Formulación del segundo axioma de la termodinámica mediante motores báricos

M. A. Martínez Negrete
Departamento de Física, Facultad de Ciencias,
UNAM, 04510 México, D.F.

Recibido el 22 de julio de 2001; aceptado el 9 de enero de 2002

En la enseñanza tradicional y en los textos de licenciatura de termodinámica el segundo axioma se formula generalmente en términos de motores y refrigeradores térmicos, según los enunciados de Kelvin-Planck y Clausius, respectivamente, dejando abierta (junto con la simetría que juegan el trabajo y el calor en el primer axioma) la posibilidad de postular enunciados semejantes para motores y "refrigeradores" asociados a otras variables intensivas. Se demuestra que, para el caso de la presión, es factible un enunciado del segundo axioma mediante el empleo de motores y "bombas de vacío" ("refrigeradores") a presión (báricos), y que algunas consecuencias importantes como la de que el trabajo máximo entre dos focos térmicos fijos solamente depende de la diferencia de temperatura absoluta entre ellos, tiene su correspondiente en que el trabajo máximo obtenible por un motor operando entre dos focos báricos fijos sólo depende de la diferencia de presiones entre ellos. Se espera que la exposición al estudiante de la extensión del segundo axioma en la dirección descrita le permita percatarse de dos hechos: primero, que su percepción de los fundamentos de la termodinámica es más profunda y, segundo, que dichos fundamentos no son inamovibles, de manera que puede ser responsable de su cambio. Es posible que de esta manera su aprendizaje de tal disciplina sea más significativo.

Descriptores: termodinámica; segunda ley extendida; aprendizaje significativo.

In the normal teaching of thermodynamics as well as in the traditional textbooks, the second axiom is postulated in terms of thermal refrigerators and motors according to the Clausius and Kelvin-Planck's formulations, leaving open the possibility for generalizing the statement of the second axiom by means of motors and "refrigerators" associated to other intensive variables than temperature. In particular it is possible to employ pressure motors and vacuum pumps in the formulation of a corresponding second axiom, such that the maximum work is dependent on the pressure differences between two fixed "pressure reservoires". It is hoped that the teaching of this generalization of the second axiom leads the student to the understanding of two facts: first, that his perception of the fundamentals of thermodynamics is more profound, and second, that these fundamentals are not unalterable so that he could be responsible for its change. It might then be so that his learning of thermodynamics is more meaningful.

Keywords: thermodynamics; second law extended; meaningful learning.

PACS: 01.40.Gm; 01.70.+w; 05.70.-a

1. Introducción

La posibilidad de formulación de un segundo axioma de la termodinámica extendido a motores y bombas de presión (o "báricas") surge de la simetría que juegan el calor Q y el trabajo W como procesos de cambio de la energía interna U, de cualquier sistema termodinámico:

$$\Delta U = Q + W. \tag{1}$$

Por otra parte el mismo Carnot en su obra *Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego y sobre las máquinas aptas para desarrollar esta potencia* [1] desarrolla la teoría de los motores térmicos en analogía con los motores mecánico-hidráulicos (ruedas de agua). De esta manera se espera que, más que una analogía, sea una factibilidad la enunciación del segundo axioma empleando para ello motores que procesan W. Esta postulación iría junto a la tradicional que emplea los motores térmicos que procesan Q, extendiendo asi el alcance del segundo axioma de la termodinámica.

Con el objeto de precisar ideas, se escoge como ejemplo de motor distinto al térmico el motor a presión (que se llamará "bárico"). Pero también se revisa con cierto cuidado la analogía de Carnot entre la teoría de los motores térmicos e hidráulicos.

Finalmente, se plantea la posibilidad de extender el segundo axioma a cualquier tipo de motor que implique el procesamiento de cualquier forma de trabajo, de los comprendidos en W en la Ec. (1).

2. Antecedentes antiguos (Carnot) y recientes (Feynman)

2.1. Carnot

En el libro citado, Sadi Carnot desarrolla la teoría de los motores térmicos alrededor de una pregunta esencial, referente a si "...la potencia motriz del calor es limitada o si no tiene límites; si los perfeccionamientos de la máquina térmica tienen un límite, que la naturaleza de las cosas impide de traspasar por cualquier medio, o si por el contrario, estos perfeccionamientos son susceptibles de una extensión indefinida." ([1], pág. 5).

Carnot descubre que:

a) En la generación de potencia motriz (que será W en adelante, como en la mayoría de los textos sobre termodinámica, aunque Carnot se refiere a potencia mecánica propiamente), tan necesario es el condensador como la caldera, pues de lo contrario no podría ocurrir el proceso calorífico al no haber una diferencia de temperaturas entre dos sistemas. "Allí donde exista una diferencia de temperatura, allí donde pueda establecerse un restablecimiento del equilibrio del calor, puede también existir producción de potencia motriz. El vapor de agua es un medio (no el único) para la realización de esta potencia" ([1], pág. 9). Por lo tanto:

b) Todo motor térmico consta de tres componentes universales, esenciales y comunes a todos ellos: un foco térmico a alta temperatura constante (la caldera), una sustancia que trabaja en ciclos dentro de un cierto dispositivo técnico, y un foco térmico a baja temperatura constante (el condensador, que bien puede ser la atmósfera o el mar).

Carnot piensa en el calor como una sustancia que se conserva y que, como el agua en un motor hidráulico, no se consume o desaparece durante el proceso de generación de trabajo. Con más detalle, su concepción del proceso de generación de la potencia motriz se percibe de las siguientes citas:

"La producción de la potencia motriz en las máquinas de vapor, no es debida por consiguiente a un consumo real de calor, *sino a su transporte de un cuerpo caliente a un cuerpo frío*, es decir al restablecimiento de su equilibrio, que se supone roto por cualquier causa, por una acción química como la combustión, o por cualquier otra...este principio se aplica a toda máquina puesta en movimiento por el calor." ([1] pág. 8; las cursivas son de Carnot.)

"Según este principio para crear potencia motriz, no basta con producir calor: es necesario también proveerse de frío, sin él el calor sería inútil. Y, en efecto, si no encontrásemos a nuestro alrededor nada más que cuerpos tan calientes como nuestros hogares, ¿cómo llegaríamos a condensar el vapor? ¿dónde lo colocaríamos en cuanto se haya originado?"

c) El motor térmico que desarrolla la máxima potencia motriz es el que opera reversiblemente entre los focos caliente y frío.

d) La potencia motriz máxima solamente depende de la diferencia de temperaturas entre el foco caliente y el frío.

La concepción del calor como una sustancia fluida no deja que Carnot dude sobre la analogía entre el funcionamiento de un motor témico y una rueda hidráulica, o motor mecánico-gravitatorio. Es posible que tal marco de pensamiento sea debido a la influencia paterna, pues Lázaro Carnot era un ingeniero especialista en motores hidráulicos. Dice Carnot hijo ([1] pág. 20):

"...se puede comparar con bastante exactitud la potencia motriz del calor con la de un salto de agua: las dos tienen un máximo que no se puede rebasar, cualquiera que sea de una parte la máquina empleada para recibir la acción del agua, y cualquiera que sea de la otra la sustancia empleada para recibir la acción del calor. La potencia motriz de un salto de agua depende de su altura y de la cantidad de líquido; la potencia motriz del calor depende también de la cantidad de calor empleada y de lo que llamamos la altura de su caída, es decir, la diferencia de temperatura de los cuerpos entre los cuales se hace el cambio de calor. En el salto de agua, la potencia motriz es rigurosamente proporcional a la diferencia de nivel entre el recipiente superior y el inferior. En la caída de calor, la potencia motriz aumenta sin duda con la diferencia de temperatura entre el cuerpo caliente y el frío: pero ignoramos si es proporcional a esta diferencia. Ignoramos, por ejemplo, si la caída de calor de 100° a 50° da más o menos potencia motriz que la caída de este mismo calor de 50° a 0° . Es una cuestión que nos proponemos examinar más adelante".

e) En realidad la potencia motriz máxima es mayor cuanto más pequeña es la temperatura de la caldera; es decir, de una misma cantidad de calor se obtiene mayor trabajo en el intervalo 50° a 0°, que en el 100° a 50°.

Dejando de lado en este momento los alcances y limitaciones de la obra de Carnot [7-11], sobre todo en conexión con la utilización de una concepción errónea del calor para alcanzar conclusiones correctas, véase lo que ocurre con los motores mecánico-gravitatorios.

2.2. Feynman

Sea una rueda de agua vertical de masa despreciable, en la que una cantidad de líquido de masa m se recibe en el cangilón superior situado a una altura h_1, y se transporta al nivel diametralmente opuesto más bajo a h_2, con respecto a un nivel arbitrario de referencia sobre la superficie de la Tierra. Entonces:

A) El funcionamiento de la rueda es reversible si la masa m de fluido que se deja caer de $h_1$en el cangilón es capaz de llegar a h_2y subir nuevamente a la misma altura original, cerrando el ciclo (condición de Lázaro Carnot).

B) Para una rueda reversible el trabajo máximo que puede realizar una masa m de fluido es igual a la diferencia entre las energías potenciales en los niveles superior e inferior, mediante un proceso unidireccional de bajada.

Si la energía mecánica total en la parte superior es solamente potencial $E_1 = mgh_1$, en la parte inferior será $E_2 = mg\ h_2 + EC_2$. Aquí EC_2 es precisamente la energía cinética de la rueda cuando la masa está en el nivel más bajo, y es la máxima cantidad de trabajo que la rueda puede generar al bajar la masa m de h_1 a h_2 si no hay fricción. De $E_1 = E_2$ sigue que $EC_2 = mg(h_1 - h_2)$, por lo tanto

$$W_{h,max} = mg(h_1 - h_2). \tag{2}$$

La rueda podría, por ejemplo, conectarse con un dispositivo capaz de utilizar EC_2 para cargar una bateria. Si estando m en reposo en h_2 se la quiere regresar a h_1 para completar un ciclo, se tiene que invertir como mínimo un trabajo igual al correspondiente a dicha elevación. Si el trabajo de elevación $mg(h_1 - h_2)$ lo suministra una masa m dejada ahí antes ahora cayendo al nivel 0, se tiene que cumplir que mg $h_2 \geq mg(h_1 - h_2)$, lo cual implica que

$$h_2 \geq h_1/2. \tag{3}$$

Es decir, la masa m no puede dejarse caer por debajo de $h_1/2$ si se quiere completar una rotación completa de la rueda, con la masa m en el cangilón. Este hecho da origen a la afirmación de que la rueda, funcionando **cíclicamente**, no puede convertir íntegramente la energía mgh_1en trabajo externo (afirmación que, poco más adelante, definiremos como el segundo axioma para los motores mecánico-gravitatorios).

El trabajo máximo en la Ec. (2) solamente depende de la diferencia de alturas y es independiente del nivel al que se lo realice, es decir, es el mismo sea que el agua se deje caer en el desnivel de 100 m a 50 m que de este nivel al de 0 m. Como tal no es el caso para los motores térmicos, según el descubrimiento e) de Carnot, podría pensarse en una ruptura de la analogía. Sin embargo se sabe que la expresión (2) es válida a bajas alturas sobre la superficie de la Tierra, de modo que el análisis exacto muestra que el $W_{h,max}$ es

$$W_{h,max} = GMm/r_1 r_2(r_1 - r_2), \tag{4}$$

en donde r_1 y r_2 son las distancias al centro de la Tierra del cangilón en las partes superior e inferios de la rueda, respectivamente. De esta expresión se concluye que el máximo trabajo es más grande cuanto más cerca se esté de la superficie de la Tierra y que solamente depende de la diferencia de las alturas del cangilón en las partes superior e inferior de la rueda, pues

$$r_1 - r_2 = (R + h_1) - (R + h_2) = h_1 - h_2,$$

siendo R el radio de la Tierra.

Para alturas pequeñas comparadas con R, se puede ver que

$$1/r_1 r_2 = 1/R^2(1 - 2h_1/R),$$

con lo que el máximo trabajo resulta ser, a primer orden en h/R,

$$\begin{aligned} W_{h,max} &= GMm/R^2(1 - 2h_1/R)(h_1 - h_2) \\ &= mg(h_1)(h_1 - h_2). \end{aligned} \tag{5}$$

Esta expresión satisface también los dos requerimientos, por un lado la dependencia con la diferencia de alturas, y por otro el aumento con el decremento de la altura de operación. Así pues las Ecs. (4) y (5) demuestran que la analogía entre los motores térmicos e hidráulicos es válida.

C) Para que la rueda desarrolle trabajo continuamente sobre el exterior (por ejemplo moliendo grano o activando un generador eléctrico), se necesita colocar recurrentemente una masa m de agua en el cangilón superior; esto puede conseguirse mediante un recipiente de agua o "foco gravitatorio-hidráulico a h_1", situado a tal altura. (Al recipiente inferior que recibe el agua del cangilón se le llamará "foco gravitatorio-hidráulico a h_2".)

D) La máxima eficiencia de operación se obtiene del cociente del máximo trabajo obtenible y la energía invertida $h_1 mg(h_1)$; es decir de la Ec. (5) se obtiene que

$$\eta_{h,max} = 1 - h_2/h_1. \tag{6}$$

Cualquier motor hidráulico o mecánico-gravitatorio (pues m representa la masa de cualquier grave) que no cumpla las condiciones de reversibilidad, tendrá una eficiencia menor que la máxima ("teorema de Carnot" equivalente).

En general, el mismo tipo de conclusiones descritas para la rueda hidráulica son válidas para la "máquina reversible" que Feynman describe en la sección 4.2 del primer tomo de las *Lectures on physics* [2]. Feynman demuestra, incluso, algo parecido al teorema de Carnot y su corolario (todas las máquinas reversibles son de la misma eficiencia).

E) De hecho, siguiendo la analogía con la termodinámica, el primer y segundo axiomas de los motores mecánico-gravitatorios serían:

A1$_{-h}$: Es imposible la construcción de un motor mecánico-gravitatorio que realice continuamente trabajo sobre el exterior, sin que en él se invierta energía potencial gravitatoria.

A2$_{-h}$: Es imposible la construcción de un motor mecánico-gravitatorio que, funcionando en un ciclo, no produzca otro efecto que la realización de trabajo sobre el exterior y la bajada de una masa de fluido de un foco gravitatorio-hidráulico.

El primer axioma es un caso particular del principio general de la conservación de la energía. El segundo expresa el hecho obvio, como se vió en B), que el motor solamente puede realizar cíclicamente un trabajo neto sobre el exterior si la masa m baja a una altura inferior h_2 y después el cangilón y la masa regresan a la altura superior h_1 para completar el ciclo, siendo necesario para ello la inversión de trabajo por un agente externo (como la puesta de otra masa m en otro cangilón a la altura h_1). El signo (-) enfrente de h en ambos axiomas se refiere a que el trabajo desarrollado por el motor sólo se consigue "destruyendo" un contraste en altura ($h_1 - h_2$).

F) Un motor hidráulico que funcione en sentido inverso es una "bomba hidráulica", útil para elevar agua de masa m de un nivel inferior a uno superior. El funcionamiento de estas bombas se rige por el postulado:

A2$_{+h}$: Es imposible construir una bomba hidráulica que, trabajando en un ciclo, no produzca otro efecto que la elevación de una masa de agua de un nivel inferior a uno superior.

En otras palabras, para "crear" un contraste en altura se necesita invertir trabajo, es decir, que no hay bombas de agua que funcionen gratuitamente. Para subir unidireccionalmente una masa m de h_2 a h_1 se puede dejar caer cuasiestáticamente una masa similar de h_1 a h_2 y, para completar el ciclo, se tiene que bajar otra masa m de h_1 a h_2. El trabajo mínimo invertido es el de una bomba hidráulica reversible $W_{h,min} = mg(h_1 - h_2)$.

El lector avezado no dejará de notar dos cosas: primero, que el resultado (5) es una especie de "teorema de Carnot" para los motores mecánico-gravitatorios y, segundo, que los dos postulados inmediatos anteriores son los equivalentes a las formulaciones del segundo axioma de la termodinámica según Planck y Clausius (no hay refrigeradores gratuitos), respectivamente.

3. El segundo axioma según los motores y bombas de vacío báricos

Aunque la analogía se puede seguir entre el funcionamiento de los motores báricos y los hidráulicos, el significado físico es más preciso cuando la analogía se desarrolla con los motores térmicos, pues en ambos casos la temperatura y la presión son variables de estado mesoscópicas que dependen del estado interno del sistema (sea éste la sustancia de los focos o la que trabaja). De este modo es posible llegar a una teoría unificada de los motores "a Q" y "a W", como en principio lo indica el primer axioma (1) y se verá en la Sec. 4.

La formulación bárica del segundo axioma radica en la posibilidad de definición de los elementos básicos correspondientes a los motores térmicos, que serían: focos báricos, trabajo bárico y sustancia que trabaja.

Un foco bárico de alta presión (o "compresora", Fp_1) es un recipiente tal que su presión p no se altera por la compresión que realiza sobre cualquier otro sistema. El foco bárico de baja presión (o "vacío", Fp_2) es de tal naturaleza que la compresión que sufre por cualquier otro sistema tampoco altera su valor de la presión.

Un molino de viento, un aerogenerador eléctrico y una turbina (a vapor de agua o a gas) son ejemplos de motores báricos, en los que el vapor de agua o el gas son las sustancias que trabajan en el dispositivo técnico. Los focos báricos son las zonas de alta y baja presión de la atmósfera, para los molinos y aerogeneradores; en una turbina a gas o a vapor el foco de alta presión es un recipiente que por combustión de una sustancia se logra mantener a una presión superior a la de la atmósfera, siendo ésta el foco de baja presión. Los efectos térmicos y báricos pueden ir juntos en el proceso de generación de trabajo por el motor, pero por el momento los consideraremos por separado.

Los cambios de estado en la sustancia que trabaja, cuando se realizan de manera cuasiestática y sin disipación por fricción, serán reversibles. Las condiciones de reversibilidad en la operación de los motores báricos son semejantes a las estipuladas previamente para los motores mecánico-gravitatorios o hidráulicos, es decir, la masa de vapor o de aire que se recibe o se abandona de los álaves es a velocidad infinitesimal y los motores actúan sin fricción entre sus partes. La posibilidad de realización de un trabajo neto sobre el exterior radica, similarmente que antes con la rueda, en la condición de que el fluido que trabaja abandone el álave a una presión baja superior a cero. Si el fluido se deja en presión cero no quedará energía remanente para completar el ciclo, al igual que si el fluido en la rueda se deja en el cero de la energía potencial. En el motor térmico una parte de la energía Q_1 de entrada al dispositivo se necesita invertir en el regreso de la sustancia de trabajo al estado inicial, por lo que hay necesariamente un escape o "pérdida" de energía en forma de calor Q_2 al condensador, que no se utiliza como trabajo (véase el libro de Carnot para los detalles, o cualquier libro actual de termodinámica).

El ciclo de Carnot bárico es en el espacio fase p-V un rectángulo acotado por dos isobáricas ($p_1 = cte.$, es la isobárica superior y $p_2 = cte.$, es la isobárica inferior) y dos isocóricas ($V_1 = cte.$, como isocórica siniestra y $V_2 = cte.$, como isocórica diestra). El motor que recorre tal ciclo puede consistir de un cilindro horizontal que empieza en la frontera vertical de los focos de alta y baja presión e inmerso en este último, el cual contiene al fluido de Fp_1mediante un émbolo sin fricción. Los cuatro procesos del ciclo son, numerando las esquinas en el orden de las manecillas del reloj y empezando en el vértice superior izquierdo, los siguientes:

Proceso 1→2: expansión a $p_1 = cte.$, mediante un émbolo sin fricción desde un volumen inicial V_1 contado hacia la derecha a partir de la frontera entre los focos, hasta V_2, realizándose trabajo sobre el exterior (por ejemplo comprimiendo un resorte) de forma que la expansión sea cuasiestática. Se intercambia energía por calor con Fp_2.

Proceso 2→3: despresurización de p_1 a p_2 a $V_2 = cte.$, a causa de un intercambio de energía por calor con Fp_2.

Proceso 3→4: cierre de la frontera izquierda en el cilindro y compresión cuasiestática del fluido de V_2 a V_1, mediante la realización de trabajo sobre el fluido e intercambio de energía por calor con Fp_2.

Proceso 4→1: fijación del émbolo en el punto 4, en V_1, y elevación cuasiestática de la presión de p_2 a p_1, debida al intercambio de energía por calor con Fp_2.

En cuanto a los procesos Q y W, los ciclos de Carnot térmicos y báricos son completamente simétricos. En las partes isotérmicas e isobáricas se presentan procesos Q y W simultáneamente, mientras que en las adiabáticas sólo W y en las isocóricas sólo Q.

Antes de pasar al segundo axioma, se puede mostrar otra simetría más que guardan los proceso Q y los procesos W en la Ec. (1). Q se elimina cuando las interacciones energéticas son adiabáticas, en cuyo caso se tiene que $\Delta U = W_{ad}$, es decir que vale el llamado "teorema del trabajo adiabático" (el trabajo es independiente de la "trayectoria" y se implica que existe U); W se anula en la Ec. (1) cuando el proceso es isocórico, por lo que se tiene $\Delta U = Q_{isoc}$, que podría llamarse "teorema del calor isocórico" (el calor isocórico es también independiente de la "trayectoria", por lo que podría derivarse de él la existencia de U).

Los enunciados báricos correspondientes a las formulaciones de Planck y Clausius del segundo axioma serían como sigue:

A2$_{-p}$: Es imposible construir un motor bárico que, trabajando según un ciclo completo, no produzca otro efecto que la elevación de un peso y la despresurización de un foco bárico.

Es decir, ningún motor bárico trabajando en un **ciclo** puede convertir íntegramente el trabajo de compresión de un foco bárico en trabajo externo. Parafraseando a Carnot, se podría afirmar que en la producción de potencia motriz bárica tan importante es la baja como la alta presión. Si el fluido se abandona a presión cero, no quedará remanente de trabajo de compresión para producir trabajo sobre el exterior al motor, como se dijo antes; es decir, si tal fuera el caso, se tendría un motor que estaría dando en un ciclo un trabajo nulo sobre el exterior. Las condiciones de máximo trabajo, por lo contrario, se conseguirían cuando el fluido abandonara el dispositivo a una presión inferior a la inicial, pero distinta de cero, satisfaciendo el conjunto los requisitos de la reversibilidad (caso contrario, el trabajo neto será inferior). Para los motores térmicos, dice Carnot, si no existiera el condensador no sería posible recibir el vapor caliente y no habría posibilidad de generación de trabajo. Y no todo el calor proveniente de la caldera se puede convertir en trabajo, ni aun en el caso de que el motor sea reversible, porque una parte de tal energía es necesaria para regresar a la sustancia al estado original y así completar el ciclo de funcionamiento. Algo semejante ocurre, necesariamente, con los motores báricos.

El subíndice "-p" en **A2** significa que el funcionamiento del motor es por despresurización de un foco bárico.

A2$_{+p}$: Es imposible construir una bomba de vacío que, funcionando en un ciclo, no produzca otro efecto que despresurizar un foco y presurizar otro a mayor presión.

En otras palabras: para crear un "vacío" en una región es necesario hacerlo con una bomba que tome (por ejemplo) energía eléctrica de la red. El segundo axioma bárico "a la Clausius" afirma que no existen bombas de vacío de funcionamiento gratuito.

La formulación más antigua de Kelvin para el segundo axioma térmico (**K**$_T$: Es imposible, por medio de un agente material inanimado, obtener efectos mecánicos de una porción cualquiera de materia, enfriándola por debajo de la temperatura del más frío de los objetos que la rodean) también admite una formulación bárica:

K$_p$: Es imposible, por medio de un agente material inanimado, obtener efectos mecánicos de una porción cualquiera de materia, despresurizándola por debajo de la presión del cuerpo a más baja presión que la rodea.

Mutatis mutandis todos los resultados válidos para los motores térmicos se pueden derivar para los motores báricos, si bien en algunos casos las interpretaciones físicas adquieren significaciones distintas, como es de esperar. (El lector puede recurrir, por ejemplo, al texto de Zemansky [3] para las demostraciones correspondientes). De este modo se encuentra que:

i) Como antes se vió, el ciclo ("de Carnot") de un motor reversible operando entre dos focos báricos fijos, con presiones respectivas p_1 y p_2 (con $\mathrm{p}_1 > \mathrm{p}_2$) es un rectángulo en el espacio p-V formado por dos isócoras y dos isóbaras.

ii) Los enunciados **A2**$_{-p}$y **A2**$_{+p}$ son equivalentes.

iii) Del segundo axioma bárico se sigue un correspondiente "teorema de Carnot bárico":

Ca$_p$: ningún motor funcionando cíclicamente entre dos focos báricos fijos puede tener una eficiencia mayor que un motor bárico reversible, trabajando entre los mismos focos.

iv) De este teorema se sigue su corolario **Co**$_p$,

Co$_p$: todos los motores báricos reversibles que funcionen entre los mismos focos báricos tienen la misma eficiencia.

v) Del **Co**$_p$ se concluye que

$$Wp_1/Wp_2 = p_1/p_2, \tag{7}$$

siendo Wp_1 el trabajo de compresión del foco Fp_1 sobre la sustancia de trabajo del motor reversible y Wp_2 el trabajo de descompresión de la sustancia de trabajo por el foco Fp_2.

vi) El trabajo máximo obtenible del motor reversible es $W_{p,max} = Wp_1 - Wp_2$, el que por la Ec. (7) es

$$\begin{aligned} W_{p,max} = Wp_1 - Wp_2 &= Wp_1(1 - Wp_2/Wp_1) \\ &= Wp_1/p_1(1 - p_1/p_2). \end{aligned} \tag{8}$$

La Ec. (8) afirma que, al igual que en los motores hidráulicos y los térmicos, el trabajo máximo (o la "potencia motriz máxima" del trabajo de compresión) depende de la diferencia de presiones, y es mayor cuanto menor es el valor de la presión.

vii) El motor desarrolla continuamente trabajo si todo el tiempo se "insufla" fluido a la presión p_1. Por tanto, el motor opera en cada ciclo con una eficiencia máxima dada por

$$\eta_{p,max} = 1 - p_1/p_2. \tag{9}$$

viii) Del hecho que $\eta_p < \eta_{p,max}$ (o bien que $Wp_1/Wp_2 < p_1/p_2$) para cualquier motor que no sea reversible, se siguen: el teorema integral de Clausius (sustituyendo un ciclo irreversible cualquiera en el espacio p-V por una suma infinita de ciclos reversibles rectangulares), la existencia de V como variable de estado (resultado trivial y previsible en el caso bárico, no así en el térmico con la entropía) y la expresión diferencial para el trabajo de compresión,

$$pdV \geq \delta W_p, \tag{10}$$

que corresponde a la relación térmica

$$TdS \geq \delta Q. \tag{11}$$

Sumando (10) y (11) se obtiene

$$pdV + TdS \geq \delta W_p + \delta Q.$$

De manera que para un proceso infinitesimal en que $dU = \delta Q + \delta W_p$, se llega a la conocida relación

$$pdV + TdS \geq dU,$$

que no es más que la expresión diferencial del segundo axioma de la termodinámica para procesos en que se involucran calor y trabajo bárico simultáneamente. El signo $>$ se refiere a procesos irreversibles y el = a procesos reversibles.
ix) Si se aplica la Ec. (10) a un proceso finito de un sistema aislado, que puede ser el universo termodinámico, se concluye que

$$\Delta V \geq 0, \tag{12}$$

que es el enunciado matemático de un "principio del incremento del volumen" (correspondiente al "principio del incremento de la entropía"), el cual dice: siempre que ocurre un proceso irreversible en el universo termodinámico el efecto es el incremento del volumen de dicho universo. Dado que el universo se considera aislado, el incremento de volumen se puede interpretar como el resultante de expasiones libres irreversibles en su interior [4].

4. El segundo axioma generalizable para cualquier tipo de motor. La exergía.

Siempre que el trabajo infinitesimal se pueda escribir como

$$\delta W_y = YdX,$$

en que X es la variable extensiva correspondiente al modo energético en que se involucra la variable intensiva Y, después de sendos "ciclos de Carnot", "teoremas integrales de Clausius" y expresiones diferenciales semejantes a (10), se llegará a la conclusión de que

$$W_{Y,max} = W_{Y1}/Y_1(Y_1 - Y_2) \tag{13}$$

y que

$$\eta_{Y,max} = 1 - Y_2/Y_1. \tag{14}$$

Así, para un motor químico se tendrá

$$W_{\mu,max} \;=\; W_{\mu 1} \;/\; \mu_1(\mu_1 \;-\; \mu_2)$$

y

$$\eta_{\mu,max} = 1 - \mu_2/\mu_1.$$

Desde luego que para cada Y habrá que imaginar la realización práctica de cada motor carnotiano especial, como se hizo para el motor bárico.

Los resultados obtenidos permiten una formulación universal en términos de los conceptos de "contraste" (C) definido por

$$C_Y = Y_1 - Y_2, \tag{15}$$

y de "exergía" (Ex) igual a

$$Ex = SC_T - VC_p + \Sigma N_i C_{\mu i}. \tag{16}$$

Ex (o "trabajo disponible") físicamente equivale a la máxima cantidad de trabajo que se puede obtener de un contraste en cualquier variable intensiva entre dos sistemas. La Ec. (16) corresponde al valor de la exergía para un sistema fluido homogéneo "pequeño" y un ambiente también homogéneo que actúa como foco [5]. Los símbolos representan las variables tradicionales.

El segundo axioma se refiere a la imposibilidad de crear un contraste cualquiera de la nada, es decir sin invertir trabajo en el proceso de desequilibración entre un sistema y su ambiente, o al interior de un sistema aislado. Y a la inversa, la máxima cantidad de trabajo que se puede obtener de un desequilibrio o contraste entre un sistema y su ambiente, o entre las partes de un sistema aislado es Ex. El cálculo de exergías para contrastes entre sistemas finitos se puede plantear por ejemplo a partir de la Ref. [6].

5. Conclusiones

El análisis de la simetría que juegan Q y W en el primer axioma lleva a la formulación del segundo axioma de la termodinámica en términos de motores no solamente térmicos, sino también de motores que funcionan con fuente primaria de energía el trabajo. Dado que los procesos de trabajo son múltiples, así serán también las varias formulaciones del segundo axioma, los distintos tipos de motores, sus trabajos y eficiencias máximas. El segundo axioma así generalizado implica que la posibilidad de realización de trabajo necesariamente depende de contrastes o desequilibrios entre un sistema y su ambiente, o entre las subpartes de un sistema considerado aislado. A cada contraste corresponde una función de las variables de los dos sistemas, llamada exergía, que es la máxima cantidad de trabajo que puede obtenerse del contraste, por un lado, y por otro la creación de contrastes demanda necesariamente la realización de un trabajo. Se espera didácticamente que la exposición del estudiante de termodinámica a estas generalizaciones, que extienden las preguntas y las respuestas en donde las dejó Carnot, le permita profundizar en su entendimiento de esta disciplina y que, por consiguiente, su aprendizaje sea más significativo que en la exposición tradicional solamente mediante el empleo de motores y contrastes térmicos.

1. S. Carnot, *Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego y sobre las máquinas aptas para desarrollar esta potencia*, (Instituto Politécnico Nacional, México, 1963).
2. R.P. Feynman, *Lectures on physics, Vol. 1*, (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Massachusetts, EUA, 1965).
3. M.W. Zemansky, *Heat and thermodynamics*, 5^a edición, (McGraw-Hill, New York, USA, 1968).
4. I. Campos, *(comunicación personal)*.
5. K.E. Eriksson, *Fundamentals of exergetics I*/Report No. 81-3, (Physical Resource Theory, University of Chalmers, Gotemburgo, Suecia, 1981).
6. H.S. Leff, *Am. J. Phys.* **55** (1987) 701.
7. V.K. La Mer, *Am. J. Phys*, **22** (1954) 20.
8. T.S. Kuhn, *Am. J. Phys*, **23** (1955) 91.
9. V.K. La Mer, *Am. J. Phys*, **23** (1954) 95.
10. M.A. Hirshfeld, *Am. J. Phys*, **23** (1954) 103.
11. T.S. Kuhn, *Am. J. Phys*, **23** (1955) 387.