Segundo Principio de la Termodinámica

Necesidad de otro Principio de la Termodinámica

Nuestra experiencia cotidiana nos lleva a concebir un cierto prejuicio acerca de cómo ocurren las cosas y de cómo no lo hacen. Por ejemplo: un cuerpo está ubicado a cierta altura y se lo deja caer hasta el piso, al llegar emite cierto sonido (que grabamos) y se libera cierta cantidad de calor (que medimos). Imaginemos ahora el siguiente hecho: el mismo cuerpo se encuentra en el piso y le acercamos un calefactor, para que absorba de él una cantidad de calor igual a la que medimos luego de su caída, y un altavoz por el que reproducimos el sonido que grabamos cuando cayó y llegó al piso. En esas condiciones ¿esperaríamos que el cuerpo suba hasta el lugar en el que se encontraba inicialmente?[1]

Aunque no esperamos que ocurra este hecho, si ocurriera no estaría en contradicción con el Primer Principio de la Termodinámica con tal que se conserve la energía. Pero el caso concreto es que un hecho como el relatado simplemente no ocurre.

El Primer Principio de la Termodinámica es insuficiente para explicar por qué ciertos hechos se dan en un sentido determinado pero no en el opuesto. El Segundo Principio de la Termodinámica cubre esta necesidad.

Existen diversas formas de enunciar el Segundo Principio de la Termodinámica, dos muy importantes de ellas hacen referencia a las máquinas térmicas.

Máquinas térmicas

Son dispositivos de funcionamiento periódico, vale decir que hacen que un sistema recorra sucesivas veces un ciclo termodinámico, y que tienen la capacidad de intercambiar trabajo con el medio exterior al sistema y calor con dos o más fuentes térmicas. Las máquinas térmicas en las que se aprovecha el trabajo que hacen, se llaman genéricamente motores térmicos, aquellas en las que se aprovecha la extracción de calor de una fuente fría se llaman máquinas frigoríficas y aquellas en las que se aprovecha el calor cedido a una fuente caliente se denominan bombas de calor.

Las máquinas térmicas, para poder funcionar, necesitan un mínimo de dos fuentes térmicas a temperaturas diferentes. Recordemos que las fuentes térmicas son dispositivos con la capacidad de intercambiar calor sin modificar su temperatura. En los motores (Figura 1-a) el sistema absorbe calor de la fuente caliente, transforma una parte de ese calor en trabajo (que es el efecto buscado) y cede el resto a la fuente fría (por ejemplo: las máquinas de vapor, los motores de combustión interna nafteros y diesel). La Figura 1-b muestra una máquina térmica que recibe trabajo del medio exterior,

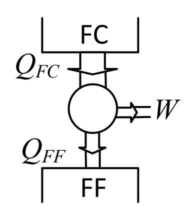

Figura 1-a

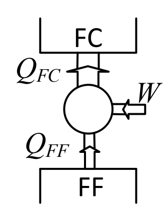

Figura 1-b

[1] Si su respuesta es "sí", consulte a un psiquiatra.

absorbe calor de la fuente fría y cede calor a la fuente caliente. Con los refrigeradores y acondicionadores de aire en la función “frío”, el beneficio que se busca es que extraigan calor de la fuente fría (su propio interior en el primer caso o el interior de una vivienda en el segundo). Los acondicionadores de aire en la función calor brindan como beneficio el calor que ceden a la fuente caliente (usualmente el interior de una vivienda) en cuyo caso funcionan como bomba de calor. En las Figuras 1-a y 1-b FC representa la fuente caliente, FF representa la fuente fría, Q_{FC} representa la cantidad de calor que el sistema intercambia en cada ciclo con la fuente caliente, Q_{FF} indica la cantidad de calor que intercambia el sistema en cada ciclo con la fuente fría y W representa el trabajo que hace el sistema en cada ciclo.

Cuando el ciclo de una máquina térmica está constituido por evoluciones reversibles, es un ciclo reversible mientras que cuando tiene algún tramo irreversible, el ciclo completo es irreversible. Los ciclos reversibles pueden ser representados mediante líneas cerradas en el plano p-V. El área de la figura encerrada por esa línea representa el trabajo neto que el sistema intercambia con el medio exterior cada vez que recorre el ciclo. Los motores recorren el ciclo en sentido horario (Figura 2-a) mientras que los refrigeradores y las bombas de calor lo hacen en sentido anti horario (Figura2-b).

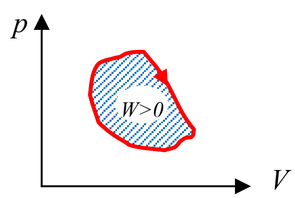

Figura 2-a

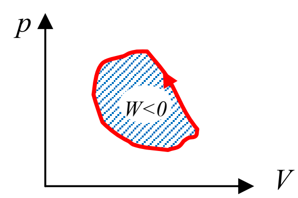

Figura 2-b

Se define el rendimiento térmico η de un motor como el cociente entre el trabajo que entrega en un número entero N cualquiera de ciclos (beneficio que produce) y el calor que absorbe de la fuente caliente (gasto) en el mismo número de ciclos. Simbólicamente:

$$\eta = \frac{\cancel{N}.W}{\cancel{N}.Q_{FC}}$$

$$\boxed{\eta = \frac{W}{Q_{FC}}} \qquad (1)$$

El valor del rendimiento térmico de un motor es independiente del número de ciclos que se considere.

Si se aplica el Primer Principio de la Termodinámica a un ciclo (o a un número entero N de ciclos), la variación de la energía interna del sistema vale cero, en consecuencia se obtiene:

$$Q_{ciclo} - W = 0$$

$$\boxed{Q_{FC} + Q_{FF} = W} \qquad (2)$$

Si se reemplaza el trabajo en la ecuación (1) queda:

$$\boxed{\eta = \frac{Q_{FC} + Q_{FF}}{Q_{FC}} = 1 + \frac{Q_{FF}}{Q_{FC}}} \qquad (3)$$

Es importante tener en cuenta que la cantidad de calor que el sistema cede a la fuente fría es negativa (según la convención de signos adoptada[2]) mientras que la que absorbe de la fuente caliente es positiva, en consecuencia el cociente entre ambas es negativo por lo tanto el rendimiento es menor que uno.

Para los ciclos de refrigeración, el rendimiento térmico[3] es el opuesto del cociente entre la cantidad de calor que absorbe de la fuente fría (beneficio) y el trabajo que recibe del medio para poder funcionar (gasto). Simbólicamente:

$$\boxed{\eta = -\frac{Q_{FF}}{W}}$$

Dado que $Q_{FF} > 0$ y $W < 0$ se hace necesario el cambio de signo para que el rendimiento sea positivo.

Enunciado de Kelvin-Planck del Segundo Principio de la Termodinámica

"Es imposible que haya un dispositivo que opere cíclicamente de forma tal que el único resultado de su funcionamiento, luego de un número entero de ciclos, sea haber absorbido cierta cantidad de calor de una fuente térmica y haberlo convertido totalmente en trabajo." En otras palabras: es imposible que haya un motor térmico de rendimiento igual a uno (Figura 3).

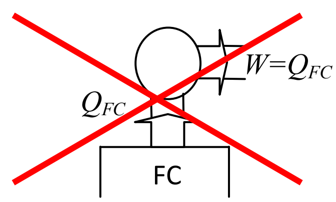

Figura 3

[2] Hay bibliografía que llama Q_{FF} al valor absoluto de la cantidad de calor entregada a la fuente caliente pero escriben la ecuación (3) con signo negativo.

[3] Algunos autores llaman "eficiencia" al rendimiento térmico de los ciclos de refrigeración. Además, según la convención de signos que se adopte, puede no llevar el signo negativo.

Enunciado de Clausius del Segundo Principio de la Termodinámica

“Es imposible que haya un dispositivo que opere cíclicamente de forma tal que el único resultado de su funcionamiento, luego de un número entero de ciclos, sea haber absorbido cierta cantidad de calor de una fuente térmica a cierta temperatura y haberla transferido a otra fuente térmica a temperatura mayor”. Dicho de una manera informal, no es posible que el rendimiento térmico del ciclo de refrigeración sea infinito (Figura 4).

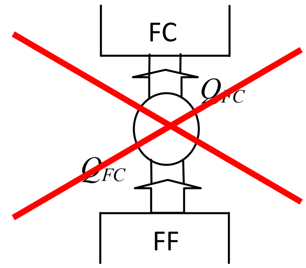

Figura 4

Equivalencia de los enunciados de Kelvin-Planck y de Clausius

Imaginemos que exista un motor térmico que no cumpla el enunciado de Kelvin-Planck y que lo empleamos para accionar un refrigerador que cumpla con el enunciado de Clausius y que funcione entre las mismas fuentes térmicas. Puede observarse en la Figura 5 que el conjunto se comporta como un dispositivo que transporta calor de una fuente fría a una fuente caliente sin recibir trabajo del medio exterior y este hecho contradice el enunciado de Clausius.

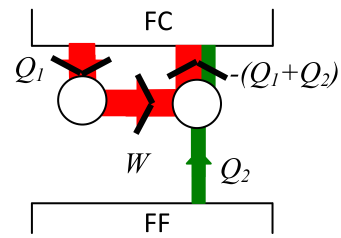

Figura 5

Imaginemos ahora un refrigerador que no cumpla el enunciado de Clausius y un motor que cumpla el enunciado de Kelvin Plack funcionando entre las mismas fuentes de tal forma que el valor absoluto de la cantidad de calor cedida por el motor a la fuente fría sea igual a la absorbida de ella por el refrigerador. Puede observarse en la Figura 6 que el conjunto de los dos dispositivos produce como resultado neto la absorción de la cantidad de calor Q_2 de la fuente caliente y su total conversión en trabajo, hecho que contradice al enunciado de Kelvin-Planck.

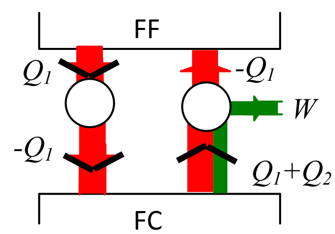

Figura 6

Dado que si se contradice al enunciado de Kelvin-Planck. se contradice al de Clausius y si se contradice al de Clausius, se contradice también al de Kelvin-Planck, entonces ambos enunciados son equivalentes.

Ciclo de Carnot de un gas ideal

Es un ciclo ideal que consta de dos evoluciones isotérmicas reversibles y dos evoluciones adiabáticas reversibles. Una máquina térmica que siga un ciclo como el representado en la Figura 7 recibe el nombre de motor de Carnot mientras que una que recorre el ciclo en el sentido

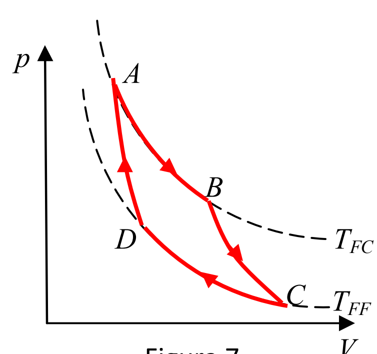

Figura 7

inverso es una máquina frigorífica de Carnot. La máquina de Carnot es un dispositivo ideal en el que el sistema puede recorrer el ciclo de trabajo en cualquiera de los dos sentidos, funcionando como motor o como máquina frigorífica por lo que, además de ser reversible el ciclo, es reversible la máquina misma.

El rendimiento térmico del motor de Carnot puede expresarse según la ecuación (3) $\eta = 1 + \frac{Q_{FF}}{Q_{FC}}$ considerando que Q_{FF} es la cantidad de calor que intercambia el sistema en la isoterma CD y Q_{FC} es la que intercambia en la isoterma AB. Además, como se trata de isotermas de gases ideales, se cumple en cada una que $Q = W$ y, por ser isotermas reversibles, $W = nRT\, ln\left(\frac{V_{Final}}{V_{Inicial}}\right)$. Consiguientemente:

$$\eta = 1 + \frac{Q_{CD}}{Q_{AB}} = 1 + \frac{W_{CD}}{W_{AB}} = 1 + \frac{\cancel{nR} T_{FF}\, ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)}{\cancel{nR} T_{FC}\, ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)} = 1 - \frac{T_{FF}\, ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)}{T_{FC}\, ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right)} \qquad (4)$$

Mediante la relación $T.V^{\gamma-1} = constante$ aplicada a las evoluciones adiabáticas reversibles DA y BC podemos establecer

$$T_D.V_D^{\gamma-1} = T_A.V_A^{\gamma-1} \Rightarrow T_{FF}.V_D^{\gamma-1} = T_{FC}.V_A^{\gamma-1} \qquad (5)$$

$$T_C.V_C^{\gamma-1} = T_B.V_B^{\gamma-1} \Rightarrow T_{FF}.V_C^{\gamma-1} = T_{FC}.V_B^{\gamma-1} \qquad (6)$$

Dividiendo miembro a miembro la igualdad (5) por la (6) y simplificando las temperaturas surge que $\frac{V_D}{V_C} = \frac{V_A}{V_B} \Rightarrow ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) = ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right)$. Podemos entonces simplificar en la ecuación (4) y obtener el rendimiento

$$\boxed{\eta_C = 1 - \frac{T_{FF}}{T_{FC}}} \qquad (7)$$

<u>Para recordar</u>: La ecuación (7) sólo es aplicable al rendimiento térmico de un motor de Carnot y sólo se puede aplicar con las temperaturas absolutas de las fuentes mientras que la ecuación (3) puede aplicarse a cualquier motor que funcione entre dos fuentes térmicas, incluidos los motores de Carnot.

Teorema de Carnot

Enunciado: "El rendimiento térmico de un motor que funciona entre dos fuentes térmicas determinadas no puede superar al de un motor de Carnot que funcione entre las mismas fuentes." Simbólicamente $\eta \leq \eta_C$.

La demostración de este teorema se hace por el absurdo, vale decir negando la tesis: suponemos que es cierto lo contrario a la tesis, vale decir asumimos que $\eta > \eta_C$

Consideramos un motor de Carnot y otro motor que no es de Carnot, que funcionan entre las mismas fuentes térmicas y que producen la misma cantidad de trabajo en el mismo tiempo y en un número entero de ciclos (Figura 8). Según hemos supuesto

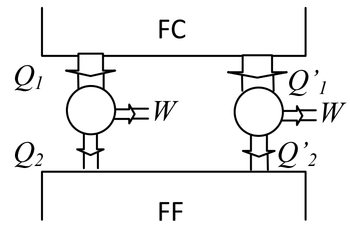

Figura 8

$$\eta > \eta_C$$
$$\frac{\cancel{W}}{Q_1} > \frac{\cancel{W}}{Q'_1}$$
$$Q_1 < Q'_1 \quad (a)$$

Además, según la ecuación (2):

$$Q_1 + Q_2 = Q'_1 + Q'_2 \Rightarrow Q'_2 - Q_2 = Q_1 - Q'_1 < 0 \Rightarrow Q'_2 - Q_2 < 0$$
$$\therefore Q'_2 > Q_2$$

pero, por tratarse de dos cantidades negativas, $|Q'_2| < |Q_2| \quad (b)$

Ahora se invierte el motor de Carnot convirtiéndose en máquina frigorífica alimentada por el motor y de tal forma que las cantidades de calor y el trabajo cambian su signo pero no su valor absoluto (Figura 9).

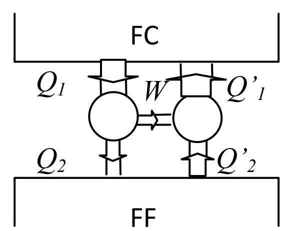

Figura 9

Finalmente, consideramos que el conjunto de las dos máquinas es un solo dispositivo y hacemos el balance de cantidades de calor que el sistema intercambia con cada fuente:

- La fuente fría recibe la cantidad de calor Q_2 y cede Q'_2 y, en virtud de la desigualdad *(b)* el resultado neto es que cede calor.
- La fuente caliente cede la cantidad de calor Q_1 y recibe Q'_1 y, de acuerdo con la desigualdad *(a)*, el resultado neto es que recibe calor.

En resumen, estamos en presencia de un dispositivo que trabaja en forma cíclica y que, luego de un número entero de ciclos, absorbe calor de una fuente fría y lo cede a una fuente caliente sin ningún otro efecto (sin intercambiar trabajo con el medio exterior). Esta conclusión es absurda porque contradice al enunciado de Clausius del Segundo Principio de la Termodinámica y el absurdo proviene de haber negado la tesis, en consecuencia, dicha tesis es correcta, esto es

$$\boxed{\eta \leq \eta_C} \qquad (8)$$

Corolario del teorema de Carnot:

Todos los motores térmicos reversibles que funcionan entre dos fuentes térmicas determinadas tienen el mismo rendimiento térmico que un motor de Carnot que funciona entre las mismas fuentes y dicho rendimiento es independiente del sistema con el que trabaje el motor.

La expresión “motor reversible que trabaja entre dos fuentes” es equivalente a “motor de Carnot”.

Desigualdad de Clausius

Según el teorema de Carnot, se debe cumplir la relación (8) $\eta \leq \eta_C$, en consecuencia:

$$\cancel{1} + \frac{Q_{FF}}{Q_{FC}} \leq \cancel{1} - \frac{T_{FF}}{T_{FC}}$$

$$\frac{Q_{FF}}{T_{FF}} \leq -\frac{Q_{FC}}{T_{FC}}$$

de donde surge:

$$\boxed{\frac{Q_{FF}}{T_{FF}} + \frac{Q_{FC}}{T_{FC}} \leq 0} \qquad (9)$$

El cociente entre cada cantidad de calor y la temperatura de la fuente con la que se lo intercambia recibe el nombre de “calor reducido” y la expresión (9) se denomina Desigualdad de Clausius. Según esta desigualdad, para todo ciclo que se desarrolle entre dos fuentes térmicas, la suma de los calores reducidos es menor o igual que cero: es igual a cero si el ciclo es reversible y menor que cero si el ciclo es irreversible.

Entropía

Todo ciclo puede dividirse en un gran número de ciclos de Carnot elementales sumamente estrechos (Figura 10). Al efectuarse todos estos ciclos de Carnot, una parte de cada adiabática, que se recorre una vez en un sentido y otra en el contrario (por estar compartida entre dos ciclos adyacentes), se anula quedando sólo las isotermas y fragmentos extremos de las adiabáticas. De este modo, se forma una línea quebrada que tiende a coincidir tanto más con el ciclo considerado cuanto mayor sea el número de ciclos elementales en que se lo divida. Cada ciclo elemental debe cumplir la desigualdad de Clausius y si se suman los calores reducidos de todos los ciclos elementales, la suma también debe cumplirla. En símbolos:

$$\sum_{j=1}^{n} \frac{\Delta Q_j}{T_j} \leq 0$$

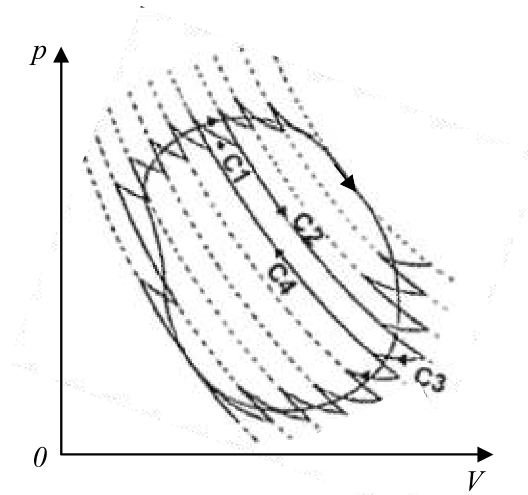

Figura 10

Si el ciclo es reversible se puede hacer el límite de esta sumatoria, cuando el número de ciclos elementales tiende a infinito, transformándola en una integral a lo largo de una curva cerrada, igualada a cero:

$$\boxed{\oint_{Rev.} \frac{\delta Q}{T} = 0} \qquad (10)$$

Imaginemos un ciclo reversible formado por el proceso I desde el estado A hasta el B y el proceso II desde el estado B hasta el A (Figura 10). Podemos aplicar la ecuación (10) haciendo:

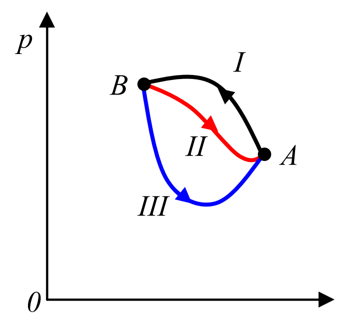

Figura 11

$$\oint_{Rev} \frac{\delta Q}{T} = \int_{Rev,AB,I} \frac{\delta Q}{T} + \int_{Rev,BA,II} \frac{\delta Q}{T} = 0 \qquad (11)$$

$$\oint_{Rev} \frac{\delta Q}{T} = \int_{Rev,AB,I} \frac{\delta Q}{T} + \int_{Rev,BA,III} \frac{\delta Q}{T} = 0 \qquad (12)$$

Comparando las expresiones (11) y (12) podemos inferir que

$$\int_{Rev,AB,II} \frac{\delta Q}{T} = \int_{Rev,BA,III} \frac{\delta Q}{T}$$

Y esto significa que la integral de δQ sobre T a lo largo de un proceso reversible no depende del proceso reversible a lo largo del cual se la calcule siempre que se mantengan el estado inicial y el final. Esta conclusión unida a la ecuación (10) nos permite pensar en la existencia de una función de estado S cuyas variaciones al pasar de un estado de equilibrio A a otro B coincidan con el valor de la integral de $\delta Q/T$ calculada a lo largo de cualquier evolución reversible que vaya de A a B. Esta función de estado se denomina entropía. En Símbolos:

$$\boxed{\Delta S_{AB} = S_B - S_A = \int_{Rev,AB} \frac{\delta Q}{T}} \qquad (13)$$

Variación de entropía de un gas ideal entre dos estados

Consideramos ahora dos estados de equilibrio A y B de un sistema formado por n moles de un gas ideal. Independientemente de la forma en la que el sistema evolucione para pasar del primer estado al segundo, podemos imaginar otra evolución reversible cualquiera para hacer el cálculo. Una elección conveniente es una evolución isotérmica reversible seguida de una evolución isocora reversible como se representa en la Figura 11.

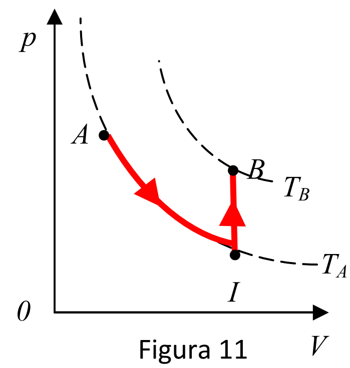

Figura 11

$$\Delta S_{AB} = \int_{Rev,AI} \frac{\delta Q}{T} + \int_{Rev,IB} \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S_{AB} = \int_{Rev,AI} \frac{\cancel{dU} + \delta W}{T} + \int_{Rev,IB} \frac{c_V.n.dT}{T}$$

$$\Delta S_{AB} = \frac{\int_A^I \delta W}{T} + c_V.n\int_{T_I}^{T_B} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{AB} = \frac{n.R.\cancel{T}\,ln\left(\frac{V_A}{V_I}\right)}{\cancel{T}} + c_V.n.ln\left(\frac{T_B}{T_I}\right)$$

Reemplazando las variables de estado del estado I por las correspondientes de los estados A y B obtenemos:

$$\boxed{\Delta S_{AB} = n.R.ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + c_V.n.ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right)}$$

Principio del aumento de la entropía

Imaginemos un sistema que evoluciona de cualquier manera desde el estado A hasta el B y luego vuelve al estado A siguiendo un proceso reversible cualquiera. De esta manera, es sistema describe un ciclo que debe cumplir la desigualdad de Clausius:

$$\sum_{j=1}^{n} \frac{\Delta Q_j}{T_j} \leq 0$$

Esta sumatoria puede ser desdoblada en dos: una desde el estado A hasta el B y la otra desde el estado B hasta el A. Además, la segunda sumatoria puede ser transformada en integral dado que la evolución que cierra el ciclo es reversible.

$$\sum_{A}^{B} \frac{\Delta Q_j}{T_j} + \int_{B}^{A} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

El segundo término, según la ecuación (13), representa la variación de entropía del sistema entre los estados B y A, en consecuencia:

$$\sum_{A}^{B} \frac{\Delta Q_j}{T_j} + (S_A - S_B) \leq 0$$

$$\sum_{A}^{B} \frac{\Delta Q_j}{T_j} \leq S_B - S_A$$

$$S_B - S_A \geq \sum_{A}^{B} \frac{\Delta Q_j}{T_j}$$

Si el sistema está aislado es $\sum_{A}^{B} \frac{\Delta Q_j}{T_j} = 0$, por lo tanto queda

$$\boxed{S_B - S_A \geq 0} \quad \text{ó} \quad \boxed{\Delta S_{AB} \geq 0}$$

Esta expresión significa que **en los sistemas aislados** sólo se producen aquellos procesos en los que la entropía del sistema no disminuye, vale decir que son posibles los procesos en los que la entropía aumenta (irreversibles) o mantiene su valor (reversibles).

Si consideramos al universo como sistema aislado, y tenemos en cuenta que los procesos reales son irreversibles, podríamos decir que todo proceso que sucede aumenta la entropía del universo. Esto constituye el principio del aumento de la entropía.

Volviendo al ejemplo inicial de cuerpo que cae y hace ruido, si ocurriera el fenómeno en sentido inverso, la entropía del universo disminuiría y es esto lo que “prohíbe” el Segundo Principio de la Termodinámica.

Desde el punto de vista de la Termodinámica estadística, la entropía de un estado A de un sistema es directamente proporcional al logaritmo natural de la probabilidad de dicho estado: $S_A \propto ln(p_A)$. Esta proporción se transforma en igualdad a través de una constante de proporcionalidad:

$$S_A = - k.ln(p_A)$$

Dado que la probabilidad es un número comprendido entre cero y uno, su logaritmo natural es negativo y como es positiva la constante de proporcionalidad, el signo negativo hace que la entropía sea positiva. Además, la función logarítmica es una función creciente de su argumento por lo tanto la entropía es una función creciente de la probabilidad de los estados.

Bajo esta interpretación, el principio del aumento de la entropía establece que el universo evoluciona desde sus estados menos probables hacia los más probables.

Por otra parte, hay una correlación entre la probabilidad de los estados y su desorden: a mayor entropía, mayor desorden. En este sentido podemos decir que el universo evoluciona hacia el aumento del desorden.