

Introducción.

Consideremos el siguiente proceso, que llamaremos A. Una pelota está en reposo sobre el suelo. La levantamos a una altura h_0 . En este momento tiene una energía potencial $E_{p0}=mgh_0$, igual al trabajo W que hemos realizado para levantarla. Si la dejamos caer, cuando choca con el suelo toda su energía se ha convertido en cinética:

$$E_{p0} = E_{c0} = \frac{mv^2}{2}.$$

Después del rebote, la pelota subirá hasta una altura h_1 inferior a la inicial: $h_0 > h_1$. En sucesivos rebotes, $h_1 > h_2 > h_3 \dots$. Finalmente, la pelota estará en reposo en el suelo, y $E_p = E_c = 0$. Sin embargo, la energía no se ha perdido: lo que ocurre es que en cada choque, una parte se invierte en calentar la pelota y el suelo¹. Cuando la pelota queda en reposo, ella y el suelo en sus cercanías estarán a una temperatura algo mayor que la inicial.

Finalmente, esta diferencia de temperaturas desaparecerá por conducción de calor al ambiente. El estado termodinámico de la pelota será el mismo del principio, y toda la E_{p0} se habrá invertido en aumentar la energía interna del ambiente. Por tanto, en este proceso se conserva la energía y no se viola el primer principio de la termodinámica (afortunadamente, porque todos hemos visto que el proceso ocurre realmente...)

Consideremos ahora el proceso inverso, B: una pelota está inicialmente en reposo sobre el suelo, y espontáneamente comienza a botar a alturas cada vez mayores, al tiempo que el suelo se va enfriando paulatinamente. Este proceso tampoco viola el primer principio de la termodinámica; sin embargo, nunca ha sido observado.

Parece claro que la termodinámica sería bastante insuficiente si no diera cuenta de esta *irreversibilidad*. En realidad, con todos los procesos naturales ocurre algo parecido: son unidireccionales. El segundo principio de la termodinámica es una formulación de este hecho experimental, igual que el primero era una formulación del hecho de que se conserve la energía.

Históricamente, sin embargo, el segundo principio no surgió del deseo de explicar la unidireccionalidad de los fenómenos naturales, sino de los esfuerzos de los ingenieros del siglo XIX por fabricar máquinas térmicas cada vez más eficaces. El primer principio afirma que

¹ Y posiblemente en otras cosas, como producir ondas sonoras

podemos convertir calor en trabajo y viceversa, pero una cuestión de gran importancia práctica es si hay límites a esta conversión. Dicho con más precisión, las preguntas planteadas eran:

(a) ¿Se puede convertir íntegramente trabajo en calor *sin otro efecto*?

(b) ¿Se puede convertir íntegramente calor en trabajo *sin otro efecto*?

Nota: ¿Por qué se añade "sin otro efecto"? Porque lo que interesaba a los ingenieros era poder transformar calor en trabajo indefinidamente. En seguida veremos que es sencillo diseñar un proceso termodinámico que "transforme todo el calor en trabajo". Pero si el estado final de este proceso es distinto del inicial (es decir, si hay "otros efectos", además de la conversión de Q en W), tras cada utilización habría que hacer volver al sistema a su estado inicial, para poder volver a usarlo. Esto nos costaría cierto trabajo, por lo que en la práctica no podríamos aprovechar todo el trabajo obtenido. Por eso, en termodinámica, el problema de la conversión de calor en trabajo y viceversa se plantea siempre para sistemas cíclicos, es decir, para los cuales el estado final es el mismo que el inicial. Cuando estos sistemas se usan para convertir trabajo en calor o viceversa, se llaman máquinas térmicas.

Las preguntas (a) y (b) están relacionadas con la unidireccionalidad. En efecto, en el proceso A, el trabajo W aportado inicialmente a la pelota se cede finalmente al ambiente, en forma de calor.

Además, el estado final y el inicial de la pelota son iguales. Podemos considerar A como un proceso que transforma trabajo en calor sin otro efecto, y por lo tanto, la respuesta a la pregunta (a) sería "sí". Por el contrario, B sería un proceso que transforma calor en trabajo sin otro efecto. El hecho de que nunca ocurra es un indicio de que la respuesta a la pregunta (b) será "no".

Es por ello que el Primer Principio de la Termodinámica implica que en todo proceso termodinámico la energía se conserva. Sin embargo, este principio **no es suficiente** para determinar si un proceso concreto puede ocurrir o no. Por ejemplo, en un proceso cíclico, se puede convertir todo el trabajo en calor pero no se puede producir el proceso inverso, es decir, transformar todo el calor absorbido en trabajo aunque en este caso tampoco se viole el Primer Principio. Mediante ese ejemplo se deduce también que no todas las formas de energía son igualmente aprovechables.

Necesidad del Segundo Principio

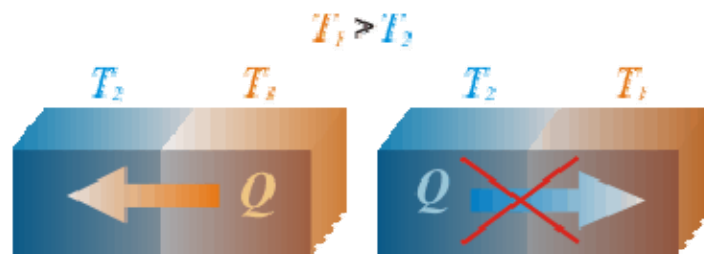
Por ello, es necesario establecer otro principio (**Segundo Principio de la Termodinámica**) que indique cuándo un proceso puede ocurrir y cuándo no, aunque se siga cumpliendo el Primer Principio. En este tema se darán varios enunciados del Segundo Principio, siendo todos ellos equivalentes.

Se definirá también una nueva función de estado, llamada **entropía** (S), que permitirá caracterizar en qué sentido tienen lugar los procesos termodinámicos.

Ejemplos

Se presentan algunos casos en los que el proceso siempre tiene lugar en el mismo sentido, aunque si ocurriera en el sentido inverso no se violaría el Primer Principio.

Conducción de calor de un cuerpo caliente a otro frío: cuando ponemos en contacto dos cuerpos a distinta temperatura el calor siempre se transfiere del cuerpo caliente al cuerpo frío, nunca en sentido contrario.



Movimiento con rozamiento: una masa que se desliza sobre una superficie con rozamiento pierde su energía cinética transformándose en calor disipado. La experiencia nos dice que en ningún caso una masa que se encuentra en reposo se enfría de forma espontánea y transformar ese calor en energía cinética, iniciando el movimiento.

Expansión adiabática de un gas frente al vacío: el gas nunca evoluciona en sentido inverso, comprimiéndose para volver a su estado inicial.

Entropía. Teorema de Clausius

Definición de entropía. Teorema de Clausius

El concepto de **entropía** nace de la necesidad de cuantificar el segundo principio. El segundo principio en su enunciado de Kelvin - Planck pone una limitación a cómo pueden funcionar las máquinas térmicas pero, como veremos, la entropía nos permitirá cuantificar la irreversibilidad de diferentes procesos termodinámicos.

Las expresiones del rendimiento de una máquina y del rendimiento de la máquina de Carnot son respectivamente:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} \qquad \eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Como el rendimiento de cualquier máquina trabajando entre dos focos térmicos es siempre menor o igual que el de la máquina de Carnot trabajando entre los mismos focos (teorema de Carnot), entre las dos ecuaciones anteriores puede establecerse:

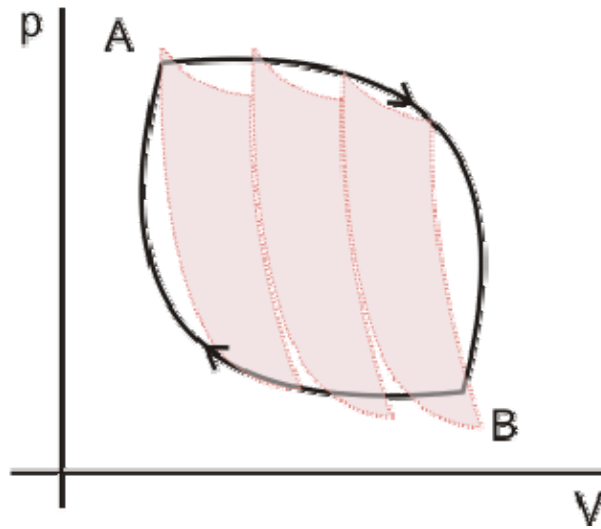
$$\frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Operando con la expresión anterior se llega a:

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

Siendo válido el signo igual para un ciclo reversible y el menor para un ciclo irreversible.

Vamos a utilizar la expresión anterior para definir la función entropía que, como se verá a continuación, es una función de estado. Para ello, supongamos que tenemos un ciclo (ABA) cualquiera recorrido reversiblemente como el representado en la siguiente figura:



Se puede demostrar que este ciclo puede ser recubierto por N ciclos de Carnot (representados en rosa), de tal manera que para ellos se cumple (el ciclo ABA es reversible):

$$\sum_{i=1}^N \frac{\delta Q_1^i}{T_1^i} + \frac{\delta Q_2^i}{T_2^i} = 0$$

Como puede apreciarse en la figura, si el número N de ciclos es muy pequeño, el recubrimiento del ciclo original será malo. Cuanto mayor sea N mejor será dicho recubrimiento. En el límite en que N tiende a infinito, debemos sustituir el sumatorio de la expresión anterior por una integral:

$$\oint \frac{\delta Q_R}{T} = 0$$

Donde el subíndice R denota que el calor que aparece en la ecuación anterior **ha de ser intercambiado reversiblemente**. La función **entropía** (S) se define:

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T}$$

Y es una **función de estado**, ya que su integral evaluada en una trayectoria cerrada es nula.

En el Sistema Internacional, la unidad de entropía es el J/K.

Si el ciclo de la figura hubiera sido recorrido irreversiblemente, habría que utilizar el signo menor en la discusión anterior, por lo que la forma final de la integral en un circuito cerrado es:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Expresión que se conoce como **teorema de Clausius**.

Entropía en procesos reversibles

Aplicación a procesos reversibles de un gas ideal

A continuación se calcula la variación de entropía para las cuatro **transformaciones reversibles** más habituales que puede experimentar un gas ideal.

Transformación adiabática

Una transformación adiabática se caracteriza porque la sustancia de trabajo no intercambia calor, es decir:

$$\delta Q = 0 \Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 dS = S_2 - S_1 = 0$$

Se cumple entonces que entre dos estados 1 y 2 unidos por una transformación adiabática reversible la entropía no varía; por ello estas transformaciones se denominan también **isoentrópicas**.

Transformación isoterma

Teniendo en cuenta que la temperatura es constante podemos sacarla fuera de la integral en el cálculo de la variación de entropía:

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q = \frac{Q_{12}}{T}$$

Esta expresión se utiliza para calcular la variación de entropía de un **foco térmico** (dispositivo capaz de absorber o ceder calor sin modificar su temperatura).

Haciendo uso de la expresión que da el calor intercambiado en una transformación isoterma experimentada por un gas ideal:

$$\Delta S_{12} = \frac{Q}{T} = \frac{nR T' \ln(V_2/V_1)}{T'} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Transformación isócara

Una **transformación isócara** es aquella en que el volumen permanece constante. Utilizando la expresión que da el calor intercambiado en una transformación isócora se obtiene:

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = n C_v \int_1^2 \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{12} = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Transformación isóbara

Para calcular la variación de entropía en una **transformación isóbara** se sigue un procedimiento análogo al anterior; la única diferencia es que la capacidad calorífica para esta transformación es la capacidad calorífica a presión constante de un gas ideal:

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = n C_p \int_1^2 \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{12} = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

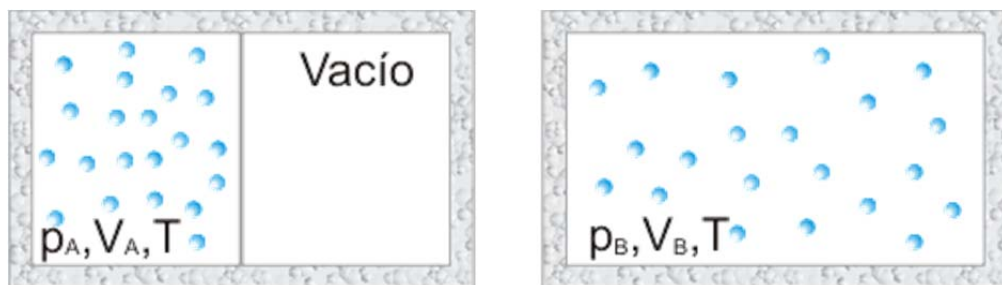
Como puede observarse, en las dos últimas transformaciones un aumento de temperatura conlleva un aumento de entropía.

Entropía en procesos irreversibles

La definición de la función entropía implica que, para poder calcular su variación entre dos estados determinados de un sistema, estos **han de estar conectados por una transformación reversible**. Sin embargo, hay situaciones en las que un sistema termodinámico pasa desde un estado inicial a uno final a través de una transformación irreversible. ¿Cómo se calcula la variación de entropía en estos casos? A continuación se presenta un ejemplo, la denominada **expansión libre de Joule**.

Expansión libre de Joule

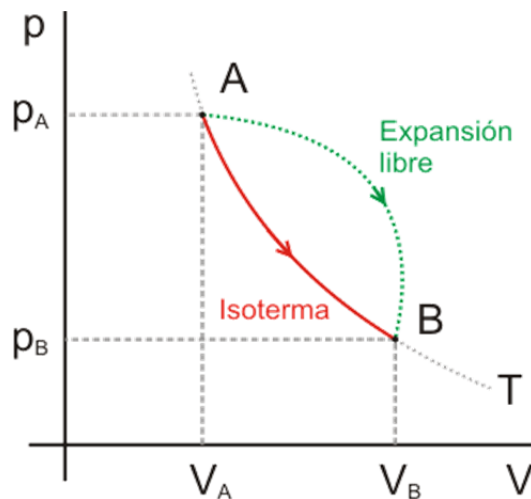
En la siguiente figura se ha representado un recipiente aislado adiabáticamente del exterior dividido en dos compartimentos. En el compartimento de la izquierda hay un gas ideal y en el de la derecha se ha hecho el vacío. Cuando se elimina la pared central, **el gas ideal se expande irreversiblemente** hasta ocupar todo el volumen disponible.



¿Cuál es la variación de entropía entre los estados inicial y final del sistema? Como el recipiente está aislado del exterior, durante la transformación no se produce intercambio de calor. Tampoco se realiza trabajo, ya que el gas se expande contra el vacío. Por tanto, utilizando el primer principio de la Termodinámica:

$$\left. \begin{array}{l} W = 0 \\ Q_I = 0 \end{array} \right| \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow T_A = T_B = T$$

Se deduce que **la temperatura inicial del gas ideal es la misma que la final**. Como el calor intercambiado durante el proceso no puede utilizarse para calcular la variación de entropía (puesto que fue intercambiado irreversiblemente), se toma una transformación reversible que conecte los mismos estados inicial y final del sistema, como se muestra en rojo en la siguiente figura.



Esta transformación es una **isoterma**. La variación de entropía en una transformación isoterma de un gas ideal viene dada por:

$$\Delta S_{AB} = S_B - S_A = \frac{Q_R}{T} = n R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Como la entropía es una función de estado, la variación de entropía entre los mismos estados inicial y final A y B sea cual sea la transformación que los una (en particular, la expansión libre) será la calculada en la expresión anterior.

Variación de entropía del universo

Desde el punto de vista de la Termodinámica, el universo es el conjunto constituido por un sistema y sus alrededores. Es, por tanto, un sistema aislado (no hay nada fuera de él). De la misma manera en que se puede calcular la variación de entropía de un sistema termodinámico entre dos estados, puede calcularse la variación de entropía de sus

alrededores (todo lo que ha interactuado con nuestro sistema). La suma de ambas magnitudes se denomina variación de entropía del universo.

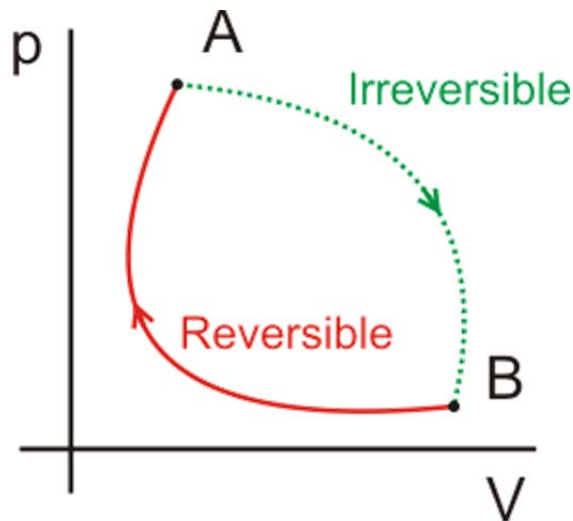
Como el universo es un sistema aislado, utilizando el teorema de Clausius se tiene que, para el universo:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Donde el signo igual es aplicable para una transformación reversible y el signo menor que cuando dicha transformación es irreversible. A continuación se analiza cada caso por separado.

Transformación irreversible

En el siguiente diagrama p - V se ha representado un ciclo irreversible.



Está constituido por dos transformaciones: la AB (representada en verde en la figura), que es irreversible, y la BA (en rojo) que es reversible. Como el ciclo en su conjunto es irreversible, debemos aplicar el teorema de Clausius con el signo menor:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad \text{ciclo irreversible}$$

La integral de línea que aparece en la ecuación anterior puede ser descompuesta en la suma de las integrales evaluadas en cada etapa del ciclo, quedando:

$$\int_{A \text{ irrev}}^B \frac{\delta Q_I}{T} + \int_{B \text{ rev}}^A \frac{\delta Q_R}{T} < 0$$

$$\int_{A \text{ irrev}}^B \frac{\delta Q_I}{T} < - \int_{B \text{ rev}}^A \frac{\delta Q_R}{T} = -(S_A - S_B) = S_B - S_A$$

Ya que la integral evaluada a lo largo del tramo reversible es precisamente la variación de entropía entre los estados B y A. Por tanto,

$$\Delta S_{AB} = S_B - S_A > \int_{A \text{ irrev}}^B \frac{\delta Q_I}{T}$$

Expresión conocida como **desigualdad de Clausius**.

El significado físico de esta ecuación es que la variación de entropía entre dos estados cualesquiera será siempre mayor que la integral del calor intercambiado irreversiblemente entre los dos estados partido por la temperatura.

Como aplicación de esta expresión, la variación de entropía en la expansión libre de Joule ha de ser mayor que cero (como efectivamente lo es) ya que el calor intercambiado en esta transformación irreversible es cero.

Como el universo es un sistema aislado, cuando en el universo se produce una transformación cualquiera AB irreversible el calor intercambiado es cero, por lo que:

$$\Delta S_U > \int_A^B \frac{\delta Q_I}{T} = 0 \quad \boxed{\Delta S_U > 0}$$

Es decir, **la entropía del universo siempre crece para cualquier transformación irreversible que se produzca**.

Transformación reversible

Cuando en el universo tiene lugar una transformación reversible, debemos tomar el signo igual:

$$\Delta S_U = \int_A^B \frac{\delta Q_R}{T} = 0 \quad \boxed{\Delta S_U = 0}$$

Agrupando ambos resultados:

$$\Delta S_U \geq 0$$

Esta afirmación constituye un nuevo enunciado del Segundo Principio:

La entropía es una función de estado que, evaluada para todo el universo, aumenta en una transformación irreversible y permanece constante en una transformación reversible.

Equivalencia entre enunciados del Segundo Principio

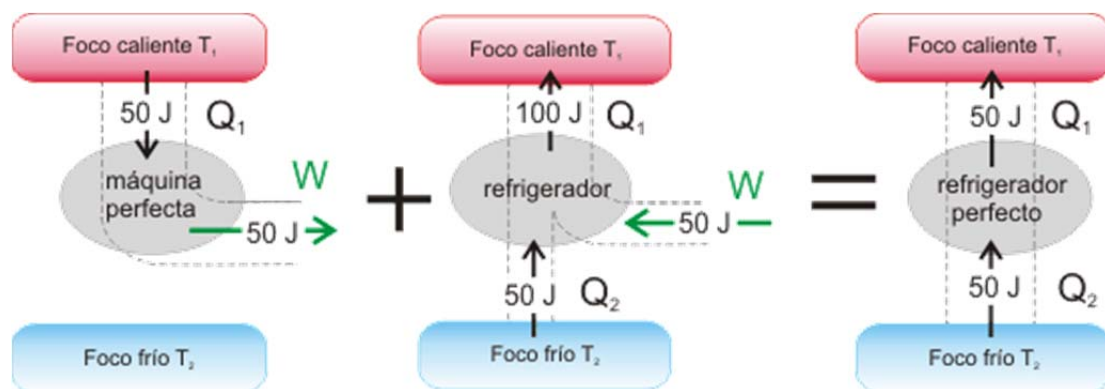
A lo largo de este tema hemos visto varios enunciados y teoremas, introducidos de forma independiente, aunque como veremos todos son equivalentes y constituyen distintas maneras de enunciar el Segundo Principio de la Termodinámica. Estos enunciados son:

1. **Enunciado de Kelvin - Planck**
2. **Enunciado de Clausius**
3. **Teorema de Carnot**
4. **Variación de entropía del universo**

Para establecer la equivalencia entre los enunciados, supondremos que uno de ellos no se cumple y comprobaremos que en ese caso otro de ellos deja de cumplirse.

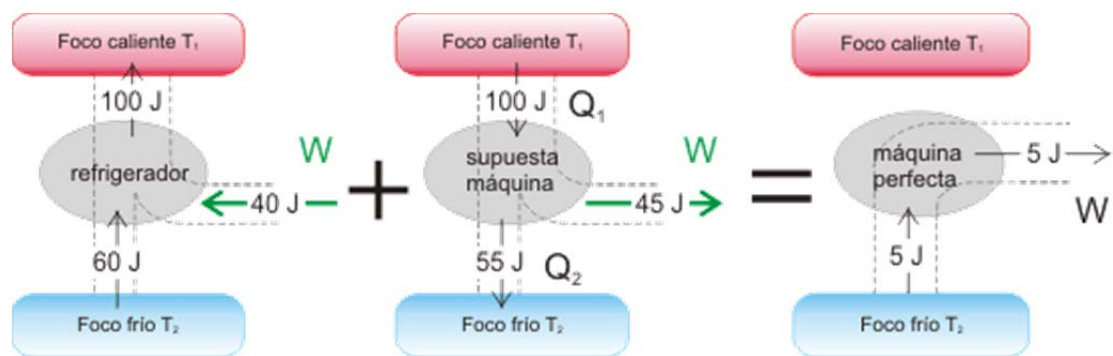
Equivalencia 1 - 2

Imaginemos una máquina perfecta que viola el enunciado de Kelvin-Planck: transforma todo el calor absorbido en trabajo. Si se hicieran trabajar enlazados esta supuesta máquina con un refrigerador, de modo que el trabajo producido por ésta se utilizara como trabajo consumido por el refrigerador, el resultado final sería un refrigerador perfecto: el calor extraído del foco frío pasaría al foco caliente sin consumir trabajo, es decir, violaría el enunciado de Clausius.



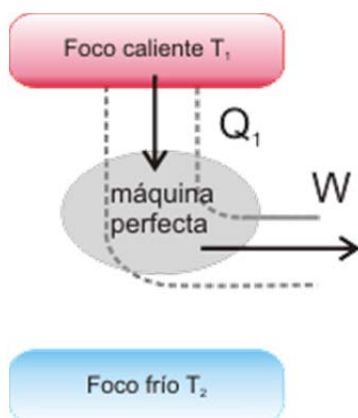
Equivalencia 1 - 3

Supongamos una máquina de Carnot con un rendimiento del 40% se la hace trabajar de forma inversa, es decir, como un refrigerador. Si éste se enlaza con una supuesta máquina que no cumpla el Teorema de Carnot (con un rendimiento, por ejemplo, del 45%) el resultado sería una máquina que viola el enunciado de Kelvin-Planck, es decir, que transforma todo el calor absorbido en trabajo.



Equivalencia 1 - 4

Se dispone ahora de una máquina que no cumple el enunciado de Kelvin - Planck. Calculamos la variación de entropía del universo como la suma de la variación de entropía de la máquina y la de los focos. Como la máquina trabaja en ciclos su variación de entropía es nula (función de estado) y la del foco caliente se calcula teniendo en cuenta que intercambian calor de forma isoterma:



$$\Delta S_{Univ} = \cancel{\Delta S_{maq}} + \Delta S_{focos}$$

$$\Delta S_{Univ} = \Delta S_{FC} = \frac{-Q_1}{T_1} < 0$$

Es decir, no cumple que:

$$\Delta S_{Univ} \geq 0$$

Es fácil comprobar de forma análoga que para un refrigerador que no cumpla el enunciado de Clausius también resulta una variación de entropía del universo negativa.