q'_H| < |Q_H|,$$

y a partir de la ecuación 12 deduciríamos que $Q < 0$. En este caso, invertiríamos las direcciones de las flechas en la figura 8b, que entonces ya no sería más un refrigerador. En cambio, el calor Q fluiría del depósito de alta temperatura al depósito de baja temperatura, que es un proceso natural y no viola ninguna ley básica.

Si la máquina X opera en un ciclo compuesto enteramente de procesos reversibles, entonces su eficiencia es igual a la eficiencia Carnot. Si el ciclo es en parte irreversible, entonces en efecto, una porción de la energía transferida en cada ciclo se pierde, quizás por fricción, y no puede recuperarse como trabajo útil. En la figura 8, por ejemplo, no sería verdad que todo el trabajo W producido por una máquina X parcialmente irreversible estaría disponible para hacer funcionar al refrigerador; parte se perdería como fricción o por otra causa. Entonces podemos resumir el teorema de Carnot, aplicado a la eficiencia e de cualquier máquina, como sigue:

$$\begin{aligned} e &= e_{\text{Carnot}} \quad (\text{reversible}), \\ e &< e_{\text{Carnot}} \quad (\text{irreversible}). \end{aligned} \quad (15)$$

Problema muestra 3 La turbina de una planta de potencia por vapor toma vapor de una caldera a 520°C y lo descarga a un condensador a 100°C . ¿Cuál es su eficiencia máxima posible?

Solución La eficiencia máxima es la eficiencia de una máquina Carnot que opera entre las mismas dos temperaturas. Entonces, según la ecuación 10,

$$e_{\text{máx}} = \frac{T_H - T_L}{T_H} = \frac{793 \text{ K} - 373 \text{ K}}{793 \text{ K}} \\ = 0.53 \text{ o sea } 53\%$$

Obsérvese que en esta ecuación las temperaturas deben expresarse en la escala Kelvin. Debido a la fricción, la turbulencia, y las pérdidas térmicas no deseadas, pueden obtenerse en tal turbina de vapor, eficiencias reales de alrededor del 40%. Obsérvese que la eficiencia máxima teórica depende únicamente de las dos temperaturas implicadas, no de las presiones o de otros factores.

La eficiencia teórica de un motor ordinario de automóvil es de alrededor del 56%, pero por consideraciones prácticas se reduce a alrededor del 25%.

Problema muestra 4 Una bomba de calor (véase la fig. 9) es un aparato que, actuando como un refrigerador, puede calentar una casa extrayendo calor del exterior, efectuando cierto trabajo, y descargando calor al interior de la casa. La temperatura exterior es de -10°C , y el interior ha de mantenerse a 22°C . Es necesario entregar calor al interior a 16 kW para compensar las pérdidas de calor normales. ¿Qué cantidad mínima de energía debe suministrarse a la bomba de calor?

Solución El depósito de baja temperatura es el exterior a $T_L = 273 - 10 = 263 \text{ K}$, y el depósito de alta temperatura es el interior a $T_H = 273 + 22 = 295 \text{ K}$. Partiendo de la ecuación 11, el coeficiente de rendimiento máximo de la bomba de calor, que actúa como un refrigerador, es

$$K = \frac{T_L}{T_H - T_L} = \frac{263 \text{ K}}{295 \text{ K} - 263 \text{ K}} = 8.22.$$

Podemos volver a escribir la ecuación 6 como:

$$K = \frac{|Q_L|}{|W|} = \frac{|Q_H| - |W|}{|W|}.$$

Resolviendo para $|W|$ y dividiendo entre el tiempo para expresar el resultado en términos de potencia, obtenemos

$$\frac{|W|}{t} = \frac{|Q_H|/t}{K + 1} = \frac{16 \text{ kW}}{8.22 + 1} = 1.7 \text{ kW}.$$

En esto radica la "magia" de la bomba de calor. Al usar la bomba de calor como un refrigerador para enfriar el enorme exterior, podemos abastecer 16 kW al interior de la casa pero necesitamos pagar únicamente los 1.7 kW que toma hacer funcionar la bomba. En realidad, los 1.7 kW es un requisito mínimo teórico porque se basa en un rendimiento ideal. En la práctica se requeriría una mayor entrada de potencia, pero todavía existiría un ahorro muy considerable sobre, digamos, calentar la casa directamente con calefactores eléctricos. En ese caso, tendríamos que pagar directamente por cada kilowatt de transferencia de calor. Cuando la temperatura exterior es mayor que la temperatura interior, la bomba de calor puede utilizarse como un acondicionador de aire. Aun operando como un refrigerador, bombea ahora calor del interior de la casa al exterior. De nuevo, debe efectuarse un trabajo (y pagar por él) pero la energía trasladada como calor del interior de la casa supera a la energía equivalente del trabajo efectuado. ¡Otra ganancia termodinámica! (Véase también el problema muestra 2

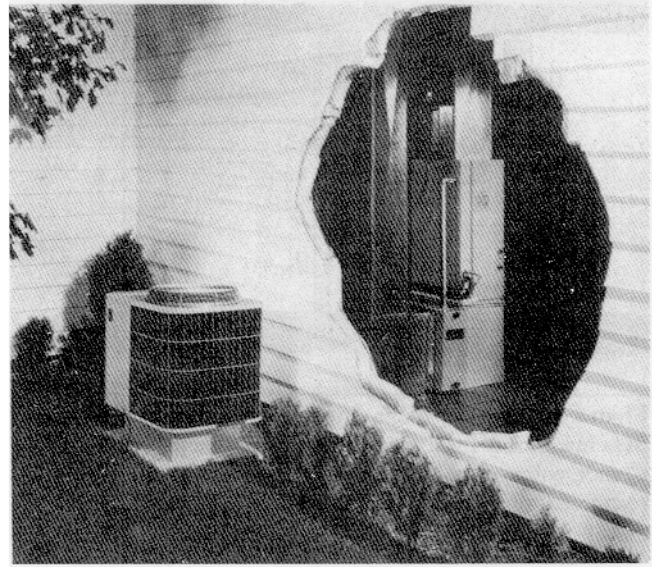


Figura 9 Problema muestra 4. Una bomba de calor.

para otra indicación de que el refrigerador es un calefactor eficiente.)

26-5 LA ESCALA DE TEMPERATURA TERMODINÁMICA

La eficiencia de una máquina reversible es independiente de la sustancia de operación y depende únicamente de las dos temperaturas entre las que trabaja la máquina. Ya que $e = 1 - |Q_L|/|Q_H|$, entonces $|Q_L|/|Q_H|$ puede depender únicamente de las temperaturas. Esto condujo a Kelvin a sugerir una nueva escala de temperatura. Si hacemos que θ_L y θ_H representen estas dos temperaturas, su ecuación definitiva es

$$\frac{\theta_L}{\theta_H} = \frac{|Q_L|}{|Q_H|}.$$

Es decir, dos temperaturas en esta escala tienen la misma razón que el calor absorbido y el calor cedido, respectivamente, por una máquina Carnot que opere entre estas temperaturas. Tal escala de temperatura se denomina escala de temperatura *termodinámica* (o de *Kelvin*).

Para completar la definición de la escala termodinámica, asignamos el valor estándar de 273.16 a la temperatura del punto triple del agua. De aquí que $\theta_{\text{tr}} = 273.16 \text{ K}$. Por lo tanto, para una máquina Carnot que opere entre depósitos a las temperaturas θ y θ_{tr} , tenemos

$$\frac{\theta}{\theta_{\text{tr}}} = \frac{|Q|}{|Q_{\text{tr}}|}$$

o sea

$$\theta = 273.16 \text{ K} \frac{|Q|}{|Q_{tr}|} \quad (16)$$

Si comparamos a ésta con la ecuación 7 del capítulo 22,

$$T = 273.16 \text{ K} \frac{X}{X_{tr}},$$

vemos que, en la escala termodinámica, $|Q|$ juega el papel de una propiedad termométrica. Sin embargo, $|Q|$ no depende de las características de ninguna sustancia porque *la eficiencia de una máquina Carnot es independiente de la naturaleza de la sustancia de operación*. Por lo tanto, obtenemos una escala de temperatura que está libre de la objeción que podemos poner a la escala del gas ideal del capítulo 22 y, de hecho, llegamos a una definición fundamental de temperatura.

La definición de temperatura termodinámica nos permite reescribir la ecuación para la eficiencia de una máquina reversible como:

$$e = \frac{|Q_H| - |Q_L|}{|Q_H|} = \frac{\theta_H - \theta_L}{\theta_H} \quad (17)$$

Pero hemos demostrado que la eficiencia de una máquina Carnot que use un gas ideal como sustancia de operación es

$$e = \frac{|Q_H| - |Q_L|}{|Q_H|} = \frac{T_H - T_L}{T_H}, \quad (18)$$

donde T es la temperatura dada por el termómetro a volumen constante que contiene el gas ideal. Al comparar las ecuaciones 17 y 18, vemos que $|Q_H|/|Q_L| = T_H/T_L$ y $|Q_H|/|Q_L| = \theta_H/\theta_L$. Ya que $\theta_{tr} = T_{tr} = 273.16$ y $\theta/\theta_{tr} = T/T_{tr}$, se deduce que $\theta = T$. De aquí que *si estuviese disponible un gas ideal para usarse en un termómetro a volumen constante, el termómetro indicaría la temperatura termodinámica (o Kelvin)*. Hemos visto que, si bien no se dispone de un gas ideal, las mediciones hechas usando el proceso límite con gases reales corresponden al comportamiento del gas ideal. Trataremos la escala del gas ideal y la escala termodinámica como idénticas, y usaremos la designación K intercambiamente para cada una, como de hecho ya lo hemos llevado a cabo.

El cero absoluto y las temperaturas negativas (Opcional)

En la práctica no podemos tener un gas a menos de 1 K, y por lo tanto no podemos medir temperaturas de menos de 1 K usando un termómetro de gas a volumen constante. Por fortuna, es posible medir temperaturas inferiores a 1 K usando la escala termodinámica directamente. Supongamos que tenemos un sistema a una temperatura T_2 que queremos medir. Podemos llevar al sistema alrededor de un ciclo Carnot (Fig. 10), primero efectuando un trabajo adiabático sobre él para elevar la temperatura a T_1 , que es supuestamente conocida en la escala del gas ideal, luego transfiriendo el calor conocido $|Q_1|$ isotérmicamente, efectuando un trabajo adiabático para reducir su temperatura otra vez a T_2 , y por último transfiriendo el calor $|Q_2|$ necesario

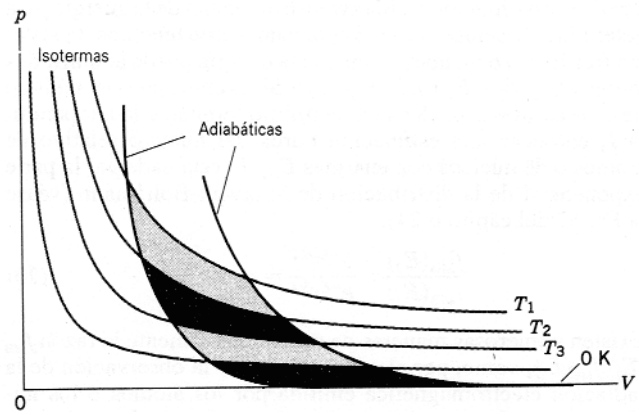


Figura 10 Una serie de ciclos de Carnot que tienden hacia el cero absoluto de temperatura. La diferencia en pendiente entre los procesos isotérmicos y adiabáticos se ha exagerado aquí para mayor claridad.

para regresar al sistema a su condición original. A partir de los argumentos anteriores concluimos que

$$T_2 = T_1 \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \quad (19)$$

Así pues, conociendo T_1 y midiendo $|Q_1|$ y $|Q_2|$ nos es posible determinar la temperatura T_2 directamente. Considerando a T_2 como una temperatura conocida, podemos llevar al sistema alrededor de otro ciclo de Carnot para determinar una temperatura T_3 aún más baja. En principio, podríamos continuar este proceso hasta el cero absoluto de temperatura; sin embargo, cuanto más pequeña sea la temperatura, menor será el calor $|Q|$ transferido en un proceso isotérmico entre dos procesos adiabáticos determinados (Fig. 10). En el límite del cero absoluto de la escala de temperatura termodinámica, el sistema podría experimentar un proceso isotérmico sin transferencia de calor.

La característica fundamental de todos los procesos de enfriamiento es que cuanto más baja es la temperatura tanto mayor la dificultad para bajarla más aún. Esta experiencia ha conducido a la formulación de la *tercera ley de la termodinámica*, que puede enunciarse como sigue: *Es imposible por cualquier procedimiento, sin importar lo idealizado que éste sea, reducir un sistema al cero absoluto de temperatura en un número finito de operaciones*. De aquí que una máquina térmica con 100% de eficiencia sea una imposibilidad práctica, a causa de que no podemos obtener un depósito al cero absoluto.

Como una alternativa al proceso cíclico podemos usar ciertos termómetros *absolutos* para determinar la temperatura termodinámica directamente. Estos termómetros se basan en la dependencia de la temperatura de los resultados básicos de la mecánica estadística. Un tipo de termómetro, llamado *termómetro de ruido*, utiliza el movimiento browniano de los electrones en un sólido. En analogía con nuestra explicación de la media de los cuadrados de la velocidad en la sección 24-3, podemos demostrar que la media de los cuadrados de la corriente de estos electrones es proporcional a la temperatura. El valor promedio de estas corrientes fluctuantes puede ser medido con sondas sensibles, y puede determinarse la temperatura directamente sin hacer uso de una calibración. De esta manera, pueden determinarse las temperaturas en la gama del milikelvin (0.001 K). Otro aparato útil en esta región de temperaturas hace

uso de la distribución de Maxwell-Boltzmann de la energía para determinar la temperatura. Supongamos que tenemos un sistema (un átomo o un núcleo) en que la energía pueda adquirir dos valores E_1 y $E_2 = E_1 + \Delta E$ (Fig. 11). Si tenemos un gran número de esos átomos o núcleos en equilibrio térmico a la temperatura T , entonces una estimación burda del número relativo de átomos o de núcleos con energías E_1 y E_2 está dada por la parte exponencial de la distribución de Maxwell-Boltzmann (véase la Ec. 32 del capítulo 24):

$$\frac{f_{MB}(E_2)}{f_{MB}(E_1)} = \frac{e^{-E_2/kT}}{e^{-E_1/kT}} = e^{-\Delta E/kT} \quad (20)$$

Existen numerosas maneras de medir directamente la razón $f_{MB}(E_2)/f_{MB}(E_1)$, como, por ejemplo, mediante la observación de la radiación electromagnética emitida por los átomos o los núcleos, y por lo tanto, una vez más, podemos determinar la temperatura termodinámica.

En el límite de temperatura muy baja, la mayoría de los átomos o de los núcleos en el esquema de la figura 11 estaría en el estado de energía más bajo, porque la ecuación 20 sugiere que $f_{MB}(E_2) \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$. En el límite de alta temperatura, la ecuación 20 indica que $f_{MB}(E_2) = f_{MB}(E_1)$; es decir, existen números iguales de átomos o de núcleos con los dos valores de la energía. Así pues, el aumento de la temperatura de muy baja a muy alta está acompañado por un aumento en el número relativo en el estado más alto de la energía de cerca de 0 a 50%. ¿Es posible que el número sobrepase el 50%? Podemos artificialmente "bombear" sistemas del estado de energía más bajo al estado más alto, haciendo que absorban radiación de la energía ΔE apropiada. (Tal procedimiento es básico para la operación de un láser, donde debemos tener una "inversión de la población" con más átomos en el estado de energía más alto.) Si tratamos de emplear la ecuación 20 para describir un sistema con $f_{MB}(E_2) > f_{MB}(E_1)$, el resultado es una temperatura *negativa*. Es, pues, posible tener temperaturas negativas, pero en contraste con el significado usual de los números negativos, las temperaturas negativas no están por debajo de cero: ¡están por arriba del infinito!*

26-6 ENTROPÍA: PROCESOS REVERSIBLES

La ley cero de la termodinámica se relaciona con el concepto de temperatura T , y la primera ley se relaciona con el concepto de energía interna E_{int} . En esta sección y en las siguientes demostraremos que la segunda ley de la termodinámica se relaciona con una variable termodinámica llamada *entropía*, S , y que podemos expresar la segunda ley cuantitativamente en términos de esta variable.

Comenzaremos considerando un ciclo de Carnot. Para tal ciclo podemos escribir la ecuación 9 como:

$$\frac{|Q_H|}{T_H} = \frac{|Q_L|}{T_L}$$

* Véase "Negative Absolute Temperatures", por Warren G. Proctor, *Scientific American*, agosto de 1978, pág. 90.

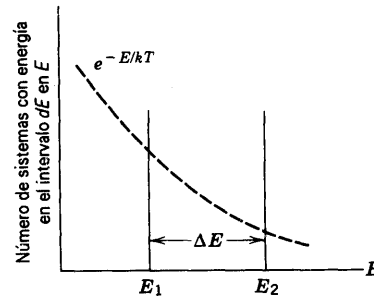


Figura 11 En un sistema que conste de un gran número de átomos o de núcleos con dos estados de energía discretos, los números relativos que ocupan cada estado de la energía pueden ser hallados partiendo de la distribución de Maxwell-Boltzmann (línea de puntos).

Descartamos ahora la notación del valor absoluto, reconociendo en el proceso que si el ciclo de Carnot se lleva a cabo en el sentido horario, como en una máquina, o antihorario, como en un refrigerador, Q_H y Q_L tienen siempre signos opuestos. Por lo tanto, podemos escribir

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} = 0 \quad (21)$$

Esta ecuación establece que la suma de las cantidades algebraicas Q/T es cero en un ciclo de Carnot.

Como paso siguiente, queremos generalizar la ecuación 21 a cualquier ciclo reversible, no precisamente a un ciclo de Carnot. Para hacerlo, aproximamos cualquier ciclo reversible como un conjunto de ciclos de Carnot. La figura 12a muestra un ciclo reversible arbitrario superpuesto en una familia de isothermas. Podemos aproximar el ciclo real al unir las isothermas por medio de segmentos cortos de líneas adiabáticas elegidos convenientemente (Fig. 12b), formando así un conjunto de ciclos de Carnot delgados. Debe usted convencerse de que atravesar los ciclos de Carnot individuales de la figura 12b en secuencia es exactamente equivalente, en términos del calor transferido y del trabajo efectuado, a atravesar la secuencia mellada de líneas isotérmicas y adiabáticas que aproxima el ciclo real. Esto es así porque los ciclos de Carnot adyacentes tienen una isoterma común, y dos travesías, en direcciones opuestas, se cancelan entre sí en la región de traslape en lo que concierne a la transferencia de calor y al trabajo efectuado. Haciendo suficientemente pequeño el intervalo de temperatura entre las isothermas de la figura 12b, podemos aproximar el ciclo real tan cercanamente como lo deseemos por medio de una secuencia alternante de líneas isotérmicas y adiabáticas.

Entonces podemos escribir para la secuencia de líneas isotérmicas-adiabáticas de la figura 12b,

$$\sum \frac{Q}{T} = 0,$$