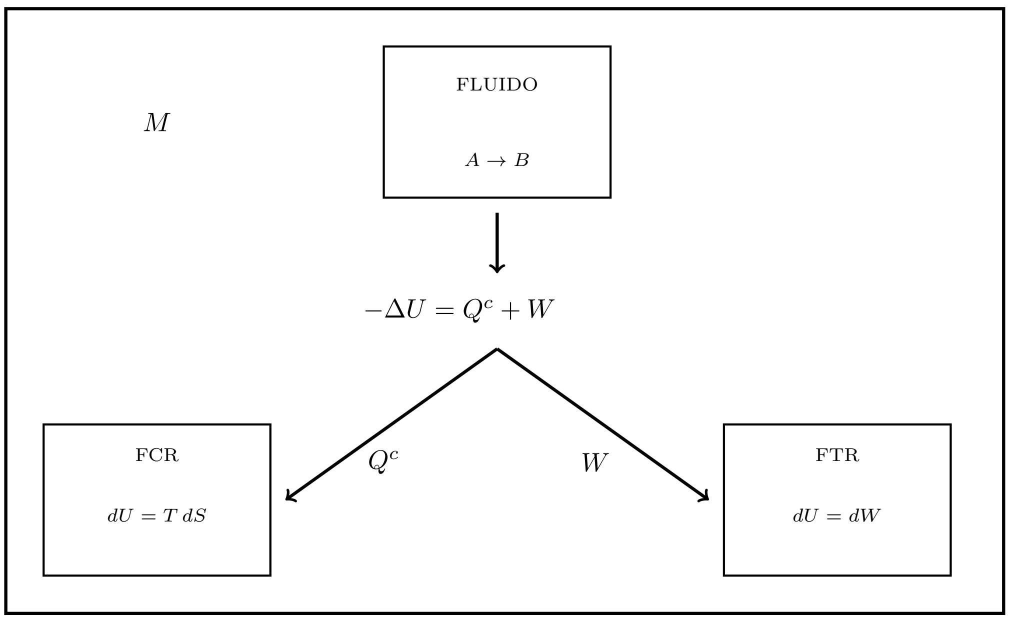
Trabajo máximo. Algunas acotaciones

G.A. Raggio



Anoto aquí algunas cuestiones aclaratorias al tratamiento del llamado *Teorema del Trabjo Máximo* como se presenta en el libro de H.B. Callen y en las Notas de S. Cannas.

Las maquinas M que considero son sistemas (termodinámicos) compuestos por tres (sub-) sistemas: un sistema termodinámico (especificamente un fluido simple) que realiza un proceso de un estado de equilibrio A a un estado de equilibrio B; una fuente de calor reversible (FCR), y una fuente de trabajo reversible (FTR). Sobre las fuentes no tengo nada que agregar a lo presentado en las notas de Cannas. Es crucial que para la FCR, en tanto y en cuanto está mecanicamente aislada y sólo puede transferir calor, se tiene $dU = TdS$. Mientras que para la FTR se tiene $dS = 0$.

Supongo que $\Delta U = U_B - U_A$ es dado. La argumentación que sigue es independiente del signo de ΔU. La energía libre disponible para las fuentes es entonces $-\Delta U$ que se reparte en una transferencia de calor Q^c del fluido a la FCR y un trabajo realizado W sobre la FTR de modo que (por la conservación de la energía interna válida para M):

$$-\Delta U = Q^c + W\ .$$

El supra-índice c refiere a la FCR. Tengase en cuenta que desde el punto de vista del fluido, este realiza trabajo $-W$ y transfiere calor $-Q$. Con nuestra convención sobre los signos, $W > 0$ significa que el fluido realiza trabajo sobre la FCR y $Q^c > 0$ significa que el fluido pierde energía interna en forma de calor que es transferida a la FCR.

El balance entrópico para M es entonces el siguiente.

$$\Delta S_M = \Delta S^c + \Delta S \geq 0$$

con igualdad si el proceso $A \to B$ es reversible ya que las fuentes son ambas reversibles. Se tiene $\Delta S = S_B - S_A$ y

$$\Delta S^c = \Delta S_M - \Delta S \geq -\Delta S \ , \tag{1}$$

con igualdad si el proceso de base es reversible. El balance energético es:

$$\Delta U_M = 0 \ , \ \ Q^c = \Delta U^c = \int_{S_o^c}^{S_o^c + \Delta S^c} T^c(\zeta, V^c, \boldsymbol{X})\, d\zeta \ , \ \ W = -Q^c - \Delta U = -Q^c - (U_B - U_A) \ .$$

Aquí, T^c es la función de la entropía, el volumen de la FCR, y otras posibles variables extensivas que da la temperatura de la FCR[1]. S_o^c es la entropía del la FCR para la situación inicial donde A es el estado del fluido y no hay intercambio alguno con las fuentes. Claramente W será maximal si Q^c es minimal. Ahora, usando (1),

$$Q^c = \Delta U^c = \int_{S_o^c}^{S_o^c + \Delta S^c} T^c(\zeta, V^c, \boldsymbol{X})\, d\zeta$$

$$= \int_{S_o^c}^{S_o^c - \Delta S + \Delta S_M} T^c(\zeta, V^c, \boldsymbol{X})\, d\zeta = \int_{S_o^c}^{S_o^c - \Delta S} T^c(\zeta, V^c, \boldsymbol{X})\, d\zeta + \int_{S_o^c - \Delta S}^{S_o^c - \Delta S + \Delta S_M} T^c(\zeta, V^c, \boldsymbol{X})\, d\zeta \ .$$

Pero la primera integral (de S_o^c hasta $S_o^c - \Delta S$) coincide con el calor Q^c en el caso reversible ($\Delta S^c = -\Delta S$):

$$Q^c_{rev} = \int_{S_o^c}^{S_o^c - \Delta S} T^c(\zeta, V^c, \boldsymbol{X})\, d\zeta \ ; \tag{2}$$

y para la segunda integral (de $S_o^c - \Delta S$ hasta $S_o^c - \Delta S + \Delta S_M$) el Teorema del Valor Medio de la Integración nos dice que

$$\int_{S_o^c - \Delta S}^{S_o^c - \Delta S + \Delta S_M} T^c(\zeta, V^c, \boldsymbol{X})\, d\zeta = T^c(\zeta_o, V^c, \boldsymbol{X})\, \Delta S_M \ ,$$

con ζ_o un valor de la entropía de la FCR intermedio entre los límites de integración. Ya que la temperatura (termodinámica) es positiva, esta última integral es, por (1), no-negativa y nula si y sólo si $\Delta S_M = 0$, o sea en el caso reversible. Hay un incremento no-negativo de Q^c respecto de Q^c_{rev}:

$$Q^c - Q^c_{rev} \geq 0 \ , \tag{3}$$

con igualdad para el caso reversible. Se desprende de esto que Q^c_{rev} es entonces minimal y, en el caso reversible W es maximal e igual a

$$W_{max} = W_{rev} := -Q^c_{rev} + U_A - U_B \ . \tag{4}$$

$$W \leq W_{max} = W_{rev} \ , \tag{5}$$

donde hay igualdad si y sólo si el proceso es reversible[2]. Las ecuaciones (5), (3) complementadas con (4) y (2) constituyen el llamado *Teorema del Trabajo Máximo*.

Observe ahora que el signo de Q^c_{rev} está fijado por el signo de ΔS , ya que el integrando en (2) es positivo:

$$\Delta S > 0 \iff Q^c_{rev} < 0 \ ; \ \ \Delta S < 0 \iff Q^c_{rev} > 0 \ .$$

[1] Estamos suponiendo que el proceso de transferencia de calor en la FCR no altera las variables extensivas $(V, \boldsymbol{X})$ que es parte de la idealización que conlleva la caraterización de una FCR.

[2] Observese que el índice *rev* se refiere a la reversibilidad de $A \to B$.

Con esto obtenemos que:

$$W_{max} > -\Delta U \;\; \text{si } \Delta S > 0 \; ; \;\; W_{max} < -\Delta U \;\; \text{si } \Delta S < 0 \; .$$

Si $\Delta U < 0$ y $\Delta S > 0$ entonces $W_{max} > 0$ o sea que si el proceso $A \rightarrow B$ es reversible el fluido realiza trabajo vía la FTR y “absorbe” calor de la FCR (transformación de calor en trabajo). Si, en cambio $\Delta U > 0$ y $\Delta S < 0$ entonces en el caso reversible el fluido entrega calor a la FCR y la FTR realiza trabajo sobre el fluido (transformación de trabajo en calor). En los otros dos casos, i.e. $\Delta U < 0$ con $\Delta S < 0$ resp. $\Delta U > 0$ con $\Delta S > 0$, habrá transferencia de calor del fluido a la FCR (resp. al revés) pero no podemos inferir nada a priori sobre el signo de W_{max} que dependerá de la magnitud relativa de $Q^c <_{rev}$ y ΔU que tienen distinto signo.