

Termodinámica II. Segundo principio y concepto de entropía

Índice

Esquema	3
Ideas clave	4
14.1. Introducción y objetivos	4
14.2. Introducción	5
14.3. Sentido de los procesos termodinámicos: procesos espontáneos y provocados, procesos reversibles e irreversibles	6
14.4. Conversión de calor en trabajo y viceversa	13
14.5. Enunciado del segundo principio de la termodinámica	17
14.6. Definición de entropía y cálculo de sus variaciones	19
14.7. Significado e interpretación de la entropía	26

TERMODINÁMICA I

Espontaneidad

Un proceso es espontáneo si se produce de forma natural cuando se dan las condiciones.

Si un proceso no es espontáneo es **provocado**.

Si un proceso es espontáneo, el que sucede en sentido contrario es provocado.

Procesos reversibles e irreversibles

Un proceso es **reversible** si puede efectuarse a base de pasos infinitesimales de manera que el sistema siempre esté en equilibrio, y de forma que cada paso se pueda invertir.

Es un caso idealizado: solo se pueden lograr procesos casi reversibles.

Un proceso es irreversible si no es reversible, esto es, implica cambios rápidos en el sistema y no puede hacerse en pasos infinitesimales. El rozamiento suele ser causa de irreversibilidad.

Conversión de trabajo en calor y viceversa

Asimetría: el trabajo se puede convertir íntegramente en calor, pero el calor no: al convertir el calor en trabajo se ha de ceder parte del calor.

Motor térmico: máquina que toma calor de una fuente caliente, ce parte a un fría y devuelve trabajo.

Refrigerador o bomba térmica: máquina que toma calor de una fuente fría, recibe cierto trabajo y cede calor a una fuente caliente. Es refrigerador si el propósito es extraer calor de la fuente fría y bomba si el objetivo es cederlo a la caliente.

Rendimiento de un motor térmico:

$$\eta = 1 - \left| \frac{Q_2}{Q_1} \right|$$

Rendimiento de un bomba térmica o refrigerador:

$$\eta = \frac{|Q_2|}{|Q_1| - |Q_2|}$$

Segundo principio de la termodinámica

No se puede construir un máquina que convierta en trabajo todo el calor que recibe operando cíclicamente entre dos fuentes térmicas (planteamiento del Kelvin-Planck).

Equivalentes

No se puede construir una máquina cuyo único resultado sea transferir calor de una fuente fría a otra caliente sin recibir trabajo (planteamiento de Clausius).

Existe una función de estado llamada **entropía**, de forma que la variación de esta en todo el universo en un proceso reversible es cero y en uno irreversible siempre positiva.

Ciclo de Carnot: a) Dilatación isotérmica, b) Dilatación adiabática, c) Compresión isotérmica, d) Compresión adiabática (todas reversibles).

Ninguna máquina puede tener mayor rendimiento que una de Carnot entre las mismas fuentes.

$$\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \eta_C = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

Cálculo de la entropía

Entropía en procesos reversibles (de mide en J/K)

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \Rightarrow \Delta S_{sistema} = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Entropía en procesos y adiabáticos:

$$\Delta S = 0$$

Entropía en procesos reversibles e isotermos:

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

La entropía es una función de estado, por lo que su valor depende de los estados inicial y final, no de la forma en que se llega de uno a otro. Por eso, se puede hallar calculando la energía de un proceso.

Interpretación de la entropía

Medida del desorden: más entropía, mas desorden (homogeneidad).

Medida de la degradación de la energía: más entropía, menos capacidad de la energía para transformarse en trabajo.

En sistemas aislados, define el sentido de los procesos: prohíbe procesos que suponga reducción de energía.

Esquema

14.1. Introducción y objetivos

Con este tema finalizamos el estudio de los fundamentos de la termodinámica y la propia asignatura. Terminaremos de introducir el conjunto de principios básicos de la termodinámica que iniciamos en el tema precedente. Empezaremos introduciendo uno de los conceptos más importantes de esta disciplina: la **espontaneidad y reversibilidad de los procesos termodinámicos**, que son la base para comprender el **segundo principio de la termodinámica**.

Una vez introducido y asimilado el segundo principio, dedicaremos el resto del tema a definir y entender el concepto de entropía.

La entropía es una magnitud que aúna **dos características**: es de gran importancia y su interpretación es muy compleja. Así, en física, se emplea constantemente la entropía, es posible aprender a calcularla, pero su interpretación es difícil y está relacionada con otros aspectos del universo que aún no se comprenden bien. Debido a esto, daremos algunas pautas para su interpretación, pero sin entrar en las complejidades que podrían hacer inviable la comprensión de los conceptos en un curso introductorio a la física.

Tras asimilar las ideas clave, serás capaz de:

- ▶ Comprender el concepto de procesos espontáneos y provocados, reversibles e irreversibles.
- ▶ Conocer el segundo principio de la termodinámica.
- ▶ Conocer la definición de entropía, su interpretación y aprender a calcular sus variaciones.

14.2. Introducción

Una vez que quedaron establecidos los principios cero y primero de la termodinámica, que dan las herramientas necesarias para tratar multitud de procesos que involucren calor y trabajo, fue posible estudiar numerosos sistemas termodinámicos y extraer conclusiones importantes. Sin embargo, diversos hechos experimentales mostraron que la termodinámica estaba incompleta. Estos hechos se pueden dividir en **dos bloques**, cada uno de los cuales corresponde a las dos secciones siguientes.

El primero tiene que ver con el sentido de los procesos. Hay procesos que solo se dan, en la naturaleza, en un sentido: dos sistemas alcanzan el equilibrio térmico, pero nunca sucede al revés, salvo que se comunique calor. Hay otros que se pueden invertir, como comprimir o descomprimir un gas rodeado de paredes adiabáticas a través de una móvil y otros, como romper un vaso de cristal, que son irreversibles. Desde el punto de vista del primer principio, esto no tiene explicación: los procesos deberían suceder en todos los sentidos, siempre y cuando no violaran el primer principio.

El segundo tiene que ver con la conversión entre calor y trabajo. Ambos se consideran energía en tránsito, de manera que debería ser posible convertir completamente uno en otro. En la realidad, esto no suele suceder, cuestión que el primer principio no puede explicar.

Todo ello hace intuir que debe existir un nuevo principio de la termodinámica capaz de prever si un proceso es reversible o no, o que cuantifique la manera en que se puede intercambiar trabajo y calor. Tal es el objetivo de este tema.

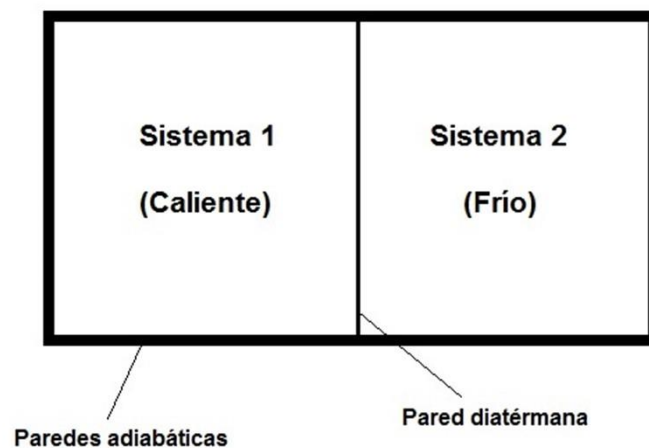
14.3. Sentido de los procesos termodinámicos: procesos espontáneos y provocados, procesos reversibles e irreversibles

Según el primer principio, cualquier proceso es posible siempre que no existan violaciones del principio de conservación de la energía. Sin embargo, experimentos muy sencillos demuestran que hay procesos que es muy fácil efectuar en un sentido y que, sin embargo, resulta difícil o imposible efectuar en sentido contrario. Hay **dos tipos principales de situaciones**, a cada una de las cuales se dedica un apartado de este tema.

Espontaneidad de los procesos termodinámicos

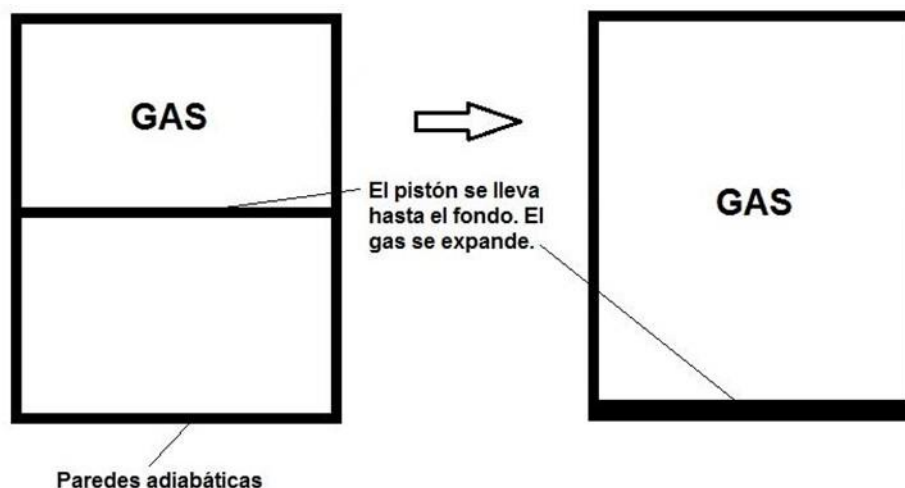
En la naturaleza, existen procesos que se inician sin necesidad de hacer nada. Considérense los dos casos siguientes.

Sean dos recipientes que contienen cada uno un gas a una temperatura diferente. Sea T_1 la temperatura del primero y T_2 la del segundo. Las paredes de ambos sistemas son adiabáticas, de manera que las temperaturas no se modifican. Si se ponen ambos recipientes en contacto, al ser todas las paredes adiabáticas no ocurre ningún proceso. Si se sustituyera la pared, que separa ambos sistemas, por otra diatérmica, que va a permitir el intercambio de calor, se ve que fluye calor del sistema que estaba a mayor temperatura (en este caso, T_1) al que la tenía inferior, de manera que las temperaturas acaban igualándose, como sucede en la figura:



Es tan cotidiano este hecho que casi nadie se para a pensar por qué siempre sucede de esta manera y nunca se da el caso contrario, esto es, que puestos en contacto dos gases a la misma temperatura, ellos solos intercambien calor para ponerse cada uno a una temperatura diferente. Se puede conseguir la diferencia de temperatura aislando los gases y calentando y enfriando cada uno, pero no es algo que suceda de manera natural.

Otro ejemplo muy fácil de comprobar es el siguiente:



En un recipiente con paredes adiabáticas se tiene un gas que ocupa la mitad del mismo. Si la pared interna es un pistón, esto es, se trata de una pared móvil, y se

libera, suponiendo que se puede mover con mucha facilidad, el gas empujará el pistón hasta ocupar todo el recipiente.

Se puede invertir el proceso con facilidad, moviendo el pistón hasta obligar al gas a recuperar su volumen original, pero este proceso implicará suministrarle trabajo al sistema y, en la naturaleza, jamás sucederá esto. No se verá nunca que un gas, por sí solo, sin que se le suministre trabajo o sufra algún cambio proveniente del exterior, se comprima para volver a ocupar el volumen inicial.

Una variante de este proceso es que la pared sea fija y que en vez de dejar que se mueva se hace un agujero. En ese caso el gas se escapa por el agujero hasta que, en el equilibrio, ha ocupado el recipiente entero. Sin embargo, una vez que el gas se ha expandido, sería absurdo que sucediera lo contrario, esto es, que el gas empezara a fluir por el agujero hasta ocupar, tan solo, una de las mitades.

Los **procesos inversos**:

- ▶ Que fluya calor entre dos cuerpos que están a la misma temperatura hasta que uno acabe con una temperatura distinta a otro.
- ▶ Que un gas que ocupa un recipiente se comprima solo para ocupar únicamente la mitad.
- ▶ Que un gas que ocupa un recipiente en cuyo interior hay una pared con un agujero, fluya a través del agujero hasta que solo ocupe una mitad del mismo.

Cumplen **tres características**:

- ▶ No se observan en la naturaleza.
- ▶ No suponen una violación del primer principio de la termodinámica.
- ▶ Es posible, en general, realizarlos, pero no de manera espontánea: hay que efectuar trabajo o calor para conseguirlos.

Esto permite clasificar los procesos en **dos categorías**:

Un proceso es espontáneo si se produce de manera natural cuando los sistemas termodinámicos cumplen con las condiciones necesarias. Si un proceso no es espontáneo, se dice que es provocado. Normalmente, si un proceso es espontáneo el proceso opuesto es provocado.

Este concepto apunta a que en la termodinámica falta algún principio que incorpore la espontaneidad de los procesos, ya que el primer principio no prohíbe que se produzca un proceso, a menos que se viole la conservación de la energía.

Reversibilidad e irreversibilidad de los procesos termodinámicos

El concepto de espontaneidad va a tener como consecuencia la definición de los conceptos de reversibilidad y el de irreversibilidad, de gran importancia a la hora de establecer el segundo principio de la termodinámica, que es el que se está buscando para tener en cuenta el concepto de espontaneidad.

De hecho, tenemos que destacar que el concepto de proceso reversible es una idealización. La gran mayoría de los procesos termodinámicos naturales, por no decir todos, son irreversibles, dado que suelen ser espontáneos en un sentido, pero nunca en el opuesto. Para que fueran reversibles sería necesario que pudieran invertirse sin que fuera necesario efectuar trabajo o suministrar energía, o al menos, no cantidades significativas de los mismos.

Como las definiciones de procesos reversibles e irreversibles están relacionadas, ya que se puede afirmar que un proceso irreversible es uno no reversible, vamos a explicar qué es un proceso reversible y, cuando la definición esté clara, estableceremos la otra definición.

Supongamos que un gas que está encerrado en un recipiente de paredes diatérmicas, de manera que la superior es móvil. La pared móvil está diseñada de

manera que no ejerce rozamiento sobre las paredes fijas al desplazarse. El gas se halla sometido a una determinada presión, dado que sobre la pared móvil hay multitud de pesas diminutas (infinitesimales). Si se van quitando pesas infinitesimales, el gas se irá expandiendo y, después de eliminar muchas pesas infinitesimales, el gas quedará con unas condiciones nuevas de presión y volumen.

El sistema absorberá calor a través de sus paredes diatérmicas, que luego devuelve al entorno en forma de trabajo de expansión, de manera que la temperatura permanece constante.

Si los cambios son lo bastante pequeños, el sistema siempre se hallará en equilibrio. Si los cambios son grandes, hace falta un tiempo para que el sistema alcance un nuevo equilibrio, lo que se evita con transformaciones infinitesimales. Asimismo, debido a que introduce cambios muy pequeños, este tipo de procesos infinitesimales puede invertirse. Por ello, se define:

Un proceso termodinámico es reversible cuando se puede realizar a base de pasos muy pequeños, de manera que en todo momento es posible definir los valores de las variables termodinámicas (en todo tiempo, el sistema se halla en equilibrio) y cada uno de esos pasos infinitesimales pueden invertirse.

Si el proceso es reversible, si desde el estado final alcanzado se vuelve al inicial a base de pequeñas transformaciones, el entorno efectuará un trabajo sobre el gas y este, en consecuencia, emitirá calor. Este trabajo y este calor, por el hecho de ser reversible el proceso, serán los mismos que antes devolvió y absorbió el sistema. Por ello, tanto el sistema como el resto del universo vuelven al estado de partida.

El resto del universo recibió el mismo trabajo que ahora ejerce y el mismo calor que antes había cedido al sistema, se le devuelve. Esta situación es propia de procesos reversibles. Hay que tener claro un hecho:

Un proceso termodinámico reversible es una idealización. Es posible, sin embargo, realizar los procesos de forma prácticamente reversible, de manera que el estado del sistema y del resto del universo acaben sufriendo cambios tan pequeños que se pueden despreciar.

Un ejemplo proviene del hecho de que el rozamiento hace que los procesos sean irreversibles. Dado que, en muchos de los procesos termodinámicos reales existe rozamiento, no será posible hacerlos reversibles. Sin embargo, se puede reducir el rozamiento al mínimo, de manera que el proceso se comporte como reversible. La explicación de que el rozamiento haga irreversibles los procesos la ilustraremos más adelante.

Como ya se tiene una definición para procesos reversibles, es posible hacer lo propio con los irreversibles, puesto que, en esencia, si un proceso no es reversible es que es irreversible:

Un proceso termodinámico es irreversible cuando no es reversible. Esto implica que si un proceso es irreversible, no se puede llevar al sistema de nuevo a la situación de partida si no es suministrándole un calor o un trabajo que, normalmente, no serán los mismos que se intercambiaron antes sobre el resto del universo. Una causa común de irreversibilidad es la presencia de fuerzas de rozamiento.

Un ejemplo de este último caso se puede encontrar en el ejemplo anterior del recipiente con un gas cuya parte superior es un pistón. En la mayoría de situaciones reales, entre el pistón y las paredes del recipiente existirá cierto rozamiento. El gas, al expandirse, debe vencer una fuerza de rozamiento cuyo efecto será disipar parte del trabajo ejercido por el gas en forma de un «calor de rozamiento».

Si el proceso se hace lentamente, en todo momento estará el sistema en equilibrio, pero ya no es posible hacerlo en pasos infinitesimales todo lo pequeños que se desee,

porque en cada paso el pistón tendrá que poder vencer la fuerza de rozamiento, lo que implicará un mínimo de trabajo.

Sin embargo, la consecuencia más importante de lo que el rozamiento produce es que el estado final del Resto del Universo no es el mismo tras realizar un proceso irreversible y devolver el sistema al estado original.

Si tomamos, de nuevo, el ejemplo del gas dentro de un recipiente cuya pared superior sea un pistón, al que se le pueden poner o quitar pesas infinitesimales y, además, existe rozamiento entre el pistón y las paredes, el análisis energético es parecido al de antes. Existe una única diferencia, que al expandirse el gas se disipa un calor debido al trabajo realizado para vencer la fuerza de rozamiento denominado Q_R , cuyo valor es el mismo que el trabajo de rozamiento que ha tenido que vencer el sistema.

Cuando en un sistema termodinámico aparece un trabajo que no sea el trabajo de expansión, la expresión del primer principio la incluye sumada al trabajo, esto es:

$$\Delta U = Q - (W_{exp} + W_R)$$

El incremento de energía interna durante el proceso de expansión vale:

$$\Delta U_E = Q_E - W_{expE} - W_R$$

Y durante el proceso opuesto, de compresión:

$$\Delta U_C = Q_C - W_{expC} - W_R$$

Como el proceso global acaba en el mismo estado en el que empezó, al ser cíclico porque la idea es devolver el sistema al punto original, se tiene el incremento de energía interna global que es nulo, esto es:

$$\Delta U_E = -\Delta U_C$$

Si se suman las expresiones de ΔU_E y de ΔU_C se llega a:

$$Q_E - W_{expE} - W_R + Q_C - W_{expC} - W_R = 0$$

Los trabajos de expansión en el caso de la expansión y la compresión son iguales, pero de signo contrario, con lo que se cancelan. Así, el calor total intercambiado por el sistema es:

$$Q_E + Q_C = 2 W_R \quad \Rightarrow \quad Q_E + Q_C = 2 Q_R$$

Debido a que $W_R = Q_R$. De aquí se deduce que el resto del universo, a diferencia del sistema, no ha quedado en el mismo estado, ya que ha recibido un calor neto igual a $2 Q_R$ (que el sistema ha cedido, ya que el signo del calor disipado es negativo desde el punto de vista del sistema, pues lo cede).

Este resultado parece indicar que existe, o se puede definir, una función de estado termodinámica cuyo valor para la suma de un sistema termodinámico y el resto del universo, permanezca constante en procesos cíclicos reversibles.

Veremos, al enunciar el segundo principio de la termodinámica, que tal función es la entropía y que está relacionada con esos calores disipados que alteraron el estado final del resto del universo en el ejemplo del proceso cíclico irreversible.

14.4. Conversión de calor en trabajo y viceversa

Otra manifestación del segundo principio de la termodinámica aparece en procesos que tienen gran importancia en la vida cotidiana: todos los que suponen la conversión de calor en trabajo; o bien en el uso del trabajo para lograr flujos de energía.

La primera observación es que existe una cierta **asimetría entre calor y trabajo**. En muchos casos, resulta posible convertir todo el trabajo en calor sin que se produzcan modificaciones en el sistema resto del universo (esto es, en el entorno). Solo hacen falta **dos sistemas**: uno que suministra trabajo y otro que recibe la energía que se transfiere en forma de calor.

Sin embargo, cuando se pretende **transformar calor en trabajo**, esa conversión nunca es completa. El calor que se suministra a un sistema que convierte calor en trabajo se invierte en generar trabajo y en crear un calor «residual» que tiene que absorber otro sistema. En consecuencia, a la hora de convertir calor en trabajo, hay que contar **con tres sistemas**: uno que aporta el calor, otro que convierte parte del calor en trabajo y, finalmente, un tercero que absorbe ese calor que no se ha podido convertir en trabajo.

Estos hechos nos llevan a la necesidad de definir y tratar el concepto de **máquinas térmicas**. Aunque máquinas térmicas se pueden definir de muchas clases, la gran mayoría corresponden a uno de los tipos siguientes:

Se define un motor térmico como aquella máquina termodinámica que toma calor de una fuente caliente, cede parte a una fuente fría y suministra una cierta cantidad de energía en forma de trabajo. La máquina se diseña para obtener ese trabajo.

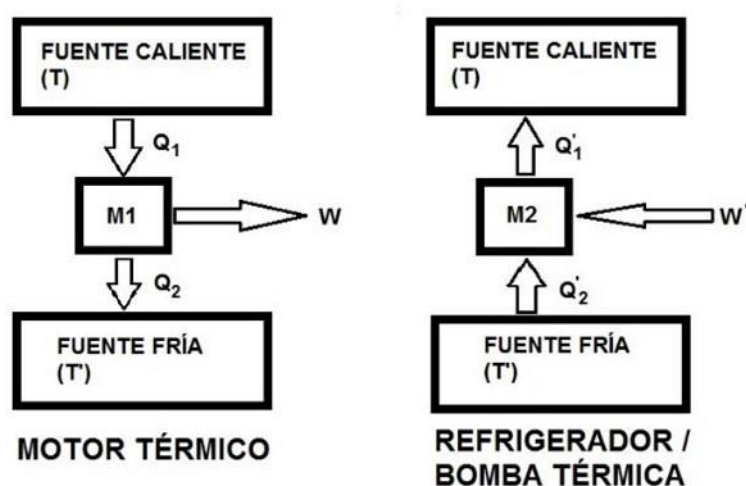
Un ejemplo típico sería el motor de un automóvil. En estos motores, se genera una fuente de calor gracias al combustible, que es transferida al motor propiamente dicho, que transforma parte del mismo en trabajo para mover el coche y disipa al refrigerador una cantidad de calor residual, que no ha podido convertir. Un segundo tipo de máquina es el refrigerador o bomba térmica:

Se denomina refrigerador o bomba térmica a aquella máquina térmica que absorbe una cantidad de trabajo determinada gracias a la cual se consigue extraer calor de una fuente fría y enviarlo a una caliente. Si el efecto deseado es enfriar más el sistema frío se habla de refrigerador. Si el efecto buscado era calentar más la fuente caliente se denomina bomba térmica.

Una fuente de calor, en termodinámica, es un sistema capaz de proporcionar o absorber todo el calor que se desee sin que su temperatura se modifique.

Fíjate que solo tiene sentido definir máquinas que extraigan calor de fuentes frías y lo envíen a fuentes calientes, ya que el proceso opuesto es espontáneo. Observa, además, que una misma máquina puede ser refrigerador o bomba térmica, en función de si interesa calentar algo o enfriarlo.

Los refrigeradores o bombas térmicas tienen un comportamiento opuesto al de los motores, ya que los primeros absorben trabajo en vez de proporcionarlo. Las máquinas térmicas o termodinámicas se suelen representar de la siguiente manera:



Por convenio las fuentes más calientes se dibujan arriba, de manera que el calor, de forma natural, irá siempre dirigido hacia abajo. En ambos casos, los sistemas denominados $M1$ y $M2$ son capaces de trabajar de manera cíclica, esto es, los procesos termodinámicos que tienen lugar en su interior son cíclicos, de manera que

tras efectuar un ciclo vuelven al estado inicial para seguir liberando trabajo o bombeando calor por tiempo indefinido.

En todos los experimentos realizados acerca de motores térmicos, se ha comprobado que es imposible que un motor térmico convierta en trabajo todo el calor extraído de la fuente caliente. Siempre tendrá que suministrarle calor, aunque sea poco, a la fuente fría. Y esta es la asimetría en la que se basa el segundo principio de la termodinámica: **es posible transformar en calor una cantidad de trabajo íntegra, pero no es posible transformar en trabajo una cantidad íntegra de calor.**

Antes de pasar a enunciar el segundo principio nos queda una definición previa. Tómese el motor térmico de la figura anterior. Se hace la siguiente definición:

Se define el rendimiento de un motor térmico como el cociente entre el trabajo que suministra y el calor que extrae de la fuente caliente:

$$\eta = \frac{W}{Q_1}$$

Esto es, dividir el resultado que se desea obtener entre la energía que se ha tenido que absorber para lograrlo.

Como se cumple que el trabajo suministrado por el motor, teniendo en cuenta que los signos de cada calor son opuestos, es:

$$W = Q_1 + Q_2 = |Q_1| - |Q_2|$$

El rendimiento se puede escribir en función de los calores intercambiados:

$$\eta = 1 - \left| \frac{Q_2}{Q_1} \right|$$

También se puede definir el rendimiento de una bomba térmica o refrigerador. Como lo que se quiere obtener es calor hacia la fuente caliente, el rendimiento es:

$$\eta = \frac{Q'_2}{W'} = \frac{|Q'_2|}{|Q'_1| - |Q'_2|}$$

Sin embargo, el rendimiento que más interesa es el de motor térmico, que nos permitirá enunciar el segundo principio.

14.5. Enunciado del segundo principio de la termodinámica

El segundo principio de la termodinámica va a posibilitar conocer el sentido de los procesos. Podrá dar pautas para saber si los procesos son espontáneos o no, reversibles o no. El primer enunciado de este principio es experimental:

Es imposible construir una máquina térmica que, funcionando de manera cíclica, sea capaz de convertir en trabajo todo el calor que recibe de una fuente térmica. Esta afirmación recibe el nombre de «planteamiento de máquina del segundo principio» o «planteamiento de Kelvin-Planck».

Una máquina capaz de transformar todo el calor recibido en trabajo se denomina **móvil perpetuo de segunda especie**. Por ello, hay otra formulación alternativa del segundo principio:

Es imposible construir un móvil perpetuo de segunda especie.

Hay un hecho experimental, ya comentado en este tema. El calor fluye de manera espontánea de un cuerpo caliente a otro más frío, pero no lo hace en el sentido contrario. Para llevar calor de un cuerpo frío a otro caliente habrá que suministrar un

trabajo siempre. Ello permite formular el segundo principio, de manera equivalente, así:

Es imposible que un proceso termodinámico tenga, como único resultado, la transferencia de calor desde una fuente fría a una más caliente. Esta formulación del segundo principio recibe el nombre de «planteamiento de refrigerador» o «planteamiento de Clausius».

Ambos planteamientos, aunque no lo parezcan, son equivalentes. Si se prohíbe la existencia de máquinas que conviertan íntegramente calor en trabajo, eso supone, automáticamente, que las máquinas cuyo único efecto es transferir calor de una fuente fría a otra más caliente son imposibles. Y viceversa.

Si se viola el planteamiento de Clausius, y se supone que existe una máquina que toma un calor Q de una fuente fría y lo transmite íntegramente, sin recibir trabajo, a una caliente, se podría combinar con un motor que tomara un calor Q' de la misma fuente caliente y suministrara un calor Q a la misma fuente fría. El efecto combinado de estas dos máquinas llevaría a otra que toma un calor Q' de la fuente caliente y lo convierte íntegramente en trabajo sin otros efectos, esto es, un móvil perpetuo de segunda especie. O sea, permitir la existencia de una bomba térmica que opera sin trabajo implica violar el planteamiento de Kelvin-Planck.

Equivalentemente, si suponemos que existe un móvil perpetuo de segunda especie, sería posible combinarlo con una bomba térmica de manera que el móvil perpetuo le suministrara el trabajo que necesita para llevar calor de la fuente fría a la caliente. En ese caso, una bomba térmica, o un refrigerador, llevaría calor de una fuente fría a una caliente sin necesidad de que se le suministrara trabajo. Es por ello que ambos planteamientos son del todo equivalentes.

El último enunciado del segundo principio es el más importante desde el punto de vista teórico, ya que define una nueva función de estado denominada entropía, que puede decirse que mide el grado de desorden de un sistema termodinámico y da una

forma de calcular, dado un proceso, su reversibilidad o no. Aunque definiremos la entropía en el próximo apartado, exponemos aquí este enunciado del segundo principio que la utiliza:

Existe una función de estado, denominada entropía, cuyas variaciones referidas al conjunto sistema-resto del universo son diferentes en función de si el proceso es reversible o irreversible. Se denota por S y se puede interpretar como una medida del desorden de los sistemas termodinámicos.

La entropía cumple las siguientes **condiciones**:

$$\Delta S_{\text{sistema+entorno}} = \Delta S_{\text{Universo}} = 0 \quad \text{si el proceso es reversible.}$$

$$\Delta S_{\text{sistema+entorno}} = \Delta S_{\text{Universo}} > 0 \quad \text{si el proceso es irreversible.}$$

Por ello, basta con calcular el incremento de entropía en un determinado proceso para saber si es o no reversible.

14.6. Definición de entropía y cálculo de sus variaciones

Dado un proceso infinitesimal, el segundo principio establece que el incremento de entropía debido al intercambio de una cantidad de calor **en un proceso reversible** es:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Con ello se ve que las unidades de la entropía son J/K en el Sistema Internacional. Si se integran esos diferenciales de entropía entre los estados 1 y 2 (inicial y final), se obtiene para la entropía la expresión:

$$S_2 - S_1 = \Delta S_{\text{sistema}} = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T}$$

En la mayoría de casos reales esta ecuación no es fácil de resolver e implica conocer las ecuaciones térmica y, probablemente, calórica del sistema. Sin embargo, hay dos casos especialmente sencillos. Para un **proceso reversible y adiabático** no se intercambia calor, por tanto, el diferencial de calor es nulo y:

$$\Delta S = 0$$

Para un **proceso reversible e isoterma**, la simplificación es que la temperatura sale de la integral y, por tanto, la entropía queda:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{Q_{rev}(1 \rightarrow 2)}{T}$$

Basta con saber calcular el calor intercambiado a lo largo de todo el proceso para evaluar la entropía.

Para otros procesos, deberá seguirse siempre el mismo procedimiento: habrá que expresar dQ_{rev} en función de la temperatura, lo que permitirá plantear y resolver la siguiente expresión:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{f(T)dT}{T}$$

Donde $f(T)$ es una función que expresa la dependencia del calor con respecto de la temperatura.

Para ilustrar este cálculo, supóngase un caso sencillo. Sea un sistema con un calor específico c y de masa m . Tal sistema pasa de la temperatura T_1 a la temperatura T_2 mediante un proceso reversible. Bajo ciertas condiciones, como estudiamos en el tema anterior, se puede escribir:

$$Q = m c \Delta T \quad \Rightarrow \quad dQ = m c dT$$

Así:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m c dT}{T}$$

Si el intervalo es lo bastante pequeño como para que se pueda considerar constante el calor específico y usando el resultado de integración:

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x$$

Se obtiene para la entropía:

$$\Delta S = m c \ln \frac{T_2}{T_1}$$

El último caso de cálculo que resta sería el cálculo de la entropía para procesos irreversibles. A partir de la definición parece que es imposible, dado que, por definición, el calor suministrado solo puede provenir de procesos reversibles. No obstante, esa limitación se puede superar si se tiene en cuenta una propiedad fundamental de la entropía:

La entropía es una función de estado, por ello, su valor solo depende de los estados iniciales y finales de proceso. Así, es posible calcular el incremento de entropía en un proceso irreversible calculando el de un proceso reversible que lleve al sistema del mismo estado inicial al mismo estado final.

Ilustraremos esto último con un ejemplo.

Ejemplo 1

Un recipiente de paredes diatérmicas contiene 300 g de agua a 45°C. El recipiente se halla en una habitación cuya temperatura está estabilizada a 20°C. Como es natural, el agua se va enfriando hasta que, al cabo de un tiempo, acaba a la misma temperatura de la habitación. Calcular la variación de entropía del agua y del Resto del Universo. Dato: calor específico del agua: 4,18 J/gK.

En primer lugar, el proceso descrito es irreversible: la diferencia de temperaturas es apreciable y un proceso de equilibrio térmico, habitualmente, será irreversible, ya que es espontáneo en el sentido descrito en el enunciado. Por ello, para calcular el incremento de entropía es preciso calcularla para un proceso reversible que lleve el agua desde los 45 °C a los 20 °C. Dado el rango de temperaturas y la sencillez del sistema considerado (300 g de agua), se puede suponer que:

$$dQ_{rev} = m c dT$$

Con ello, como vimos antes, el incremento de entropía vale haciendo la operación obligada en el Sistema Internacional de usar grados Kelvin:

$$\Delta S = m c \ln \frac{T_2}{T_1} = 300 \cdot 4,18 \ln \frac{293}{318} = -102,67 \text{ J/K}$$

Notemos que se ha usado el calor específico en gramos porque, habitualmente, es el valor que viene tabulado. Si se expresa en gramos la masa, el producto $m c$ tiene unidades de J/K, que es del Sistema Internacional.

Para calcular la variación de la entropía en la habitación, hay que tener en cuenta que la habitación es lo bastante grande, comparada con el agua, para que el calor que el agua le transmite no cambie su temperatura. Por ello, la variación de entropía corresponde al caso, muy sencillo, de procesos isotermos. Así, la entropía del proceso reversible equivalente se calcula dividiendo el calor desprendido por el agua por la temperatura de la habitación. El calor que emite el agua vale:

$$Q = m c (T_{f\text{ agua}} - T_{i\text{ agua}}) = 300 \cdot 4,18 \cdot (293 - 318) = -31\,350\text{ J}$$

Que es negativo porque está calculado en el sistema termodinámico que forman los 300 g de agua. Dado que la habitación recibe calor, la entropía de esta vale:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{31\,350}{293} = 107\text{ J/K}$$

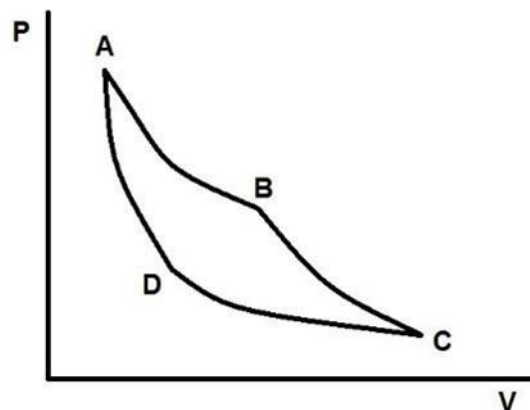
Este sería el incremento de entropía del ambiente, o del resto del universo según la terminología termodinámica.

Como comentario a este problema, el incremento de entropía del universo que es la suma del incremento de entropía del sistema más el incremento de entropía del resto del universo en el problema es:

$$\Delta S_{\text{Universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{Resto del Universo}} = -102,67 + 107 = 4,33\text{ J/K}$$

Que es positiva como corresponde a un proceso irreversible.

Por último, hay un enunciado importante del segundo principio que solo ahora se puede establecer, ya que no se sabían calcular entropías. Uno de los primeros análisis detallados de una máquina térmica se debe a Sadi Carnot. Este investigador definió un proceso cíclico de gran importancia teórica, denominado **ciclo de Carnot**, que se define, considerando que se le aplica a un gas, así:



- ▶ **Fase 1**, de A a B: dilatación isotérmica reversible del gas.
- ▶ **Fase 2**, de B a C: dilatación adiabática reversible del gas.
- ▶ **Fase 3**, de C a D: compresión isotérmica reversible del gas.
- ▶ **Fase 4**, de D a A: compresión adiabática reversible del gas (y vuelta a la situación inicial).

Puede verse que este ciclo es meramente teórico, ya que es un proceso reversible. Su importancia, sin embargo, es muy grande.

El trabajo de Carnot pretendía responder a la pregunta de cuál es el rendimiento máximo de una máquina térmica que opere entre dos fuentes a temperaturas T_1 y T_2 . Determinó que, dado que la conversión de calor a trabajo es un proceso irreversible, para lograr la máxima eficiencia en el proceso contrario, había que evitar los procesos de esta clase. De ahí que el ciclo de Carnot tenga las características que tiene. Todo intercambio de calor que implique una diferencia de temperatura finita es irreversible.

La máquina de Carnot, como cualquier otra, tiene que absorber un calor de la fuente caliente (T_1) y ceder otra cantidad a una fría (T_2). Para impedir que lo haga de manera irreversible, la máquina debe hallarse a la misma temperatura de la fuente caliente mientras lo absorbe, debe disminuir su temperatura hasta la de la fuente fría de manera reversible, mantenerse a temperatura constante durante la emisión de ese calor y, finalmente, aumentar su temperatura hasta el valor original, el de la fuente caliente.

La dilatación y la compresión, en muchos sistemas usuales, tienen los efectos de disminuir y aumentar la temperatura de un sistema, respectivamente. Ello explica las fases del ciclo. Puede demostrarse que:

El rendimiento de una máquina de Carnot entre dos fuentes de calor de temperaturas T_1 y T_2 es el máximo posible que permite el segundo principio entre dos fuentes de tales temperaturas. Una formulación adicional del segundo principio es que no existe

ninguna máquina que opere entre dos fuentes a temperaturas T_1 y T_2 cuyo rendimiento sea superior al de una máquina de Carnot.

Esto permite conocer el rendimiento máximo posible de una máquina. Una consecuencia interesante del ciclo de Carnot es la expresión del rendimiento. El rendimiento de un motor de Carnot, como sucede para cualquier motor, vale:

$$\eta = 1 - \left| \frac{Q_2}{Q_1} \right|$$

Donde Q_1 es el calor proveniente de la fuente a temperatura T_1 y Q_2 el cedido a la fuente de temperatura T_2 . Como el ciclo de Carnot es cíclico, el incremento de entropía en un ciclo es nulo. Como las partes no adiabáticas del ciclo son isotermas, las entropías de los pasos 1 y 3 valen:

$$\frac{Q_1}{T_1} \quad y \quad -\frac{Q_2}{T_2}$$

Sumándolas e imponiendo que su suma es cero, se tiene:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

Como ese es el cociente de calores que aparece en el rendimiento, se tiene:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Esta expresión solo depende de la temperatura, lo que es muy importante por dos motivos: en primer lugar, permite calcular el rendimiento máximo teórico alcanzable entre dos fuentes reales sin más que medir sus temperaturas, lo que suele ser muy sencillo; en segundo lugar, fue un resultado en el que se apoyó Kelvin para idear y establecer su escala absoluta de temperaturas.

Un refrigerador de Carnot cumple la misma propiedad para su rendimiento, que vale:

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

14.7. Significado e interpretación de la entropía

La entropía es una variable termodinámica que, a diferencia de la energía interna, es mucho más complicada de interpretar. Se puede considerar como una medida del desorden, en el sentido de que orden equivale a heterogeneidad y desorden a homogeneidad.

Por ejemplo, dados dos gases diferentes guardados en dos recipientes, si se ponen ambos recipientes en contacto y se quita una pared, acabarán mezclados en un proceso irreversible que, por tanto, aumentará la entropía del sistema formado por ambos gases. Una pérdida de heterogeneidad suele implicar un aumento de la entropía y es una tendencia natural. Y los **sistemas heterogéneos** son aquellos en los que es posible encontrar «orden».

Otro ejemplo de entropía como medida del desorden proviene de los cambios de estado. Un **cambio de estado** es un proceso en el que aumenta la entropía. Y un sólido está más ordenado que un líquido, lo que es más llamativo en un sólido cristalino. El hielo es un material ordenado: sus moléculas están relativamente fijas, ordenadas en forma cristalina, con una estructura precisa. El agua no tiene estructura cristalina, es una mezcla desordenada de moléculas. Al pasar de sólido a líquido, se aumenta el desorden.

Otra interpretación es que el aumento de la entropía implica una «degradación» de la energía, en el sentido de la capacidad de esta para proporcionar trabajo. Si se tienen dos fuentes de calor, cada una a una temperatura, es posible poner a funcionar entre ellas un motor que pueda suministrar trabajo. Si ambas fuentes se

ponen en contacto y, por ello, evolucionan de manera irreversible hacia el equilibrio térmico, lo que implica un aumento de la entropía, la energía interna de ambas fuentes ha perdido la capacidad de suministrar trabajo.

Una de las interpretaciones más importantes de la entropía es que determina un sentido de evolución. Como hemos comentado antes, el incremento de entropía del universo es nulo en los procesos reversibles y positivos en los irreversibles.

En un sistema aislado, al no haber intercambios de calor con el medio, el aumento de entropía del universo deberá darse en el sistema. Esto implica que en un sistema aislado, todo proceso que implique disminución de entropía es imposible. Ello explica que, en un sistema aislado, si hay dos partes a distinta temperatura en contacto por una pared diatérmica pueda alcanzarse de manera espontánea el equilibrio térmico, pero no se pueda invertir la situación salvo que se ejerza trabajo o se hagan otras operaciones desde fuera el sistema. La entropía permite comprender el sentido en que ocurren los procesos termodinámicos naturales, al menos, en sistemas aislados.

Al plantearse cómo obtener magnitudes que cumplan el papel de la entropía en sistemas no aislados, que son la mayoría de los de interés, empieza a verse la necesidad de introducir otras funciones de estado, o potenciales termodinámicos, que cumplan ese mismo papel: saber qué procesos son posibles y cuáles no.

En general, según sean las condiciones de los procesos que suceden, el papel de determinar el sentido «natural» de un proceso lo desempeñan distintas magnitudes. En sistemas que evolucionan a volumen y entropía constante, el sentido de los procesos es aquel en el que su energía interna se reduzca. Cuando los procesos sean a presión y entropía constante, la entalpía, definida como:

$$H = U + P V$$

Es el potencial que se hace mínimo. En condiciones de presión y temperatura constantes, es útil la definición del potencial de Gibbs:

$$G = H - T S$$

Existen un total de **ocho potenciales termodinámicos de esta clase**, que crean una estructura completa y ordenada de la termodinámica.