

# La entropía y la Segunda Ley de la Termodinámica

30 de junio de 2020

## 1. Introducción

La primera ley de la termodinámica expresa el principio de conservación de energía incorporando el calor como una forma de transferir energía de forma equivalente al trabajo mecánico. Para entender la necesidad de una segunda ley para explicar los fenómenos termodinámicos, vamos a analizar dos tipos de procesos: *reversibles* e *irreversibles*.

## 2. Procesos reversibles

En general, los procesos tratados hasta ahora pueden ser considerados *reversibles*. Eso significa que si un sistema sale de un estado inicial 1 ( $P_1, V_1, T_1$ ) pasando por un dado proceso y terminando en un estado final 2 ( $P_2, V_2, T_2$ ), es posible llevar el sistema de vuelta al estado inicial por *el mismo proceso, pero en sentido inverso*.

Para que eso ocurra, es importante que los pasos intermediarios de un proceso sean efectuados de forma lenta, de manera que un nuevo estado de equilibrio termodinámico sea alcanzado a cada paso. Dichos procesos son llamados *cuasiestáticos*. Además, en los procesos reversibles deben actuar solamente fuerzas *conservativas*, o sea, que sean libre de disipaciones, como por ejemplo el rozamiento. De otra manera, ocurriría una pérdida de energía que no podría ser recuperada. Veamos dos ejemplos de procesos reversibles cuasiestáticos.

1. **Trabajo cuasiestático reversible.** Para ver como se puede llevar a cabo un proceso de este tipo, veamos el sistema de la figura 1, que consiste en un cilindro-pistón adiabático en donde se coloca arriba cierta cantidad de granos de arena. A cada grano que se agrega, la presión externa se eleva un poco, el pistón tenderá a caer y lograr un nuevo estado de equilibrio con un volumen un poco menor, ejecutando cierta cantidad de trabajo. El proceso inverso es perfectamente posible: al retirar un grano de arena, la presión externa disminuye un poco, el pistón tenderá a elevarse hasta encontrar el mismo volumen anterior y ejecutando el mismo trabajo, con signo inverso.
2. **Transferencia de calor cuasiestática reversible.** También es posible efectuar un proceso reversible de transferencia de calor utilizando siempre pequeños cambios en la temperatura de la fuente, como se muestra en la figura 2. Si tenemos un sistema a una temperatura  $T$ , se coloca en contacto térmico con una fuente a una temperatura  $T+dT$  y se espera que alcance el equilibrio térmico. Luego se eleva la temperatura de la fuente a  $T+2dT$  y así sucesivamente. El proceso de enfriamiento sería absolutamente análogo, utilizando fuentes frías, y transfiriendo la misma cantidad de calor hacia la fuente.

Con estas suposiciones, podemos utilizar los conceptos del cálculo diferencial y suponer que existen funciones  $c(T)$  y  $P(V)$  continuas y así  $dT$  y  $dV$  representan los infinitesimos de temperatura y volumen, lo que permite calcular los intercambios de calor y trabajo para los diferentes procesos.

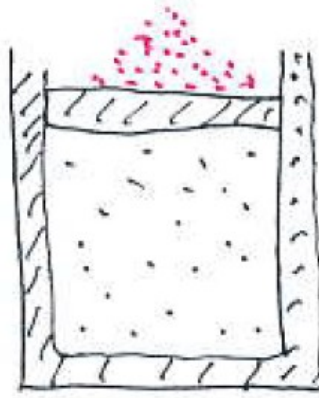


Figura 1: Granos de arena sobre un pistón

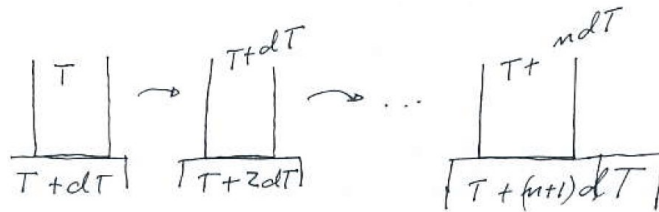


Figura 2: Transferencia de Calor de forma cuasistática.

### 3. Procesos Irreversibles

Los procesos descritos en la sección anterior representan idealizaciones, que sirven de aproximación para ayudar a resolver procesos de ingeniería. En verdad, los procesos más comunes en la naturaleza son irreversibles. Como ejemplo, podemos citar algunos ejemplos ya conocidos:

- La **expansión libre de un gas**. Considere un gas a alta presión que se encuentra en un recipiente cerrado con una válvula. Al abrir la válvula el gas se expande, donde ocurre un flujo másico a través de la válvula hacia la zona de baja presión (figura 3). Este es un proceso que solo ocurre de forma espontánea en un sentido: nunca se verá un gas ingresar espontáneamente hacia una garrafa, elevando su presión. Es general ejecutar trabajo sobre un gas para comprimirlo.
- Otro fenómeno conocido es el **calentamiento de los cuerpos por rozamiento**. Cuando un cuerpo roza sobre otro, parte de la energía cinética es convertida en calor, pero el inverso nunca ocurre. De ser así, sería posible que un cuerpo extrayera energía térmica de otro cuerpo y la convertiría en energía cinética, pero eso no es observado en la práctica.
- Se pueden citar otros procesos del cotidiano: la rotura de un vidrio o de un huevo, la combustión, el propio metabolismo biológico que lleva al envejecimiento y muchos otros.

Existen dos ejemplos de procesos que terminan siendo claves a la hora de enunciar la segunda ley.

- I En la experiencia de Joule, la caída del cuerpo produce un **trabajo mecánico que es transmitido en forma de calor** al fluido que termina por elevar su temperatura. Sin embargo, el proceso inverso nunca ocurre. De ser así, sería posible

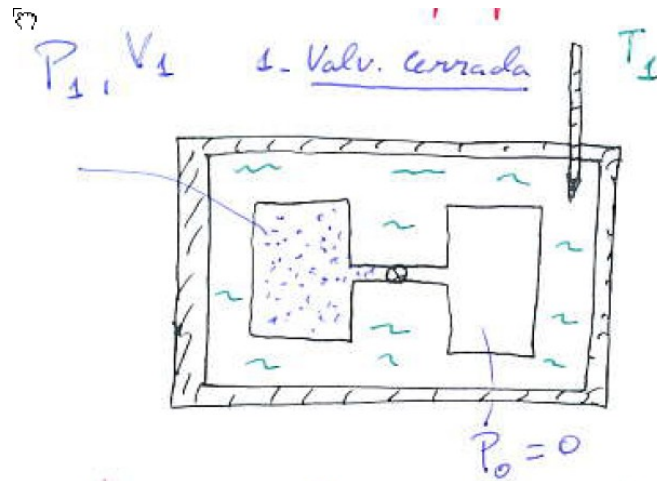


Figura 3: Expansión libre de un gas ideal. La energía interna permanece constante, pero el proceso es irreversible.

que el fluido bajara espontaneamente su temperatura y utilizara esa energía para hacer el cuerpo subir a su altura original.

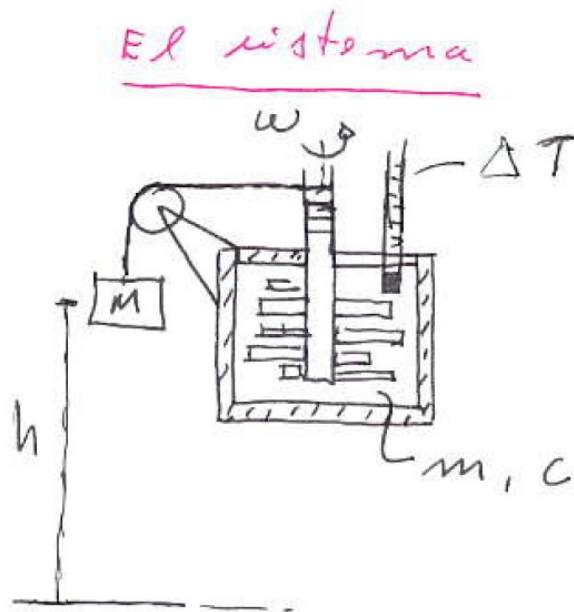


Figura 4: El efecto Joule transfiere calor via ejecución de trabajo.

II **Contacto térmico y transferencia de calor.** Como hemos visto, cuando un cuerpo caliente se pone en contacto térmico con un cuerpo frio, el cuerpo caliente entrega calor al cuerpo frio, alcanzando una temperatura de equilibrio, de valor intermedio entre las temperaturas iniciales. Sin embargo, el proceso inverso nunca ocurre. De ser así, seria posible el cuerpo caliente robara calor del cuerpo frio de manera a aumentar las diferencias de temperatura entre los cuerpos.

De forma general, en los procesos irrevesibles, el *camino termodinámico no puede ser reconstruido en el sentido inverso* para retornar al estado inicial. Eso no significa que el sistema no pueda retornar al estado inicial a través de *otro* camino termodinámico. Para dichos procesos, en general no es posible asociar diferenciales de temperatura o volumen que permitan calcular el trabajo o el calor intercambiado durante el proceso, a pesar de

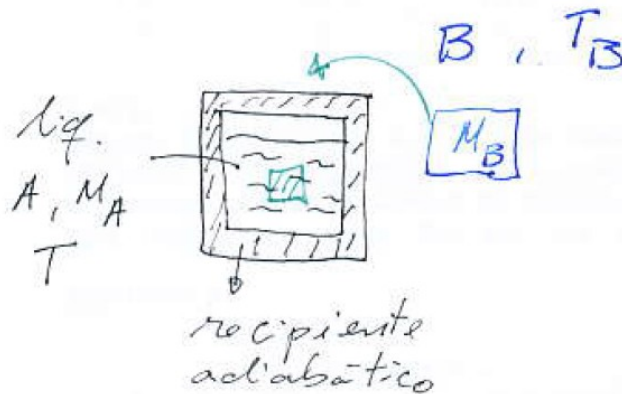


Figura 5: Ilustración de un contacto térmico entre dos cuerpos

ser posible determinar la variación de energía, que es independiente del proceso y solo de los estados inicial y final.

#### 4. La necesidad de una segunda ley y la perspectiva histórica

Un aspecto interesante sobre los procesos remarcados en la sección anterior es que invertirlos no contraria la primera ley, a pesar de serem imposibles de ocurrir. Siendo la energía una función solamente de los estados, y no de los procesos, vemos que la conservación de la energía no es suficiente para caracterizar la distinción entre los procesos irreversibles de aquellos reversibles.

Es interesante notar también que mucho tiempo antes de que las leyes de la termodinámica fueran concluidas, las *máquinas térmicas*, como por ejemplo la máquina a vapor, ya era una realidad práctica en los mediados del siglo XIX, moviendo las locomotoras, molinos y otros aparatos menores. Así que podemos decir que en termodinámica son las leyes físicas que nacen con el fin de optimizar procesos de ingeniería.

En el caso particular de la segunda ley, ellas fueron elaboradas de forma independiente por Clausius (1850) y Kelvin (1851) *a posteriori* de los trabajos de Nicolás Carnot (1824). Carnot era un ingeniero cuya función era justamente monitorear la construcción y funcionamiento de máquinas a vapor. A partir de ahí, su trabajo analiza los procesos termodinámicos que posibilitarían extraer el máximo trabajo mecánico de una máquina utilizando mínimos insumos de energía.

### 5. Segunda ley de la termodinámica

#### 5.1. Enunciados de Kelvin y Clausius

Al intentar utilizar fuentes de calor para hacer funcionar máquinas, el ingeniero se dá cuenta de las limitaciones expuestas en los items I y II arriba. De estas, nacen los dos enunciados de la segunda ley:

I **KELVIN**. Es imposible ejecutar un proceso cuyo *único* efecto sea remover una cantidad de calor de una fuente y convertirla *integralmente* en trabajo.

II **CLAUSIUS**. Es imposible ejecutar un proceso cuyo *único* efecto sea remover calor de una fuente fría y entregarla *integralmente* a una fuente caliente.

Las palabras *único* e *integralmente* son esenciales en los enunciados. Lo que ellos nos dicen es que para ejecutar las tareas I y II se precisan máquinas cíclicas, y ambas necesitan al menos dos fuentes de temperatura.

El *enunciado I* está asociado a las *Máquinas Térmicas*, que generan trabajo sacando calor de una fuente caliente y desechando parte de este calor en una fuente fría. Por ej: el motor de combustión utiliza el calor de la explosión del combustible (nafta, gasoil, alcohol, y otros), pero parte de ese calor también calienta las paredes del motor, además de los gases de escape.

El *enunciado II* está asociado a los *refrigeradores*, que consumen trabajo para sacar calor de una fuente fría (el interior de una heladera) y desechan parte de este calor en una fuente caliente (en modelos antiguos de heladeras, hay una parrilla en la parte trasera que se mantiene caliente durante el funcionamiento del compresor).

## 5.2. Procesos *no* cíclicos

Es posible absorber calor de una fuente y convertirla integralmente en trabajo, desde que el camino sea *solo de ida*. La figura 6 muestra como.

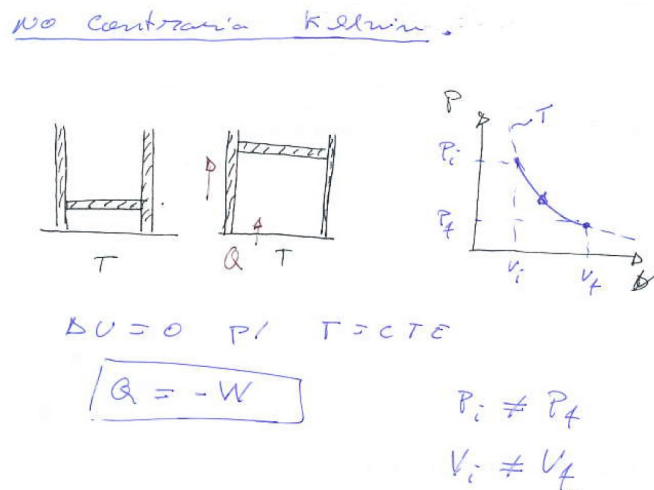


Figura 6: Representación de un proceso de calentamiento que se convierte en trabajo.

Es posible extraer calor desde una fuente fría y transferirla integralmente a una fuente caliente, desde que el camino sea *solo de ida*. Analizando el proceso de la figura 7.

## 5.3. Balance energético y optimización de los procesos *cíclicos*

La consecuencia inmediata de los enunciados es que para que una máquina pueda funcionar de forma en cíclica, ella precisa de 2 fuentes de temperatura, que llamaremos H y L. La aplicación de la 1ra ley lleva a que

$$\Delta U = U_{final} - U_{inicial} = 0 \quad (1)$$

$$\Delta U = Q + W \quad (2)$$

$$Q = -W \quad (3)$$

$$Q = Q_H + Q_L \quad (4)$$

Donde  $Q$  y  $W$  son el calor y el trabajo *netos*, respectivamente.  $Q_H$  y  $Q_L$  son los calores intercambiados con las fuentes caliente y fría, respectivamente, y pueden ser positivos o negativos, a depender de la máquina.

Para cualquier caso, se puede definir una magnitud que sirva de comparación entre las diferentes máquinas y remarque las limitaciones de los procesos termodinámicos. Así,

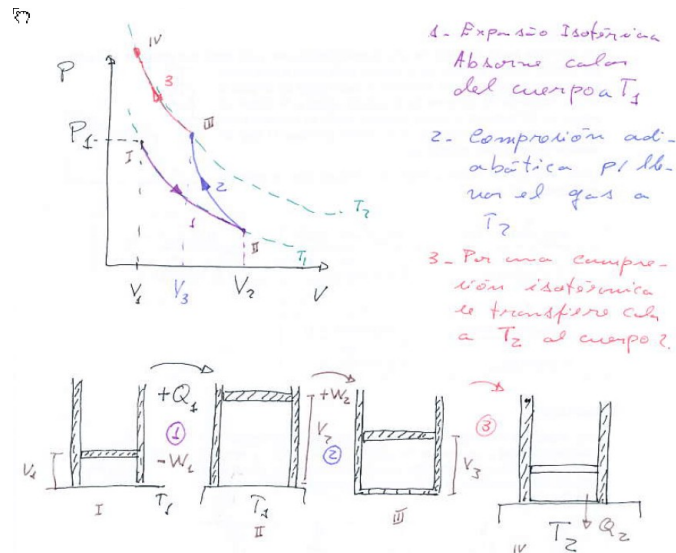


Figura 7: Proceso de retirar calor de una fuente fría y entregarlo a una fuente caliente

se puede definir la *eficiencia generalizada*, como la razón entre los objetivos y los costos, o sea

$$\epsilon = \frac{\text{objetivos}}{\text{costos}} \quad (5)$$

Aquí debemos analizar cada caso por separado.

#### 5.4. Máquinas Térmicas

En ese caso, la máquina saca calor de una fuente  $Q_H > 0$ , por eso es positivo pq entra al sistema; y entrega calor  $Q_L < 0$  a una fuente fría, por eso es negativo pq sale del sistema. Así que

$$Q_H > 0 \quad (6)$$

$$Q_L < 0 \quad (7)$$

$$Q = |Q_H| - |Q_L| = Q_H + Q_L \quad (8)$$

$$W = -(Q_H + Q_L) \quad (9)$$

$$|W| = |Q_H| - |Q_L| \quad (10)$$

O sea, en una Maq. Térmica el trabajo es negativo  $W < 0$ .

Se define la *eficiencia térmica*  $\eta$ , como

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_H|} \quad (11)$$

$$= \frac{|Q_H| - |Q_L|}{|Q_H|} \quad (12)$$

$$\eta = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|} \quad (13)$$

- El límite de una máquina de eficiencia 1, solo sería alcanzado si  $Q_L \rightarrow 0$ , lo que contaría el anuncio de Kelvin de la 2da ley.
- El límite opuesto, la de una máquina de eficiencia zero es alcanzada cuando  $Q_H = Q_L$ . En ese caso  $W \rightarrow 0$ .

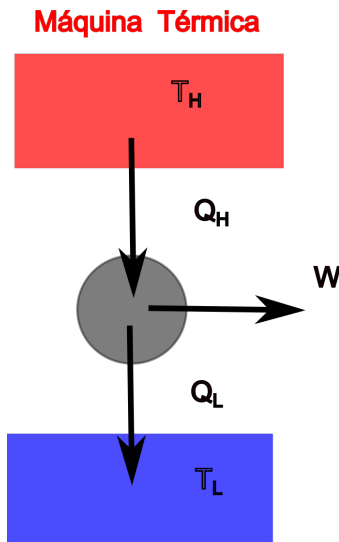


Figura 8: Representación de una Máquina térmica y sus fuentes de calor.

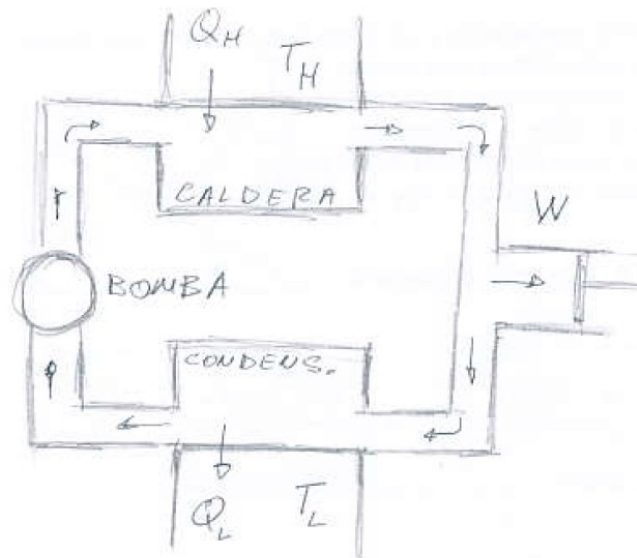


Figura 9: Representación de una máquina a vapor.

## 5.5. Refrigerador

En ese caso, el sistema saca calor  $Q_L > 0$  de una fuente fría, que es positivo pq entra al sistema; y entrega  $Q_H < 0$  a una fuente caliente, que es negativo pq el calor sale del sistema. Así,

$$Q_H < 0 \quad (14)$$

$$Q_L > 0 \quad (15)$$

$$Q = -|Q_H| + |Q_L| = -Q_H - Q_L \quad (16)$$

$$W = Q_H + Q_L \quad (17)$$

$$|W| = |Q_H| - |Q_L| \quad (18)$$

O sea, en un Refrigerador el trabajo es positivo  $W > 0$ , porque es un trabajo consumido por el sistema.

El objetivo del refrigerador es sacar calor de una fuente de baja y el costo es dado por trabajo consumido, así se define un *Coficiente de cooperación*, *COP* (o *rendimiento*

$\kappa$ )

$$COP = \kappa = \frac{|Q_L|}{|W|} \quad (19)$$

$$= \frac{|Q_L|}{|Q_H| - |Q_L|} \quad (20)$$

$$\kappa = \frac{1}{\frac{Q_H}{Q_L} - 1} \quad (21)$$

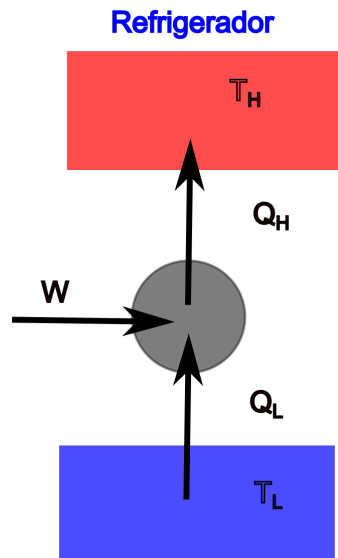


Figura 10: Esquema de un refrigerador

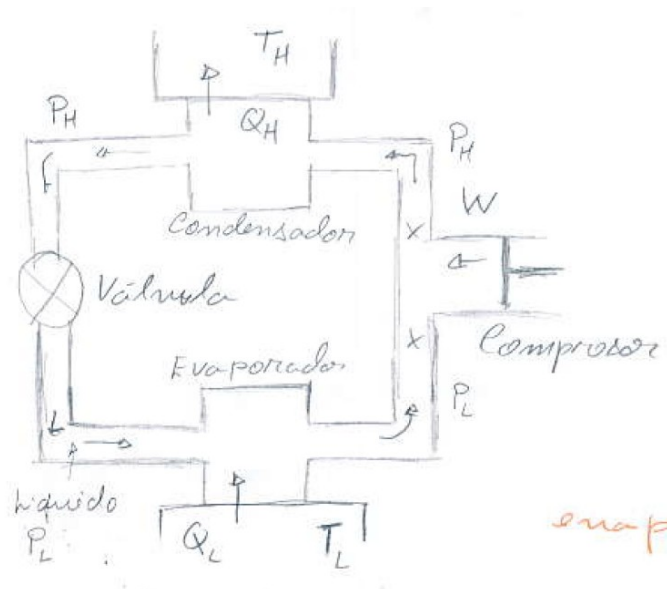


Figura 11: Esquema de un ciclo de refrigeración.

- El límite de un refrigerador perfecto sería alcanzado si  $W \rightarrow 0$ , o sea cuando  $Q_H = Q_L$  llevando un  $\kappa \rightarrow \infty$ , contrariando el enunciado de Clausius de la 2da ley.
- El límite opuesto, de un pésimo refrigerador es alcanzada cuando  $Q_L \rightarrow 0$  y  $\kappa \rightarrow 0$ . El sistema consume trabajo para calentar la fuente caliente, sin sacar calor de la fuente fría.



## 6. Equivalencia entre los enunciados

Vamos a tratar dos ejemplos que muestran que contrariar uno de los dos enunciados termina por contrariar el otro y vice-versa, lo que muestra que ambos enunciados son equivalentes.

### 6.1. Kelvin implica en Clausius

El sistema de la figura 12 muestra una Máquina Térmica (MT) *real* que saca el calor  $Q_H$  de una fuente de alta a  $T_H$  y entrega una cantidad  $Q_L$  a una fuente de baja a  $T_L$ . Además, suponemos que exista un Refrigerador (RFG) *milagroso* que trabaja sacando la cantidad de calor  $Q_L$  de la misma fuente fría y entregando *la misma* cantidad  $Q_L$  a la fuente caliente, o sea, contrariando el enunciado de Clausius. Si incluimos los dos dispositivos en nuestro sistema (retángulo remarcado en la figura), podemos facilmente ver que el balance de calor de la fuente fría es nulo, mientras que el balance de la fuente caliente es  $-Q_H + Q_L > 0$  y esta cantidad es convertida enteramente en trabajo. O sea, vemos que este sistema compuesto termina por contrariar el enunciado de Kelvin.

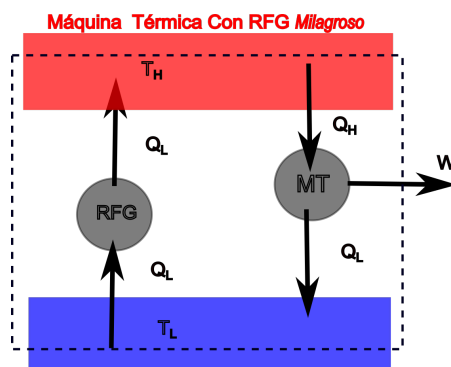


Figura 12: Maq térmica real operando con un refrigerador milagroso, termina por contrariar Kelvin

### 6.2. Clausius implica en Kelvin

Ahora podemos suponer el sistema de la figura 15, donde se muestra un RFG real, que saca una cantidad de calor  $Q_L$  de una fuente fría y entrega una cantidad  $Q_H$  a una fuente caliente, consumiendo un trabajo  $W = Q_H - Q_L$ . Ahora suponemos que este trabajo es producido por una MT milagrosa, que saca  $Q'_H$  de una fuente caliente y convierte toda esa energía en trabajo  $W$ . Si hacemos el balance de calor de las fuentes, vemos que  $Q_{F.caliente} = |Q_H| - |Q'_H| > 0$  y para la fuente fría  $Q_{F.fria} = -|Q_L| < 0$ . Y como el trabajo es interno al sistema (lo que produce uno, consume el otro), podemos ver que

$$Q'_H = Q_H - Q_L \Rightarrow Q'_H - Q_H = -Q_L \quad (22)$$

y podemos concluir que este dispositivo termina sacando una cantidad de calor de la fuente fría ( $Q_L$ ) y la entrega integralmente a la fuente caliente ( $Q'_H - Q_H$ ), sin ninguno otro efecto (el trabajo no cruza las fronteras del sistema).

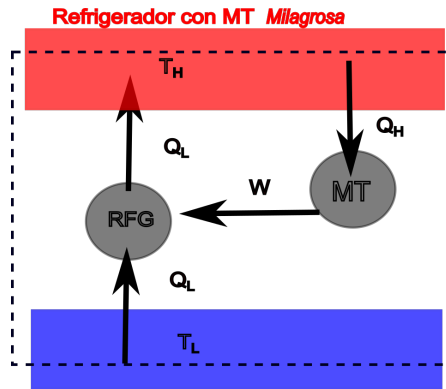


Figura 13: Refrigerador real operando con una máquina térmica milagrosa termina por contrariar Clausius.

## 7. Dispositivos reversibles

### 7.1. El ciclo de Carnot

El problema principal que ocupaba la mente de Nicolás Carnot podemos decir que es el mismo desafío que el ingeniero moderno tiene en su cotidiano: *optimizar la eficiencia de un proceso*. En aquél momento histórico, la máquina a vapor surgió como un grande logro de la metalurgia y terminó plantando la semilla de lo que sería a la Revolución Industrial, en el final del siglo XIX.

Cerca de 20 años antes de los enunciados de Kelvin y Clausius seran publicados, Carnot constató empíricamente las características generales que un dispositivo debería tener para lograr un máximo rendimiento y por lo tanto un mínimo de consumo. Más específicamente, el problema termodinámico consiste en que dadas dos fuentes de calor a temperaturas fijas, cómo debería ser el ciclo termodinámico para lograr una máxima eficiencia. o sea,

- Para una máquina térmica queremos lograr el máximo trabajo con un mínimo de calor sacado de la fuente.
- El refrigerador desea lograr extraer el máximo calor de la fuente fría con un mínimo consumo de energía, que representa el trabajo consumido.

Para eso, Carnot entendió que debería *eliminar las irreversibilidades*, tales como las que fueron explicitadas anteriormente. O sea, era necesario:

1. Evitar diferencias de temperatura entre la fuente y el sistema.
2. Evitar pérdidas de calor incesarias al ambiente.

Ambos efectos corresponden a los procesos irreversibles, como se ha analizado anteriormente. Al intentar eliminar estos dos efectos buscamos que la máquina opere de forma *reversible*. En otras palabras el Ciclo de Carnot es un ciclo reversible. Esto se logra con procesos de *intercambio de calor a temperaturas constantes y procesos adiabáticos*, como se muestra en la figura 14.

### 7.2. El teorema de Carnot

El teorema de Carnot, expresado en palabras, seria algo así como: *Dadas dos fuentes de temperatura fijas, cualquier máquina irreversible, tiene una eficiencia menor que la eficiencia de una máquina reversible*. Lo análogo vale para el rendimiento de un refrigerador.

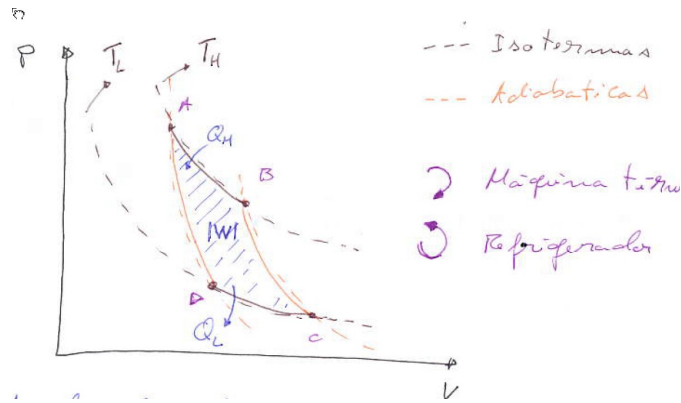


Figura 14: Diagrama PV del ciclo de Carnot. Dos procesos adiabáticos y dos procesos isotérmicos. El trabajo neto se corresponde con el área pintada en figura. Las líneas traceadas representan isotermias.

Se puede demostrar que suponer lo contrario, implica en contrariar la 2da ley, en alguno de los enunciados arriba (Kelvin o Clausius).

Veamos la figura 15, que muestra una MT irreversible que trabaja para alimentar un RFG reversible y ambos dispositivos trabajan con las mismas fuentes térmicas.

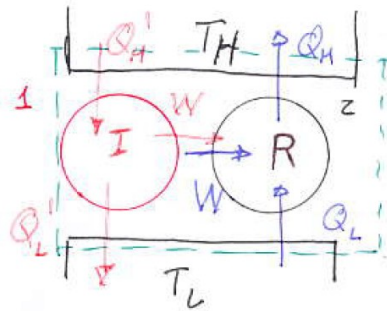


Figura 15: Máquina térmica irreversible operando con un refrigerador reversible.

Vamos a partir del absurdo de que  $\eta_{irr} > \eta_{rev}$ , o sea, según la notación de la figura

$$\eta_{rev} = \frac{W}{Q_H} \quad (23)$$

$$\eta_{irr} = \frac{W}{Q'_H} \quad (24)$$

Como el refrigerador es reversible,  $\eta_{rev}$  representa la eficiencia de una máquina térmica equivalente del refrigerador si el ciclo se invierte (lo que es posible porque es reversible).

Así

$$\eta_{rev} < \eta_{irr} \quad (25)$$

$$\frac{W}{Q_H} < \frac{W}{Q'_H} \quad (26)$$

$$|Q'_H| < |Q_H| \quad (27)$$

Podemos igualar el trabajo del refrigerador con la máquina térmica y tendremos

$$|Q'_H| - |Q'_L| = |Q_H| - |Q_L| \quad (28)$$

$$|Q'_H| - |Q_H| = |Q'_L| - |Q_L| \quad (29)$$

Entonces el L.I de esta expresión es negativo.  $|Q'_H| - |Q_H|$  representa el balance de calor que *entra* a la fuente caliente, mientras que  $|Q'_L| - |Q_L|$  representa el balance de calor que *sale* de la fuente fría. Si vemos el sistema como un todo, el trabajo es un positivo en una máquina y negativo para la otra, cancelándose mutuamente. Por lo tanto, este sistema saca calor de una fuente fría y lo transfiere a una fuente caliente, sin ninguna otra consecuencia, contrariando el enunciado de Clausius.

Se puede llegar a la misma conclusión considerando un refrigerador irreversible operando con una máquina térmica reversible. En resumen,

$$\begin{aligned}\eta_{rev} &> \eta_{irr} \\ \kappa_{rev} &> \kappa_{irr}\end{aligned}\tag{30}$$

### 7.3. La condición de Carnot y la temperatura absoluta

Empíricamente, Carnot observó que la máxima eficiencia era alcanzada si se cumpliera la relación

$$\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{T_L}{T_H}\tag{31}$$

donde  $T_L$  y  $T_H$  son las *temperaturas absolutas* (escala Kelvin) de las fuentes fría y caliente. O sea, el calor intercambiado con la fuente fuera proporcional a su temperatura absoluta.

Notamos que esto es 100% verdad para el caso de un Gas Ideal que ejecuta el ciclo presentado en la figura 14. Para este ciclo, podemos calcular explícitamente la relación  $Q_L/Q_H$ . Estos intercambios de calor se dan de forma isotérmica, y han sido calculados en el capítulo de Gas Ideal. Así

$$\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{|W_{CD}|}{|W_{AB}|}\tag{32}$$

$$= \frac{|nRT_L \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)|}{|nRT_H \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)|}\tag{33}$$

$$\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{T_L}{T_H}\tag{34}$$

Donde en la última línea, usamos las relaciones existentes entre los estados, o sea

- Para los procesos isotérmicos vale que  $P_A V_A = P_B V_B$  y  $P_C V_C = P_D V_D$ ;
- Para los procesos adiabáticos vale que  $P_A V_A^\gamma = P_D V_D^\gamma$  y  $P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma$

despejando la relación entre los volúmenes se puede demostrar que  $V_A/V_B = V_D/V_C$ , demostrando la relación de Carnot.

### 7.4. Clasificando los dispositivos

Podemos resumir el cuadro abajo que compara las eficiencias de los diferentes dispositivos estudiados hasta ahora.

	<b>Máquina Térmica</b>	<b>Refrigerador</b>
Carnot	$\eta_{rev} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$	$\kappa_{rev} = \frac{1}{\frac{T_H}{T_L} - 1}$
Real	$\eta_{irr} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$	$\kappa_{irr} = \frac{1}{\frac{Q_H}{Q_L} - 1}$

Todas las máquinas reales son mínimamente irreversibles, en el sentido que el ciclo de Carnot es una idealización. Así si la eficiencia de una supuesta máquina fuera mayor que la eficiencia de una Maq de Carnot equivalente (con las mismas fuentes térmicas), esta es una máquina imposible. En resumen, dados los calores y temperaturas de las fuente, podemos calcular la eficiencia  $\eta$  y la conclusión será una de las 3 alternativas:

- a) Si  $\eta < \eta_{rev} \rightarrow$  Ciclo irreversible.
- b) Si  $\eta = \eta_{rev} \rightarrow$  Ciclo reversible.
- c) Si  $\eta > \eta_{rev} \rightarrow$  Ciclo imposible.

Los procesos irreversibles son aquellos que realmente son implementados en la práctica. El proceso reversible sirve como referencia a la hora de comparar con la eficiencia real. Y si dá la casualidad de que para un dado ciclo la eficiencia es mayor que la de Carnot, entonces habrá algún error en la solución del problema o los datos son incorrectos.

## 8. Definición de entropía

Una consecuencia de la condición de Carnot es el natural apareamiento de una nueva función de estado, *la entropía*. Para eso, vemos que podemos escribir que para un ciclo reversible, tenemos

$$\frac{|Q_L|}{|Q_H|} = \frac{T_L}{T_H} \quad (35)$$

$$\frac{|Q_L|}{T_L} = \frac{|Q_H|}{T_H} \quad (36)$$

$$\frac{|Q_L|}{T_L} - \frac{|Q_H|}{T_H} = 0 \quad (37)$$

lo que es válida para un *ciclo reversible*. Para retirar los valores absolutos, analicemos cada caso por separado.

- a) Máq. térmica:  $Q_H > 0$  y  $Q_L < 0$ , o sea

$$\frac{-Q_L}{T_L} - \frac{Q_H}{T_H} = 0 \quad (38)$$

$$\frac{Q_L}{T_L} + \frac{Q_H}{T_H} = 0 \quad (39)$$

- b) Refrigerador:  $Q_H < 0$  y  $Q_L > 0$ , o sea

$$\frac{Q_L}{T_L} - \frac{-Q_H}{T_H} = 0 \quad (40)$$

$$\frac{Q_L}{T_L} + \frac{Q_H}{T_H} = 0 \quad (41)$$

Para ambos ciclos reversibles, la cantidad  $Q/T$  se conserva para el ciclo, llevando a la idea de una función de estado, que es independiente del proceso. Para ver eso, se observa a través de la figura 16, donde se muestra un ciclo arbitrario, que puede ser recorrido aproximadamente via una sucesión de infinitos ciclos de Carnot (isotermas y adiabáticas intercaladamente).

O sea, si un sistema intercambia calor con  $n$  fuentes, vemos que para cualquier ciclo reversible

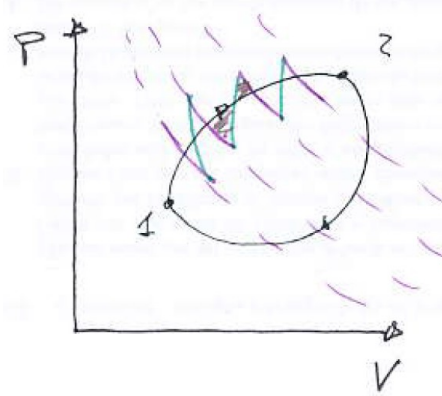


Figura 16: Un ciclo reversible arbitrario siempre puede ser recorrido con una sucesión de procesos isotérmicos y adiabáticos.

$$\sum_n \frac{Q_n}{T_n} = 0 \quad (42)$$

$$\oint \frac{d'Q}{T} = 0 \quad (43)$$

y la variación de entropía de un proceso puede ser determinada por la integral

$$\Delta S_{AB} = \int_A^B \frac{d'Q}{T} |_{rev} \quad (44)$$

### 8.1. La entropía es independiente del camino

Consideremos dos estados 1 y 2 que pueden ser conectados via dos caminos diferentes, ambos reversibles, como la figura 17

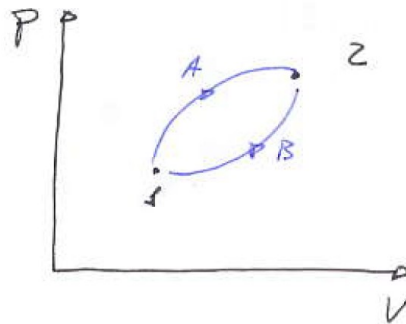


Figura 17: Diagrama PV mostrando dos caminos arbitrarios que conectan los estados 1 y 2.

$$\oint \frac{d'Q}{T} = 0 \quad (45)$$

$$\int_{1(A)}^2 \frac{d'Q}{T} + \int_{2(B)}^1 \frac{d'Q}{T} = 0 \quad (46)$$

$$\int_{1(A)}^2 \frac{d'Q}{T} = - \int_{2(B)}^1 \frac{d'Q}{T} \quad (47)$$

$$\int_{1(A)}^2 \frac{d'Q}{T} = \int_{1(B)}^2 \frac{d'Q}{T} \quad (48)$$

Conclusión, la variación de entropía entre los estados 1 y 2 es independiente del camino, pero puede ser calculada via un proceso reversible, ecuación 44. Estas son las características de un función de estado  $S = S(P, V, T, N)$ .

## 9. Desigualdad de Clausius

### 9.1. Máquinas térmicas

Vamos partir del teorema de Carnot  $\eta_{irr} < \eta_{rev}$ ,

$$1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|} < 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

$$\frac{|Q_L|}{T_L} > \frac{|Q_H|}{T_H}$$

$$\frac{|Q_L|}{T_L} - \frac{|Q_H|}{T_H} > 0$$

$$-\frac{Q_L}{T_L} - \frac{Q_H}{T_H} > 0 \tag{49}$$

$$\tag{50}$$

Donde retiramos los valores absolutos, recordando que  $Q_L < 0$  y  $Q_H > 0$ .

$$\frac{Q_L}{T_L} + \frac{Q_H}{T_H} < 0 \tag{51}$$

### 9.2. Refrigeradores

Hagamos el mismo razonamiento, partiendo de que  $\kappa_{irr} < \kappa_{rev}$ ,

$$\left[ \frac{|Q_H|}{|Q_L|} - 1 \right]^{-1} < \left[ \frac{|T_H|}{|T_L|} - 1 \right]^{-1}$$

$$\frac{|Q_L|}{T_L} < \frac{|Q_H|}{T_H}$$

$$\frac{|Q_L|}{T_L} - \frac{|Q_H|}{T_H} < 0$$

$$\frac{Q_L}{T_L} + \frac{Q_H}{T_H} < 0 \tag{52}$$

$$\tag{53}$$

Donde retiramos los valores absolutos, recordando que  $Q_L > 0$  y  $Q_H < 0$ . Como vemos encontramos exactamente la misma condición.

### 9.3. El crecimiento de la entropía

Como vemos, para un ciclo que contiene irreversibilidades, vale la desigualdad,

$$\sum_n \frac{Q_n}{T_n} \leq 0$$

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0 \tag{54}$$

$$\tag{55}$$

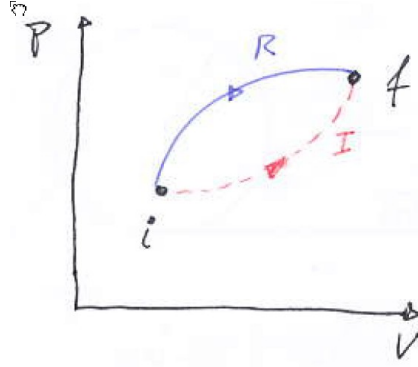


Figura 18: Diagrama PV mostrando dos caminos que conectan los estados  $i$  y  $f$ . El camino R es reversible (azul continuo) y el camino I (rojo traceado) es irreversible.

Donde la igualdad vale para los ciclos reversibles. Ahora considere los estados inicial y final de la figura 18.

Podemos repetir el razonamiento efectuado arriba, considerando que uno de los caminos posibles es irreversible. Así,

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0 \quad (56)$$

$$\int_{i(I)}^f \frac{d'Q}{T} + \int_{f(R)}^i \frac{d'Q}{T} < 0 \quad (57)$$

$$\int_{i(I)}^f \frac{d'Q}{T} < - \int_{f(R)}^i \frac{d'Q}{T} \quad (58)$$

$$\int_{i(I)}^f \frac{d'Q}{T} < \int_{i(R)}^f \frac{d'Q}{T} \quad (59)$$

Como vemos, el L.D de la última línea representa la variación de entropía entre los estados  $f$  e  $i$ :

$$\Delta S_{fi} = S_f - S_i = \int_{i(R)}^f \frac{d'Q}{T} \quad (60)$$

O sea,

$$\Delta S_{fi} \geq \int_{i(I)}^f \frac{d'Q}{T} \quad (61)$$

Una consecuencia inmediata de esta conclusión es considerar el caso de un sistema aislado: cerrado y de paredes adiabáticas. Como este sistema no intercambia calor con su entorno,

$$\Delta S_{fi}^{aislado} \geq 0 \quad (62)$$

que representa la versión matemática de la segunda ley de la termodinámica y el principio de crecimiento de la entropía para el universo, que es constituido por un sistema y su entorno.

Para el caso típico de los problemas anteriormente analizados, un dispositivo termodinámico (sea una maq. term. o un refriger.) es compuesto de 3 partes: el sistema, (que representa la substancia que sufre el ciclo termodinámico, como el vapor de agua o un gas ideal) y las fuentes de calor. Si incluimos las fuentes como parte de nuestro sistema, la variación de entropía del universo es determinado por



$$\begin{aligned}\Delta S^{Univ} &= \Delta S^{ciclo} + \Delta S^{f.caliente} + \Delta S^{f.fria} \\ \Delta S^{Univ} &= 0 + \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L}\end{aligned}\tag{63}$$

Que será siempre positivo, independientemente del proceso. Para un ciclo reversible,  $\Delta S^{Univ} = 0$ , que representa la condición de Carnot.

## 10. Cálculo de la variación de la entropía en diferentes situaciones

### 10.1. Proceso adiabático y reversible

En ese caso,  $Q = 0$ , ya que el sistema está aislado, entonces  $\Delta S_{aidb,rev} = 0$ , por lo que este tipo de proceso tb es conocido como *isentrópico*, o entropía constante.

### 10.2. Cambios de fase

En los procesos de cambio de fase el intercambio de calor se dá a temperatura constante y la cantidad de calor intercambiada es dada por  $Q = mL_{trans}$ . De la definición de entropía, quedamos con

$$\Delta S_{trans} = \frac{mL_{trans}}{T}\tag{64}$$

Esta expresión representa el incremento o decremento de entropía asociado a la masa que ha cambiado de fase, y por eso puede ser positivo o negativo, según la dirección de la transferencia de calor. Por ejemplo, si el sistema se vaporiza, ganando calor, la entropía crecerá; si se condensa, perdendo calor, la entropía disminuirá.

### 10.3. Sólidos y líquidos

De forma general, podemos decir que las transferencias de calor pueden ser contabilizadas via

$$dQ = mcdT\tag{65}$$

que substituido en la definición de entropía queda

$$\Delta S_{12} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mcdT}{T}\tag{66}$$

$$= mcln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)\tag{67}$$

Así vemos que si  $T_2 > T_1$ , el sistema se calienta y su entropía crece, pero si se enfría, su entropía cae.

### 10.4. Gases ideales

Como hemos visto, las transferencias de calor en un gas ideal dependen del camino termodinámico ejecutado por el gas. Sin embargo, la entropía es una función de estado. Así, podemos encontrar una expresión general que permita calcular  $\Delta S_{12} = S_2 - S_1$  utilizando un proceso irreversible.

Utilizando el primer principio y la definición de entropía, tenemos que

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (68)$$

$$dW = -PdV \quad (69)$$

$$dU = dQ + dW \quad (70)$$

Combinando ambas expresiones, tenemos

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV \quad (71)$$

Usando que  $dU = nc_V dT$  y la ecuación de gas ideal  $\frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$ , quedamos con

$$dS = nc_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (72)$$

que puede ser integrada término a término

$$\Delta S_{if} = nc_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad (73)$$

Notamos que esta expresión puede ser utilizado siempre que se conozca los estados inicial y final del proceso. Además, estas expresiones pueden ser modificadas utilizando la ecuación de gas ideal. Por ejemplo, sabemos que, para cualquier par de estados

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} \quad (74)$$

y obtenemos que

$$\Delta S_{if} = nc_V \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) + nc_V \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad (75)$$

$$\Delta S_{if} = nc_V \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) + n(c_V + R) \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad (76)$$

y como  $c_P - c_V = R$ , quedamos con

$$\Delta S_{if} = nc_V \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) + nc_P \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad (77)$$

Analogamente, se puede eliminar el volumen para encontrar la variación de entropía en términos de presión y temperatura, lo que dejamos como ejercicio para el lector.

### 10.5. Expansión libre.

Podemos volver a analizar el problema planteado anteriormente de la expansión libre de un gas ideal (ver figura 3). Como se ha visto, sabemos que la temperatura permanece constante, y por lo tanto la energía interna también. Pero sabemos que este es un proceso irreversible. Podemos usar la expresión 61 para cuantificar dicha irreversibilidad. Usando el 1er principio

$$dU = d'Q + d'W = 0 \quad (78)$$

$$d'Q = -d'W \quad (79)$$

$$(80)$$

Podemos estimar el incremento de calor  $d'Q$  utilizando un camino reversible que sea equivalente. Como la temperatura no se altera, el trabajo puede ser representado por el camino isotérmico, que fue calculado anteriormente  $W_{Tcte} = nRT \ln(V_f/V_i)$ , así

$$\Delta S_{fi} = \int_i^f \frac{d'Q}{T} \quad (81)$$

$$= \frac{nRT \ln(V_f/V_i)}{T} \quad (82)$$

$$\Delta S_{fi} = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad (83)$$

O sea, si  $V_f > V_i$  el logaritmo es positivo. De esa manera, se puede decir que la variación de entropía es una manera de cuantificar las irreversibilidades de un dado proceso.

## 10.6. Transferencia de calor por diferencia de temperatura

Volvamos a analizar el problema del contacto térmico entre dos cuerpos (A y B) que inicialmente están en temperaturas diferentes. Si los dos cuerpos están aislados del ambiente, entonces la aplicación del primer principio nos da

$$dQ_A = -dQ_B \quad (84)$$

$$dQ = mcdT \quad (85)$$

Así que podemos calcular la variación de entropía

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_A + \Delta S_B \\ &= \int_{T_1^A}^{T_{eq}} \frac{m_{ACA} dT}{T} + \int_{T_1^B}^{T_{eq}} \frac{m_{BCB} dT}{T} \\ \Delta S &= m_{ACA} \ln\left(\frac{T_{eq}}{T_1^A}\right) + m_{BCB} \ln\left(\frac{T_{eq}}{T_1^B}\right) \end{aligned} \quad (86)$$

$$(87)$$

Si, tomamos el caso de cuerpos de igual masa y mismo material, o sea  $m_{ACA} = m_{BCB} = mc$  la expresión de arriba se queda

$$\Delta S = mc \ln\left(\frac{T_{eq}^2}{T_1^A T_1^B}\right) \quad (88)$$

Como la temperatura de equilibrio ha sido obtenida en el capítulo anterior, donde se puede demostrar que  $T_{eq}^2 > T_1^A T_1^B$ .

## 11. Consecuencias de las leyes de la termodinámica

Una de las consecuencias de las leyes de la termodinámica es imponer limitaciones sobre los dispositivos termodinámicos. Así, la primera ley evidencia la inexistencia de una máquina auto-suficiente en términos de energía, o sea un dispositivo que ejecutaría alguna función sin un aporte de energía. Un dispositivo que viola la 1ra ley se conoce como *moto-perpetuo de primer tipo*.

Además, la segunda ley impone limitaciones para la operación de las máquinas. Una máquina que afirme tener una eficiencia generalizada mejor que el dispositivo reversible equivalente se conoce como un *moto-perpetuo del segundo tipo*.

También podemos observar que el crecimiento de la entropía en un proceso está asociado a una cantidad de energía que ha sido *perdida*. Por ejemplo, en el caso de la expansión libre, el trabajo isotérmico que ha sido utilizado para determinar la variación de entropía, representa lo que *podería* ser aprovechado para mover un pistón, lo que en verdad no ocurrió.

Por fin, podemos decir que reconocer que los procesos de la naturaleza son en verdad irreversibles es reconocer la existencia de la flecha del tiempo. La sensación humana de un tiempo que anda siempre para adelante es la evidencia de la irreversibilidad de los procesos naturales, en especial el propio metabolismo.

No solo las máquinas están limitadas por la segunda ley. Los organismos biológicos también están sujetas a las mismas leyes naturales. Si observamos, vemos que un sistema biológico (una planta, un animal, o un ser unicelular) tiene en su ADN un programa. Y para ejecutar ese programa el organismo saca energía de su fuente de alimento y eventualmente desecha parte de esa energía al ambiente. Además del intercambio de calor, los organismos también procesan materia, incorporándola para su crecimiento y transformándola en función de sus necesidades nutricionales. Ese metabolismo también contribuye al crecimiento de la entropía del universo.