

UNIDAD 8. LOS PRINCIPIOS DE LA TERMODINÁMICA

1. EL CALOR

El calor es una **energía en tránsito** (no está almacenada en los cuerpos). El calor es una medida de la energía interna que se transmite entre cuerpos debido a sus diferentes temperaturas.

La **energía interna** de un cuerpo está asociada al movimiento de agitación continua (energía cinética) y a las fuerzas de atracción y repulsión (energía potencial) a nivel microscópico de las partículas que lo constituyen (átomos, moléculas, iones). La energía interna de los cuerpos puede variar realizando un trabajo sobre el cuerpo o realizando el cuerpo un trabajo sobre el entorno, o bien poniéndolo en contacto con otro cuerpo a diferente temperatura.

La transmisión de calor entre los cuerpos se manifiesta mediante variaciones de temperatura, cambios de estado y cambios de volumen de dichos cuerpos.

1.1. Unidades de calor

Puesto que el calor es una manifestación de la energía, se puede medir en cualquiera de las unidades de ésta (julio, kilográmetro, ergio, ...). Sin embargo, existe otra unidad que se ha utilizado tradicionalmente que es la **caloría (cal)**.

Una **caloría** es la cantidad de calor necesaria para elevar a presión normal (1 atm) la temperatura del 1 gramo de agua desde 14,5 °C a 15,5 °C.

Experimentalmente, se ha obtenido que la equivalencia entre la caloría y el julio es:

$$1 \text{ cal} = 4,1855 \text{ J} \qquad 1 \text{ J} \approx 0,24 \text{ cal}$$

1.2. Calentamiento de líquidos y sólidos sin cambios de fase

La cantidad de calor **Q** que hay que comunicar a una cantidad de sustancia de masa **m** para provocar un incremento de su temperatura **ΔT** viene dado por:

$$Q = m \cdot C \cdot \Delta T$$

Al coeficiente **C** se le denomina **calor específico** y es propio de cada sustancia. Se mide en cal/(g · °C) o en J/(g · °C). El calor específico del agua es 1 cal/(g · °C)

1.3. Calentamiento de gases

Para el estudio del calentamiento de los sólidos y líquidos, dado que su variación de volumen con la temperatura es muy pequeño, no se tiene en cuenta el efecto de la presión exterior.

Sin embargo, en los gases, se pueden producir grandes variaciones de presión o de volumen al variar la temperatura. En el estudio del calentamiento de gases se tienen en cuenta dos tipos de procesos:

1.3.1. Calentamiento a presión constante

La cantidad de calor **Q_p** que hay que comunicar a **n** moles de un gas para aumentar su temperatura en **ΔT** manteniendo la presión constante viene dado por:

$$Q_p = n \cdot C_p \cdot \Delta T$$

Al coeficiente **C_p** se le denomina **calor molar a presión constante** y es propio de cada gas.

1.3.2. Calentamiento a volumen constante

La cantidad de calor Q_V que hay que comunicar a n moles de un gas para aumentar su temperatura en ΔT manteniendo el volumen constante viene dado por:

$$Q_V = n \cdot C_V \cdot \Delta T$$

Al coeficiente C_V se le denomina **calor molar a volumen constante** y es propio de cada gas.

Nota: un **mol** es la cantidad de sustancia que contienen un número de entidades elementales (átomos, moléculas, iones, ...) de dicha sustancia igual al número de átomos que hay en 12 gramos de Carbono-12. Este número es igual a una constante denominada **número de Avogadro**, que es aproximadamente $6,022 \cdot 10^{23}$.

La relación entre los dos coeficientes anteriores viene dada por la **Relación de Mayer**:

$$C_P - C_V = R$$

Siendo R la constante universal de los gases cuyo valor conocemos: $R = 8,3144 \text{ J / (K} \cdot \text{mol)} \approx 2 \text{ cal / (K} \cdot \text{mol)}$

Por otra parte, a la relación γ entre C_P y C_V se le denomina **coeficiente adiabático**.

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

2. LA TEMPERATURA

Como hemos comentado, las partículas que constituyen los cuerpos están en constante movimiento, incluso aunque los cuerpos sean sólidos. Las velocidades con que se mueven las partículas pueden ser diferentes de unas a otras, sin embargo, el valor medio de dichas velocidades sí se puede considerar constante para cada temperatura.

Podemos afirmar que la **temperatura** de un cuerpo es proporcional a la **energía cinética media** de las partículas que lo constituyen.

2.1. Medida de la temperaturas. Escalas termométricas

Los instrumentos de medida de la temperatura (**termómetros**) se basan en la variación de alguna magnitud física (volumen, longitud, resistencia eléctrica,...) al calentarlos o enfriarlos. Conviene que la variación sea lo más lineal posible con la temperatura (al menos en un cierto intervalo).

Por otra parte, algunos fenómenos físicos (fusión, ebullición,...) tienen la propiedad de producirse a temperaturas determinadas que se mantienen constantes mientras dura el fenómeno siempre que se mantenga la presión. Estas temperaturas se toman como **puntos de referencia** en las **escalas termométricas**.

Los puntos de referencia más utilizados son la **fusión del hielo** y la **ebullición del agua** a presión normal (1 atm).

Existen diversas escalas termométricas en uso:

Escala centígrada o Celsius

En ella se asigna el valor 0 al punto de fusión del hielo y el valor 100 al punto de ebullición del agua, ambos a presión normal.

La unidad es el **grado Celsius: °C**

Escala Fahrenheit

En ella se asigna el valor 32 al punto de fusión del hielo y el valor 212 al punto de ebullición del agua, ambos a presión normal.

La unidad es el **grado Fahrenheit: °F**

Puesto que el intervalo de temperatura entre el punto de fusión del hielo y el punto de ebullición del agua se divide en 100 grados en la escala Celsius y en 180 grados en la escala Fahrenheit, es fácil deducir que 1 °C equivale a 1,8 °F.

Por otra parte, puesto que la escala Celsius empieza en 0 y la escala Fahrenheit en 32, para pasar de una escala a otra podemos utilizar la expresión:

$$T(^{\circ}\text{F}) = 1,8 \cdot T(^{\circ}\text{C}) + 32$$

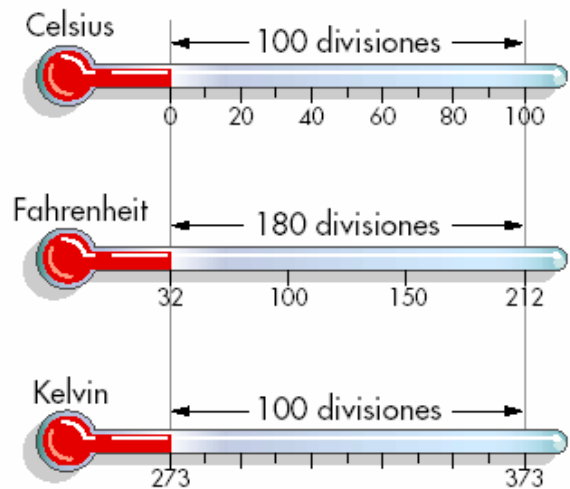
Escala absoluta o Kelvin

Es una escala centígrada, es decir, divide el intervalo de temperatura entre la fusión del hielo y la ebullición del agua en 100 grados. Sin embargo, toma como punto de referencia el llamado **cero real o absoluto**, que es el punto en el que cesa por completo todo movimiento molecular a nivel microscópico, es decir, es el punto al que corresponde la mínima temperatura posible. A esta temperatura los gases no ejercerían ninguna presión sobre el recipiente que los contuviera.

En la escala absoluta o Kelvin la unidad de medida de temperatura es el **Kelvin: K**

El cero absoluto está situado en $-273,16\text{ }^{\circ}\text{C}$, que sería 0 K. Para pasar de la escala Celsius a la Kelvin podemos usar la siguiente expresión:

$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273$$



3. LA TERMODINÁMICA

La **Termodinámica** es la ciencia que estudia los procesos de transformación de trabajo en calor y viceversa.

El ejemplo más cotidiano de transformación de trabajo en calor es mediante el rozamiento. Para la transformación de calor en trabajo se utiliza principalmente la fuerza expansiva del vapor al calentarlo o al evaporar agua y la fuerza expansiva de los gases producidos en la combustión de combustibles o explosivos.

3.1. Sistemas termodinámicos. Estado de un sistema

Denominamos **sistema termodinámico** a una porción del universo separada del medio que le rodea.

Un sistema termodinámico puede ser **homogéneo** (composición interna uniforme) o **heterogéneo** (composición no uniforme, por ejemplo un líquido en presencia de su vapor).

Un sistema termodinámico puede ser **abierto** (puede intercambiar materia y energía con el exterior), **cerrado** (sólo puede intercambiar energía) o **aislado** (no puede intercambiar ni materia ni energía con el exterior). En realidad, sólo el universo en su conjunto es un sistema realmente aislado termodinámicamente.

Los sistemas se describen por los valores que adquieren algunas propiedades denominadas **variables termodinámicas**, siendo las más importantes la **composición** y **concentración** de los componentes del sistema, la **presión**, el **volumen** y la **temperatura**.

Los valores que toman estas variables definen el **estado del sistema**.

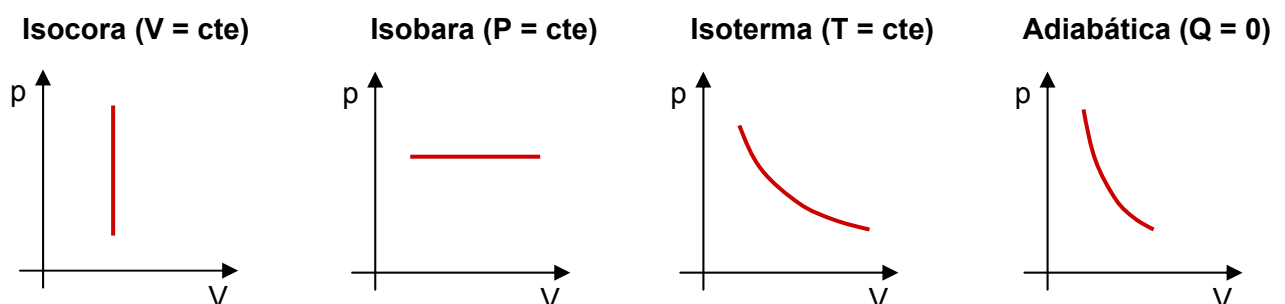
Algunas de las variables termodinámicas tienen un valor definido para cada estado del sistema, independientemente de los procesos que hayan tenido lugar para que el sistema llegue a dicho estado. Estas variables se denominan **funciones de estado**, siendo las principales: la **presión**, el **volumen**, la **temperatura**, la **energía interna** y la **entropía**.

Las relaciones existentes entre las funciones de estado se denominan **ecuaciones de estado**. Por ejemplo, la ecuación de los gases ideales: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ es una ecuación de estado.

Un estado se denomina **estado de equilibrio** cuando las funciones de estado que lo definen no varían con el tiempo, salvo que el sistema interactúe con el exterior. Estos estados son los que estudia la Termodinámica.

3.2. Tipos de transformaciones de un sistema termodinámico

Las transformaciones de un estado a otro de un sistema termodinámico pueden tener lugar en diversas situaciones. Veamos las principales transformaciones elementales (alguna variable se mantiene constante) y su representación gráfica en un diagrama p-V:



3.3. Criterio de signos termodinámicos para el calor y el trabajo

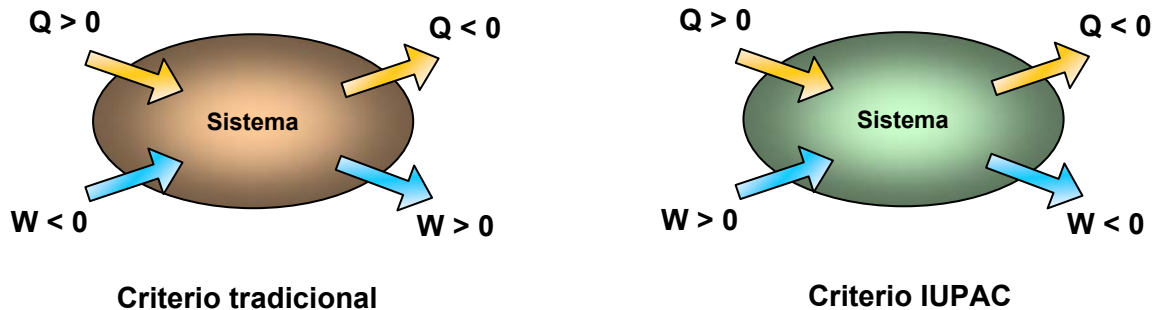
Hemos visto que un sistema puede variar su energía interna intercambiando trabajo y/o calor con otro cuerpo o el medio que le rodea. Para expresar esto en términos matemáticos hay que establecer un criterio de signos para el calor y el trabajo. A este respecto existen dos criterios de signos termodinámicos en uso.

En ambos criterios de signos el **calor** entrante en el sistema es positivo y el saliente negativo.

La diferencia entre los dos criterios está en el signo del **trabajo**:

Criterio tradicional: si el trabajo **sale del** sistema (es decir, el sistema realiza trabajo) es positivo y si el trabajo es **entregado al** sistema es negativo.

Criterio recomendado por la IUPAC: si el trabajo es **entrante** en el sistema es positivo y si es **saliente** (trabajo realizado por el sistema) es negativo.



En el ámbito técnico, en el estudio de las máquinas térmicas, suele usarse más el **criterio tradicional**, por lo que **será el que usemos nosotros**.

4. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

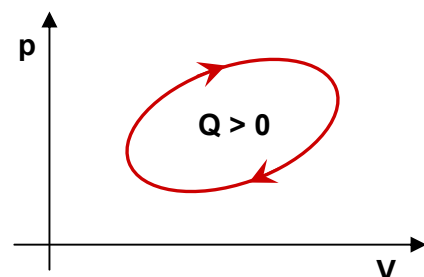
Este principio no es más que el **principio de la conservación de la energía**. Dice que la variación de la energía interna ΔU de un sistema cerrado es igual a la diferencia entre el calor Q que entra en el sistema y el trabajo W que el sistema realiza sobre el entorno que le rodea. Teniendo en cuenta el **criterio tradicional de signos**, este principio se expresaría:

$$\Delta U = Q - W$$

Si tenemos en cuenta que **la energía interna, U, es una función de estado**, podemos afirmar que en cualquier transformación de un sistema cerrado desde un estado inicial a un estado final, la diferencia $Q - W$ se mantiene constante independientemente del proceso seguido.

Si el estado inicial y el final son el mismo estado, decimos que la transformación es un **ciclo**, cumpliéndose que $\Delta U = 0$, por lo que $Q = W$.

Al ser $Q = W$, si representamos el ciclo en un diagrama pV podemos deducir que el calor, Q , intercambiado entre el sistema y el entorno exterior es igual al **área encerrada** por las líneas que representan dicho ciclo.



Si el ciclo se recorre en el sentido de las agujas del reloj, el calor es positivo, es decir, absorbido por el sistema; y si se recorre en sentido antihorario, el calor es negativo.

Los sistemas utilizados como máquinas térmicas para producir trabajo (motores térmicos) o para enfriar/calentar (máquinas frigoríficas), deben funcionar siguiendo un ciclo, es decir, una vez llegado al estado final debe volverse al estado inicial para poder volver a repetir la transformación y seguir produciendo trabajo o frío/calor. De esta forma, el fluido realizará siempre las mismas transformaciones y la máquina podrá funcionar de forma autónoma.

4.1. Aplicaciones del primer principio de la termodinámica

4.1.1. La energía interna de un gas sólo depende de la temperatura

Se puede deducir que la energía interna de un sistema cerrado depende únicamente de su temperatura. Es independiente de las variaciones de presión y de volumen. Se puede llegar a la conclusión de que:

$$\Delta U = n \cdot C_V \cdot \Delta T \qquad \Delta T = T_B - T_A$$

4.1.2. Transformación isocora ($V = \text{cte}$) de un gas ideal

Al no haber cambio de volumen no hay trabajo de expansión ($W = 0$), por lo que:

$$\Delta U = Q - W = Q = n \cdot C_V \cdot \Delta T \qquad \text{También se cumple: } \frac{p_A}{p_B} = \frac{T_A}{T_B}$$

4.1.3. Transformación isobara ($p = \text{cte}$) de un gas ideal

Al ser p constante, tendremos: $W = p \cdot \Delta V = n \cdot R \cdot \Delta T = n \cdot (C_p - C_V) \cdot \Delta T$

y como $Q = n \cdot C_p \cdot \Delta T$ se deduce: $\Delta U = Q - W = n \cdot C_p \cdot \Delta T - n \cdot (C_p - C_V) \cdot \Delta T = n \cdot C_V \cdot \Delta T$

También se cumple: $\frac{V_A}{V_B} = \frac{T_A}{T_B}$

4.1.4. Transformación isoterma ($T = \text{cte}$) de un gas ideal

Al ser $\Delta T = 0$, será $\Delta U = 0$, por lo que $W = Q$. También se cumple: $p_A \cdot V_A = p_B \cdot V_B = n \cdot R \cdot T$

Según dedujimos en el tema anterior:

$$\begin{aligned} Q = W &= \int_A^B p \cdot dV = \int_A^B \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot dV = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} = p_A \cdot V_A \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} = p_B \cdot V_B \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} = \\ &= n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{p_A}{p_B} = p_A \cdot V_A \cdot \ln \frac{p_A}{p_B} = p_B \cdot V_B \cdot \ln \frac{p_A}{p_B} \end{aligned}$$

4.1.5. Transformación adiabática ($Q = 0$) de un gas ideal

Al ser $Q = 0$, será: $W = -\Delta U = -n \cdot C_V \cdot \Delta T$

En estas transformaciones se cumple: $p \cdot V^\gamma = \text{cte}$ o lo que es lo mismo, $T \cdot V^{\gamma-1} = \text{cte}'$

Este tipo de transformación es la que ocurre en los sistemas que están lo suficientemente aislados del exterior como para que no fluya calor, o bien cuando la transformación tiene lugar tan rápidamente que en el estudio del proceso, en ese tiempo tan corto, se puede considerar que no hay transferencia de calor con el exterior. Esto es lo que se suele considerar al estudiar los motores térmicos cuando se quema el combustible.

5. SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

5.1. Procesos reversibles e irreversibles

Se denominan **procesos reversibles** a aquellos que hacen evolucionar a un sistema termodinámico desde un estado de equilibrio inicial a otro nuevo estado de equilibrio final pasando a través de infinitos estados intermedios que también son de equilibrio.

Recordemos que un estado es de equilibrio cuando las funciones de estado que lo definen (presión, temperatura, volumen, energía interna) no varían con el tiempo.

En un proceso reversible se puede invertir el sentido en el que se produce sin más que modificar infinitesimalmente (muy poco) las condiciones externas en el sentido adecuado.

En los procesos reversibles, la variación de las variables de estado entre dos estados intermedios sucesivos debería ser infinitesimal (extremadamente pequeña), y el tiempo transcurrido entre estado y estado debería ser infinito (procesos extremadamente lentos).

Los procesos totalmente reversibles no existen realmente en la naturaleza. Se aproximan a procesos reversibles aquellos en los que las variaciones de las variables termodinámicas (presión y temperatura) son muy pequeñas y se producen muy lentamente.

Los procesos en los que los estados intermedios no son de equilibrio se denominan **procesos irreversibles**. Son irreversibles todos los procesos con rozamiento, o aquellos en los que la diferencia entre la temperatura o la presión entre el sistema y el entorno es apreciable, o aquellos procesos que se realizan rápidamente.

Ejemplo de proceso reversible e irreversible en página 158 del libro Everest.

5.2. El sentido de las transformaciones energéticas: el aumento del desorden

La experiencia nos indica que **las transformaciones energéticas** que tienen lugar en la naturaleza **se producen espontáneamente siempre en un sentido determinado**.

Ejemplos:

- ❑ Si en un recipiente ponemos en contacto dos masas de gas a diferentes temperaturas, ocurre de forma espontánea que, al cabo de un tiempo, la temperatura es homogénea en todo el recipiente, distribuyéndose las partículas más calientes (con mayor energía de vibración) repartidas uniformemente por todo el recipiente. Nunca ocurre que todas las partículas más calientes se concentren en un rincón del recipiente.
- ❑ Si tenemos un gas contenido en un recipiente y lo ponemos en comunicación con un recipiente mayor, experimenta espontáneamente una expansión. Nunca ocurre que el gas expandido se comprima por sí solo hasta ocupar el espacio original.
- ❑ Si un coche que lleva una cierta velocidad por una carretera horizontal lo dejamos en punto muerto acaba parándose por rozamiento con el suelo y el aire. La energía

cinética se transforma en calor (calentándose las ruedas, el suelo y el aire). Nunca ocurre que se enfríen las ruedas, el suelo y el aire y el coche se ponga en movimiento.

El sentido en el que se producen espontáneamente las transformaciones energéticas de los sistemas es aquel en el que se llega a un estado de mayor desorden (por ejemplo, en el gas expandido, las moléculas se mueven con mayor libertad que en el comprimido). La razón es una cuestión de probabilidad: de todos los estados que puede adoptar el sistema hay muchos más estados desordenados que ordenados, por tanto es más probable que se llegue a un estado desordenado. No es que los estados ordenados sean imposibles, simplemente son muchísimo menos probables. Cuanto mayor sea el número de partículas de un sistema, tanto menor en la probabilidad de que la transformación dé lugar a un estado ordenado.

5.3. La medida del desorden: la entropía

En Termodinámica se mide el desorden de un sistema mediante una magnitud denominada **entropía**, que se designa por **S**.

- En los **procesos reversibles**, cuando se verifican a temperatura constante, se puede demostrar que la variación de entropía, ΔS , es igual al calor absorbido por el sistema, Q_{rev} , dividido por la temperatura absoluta (escala Kelvin).

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

En los sistemas aislados, al ser $Q = 0$, será $\Delta S = 0$. Es decir, en los procesos reversibles en un sistema aislado la entropía permanece constante.

- En los **procesos irreversibles**, por el contrario, se cumple que:

$$\Delta S > \frac{Q_{irrev}}{T}$$

Por tanto, en los procesos irreversibles que tienen lugar en los sistemas aislados ($Q_{irrev} = 0$), se cumple $\Delta S > 0$. Es decir, que en los procesos irreversibles la entropía siempre aumenta.

Son imposibles espontáneamente aquellos procesos que supongan una disminución de entropía.

5.4. El segundo principio de la Termodinámica

Uno de los muchos enunciados del **segundo principio de la Termodinámica** establece que **en un sistema aislado la entropía siempre crece, o bien permanece constante cuando el sistema alcanza el equilibrio** (estado de máxima entropía posible).

En 1824, el físico francés **Carnot** puso de manifiesto que mientras que **el trabajo se puede convertir íntegramente en calor**, la transformación inversa, **la transformación de calor en trabajo no puede realizarse de forma total**. Además, **es necesario que parte del calor pase desde un foco calorífico (foco caliente) a otro foco calorífico a inferior temperatura (foco frío)**.

De lo anterior se desprende que **“una transformación cíclica de un sistema que intercambie calor con un único foco térmico no puede producir trabajo”**. Este es otro de

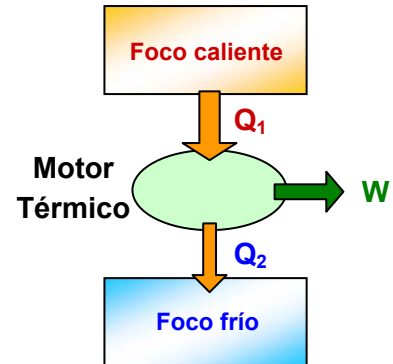
los muchos enunciados posibles del llamado **Segundo Principio de la Termodinámica**, que es uno de los pilares de la Física.

Si no fuera así, podríamos construir un barco que realizara trabajo (se desplazase por el mar) tomando calor del agua del mar, devolviéndola más fría o incluso en forma de hielo. Este hecho hasta ahora no ha podido lograrse.

6. LAS MÁQUINAS TÉRMICAS

Podemos considerar dos tipos de máquinas térmicas:

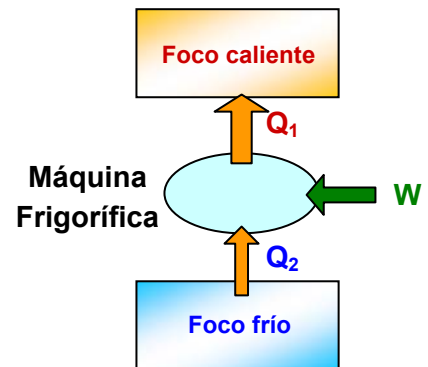
Los motores térmicos, cuyo objetivo es producir trabajo. Éstas máquinas absorben calor, Q_1 , de un foco caliente y ceden calor, Q_2 , a un foco frío, convirtiendo la diferencia $Q_1 - Q_2$ en trabajo W . El calor absorbido del foco caliente es mayor que el cedido al foco frío ($Q_1 > Q_2$)



El **rendimiento** de un motor térmico viene dado por la relación entre el trabajo producido y el calor absorbido:

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

Las máquinas frigoríficas, que funcionan a la inversa que los motores térmicos, es decir, absorben una cantidad de calor, Q_2 , de un foco frío y ceden una cantidad de calor, Q_1 , a un foco caliente, consumiendo un trabajo W . El calor transmitido al foco caliente, Q_1 , es igual a la suma del calor extraído del foco frío, Q_2 , más el trabajo que recibe la máquina.



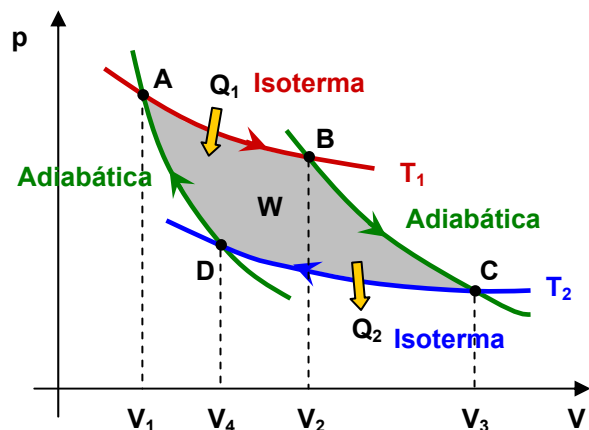
En estas máquinas, que se utilizan habitualmente para enfriar (frigoríficos y aparatos de aire acondicionado), aunque también se utilizan para calentar (bombas de calor), se define la **eficiencia** o **coeficiente de efecto frigorífico**, como la relación entre el calor absorbido del foco frío y el trabajo necesario para ello.

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

7. EL CICLO DE CARNOT

El ciclo de Carnot es un proceso termodinámico cíclico compuesto por dos transformaciones isotermas ($T = \text{cte}$) y otras dos adiabáticas ($Q = 0$), que tiene lugar de forma **reversible** (pasando por sucesivos estados de equilibrio).

El sistema se puede representar en un diagrama p - V como el de la figura, formando una curva cerrada.



El sistema puede ser sólido, líquido o gas. Para su descripción supongamos que se trata de un gas ideal:

- **Tramo AB:** el gas, inicialmente a la temperatura del foco caliente, T_1 , se expande isotérmicamente desde el volumen V_1 al volumen V_2 , absorbiendo el calor Q_1 y realizando el trabajo W_1 , que viene dado por el área situada entre la curva AB y el eje de abscisas (ABV_2V_1).
- **Tramo BC:** el gas se expande adiabáticamente (sin intercambiar calor) desde el volumen V_2 al volumen V_3 , reduciendo su temperatura desde T_1 a T_2 y produciendo un trabajo W_2 , dado por el área situada entre la curva BC y el eje de abscisas (BCV_3V_2).
- **Tramo CD:** el gas se comprime isotérmicamente a la temperatura del foco frío T_2 , cediendo al refrigerante un calor Q_2 , reduciendo su volumen desde V_3 a V_4 , recibiendo del exterior un trabajo W_3 , que viene dado por el área situada entre la curva CD y el eje de abscisas (CDV_4V_3).
- **Tramo DA:** el gas se comprime adiabáticamente, pasando desde el volumen V_4 a su volumen inicial V_1 , pasando su temperatura desde T_2 a T_1 y recibiendo un trabajo desde el exterior W_4 , que viene dado por el área situada entre la curva DA y el eje de abscisas (DAV_4V_1).

El **trabajo neto**, W , realizado por el sistema, será $W_1 + W_2 - W_3 - W_4$, el cual viene dado por el área encerrada por la curva cerrada formada por los cuatro tramos anteriores (gris en la figura).

El **calor neto**, Q , absorbido por el sistema será $Q = Q_1 - Q_2$.

Ahora bien, puesto que se trata de un ciclo cerrado, el estado inicial es el mismo que el final, por lo que la energía interna, U , que es función de estado, será la misma (o lo que es lo mismo $\Delta U = 0$). En virtud del primer principio de la Termodinámica podemos decir:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta U = Q - W \\ \Delta U = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow W = Q = Q_1 - Q_2$$

El rendimiento del ciclo de Carnot valdrá:

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

Ahora tendremos en cuenta que la entropía del sistema, S , al ser una función de estado, debe ser la misma al principio y al final del ciclo, es decir, su variación total es 0. En las dos transformaciones adiabáticas, al ser $Q = 0$, las variaciones de entropía son 0 ($\Delta S_{BC} = 0$, $\Delta S_{DA} = 0$), mientras que en la transformación isoterma reversible las variaciones de entropía son $\Delta S_{AB} = Q_1/T_1$ y $\Delta S_{CD} = -Q_2/T_2$ y de aquí deducimos:

$$\Delta S = 0 = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CD} + \Delta S_{DA} = 0 + Q_1/T_1 + 0 - Q_2/T_2 \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

por lo que el rendimiento también puede expresarse de la forma: $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

lo cual indica que **el rendimiento de un ciclo de Carnot depende exclusivamente de las temperaturas absolutas de los focos caloríficos**, siendo independiente de la naturaleza del sistema.

También puede demostrarse que **ninguna otra máquina que opere entre las dos mismas temperaturas que una máquina reversible de Carnot, puede tener un rendimiento superior a ésta.**

UNIDAD 8. ANEXO PARA PROBLEMAS

La **nomenclatura** que vamos a usar preferentemente será:

Magnitud	Designación	Unidad habitual
Temperatura del foco caliente	T_1	K
Temperatura del foco frío	T_2	K
Calor intercambiado con el foco caliente	Q_1	J ó Cal
Calor intercambiado con el foco frío	Q_2	J ó Cal
Trabajo	W	J
Potencia	P	W
Rendimiento del motor térmico	η	
Eficiencia de la máquina frigorífica	ε	
Calor específico	c_e	J/(Kg·K) ó cal/(Kg·K)

Relaciones: (las unidades en el S.I. salvo que se indique lo contrario)

Motor térmico

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

Máquina frigorífica

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

Si las máquinas siguen un ciclo ideal de Carnot, estas expresiones equivalen a:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$