



Programa de la asignatura:

Termodinámica I

U3

Segunda ley de la termodinámica



Índice

Presentación de la unidad.....	3
Competencia específica	4
Propósito.....	4
3.1. Máquinas térmicas y la segunda ley de la termodinámica.....	5
3.1.1. Procesos reversibles e irreversibles	5
3.1.2. La máquina de Carnot.....	10
3.1.3. Entropía.....	32
3.1.4. Entropía y desorden	40
Cierre de la unidad.....	43
Para saber más.....	44
Fuentes de consulta.....	45

Presentación de la unidad



Fuente: <http://srv2.fis.puc.cl/>

En la unidad dos estudiaste los conceptos relacionados con la primera ley de la termodinámica, la cual, como sabes, expone el principio de la conservación de la energía aplicado a sistemas térmicos. La primera ley no restringe la dirección en que ocurre un proceso, es decir, se puede pensar en procesos termodinámicos que conservan la energía pero que no ocurren en la realidad. Por ejemplo, cuando dos cuerpos que se encuentran a diferentes temperaturas se ponen en contacto térmico, no ocurre que el cuerpo que se encuentre a una temperatura más elevada se caliente más y el que se encuentra a una temperatura más baja se enfríe más, no obstante, la primera ley sí permite este proceso. En esta unidad se tratará de resolver la incapacidad de este primer principio; es decir, explicar qué fenómenos cumplen con la primera ley y suceden realmente en la naturaleza. La segunda ley define una dirección en la que ocurren los procesos en la naturaleza.

En esta unidad también se mostrará que el fenómeno que se mencionó anteriormente – que un cuerpo caliente en contacto térmico con otro frío no se calienta más y el que se encuentra a temperatura baja no se enfría más– está en contradicción con la segunda ley de la termodinámica. Se estudiarán los procesos que no pueden ocurrir sin la satisfacción de la primera y segunda ley de la termodinámica y se resolverán problemas utilizando los conceptos y modelos matemáticos para gases en sistemas cerrados.

Competencia específica



Usar modelos para explicar procesos espontáneos en la naturaleza mediante la variable termodinámica entropía.

Propósito

Utilizar los principios de la segunda ley de la termodinámica y las ecuaciones de entropía, que relacionan los conceptos de reversibilidad e irreversibilidad con los ciclos de Carnot, en los cálculos de la eficiencia térmica para resolver problemas de calor.

3.1. Máquinas térmicas y la segunda ley de la termodinámica

Una máquina térmica es un dispositivo que transforma calor en energía mecánica. La primera máquina térmica fue creada por Herón en el siglo I d. C., este dispositivo no pasó de ser un simple juguete. Sin embargo, en el siglo XVIII se empezaron a construir las primeras máquinas térmicas capaces de transformar trabajo a escala industrial. Estas máquinas térmicas tenían un rendimiento muy pequeño, es decir, consumían una gran cantidad de energía (combustible) para generar un trabajo relativamente bajo.

Para tener posibilidades de mejorar el rendimiento de estos artefactos es necesario estudiar la forma en que ocurre esa transformación de energía por lo que se hace necesario estudiar los procesos irreversibles que son los que ocurren realmente. Estos procesos se relacionan estrechamente con los procesos reversibles, que no ocurren realmente, pero que se hace indispensable analizar desde el punto de vista teórico.

En esta parte se analizarán los procesos reversibles e irreversibles y su relación. Estos conocimientos se aplicarán para estudiar, desde el punto de vista teórico, el funcionamiento de las máquinas térmicas que a su vez se relacionan con la segunda ley de la termodinámica.

3.1.1. Procesos reversibles e irreversibles

Un proceso reversible es aquel en el que cada estado intermedio, entre el estado inicial y final, es un estado de equilibrio; es decir, que sus variables termodinámicas tienen un valor definido. Un proceso como este se puede invertir, de manera que a partir del estado final se puede llegar al estado inicial, pasando por los mismos estados de equilibrio. Por el contrario, un proceso que no cumpla con estos requisitos se dice que es irreversible. Como ejemplo considérese como sistema una masa m de un gas confinado en un cilindro provisto de un émbolo que se puede mover libremente, sin fricción. El volumen del gas es V y se encuentra dentro del cilindro a una presión P y a temperatura T . Este cilindro que tiene paredes de material aislante térmico y base de material conductor se coloca sobre una fuente de energía, tal como se muestra en la figura 1.

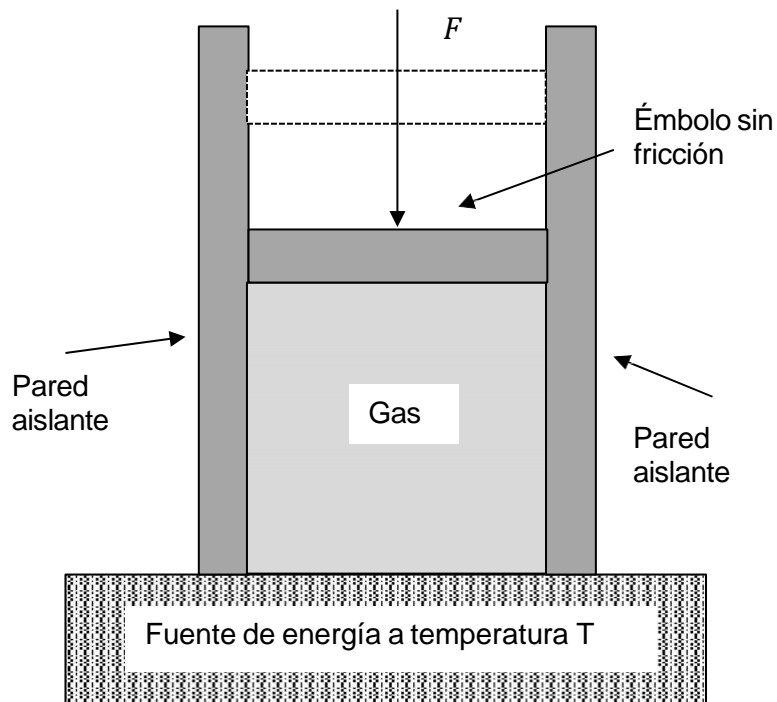


Figura 1. Gas contenido en un cilindro provisto con un émbolo sin fricción.

En un estado de equilibrio de este sistema las variables termodinámicas que se mencionan son presión volumen y temperatura, permanecen constantes con el tiempo. Sin embargo, el sistema se puede transformar a otro estado de equilibrio, en el cual la temperatura sea la misma, pero el volumen se reduzca a la cuarta parte de su volumen original. Este cambio se puede realizar de varias formas. Enseguida se analizan dos de estas: una es un proceso irreversible y el otro uno reversible.

En el primer caso se parte de un estado inicial de equilibrio del sistema, caracterizado por una temperatura T_i , un volumen V_i y una presión P_i , y se baja el émbolo del cilindro rápidamente. Se deja pasar un tiempo hasta que el sistema llegue a un estado de equilibrio con la fuente de energía. Durante esta transformación, el gas se mueve de forma turbulenta por lo que su presión y temperatura no están definidas; es decir, no se les puede asociar un valor específico, por lo cual el proceso no se puede representar gráficamente. De esta manera el sistema pasa de un estado de equilibrio inicial i a otro estado también de equilibrio final f , pero a través de estados que no son de equilibrio. Este proceso se puede representar en un diagrama $P - V$ como se muestra en la figura 2.

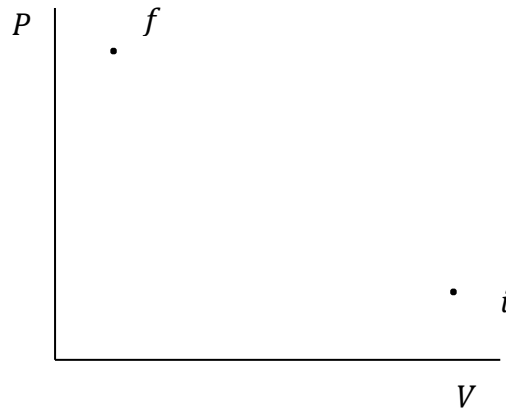


Figura 2. Proceso irreversible entre el estado inicial y final de un gas.

Así pues, sólo se pueden graficar los estados inicial y final que corresponden a los estados de equilibrio del sistema. Este es un proceso irreversible.

El mismo cambio se puede llevar a cabo moviendo ahora el émbolo muy lentamente, para lo cual se le aplica una pequeña fuerza F , de modo que tanto la presión como el volumen y la temperatura del gas estén en todo momento bien definidos, es decir, que en cada instante se les pueda asociar una medida.

Así, al aplicar una pequeña fuerza sobre el émbolo el volumen del gas disminuirá una pequeña cantidad y la tendencia de la temperatura también será hacia el aumento, por lo que el sistema se separa levemente del equilibrio. Asimismo, de la fuente de energía se transferirá una pequeñísima cantidad de calor, pero en un tiempo breve el sistema alcanza nuevamente un estado de equilibrio, en el cual la temperatura, que es igual que la de la fuente de energía, el volumen y la presión están bien definidos.

De manera análoga aumenta el valor de la fuerza sobre el émbolo del cilindro y nuevamente el gas sufrirá cambios en su volumen, presión y temperatura, alejándose otra vez un poco del equilibrio, por lo que se tendrá que esperar un momento para que el sistema alcance otro estado de equilibrio.

El proceso que se describió se realiza muchas veces, tantas como se quiera, hasta que se logre el objetivo, que es reducir el volumen del gas contenido en el cilindro hasta la cuarta parte de su volumen original. Así que como los cambios son muy pequeños, el sistema nunca está en un estado que difiera mucho del estado de equilibrio.

Se puede repetir el procedimiento haciendo cambios cada vez más pequeños en el tamaño de la fuerza que se aplica al émbolo de modo que los cambios provocados en la presión, la temperatura y el volumen sean cada vez más pequeños y el sistema se aleje cada vez menos del equilibrio. Cuando se hace que el número de cambios tienda a infinito, las correspondientes disminuciones en las variables termodinámicas se hacen

infinitamente pequeñas, de manera que el sistema siempre se encuentre en equilibrio. Por tanto, el gas pasa a través de una sucesión continua de estados de equilibrio, los cuales se representan por medio de una curva continua en un diagrama $P - V$, como se muestra en la figura 3.

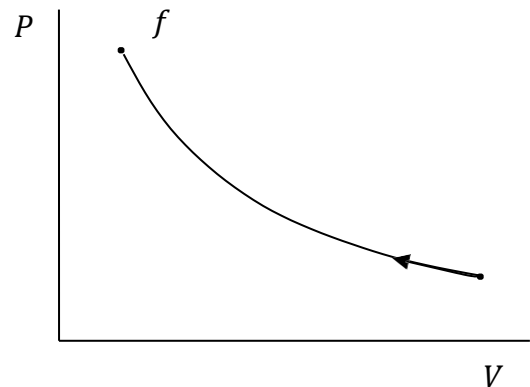


Figura 3. Proceso reversible entre el estado inicial y final de un gas.

En este caso la trayectoria puede invertirse mediante un cambio muy pequeño (diferencial) en su medio ambiente. A un proceso que cumpla con esta última condición se le llama proceso reversible.

El proceso que se describió en los párrafos anteriores es un proceso reversible, ya que cuando se hace que el émbolo se mueva muy despacio hacia abajo, la presión externa sobre el émbolo es mayor en una cantidad infinitesimal dP a la presión que sobre ese émbolo ejerce el gas. Si, por el contrario, se disminuye una pequeña cantidad, la fuerza aplicada sobre el pistón, entonces la presión exterior que se ejerce sobre el mismo es menor en una cantidad infinitesimal dP , que la presión que ejerce el gas sobre el pistón, de manera que ahora el gas se dilatará regresando a los estados de equilibrio por los que pasó antes.

Sin embargo, se sabe que todos los procesos naturales son irreversibles. Por ejemplo, en la expansión libre de un gas el proceso no se puede revertir. Se llama expansión libre a la dilatación de un gas que se encuentra en un recipiente separado de otro que está al vacío, por una membrana, como se muestra en la figura 4.

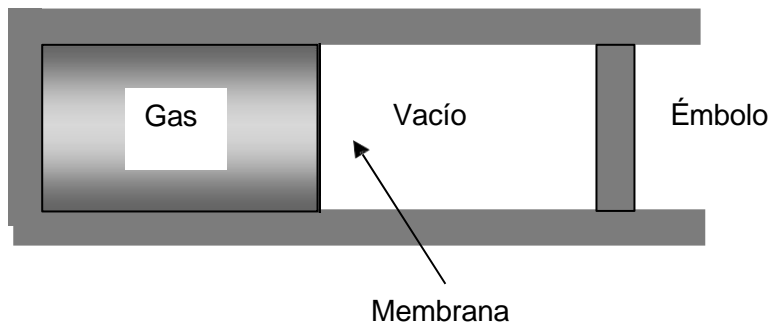


Figura 4. Expansión libre de un gas.

En caso de que se perfora la membrana, el gas se expande libremente hacia el vacío, y como el gas no ejerce ninguna fuerza sobre su medio ambiente, entonces no realiza trabajo en este proceso. Pero tampoco se transfiere calor hacia el gas o desde el gas, ya que este se encuentra aislado térmicamente de su entorno. En este caso ha cambiado el sistema, pero no su medio ambiente.

Si ahora se intenta revertir el proceso comprimiendo el gas a su volumen original, aplicando una fuerza sobre el émbolo, cambia tanto el sistema como el entorno, puesto que la temperatura del gas se modifica y el medio ambiente realiza trabajo sobre el sistema.

Aun cuando todos los procesos reales sean irreversibles se pueden aproximar tanto como se quiera a procesos reversibles, para esto se tiene que buscar la forma de que los cambios sean tan pequeños como se desee.

Al inicio de este tema se describió el cambio de volumen que experimenta un gas en un cilindro tanto de manera irreversible como reversible. En el caso reversible se trata de una **transformación isotérmica**, ya que la temperatura cambia en una cantidad infinitesimal, de la temperatura de la fuente de energía sobre la que está el cilindro.

También se puede reducir el volumen del gas contenido en el cilindro adiabáticamente, para lo cual se saca de la fuente de calor y se le pone la base de un material aislante de manera que el gas contenido en el cilindro esté aislado térmicamente, de forma que no haya transferencia de calor hacia el medio ambiente o del medio ambiente hacia el interior del cilindro, como se muestra en la figura 5.

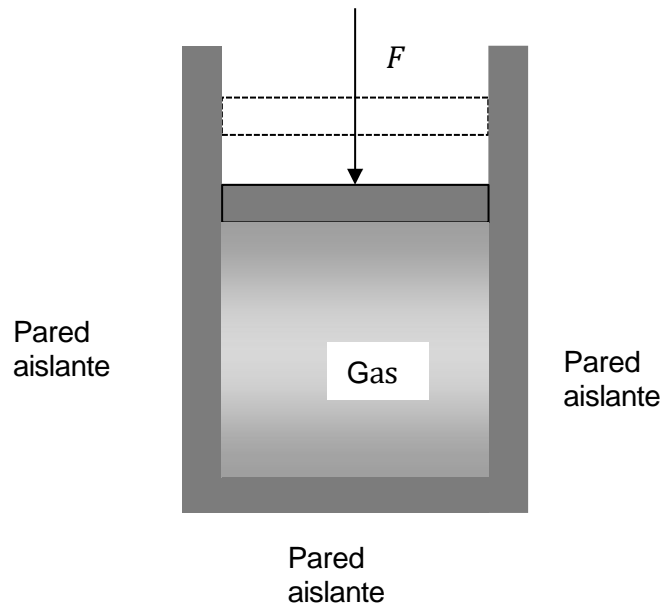


Figura 5. Gas contenido en un cilindro provisto con paredes aislantes.

Un proceso adiabático también puede ser tanto reversible como irreversible. Para llevar a cabo un proceso reversible se mueve el émbolo del cilindro, en el que no hay fricción, muy lentamente. Mientras que en un proceso irreversible el émbolo se mueve rápidamente.

Por otra parte, en una compresión adiabática la temperatura del sistema, en este caso el gas, aumenta, ya que de acuerdo con la primera ley de la termodinámica $\Delta U = Q - W$ y en un proceso adiabático $Q = 0$, de manera que el trabajo W que se hace sobre el gas al empujar al émbolo hacia abajo se transforma en energía interna U , por lo que este trabajo se traduce en un aumento ΔU de la mencionada energía. Como los valores del trabajo W son diferentes para las distintas rapidezces con las que se desplace el émbolo hacia abajo, y en los procesos reversibles está dado por el área bajo la curva $P - V$, entonces ΔU y los cambios correspondientes en la temperatura ΔT no serán los mismos en los procesos adiabáticos reversibles que en los irreversibles.

3.1.2. La máquina de Carnot

En 1824 Sadi Carnot describió una máquina teórica, que se conoce como la máquina de Carnot. Demostró que una máquina térmica que opera en un ciclo reversible ideal, que por cierto se llama ciclo de Carnot, entre dos depósitos que se encuentran a diferentes temperaturas es la máquina más eficiente posible.

Para estudiar la máquina de Carnot es indispensable primero analizar las máquinas térmicas. Todos estos dispositivos funcionan de forma cíclica por lo que el estudio de éstos no se puede dejar de lado.

Máquinas térmicas y ciclos

Una máquina térmica es un dispositivo que transforma la energía térmica en otros tipos de energía, como la eléctrica o mecánica. Una máquina que es muy conocida actualmente es el motor de combustión interna que emplean los automóviles, como el que se muestra en la figura 6.

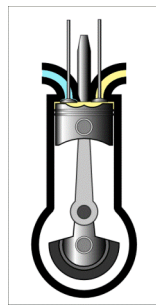


Figura 6. Motor de combustión interna.

Esta máquina extrae calor de un combustible que se quema y una parte de esta energía la transforma en energía mecánica.

Una máquina térmica somete a una sustancia de trabajo a un proceso cíclico durante el que experimenta una serie de procesos, al término de los cuales regresa a su estado inicial. Las sustancias de trabajo que utilizan las máquinas térmicas son, generalmente, el vapor o una mezcla de combustible y aire, o bien, combustible y oxígeno. Como ejemplo se puede considerar un proceso para generar electricidad, el cual consiste en quemar un combustible y utilizar la energía térmica que se produce para hervir el agua. El vapor generado se dirige hacia una turbina para hacerla girar y la energía mecánica obtenida se emplea para impulsar un generador eléctrico.

Toda máquina térmica absorbe energía térmica (calor) de una fuente a temperatura elevada T_1 , realiza una cierta cantidad de trabajo mecánico W y cede calor a otra fuente que se encuentra a menor temperatura T_2 , por lo que una máquina térmica se puede representar esquemáticamente como se muestra en la figura 7.

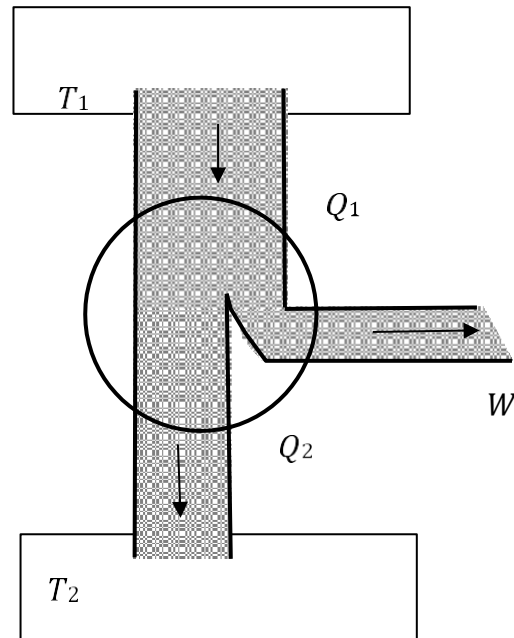


Figura 7. Esquema de máquina térmica.

Cuando un sistema ha realizado un proceso cíclico, sus energías internas inicial y final son iguales, por lo que, de acuerdo con la primera ley de la termodinámica, para un número arbitrario de ciclos completos se tiene que:

$$\Delta U = 0 = Q - W$$

Es decir, el calor neto que fluye hacia el motor en un proceso cíclico es igual al trabajo neto realizado por el motor. Esto se cumple tanto para procesos reversibles como irreversibles, la diferencia consiste en que, si el proceso es reversible en todos los procesos del ciclo, el trabajo W se representa por el área encerrada que describe el ciclo, como se muestra en la figura 8.

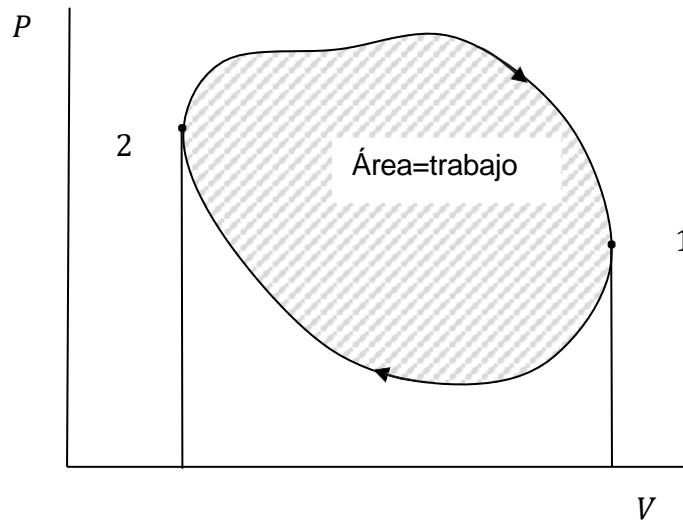


Figura 8. El área representa el trabajo realizado en un ciclo reversible.

La curva cerrada representa un ciclo reversible arbitrario, el área que se encuentra bajo la curva de la parte de arriba entre los puntos 2 y 1 es un trabajo positivo hecho por el sistema, mientras que el área bajo la curva inferior de 1 a 2 representa un trabajo negativo que realizó sobre el sistema.

Si se representa con Q_1 el calor absorbido por el sistema y por Q_2 el calor cedido, entonces la cantidad total de energía calorífica recibida por el sistema en cada ciclo es $Q_1 - Q_2$, de modo que el trabajo útil que la máquina realiza, de acuerdo con la primera ley de la termodinámica, está dado por:

$$W = Q_1 - Q_2$$

El calor absorbido Q_1 generalmente se obtiene quemando un combustible como gasolina o carbón y, actualmente, aniquilando una cierta cantidad de masa en un proceso de fisión nuclear en un reactor. El calor Q_2 cedido puede transferirse al escape, o bien, a un condensador.

Se define el rendimiento o eficiencia e de una máquina térmica como la relación entre el trabajo útil W efectuado por una máquina en un ciclo y el calor absorbido de la fuente a mayor temperatura en el mismo ciclo. Lo cual se escribe simbólicamente como:

$$e = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Esta ecuación muestra que la eficiencia de cualquier máquina térmica es menor que 1 siempre que el calor Q_2 cedido sea diferente de 0. Pero, de acuerdo con la experiencia, toda máquina térmica disipa alguna cantidad de calor, entonces se tiene que siempre

existe una cierta cantidad del calor Q_1 absorbido por la máquina que no se convierte en trabajo.

El ciclo de Carnot

Un ciclo de Carnot consta de una serie de procesos todos reversibles, y por ello, el ciclo de Carnot también es reversible. El sistema está formado por una sustancia de trabajo y el ciclo consiste en dos procesos isotérmicos y dos adiabáticos. La sustancia de trabajo que se considera es un gas ideal, contenido dentro de un cilindro, el cual tiene una base conductora del calor y sus paredes y émbolo son aislantes térmicos.

El ciclo de Carnot está limitado por dos isotermas y dos adiabáticas, de manera que todo el calor es suministrado a la máquina a la misma temperatura alta y todo el calor cedido por la máquina es expulsado a la misma temperatura baja. El ciclo de Carnot se lleva a cabo en cuatro etapas, como se muestra en la figura 9.

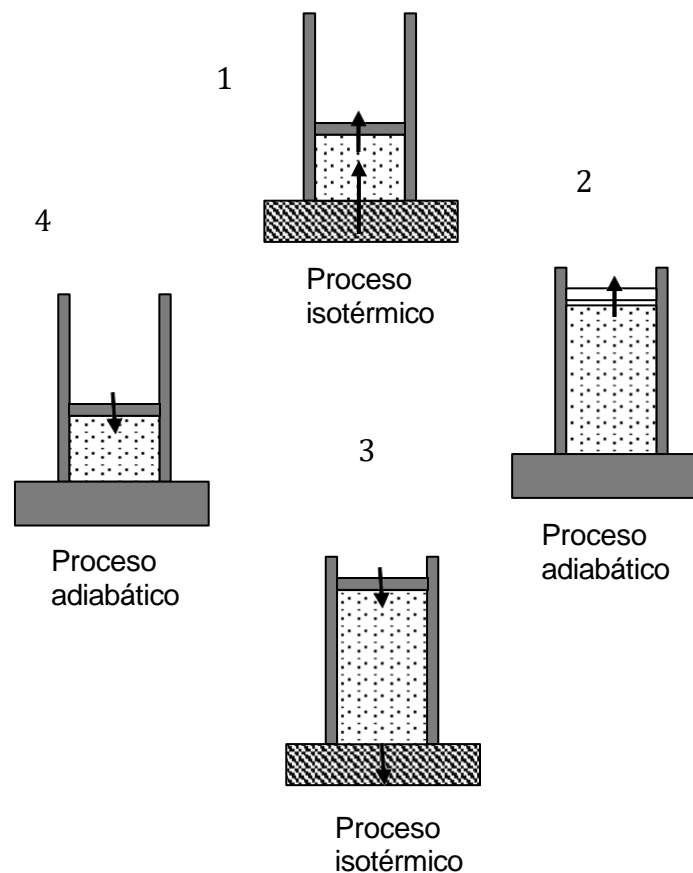


Figura 9. Etapas en un ciclo de Carnot.

Se inicia con el gas en estado de equilibrio inicial, caracterizado por una presión P_1 , un volumen V_1 y una temperatura T_1 , enseguida se pone el cilindro en una fuente de calor que se encuentra a temperatura T_1 y se permite que el gas se dilate lentamente hasta

P_2 , V_2 y T_1 . En este proceso el gas absorbe la energía calorífica Q_1 por conducción a través de la base del cilindro. Esta expansión es isotérmica, por lo que el gas realiza trabajo elevando el pistón.

Se coloca el cilindro sobre una base que es aislante térmica y se deja expandir el gas, reduciendo la fuerza sobre este, hasta P_3 , V_3 y T_2 . Esta expansión se lleva a cabo adiabáticamente, ya que no entra ni sale calor del sistema. El gas realiza un trabajo elevando el émbolo y su temperatura disminuye a T_2 .

Posteriormente, se coloca el cilindro sobre una fuente de calor que se encuentra a menor temperatura T_2 y se comprime el gas lentamente hasta P_4 , V_4 , T_2 . En este proceso se transfiere una energía calorífica Q_2 del gas a la fuente fría, a temperatura T_2 , por conducción, de modo que la compresión es isotérmica a temperatura T_2 y se realiza un trabajo sobre el gas.

En la última etapa se pone el cilindro en un soporte aislante térmico y se comprime lentamente el gas hasta su estado inicial P_1 , V_1 , T_1 . Nuevamente la compresión es adiabática, ya que no entra ni sale calor del sistema, y en este proceso se realiza un trabajo sobre el gas.

El ciclo de Carnot se representa en un diagrama $P - V$ como se muestra en la figura 10.

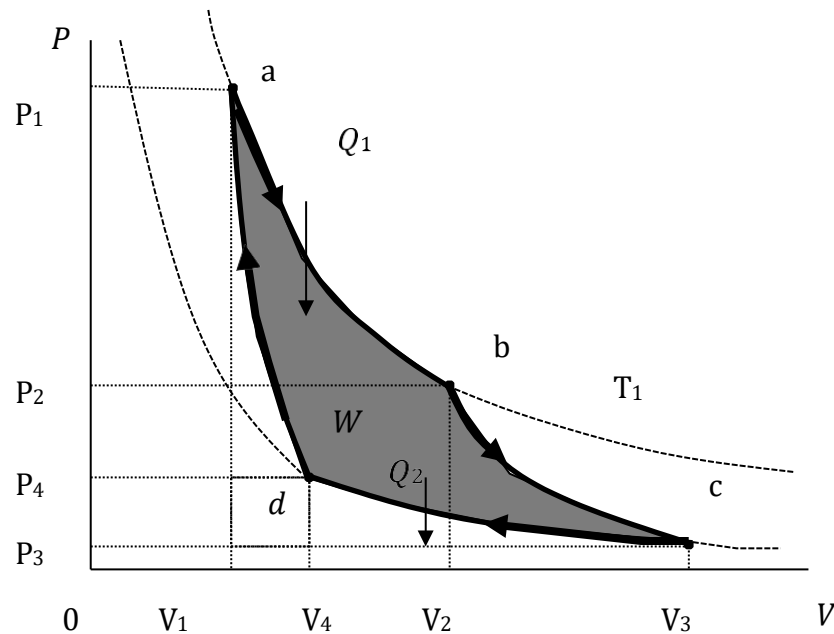


Figura 10. El ciclo de Carnot en un diagrama $P - V$.

El trabajo neto realizado por el sistema durante el ciclo está representado por el área encerrada por la trayectoria $abcd$ de la figura anterior. La energía calorífica proporcionada al sistema en el ciclo es $Q_1 - Q_2$, en donde Q_1 , es el calor absorbido en el proceso ab y Q_2 es el calor cedido en el proceso cd . Como en este ciclo los estados inicial y final son los mismos, de acuerdo con la primera ley de la termodinámica, se tiene que

$$W = Q_1 - Q_2$$

en donde Q_1 y Q_2 se consideran positivos. Al término del ciclo se tiene que una cierta cantidad de calor se ha convertido en trabajo, de manera que para obtener una cantidad arbitraria de trabajo solo se requiere repetir el ciclo cuantas veces sea necesario. Así, el sistema transforma calor en trabajo mecánico, por lo que opera como una máquina térmica.

Como ya se ha mencionado, las máquinas térmicas reales obtienen el calor quemando un combustible, como la gasolina y usan como sustancia de trabajo el vapor o una mezcla de combustible y aire, como en los motores de combustión interna. En las máquinas térmicas reales tampoco se llevan a cabo ciclos reversibles, como en la máquina de Carnot. Sin embargo, este ciclo proporciona un límite superior en la eficiencia de las máquinas térmicas reales, es decir, establece un límite para la eficiencia de las máquinas reales.

La eficiencia en la máquina de Carnot

Ya se ha definido la eficiencia e de una máquina térmica como la razón entre el trabajo neto realizado por la máquina y el calor Q_1 que absorbe de la fuente a mayor temperatura en el mismo ciclo, de manera que

$$e = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

De aquí que la eficiencia de una máquina térmica siempre es menor que 1 pues el calor Q_2 cedido a la fuente fría siempre es mayor que 0. En el caso de un ciclo de Carnot, la eficiencia se puede escribir en términos de la temperatura absoluta T . Para lo cual, considérese una máquina térmica de Carnot que utiliza un gas ideal como sustancia de trabajo.

Se recuerda que para un proceso isotérmico se tiene que:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

y como la sustancia de trabajo es un gas ideal, entonces se tiene que:

$$P = \frac{nRT}{V}$$

en donde n es el número de moles, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura y V es el volumen. De manera que:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Ahora, se aplica el resultado a las dos isotermas de un ciclo de Carnot. En primer lugar, considérese la trayectoria ab de la figura 10 (El ciclo de Carnot en un diagrama $P - V$), en donde la temperatura se mantiene constante y, por lo tanto, también la energía interna, ya que en un gas ideal la temperatura constante implica energía interna también fija. Así, de acuerdo con la primera ley de la termodinámica,

$$\Delta U = Q - W$$

como la energía interna es constante, entonces

$$\Delta U = 0 \text{ y } Q_1 = W$$

de donde se tiene que

$$Q_1 = nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Análogamente, en la compresión isotérmica representada por la trayectoria cd , en donde una cantidad de calor Q_2 es cedida por la máquina, se tiene:

$$Q_2 = nRT_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)$$

Dividiendo ahora las dos últimas ecuaciones se obtiene:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}{nRT_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)}$$

Por otra parte, en un proceso isotérmico para un gas ideal en esas mismas trayectorias *ab* y *cd* se tiene:

$$P_1V_1 = P_2V_2 \text{ y } P_3V_3 = P_4V_4$$

En un proceso adiabático para un gas ideal se tiene que:

$$P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma \text{ y } P_3V_3^\gamma = P_4V_4^\gamma$$

Si se multiplican las cuatro últimas ecuaciones término a término se obtiene:

$$V_1V_2^\gamma V_3V_4^\gamma = V_2V_3^\gamma V_4V_1^\gamma$$

Reagrupando términos

$$\frac{(V_2V_4)^\gamma}{V_2V_4} = \frac{(V_1V_3)^\gamma}{V_1V_3}$$

es decir

$$(V_2V_4)^{\gamma-1} = (V_1V_3)^{\gamma-1}$$

o bien

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

Como se tenía que $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{nRT_1 \ln(\frac{V_1}{V_2})}{nRT_1 \ln(\frac{V_3}{V_4})}$, entonces $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$,

De donde se tiene que la eficiencia para una máquina de Carnot está dada por:

$$e = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

o equivalentemente

$$e = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

En estas ecuaciones las temperaturas se miden en la escala kelvin.

Máquina frigorífica

Una máquina frigorífica es considerada como una máquina térmica que funciona en sentido inverso. Es decir, una máquina térmica toma calor de una fuente a temperatura elevada, convierte una parte de este calor en trabajo mecánico y cede la diferencia en forma de calor a otra fuente más fría. Una máquina frigorífica toma calor de una fuente a baja temperatura, se le suministra una cierta cantidad de trabajo mecánico y la suma se cede al exterior en forma de calor a temperatura más alta.

Así pues, una máquina frigorífica es una máquina de Carnot que trabaja en sentido inverso, y esquemáticamente se puede representar como en la figura 11.

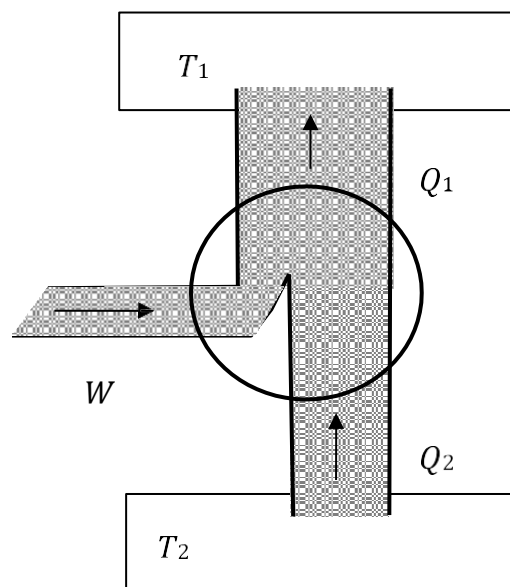


Figura 11. Representación esquemática de una máquina frigorífica.

Esta máquina extrae una cierta cantidad de calor Q_2 de la fuente que se encuentra a menor temperatura T_2 y se transfiere una cantidad de calor Q_1 a la fuente a mayor temperatura T_1 y en este caso, para que ocurra el proceso, se debe realizar una cierta cantidad de trabajo sobre el sistema. Un ciclo como el que se acaba de describir es un ciclo de Carnot invertido y se representa de la misma manera que un ciclo de Carnot, con la diferencia de que se recorre en sentido inverso; es decir, las flechas de la figura 10 (El ciclo de Carnot en un diagrama $P - V$), apuntan en sentido contrario para una máquina frigorífica.

De acuerdo con la primera ley de la termodinámica, se tiene que:

$$Q_1 = Q_2 + W$$

donde Q_1 es el calor cedido al exterior y W es el trabajo que se tiene que realizar sobre el sistema. La ecuación anterior se puede escribir como

$$W = Q_1 - Q_2$$

o bien

$$W = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} (Q_1 - Q_2) = Q_2 \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1} \right)$$

Por lo tanto, el trabajo que se tiene que realizar sobre el sistema está dado por la expresión:

$$W = Q_2 \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1} \right)$$

En el caso de una máquina frigorífica se define la eficiencia como la relación entre el calor extraído de la fuente fría y el trabajo necesario para recorrer el ciclo, de manera que:

$$e = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

En los refrigeradores reales el valor de e es de alrededor de 5 o 6.

Motor de combustión interna

Un motor de gasolina de combustión interna muy conocido es el motor de cuatro tiempos, utilizado en la mayoría de los automóviles modernos. Estos motores se llaman de cuatro tiempos porque en cada ciclo tienen lugar cuatro procesos. Si se parte del instante en que el pistón se encuentra en la parte superior del cilindro, se introduce en el cilindro, durante el descenso del pistón, una mezcla de gasolina y aire, permaneciendo abierta la válvula de admisión y cerrada la de escape. Este es el proceso de admisión. Al final de éste la válvula de admisión se cierra y el pistón se eleva, realizándose una compresión adiabática de la mezcla de gasolina y aire. Este es el proceso de compresión. Al final de ésta, una chispa enciende la mezcla de gasolina, que se quema rápidamente, y tanto la presión como la temperatura aumentan a volumen constante.

Al dilatarse los gases producto de la combustión, el pistón es empujado hacia abajo, este es el proceso en el que se realiza trabajo. La válvula de escape se abre, con lo que la presión dentro del cilindro disminuye rápidamente hasta el valor de la presión atmosférica, de manera que cuando se levanta el pistón los gases que quedan son

expulsados. Enseguida se cierra la válvula de escape y se abre la de admisión, iniciándose un nuevo ciclo, el cual se puede representar esquemáticamente en la figura 12.

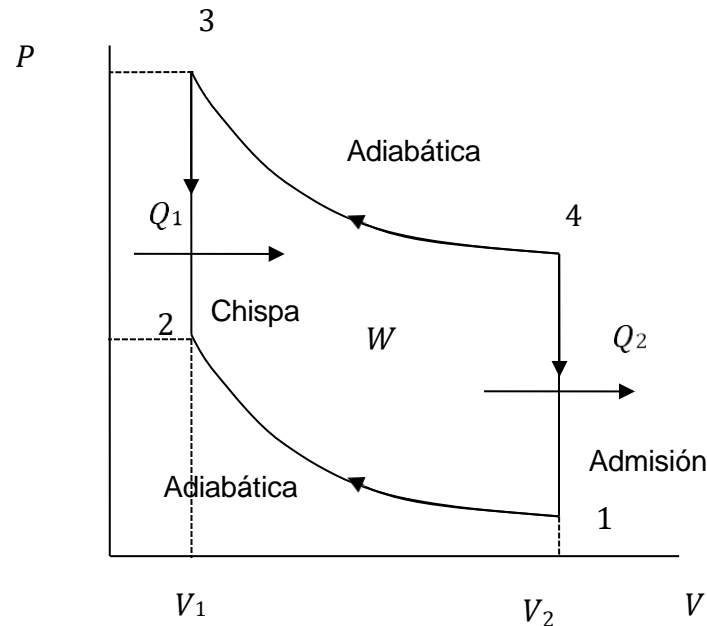


Figura 12. Diagrama correspondiente a un ciclo de un motor de combustión interna.

Si se inicia en el punto 1 del diagrama, el aire a la presión atmosférica es comprimido adiabáticamente en un cilindro hasta el punto 2, luego se calienta a volumen constante hasta el punto 3, posteriormente se le permite expandirse adiabáticamente hasta el punto 4 y finalmente se enfría a volumen constante hasta el punto 1. A partir de aquí el ciclo se repite.

La línea 1-4 representa el proceso de compresión; la 2-3, el de explosión; la línea 3-4, proceso de trabajo, y 4-1, el de escape. Se representan con V_1 y V_2 los volúmenes mínimo y máximo que ocupa el aire en el cilindro.

El trabajo realizado en el ciclo está representado en la figura 12 por el área encerrada en 1-2-3-4. El calor se suministra a volumen constante a lo largo de la línea 2-3. El calor se cede a lo largo de 4-2. Además, durante los procesos adiabáticos 1-2 y 3-4 no existen intercambios de calor con el exterior.

Para calcular el calor suministrado y el trabajo realizado, se considera que el aire en el cilindro se comporta como un gas ideal. Así pues, en primer lugar, se tiene que el calor Q se calcula por medio de la ecuación:

$$Q = nC_v(T_1 - T_2)$$

La eficiencia de un motor de gasolina es:

$$e = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

en donde T_1 es la temperatura de la fuente caliente y T_2 es la temperatura de la fuente fría.

Dado que se considera que funciona como una máquina térmica ideal entonces:

$$e = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

para en un proceso adiabático

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1},$$

o bien

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}}$$

De manera que sustituyendo en la ecuación $e = 1 - \frac{T_2}{T_1}$, se obtiene

$$e = 1 - \frac{V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}},$$

o bien en términos de la relación entre volúmenes

$$e = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

donde γ es la relación entre los calores específicos $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$

Por otra parte, el trabajo se calcula por medio de la expresión

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

Suponiendo que el aire dentro del cilindro se comporta como un gas ideal entonces la presión y el volumen se relacionan por medio de la expresión

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = K$$

donde γ es la relación de los calores específicos a presión constante C_p y a volumen constante C_v , es decir, $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$, mientras que K es una constante. De manera que

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = K \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{1}{1-\gamma} (KV_2^{1-\gamma} - KV_1^{1-\gamma}),$$

Y como $K = \frac{P_2 V_2^\gamma}{P_1 V_1^\gamma}$,

entonces la expresión para el trabajo en términos de las presiones y los volúmenes está dada por:

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1 - \gamma}$$

Motor diesel

En el ciclo que ocurre en un motor diesel, en primer lugar, se introduce aire en el cilindro durante la admisión y este se comprime adiabáticamente durante la compresión hasta que la temperatura es lo suficientemente alta para que el combustible inyectado en el cilindro se encienda sin que sea requerida una chispa. En el motor diesel la combustión es más lenta que en el motor de gasolina, y la primera parte del proceso se realiza a presión casi constante. Enseguida se produce una expansión adiabática, a la que sigue la fase de escape, lo que completa el ciclo.

El ciclo teórico diesel se representa en la figura 13.

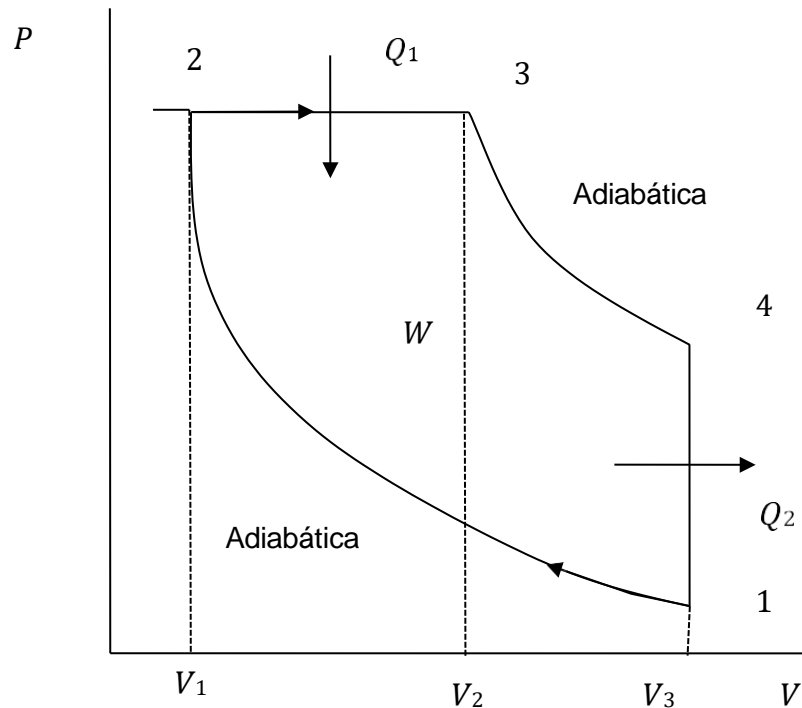


Figura 13. Diagrama correspondiente al ciclo diesel.

Iniciando en el punto 1, el aire es comprimido adiabáticamente hasta el punto 2, posteriormente se calienta a presión constante hasta el punto 3 y se deja expandir adiabáticamente hasta el punto 4, finalmente se enfría a volumen constante hasta el punto 1.

Máquina de vapor

En una máquina de vapor con condensador el agua se transforma en vapor en la caldera, y este vapor es sobrecalentado y dirigido a un cilindro donde se expande contra un pistón, manteniendo conexión con la caldera durante la primera parte, operación que ocurre a presión constante. Posteriormente se cierra la válvula de admisión y el vapor se expande adiabáticamente. El enfriamiento adiabático ocasiona la condensación de un poco de vapor, y la mezcla de vapor y gotas de agua es obligada a salir del cilindro en el proceso de vuelta, introduciéndose en el condensador, donde el vapor restante se condensa y transforma en agua. Este líquido se introduce en la caldera por medio de una bomba y el ciclo se repite.

El ciclo real de una máquina de vapor se puede representar idealmente por el esquema que se muestra en la figura 14.

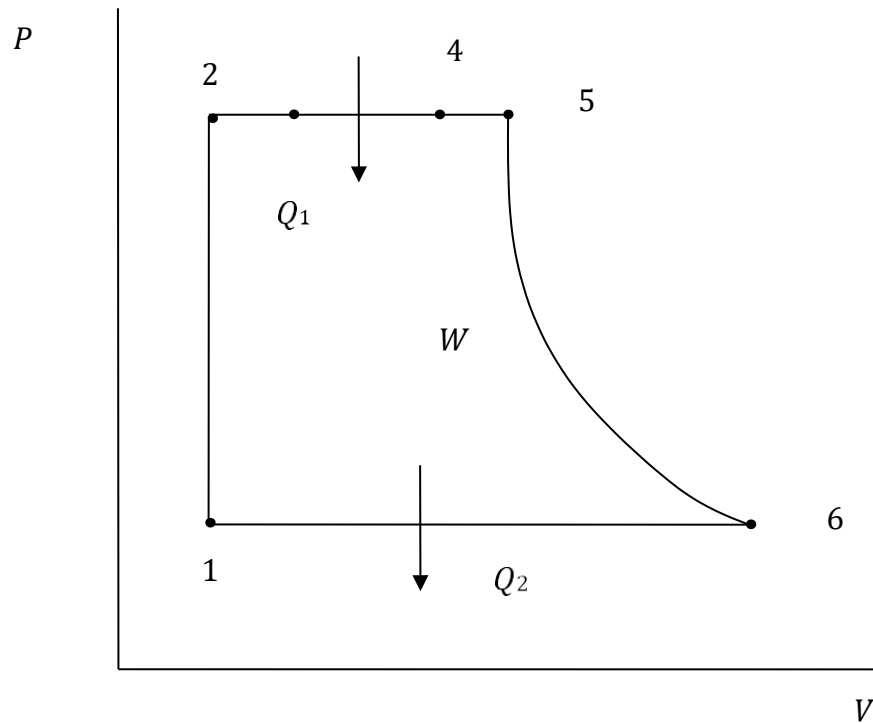


Figura 14. Diagrama correspondiente a la máquina de vapor.

El ciclo empieza con agua líquida a presión y temperatura baja, en el punto 1; el agua es comprimida adiabáticamente hasta el punto 2, a la presión de la caldera. Posteriormente se calienta, a presión constante, hasta su punto de ebullición, proceso representado por la línea 2-3 y es convertida en vapor, lo cual se representa con la línea 3-4, y se sobrecalienta en la línea 4-5. Se expande adiabáticamente, línea 5-6, y se enfría y condensa a lo largo de 6-1, regresando a su estado inicial.

La segunda ley de la termodinámica

La primera ley de la termodinámica no excluye que una máquina térmica absorba calor de una fuente y lo transforme íntegramente en trabajo mecánico. La primera ley solo exige que la energía suministrada por una máquina en forma de trabajo mecánico sea igual a la diferencia entre las energías absorbidas y cedida en forma de calor. Una máquina que no cediera calor y que convirtiera todo el calor absorbido en trabajo mecánico estaría de acuerdo con esta norma, ya que en este proceso se conserva la energía.

Sin embargo, hay otro principio que es independiente de la primera ley de la termodinámica que determina la máxima parte de la energía absorbida por una máquina en forma de energía calorífica que puede ser transformada en trabajo mecánico. Existen varias formas de enunciar la segunda ley de la termodinámica, una se refiere a la dirección en la que se transfiere el calor y se puede expresar como sigue:

El calor se transfiere espontáneamente de una región de alta temperatura a una región de baja temperatura. Por sí mismo, el calor no pasará de un cuerpo frío a uno caliente.

La transferencia espontánea de energía calorífica de un objeto a otro es independiente de la cantidad de energía interna en cualquiera de los objetos involucrados. El calor se debe solamente a un gradiente de temperatura; si no existe este gradiente, tampoco el calor. Así, una máquina térmica cíclica debe funcionar entre dos fuentes a diferentes temperaturas, si las temperaturas son iguales, la eficiencia es cero. Por otra parte, se tiene que, para cualquier temperatura baja, diferente de cero, de la fuente fría habrá una pérdida de energía térmica, aun cuando la máquina sea ideal. Es decir, siempre habrá una parte de la energía térmica que absorba una máquina térmica que no se pueda transformar en trabajo mecánico, por lo que la eficiencia debe ser menor al 100% siempre.

Aunque desde el punto de vista de la energía hay una equivalencia entre trabajo y calor, también hay una diferencia a nivel microscópico. Es fácil transformar trabajo mecánico totalmente en calor. Se hace todos los días, cuando se aplican los frenos en el automóvil, cuando se frotan las manos, cuando se arrastra un objeto en el piso. De hecho, todo el trabajo que se realiza para vencer la fricción se convierte en energía térmica. Sin embargo, el proceso inverso, la transformación total de calor en trabajo, no es posible. Lo que sí se puede hacer es transformar una parte del calor en trabajo mecánico, con una parte de pérdida. La segunda ley se puede enunciar también en función de esta incapacidad para llevar a cabo dicha transformación; este principio se conoce como enunciado de Kelvin-Planck y se puede expresar como sigue:

Es imposible que exista una transformación cuyo único resultado sea convertir en trabajo mecánico el calor extraído de una fuente que estuviera siempre a la misma temperatura.

La segunda ley de la termodinámica es una generalización de la experiencia. De este principio existen varios enunciados que resaltan algún aspecto en particular de los fenómenos observados. Así, en el enunciado de Kelvin-Planck se afirma que es imposible construir una máquina que produzca trabajo extrayendo calor de una fuente, sin que ceda algo de ese calor a otra fuente que se encuentra a menor temperatura. Pero también es común observar que los objetos calientes se enfrían de forma espontánea, por sí solos, transfiriendo calor hacia un ambiente más frío, sin embargo, nunca se ha observado que los objetos fríos se enfríen más, espontáneamente cediendo energía térmica a un ambiente más caliente. De hecho, la segunda ley de la termodinámica hace referencia a la dirección en la que ocurren los eventos de manera natural, es decir, espontáneamente.

Rudolf Clausius en 1865 enunció la segunda ley de la termodinámica como sigue:

Es imposible que una máquina que funciona en ciclos no produzca otro efecto que el de transferir continuamente energía térmica de un cuerpo a baja temperatura a otro que se encuentre a mayor temperatura.

De acuerdo con este enunciado, no existe el refrigerador perfecto, ya que implica que para transferir calor continuamente de un objeto frío a uno caliente es necesario que un agente externo realice trabajo. La segunda ley de la termodinámica descarta la posibilidad de que la energía calorífica se transfiera espontáneamente de un cuerpo frío a uno caliente, es decir, determina el sentido de la transferencia del calor, y este sentido solo puede invertirse mediante un gasto de trabajo.

Teorema de Carnot

Carnot estableció que en el funcionamiento de las máquinas térmicas el intercambio de calor era de primordial importancia y que la diferencia de temperaturas era la fuente real de la transformación de calor en trabajo mecánico. Describió una máquina reversible, que se conoce como máquina de Carnot, y por medio de este dispositivo estableció un límite superior a la eficiencia que puede alcanzar cualquier máquina térmica real. El teorema de Carnot se puede enunciar como sigue:

La eficiencia de todas las máquinas reversibles que operen entre las mismas temperaturas es la misma, y ninguna máquina irreversible que opere entre estas mismas temperaturas puede tener una eficiencia mayor.

Para mostrar que esto es así, sean M y M' dos máquinas reversibles que operan entre las temperaturas T_1 y T_2 , de manera que $T_1 > T_2$. Se considera que M funciona hacia adelante y M' funciona hacia atrás, es decir, como un refrigerador. La máquina M toma energía calorífica Q_1 a T_1 y cede energía calorífica Q_2 a T_2 . La otra máquina M' , que funciona como refrigerador, toma calor Q'_2 a T_2 y cede calor Q'_1 a T_1 . Se acoplan las máquinas y se ajustan de modo que el trabajo por ciclo efectuado por M sea el suficiente para que funcione M' , como se muestra en la figura 15.

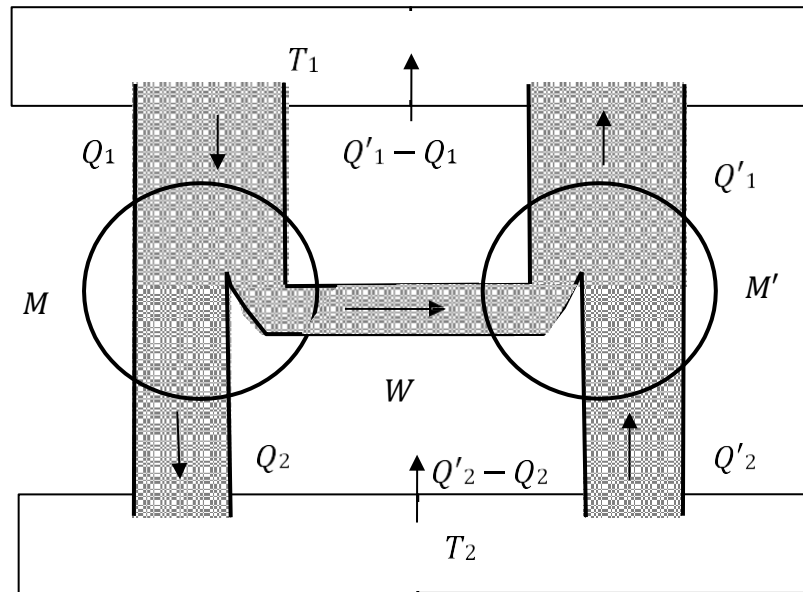


Figura 15. Máquinas reversibles de Carnot acopladas a una máquina frigorífica.

Supóngase ahora que la eficiencia e de la máquina M es mayor que la eficiencia de la máquina M'

$$e > e'$$

como la eficiencia se define como:

$$e = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Entonces:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} > \frac{Q'_1 - Q'_2}{Q'_1}$$

También se tiene que el trabajo por ciclo efectuado por las dos máquinas es el mismo:

$$W = W'$$

o bien

$$Q_1 - Q_2 = Q'_1 - Q'_2$$

De manera que utilizando la primera desigualdad se tiene que:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} > \frac{Q_1 - Q_2}{Q'_1}$$

o equivalentemente:

$$\frac{1}{Q_1} > \frac{1}{Q'_1}$$

O

$$Q'_1 > Q_1$$

como se dijo que el trabajo era el mismo $W = W'$, entonces:

$$Q_1 - Q_2 = Q'_1 - Q'_2$$

o bien, reagrupando términos se tiene que:

$$Q'_2 - Q_2 = Q_1 - Q_2 = Q'_1 - Q'_2$$

Y como:

$$Q'_1 - Q_1 > 0$$

Entonces:

$$Q'_2 > Q_2$$

Lo cual significa que la fuente caliente recibe la cantidad de calor $Q'_1 - Q_1 > 0$ y la fuente a menor temperatura cede la cantidad de calor $Q'_2 - Q_2 > 0$, pero el sistema acoplado $M + M'$ no realiza ningún trabajo en el proceso. En consecuencia, se ha transferido una cierta cantidad de energía térmica de un cuerpo que se encuentra a una temperatura determinada a otro cuerpo a una temperatura mayor, sin realizar trabajo mecánico, lo cual contradice la segunda ley de la termodinámica. Por lo tanto, la suposición que se hizo al inicio de que la eficiencia de la máquina M es mayor que la eficiencia de la máquina M' , $e > e'$, es falsa. Análogamente se puede mostrar que e' no puede ser mayor que e , para lo cual basta invertir las máquinas y utilizar el mismo razonamiento. De manera que la única posibilidad es que las eficiencias sean iguales, es decir,

$$e = e'$$

Si se considera ahora que M es una máquina irreversible, entonces se puede mostrar que la eficiencia de esta máquina irreversible e_{ir} no puede ser mayor que la eficiencia de una máquina reversible e , para lo cual se acopla esta máquina irreversible M^{ir} a una reversible M y se usan los mismos argumentos de la primera parte. Y como M no puede

invertirse, entonces no se puede probar que e' no puede ser mayor que e_{ir} . Así pues, se tiene que la eficiencia de M^{ir} es menor o igual que e' y como $e' = e = e_{reversible}$, se tiene que:

$$e_{irreversible} \leq e_{reversible}$$

lo cual muestra que la segunda parte del teorema de Carnot es cierta.

Escala termodinámica de temperaturas

Ya se mostró que todas las máquinas reversibles tienen la misma eficiencia, la cual es independiente de la sustancia de trabajo y solo depende de las temperaturas entre las cuales opera. De este modo, si se ponen a operar una serie de máquinas térmicas reversibles con diferentes sustancias de trabajo entre dos fuentes térmicas a temperaturas θ_1 y θ_2 , donde $\theta_1 > \theta_2$, entonces, independientemente del sistema y de la forma del ciclo, la relación

$$\frac{Q_1}{Q_2}$$

para cada una de las máquinas tiene el mismo valor numérico. Esto significa que $\frac{Q_1}{Q_2}$ es función solo de las temperaturas de las fuentes, es decir,

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(\theta_1, \theta_2)$$

donde f no depende de la sustancia de trabajo, sino que es una función de θ . En particular, si la sustancia de trabajo es un gas ideal, la escala para medir la temperatura es la del gas ideal, entonces:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\theta_1}{\theta_2}$$

Esto es, la relación entre las temperaturas en esta escala es igual a la de los calores absorbido y cedido, respectivamente, por una máquina de Carnot que funcionará entre estas temperaturas. Esta escala recibe el nombre de escala termodinámica o universal de temperaturas.

Ahora, para tener una definición completa de la escala termodinámica se asigna 273.16 a la temperatura del punto triple del agua, es decir, $\theta_{tr} = 273.16 \text{ K}$. De esta manera, en una máquina de Carnot que opere entre fuentes de energía térmica que se encuentren a temperaturas θ y θ_{tr} se tiene que:

$$\frac{\theta}{\theta_{tr}} = \frac{Q}{Q_{tr}}$$

o equivalentemente

$$\theta = 273.16 \text{ K} \frac{Q}{Q_{tr}}$$

Ahora, comparando esta temperatura con la correspondiente a la temperatura T de gas ideal:

$$T = 273.16 \text{ K} \lim_{P_{tr} \rightarrow 0} \frac{P}{P_{tr}}$$

Se observa que Q desempeña el papel de una propiedad termométrica. Además, se tiene que Q no depende de las características de una sustancia puesto que la máquina de Carnot es independiente de la sustancia de trabajo. Con esta definición de temperatura, la eficiencia de toda máquina de Carnot es:

$$e = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1}$$

Por otra parte, se ha mostrado que la eficiencia de una máquina de Carnot que utiliza un gas ideal es:

$$e = \frac{T_1 - T_2}{T_2}$$

$$Q_1 \quad T_1$$

en donde T es la temperatura medida con un bulbo dentro del cual se encuentra un gas ideal a volumen constante (termómetro de gas ideal a volumen constante). Por lo tanto, $Q_1 = T_1$ y $Q_2 = T_2$ y como $\theta = T = 273.16$, además de que $\frac{\theta}{\theta_{tr}} = \frac{T}{T_{tr}}$ se infiere que $\theta = T$.

Así pues, si se pudiera utilizar un gas ideal dentro de un bulbo a volumen constante (termómetro de gas a volumen constante), la lectura de tal instrumento indicaría la temperatura termodinámica.

La eficiencia de una máquina también se puede relacionar con el cero absoluto, esto es el límite inferior de la temperatura. Como se ha mencionado, la eficiencia de una máquina de Carnot es:

$$e = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

La fórmula corresponde a la máxima eficiencia posible que puede alcanzar una máquina que opere entre las temperaturas T_1 y T_2 . De manera que para obtener una eficiencia del 100%, la temperatura T_2 debe ser 0. Esto ocurre solamente cuando la fuente fría se encuentre a 0 °K, es decir, en el cero absoluto. Así, se tiene que solo cuando la fuente fría se encuentre en el cero absoluto, la energía térmica absorbida de la fuente a mayor temperatura se convertirá completamente en trabajo mecánico. Sin embargo, en todo proceso de enfriamiento, se presentan serias dificultades ya que mientras menor sea la temperatura es más difícil disminuirla.

3.1.3. Entropía

La ley cero de la termodinámica está relacionada con el concepto de temperatura y la primera ley está vinculada al concepto de energía interna, mientras que la segunda ley de la termodinámica está relacionada con una variable termodinámica llamada entropía S . Tanto la temperatura T como la energía interna U y la entropía S son funciones de estado; es decir, permiten describir el estado termodinámico de un sistema.

La primera ley de la termodinámica es el principio de la conservación de la energía aplicado a sistemas térmicos, de manera que este primer principio no excluye las máquinas térmicas que transformen en trabajo mecánico toda la energía térmica que absorben de una fuente. Sin embargo, la segunda ley de la termodinámica determina la máxima parte de la energía térmica absorbida de una fuente que se puede transformar en trabajo mecánico.

El fundamento de esta afirmación radica en la naturaleza de las energías interna y mecánica. La primera es la energía de un movimiento molecular al azar, en tanto que la otra representa un movimiento molecular ordenado, ya que las moléculas que forman a un cuerpo que se encuentra en movimiento con cierta velocidad tienen un movimiento al

azar, además esas mismas moléculas tienen un movimiento ordenado en la dirección de la velocidad del cuerpo.

La energía cinética molecular total asociada al movimiento ordenado corresponde a la energía cinética del cuerpo que se mueve. Mientras que la energía cinética y potencial relacionada con el movimiento al azar de las moléculas forman la energía interna. Cuando el objeto que se mueve sufre una colisión y queda en reposo, entonces la parte ordenada de la energía cinética molecular se transforma en movimiento al azar y como no se puede controlar el movimiento de las moléculas individuales resulta imposible transformar completamente ese movimiento azaroso en movimiento ordenado, esto se puede lograr parcialmente a través de las máquinas térmicas.

El otro punto de vista se debe a la mecánica estadística que describe el comportamiento de una sustancia en función del comportamiento estadístico de los átomos y moléculas que contiene y uno de los resultados más importantes de este punto de vista es que los sistemas aislados tienden hacia un mayor desorden y la entropía S es una medida de ese desorden. En esta parte se analizará el concepto de entropía y se relacionará el orden con la probabilidad de que ocurra un evento y desde luego la vinculación entre esta variable termodinámica (entropía) y el orden.

La entropía en los procesos reversibles

Como ya se ha mencionado anteriormente, cuando un sistema pasa de un estado a otro, se tiene que la diferencia entre el calor absorbido por un sistema Q y el trabajo realizado por dicho sistema W , $Q - W$ tiene el mismo valor para todas las trayectorias lo que permite mencionar el concepto de energía interna U . De manera que la variación de la energía interna queda determinada por:

$$\Delta U = Q - W$$

De un modo análogo se puede definir la entropía, para lo cual se considera un ciclo de Carnot. Como se ha mencionado, para este ciclo se cumple la ecuación

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

en donde las cantidades de calor se consideran positivas. Teniendo en cuenta que la energía térmica Q es positiva cuando entra al sistema y negativa cuando sale del mismo, entonces la ecuación anterior se puede escribir como:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

De manera que, de acuerdo con esta última expresión, la suma de los términos $\frac{Q}{T}$ es 0, considerados como cantidades algebraicas.

Considérese ahora que a y b son dos puntos arbitrarios de un ciclo de Carnot y que 1 y 2 son las trayectorias reversibles que los conectan, como se muestra en la figura 16.

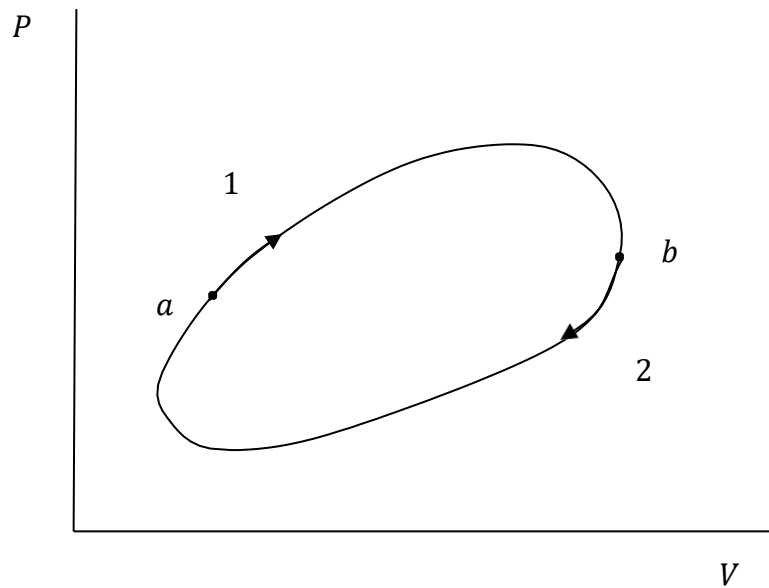


Figura 16. Dos puntos arbitrarios a y b conectados por las trayectorias reversibles 1 y 2 en un ciclo de Carnot.

Ahora considérese un conjunto de ciclos de Carnot de manera que se puede aproximar la trayectoria que lleva al sistema del estado a al b recorriendo cada uno de los ciclos de Carnot individuales, como se muestra en la figura 17.

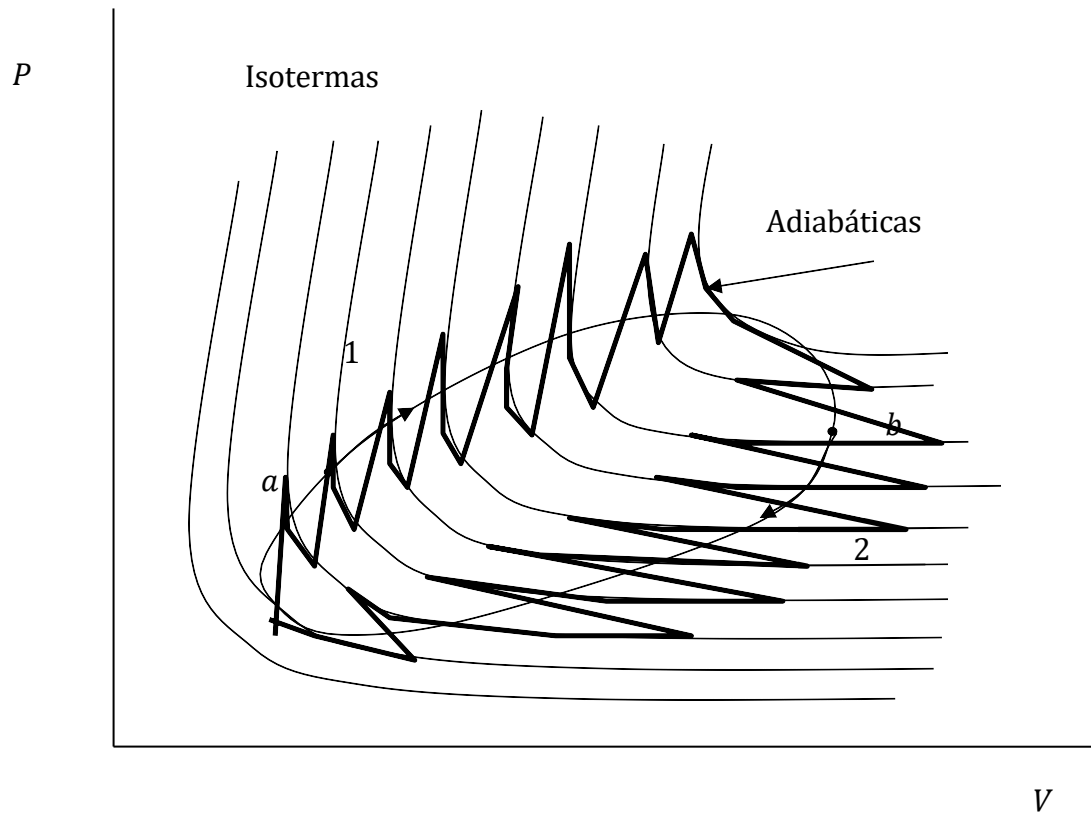


Figura 17. Ciclo reversible superpuesto a un conjunto de isotermas conectadas con líneas adiabáticas.

El ciclo real puede aproximarse conectando las isotermas con líneas adiabáticas, como se muestra en la figura. Entonces el ciclo real se puede aproximar por la sucesión de isotermas y adiabáticas tanto como se quiera, haciendo que el intervalo de temperaturas entre las isotermas sea lo suficientemente pequeño.

Así pues, para la secuencia de isotermas y adiabáticas de la figura 17 se tiene que:

$$\sum \frac{Q}{T} = 0$$

Si se hace que el intervalo de temperaturas entre las isotermas tienda a 0, entonces en el límite se tiene que

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

en donde el símbolo \oint significa que la integral se evalúa sobre un ciclo completo y el inicio es un punto arbitrario del mismo.

Cuando la integral cerrada de una cantidad en cualquier trayectoria cerrada es 0, entonces se dice que esa cantidad es una variable de estado. Lo cual significa que esta variable toma valores característicos del sistema sin importar la forma en que el sistema llegue a dicho estado. En el caso presente, a dicha variable se le llama entropía, representada con S . De manera que, de acuerdo con la ecuación $\oint \frac{dQ}{T} = 0$, se puede escribir:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Y también

$$\oint dS = 0$$

Las unidades para la entropía son, de acuerdo con su definición, unidades de energía entre unidades de temperatura. Una muy común es el joule sobre kelvin $\frac{J}{K}$.

Una propiedad importante de las variables de estado, y en particular de la entropía S , es que para un sistema termodinámico cualquiera en el que a y b representan dos de sus estados de equilibrio se tiene que, para toda trayectoria que represente un proceso reversible entre a y b , el valor de la integral:

$$\int_a^b \frac{dQ}{T} = 0$$

es el mismo, independientemente de la trayectoria seguida.

Para mostrar que esta afirmación es correcta se usará la ecuación $\oint dS = 0$, se puede escribir como

$$1 \int_a^b dS + 2 \int_b^a dS = 0$$

donde a y b son dos puntos arbitrarios y 1 y 2 son las trayectorias que conectan estos puntos, como se muestra en la figura 18.

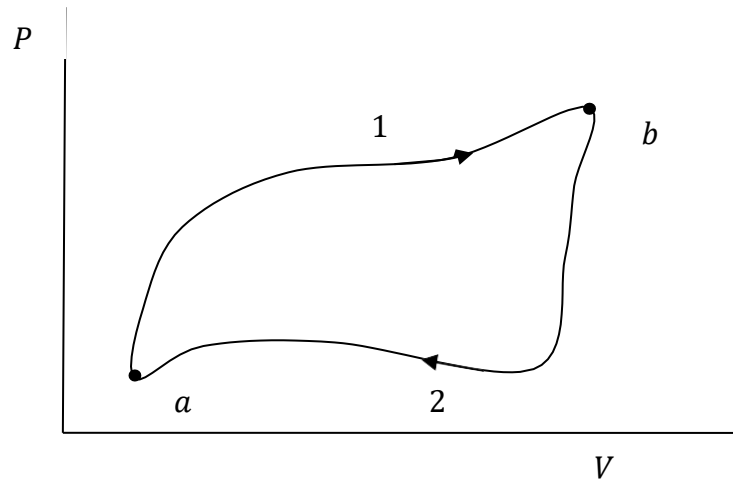


Figura 18. Trayectoria para un proceso reversible.

Como el ciclo es reversible entonces se puede escribir

$$1 \int_a^b dS - 2 \int_a^b dS = 0$$

o bien como

$$1 \int_a^b dS = 2 \int_a^b dS$$

Esta ecuación muestra que la cantidad $\int_a^b dS$ entre dos estados de equilibrio del sistema es independiente de la trayectoria que conecte a estos estados, ya que las trayectorias 1 y 2 son arbitrarias. En consecuencia, se tiene que el cambio de entropía ΔS entre dos estados de equilibrio a y b para un proceso reversible es:

$$S_b - S_a = \int_a^b dS = \int_a^b \frac{dQ}{T}$$

La integral se tiene que evaluar sobre cualquier trayectoria reversible que conecte los estados a y b .

Entropía de los procesos irreversibles

La entropía es una variable de estado, de manera que únicamente depende del estado del sistema y no de la manera en que se llegó a dicho estado. Por lo tanto, el cambio de la entropía entre dos estados a y b en procesos irreversibles es igual al cambio de la

entropía cuando el sistema cambia entre estos dos estados por cualquier proceso reversible.

Cambio de entropía en la expansión libre

Considérese la expansión libre de un gas ideal que inicialmente ocupa un volumen V_i a la temperatura T y se expande hasta ocupar un volumen V_f . Como en la expansión libre no se hace trabajo entonces $W = 0$. Además, como se trata de un gas ideal la energía interna U solo depende de la temperatura T la cual es constante en este proceso, de modo que de acuerdo a la primera ley de la termodinámica $Q = 0$, lo cual no significa que el cambio de entropía del gas sea cero, ya que el proceso no es reversible.

Para calcular el cambio de entropía ΔS se sustituye el proceso real por uno reversible entre los dos estados, en este caso se puede considerar una expansión isotérmica entre los volúmenes V_i y V_f .

De manera que en este proceso el gas absorbe cierta cantidad de calor Q de una fuente térmica a una temperatura T y realiza un trabajo W . Como $\Delta U = 0$, entonces $Q = W$, además como se sabe:

$$W = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Por lo que el cambio de entropía es:

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Como se trata de una expansión entonces:

$$V_f > V_i$$

de donde se tiene que

$$S > S_i$$

es decir, la entropía aumenta.

La segunda ley de la termodinámica y la entropía

Ya se mostró que en una expansión libre de un gas la entropía aumenta, lo que no es una mera casualidad. Se ha encontrado que en todo proceso que ocurre de manera

natural (irreversible) hay un aumento de la entropía, si se consideran todos los sistemas que intervienen. En el caso de un proceso reversible, los aumentos y disminuciones son iguales, por lo que la entropía no cambia.

De esta manera se puede enunciar la segunda ley de la termodinámica en términos de los cambios de la entropía, como sigue:

Un proceso natural que comienza en un estado de equilibrio y termina en otro ocurrirá en la dirección en que haga que la entropía del sistema y de su medio ambiente aumente.

Así pues, esta formulación de la segunda ley indica la dirección en la que ocurren los procesos naturales y se aplica únicamente a procesos irreversibles, ya que sólo estos eventos suceden en una dirección natural. Mientras que los procesos reversibles pueden llevarse a cabo de igual manera en ambas direcciones, por lo que en este tipo de procesos la entropía del sistema más la de su medio ambiente se mantiene constante. Esto sucede así porque si se transfiere una cierta cantidad de calor dQ al sistema, entonces la entropía del medio ambiente disminuye en la cantidad $\frac{dQ}{T}$ mientras que la del sistema aumenta en esa misma cantidad $\frac{dQ}{T}$, de donde el cambio de entropía del sistema y su medio ambiente es:

$$\Delta S = \frac{dQ}{T} - \frac{dQ}{T} = 0$$

Otros procesos importantes son los procesos adiabáticos, sean reversibles o irreversibles, donde no existe transferencia de calor con el medio ambiente, por lo que el único cambio de entropía es el del sistema. De manera que para los procesos adiabáticos reversibles se tiene que la entropía del sistema más el medio ambiente no cambia:

$$S_f = S_i$$

Mientras que para los procesos adiabáticos irreversibles la entropía aumenta:

$$S_f > S_i$$

donde S_i y S_f son las entropías inicial y final del sistema.

El concepto de entropía es de suma importancia puesto que permite establecer la segunda ley de la termodinámica por medio de una expresión matemática. La entropía también puede interpretarse en términos probabilísticos.

3.1.4. Entropía y desorden

Todo proceso físico en la naturaleza ocurre de tal forma que aumenta el desorden. Si se introducen dos gases diferentes en un recipiente siempre se mezclan espontáneamente aun cuando no se les proporcione energía que estimule el proceso. Lo mismo le ocurre a unas esferas coloreadas colocadas en un recipiente y separadas en colores. Si se agita el recipiente en el que se encuentran contenidas, las esferas se mezclan. Además, es muy probable que los gases no se separen espontáneamente, que uno de ellos se concentre en una parte del recipiente y el otro ocupe otro espacio, de manera que se puedan distinguir claramente. A las esferas les ocurre otro tanto, ya que por mucho que se agite el recipiente donde se encuentran resulta muy poco probable que las esferas de diferentes colores se separen de manera que en un lado se encuentren las verdes mientras que en el otro se localicen las rojas. Sin embargo, una persona puede clasificar las esferas de modo que se restablezca el orden en el sistema.

Se pueden expresar los resultados de este tipo de observaciones afirmando que una disposición desordenada es mucho más probable que una ordenada. La entropía está relacionada con el desorden y la segunda ley de la termodinámica que establece que un proceso natural tiende a aumentar la entropía del sistema más su medio es equivalente a decir que el desorden del sistema más su medio ambiente tienden a incrementarse.

Aquí no se está identificando el desorden con la revuelta, sino que se está dando otro significado a este término. En mecánica estadística el comportamiento de una sustancia el comportamiento de una sustancia se describe en términos del comportamiento estadístico de los átomos y moléculas que la sustancia contiene y una de las consecuencias de este enfoque es la conclusión de que los sistemas aislados tienden hacia un mayor desorden, y la entropía es una medida de ese desorden. Para ilustrar este hecho considérese el siguiente experimento.

Se colocan cuatro monedas idénticas en un bote, este se agita con las monedas en su interior y luego se lanzan sobre una mesa y se observa el resultado. En estas condiciones solo cinco resultados se pueden obtener de ese lanzamiento:

Evento	Número de caras	Número de cruces
1	0	4
2	1	3
3	2	2
4	3	1
5	4	0

De la tabla se puede ver que para que ocurra el evento 1 todas las monedas deben mostrar cruz, y para que ocurra el evento 5 todas las monedas deben caer cara. De manera que solo existe una forma en la que ocurran estos eventos, mientras que para los otros existen formas diversas. Por ejemplo, para que ocurra el evento 2 existen 4 formas distintas, para mostrarlas se llama A, B, C y D a las cuatro monedas, de manera que los modos en que ocurre el mencionado evento son las que se muestran en la tabla

Modo	A	B	C	D
1	Ca	Cr	Cr	Cr
2	Cr	Ca	Cr	Cr
3	Cr	Cr	Ca	Cr
4	Cr	Cr	Cr	Ca

De manera que existen cuatro formas diferentes en que ocurra el evento 2, lo cual significa que es cuatro veces más probable que el evento 1. Asimismo, el evento 4 tiene también cuatro formas de ocurrir, por lo que los eventos 2 y 4 tienen la misma probabilidad de ocurrencia.

El evento 3 puede ocurrir de 6 formas distintas como se muestra en la tabla

Modo	A	B	C	D
1	Ca	Ca	Cr	Cr
2	Ca	Cr	Ca	Cr
3	Cr	Ca	Ca	Cr
4	Ca	Cr	Cr	Ca
5	Cr	Ca	Cr	Ca
6	Cr	Cr	Ca	Ca

Se tiene pues que la probabilidad de que ocurran los eventos 2 y 4 tiene la misma probabilidad de ocurrir y que cada uno de ellos puede presentarse de 4 modos diferentes. De modo que la probabilidad de que se presenten los eventos 2 y 4 es cuatro veces mayor que la probabilidad de que se presenten los eventos 1 y 5, y el evento 3 tiene seis modos diferentes de ocurrir de donde la probabilidad de que se presente es 6 veces mayor que el resultado 1 y 5.

De esta manera se ve que el estado con mayor desorden es el que le corresponde al evento 3, dos monedas muestren cara y dos cruces. Este es el estado con máxima entropía porque es el más probable. En cambio, los estados más ordenados que corresponden a los eventos 1 y 5 son los que tienen menor probabilidad de ocurrir y son estados de entropía mínima.

El resultado de las caras mostradas por las monedas puede variar entre estados muy ordenados, de mínima entropía, y los estados muy desordenados, de máxima entropía. Por lo tanto, la entropía se puede considerar como una medida del grado de avance de un estado ordenado a uno desordenado.

En el presente análisis son básicos los conceptos de orden y desorden. Se puede idear un método simple para comparar el desorden de los dos estados. En tal estado, cada molécula o cualquier otra partícula, debe estar colocada en solo una forma. En estado desordenado hay muchas formas posibles de lograr el estado. El estado que tenga mayor desorden es el estado más probable, ya que puede ocurrir con un número mayor de modos. Por ejemplo, la probabilidad de que N monedas muestren cara es muy pequeña, este es un estado de desorden muy bajo. Cuando los procesos ocurren espontáneamente, los sistemas se mueven hacia estados elevados de desorden. Existen muchos ejemplos que ilustran comportamientos de este tipo, todos los cuales se pueden englobar en el enunciado.

Si se permite que un sistema sufra un cambio espontáneo, este cambio se efectuará de manera que su desorden aumente, o bien que no disminuya.

Esta ley de la naturaleza que se aplica a un número grande de moléculas es una forma de alternativa de enunciar la segunda ley de la termodinámica. A la luz de esta interpretación de la entropía, Boltzmann mostró que la entropía se puede calcular mediante la ecuación:

$$S = k_B \ln W$$

donde $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ es la constante de Boltzmann y W es un número

proporcional a la probabilidad de que el sistema tenga una configuración específica.

Así, la segunda ley de la termodinámica es un enunciado de lo que es más probable y no de lo que debe ser.

Cierre de la unidad

Finalmente concluyes con el estudio de la Unidad 3, aunque se te recomienda ejercitarte constantemente en la comprensión y uso de las leyes de la termodinámica, ya que vas a requerir de ellas para el estudio de la asignatura de *Termodinámica II*.

Para saber más

A continuación, se te sugieren ciertas lecturas que te serán de utilidad para una mayor comprensión y análisis de la termodinámica:

1. Para una narración fascinante de los célebres experimentos de Joule, véase T.W. (1952). Chelmers, Historic Researches, Cap. II, New York.
2. Leer el capítulo 8 del libro Zemansky, M. W. y Dittman, R. H. (1984). Calor y termodinámica. México: McGraw-Hill.
3. En el siguiente artículo se presenta un resumen somero del desarrollo de la física estadística.
<http://www.fis.cinvestav.mx/~jmendez/JMMA/fisicaes.pdf>
4. Una forma de llegar al enunciado de Clausius de la segunda ley de la termodinámica.
http://ropdigital.ciccp.es/pdf/publico/1983/1983_julio_3215_04.pdf
5. Para una breve introducción a la física estadística y la relación de entropía y temperatura se te recomienda:
<http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/estadistica/boltzmann/formula/formula.html>

Fuentes de consulta



1. Cengel Y.A & Boles M. A. (2006). *Termodinámica*. México: McGraw-Hill.
2. Granet, I. (1988). *Termodinámica*. México: Prentice-Hall Hispanoamericana.
3. Huang, F. F. (1994). *Ingeniería Termodinámica, Fundamentos y aplicaciones*. México: CECSA.
4. Manrique, J. A., & Cárdenas, R. S. (1995). *Termodinámica*. México: HARLA.
5. Maron, S. H., & Prutton, C. F. (2002). *Fundamentos de Fisicoquímica*. México: LIMUSA.
6. Sherwin, K. (1995). *Introducción a la Termodinámica*. U.S.A.: Addison-Wesley Iberoamericana.
7. Smith, J. M., & Van Ness, H. C. (1988). *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. México: McGraw-Hill.
8. Sonntag, R. E., & Van Wylen, G. J. (1977). *Introducción a la Termodinámica Clásica y Estadística*. México: LIMUSA.
9. Van Wylen, G. J., Sonntag, R. E., & Borgnakke, C. (2002). *Fundamentos de Termodinámica*. México: LIMUSA.
10. Resnick, R. y Halliday, D. (1977). *Física*. México: Compañía Editorial Continental, S. A.
11. Zemansky, M. W. y Dittman, R. H. (1984). *Calor y termodinámica*. México: McGraw-Hill.