

3. TERMODINÁMICA

3.3. SEGUNDO PRINCIPIO

El primer principio de la termodinámica es una forma de ley de conservación de la energía, y niega la posibilidad de que se verifiquen procesos en los que no se cumpla el principio de conservación de la energía. Pero, ¿el solo cumplimiento del Primer Principio nos asegura que un proceso es posible? Estamos acostumbrados a observar cómo, en la naturaleza, los procesos ocurren de forma espontánea en un sentido, y no en el contrario. Analicemos algunos ejemplos:

Ejemplo 1: Si dejamos una taza de café caliente en una habitación, veremos cómo, pasado un tiempo, esta se enfría. En este proceso, el calor cedido por la taza al aire de la habitación coincide con el que este absorbe, de tal forma que se cumple el Primer Principio. La transferencia de energía cesará cuando la taza y el aire de la habitación tengan la misma temperatura. Ahora bien, el proceso contrario, esto es, que la taza se caliente a costa de que el aire de la habitación se enfríe, no es un proceso espontáneo; no ocurre por sí solo. Si ocurriera, de forma que el aire cediera calor a la taza caliente de café y que este calor cedido coincidiera con el que absorbiera la taza, se estaría cumpliendo el Primer Principio, aunque todo sabemos que este proceso no es posible.

Este ejemplo, y muchos otros, nos muestran que el calor pasa de forma espontánea de los cuerpos que están a mayor temperatura a los cuerpos que se encuentran a menor temperatura. El proceso contrario puede ocurrir, por ejemplo, utilizando un frigorífico, pero no de forma espontánea. Para que ocurra es necesario un consumo de energía externo, el frigorífico se conecta a la red eléctrica, que aporta trabajo eléctrico.

Ejemplo 2: Una pelota de goma que se deja caer al suelo bota varias veces y finalmente alcanza el reposo, donde la energía potencial gravitatoria inicial se ha transformado en energía interna de la pelota y el suelo. Una pelota que se encuentra en el suelo, sin embargo nunca recibe energía interna del suelo y comienza a botar por sí sola.

Ejemplo 3: Si se mantienen oxígeno y nitrógeno en las dos mitades de un recipiente separadas por una membrana, y la membrana se perfora, las moléculas de oxígeno y nitrógeno se mezclan. Nunca observamos que una mezcla de oxígeno y nitrógeno se separe espontáneamente, dirigiéndose ambos elementos a lugares separados del recipiente.

Todos los anteriores son *procesos irreversibles*, es decir, suceden de *forma natural* sólo en un sentido. Sin embargo en todos se cumple el Primer Principio. Por tanto, el Primer Principio no restringe el sentido de un proceso pero satisfacerlo no asegura que el proceso ocurrirá realmente. El Segundo Principio de la Termodinámica permite entender por qué estos procesos sólo ocurren en un sentido, es decir, establece que procesos suceden o no de forma natural.

Clausius se propuso, a mediados del siglo XIX, encontrar alguna magnitud que pudiera medir cuantitativamente la tendencia de los sistemas a realizar un cambio determinado y en qué sentido se verifica. Así introdujo la magnitud llamada *entropía*, como una medida de la capacidad para que se realizase el cambio. Estudiaremos esta propiedad en el siguiente apartado. Por otro lado, el Segundo Principio no dice nada respecto a la rapidez con que se alcanza el equilibrio. En resumen, cuando el

Segundo Principio niega la posibilidad de un proceso, lo hace rotundamente; cuando afirma que es posible, sólo indica que puede realizarse. Si se trata de segundos o de siglos le es indiferente.

El enunciado del segundo principio y el concepto de entropía surgen como consecuencia del estudio del rendimiento de las máquinas térmicas, en concreto de las máquinas de vapor.

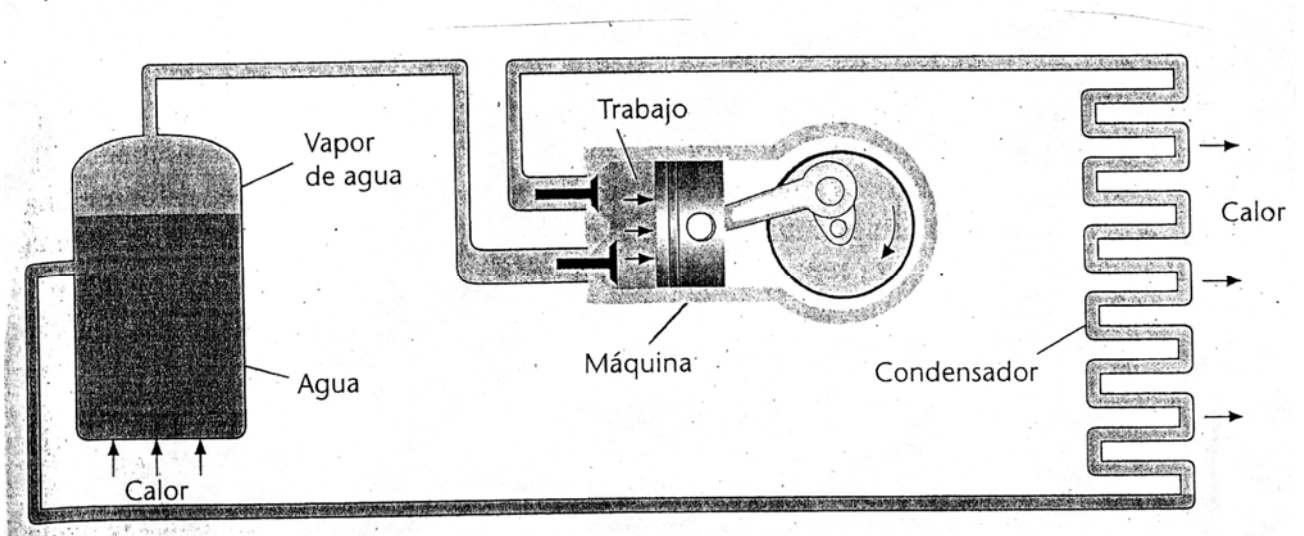
3.3.1. Segundo principio: enunciado a partir de las máquinas térmicas

Antes de definir una máquina térmica conviene definir el concepto de **foco calorífico**: se trata de aquel cuerpo con una capacidad calorífica tan grande como para poder suministrar o absorber cantidades finitas de calor sin sufrir un cambio apreciable de temperatura.

Una máquina térmica es un dispositivo en el que existe un fluido (fluido de trabajo) que, realizando un ciclo produce trabajo a partir de calor. El hecho de que el fluido realice un ciclo implica que vuelve a su estado termodinámico inicial en intervalos regulares.

Un ejemplo de máquina térmica puede ser una planta de vapor empleada para producir electricidad. Básicamente, este tipo de instalaciones consta de las siguientes etapas:

- 1) El agua líquida a temperatura ambiente se bombea a una caldera
- 2) El calor liberado en la combustión de carbón, petróleo u otro combustible en un horno se transfiere a la caldera, y el agua se convierte en vapor a una elevada temperatura.
- 3) La energía que contiene el vapor de agua se transforma en trabajo para mover una turbina (se expande contra un pistón) en la que el vapor se expande disminuyendo tanto su presión como su temperatura.
- 4) El vapor de agua sale de la turbina y se condensa mediante la transferencia de calor a los alrededores, produciéndose de nuevo agua líquida que regresa a la caldera. El fluido de trabajo recupera sus condiciones termodinámicas iniciales con lo que concluye el ciclo.

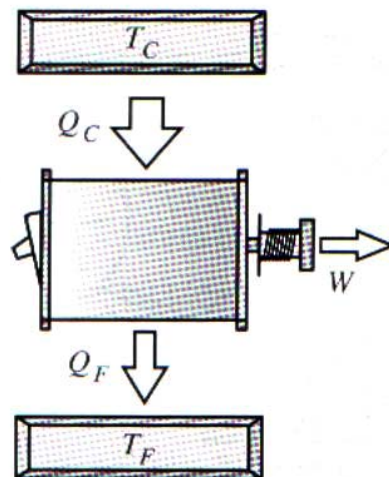


Las máquinas térmicas son diferentes unas de otras, pero existen unas características esenciales en los ciclos que en ellas tienen lugar. En toda máquina térmica existe una sustancia de trabajo (agua en la

máquina de vapor, aire y vapor de gasolina en los motores de combustión interna) que sufre los siguientes procesos:

- (1) Una extracción de calor Q_C de un foco calorífico a una temperatura T_C y que llamaremos foco caliente. En nuestro ejemplo, el foco caliente será el horno en el que se está quemando un combustible determinado y que libera un calor que es absorbido por el agua que se evapora en la caldera. La temperatura del foco caliente sería la temperatura de combustión.
- (2) La transformación de una fracción de calor Q_C en trabajo W . El vapor de agua mueve un pistón.
- (3) La disipación o eliminación de calor Q_F a un foco calorífico que actúa como foco frío a una temperatura T_F . Generalmente el foco frío suele ser la atmósfera o el agua que se toma de un río.

Un dibujo esquemático de una máquina térmica es el siguiente:



¿Por qué es necesario ceder obligatoriamente calor al foco frío?

A la salida de la turbina, donde se ha producido una cantidad neta de trabajo, el fluido está en unas condiciones termodinámicas lejanas a su estado inicial. Si queremos que esta máquina funcione de forma cíclica continua, hay que recuperar las condiciones iniciales del fluido. En este proceso de vuelta, debemos emplear una cantidad de trabajo sensiblemente menor que la producida en la etapa anterior.

¿Cómo cuantificar el funcionamiento de una máquina térmica?

El funcionamiento de un dispositivo se suele cuantificar como el cociente entre el resultado obtenido y el suministro para obtener dicho resultado. Para una máquina térmica el resultado obtenido es el trabajo producido y el suministro requerido es el calor que hay que entregar para su funcionamiento. Así el **rendimiento** η (ε) de una máquina térmica se define como el cociente entre el trabajo neto realizado por la máquina y la energía absorbida del foco caliente durante un ciclo:

$$\eta = \frac{W}{Q_C}$$

Puesto que la sustancia de trabajo realiza un ciclo, sus energía interna inicial y final es igual (función de estado) de modo que $\Delta U = 0$ y la aplicación del Primer Principio de la Termodinámica da como resultado:

$$\Delta U = Q - W = 0 \Rightarrow Q_{neto} = W \Rightarrow Q_C - |Q_F| = W_{máquina}$$

Por tanto, η puede escribirse como:

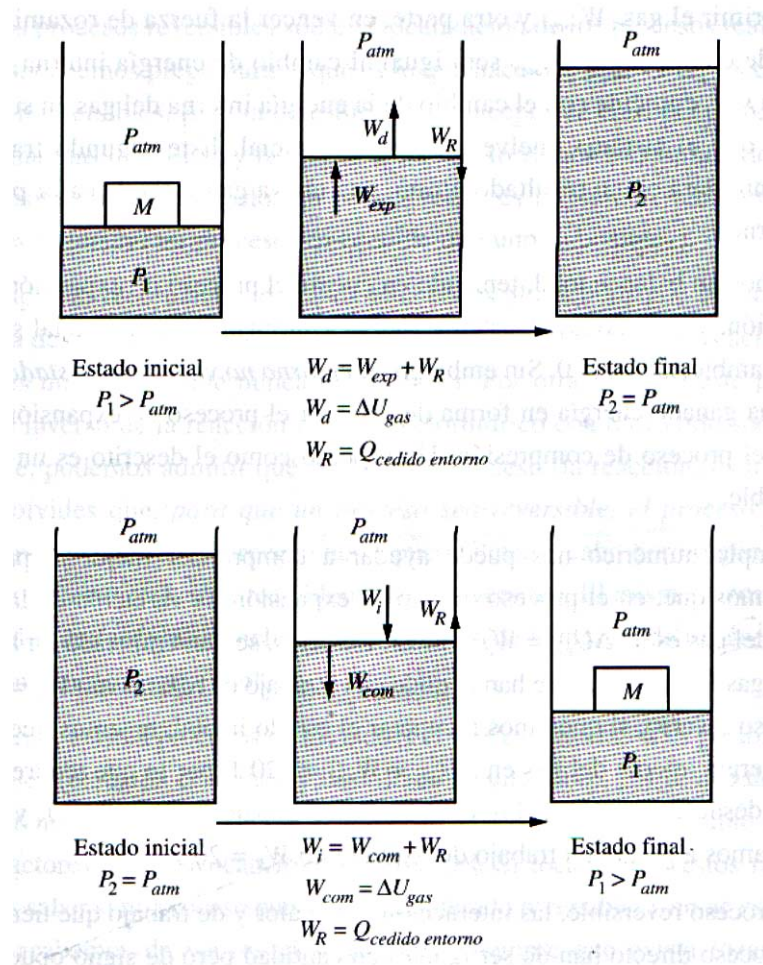
$$\eta = \frac{Q_C - |Q_F|}{Q_C} = 1 - \frac{|Q_F|}{Q_C}$$

Los rendimientos de las máquinas térmicas tienen valores típicos del orden del 40 – 50 %. La ecuación muestra que una máquina térmica solo podría tener un rendimiento del 100% ($\eta = 1$) si $Q_F = 0$, es decir, si no se cede ninguna energía al foco frío. Una máquina térmica de rendimiento perfecto tendría que ceder en forma de trabajo mecánico toda la energía que absorbe. Sin embargo, hasta ahora la experiencia ha negado la posibilidad de construir una máquina térmica con un rendimiento del 100%. A partir de este resultado, puede enunciarse el Segundo Principio de la Termodinámica del modo siguiente: *Es imposible construir una máquina térmica que, funcionando de manera cíclica, sólo produzca el efecto de absorber energía de un foco y convertirla en igual cantidad de trabajo (enunciado de Kelvin-Planck).*

3.3.2. Procesos reversibles e irreversibles

Un proceso *reversible* es aquel para el cual el sistema puede devolverse a las condiciones iniciales a lo largo del mismo camino, y para la cual cada punto a lo largo de dicho camino está en equilibrio térmico. Un proceso que no cumpla estos requisitos será *irreversible*.

Para entender la diferencia entre un proceso reversible y uno irreversible, vamos a analizar algunos ejemplos. Supongamos un cilindro que contiene un gas a una elevada presión P superior a la presión atmosférica y un pistón sujeto con una gran masa M que evita que este se eleve. El cilindro está aislado adiabáticamente del exterior de forma que la única interacción que puede tener lugar entre el gas y el entorno es en forma de trabajo. Al quitar la masa, M , el pistón comenzará a elevarse entregando un trabajo W_d al entorno. Este trabajo será igual, en valor absoluto al cambio de energía interna que experimente el gas. Al existir un rozamiento entre el pistón y el cilindro parte del trabajo W_d se empleará en vencer la fuerza de rozamiento W_R y el resto en expandir el gas W_{exp} . El trabajo, a su vez, se transforma en calor, que ganará el entorno.



Supongamos ahora que queremos devolver al gas a su estado inicial. La forma de conseguirlo será aplicando un trabajo, W_i por parte del entorno sobre el sistema. De nuevo, parte de este trabajo, W_i será empleado en comprimir el gas, W_{com} y otra parte, en vencer la fuerza de rozamiento. El trabajo de compresión W_{com} será igual al cambio de energía interna del gas que, a su vez, coincide con el cambio de la energía interna del gas en su expansión, ya que el sistema vuelve a su estado inicial. Este nuevo trabajo de rozamiento dará como resultado último una nueva ganancia de calor por parte del entorno.

Si hacemos un balance total, teniendo en cuenta el proceso de expansión y el de compresión, vemos cómo el sistema vuelve a su mismo estado inicial sin sufrir ningún cambio $\Delta U_{ciclo} = 0$. Sin embargo, el entorno no vuelve a su estado inicial, ya que ha ganado energía en forma de calor en el proceso de expansión y también en el proceso de compresión. Un proceso como el descrito es un proceso irreversible. En un proceso reversible, las interacciones de calor y trabajo que tienen lugar en el proceso directo han de ser iguales en cantidad pero de signo opuesto a las que tienen lugar en el proceso inverso. Esta es la condición que falla en nuestro ejemplo, en ambos procesos, el calor que proviene del trabajo de rozamiento es ganado por el entorno.

La mayoría de los procesos naturales son irreversibles; los procesos reversibles son una idealización. Para que un proceso sea reversible, lo primero que debe suceder es que el proceso inverso sea posible. Por otro lado, factores como el rozamiento, el que un proceso ocurra muy rápidamente son causa de irreversibilidad. Cuando un proceso real sucede muy despacio, de modo que el sistema está en

cada momento muy cerca del equilibrio, el proceso puede aproximarse como reversible. Por ejemplo si un proceso de expansión ocurre muy rápido el gas no pasa por estados de equilibrio y como consecuencia el proceso inverso, el de compresión, nunca podrá ser igual que el proceso directo. Sin embargo, imaginemos que se comprime un gas muy lentamente depositando algunos granos de arena sobre un émbolo sin rozamiento. La presión, el volumen y la temperatura del gas están bien definidos durante esta compresión isotérmica. Cada grano de arena añadido representa un cambio pequeño a un nuevo estado de equilibrio. El proceso puede invertirse retirando lentamente los granos de arena del émbolo.

3.3.3. La máquina de Carnot

Hemos visto que, de acuerdo con el Segundo Principio de la Termodinámica, es imposible que una máquina térmica que funciona entre dos focos térmicos tenga un rendimiento del 100 %. Entonces, ¿cuál es el rendimiento máximo posible para esta máquina? Esta cuestión fue contestada por un joven ingeniero francés en 1824, Sadi Carnot, antes de que se hubieran establecido los dos principios de la termodinámica. Carnot dedujo que una *máquina reversible* es la máquina más eficiente que puede operar entre dos focos térmicos determinados. Este resultado se conoce como el teorema de Carnot:

Ninguna máquina térmica que funcione entre dos focos térmicos dados puede tener un rendimiento mayor que una máquina reversible que opere entre estos dos focos.

Una máquina térmica reversible que funciona cíclicamente entre dos focos térmicos se denomina *máquina de Carnot* y su ciclo es el *ciclo de Carnot*. Vamos a estudiar las cuatro etapas del ciclo de Carnot, no obstante, vamos a indicar algunas condiciones que son necesarias para que un proceso sea reversible:

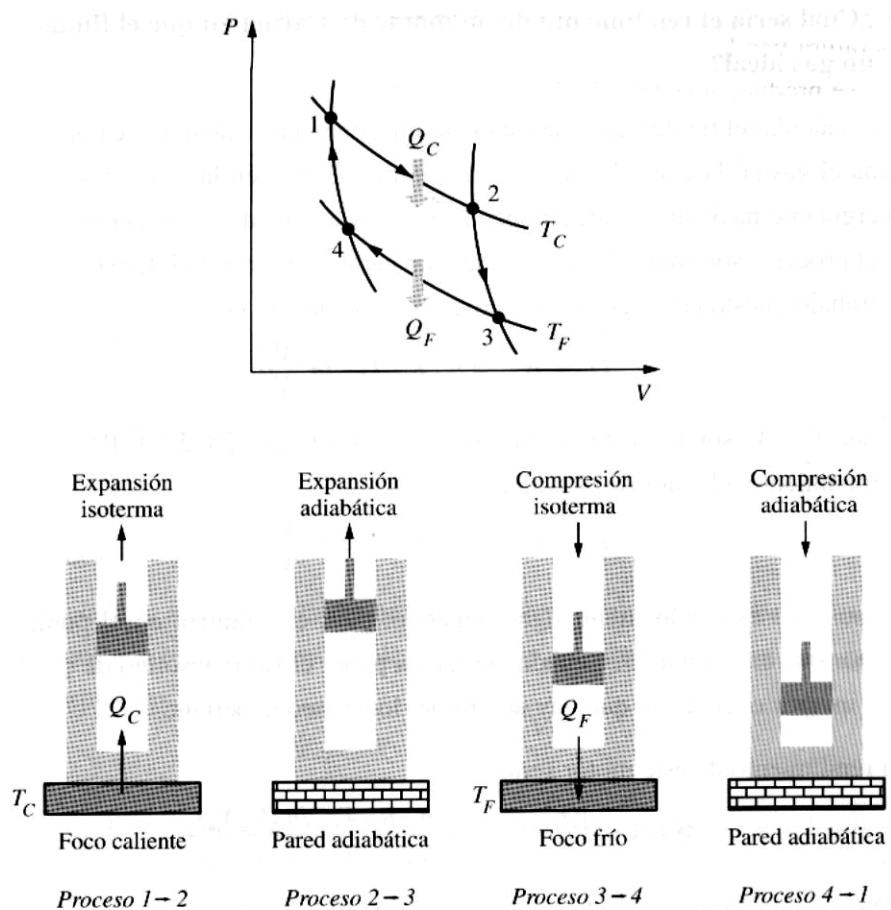
1. La conversión de trabajo en calor por medio de rozamiento no es reversible: el rozamiento puede transformar trabajo en calor, pero nunca calor en trabajo. Por tanto, la energía mecánica no debe transformarse en energía térmica por rozamiento, fuerzas viscosas u otras fuerzas disipativas.
2. El calor fluye desde objetos calientes hasta objetos fríos y nunca en sentido inverso. Por tanto, la transferencia de energía en forma de calor sólo puede ocurrir entre sistemas a la misma temperatura
3. El proceso debe ser de modo que el sistema se encuentre siempre en un estado de equilibrio (o infinitesimalmente cerca de un estado de equilibrio).

Características del ciclo de Carnot:

Es un ciclo reversible entre dos focos que consta de dos procesos adiabáticos y dos isotérmicos. Supongamos un gas ideal contenido en un cilindro con un émbolo móvil en un extremo. Las paredes del cilindro y del émbolo son aislantes térmicos. Las cuatro etapas del ciclo de Carnot:

1. **Proceso 1 → 2:** expansión isotérmica. En este proceso la cabeza del cilindro se encuentra en contacto con un foco caliente a una temperatura T_C . Conforme el gas se va expandiendo muy lentamente, su temperatura tiende a disminuir, pero, como está en contacto con un foco caliente, se produce una entrada de calor, Q_C de forma que la temperatura del gas permanece constante en un valor T_C . En ese proceso, el gas, realiza un trabajo W_{12} empleado en elevar el émbolo.

2. **Proceso 2 → 3**: expansión adiabática reversible. En este proceso, el foco caliente es reemplazado por un aislamiento, de manera que el sistema se vuelve adiabático. El gas se expande muy lentamente y entrega energía en forma de trabajo al entorno con lo que su energía interna disminuye en una cantidad igual a dicho trabajo. Entonces durante esta etapa, la temperatura del gas baja de T_C a T_F y el gas realiza un trabajo W_{23} en elevar el émbolo.
3. **Proceso 3 → 4**: compresión isotérmica reversible. El aislamiento que existía en la cabeza del cilindro es sustituido por un foco frío, que está a una temperatura T_F . Se empuja el pistón y se efectúa trabajo sobre el sistema. Al ir comprimiendo, la temperatura del gas aumenta, pero, como está en contacto con un foco frío, el gas entrega calor y su temperatura permanece constante en un valor T_F . Durante esta etapa, el gas cede una energía Q_F al entorno y el trabajo realizado sobre el gas es W_{34} .
4. **Proceso 4 → 1**: compresión adiabática reversible. El foco frío es sustituido de nuevo por una pared adiabática y el gas se comprime muy lentamente. En este proceso el gas recibe energía del entorno en forma de trabajo W_{41} , con lo que su energía interna aumenta y con ello su temperatura se incrementa T_C . De esta forma se completa el ciclo, y el gas vuelve al estado inicial del que partió.



Para calcular el rendimiento de una máquina de Carnot calculamos el trabajo realizado por el gas a lo largo de un ciclo. La expresión general del rendimiento es:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_F|}{Q_C}$$

El calor Q_C se absorbe durante la expansión isoterma del estado 1 al estado 2. El primer principio de la termodinámica establece que $\Delta U = Q - W$. Para una expansión isoterma de un gas ideal, $\Delta U = 0$, entonces $Q_C = W$, y por tanto Q_C es igual al trabajo realizado por el gas en esa etapa:

$$Q_C = W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_C}{V} dV = nRT_C \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT_C \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Análogamente, el calor cedido al foco frío es igual al trabajo realizado sobre el gas durante la compresión isoterma a temperatura T_F desde el estado 3 al 4. El calor cedido vale, por lo tanto:

$$Q_F = W = \int_{V_3}^{V_4} P dV = \int_{V_3}^{V_4} \frac{nRT_f}{V} dV = nRT_f \int_{V_3}^{V_4} \frac{dV}{V} = nRT_f \ln \frac{V_4}{V_3}$$

El cociente entre estas cantidades de calor es:

$$\frac{|Q_F|}{Q_C} = \frac{nRT_f \ln \frac{V_4}{V_3}}{nRT_C \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_f \ln \frac{V_4}{V_3}}{T_C \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

Podemos relacionar las razones $\frac{V_2}{V_1}$ y $\frac{V_4}{V_3}$ utilizando la ecuación correspondiente a una expansión adiabática cuasiestática. Aplicando dicha ecuación a la expansión del estado 2 al 3, se obtiene:

$$T_C V_2^{\gamma-1} = T_F V_3^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_2^{\gamma-1}}{V_3^{\gamma-1}} = \frac{T_F}{T_C}$$

Análogamente, en el caso de la compresión adiabática del estado 4 al 1, tenemos:

$$T_C V_1^{\gamma-1} = T_F V_4^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_1^{\gamma-1}}{V_4^{\gamma-1}} = \frac{T_F}{T_C}$$

Igualando ambas ecuaciones se obtiene:

$$\frac{V_2^{\gamma-1}}{V_3^{\gamma-1}} = \frac{V_1^{\gamma-1}}{V_4^{\gamma-1}} \Rightarrow \frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_4} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

De este modo se tiene:

$$\frac{|Q_F|}{Q_C} = \frac{T_F \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_C \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_F}{T_C}$$

Y por tanto, el rendimiento de la máquina de Carnot:

$$\eta = \varepsilon = 1 - \frac{|Q_F|}{Q_C} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

La ecuación demuestra que el rendimiento de Carnot es independiente de la sustancia de trabajo de la máquina que se considere: sólo depende de las temperaturas de los dos focos.

El rendimiento de Carnot establece un límite teórico superior de posibles rendimientos y, por lo tanto, es útil conocerlo. Por ejemplo, el rendimiento máximo posible para toda máquina que opere entre 273 K y 373 K es de un 26.8%. Las máquinas reales tienen aún menores rendimientos debido al rozamiento, conducción térmica y otros procesos irreversibles. Por lo tanto, si una máquina que funciona entre esas dos temperaturas tiene un rendimiento de un 25% significa que es una máquina muy buena.

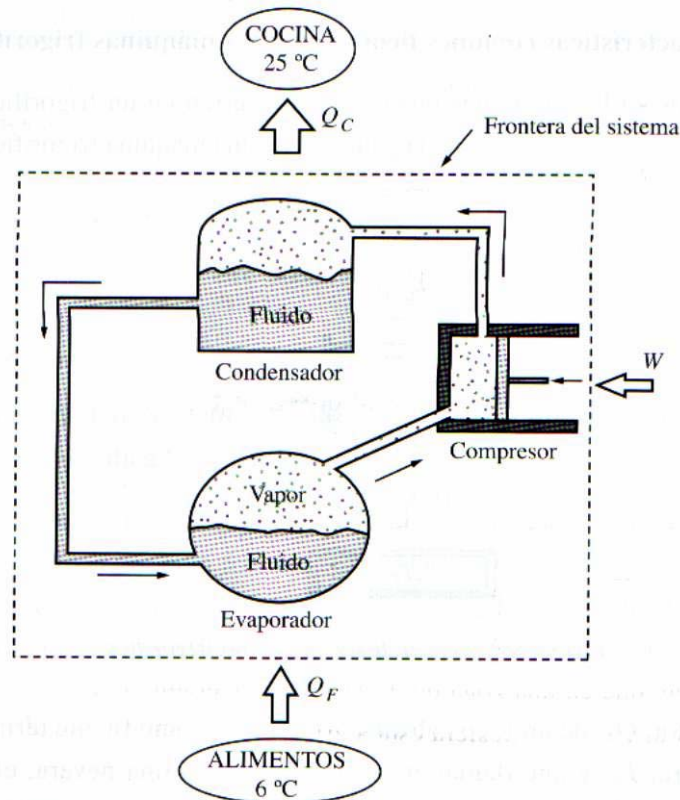
Del mismo modo, según la expresión de Carnot el rendimiento puede mejorarse al aumentar la temperatura del foco caliente y al disminuir la del foco frío. Así por ejemplo, si queremos que el rendimiento de un coche sea el máximo posible, nos interesa que la temperatura que alcanza la gasolina tras la explosión sea lo más elevada posible. En cuanto a la temperatura del foco frío, esta nos permite menos juego, pues, generalmente el foco frío suele ser la atmósfera, el agua de un río, el agua de un lago y su temperatura es constante.

3.3.3. Segundo principio: enunciado a partir de las máquinas frigoríficas

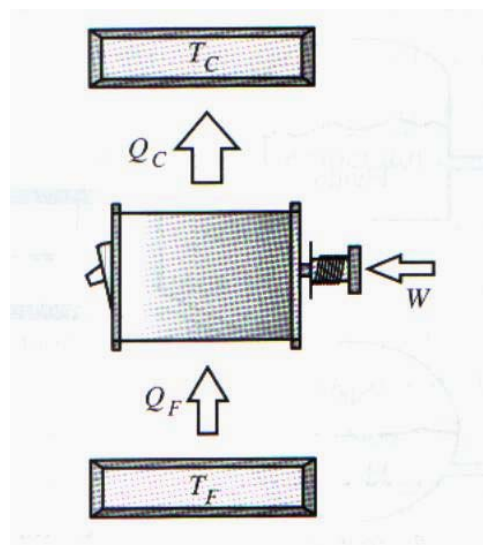
En una máquina térmica, el sentido del flujo de energía es desde el foco caliente al foco frío. La función de la máquina térmica es procesar la energía del foco caliente para que realice trabajo útil. Pero, ¿qué ocurre si lo que queremos es transferir energía del foco frío al foco caliente? Puesto que éste no es el sentido natural del flujo de energía, debemos proporcionar energía a un dispositivo para hacerlo posible. Los dispositivos que realizan dicha tarea se denominan **máquinas frigoríficas**. Un ejemplo de máquina frigorífica puede ser el frigorífico que tenemos en casa o el aparato de aire acondicionado de una habitación o de un coche. Un esquema simple de un frigorífico doméstico es el siguiente:

- 1) El fluido se evapora en un evaporador. Para ello, es necesario comunicarle una cierta cantidad de calor que es suministrada por el recinto del frigorífico donde se encuentran los alimentos.
- 2) El vapor se comprime en un compresor donde su presión, así como su temperatura se elevan considerablemente. Para que funcione el compresor, hay que comunicar un trabajo externo.
- 3) El vapor sale del compresor y se condensa a estado líquido en un condensador. Para ello, hay que quitarle calor al vapor. Este calor sale al exterior por la parte trasera del frigorífico.

- 4) Por último, el líquido pasa por una válvula de expansión, donde su presión se reduce antes de volver a entrar en el evaporador.



La figura representa un esquema genérico de una máquina frigorífica:



Recibe calor Q_F del foco frío a temperatura T_F , que para una nevera lo constituyen los alimentos que queremos enfriar. Para extraer este calor del foco frío recibe un trabajo W del exterior. Se libera un calor Q_C al foco caliente cuya temperatura es T_C . Para una nevera el foco caliente es el aire de la cocina donde se halle.

Para el caso de una máquina frigorífica el rendimiento se define como el cociente entre el calor Q_F extraído del foco frío y el trabajo recibido para efectuar dicha extracción:

$$COP = \eta_{FRIGO} = \frac{Q_F}{|W|} = \frac{Q_F}{|Q_C| - Q_F}$$

El rendimiento así definido es superior a la unidad, por ello se le suele llamar **coeficiente de eficiencia energética** (es muy frecuente denominar este coeficiente con las siglas COP del coefficient of performance). Una máquina frigorífica será tanto más eficaz cuanto mayor cantidad de energía absorba del foco frío, realizando el menor trabajo posible. El máximo COP posible es, una vez más, el de un frigorífico cuya sustancia de trabajo sea conducida a través de un ciclo de Carnot invertido:

$$COP_{Carnot} (frigorifico) = \frac{Q_F}{|Q_C| - Q_F} = \frac{T_F}{T_C - T_F}$$

Un dispositivo cuyo esquema y funcionamiento es similar a la máquina frigorífica es la **bomba de calor**, cuya finalidad es la de calentar una habitación. La bomba de calor mantiene un recinto a una temperatura elevada suministrándole calor que ha sido extraído de un foco frío que está a menor temperatura. Aunque los objetivos de estas dos máquinas son diferentes, el funcionamiento es el mismo. La sustancia de trabajo está normalmente en forma de vapor de baja presión mientras se encuentra en los serpentines de la parte exterior del aparato, donde absorbe energía del aire o el suelo en forma de calor. A continuación, este gas se comprime y se condensa en forma de líquido, liberando la energía almacenada.

Para una bomba de calor el resultado deseado es la entrega de calor a un recinto, por lo que el coeficiente de eficiente energética se define como el cociente entre la energía transferida en forma de calor al foco caliente y el trabajo necesario para transferir dicha energía:

$$COP = \eta_{BC} = \frac{|Q_C|}{|W|} = \frac{|Q_C|}{|Q_C| - Q_F}$$

El COP de una bomba de calor es siempre mayor que la unidad. Las bombas de calor son también populares desde hace mucho tiempo para refrigerar las casas, en cuyo caso se las denomina aparatos de aire acondicionado. En ese caso la bomba de calor se instala al revés, con el exterior y el interior intercambiados: el interior de la casa es el foco frío y el aire externo es el foco caliente. En ese caso el COP se define como el de una máquina frigorífica.

Del estudio llevado a cabo se deduce que para transferir calor de un cuerpo frío a otro caliente hace falta consumir cierto trabajo. Así pues, el Segundo Principio de la Termodinámica puede también enunciarse de otra forma (enunciado de Clausius):

“Es imposible que un dispositivo cíclico funciones de manera que el único sea transferir calor de una cuerpo frío a otro a mayor temperatura”

La segunda ley puede enunciarse de varias maneras diferentes, pero puede demostrarse que todos los enunciados son equivalentes. La forma que se use dependerá de la aplicación que se le quiera dar.

Aunque ya tenemos algunos criterios para saber si un ciclo es posible o no nos interesa generalizar este criterio para un proceso cualquier. Para ello debemos definir una nueva magnitud conocida como entropía.

CURIOSIDADES:

Ejemplo 1. *Suponga que la temperatura dentro de una casa se mantiene constante a 22° C. Considere que la temperatura exterior en verano es de 32° C y que el acondicionador de aire (bomba de calor) mantiene la casa a 22° C. Más tarde, durante el invierno, la temperatura exterior es de 12° C, y la bomba de calor se emplea para mantener una vez más la temperatura de la casa a 22° C. En ambos casos, la diferencia entre la temperatura interior y exterior es de 10° C. Sin embargo, la factura eléctrica de la bomba de calor durante el verano es mayor que durante el invierno. ¿Por qué? Durante el verano, el interior de la casa funciona como el foco frío de la bomba de calor, y el aire exterior es el foco caliente. La energía proveniente del aire interior se mezcla con la energía que entra en la bomba de calor en forma de corriente eléctrica, y la combinación de ambas se transfiere al aire exterior. Es decir, el único uso de la energía eléctrica que entra en la bomba es bombear la energía desde el interior al exterior. Por otro lado, considere la situación durante el invierno. En este caso, la energía extraída del aire exterior se combina con la energía eléctrica que entra en la bomba y la combinación se transfiere al aire interior. De este modo, la energía que entra en la bomba a través de la corriente eléctrica se emplea de dos formas: en hacer funcionar la bomba de calor, y además en aumentar la energía interna del aire interior. Por tanto, hace falta extraer menos cantidad de energía del aire exterior en invierno que del aire interior en verano, y cuesta menos hacer funcionar la bomba en invierno.*

Ejemplo 2. *Es un caluroso día de verano y el sistema de aire acondicionado no está encendido. En la cocina hay un frigorífico en funcionamiento, y una hielera llena de hielo. ¿Cuál de los dos debería abrirse para enfriar la habitación más eficazmente? El foco caliente del frigorífico de la cocina es el aire de la cocina. Si la puerta del frigorífico se abriera, se absorbería energía del aire de la cocina, y esta energía se conduciría a través del sistema de refrigeración y se liberaría de nuevo en el aire de la cocina. El resultado sería que la cocina se calentaría, debido al aporte de energía que entra en forma de corriente eléctrica en el sistema de refrigeración. Si se abriera la hielera, la energía del aire se transferiría al hielo, aumentando su temperatura y fundiéndolo. La cesión de energía por parte del aire haría descender su temperatura. Por tanto, sería más eficaz abrir la hielera.*

3.3.5. Entropía

Una función de estado relacionada con la Segunda ley de la termodinámica es la **entropía**. Esta variable es una medida del desorden del sistema. Lo mismo que ocurre con la energía interna lo importante son las variaciones de entropía. La variación de entropía ΔS de un sistema cuando pasa de un estado a otro mediante un proceso en el que la temperatura T se mantiene constante se define por la expresión:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q_{rev}}{T}$$

siendo Q_{rev} la energía en forma de calor que debe transferirse al sistema en un proceso *reversible* para llevarlo del estado inicial al estado final. Si se extrae calor del sistema, Q_{rev} es negativo y también lo es

la variación de entropía del mismo. Es importante tener en cuenta que no significa que deba tener lugar una transferencia de calor reversible para que cambie la entropía del sistema. La ecuación nos da simplemente un método para calcular la entropía entre dos estados de un sistema.

Es decir, para un proceso irreversible no disponemos de una ecuación que nos permita calcular la variación de entropía. Sin embargo, si nos fijamos detenidamente en los comentarios que hemos hecho sobre las características de la entropía, concretamente de que se trata de una función de estado, podemos encontrar solución a este problema. Como la entropía de un sistema depende solo de su estado, la diferencia de entropía entre dos estados determinados es la misma, sea cual sea la naturaleza del proceso que siga el sistema para pasar de uno a otro. Así pues, podemos evaluar la variación de entropía de un proceso irreversible imaginándonos un proceso reversible entre los dos mismos estados extremos y calcular la variación de entropía para el proceso a través de la ecuación anterior. Puesto que el proceso irreversible tiene los mismo estados extremos, su variación de entropía debe ser la misma que la del proceso reversible.

Para calcular la variación de entropía para un proceso finito, debemos tener en cuenta que, en general, T no es constante. Si δQ_{rev} es la energía transferida de modo reversible en forma de calor cuando el sistema se encuentra a temperatura T , entonces la variación de entropía a lo largo de un proceso reversible arbitrario entre un estado inicial y un estado final será:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

y se aquí se deduce que la variación neta de entropía es nula en:

- en un proceso reversible y adiabático
- en un ciclo reversible cualquiera

Esta ecuación nos da solamente una forma matemática de calcular la variación de entropía en un proceso pero no nos dice nada sobre su significado. El concepto se deduce de un tratamiento estadístico de los procesos termodinámicos. La conclusión principal de este tratamiento es el principio de que *los sistemas aislados tienden hacia el desorden, siendo la entropía una medida de dicho desorden*. Más adelante retomaremos este concepto.

Vamos a estudiar el cambio de entropía en procesos reversibles e irreversibles:

a) Cambios de entropía en procesos reversibles:

Consideremos los siguientes tipos de transformaciones reversibles:

1) **Transformaciones adiabáticas:** $\delta Q = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$.

2) **Transformaciones isothermas:** $\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q = \frac{Q}{T}$

Si el sistema absorbe calor (positivo), el sistema aumenta su entropía. Si el sistema cede calor (negativo) el sistema disminuye su entropía.

3) **Transformaciones a volumen constante con modificación de la temperatura:**

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{C_V dT}{T} = C_V \int_1^2 \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

4) **Transformaciones a presión constante con modificación de la temperatura:**

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{C_P dT}{T} = C_P \int_1^2 \frac{dT}{T} = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

5) **Gases ideales:**

Transformación isoterma: $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

Transformación isócara: $\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$

Transformación isobara: $\Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$

b) Cambios de entropía en procesos irreversibles:

Teniendo en cuenta que la entropía es una función de estado y que por tanto, la diferencia de entropía entre dos estados de equilibrio es la misma cualquiera que sea el camino recorrido para ir de uno a otro, podemos determinar la variación de entropía de un proceso *irreversible* imaginando un proceso *reversible* entre los mismos estados extremos.

Supongamos un gas inicialmente confinado en un compartimiento de un recinto, el cuál está conectado por una válvula con otro compartimiento donde se ha hecho el vacío. Todo el sistema tiene paredes rígidas y está térmicamente aislado del medio, de modo que el calor no puede entrar ni salir, ni puede realizarse ningún tipo de trabajo. Si la válvula se abre, el gas se precipita hacia el recinto vacío. Como no realiza ningún trabajo y no se transfiere calor, la energía interna final del gas debe ser igual a su energía interna inicial. A primera vista podríamos pensar que no hay cambio de entropía del gas, ya que no hay transferencia de calor. Este razonamiento es falso porque este proceso no es reversible y por lo tanto, no podemos utilizar $\int \frac{\delta Q}{T}$ para hallar la entropía del gas. Sin embargo, los estados inicial y final del gas en la expansión libre son los mismos que los de un gas en una expansión isoterma reversible. Entonces, para calcular ΔS se puede imaginar una expansión isoterma reversible del volumen V_1 al V_2 ; la variación de entropía será $\frac{Q}{T}$, en donde Q es el calor absorbido en este proceso imaginario. Como este calor es igual al trabajo realizado por el gas será:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{W}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

c) Entropía del universo

En muchas ocasiones es interesante considerar simultáneamente la variación de entropía del sistema y la variación correspondiente de la entropía del entorno. **La suma algebraica de ambas constituye la variación de entropía del universo:**

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}}$$

Si durante un proceso reversible el sistema absorbe el calor δQ_R de los alrededores a la temperatura T , el incremento de entropía del sistema es $\frac{\delta Q_R}{T}$ y la variación de entropía de los alrededores es $-\frac{\delta Q_R}{T}$ (ya que por ser un proceso reversible coinciden las temperaturas del sistema y del foco). **Por tanto la variación de entropía del universo en todo proceso reversible es nula:** $\Delta S_{\text{universo}} = 0$.

Retomemos el proceso irreversible, en ese caso no hay cambio de entropía en el entorno, ya que no hay intercambio de calor o trabajo, por tanto:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}}$$

Obsérvese que V_2 es mayor que V_1 , la variación de entropía del universo para este proceso irreversible es positiva; es decir la entropía del universo aumenta. Esto resulta ser también una propiedad general: **En un proceso irreversible, la entropía del universo aumenta:** $\Delta S_{\text{universo}} > 0$.

Esto nos lleva a otro enunciado del segundo principio de la termodinámica:

Los cambios espontáneos que tienen lugar en un sistema aislado (el universo es en conjunto aislado) ocurren siempre en la dirección en que su entropía aumenta.

La imposibilidad de medir la entropía con un instrumento tal como un termómetro, le dan un carácter extraño distinto a las demás magnitudes de la física. Existe, sin embargo, un aspecto interesante de la entropía que da cierta luz sobre el significado de esta magnitud aparentemente teórica, y es que, desde el punto de vista cinético, la entropía puede considerarse como una medida del desorden del sistema. Al estudiar los diferentes procesos que tienen lugar espontáneamente en la Naturaleza, y por tanto con un incremento de entropía, se comprueba que normalmente en ellos ha aumentado el desorden atómico interior del sistema que interviene. Por ejemplo, cuando un líquido se evapora a expensas del calor y por tanto, con aumento de entropía aumenta la energía cinética de sus moléculas, lo cual supone un movimiento más desordenado.

Sin embargo, podemos pensar en procesos que dan lugar a una situación más ordenada. Cuando el agua de un lago se congela en una noche fría su entropía disminuye y el sistema se ordena. Los cristales, de regularidad y orden sorprendente surgen espontáneamente de una solución en la cual las moléculas e iones están distribuidas al azar. Este tipo de procesos espontáneos en los que disminuye la entropía y por tanto, se incrementa el orden, no se verifican aisladamente, sino en contacto con unos alrededores a los

que ceden calor o afectan de al modo que la entropía neta del universo y, por tanto, el orden total se deterioran.

La idea de que la entropía es una medida del desorden deriva del tratamiento a nivel microscópico que hace la mecánica estadística: consideremos un sistema gaseoso en un estado termodinámico determinado. Su energía interna será igual en cada momento a la suma de las energías de las moléculas individuales. Si el sistema está aislado, esta energía será constante, pero debido a las colisiones intermoleculares se producirán cambios continuos en la energía de cada molécula. Si pudiéramos fotografiar con detalle el conjunto de moléculas en momentos sucesivos, cada fotografía representaría un *microestado diferente*. Esto significa que a cada estado termodinámico definido por magnitudes como U , P , T ... le corresponde un gran número de diferentes microestados revelados sólo cuando el sistema se somete a un examen molécula a molécula. El número de microestados que corresponden a un estado termodinámico particular se denomina *probabilidad termodinámica* del sistema. El estado termodinámico más probable será aquel al cual corresponda un número máximo de microestados.

La mecánica estadística establece una conexión entre la entropía y el número de microestados asociados a cada estado termodinámico dado:

$$S = K_B \ln W$$

Puesto que los estados termodinámicos más probables son aquellos que tienen un mayor número de microestados, y puesto que un gran número de microestados está asociado con un mayor desorden, la entropía es una medida del desorden microscópico.