

INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA

Termodinámica significa literalmente el estudio de los efectos mecánicos producidos por el calor. En un principio fue una rama de la Física que estudiaba las relaciones entre el calor y el trabajo mecánico. El estudio de estas relaciones tuvo una enorme influencia en el desarrollo de las máquinas de vapor e incluso en la revolución industrial del siglo XIX.

Fue en la mitad de este siglo cuando se amplió el campo de la termodinámica al estudio de las modificaciones de los cuerpos materiales incluyendo a los sistemas químicos y biológicos.

Del mismo modo que la Mecánica clásica se asienta y desarrolla sobre los principios de Newton, la Termodinámica lo hace esencialmente sobre dos principios que carecen de nombre especial y que se denominan *primero* y *segundo principios*.

El primero no es más que una confirmación del principio general de conservación de la energía, y el segundo, que en la bibliografía aparece enunciado de diferentes maneras, establece las leyes por las que el calor puede convertirse en otras formas de energía. Además da una explicación de por qué ocurren los procesos espontáneos en la Naturaleza. Algunos procesos espontáneos y muy conocidos son: a) La expansión de los gases en el vacío. b) La conducción del calor por una barra metálica cuando se calienta por un extremo. c) La mezcla de agua fría y caliente origina una temperatura intermedia. d) Reacciones químicas que se verifican en un sentido y no en el contrario.

Conviene aclarar que estos dos principios son independientes de los conocimientos que se posean sobre la estructura de la materia e independientes de los avances que hayan tenido lugar en este campo.

Existe una rama más moderna de la Termodinámica, que unos denominan Termodinámica estadística y otros Mecánica estadística, que relaciona el comportamiento de las moléculas con los resultados de la Termodinámica clásica y es evidente que un mayor conocimiento del mundo molecular ha proporcionado un mayor grado de comprensión de algunos términos y conceptos, ciertamente abstractos, manejados por la Termodinámica clásica como pueden ser: la energía interna, la temperatura, la entalpía, la entropía, la energía libre etc.

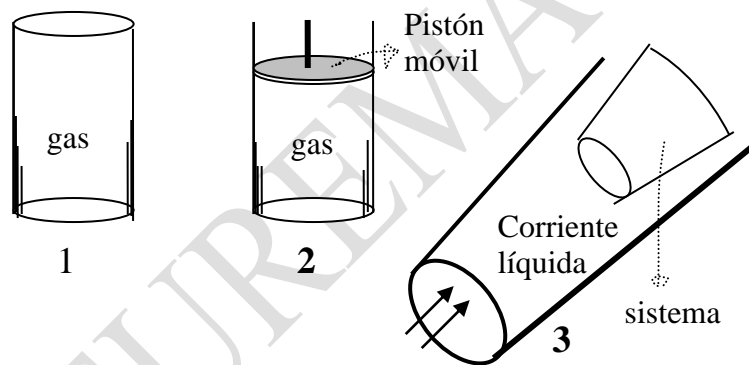
Del mismo modo que la Mecánica clásica tiene un lenguaje especial en el que se utilizan términos, a veces idealizados, como punto material, sólido rígido, etc., la Termodinámica utiliza también una serie de términos que es necesario aclarar.

1.-Sistema termodinámico

Se entiende por *sistema* a una cantidad de materia definida, limitada por una superficie cerrada. Lo que queda fuera de esa superficie, que limita al sistema, se llama : *medio exterior ó medio ambiente ó alrededores.*

Un sistema termodinámico es una porción definida de materia, limitada por una superficie real ó a veces imaginaria, y que es el objeto de estudio. De esta manera el universo queda dividido en dos regiones: el sistema y el medio exterior.

Los límites geométricos que imponemos a un sistema objeto de estudio, son arbitrarios y normalmente dependen del tipo de problema que queremos estudiar; así, un sistema puede ser, un gas encerrado en el interior de un recipiente de paredes rígidas o un gas encerrado en un recipiente que posee un pistón móvil o una porción de líquido que circula por una tubería (fig.1).



El sistema 1 es un gas contenido en un recipiente de paredes rígidas. El límite es real y fijo.

El sistema 2 es un gas encerrado en un recipiente con un pistón. El límite es real y móvil.

El sistema 3 es una corriente fluida por una tubería de paredes rígidas, el sistema termodinámico considerado es una masa de líquido limitado por una pared imaginaria. El límite es no real y móvil

Los sistemas termodinámicos se clasifican en función de los intercambios que efectúen con el medio ambiente. Si un sistema termodinámico intercambia energía y materia, se llama *abierto*, si intercambia energía y no materia se denomina *cerrado* y si no intercambia ni materia ni energía se llama *aislado*.

Aquí consideramos a los sistemas cerrados y cuando empleamos el término intercambio de energía suponemos que:

- a) El sistema puede ceder calor al medio exterior o absorberlo de éste.
- b) El sistema puede realizar trabajo contra el medio exterior o éste ejercer trabajo sobre el sistema.

El *estado termodinámico* de un sistema o simplemente *estado* se puede definir mediante cuatro variables termodinámicas: La *composición, la presión, el volumen y la temperatura*.

Si el sistema termodinámico está formado por una sola sustancia la composición está fijada de antemano y, por tanto, son suficientes para especificar el estado de dicho sistema: la presión (P), el volumen (V) y la temperatura (T).

De un determinado sistema decimos que se encuentra en *equilibrio termodinámico*, cuando se producen los siguientes equilibrios:

- a) *térmico*, la temperatura es la misma en todas las partes del sistema
- b) *químico*, la composición no varía y es constante en todas las partes del sistema.
- c) *mecánico*, no hay movimientos mecánicos y por consiguiente la presión es la misma en todas las partes del sistema.

Para ciertos sistemas termodinámicos es posible establecer una relación matemática explícita entre las *variables termodinámicas* (P,V,T). Esta relación explícita recibe el nombre de *ecuación de estado*. Un ejemplo conocido de ecuación de estado es la de los gases perfectos

$$PV = nRT$$

En la que n es el número de moles del gas, R una constante cuyo valor numérico depende las unidades elegidas para las variables termodinámicas, así, en el Sistema Internacional

$$R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Aunque en muchas ocasiones se utilice

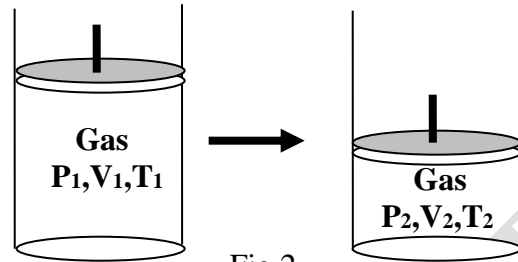
$$R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Para los gases reales existen varias ecuaciones de estado que aquí no consideramos.

2.-Transformación ó proceso

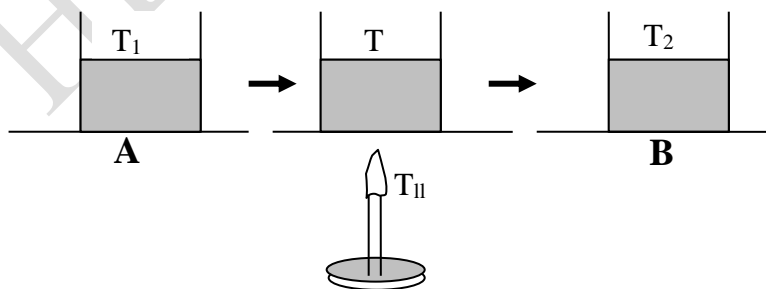
Toda variación de las variables de estado (ó *coordenadas termodinámicas*) se conoce con el nombre de *transformación ó proceso*

Si un gas, cuyas coordenadas termodinámicas son P_1, V_1, T_1 , cambia a unas nuevas P_2, V_2, T_2 , se dice que ha sufrido una transformación (ver figura 2).



Las transformaciones o procesos se clasifican en dos grandes grupos; *irreversibles* y *reversibles*. Para explicar estos conceptos, de enorme importancia en la Termodinámica, nos vamos a ayudar de un ejemplo.

En la figura 3 el sistema termodinámico está constituido por una sola sustancia que se encuentra a la temperatura T_1 . Mediante un mechero de gas calentamos la sustancia hasta alcanzar la temperatura final T_2 . Designamos con T_{II} la temperatura de la llama, la cual es mayor que T (una temperatura intermedia de la sustancia) y también mayor que la temperatura final T_2 adquirida por la sustancia.



Por medio de este proceso hemos realizado una transformación desde el estado A al B, en todo momento del proceso ha habido un **gradiente de temperatura macroscópico** entre la llama del mechero (medio exterior) y la de la sustancia (sistema

termodinámico), el proceso se ha verificado de forma irreversible. La transformación dura un **tiempo finito**. ¡Atención! que irreversible no quiere decir que no se pueda volver del estado B al A.

La misma transformación del estado **A** al **B** se puede realizar por otro procedimiento. Imaginemos que el sistema termodinámico se introduce en un baño termostático regulado electrónicamente que contiene un aceite a la temperatura $T_1 + \Delta t$ (fig.4).

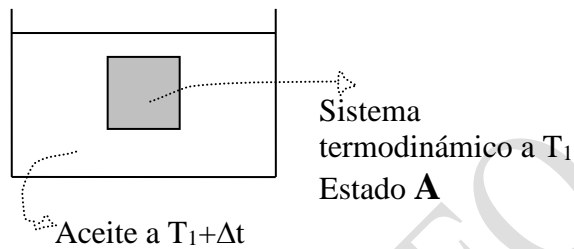


Fig.4

Al iniciarse el proceso de calentamiento la sustancia se encuentra a la temperatura T_1 y el baño a $T_1 + \Delta T$, siendo ΔT una cantidad muy pequeña, $\Delta T \rightarrow 0$. Esto significa que el gradiente de temperatura entre el medio exterior (el aceite) y el sistema (la sustancia) es infinitamente pequeño. Se establece que entre sistema y el medio exterior existe un *cuasiequilibrio*. Como consecuencia de la situación de la figura 4 la sustancia evolucionará hasta alcanzar la temperatura del aceite y en ese momento el sistema electrónico eleva la temperatura del aceite a $T_1 + 2\Delta T$ con lo cual se vuelve a repetir la situación de cuasiequilibrio entre el sistema y el medio exterior. Siguiendo este procedimiento de forma *teórica* podemos repetir el proceso hasta lograr que la sustancia pase al estado **B** y adquiera la temperatura T_2 .

Resulta evidente que este proceso no se puede realizar de forma práctica ya que implica un tiempo para realizarlo infinitamente grande. Solamente nos podemos acercar al proceso creando gradientes de temperaturas finitos y cuanto más pequeños sean éstos, mayor es el tiempo necesario para realizar el proceso.

Toda transferencia que se verifica por estados sucesivos de equilibrio entre el sistema y el medio exterior se llama reversible.

Es muy importante percatarse que un sistema termodinámico puede pasar del estado **A** al **B** por dos caminos diferentes: el irreversible y el reversible; en ambos, la variación de las coordenadas termodinámicas son las mismas, la diferencia radica en la forma de realizar la transformación. Interesa destacar que los procesos que podemos realizar solamente se verifican por la vía irreversible y que los reversibles son hipotéticas, si bien es posible acercarse a una

transformación reversible si se disminuye el gradiente de las magnitudes entre el sistema y el medio exterior.

Hasta el momento hemos mencionado a tres variables termodinámicas: la presión, el volumen y la temperatura. Las dos primeras son suficientemente claras, no ocurre así con la temperatura que solamente, por ahora, la consideramos como una sensación de nuestro sentido del tacto que nos permite decir, dentro de ciertos límites, si un cuerpo está más caliente que otro.

3.-Concepto y definición de temperatura

La magnitud temperatura está asociada a nuestras sensaciones personales de caliente y frío. Algo parecido puede ocurrir con la magnitud fuerza, puesto que con nuestros sentidos somos capaces de saber cuando realizamos una fuerza grande o una pequeña o incluso poseemos capacidad para comparar fuerzas.

Si empleamos nuestros sentidos poseemos capacidad para discernir cuál de entre dos líquidos está más caliente (criterio de ordenación) e incluso somos capaces de decidir si se encuentran igual de calientes. (criterio de igualdad). A poco que profundicemos o realicemos experimentos observaremos que nuestros sentidos son poco fiables y precisos.

Por otra parte es necesario especificar de forma clara que se entiende por más caliente o igual de caliente. Para responder a estas cuestiones de forma científica y, por tanto, cuantificable es preciso enunciar un principio que algunos llaman *principio cero de la termodinámica*.

- a) Si dos sistemas aislados **A** y **B** se ponen en contacto prolongado alcanzan el equilibrio térmico.
- b) Si **A** y **B** separadamente están en equilibrio térmico con otro sistema **C**, están en equilibrio térmico entre sí.
- c) Todos los sistemas en equilibrio térmico con un sistema dado tienen en común una propiedad que llamamos *temperatura*.
- d) Si dos sistemas no están en equilibrio térmico se diferencian en su temperatura

Admitido este principio, fundamentado en la experiencia, ya podemos explicar el sentido de las palabras más caliente e igual de caliente y sustituirlas por mayor temperatura o igual temperatura. De momento sólo hemos cambiado la palabra caliente por la palabra temperatura. A partir de ahora se hace necesario especificar claramente que se entiende por esa magnitud. Puesto que nuestros sentidos no son fiables

es necesario recurrir a alguna *propiedad* de la materia que varíe con la temperatura, de esta manera nos desligamos de nuestros sentidos y así podemos tener un medio más fiable y preciso.

Una de las propiedades es la longitud de una columna de mercurio confinada en un tubo estrecho (tubo capilar), siendo la forma de operar la siguiente:

1.-Ponemos en contacto prolongado un sistema **A** con nuestra columna de mercurio y anotamos la longitud de ésta (L_1).

2.-Ponemos en contacto prolongado un sistema **B** con la misma columna de mercurio y medimos su longitud (L_2)

Si $L_1=L_2$, entonces los sistemas **A** y **B** están en equilibrio térmico o tienen la misma temperatura.

Si $L_1>L_2$ el sistema **A** se encuentra a mayor temperatura que el **B**.

El procedimiento anterior se basa en emplear una propiedad, desligada de nuestros sentidos, junto con la aplicación de los conceptos explicitados en el principio cero.

Todavía no hemos resuelto el problema principal que es el de asignar *un número a la temperatura de un sistema* o dicho en otras palabras definir una **escala** de temperaturas.

Para definir una escala de temperaturas es necesario seguir los siguientes pasos:

1.- Elegir una propiedad de la materia que varíe con la temperatura. Las que hasta ahora se han mostrado más adecuadas son: a) la mencionada columna de mercurio, b) resistencia eléctrica de un metal, c) volumen de un gas a presión constante, d) presión de un gas a volumen constante, d) fuerza electromotriz de un par termoleléctrico. Al poder elegir distintas propiedades de la materia existen distintos termómetros en función de la propiedad elegida.

2.- Elegir un patrón de referencia al cual se le asigna un valor fijo de temperatura, esto es, todos los termómetros, independientemente de la propiedad de la materia que utilicen, marcarán la misma temperatura en contacto prolongado con el patrón de referencia.

3.-Escoger una función, suele ser lineal, que relacione la temperatura con la propiedad de la materia escogida para el termómetro.

Si designamos con T a la temperatura y con X a la propiedad escogida y establecemos una relación lineal, podemos escribir

$$T=a X$$

El patrón de referencia elegido es *el punto triple del agua*. Se conoce con este nombre a aquel estado del agua en que coexisten las tres fases, sólida, líquida y gaseosa, y arbitrariamente se le asigna el valor 273,16 K, K es la unidad que se llama kelvin.

Si X_0 es el valor que adquiere la propiedad elegida en el punto triple (resistencia, volumen, etc)

$$T(X_0) = aX_0 ; T(X_0) = 273,16K$$

Para otro valor X de la propiedad termométrica le corresponde una temperatura T(X) tal que

$$T(X) = 273,16 \frac{X}{X_0} \quad (1)$$

Si aplicamos la ecuación (1) a las distintas propiedades de la materia tenemos:

$$T = 273,16 \frac{L}{L_0} \Rightarrow L = \text{longitud}$$

$$T = 273,16 \frac{\Omega}{\Omega_0} \Rightarrow \Omega = \text{resistencia}$$

$$T = 273,16 \frac{V}{V_0} \Rightarrow V = \text{volumen}$$

$$T = 273,16 \frac{P}{P_0} \Rightarrow P = \text{presión}$$

$$T = 273,16 \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \Rightarrow \varepsilon = \text{fuerza electromotriz}$$

Estos termómetros marcarán la misma temperatura en el punto triple del agua pero no lo harán para otras temperaturas. Incluso la experiencia muestra que hay diferencias notables entre las indicaciones de los termómetros. Es más, incluso dos termómetros que utilicen la misma propiedad de la materia no indican exactamente la misma temperatura fuera del punto triple. Las diferencias más pequeñas ocurren cuando se utilizan termómetros de gas a volumen constante.

Sin entrar en detalles digamos que la diferencia de temperaturas que marcan los termómetros de gas a volumen constante son tanto más pequeñas cuanto menores son las presiones del gas y si la presión tiende a cero entonces las diferencias se anulan y además no depende de la naturaleza del gas. En otras palabras un termómetro de gas a volumen constante que contiene, por ejemplo, hidrógeno marca lo mismo que el que contiene nitrógeno, siempre que la presión de ambos gases sea muy pequeña.

La definición *operacional* de temperatura es la siguiente

$$T(P) = 273,16 \cdot \lim_{P_0 \rightarrow 0} \frac{P}{P_0} \text{ a Volumen constante}$$

La temperatura $T(P)$ se mide en kelvins y se representa por K.

A un termómetro de estas características lo llamamos *termómetro de gas ideal*.

Una escala muy utilizada es el centígrada o Celsius, la cual da arbitrariamente el valor 0 al punto de congelación del agua cuando se halla rodeada de aire a la presión atmosférica y 100 a la temperatura de equilibrio entre el agua líquida y su vapor cuando la presión exterior es 1 atmósfera. Si se utiliza un termómetro de gas ideal los valores que éste indica son 273,15 K y 373,15 K respectivamente. En las dos escalas, la cuantía del grado centígrado es la misma que la del grado kelvin

$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273,15$$

Como al punto triple del agua, el patrón elegido, se le asigna el valor 273,16 K, esa temperatura en la escala Celsius es:

$$273,16 - 273,15 = 0,01^{\circ}C$$

4.-Trabajo y Calor

En Mecánica se define el trabajo mediante la expresión matemática

$$W = \int_A^B \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

Esta integral no nos proporciona una idea física del significado del trabajo. La evaluación de dicha integral para una fuerza que actúa sobre un cuerpo conduce al teorema de la energía cinética

$$W = \frac{1}{2} m v_B^2 - \frac{1}{2} m v_A^2$$

Traducido en palabras decimos que *el trabajo realizado por una fuerza es igual a la variación de energía cinética que experimenta el cuerpo*.

Analizamos el siguiente problema de Mecánica. Si en el sistema de la figura 5, supondremos en principio que no existen rozamientos, se deja en libertad, se observa que M adquiere energía cinética y m pierde energía potencial.

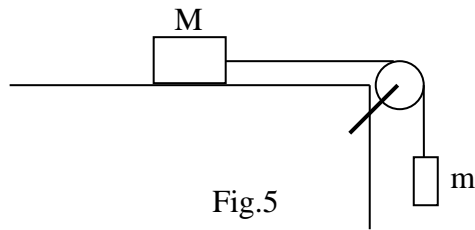


Fig.5

Se ha transmitido energía del cuerpo m al M . Si evaluamos el trabajo de las fuerzas que actúan sobre los cuerpos se llega a la conclusión de que

$$W = \Delta E_{\text{cinética}}$$

Podemos establecer que *el trabajo es un método por el que podemos transferir energía mecánica de un sistema a otro.*

Si en el problema anterior existen rozamientos resulta que el trabajo no aparece íntegramente en forma de energía cinética, es como si se hubiese perdido parte del trabajo, para que la conservación de la energía siga vigente establecemos

$$W = \Delta E_{\text{cinética}} + \text{Calor}$$

Lo cual indica que el calor es una forma de energía.

Algunos hechos experimentales que contribuyen y justifican la aparición de esta nueva forma de energía son:

- 1.- Dos cuerpos puestos en contacto y aislados del medio exterior igualan sus temperaturas.
- 2.- Por medio del trabajo mecánico es posible aumentar la temperatura de los cuerpos.
- 3.- Teniendo dos sistemas a diferentes temperaturas es posible construir una máquina que transforme el calor en trabajo.

El hecho experimental 1 es muy conocido y en palabras nos viene a decir que del cuerpo de mayor temperatura ha pasado “algo” al de menor temperatura y ese “algo” es lo que llamamos calor.

El calor es *la energía que se transmite de un sistema a otro como consecuencia de una diferencia de temperaturas.*

Podríamos resumir lo explicado

El **trabajo** es la energía transmitida a un sistema por medio de una conexión mecánica entre el sistema y los alrededores y el **calor** la

energía transmitida a causa de una diferencia de temperatura entre el sistema y el medio exterior.

Los hechos experimentales 2) y 3) nos llevan a afirmar que el calor es una forma más de energía y por consiguiente las otras formas de energía pueden convertirse en calor y éste también puede convertirse en otra forma de energía

Los intercambios de energía con el calor y viceversa son objeto de la Termodinámica.

Si volvemos al apartado 1 y admitimos que del cuerpo de mayor temperatura ha pasado calor al de menor temperatura debemos también admitir que el cuerpo de mayor temperatura inicial ha perdido energía y el de menor temperatura la ha ganado, pero no decimos que haya perdido calor y el otro lo haya ganado, *el calor es solamente la energía en tránsito entre dos sistemas que se encuentran a diferentes temperaturas.*

5.-Capacidad calorífica

Para establecer cuantitativamente la cantidad de calor necesitamos un *criterio de igualdad*: Dos cantidades de calor son iguales si producen la misma elevación de temperatura en una misma masa y en un mismo cuerpo y un *criterio de suma*: Una cantidad de calor es n veces mayor que otra al producir la misma variación de temperatura en una masa n veces mayor de un mismo cuerpo.

Si un determinado sistema termodinámico recibe una cierta cantidad de calor dQ y sufre un aumento de temperatura dT y la presión se mantiene constante, se denomina *capacidad calorífica a presión constante*

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{P=Cte}$$

Si el sistema recibe calor aumenta su temperatura manteniendo constante su volumen se define la *capacidad calorífica a volumen constante*

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{V=Cte}$$

De acuerdo con los criterios de igualdad y suma, una misma cantidad de calor puede aumentar más o menos la temperatura de un sistema dependiendo la masa de éste, por tanto, es mejor definir las capacidades caloríficas por unidad de masa.

$$c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{P=Cte} ; c_v = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{V=Cte}$$

Las magnitudes anteriores se llaman calores específicos a presión constante y a volumen constante y se miden en $J/(kg.K)$. En particular si los sistemas termodinámicos son gases se utiliza como unidad el mol y por tanto la unidad es $J/mol.K$.

Para los sistemas gaseosos C_p y C_v son diferentes, para sólidos y líquidos se utiliza el *calor específico* y no se suele distinguir entre presión constante y volumen constante.

C_p y C_v dependen de la temperatura.

Para sólidos y líquidos podemos escribir:

$$dQ = m C dT$$

en la que c es el calor específico $c = C_v \approx C_p$.

La ecuación anterior la podemos escribir en forma integrada:

$$Q = m \int_{T_A}^{T_B} c dT$$

En particular si c se considera que no varía con la temperatura

$$Q = m c (T_B - T_A) = m c \Delta T$$

6.-Trabajo de expansión

Sobre un sistema termodinámico se puede realizar trabajo de distintas maneras, por ejemplo, ejerciendo una fuerza desde el exterior y comprimiendo el gas, o mediante un dispositivo mecánico como la rueda de paletas de la figura 6.

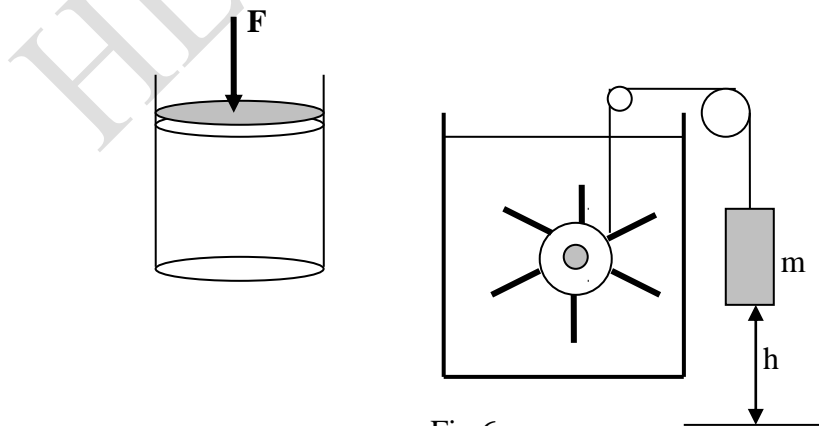


Fig.6

Por su importancia vamos a detenernos en analizar el trabajo que realiza un sistema hacia el exterior o el que el exterior realiza sobre el

sistema, como consecuencia del aumento o disminución del volumen. Este trabajo de expansión es de gran importancia en los sistemas termodinámicos en estado gaseoso.

Un gas se encuentra confinado en un recipiente cilíndrico provisto de un émbolo móvil que puede desplazarse sin rozamiento. El gas posee las coordenadas termodinámicas P_{gas}, V_I, T . El medio exterior al sistema termodinámico ejerce sobre el émbolo móvil una presión P_{ext} y se encuentra a la misma temperatura que el gas.

Si la presión del gas es superior a la exterior y queremos mantener el gas con el volumen V_I debemos sujetar el émbolo mediante un cierre (fig.7).

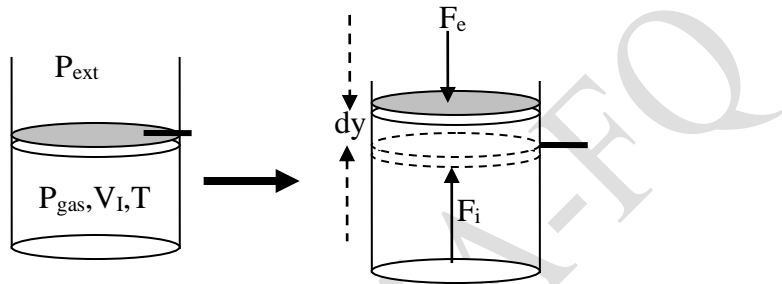


Fig.7

Si quitamos el cierre, el émbolo se desplaza hacia arriba porque el gas se expande y lo hará hasta que su presión se iguale con la exterior y entonces su volumen será V_F . En un determinado instante del proceso de expansión, la fuerza que el gas ejerce sobre el émbolo es F_i y la que ejerce la presión exterior F_e , siendo $F_e < F_i$, si el émbolo se desplaza una altura dy podemos evaluar el trabajo que ejecuta cada fuerza. Convenimos que la dirección vertical y hacia arriba es el eje de referencia positivo siendo \vec{j} el vector unitario en esa dirección.

Si S es la superficie del émbolo la fuerza exterior tiene de módulo $F_e = P_{\text{ext}} S$ y la fuerza interior $F_i = P_{\text{gas}} S$. Los trabajos que realizan esas fuerzas son:

$$W_{F_{\text{ext}}} = \int_{V_I}^{V_F} \vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{y} = \int_{V_I}^{V_F} -F_{\text{ext}} \vec{j} \cdot dy \vec{j} = \int_{V_I}^{V_F} -P_{\text{ext}} S \vec{j} \cdot dy \vec{j} = \int_{V_I}^{V_F} -P_{\text{ext}} dV$$

$$W_{F_i} = \int_{V_I}^{V_F} \vec{F}_i \cdot d\vec{y} = \int_{V_I}^{V_F} F_i \vec{j} \cdot dy \vec{j} = \int_{V_I}^{V_F} P_i S \vec{j} \cdot dy \vec{j} = \int_{V_I}^{V_F} P_i dV$$

Siendo V_I y V_F los volúmenes inicial y final respectivamente.

El proceso de expansión del gas puede realizarse de dos maneras, una *irreversible*, el cual supone que en todo el proceso existe un gradiente finito entre la presión del gas y la presión exterior, otra, de forma *reversible*, durante la misma la diferencia de presión entre el gas y el exterior es muy pequeña, tan pequeña que sin error podemos escribir que $P_{\text{gas}} = P_{\text{exterior}}$.

$$W = - \int_{V_I}^{V_F} P_{\text{ext}} dV = - \int_{V_I}^{V_F} P_{\text{gas}} dV$$

El valor proporcionado por la anterior integral se *denomina trabajo de expansión* del gas. Aclaremos, que sin decirlo explícitamente, hemos establecido un convenio de signos, puesto que si el gas se expande $V_F > V_I$, y por consiguiente, la integral con su signo menos da un valor para W negativo, en otras palabras, un trabajo, evaluado así, es negativo cuando el gas lo realiza contra el medio. Por el contrario si $V_F < V_I$ la integral con su signo menos da un valor positivo para W , lo que significa que el medio exterior realiza un trabajo contra el gas.

Nota.- En muchos libros de termodinámica se utiliza un criterio contrario al expuesto aquí, y un trabajo positivo lo hace el gas y uno negativo lo hace el exterior, en consecuencia el lector debe asegurarse qué criterio sigue el libro.

Veamos ahora que el trabajo de expansión ejecutado de forma reversible es el máximo posible para una expansión determinada. Imaginemos

7.-Diagramas presión-volumen

La relación entre la presión y el volumen de un sistema termodinámico, durante un proceso reversible, puede representarse en un diagrama P-V. Cada punto de la curva indica la presión del gas y su correspondiente volumen, como el proceso es reversible la presión del gas es igual a la exterior.

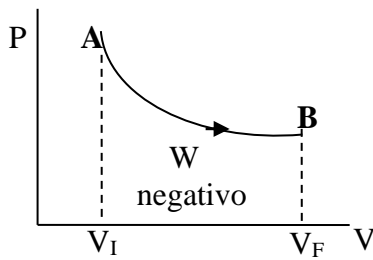


Fig.8 a

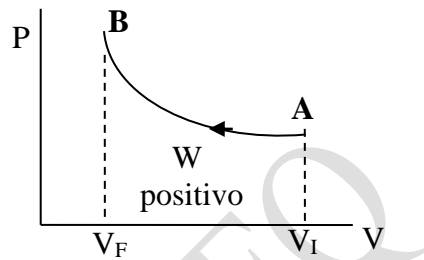


Fig.8 b

En la figura 8a se representa una transformación desde el volumen inicial V_I al final V_F , el sentido de la transformación es de **A** a **B**, lo cual se indica por medio de una flecha.

La integral

$$\int_{V_I}^{V_F} P_{\text{gas}} dV$$

Corresponde al valor numérico del área comprendida entre la curva AB y el eje de los volúmenes. De acuerdo con el convenio de signos establecido al valor numérico de la integral se le añade el signo menos cuyo significado es un trabajo que el sistema realiza contra el medio.

En la transformación de la figura 8b el trabajo es positivo y establece que el exterior comunica trabajo al sistema.

En la figura 9 se representa una transformación desde **A** a **B** y luego de **B** a **A**.

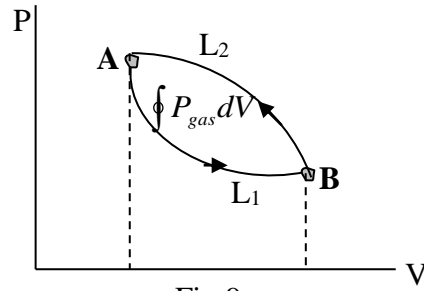


Fig.9

Partimos de un punto (caracterizado por sus variables termodinámicas) y volvemos a él, se dice que se ha efectuado una transformación cíclica o simplemente que el sistema termodinámico describe un *ciclo*.

El trabajo de **A** a **B** está medido por el área comprendida entre la curva L_1 y el eje de los volúmenes y como ya se ha dicho es negativo.

El trabajo de **B** a **A** está medido por el área comprendida entre la curva L_2 y el eje de los volúmenes y como ya se ha dicho es positivo.

El trabajo total está medido por el valor del área comprendida entre las curvas L_1 y L_2 y se corresponde con el valor de la integral cerrada que figura dentro del área.

El trabajo **AB** es negativo y el **BA** positivo, como éste es mayor, la integral $\oint P_{\text{gas}} dV$ es positiva y de acuerdo con el criterio establecido, el trabajo es hecho desde el exterior sobre el sistema.

En general, si el ciclo se recorre en sentido contrario a las agujas del reloj es positivo y en el sentido de las agujas del reloj negativo.

En la figura 10, L_1 representa el camino seguido en una transformación desde el estado inicial **A** al final **B**.

L_2+L_3 representa otro camino seguido por el sistema entre el mismo estado inicial **A** y el mismo final **B**.

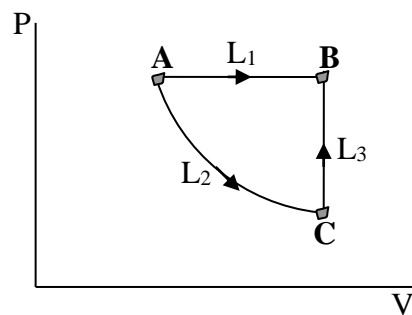


Fig.10

El trabajo entre **A** y **B** por L_1 es en valor absoluto el del área comprendida entre la curva L_1 y el eje de los volúmenes.

El trabajo por el camino **ACB** está medido por el área de la curva L_2 y el eje de los volúmenes, y ambas áreas son diferentes, lo que nos lleva a decir que el trabajo entre **A** y **B** *depende del camino por el que se efectúa la transformación.*

En cambio la presión, volumen y temperatura no dependen del camino que siga la transformación, solamente de los valores iniciales y finales.

Existen en Termodinámica dos tipos de variables las que dependen del punto de partida y de llegada y no del camino y las que dependen del camino. A las primeras se dice que son *función de estado*.

Por el momento, P , V y T son funciones de estado y no lo es el trabajo W .

8.-Primer principio de la Termodinámica

El enunciado actual más general del primer principio consiste en considerarlo como una expresión más del principio de conservación de la energía. Así, si un sistema termodinámico describe un ciclo en el que interviene una cantidad de calor Q (absorbido o cedido por el sistema) y un trabajo W (ejecutado por el sistema sobre el exterior o éste sobre el sistema), el principio de conservación de la energía nos obliga a escribir

$$Q = W$$

Ya que si esto no fuese así y el trabajo efectuado por el sistema fuese mayor que el calor recibido, estaríamos en condiciones de repetir el ciclo una y otra vez con lo cual habríamos construido una máquina de la que se obtendría trabajo sin gasto alguno de otra energía. En otras palabras el primer principio establece que es imposible construir esta máquina (se la llama móvil perpetuo de primera especie), o en otras palabras, nadie ha construido ni construirá una máquina que funcionando cíclicamente obtenga trabajo de la nada.

Si una transformación no es cíclica ocurrirá que $Q \neq W$ y como la energía ha de conservarse escribimos

$$Q + W = \Delta U$$

Siendo ΔU la variación de energía interna del sistema, esto es, si un sistema recibe una cantidad de calor Q y ejecuta un trabajo mayor W , esta diferencia se debe a una disminución de energía interna del sistema y viceversa si Q es mayor que W se produce un aumento de la energía interna.

La ecuación anterior debe utilizarse siempre acompañada de un criterio de signos. Si Q y W son positivos (los recibe el sistema desde el exterior) aumentan la energía interna si Q y W son negativos (los realiza el sistema hacia el exterior) la disminuyen.

Ese criterio es semejante al de una cuenta corriente en un banco, en el que el saldo es la energía interna, Q el dinero en moneda y W el dinero en cheques. Si la cuenta recibe moneda y cheques aumenta el

saldo, si la cuenta saca dinero y emite cheques el saldo disminuye. Si el dinero en moneda sacado de la cuenta es el mismo que ingresado en cheques el saldo no varía.

La energía interna es una función de estado (sólo depende el estado inicial y final y es independiente del camino seguido en la transformación). Esto quiere decir que Q y W pueden variar en una transformación entre el estado inicial y final pero su diferencia ha de mantenerse constante.

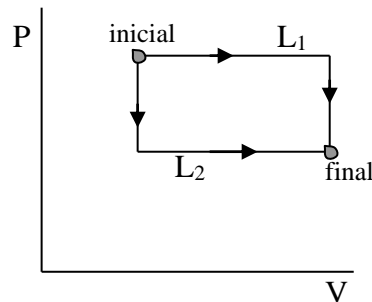


Fig.11

En la figura 11 la transformación entre el estado inicial y final se hace por dos caminos diferentes L_1 y L_2 , el trabajo y calor son diferentes pero la variación de energía interna es la misma por L_1 que por L_2 .

El primer principio no nos dice nada acerca del significado físico de la energía interna, solamente sabemos que podemos calcularla a partir del calor y del trabajo. Si se desea profundizar en el significado de la energía interna es preciso recurrir a la termodinámica estadística. Nosotros admitimos que el primer principio es un enunciado deducido de la experiencia y sobre todo debemos confiar en su validez, mientras nadie construya una máquina que consiga obtener energía sin consumir una cantidad equivalente en otra parte.

9.-Estudio termodinámico de los gases ideales.

En el estudio de la Mecánica se analizan situaciones físicas idealizadas, por ejemplo un punto material tiene masa pero no dimensiones, los móviles se desplazan sin rozamiento, las poleas no tienen momentos de inercia, etc. Esta forma de estudiar la naturaleza es inherente al desarrollo y avance de la física, la razón estriba en que los fenómenos físicos idealizados son más sencillos que los reales y las leyes que de este comportamiento se derivan permiten abordar los fenómenos reales o al menos encontrar soluciones aproximadas.

También la Termodinámica utiliza comportamientos ideales, como por ejemplo la transformación reversible y el gas ideal. Los gases

reales no son ideales pero se acercan al comportamiento ideal a presiones bajas y temperaturas altas.

Un gas ideal puede definirse como el que obedece a la ley

$$PV = nRT$$

Desde el punto de vista termodinámico un gas ideal es aquel que cumple la condición de que su energía interna es sólo función de la temperatura.

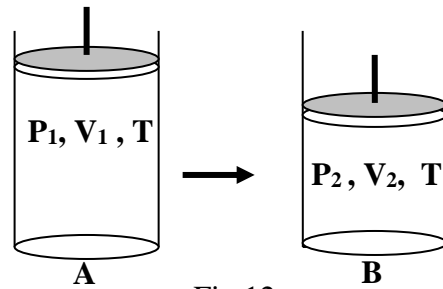


Fig.12

En la figura 12 se indica una transformación a temperatura constante de un gas ideal. La energía interna de dicho gas es la misma en los dos estados **A** y **B**. Si el gas fuese real, esto es, de los que existen en la naturaleza, la energía interna en **A** sería diferente que en **B**. Si las presiones del gas real fuesen bajas y sus temperaturas altas, entonces el comportamiento real se acerca al ideal y aproximadamente, y para este caso, la energía interna apenas variaría. Y sin mucho error se podría considerar que la energía interna no varía,

a) Transformación a volumen constante (isócara)

De la ecuación de los gases se deduce

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V} = \text{constante}$$

En la figura 13 se representa una isócara y la ecuación entre los estados 1 y 2 es:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

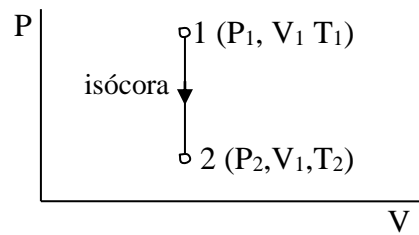


Fig.13

Al ser V constante la integral que mide el trabajo de expansión vale cero.

$$W = - \int_{V_I}^{V_F} P_{\text{gas}} dV = 0$$

De acuerdo con el primer principio de la Termodinámica

$$\Delta U = Q + W = Q_v$$

Q_v representa el calor absorbido o cedido por el sistema a volumen constante.

La capacidad calorífica molar a volumen constante es:

$$C_v = \frac{dQ_v}{dT} \Rightarrow \int dQ_v = \int C_v dT \Rightarrow \Delta U = Q_v = \int C_v dT$$

b) Transformación a presión constante (isóbara)

De la ecuación de los gases se deduce

$$\frac{V}{T} = \frac{nR}{P} = \text{constante}$$

En la figura 14 se representa una isóbara y la ecuación entre los estados 1 y 2 es:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

El área rayada en la figura 14 representa el trabajo de una transformación reversible a presión constante. El signo menos indica que de acuerdo con el convenio establecido el trabajo lo realiza el gas hacia el medio exterior.

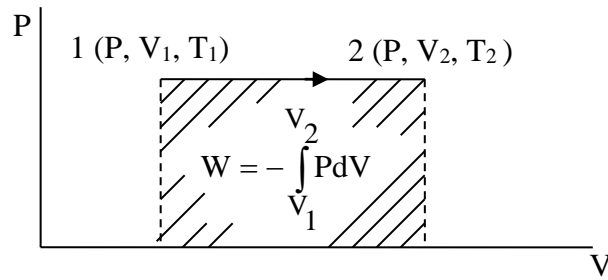


Fig.14

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -P(V_2 - V_1)$$

Si se trata de un mol de gas ideal: $PV_1 = RT_1$ y $PV_2 = RT_2$

$$W = -P(V_2 - V_1) = -R(T_2 - T_1)$$

Según el primer principio de la Termodinámica expresado en forma diferencial.

$$dU = dQ_p + dW \Rightarrow dQ_p = dU - dW = dU - (-PdV) = d(U + PV)$$

En esta última ecuación se ha puesto al calor absorbido o cedido por el sistema el subíndice P para indicar de forma clara que se trata de un proceso verificado a presión constante

En termodinámica se define una nueva función denominada **entalpía**

$$H = U + PV$$

Para un proceso a presión constante $dH = dU + PdV$, por tanto:

$$dQ_p = dH$$

Teniendo en cuenta la definición de capacidad calorífica molar

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p$$

El paréntesis con el subíndice indica que el proceso es a presión constante.

Si aplicamos el primer principio de la Termodinámica

$$dQ_p = dU - dW = C_v dT - (-PdV) = C_v dT + PdV \Rightarrow \frac{dQ_p}{dT} = C_v + P \frac{dV}{dT}$$

Si aplicamos la ecuación de los gases perfectos

$$PV = RT \Rightarrow PdV = RdT$$

Sustituimos en dQ_p

$$\frac{dQ_p}{dT} = C_p = C_v + R \Rightarrow C_p - C_v = R$$

En el Sistema Internacional de unidades C_p y C_v se miden en $\frac{J}{mol \cdot K}$

Para gases ideales monoatómicos $C_p = \frac{5}{2}R$ y $C_v = \frac{3}{2}R$

Para gases ideales diatómicos $C_p = \frac{7}{2}R$ y $C_v = \frac{5}{2}R$

c) Transformación a temperatura constante (isoterma)

De la ecuación de los gases se deduce

$$P \cdot V = nRT = \text{constante}$$

De la ecuación anterior aplicada entre dos estados 1 y 2 es: $P_1 V_1 = P_2 V_2$. Esta ecuación se conoce con el nombre de ley de Boyle-Mariotte.

Teniendo en cuenta que para los gases ideales la energía interna depende solamente de la temperatura: $\Delta U = U_2 - U_1 = 0$.

Como $dH = C_p dT = 0$.

En una transformación isotérmica no hay variación ni de la energía interna ni de la entalpía

De acuerdo con el primer principio de la Termodinámica y para un mol de gas ideal

$$\Delta U = 0 = Q + W \Rightarrow Q = -W = -\left(-\int_{V_1}^{V_2} PdV\right) = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Si el proceso es de expansión del gas $V_2 > V_1$, en consecuencia el calor es positivo (lo recibe el sistema) y el trabajo negativo (lo ejecuta el sistema). En un proceso de expansión isotérmico el calor recibido por el sistema es igual al trabajo que éste ejecuta.

d) Transformación adiabática

Una transformación adiabática se efectúa sin intercambio de calor entre el sistema termodinámico y el exterior, luego $Q = 0$.

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

Expresado en forma diferencial $dU = dW$. Teniendo en cuenta que $dU = C_v dT$, resulta:

$$W = \int_{T_1}^{T_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = C_v (T_2 - T_1)$$

Si en el proceso adiabático $T_2 > T_1$ el trabajo es positivo (lo recibe el sistema desde el exterior) y ese trabajo aumenta la energía interna del sistema.

Por otra parte tenemos:

$$\begin{aligned} dW = -PdV = C_v dT &\Rightarrow -RT \frac{dV}{V} = C_v dT \Rightarrow C_v \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V} \Rightarrow \\ \Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} &\Rightarrow C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

Recordando que $C_p - C_v = R$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = -\frac{C_p - C_v}{C_v} \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{C_p - C_v}{C_v} \ln \frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{C_p}{C_v} - 1 \right) \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Al cociente $\frac{C_p}{C_v}$ se le designa con la letra γ y se denomina coeficiente adiabático o exponente adiabático.

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = (\gamma - 1) \ln \frac{V_1}{V_2} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1}$$

Esta representa la ecuación de una adiabática. Si en lugar de relacionar T con V relacionamos P con V

$$1 \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma} \Rightarrow PV^{\gamma} = \text{constante}$$

$$\text{Para gases ideales monoatómicos } \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3} = 1,66$$

$$\text{Para gases ideales diatómicos } \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = \frac{7}{5} = 1,4$$

10.-Segundo principio de la Termodinámica.

Al principio del tema se dice que el segundo principio está relacionado con la conversión del calor en trabajo y con la espontaneidad de los procesos naturales.

La Naturaleza se comporta de tal manera que la conversión íntegra del trabajo en calor es un proceso que se verifica sin ninguna restricción. Un cuerpo se puede calentar por rozamiento y la cantidad de energía que recibe en forma de calor es igual al trabajo de rozamiento. Resumiendo:

$$\Delta W \rightarrow \Delta Q \quad \text{siempre es posible}$$

El proceso contrario, la conversión del calor en trabajo es un proceso que puede verificarse pero con ciertas condiciones:

$$\Delta Q \rightarrow \Delta W \quad \text{con ciertas condiciones}$$

Sabemos que un cuerpo que desliza por una superficie acaba parándose y decimos que su energía cinética se ha transformado en calor. Si ese cuerpo ahora se encuentra en reposo y le comunicamos calor jamás adquirirá energía cinética.

Vamos a desarrollar el segundo principio haciendo hincapié en las condiciones especiales por las que el calor se convierte en trabajo. Uno de los enunciados, hay varios, del segundo principio se refiere a la imposibilidad de construir un móvil de segunda especie, que significa

Es imposible construir una máquina térmica de funcionamiento periódico que tome calor de una fuente térmica y lo convierta íntegramente en trabajo.

En la figura 16 explica de forma gráfica el anterior enunciado

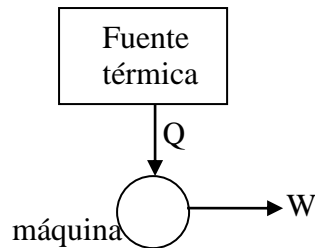


Fig.16

Esta máquina no se puede construir

Por fuente térmica entendemos un sistema termodinámico que se encuentre a una cierta temperatura. Por máquina térmica un sistema tecnológico que toma calor de la fuente y lo convierte en trabajo. La máquina de la figura 16 no se puede construir. Lamentablemente este principio cierra las puertas a tener fuentes de energía prácticamente inagotables. Si se pudiese tener una máquina como la de la figura 16 podríamos mover un barco utilizando como fuente térmica el océano. La propia Tierra sería fuente inagotable de energía, sólo tendríamos el coste de ir enfriándola poco a poco.

Como se deduce el segundo principio tiene carácter negativo, lo cual no quiere decir que no haya posibilidad de convertir el calor en trabajo.

Es posible diseñar una máquina que funcione de acuerdo con el esquema de la figura 17.

La máquina funciona entre dos fuentes térmicas, una a temperatura T_2 y la otra a temperatura T_1 , siendo $T_2 > T_1$. La máquina transfiere una cantidad de calor Q_2 de la fuente de mayor temperatura, cede una parte Q_1 a la fuente térmica de menor temperatura y obtiene una cierta cantidad de trabajo W . Según el principio de conservación de la energía

$$Q_2 - Q_1 = W$$

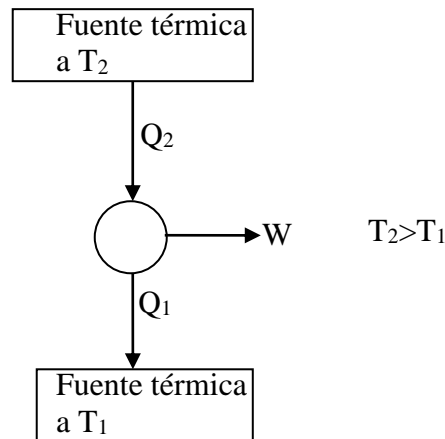


Fig.17

Máquinas que funcionan de acuerdo con este esquema son la máquina de vapor y el motor de combustión interna.

Una máquina de vapor funciona entre una fuente térmica de temperatura alta (hogar), una fuente fría el medio exterior y obtiene una cantidad de trabajo W .

Las máquinas tienen un cierto rendimiento que es el cociente entre el trabajo obtenido y el calor tomado de la fuente caliente

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

El rendimiento es siempre menor que la unidad.

Ahora nos planteamos un interrogante fundamental y es: ¿Cuál es el rendimiento mayor de una máquina térmica? Para contestar a esta pregunta es necesario describir un ciclo termodinámico llamado ciclo de Carnot.

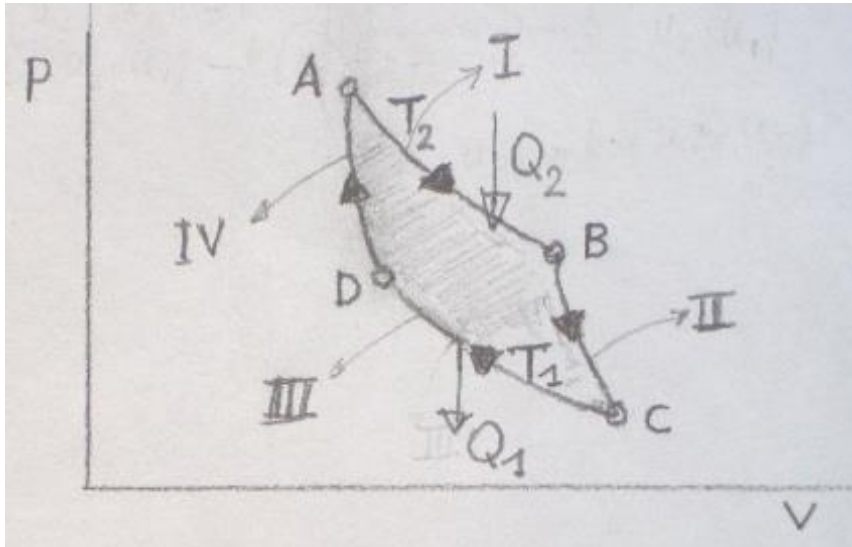
El ciclo de Carnot.

El ciclo de Carnot corresponde a una conversión de calor en trabajo operando entre dos temperaturas T_2 y T_1 , siendo $T_2 > T_1$.

En la figura 18 está representado el ciclo de Carnot., que consta de :

- I.- Una expansión isotérmica y reversible a la temperatura T_2 , entre A y B.
- II.- Una expansión adiabática reversible entre B y C.
- III.- Una compresión isotérmica reversible a la temperatura T_1 , entre C y D
- IV.- Una compresión adiabática reversible entre D y A.

Analizamos el rendimiento del ciclo de Carnot y para ello suponemos que el ciclo está descrito por un mol de gas ideal.



I.-Expansión isotérmica entre A y B $Q_2 = -W_{AB} = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$

II.- Expansión adiabática entre B y C $T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1}$

III.-compresión isotérmica entre C y D $-Q_1 = +W_{CD} = RT_1 \ln \frac{V_D}{V_C}$

IV.-Compresión adiabática entre D y A $T_1 V_D^{\gamma-1} = T_2 V_A^{\gamma-1}$

De las dos ecuaciones que aparecen en las adiabáticas, se deduce que

$$\frac{T_2 V_B^{\gamma-1}}{T_2 V_A^{\gamma-1}} = \frac{T_1 V_C^{\gamma-1}}{T_1 V_D^{\gamma-1}} \Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

En la adiabática entre B y C

$$W_{BC} = C_V(T_C - T_B) = C_V(T_1 - T_2)$$

En la adiabática entre D y A

$$W_{DA} = C_V(T_A - T_D) = C_V(T_2 - T_1)$$

Trabajo total

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} + C_v(T_1 - T_2) + RT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} + C_v(T_2 - T_1)$$

$$W = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} + RT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} - RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} = R \ln \frac{V_B}{V_A} (T_2 - T_1)$$

El rendimiento es:

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{R \ln \frac{V_B}{V_A} (T_2 - T_1)}{RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

El rendimiento de la máquina de Carnot depende solamente de las temperaturas de las fuentes térmicas, por tanto, es independiente de la sustancia que efectúe el ciclo. Además el rendimiento de la máquina de Carnot es el máximo posible entre dos temperaturas dadas.

Máquinas térmicas frigoríficas

Otro modo enunciar el segundo principio es:

No es posible un proceso cíclico mediante el cual se extraiga calor de una fuente térmica y se transfiera íntegramente a una fuente de mayor temperatura.

No obstante si es posible construir una máquina que tome calor Q_1 de una fuente fría reciba una cantidad de trabajo W y transfiera una cantidad de calor Q_2 a la fuente de mayor temperatura. Este tipo de máquinas se denominan frigoríficas.

El ejemplo más conocido es el frigorífico casero extrae calor de la fuente fría (el interior del aparato), recibe un trabajo del exterior y cede calor a la fuente caliente (la habitación donde esté instalado el frigorífico)

La figura 18 es el esquema de una máquina frigorífica

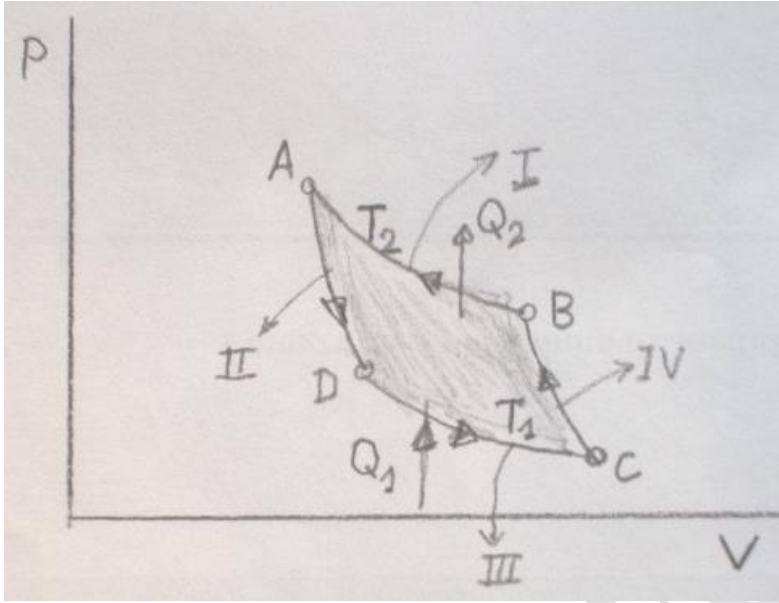


Fig.18

Una máquina frigorífica puede describir un ciclo de Carnot en sentido inverso (como indica la figura 18). La diferencia estriba en que en la máquina térmica el trabajo es cedido por el sistema al exterior y aquí se le suministra desde el exterior.

Vimos en el ciclo de Carnot

I.-Expansión isotérmica entre A y B $Q_2 = -W_{AB} = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$

II.- Expansión adiabática entre B y C $T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1}$

III.-Compresión isotérmica entre C y D $-Q_1 = +W_{CD} = RT_1 \ln \frac{V_D}{V_C}$

IV.-Compresión adiabática entre D y A $T_1 V_D^{\gamma-1} = T_2 V_A^{\gamma-1}$

Comparando con el ciclo inverso tenemos:

Ciclo inverso de Carnot

I.- Compresión isoterma entre B y A $-Q_2 = +W_{BA} = RT_2 \ln \frac{V_A}{V_B}$

II.- Expansión adiabática entre A y D $T_2 V_A^{\gamma-1} = T_1 V_D^{\gamma-1}$

$$\text{III.- Expansión isotérmica entre D y C} \quad Q_1 = -W_{DC} = RT_1 \ln \frac{V_C}{V_D}$$

$$\text{IV.- Compresión adiabática entre C y B} \quad T_1 V_C^{\gamma-1} = T_2 V_B^{\gamma-1}$$

De las dos ecuaciones que aparecen en las adiabáticas, se deduce que

$$\frac{T_2 V_A^{\gamma-1}}{T_2 V_{BA}^{\gamma-1}} = \frac{T_1 V_D^{\gamma-1}}{T_1 V_C^{\gamma-1}} \Rightarrow \frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$$

En la adiabática entre A y D

$$W_{AD} = C_v(T_D - T_A) = C_v(T_1 - T_2)$$

En la adiabática entre C y B

$$W_{CB} = C_v(T_B - T_C) = C_v(T_2 - T_1)$$

Trabajo total

$$W = W_{BA} + W_{AD} + W_{DC} + W_{CB} = RT_2 \ln \frac{V_A}{V_B} + C_v(T_1 - T_2) - RT_1 \ln \frac{V_C}{V_D} + C_v(T_2 - T_1)$$

$$W = RT_2 \ln \frac{V_A}{V_B} - RT_1 \ln \frac{V_C}{V_D} = RT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} - RT_1 \ln \frac{V_C}{V_D} = R \ln \frac{V_C}{V_D} (T_2 - T_1)$$

$$\frac{W}{Q_1} = \frac{R \ln \frac{V_C}{V_D} (T_2 - T_1)}{R T_1 \ln \frac{V_C}{V_D}} \Rightarrow W = Q_1 \frac{T_2 - T_1}{T_1}$$

La ecuación anterior nos indica que el trabajo necesario para extraer una cantidad Q_1 de la fuente fría aumenta de forma importante a medida que la temperatura T_1 de la fuente fría disminuye. En otras palabras cuanto menor sea la temperatura de la fuente fría mayor es la cantidad de trabajo que se ha de aportar a una máquina frigorífica para extraer una determinada cantidad de calor. A medida que T_1 se acerca a cero el trabajo tiende a ser infinito. Esta interpretación a veces se denomina la imposibilidad del cero absoluto de temperatura.