

## TQ7. Segundo principio de Termodinámica

121. En todas las civilizaciones, y desde el siglo XII, se han creído inventar ingenios, que se movieran sin esfuerzo externo alguno, eran los móviles perpetuos que surgieron en las ferias, y en las novelas, casi siempre denostadas por los científicos. En 1803, el padre de uno de los científicos más importantes en el campo de las máquinas térmicas, Sadi Carnot, en su libro "Principios fundamentales del equilibrio y movimiento" manifestaba que el móvil perpetuo era imposible, ello se demostró posteriormente porque:

- a) No se cumplía el principio de conservación de la energía
- b) No se ajustaba al primer principio de Termodinámica
- c) No se cumplía la ley de Hess
- d) No se mantenía constante la temperatura

### SOLUCIÓN

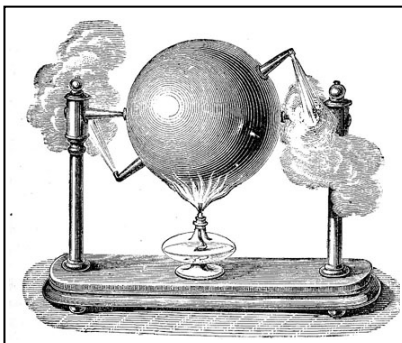
Los móviles perpetuos que no cumplían el primer principio de termodinámica, fueron llamados posteriormente móviles perpetuos de primera especie. Por eso es correcta la propuesta b.

122. Los móviles perpetuos que no cumplían el primer principio de termodinámica, se denominaron de primera especie. Era evidente que el trabajo se podría convertir en calor, por eso nos frotamos para calentar las manos, sin embargo lo contrario no era posible del todo. El dispositivo que lo producía se denominó máquina térmica, en ella:

- a) Todo el trabajo se convertía en calor
- b) Sólo se convertía en trabajo la energía interna
- c) La variación de la energía interna era cero
- d) Sólo una parte de la energía calorífica se convertía en trabajo

### SOLUCIÓN

En una máquina térmica sólo una parte de la energía calorífica se convertía en trabajo.

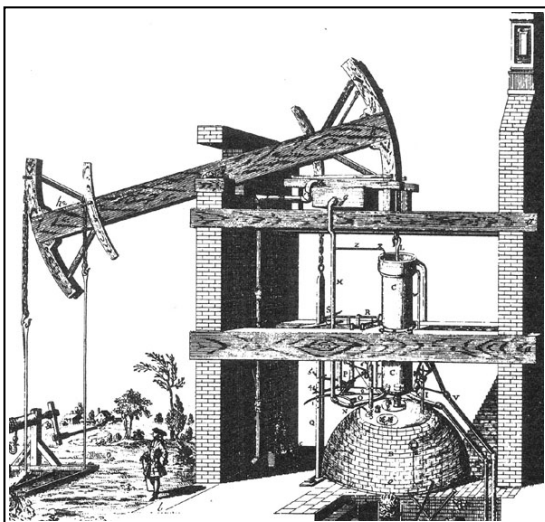


123. El objetivo inicial de una máquina térmica fue producir movimiento a partir del calor, esta idea se plasmó en la antigua Grecia, en la eolipila de Herón de Alejandría (IIa.C.) En ésta, el movimiento se producía al salir vapor de agua por orificios estratégicos de un calderín capaz de girar unido a la caldera donde se calentaba el agua, por aplicación del principio de acción y reacción. En ella, la energía calorífica se transformaba en:

- a) Trabajo de rozamiento
- b) Energía cinética de rotación
- c) Energía interna de las moléculas de vapor de agua
- d) Fuerza para hacer girar la esfera

### SOLUCIÓN

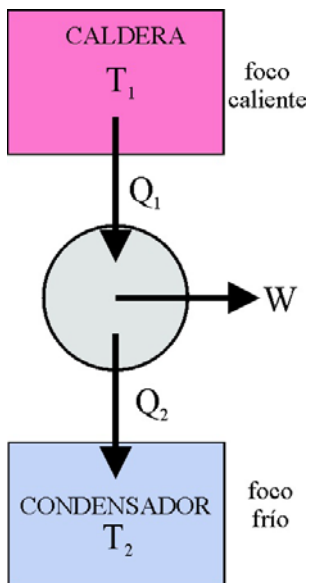
Se transformaría en energía cinética de rotación de la esfera



124. Aprovechando el llamado "poder del vapor de agua", y a finales del siglo XVII, los ingenieros ingleses y franceses crean las primeras máquinas de vapor, que levantan cargas, mueven molinos, desplazan pesadas piezas, tales como los ingenios de Papin (1647-1712), inventor de la olla a presión, Savery (1650-1715), de Newcomen (1663-1729, en la figura y la máquina de Watt (1736-1819), con la que se inició la revolución industrial. En todas ellas:

- a) Toda la energía calorífica se transforma en trabajo
- b) Toda la energía calorífica se transforma en energía interna
- c) Solo una parte de la energía calorífica se transforma en trabajo

SOLUCIÓN: La solución correcta, siguiendo test anteriores es la c.



125. Sadi Carnot (1796-1832), ingeniero francés, apasionado por la máquina de vapor, las estudia y elabora toda una explicación creando la máquina ideal cíclica que lleva su nombre. En 1824 expone sus argumentos en “Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego y sobre las máquinas”. Supuso que la potencia motriz de la máquina térmica procedía del paso del calórico (todavía existía dicha teoría) desde un depósito de calor, caldera u hogar hasta otro frío que actuaba como un sumidero de calor, condensador o refrigerante.

Naturalmente la máquina de Carnot, se ideó cuando todavía no se había estudiado la conversión de calor en trabajo (1840), ni enunciado las primeras leyes termodinámicas (1840-1850). En contra de lo que se cree Carnot nunca definió un rendimiento para su máquina, sino que enunció su “máximo servicio”, esto es la máxima cantidad de agua que sería elevada para una cantidad de carbón empleada en calentar la caldera. Actualmente se definiría como la relación entre:

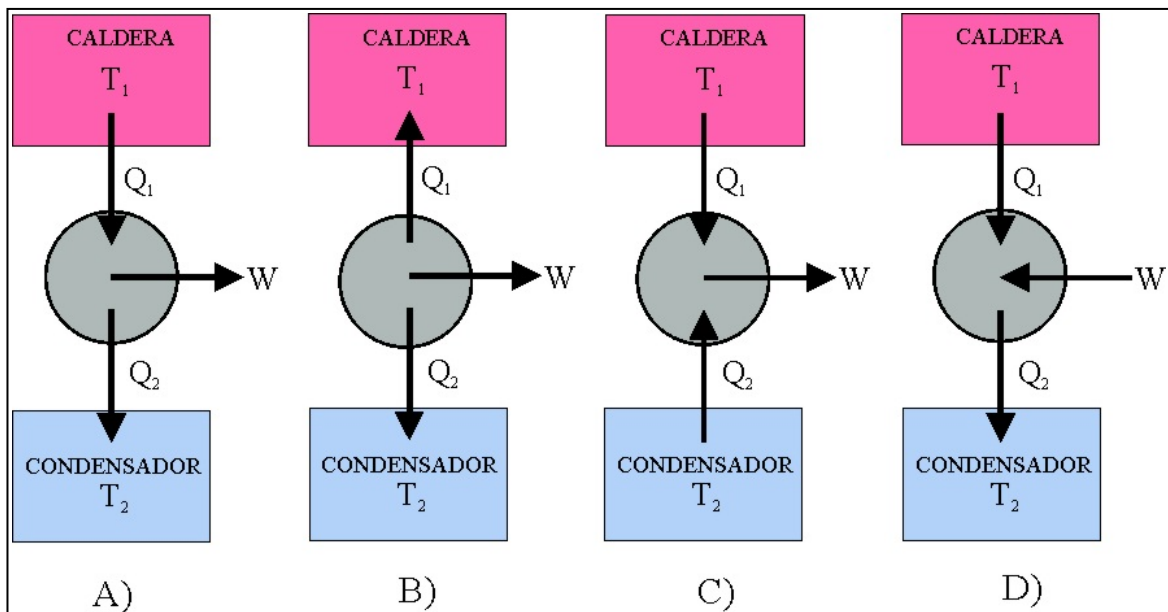
- a) La energía interna consumida y el trabajo desarrollado
- b) El trabajo desarrollado y la energía calorífica consumida
- c) La energía calorífica consumida y el trabajo desarrollado
- d) La temperatura del foco caliente y la del foco frío

**SOLUCIÓN**

El rendimiento o eficiencia de una máquina térmica, se define como la relación entre el trabajo efectuado y el calor recibido. Calculándose el primero por la diferencia,  $Q_1 - Q_2$ , dado que debe conservarse la energía. El rendimiento o

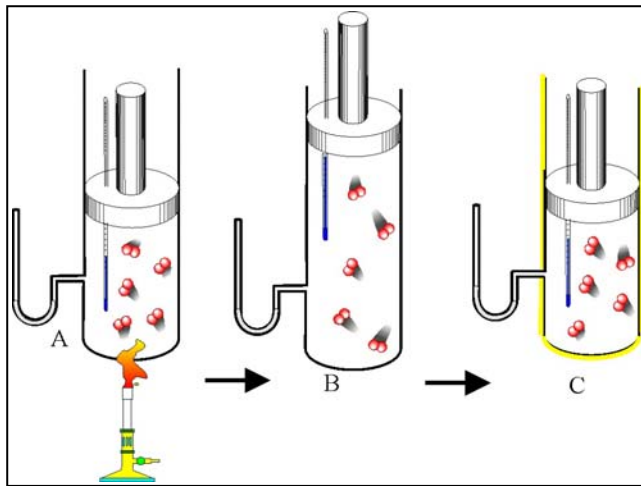
eficiencia será por lo tanto 
$$\varepsilon = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

126. El nombre de Sadi, se lo pusieron en honor a un poeta persa del siglo XIII, Sadi Musharif, muy de moda en París en la época revolucionaria. Su padre Lázaro, había demostrado que los móviles perpetuos eran imposibles. Él establece lo que sería llamado posteriormente segundo principio de termodinámica (todavía no se había enunciado el primero), indicando que “la potencia motriz de las máquinas solo depende de las temperaturas entre la que se transporta el calórico”. Sin embargo en las notas que dejó no publicadas, debido a su temprana muerte, se declaraba escéptico en la conversión del calor en trabajo. El esquema que da para una máquina térmica de todos los datos



será el a)  
**SOLUCIÓN**

El único que se corresponde con el esquema presentado en el test anterior es el A)

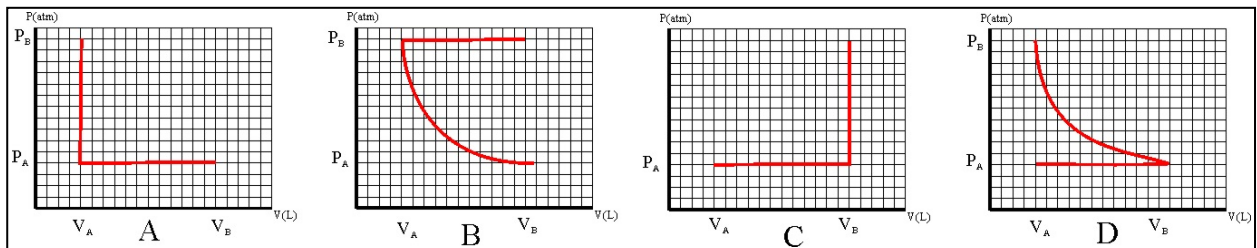


127. En el esquema de la figura se representa un proceso con varias transformaciones que experimenta un gas ideal, desde A hasta C, dichas transformaciones implicarían, en el orden dado, procesos:

- a) Isobárico e isocórico
- b) Adiabático e isobárico
- c) Isobárico e isotérmico
- d) Isobárico y adiabático
- e) Isotérmico y adiabático

Nota: La línea amarilla representa una pared aislante

Y el gráfico P/V que mejor lo representa de todos los dados:



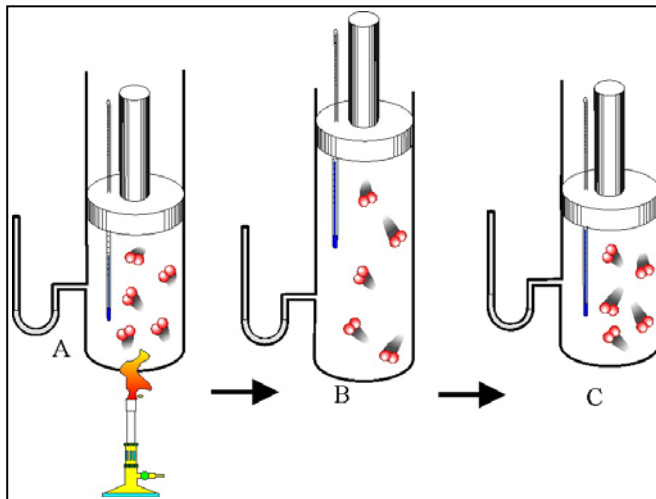
Es el a)  
**SOLUCIÓN**

b)

c)

d)

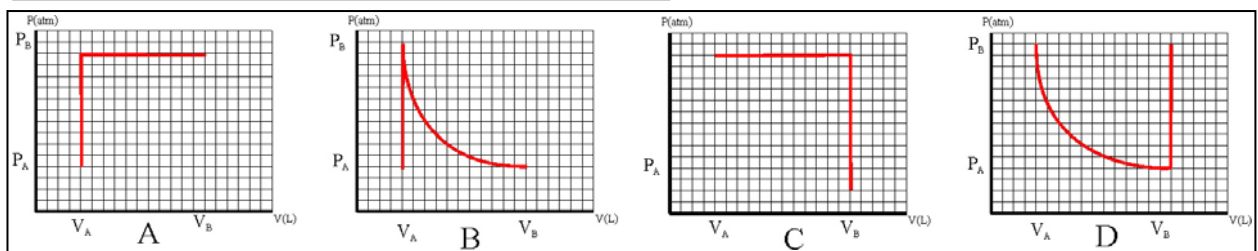
El proceso primero es isobárico, aumenta el volumen y la temperatura, pero no la presión, y después adiabático, porque además existe una pared adiabática en el sistema, por lo que las respuestas son las d.



128. En el esquema de la figura se representa un proceso con varias transformaciones que experimenta un gas ideal, desde A hasta C, dichas transformaciones implicarían, en el orden dado, procesos:

- a) Isobárico e isocórico
- b) Adiabático e isobárico
- c) Isobárico e isotérmico
- d) Isobárico y adiabático
- e) Isotérmico y adiabático

Y el gráfico P/V que mejor lo representa de todos los dados:



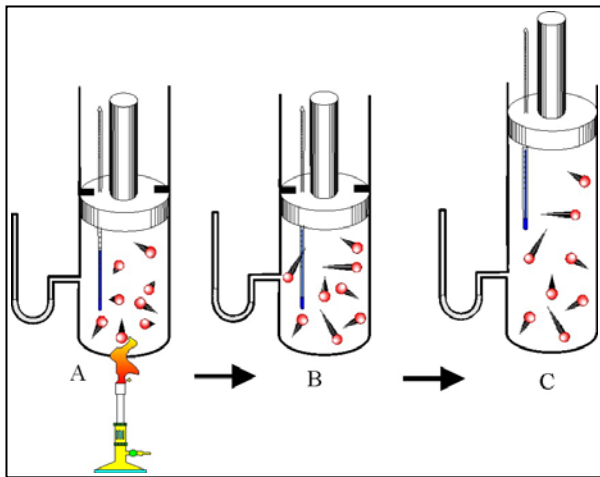
Es el a)  
**SOLUCIÓN**

b)

c)

d)

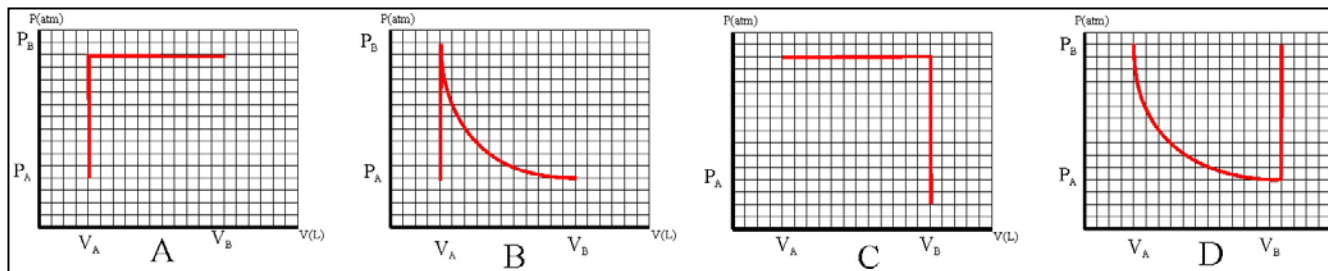
El en paso de A as B, el sistema recibe calor, aumenta la temperatura y por lo tanto la velocidad de las moléculas, y el volumen, manteniéndose constante la presión (véase el manómetro), es un proceso isobárico. De B a C, la temperatura se mantiene constante (véase el termómetro y la velocidad de las moléculas, disminuyendo el volumen; es un proceso isotermo. Así la primera solución es la c, y la segunda la b.



129. En el esquema de la figura se representa un proceso con varias transformaciones que experimenta un gas ideal, desde A hasta C, dichas transformaciones implicarían, en el orden dado, procesos:

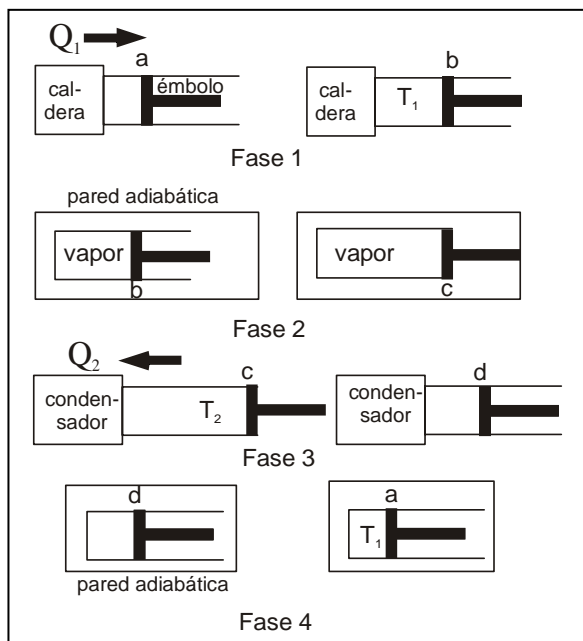
- a) Isocórico e isobárico
- b) Adiabático e isobárico
- c) Isocórico e isotérmico
- d) Isobárico y adiabático
- e) Isotérmico y adiabático

Y el gráfico P/V que mejor lo representa de todos los dados:



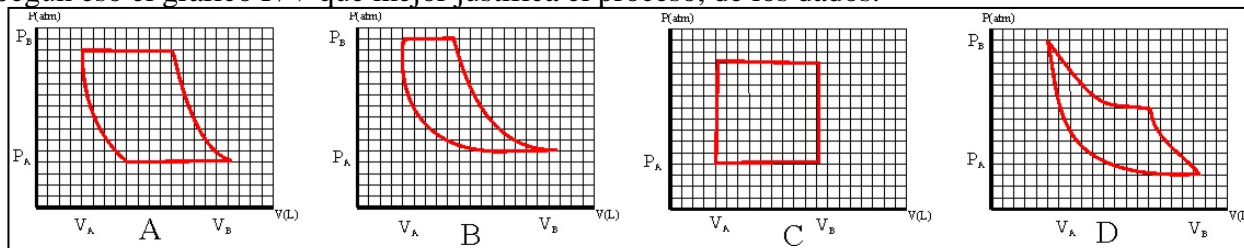
Es el a)  
SOLUCIÓN

El sistema de A a B, recibe calor a volumen constante, es un proceso isocórico, y de B a C es una expansión isotérmica, pues no varía la temperatura ni la velocidad de las moléculas. La primera respuesta es la c y la gráfica es la b.



130. Sadi Carnot, murió muy joven a los 36 años, en una epidemia de cólera que asoló la región de París, pero sus años como científico fueron muy fructíferos pues describió una máquina térmica ideal en la cual una sustancia tal como el vapor de agua, encerrado en un cilindro unido a un pistón, en una primera fase se expansionaba en contacto con la caldera u hogar, tomando el calor suficiente para mantener constante su temperatura. En la segunda fase, se aislaba el depósito, con lo que la sustancia que continuaba expandiéndose disminuía su temperatura. En la tercera, la sustancia en contacto con el foco frío (condensador o refrigerante) se comprimía liberando el calor suficiente para mantener constante su temperatura. Por fin en la cuarta fase, se aislaba la sustancia del sumidero, de forma que al continuar su compresión la temperatura aumentaba hasta alcanzar las condiciones iniciales, con lo que se cerraba el ciclo.

Según eso el gráfico P/V que mejor justifica el proceso, de los dados:



es el a)      b)      c)      d)

SOLUCIÓN

Los procesos indicados son una expansión isotérmica ( $T^a=cte.$ ) Fase 1, seguida de otra adiabática (está aislado el depósito) Fase 2. Después una compresión isotérmica (Fase 3) y otra adiabática (Fase 4). Esto sólo se produce en el D.

131. Al afirmar la necesidad de dos focos térmicos con diferente temperatura para que un sistema pudiera transformar el calor en trabajo, estaba enunciando Carnot, el segundo principio de termodinámica (uno de los múltiples enunciados), que podría circunscribirse a la imposibilidad de efectuar trabajo a partir de una sola fuente calorífica. Las máquinas que no la cumplieran se denominaron móviles perpetuos de segunda especie, mientras que las que incumplían también el primer principio, serían los de tercera especie. Así si un barco se impulsara únicamente a partir de la energía calorífica extraída del mar, podría considerarse un móvil perpetuo de:

- a) Tercera especie                      b) Segunda especie                      c) Primer especie

**SOLUCIÓN:**

*Por lo dicho anteriormente sería de segunda especie, ya que no incumple el primer principio de termodinámica pues el trabajo efectuado se desarrollaría no sólo a partir del calor absorbido por el agua, sino también modificando la energía interna de sus moléculas.*

132. El ciclo de Carnot es un ciclo ideal con el máximo rendimiento. Cualquier máquina en iguales condiciones, lo tendría inferior. Sin embargo el hombre considerado como una máquina tiene un rendimiento del 25%, y si se aplicara la fórmula del rendimiento de Carnot, dado que trabaja aproximadamente entre 37°C (309K) y 15°C supuesta temperatura del medio externo (288K), produciría un rendimiento del 7%, muy inferior al real, lo cual parece una contradicción, sin embargo se debe a que en el organismo humano lo que se transforma en trabajo es energía química, mucho más ordenada que la térmica.

Rendimiento máximo de una máquina	
Máquina de vapor	15%
Turbina de	35%

En la tabla que se da se observan los rendimientos de diferente máquina, según eso, y teniendo en cuenta que el foco frío está a la temperatura externa atmosférica dirás que la que está a más temperatura es la:

- a) Máquina de vapor      b) Turbina de vapor      c) Motor de gasolina      d) Motor Diesel

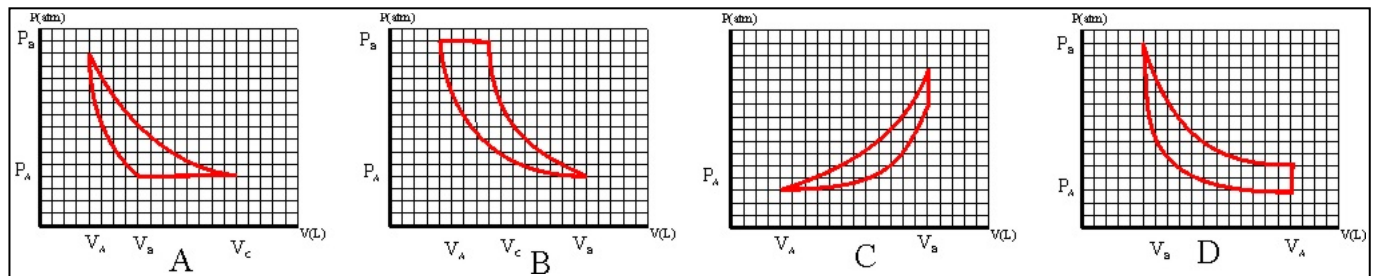
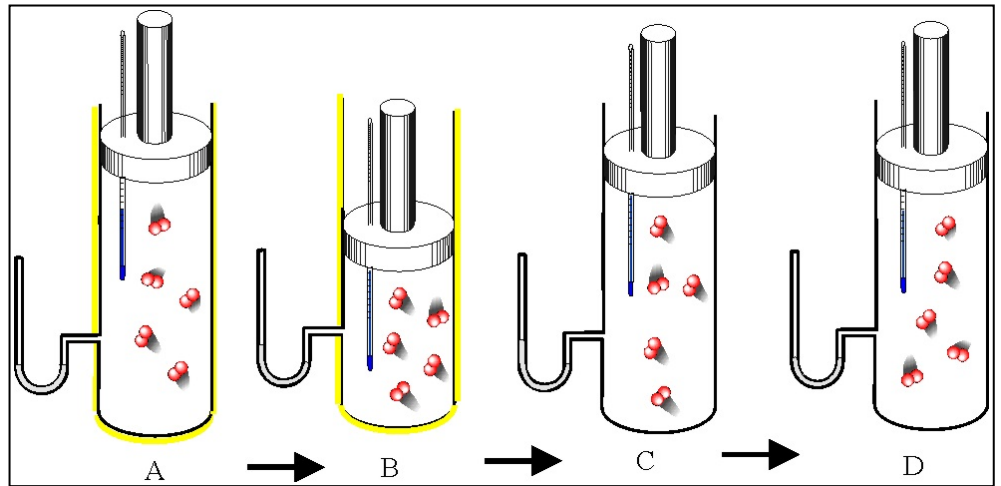
**SOLUCIÓN:**

*Cuanto mayor sea la diferencia entre los focos caliente y frío, de una máquina térmica ideal que funcione a través de in ciclo de Carnot, mayor será el rendimiento, por lo tanto si el rendimiento es mayor, mayor deberá ser la diferencia de temperaturas, puesto que la del foco frío es la misma en todas ellas, la de mayor temperatura en el foco caliente deberá ser el motor diesel, suponiendo que se comportara con una máquina térmica ideal, naturalmente la mayoría de los motores de explosión se comportan según un ciclo de Otto, con dos isocoras y dos adiabáticas.*

133. El proceso de la figura representa una transformación cíclica en un gas ideal que evoluciona desde A hasta D:

Nota: La línea amarilla representa una pared aislante

La gráfica P/V que mejor lo representaría de las dadas y el proceso que más trabajo desarrolla



sería la ; a)

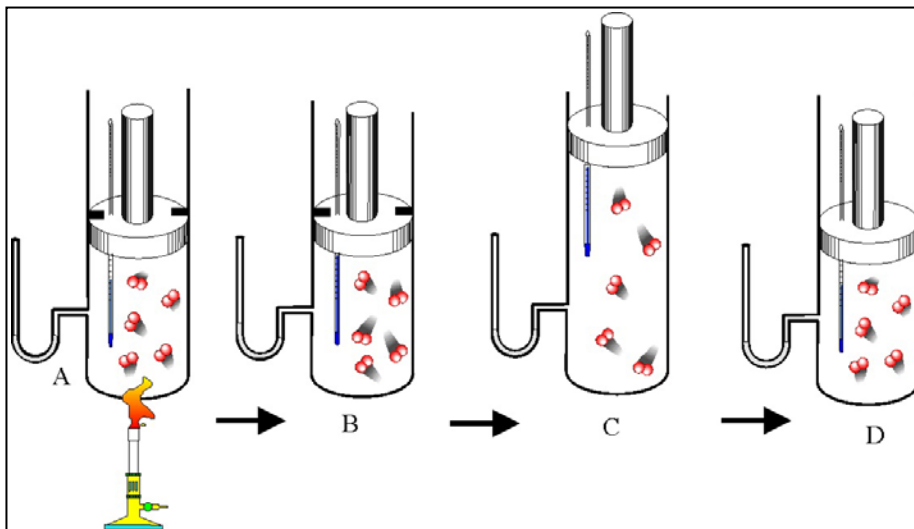
b)

c)

d)

SOLUCIÓN:

El dibujo indica que en el paso de A a B, es una compresión adiabática, seguida de una expansión isotérmica, cerrándose el ciclo con un enfriamiento isocórico, hasta alcanzar la presión inicial cerrando el ciclo, esto sólo ocurre en el D. Como el trabajo en un ciclo se mide por la superficie abarcada, el máximo trabajo sería el ciclo B.



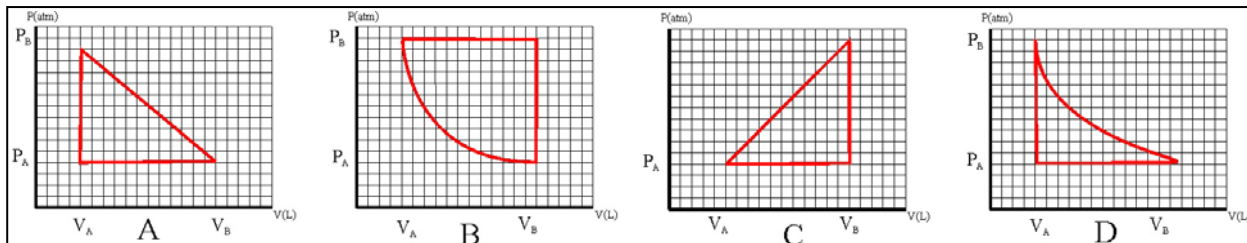
134. El proceso de la figura representa una transformación cíclica en un gas ideal que evoluciona desde A hasta D: La gráfica P/V que mejor lo representaría de las dadas y el ciclo en el que se desarrolla mayor trabajo sería el:

a)

b)

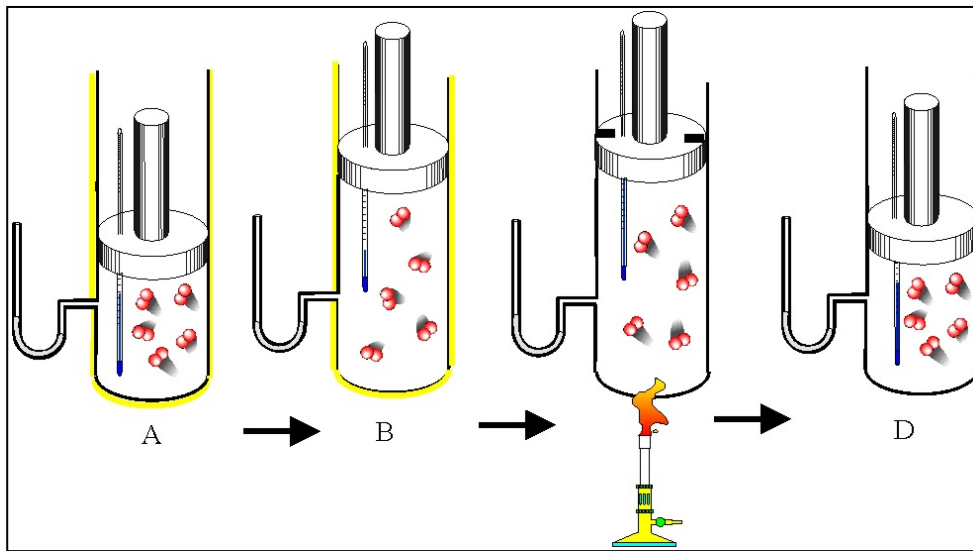
c)

d)



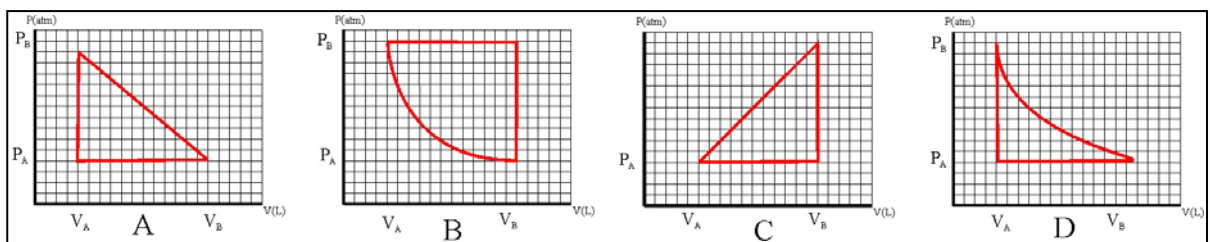
SOLUCIÓN:

El dibujo indica que en el paso de A a B, es un proceso isocórico en el que el sistema recibe energía, seguida de una expansión isotérmica, cerrándose el ciclo con un enfriamiento isobárico, hasta alcanzar la presión inicial cerrando el ciclo, esto sólo ocurre en el D. Como el trabajo en un ciclo se mide por la superficie abarcada, el máximo trabajo sería el ciclo B.



135. El proceso de la figura representa una transformación cíclica en un gas ideal que evoluciona desde A hasta D. La gráfica P/V que mejor lo representaría de las dadas sería la ; a) b) c) d)

:  
Nota: La línea amarilla representa una pared aislante



**SOLUCIÓN:**

El dibujo indica que en el paso de A a B, es una expansión adiabática, seguida de un proceso isocórico en el que el sistema recibe energía, cerrándose el ciclo con un enfriamiento isobárico, hasta alcanzar la presión inicial cerrando el ciclo, esto sólo ocurre en el B. Como el trabajo en un ciclo se mide por la superficie abarcada. El máximo trabajo sería el ciclo B.

136\*.Rudolph Clausius introdujo en 1850, una nueva función termodinámica que primero denominó energía inútil y después entropía, palabra griega derivada de tropeion, que significa camino o dirección hacia dentro, que va a medir el grado de desorden en una reacción química, y la definió de forma que "se pareciera tanto como fuera posible a la palabra energía, puesto que ambas magnitudes estaban tan estrechamente relacionadas en su significado físico, que creemos ventajoso la existencia de cierta semejanza en sus nombres", acuñando el símbolo S para representarla. La letra S que la simboliza puede indicar con sus trazos curvilíneos el sentido de giro hacia dentro, por aplicación de la regla del tornillo. Dado que el desorden va relacionado con los grados de libertad de un sistema, podrás decir que un aumento de entropía en un proceso implica:

- a) Otro de energía interna
- b) Un aumento del desorden del sistema
- c) Una disminución del trabajo efectuado por el sistema
- d) Una disminución de la estabilidad del sistema

**SOLUCIÓN:**

El aumento de entropía supone directamente aumento del desorden del sistema, lo cual también implica una disminución de la estabilidad, indirectamente si el sistema al aumentar su desorden, aumenta la movilidad de sus moléculas, también podría aumentar su energía interna, por incremento de la temperatura.

137\*. El criterio clásico de espontaneidad de un proceso (Thomsen y Berthelot, 1878) decía que sólo aquellos en los que se liberaba energía se producirían de forma espontánea en ese sentido. Las teorías de enlace parecían corroborar la teoría; evidentemente siempre que se produjeran uniones más estables, el proceso tendría lugar. Sin embargo estamos acostumbrados a observar en nuestro entorno muchos procesos, que aparentemente surgen espontáneamente sin ninguna acción externa y que sin embargo requieren energía. Se deja olvidado un vaso con agua encima de la mesilla de noche, y al cabo de cierto tiempo el agua se ha evaporado, aunque la temperatura del entorno era similar a la del sistema. El proceso requiere energía pues hay que romper enlaces de hidrógeno intermoleculares; es endotérmico y la energía requerida se mide a través de la entalpía de vaporización, y sin embargo se produce espontáneamente. Ello es debido a que el vapor de agua :

- a) Tiene más entropía que el agua en estado líquido
- b) Tiene mas energía interna
- c) Puede efectuar un trabajo
- d) Tiene más grados de libertad que el agua en estado líquido

*SOLUCIÓN:*

*El vapor de agua, debido a su estado físico, no solo tiene más energía interna, sino más entropía que el agua en estado líquido ya que sus moléculas están más desordenadas.*

138\*. Boltzmann, fue un controvertido químico físico de la universidad de Viena, de carácter genial y depresivo cuyas teorías sobre el comportamiento desordenado de las moléculas gaseosas, no fueron bien acogidas por el mundo científico. Veraneando con su familia en Duino, en la costa del Adriático, se ahorcaría un día festivo, mientras su mujer y su hija se bañaban. En la lápida de mármol de su mausoleo en Viena, realizada por el escultor Ambrosi, sólo aparece una simple fórmula:  $S = k \ln W$ , siendo  $W$  el número de disposiciones diferentes que puede tomar un sistema químico, y  $k$  una constante que llevaría su nombre. Las disposiciones diferentes son una medida estadística, sin dimensiones e indicaría

- a) La probabilidad de que ocurra un suceso
- b) El desorden de un proceso
- c) La situación más probable de un suceso
- d) La tendencia de un proceso

*SOLUCIÓN:*

*El número de disposiciones diferentes  $W$ , que puede tomar un sistema, implica las posibilidades que tiene ese sistema de desordenarse, ya que a mas posibilidades, mas disposiciones posibles de las moléculas gaseosas con velocidades distintas, a las que hacía referencia Boltzmann, y a mas disposiciones posibles mayor es la tendencia a desordenarse. Por lo tanto serían correctas las propuestas a y b.*

139\*. La entropía de un cristal perfecto con todas sus partículas perfectamente ordenadas es nula (3º Principio de Termodinámica enunciado por Nernst en 1906), e irá aumentado si el estado físico supone una transición entre el orden y el desorden, o sea desde sólido, a líquido y gas. Así mismo será influida por todas las variables que afecten a dichas tendencias, por ejemplo la temperatura, el peso atómico o molecular, complejidad del compuesto, el tipo de red en los sólidos y su compacidad. Por este motivo podrás asegurar que siempre aumenta cuando:

- a) Se deja fundir un cubito de hielo que flota en un vaso con agua.
- b) Se condensa formando cristales el vapor de yodo al enfriarse.
- c) Se disuelve un poco de sal común en agua.
- d) Se echa agua sobre una disolución de ácido sulfúrico 2N.

*SOLUCIÓN:*

*La justificación se hará verificando el aumento o disminución de desorden, en función de los cambios físicos y fenómenos presentados. Aumenta la entropía en el a, y en el c, al pasar de sólido a líquido, disminuirá en el b por la misma razón. La dilución de disoluciones concentradas siempre aumenta el desorden, por ello crece la entropía en d.*



140. En la historia de la termoquímica existen dos físicos con apellidos fácilmente confundibles: Thompson y Thomson, que con un intervalo de 30 años, nos dejaron 2 principios termodinámicos. Benjamín y William, uno norteamericano y otro inglés. Ambos eran conocidos por otro nombre, y alcanzaron la nobleza: lord Rumford y lord Kelvin, respectivamente. Este último tuvo una frase que pasó a todos los textos de termodinámica: "*El universo tiende al caos*", que resume el segundo principio. Ello era debido a que en un sistema como el universo las transformaciones naturales siempre ocurren a través de:

- a) El trabajo desarrollado sea el mínimo
- b) La variación de entalpía siempre sea máxima
- c) La variación de entropía siempre sea máxima
- d) La variación de energía interna sea siempre constante

**SOLUCIÓN:**

*Los procesos que ocurren espontáneamente, tal como son los procesos naturales, siempre aumenta la entropía, y un aumento de entropía implica siempre un mayor desorden, o sea un estado caótico.*