

6.- Segundo Principio de la Termodinámica.

§6.1. Necesidad del Segundo Principio de la Termodinámica (177); §6.2. Procesos de transformación de calor en trabajo (178); §6.3. Máquinas térmicas. Rendimiento y eficacia (180); §6.4. Ciclo de Carnot (181); §6.5. Segundo Principio de la Termodinámica (184); §6.6. Teorema de Carnot (187); §6.7. Escala termodinámica de temperaturas (190); §6.8. Cero absoluto de temperaturas (191); §6.9. Teorema de Clausius (192); §6.10. Entropía (195); §6.11. Definición matemática de la entropía (196); §6.12. Entropía en un proceso irreversible abierto. Entropía y Segundo Principio (200); §6.13. Principio de creación de la entropía (203); §6.14. Entropía de un gas ideal (203); §6.15. Entropía de una mezcla de gases ideales no reaccionantes (207); §6.16. Entropía y desorden (209); Problemas (212)

§6.1. Necesidad del Segundo Principio de la Termodinámica.- El Primer Principio de la Termodinámica establece la conservación de la energía para cualquier proceso que tenga lugar en un sistema y permite determinar la variación que experimenta la energía interna del sistema cuando evoluciona entre dos estados, 1 y 2, a lo largo de un camino 12, sin decirnos si es posible volver desde el estado 2 al 1 pasando por los mismos estados intermedios. Así pues, el Primer Principio no nos proporciona información acerca del sentido permitido de las transformaciones espontáneas en la Naturaleza.

Una evolución espontánea sólo puede tener lugar en un sentido determinado. Así, siempre se observa que un gas comprimido en un recinto se expande espontáneamente hacia otro recinto comunicado con el primero, en el que la presión es más baja; el proceso inverso jamás se presenta espontáneamente. También ocurre que el calor fluye espontáneamente desde los cuerpos calientes hacia los cuerpos fríos, que el agua fluye espontáneamente desde los niveles altos hacia los bajos, que una sal disuelta se difunde desde las regiones de mayor concentración hacia las de menor concentración, ... etc. Los procesos inversos de los mencionados anteriormente no contradicen el Primer Principio de la Termodinámica, aunque la experiencia nos demuestra que no son posibles de forma espontánea, sino forzada. Así, con la ayuda de un bomba hidráulica, *i.e.*, suministrando energía, puede elevarse el agua desde un cierto nivel hasta otro superior; lo mismo puede decirse para el transporte de calor desde un cuerpo frío hacia otro caliente, ... etc.

De lo dicho en los párrafos anteriores se infiere que el Primer Principio necesita ser completado con un *Principio de Evolución*, que se denomina *Segundo Principio de la Termodinámica*, que nos indicará el sentido permitido en los procesos naturales y nos permitirá definir una variable termodinámica, la *entropía*, cuya variación nos proporcionará un criterio para decidir si un proceso determinado puede tener lugar

espontáneamente entre dos estados dados y en qué condiciones.

§6.2. Procesos de transformación de calor en trabajo.- De todo sistema que evolucione intercambiando calor con una sola fuente o foco se dice que experimenta una *transformación monotérmica*. Decimos que un sistema constituye una *fente o foco calorífico*, a una temperatura determinada, cuando es capaz de suministrar o recibir calor sin que su temperatura varíe. Así, por ejemplo, una mezcla de hielo y de agua representa una fuente calorífica a la temperatura de 0°C (273.15 K), ya que si ponemos esta mezcla en contacto con un cuerpo o sistema que se encuentre a una temperatura inferior o superior a 0°C , la mezcla cederá o recibirá calor al o del cuerpo, fundiéndose hielo o solidificándose agua, según sea el caso, pero manteniéndose constante su temperatura durante el proceso. En general, todo sistema termodinámico de gran capacidad calorífica constituye una fuente o foco calorífico, ya que puede suministrar o recibir calor sin que su temperatura varíe ostensiblemente.

Ya hemos indicado en la lección anterior que *tanto el calor como el trabajo son energía; pero que no son equivalentes*, en el sentido de que el trabajo puede pasar a incrementar cualquier tipo de energía del sistema que lo intercambia, mientras que el calor sólo puede incrementar la energía térmica. Esta falta de equivalencia también se pone de manifiesto en los procesos de transformación de calor en trabajo y viceversa.

El trabajo puede transformarse íntegramente en calor, bastando para ello el concurso de dos sistemas: uno que realiza el trabajo y otro que lo recibe en forma de calor.

Como ejemplo, consideraremos los procesos de fricción y aquellos en los que se suministra calor a un baño mediante una resistencia eléctrica. En el primer caso, un sistema realiza un trabajo de rozamiento sobre otro sistema que lo recibe en forma de calor. En el segundo caso, el trabajo eléctrico se transforma íntegramente en calor por efecto Joule en la resistencia, elevando la temperatura del baño.

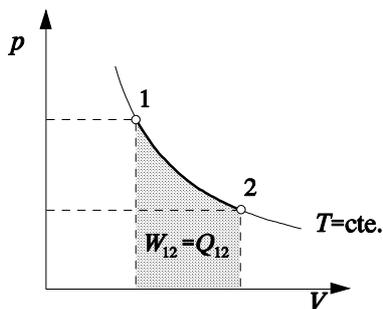


Figura 6.1.- Transformación de calor en trabajo y viceversa.

Por el contrario, en los procesos de transformación de calor en trabajo se requiere el concurso de al menos tres sistemas: uno que cede calor (fuente o foco caliente) a un segundo, llamado *sistema activo*, el cual experimenta una evolución suministrando trabajo a un tercer sistema. Se demuestra experimentalmente que estos procesos no son posibles sin la llamada *compensación*, entendiéndose por tal el cambio de estado que experimenta el sistema activo, en el caso de que ejecute una transformación abierta, o bien el cambio de estado que experimenta otro sistema, llamado *refrigerante o foco*

frío (que puede ser el entorno del sistema activo), en el caso de que el sistema experimente una evolución cíclica.

En el primer caso, el calor puede transformarse íntegramente en trabajo. Como

ejemplo, consideraremos un gas ideal que efectúa un proceso isoterma entre los estados 1 y 2, como se ilustra en la Figura 6.1. Como la energía interna del gas es función exclusivamente de la temperatura, resulta claro que aquélla no experimentará cambio alguno, por lo que será $Q_{12}=W_{12}$, de acuerdo con el Primer Principio; no obstante, ha tenido lugar la *compensación*, ya que el sistema activo ha experimentado un cambio durante el proceso.

En el segundo caso, parte del calor Q_1 que recibe el sistema activo es cedido (Q_2) al refrigerante, como se esquematiza en la Figura 6.2, de modo que no tiene lugar una conversión íntegra de calor en trabajo.

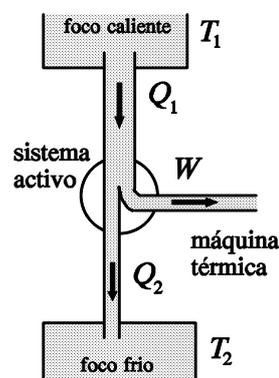


Figura 6.2.- Máquina térmica.

De acuerdo con lo anteriormente dicho, ya es posible establecer un primer enunciado del

SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.- No son posibles las transformaciones de calor en trabajo sin compensación.

De acuerdo con este enunciado, podemos establecer una nueva clasificación de los procesos termodinámicos en *reversibles e irreversibles*. Se dice que un sistema que evoluciona entre dos estados, 1 y 2, lo hace reversiblemente cuando una evolución del sistema desde el estado 2 al 1, que lleve al entorno del sistema al mismo estado de partida (*i.e.*, el estado en que se encontraba cuando el sistema se encontraba en el estado 1) no implica una transformación no compensada de calor en trabajo; o lo que es lo mismo, no supone una violación del Segundo Principio de la Termodinámica. Se dice que es irreversible todo proceso que no cumpla esos requisitos, siendo el sentido permitido de la evolución aquél que implica la existencia de compensación.

En general, todos los procesos no-estáticos son irreversibles¹. Así, son procesos irreversibles los procesos de fricción, el de transporte de calor entre cuerpos a diferentes temperaturas, el proceso de expansión de un gas, la difusión de gases, líquidos y sólidos, ... etc.

Evidenciaremos el carácter irreversible de uno de los procesos citados, concretándonos al proceso de expansión de un gas contra el vacío. A tal efecto, consideraremos un gas real a cierta temperatura, contenido en un recinto de paredes diatérmicas en conexión, mediante un conducto provisto de una llave de paso, con otro recinto en el que se ha hecho el vacío. Cuando se abre la llave, el gas se expande hasta ocupar el volumen total de los dos recintos, experimenta un descenso en su temperatura y cede una cierta cantidad de calor a su entorno. Para devolver el sistema a su estado inicial, será necesario comprimirlo, realizando un trabajo sobre él; para llevar el entorno a su estado inicial, será preciso extraer de ellos la cantidad de calor que antes recibieron del sistema, que tendrá que transformarse en el trabajo necesario para la compresión del gas, con la ayuda de un máquina térmica que trabaje cíclicamente. Así pues, si todo ocurriese como se ha descrito, estaríamos transformando íntegramente en trabajo todo el calor recibido por el entorno, por lo que no habría compensación, de modo que podemos afirmar que nos encontramos en

¹ Hasta ahora, solamente se conocen dos tipos de procesos que siendo no-estáticos son reversibles: los fenómenos de superconductividad y de superfluidez.

presencia de un proceso de tipo irreversible.

§6.3. Máquinas térmicas. Rendimiento y eficacia.- Una máquina térmica de actuación cíclica está constituida por dos focos a temperaturas diferentes (T_1 y T_2 , con $T_1 > T_2$) y un sistema que trabaja, llamado *sistema activo*, que describe un ciclo en el que recibe calor de un foco y cede calor al otro, al tiempo que intercambia con su entorno un cierto trabajo.

En la máquina de vapor con condensador empleada en la propulsión de un buque, el sistema activo es una cierta masa de agua que se utiliza una y otra vez: el agua se evapora en la caldera a presión y temperatura elevadas, el vapor de agua realiza un trabajo al expandirse contra un pistón o en una turbina, a continuación dicho vapor se condensa al ceder calor al agua fría del mar (que actúa como refrigerante) y es bombeada de nuevo al interior de la caldera. En los frigoríficos domésticos, el sistema activo está constituido por el líquido refrigerante de los mismos, que también describe una evolución cíclica. En los motores de combustión interna, el sistema activo no recorre un ciclo, aunque estos sistemas pueden estudiarse mediante procesos cíclicos que se aproximan a su funcionamiento real.

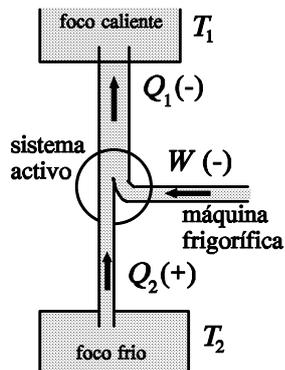


Figura 6.3.- Máquina frigorífica.

Cuando el sistema activo produce un trabajo, éste proviene del calor que el mismo toma de una fuente caliente; parte de dicho calor se cede al foco frío, debido a la necesidad de compensación (Figura 6.2). En estas condiciones se habla de *máquina térmica* propiamente dicha. Por el contrario, el calor puede fluir del foco frío al foco caliente, para lo que se requiere que el sistema activo reciba una cierta cantidad de trabajo, tal como se ilustra en la Figura 6.3, donde, al igual que en la Figura 6.2, Q_1 y Q_2 representan las cantidades de calor intercambiadas por el sistema activo durante un ciclo. En este caso decimos que tenemos una *termobomba* o una *máquina frigorífica*, según que el objeto que se persiga en el proceso sea calentar el foco caliente

(termobomba) o enfriar el foco frío (frigorífico).

En el caso de las máquinas térmicas propiamente dichas, su funcionamiento viene caracterizado por un índice que se denomina *rendimiento*, definido como el cociente entre el trabajo $|W|$ producido en un ciclo y el calor $|Q_1|$ recibido por el sistema activo durante el mismo ciclo; *i.e.*,

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_1|} = \frac{W}{Q_1} \quad [6.1]$$

De acuerdo con el Primer Principio y teniendo en cuenta que el sistema activo evoluciona cíclicamente y recordando el convenio de signos establecida para el calor y el trabajo, de modo que $|W| = |Q_1| - |Q_2|$, la expresión anterior quedará en la forma

$$\eta = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \quad [6.2]$$

y como en una máquina térmica siempre es $|Q_1| > |Q_2|$, se infiere que el

rendimiento de éstas siempre es inferior que la unidad.

Cuando se trata de termobombas o de máquinas frigoríficas, el índice de funcionamiento se denomina *eficacia* y se define como el cociente entre el calor de interés primario puesto en juego (*i.e.*, $|Q_1|$ para una termobomba y $|Q_2|$ para una máquina frigorífica) y el trabajo consumido en el proceso cíclico, por lo que se tendrá:

Máquina frigorífica:

$$\varepsilon_f = \frac{|Q_2|}{|W|} = \frac{|Q_2|}{|Q_1| - |Q_2|} \quad [6.3]$$

Termobomba:

$$\varepsilon_t = \frac{|Q_1|}{|W|} = \frac{|Q_1|}{|Q_1| - |Q_2|} = \frac{|W| + |Q_2|}{|W|} = 1 + \varepsilon_f \quad [6.4]$$

expresiones en las que hemos tenido en cuenta el Primer Principio.

§6.4. Ciclo de Carnot.- El ciclo de Carnot² es un ciclo ideal que supuso un paso decisivo en el establecimiento del Segundo Principio, diciéndose que un sistema homogéneo describe un tal ciclo si, en condiciones de reversibilidad, experimente sucesivamente las cuatro transformaciones siguientes:

- (1) Proceso isoterma a la temperatura T_1 , a lo largo del cual intercambia reversiblemente una cantidad Q_1 de calor con el foco caliente a la temperatura T_1 .
- (2) Proceso adiabático reversible entre las temperaturas T_1 y T_2 .
- (3) Proceso isoterma reversible a la temperatura T_2 , durante el cual el sistema está en contacto con una fuente o foco frío a dicha temperatura, intercambiando con ella una cantidad de calor Q_2 .
- (4) Proceso adiabático reversible que lleva de nuevo al sistema hasta la temperatura T_1 .

Durante los procesos que integran el ciclo, el sistema activo intercambia una cierta cantidad de trabajo que viene representada por el área de la superficie delimitada por la

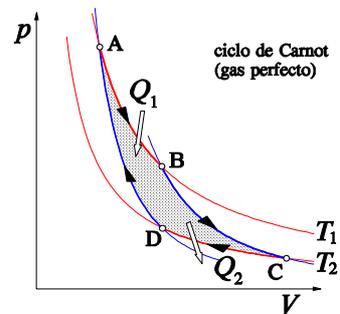


Figura 6.4.- Ciclo de Carnot para un gas perfecto.

² Este ciclo fue ideado por el ingeniero militar francés Nicolas Léonard Sadi CARNOT (1769-1832), que fue el primero en introducir el concepto de operación cíclica y uno de los primeros investigadores sobre el Segundo Principio de la Termodinámica, como se refleja en una monografía que publicó en 1824, titulada "*Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*", de gran originalidad y de enorme significación y trascendencia, que constituye uno de los fundamentos más valiosos de la Termodinámica.

trayectoria de evolución del sistema activo en un diagrama (p,V) como se ilustra en la Figura 6.4. Una máquina térmica cuyo sistema activo describe un ciclo de Carnot recibe el nombre de *máquina de Carnot*.

Si el sistema activo es un gas perfecto, el ciclo de Carnot en un diagrama (p,V) se compone de dos hipérbolas equiláteras correspondientes a las transformaciones isotermas ($pV=\text{cte}$) y de dos adiabáticas ($pV^\gamma=\text{cte}$), tal como se muestra en la Figura 6.4, en la que el sentido de evolución corresponde a una máquina térmica; obviamente, el sentido opuesto correspondería a una máquina frigorífica o a una termobomba.

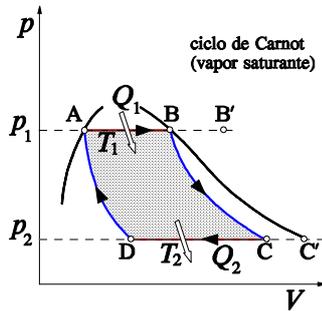


Figura 6.5.- Ciclo de Carnot para vapor saturante.

Cuando el sistema activo es un vapor saturante, el ciclo de Carnot está confinado en el interior de la curva límite de saturación, como se muestra en la Figura 6.5, en la que el sentido de evolución que se ha marcado corresponde, como antes, al de una máquina térmica. Las isotermas T_1 y T_2 corresponden a las presiones de vapor saturante p_1 y p_2 , respectivamente. En el supuesto representado en la Figura 6.5, la expansión adiabática se inicia en un punto situado sobre la curva límite de saturación y conduce a una condensación del vapor; no obstante, también se puede partir de un punto situado en la zona de vapor seco (tal como B') para pasar a vapor saturante (punto C').

El rendimiento de una máquina de Carnot se determina de acuerdo con la expresión [6.2]; nuestro próximo objetivo será determinar dicho rendimiento cuando el sistema activo sea un gas ideal. En este caso, Q_i ($i=1,2$) corresponde al calor intercambiado por el gas en un proceso isoterma a la temperatura T_i , por lo que, de acuerdo con el Primer Principio, se tendrá

$$\begin{aligned} Q_1 &= |Q_1| = W_{AB} = n R T_1 \ln \frac{V_B}{V_A} \\ -Q_2 &= |Q_2| = |W_{CD}| = n R T_2 \ln \frac{V_C}{V_D} \end{aligned} \quad [6.5]$$

donde debemos tener en cuenta que T_i expresa temperaturas en la escala de *temperaturas del gas ideal*³. Mediante el concurso de las expresiones [6.2] y [6.5], obtendremos la expresión siguiente para el rendimiento:

$$\eta = 1 - \frac{T_2 \ln (V_C/V_D)}{T_1 \ln (V_B/V_A)} \quad [6.6]$$

Como los puntos A y D, por un lado, y B y C, por otro, están situados sobre una misma adiabática, la ec. (5.98a) nos permite escribir:

³ Más adelante (§6.7), estableceremos la relación existente entre las escalas de temperatura del gas ideal y la *temperatura termodinámica* T .

$$\begin{aligned} V_A^{\gamma-1} T_1 &= V_D^{\gamma-1} T_2 \\ V_B^{\gamma-1} T_1 &= V_C^{\gamma-1} T_2 \end{aligned} \quad [6.7]$$

de donde se sigue inmediatamente que

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \quad [6.8]$$

de modo que la expresión [6.6] se reduce a

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad [6.9]$$

que nos dice que, para el caso considerado (gas ideal),

el rendimiento del ciclo de Carnot depende exclusivamente de las temperaturas de las fuentes.

Sin embargo, esta afirmación tiene validez general, independientemente de cual sea la naturaleza del sistema activo, y constituye una primera parte del *Teorema de Carnot*, al que nos referiremos más adelante.

La comparación de las ecuaciones [6.2] y [6.9] nos permite establecer que

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{T_2}{T_1} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad [6.10]$$

que nos permitirá más adelante establecer la identidad entre la escala de temperaturas del gas ideal y la temperatura termodinámicas.

Procediendo de forma análoga a como hemos hecho anteriormente, puede demostrarse que las eficacias de una máquina frigorífica y de una termobomba vienen dadas, respectivamente, por

$$\epsilon_f = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad \epsilon_t = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \quad [6.11]$$

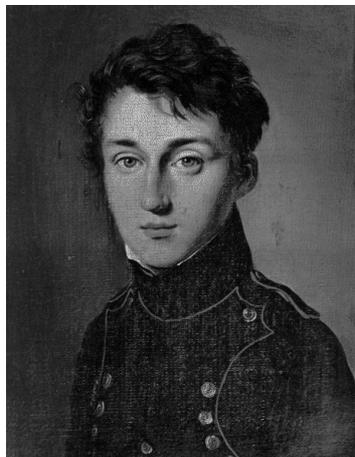


Figura 6.6.- Nicolas Léonard Sadi CARNOT (1769-1832).

Ejemplo I.- Estudiar el rendimiento de una máquina de Carnot indicando como puede incrementarse éste y cuál de las distintas formas de conseguirlo es más provechosa.

De la primera de las ec. [6.9] se desprende que el rendimiento crece si T_2/T_1 disminuye, lo que puede conseguirse bien sea elevando la temperatura de la fuente caliente (T_1) o disminuyendo la temperatura del foco frío (T_2). Naturalmente, una tercera alternativa consiste en la ejecución simultánea de las dos anteriores. De entre las dos primeras alternativas, deberemos determinar cual de ellas produce un mayor aumento del rendimiento para una misma variación de temperatura.

Diferenciando la expresión del rendimiento, se obtiene

$$d\eta = \left(\frac{\partial \eta}{\partial T_1} \right)_{T_2} dT_1 + \left(\frac{\partial \eta}{\partial T_2} \right)_{T_1} dT_2 \quad [6.12]$$

donde

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial T_1} \right)_{T_2} = \frac{T_2}{T_1^2} > 0 \quad \left(\frac{\partial \eta}{\partial T_2} \right)_{T_1} = -\frac{1}{T_1} < 0 \quad [6.13]$$

cuyos signos confirman que η aumenta si lo hace T_1 y disminuye si T_2 crece, pues si $T_2 = \text{cte}$, será

$$d\eta_1 = \frac{T_2}{T_1^2} dT_1 \quad [6.14]$$

de modo que si $dT_1 > 0$, será $d\eta_1 > 0$, mientras que si $T_1 = \text{cte}$, será

$$d\eta_2 = -\frac{1}{T_1} dT_2 \quad [6.15]$$

de modo que si $dT_2 > 0$, será $d\eta_2 < 0$.

Para variaciones $dT_1 > 0$ y $dT_2 < 0$, tales que $|dT_1| = |dT_2|$, interesa comparar $d\eta_1$ y $d\eta_2$. Para ello, dividimos m.a.m. las dos expresiones anteriores y tenemos en cuenta que $T_1 > T_2$, de modo que $T_2/T_1 < 1$, por lo que obtenemos

$$\frac{|d\eta_1|}{|d\eta_2|} = \frac{T_2}{T_1} \frac{|dT_1|}{|dT_2|} < 1 \quad \Rightarrow \quad d\eta_2 > d\eta_1 \quad [6.16]$$

Este resultado nos permite afirmar que resulta más provechoso disminuir la temperatura del foco frío que aumentar la del foco caliente. No obstante, en la práctica, la fuente fría suele ser el entorno, por lo que resulta difícil variar esta temperatura, de modo que suele recurrirse a aumentar la temperatura de la fuente caliente, aunque el aprovechamiento que así se obtiene sea menor.

§6.5. Segundo Principio de la Termodinámica.- El alcance científico del Segundo Principio de la Termodinámica es tan grande que muchos autores han establecido enunciados del mismo. A continuación nos ocuparemos de algunos de ellos.

El primer enunciado del Segundo Principio fue establecido por Carnot quien, sobre unas bases completamente experimentales, afirmó que

para que una máquina térmica trabajando cíclicamente produzca trabajo a expensas del calor que toma de una fuente caliente, es preciso que parte de ese calor sea cedido a una fuente más fría;

lo que equivale a afirmar la *necesidad de compensación*.

El Segundo Principio fue completado por William THOMPSON (Lord KELVIN, 1824-1907), que al enunciado anterior añadió que

si Q_1 es la cantidad de calor que el sistema activo toma de la fuente caliente y Q_2 es la cantidad de calor cedida al refrigerante (foco frío),

entonces
$$W = Q_1 + Q_2 \quad [6.17]$$

(lo que ya ha sido utilizado anteriormente como una consecuencia del Primer Principio de la Termodinámica), con la condición de que si $Q_2=0$, entonces $W=0$, pues en caso contrario no habría compensación. Así pues, se puede afirmar que

una transformación cíclica de un sistema que intercambie calor con una sola fuente térmica no puede producir trabajo.

La consecuencia inmediata de los enunciados dados anteriormente es un nuevo enunciado, debido a Max PLANCK⁴ (1858-1947), que afirma la

IMPOSIBILIDAD DEL MÓVIL PERPETUO DE SEGUNDA ESPECIE: Es imposible construir una máquina térmica que funcionando cíclicamente transforme íntegramente en trabajo el calor que recibe de una fuente térmica.

La equivalencia de este enunciado con el de Kelvin es manifiesta, por lo que tanto a uno como a otro suelen denominárseles *enunciado de Kelvin-Planck*.

El móvil perpetuo de segunda especie no contradice al Primer Principio de la Termodinámica, pero es inviable merced al Segundo Principio. De haber sido posible, sus consecuencias hubiesen sido altamente ventajosas. Así, extrayendo calor del agua del mar y convirtiéndolo en trabajo, los buques navegarían sin consumir otro tipo de energía, la cual sería devuelta de nuevo al mar por rozamiento; en la experiencia de Joule, el agua del calorímetro se enfriaría y el calor cedido, transformado en trabajo, produciría una rotación de las paletas que elevaría un peso, quedando completamente cerrado el ciclo cuando al caer de nuevo el peso de las paletas calentasen el agua. No obstante, la experiencia demuestra que estos procesos y otros similares son imposibles de realizar.

Otro enunciado del Segundo Principio se debe al físico alemán Rudolf J.E. CLAUSIUS (1822-1888), que afirma que

es imposible construir la termobomba o el refrigerador perfectos;

i.e.,

es imposible construir una máquina térmica que trabajando cíclicamente tenga como único efecto hacer pasar calor de una fuente fría a otra caliente,

ya que para hacer pasar calor de un cuerpo frío a otro caliente siempre es necesario suministrar trabajo mediante el concurso de un agente externo. El Primer Principio no se opone al paso espontáneo de calor desde un cuerpo frío a otro caliente, pero el Segundo Principio deja bien claro cual es la dirección de la transmisión espontánea del calor; si se quiere invertir el proceso, habrá que proporcionar trabajo.

La equivalencia entre los enunciados de Kelvin-Planck y de Clausius se pone en evidencia observando que si se viola uno de los dos enunciados se contraviene el otro, y a la inversa. Así pues, si admitimos la falsedad del enunciado de Clausius, de modo que pudiéramos disponer de una termobomba perfecta, que como tal funcionaría sin consumir trabajo, llegamos a la posibilidad del móvil perpetuo de se-

⁴ Max Karl Ernst Ludwig PLANCK (1858-1947); físico alemán, fundador de la Teoría Cuántica. Premio Nobel de Física en 1918. Entre sus obras más importantes se encuentran *Introducción a la Física Teórica* (5 volúmenes, 1932-33) y *Filosofía de la Física* (1936).

gunda especie.

En las figuras que se adjuntan se ilustran las demostraciones de las afirmaciones anteriores. En la Figura 6.7, una termobomba perfecta hace pasar una cantidad de calor Q_2 de la fuente a la temperatura T_2 a otra a temperatura $T_1 > T_2$. Entre las dos fuentes consideradas puede actuar una máquina térmica que ceda calor a la fuente fría en la misma cuantía con que éste fluye desde la fuente fría a la caliente a través de la termobomba, extrayendo de la fuente caliente una cantidad adicional de calor que permite realizar un trabajo W . Al actuar de forma continua un sistema de este tipo, el resultado neto final sería la extracción de calor de la fuente caliente y su transformación íntegra en trabajo, por lo que nos encontraríamos en presencia de un móvil perpetuo de segunda especie, en contradicción con el enunciado de Kelvin-Planck.

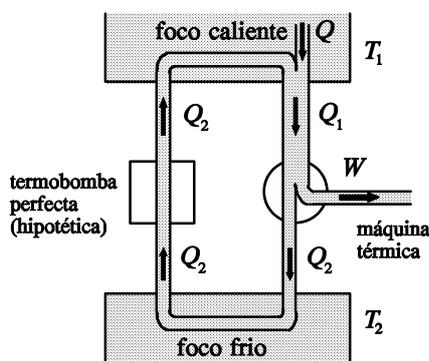


Figura 6.7

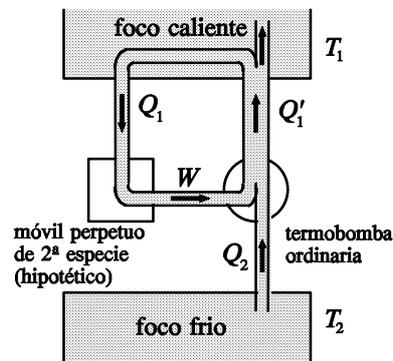


Figura 6.8

De manera análoga puede demostrarse la equivalencia inversa (Figura 6.8). En efecto, si fuese posible el móvil perpetuo de segunda especie, el trabajo W producido por éste a expensas del calor Q_1 que recibe de la fuente caliente podría ser empleado por una termobomba para hacer pasar una cantidad de calor $|Q'_1| = |Q_1| + |Q_2|$ desde una fuente fría a otra caliente, sin necesidad de suministrar trabajo por un agente externo. Si el dispositivo actuase de forma continua, el resultado sería una termobomba o una máquina frigorífica perfectas, en contra del enunciado de Clausius.

El Segundo Principio indica claramente el sentido de los procesos que tienen lugar espontáneamente en la Naturaleza. Así, en el caso del flujo calorífico, el enunciado de Clausius deja bien claro que éste sólo tiene lugar, de forma espontánea, desde los cuerpos calientes hacia los cuerpos fríos, pero nunca en sentido inverso. En cualquier otro proceso, el sentido de evolución espontánea del mismo siempre será tal que no suponga violación del Segundo Principio, *i.e.*, que no suponga transformación no compensada de calor en trabajo.

Ejemplo II.- a) Demostrar que si existiese intersección entre dos adiabáticas, se violaría el Segundo Principio de la Termodinámica. **b)** Demostrar que una isoterma y una adiabática no pueden tener más de un punto común.

a) Supongamos que dos adiabáticas (1) y (2) se cortasen en un punto C, como se indica en la Figura 6.9. Si eso ocurriese, siempre sería posible considerar una transformación isoterma [6.3] que cortase a cada una de las adiabáticas en los puntos A y B, respectivamente. En esas condiciones, podríamos imaginar una máquina térmica cuyo sistema activo describiese el ciclo ABC, desarrollando un trabajo que correspondería al área de dicho ciclo. Pero esa hipotética máquina es

imposible, ya que violaría el Segundo Principio, pues se estaría transformando íntegramente en trabajo todo el calor que el sistema activo tomase de la fuente caliente a una temperatura T_3 , correspondiente a la isoterma [6.3].

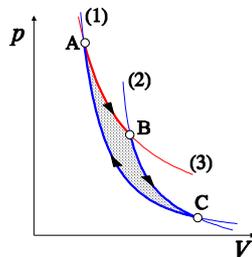


Figura 6.9

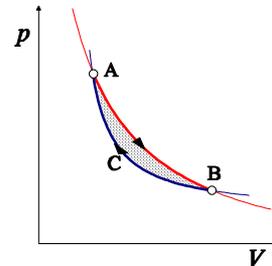


Figura 6.10

b) La demostración es análoga a la anterior. Si una isoterma y una adiábata se cortasen en más de un punto, por ejemplo en dos, tal como se muestra en la Figura 6.10, podría imaginarse una máquina térmica que trabajase según el ciclo ABC de dicha figura. De este modo, al igual que en el apartado anterior, se obtendría trabajo con una sola fuente, en contra de lo establecido por el Segundo Principio de la Termodinámica.

§6.6. Teorema de Carnot.- El Teorema de Carnot está constituido por tres proposiciones que se demuestran probando que si no fueran ciertas se violarían los enunciados de Kelvin de Clausius del Segundo Principio de la Termodinámica.

PRIMERA PROPOSICIÓN.- No existe ninguna máquina térmica que trabajando cíclicamente entre dos fuentes de temperatura constante pueda tener mayor rendimiento que una máquina reversible que funcione entre esas dos mismas fuentes.

Lo que equivale a decir que el rendimiento de una máquina de Carnot es el límite posible para todas las máquinas térmicas que trabajen entre las mismas temperaturas; *i.e.*, *la máquina de Carnot es la más eficiente.*

Aun así, el rendimiento de una máquina de Carnot es bajo; una máquina de este tipo con un foco caliente a 100 °C y el refrigerante a 0 °C tiene tan sólo un rendimiento del orden del 27%.

Para demostrar esta proposición, consideraremos dos máquinas térmicas, **A** e **C**, operando entre los mismos focos y acopladas tal como se indica en la Figura 6.11, para lo cual es necesario que ambas produzcan el mismo trabajo. La máquina **C** es una máquina de Carnot (reversible), en tanto que la máquina **A** es una máquina arbitraria (irreversible o reversible).

Puesto que la máquina **C** es reversible, podemos *invertirla* para que opere como una termobomba que funcione a expensas del trabajo que proporciona la máquina **A**. En la Figura 6.11, la flechas blancas indican los flujos de calor y de trabajo cuando **C** opera como máquina térmica, que son los mismos, en valor absoluto, que cuando opera como termobomba (flechas negras).

Supongamos que el rendimiento de la máquina **A** fuese mayor que el de la máquina **C**; esto es,

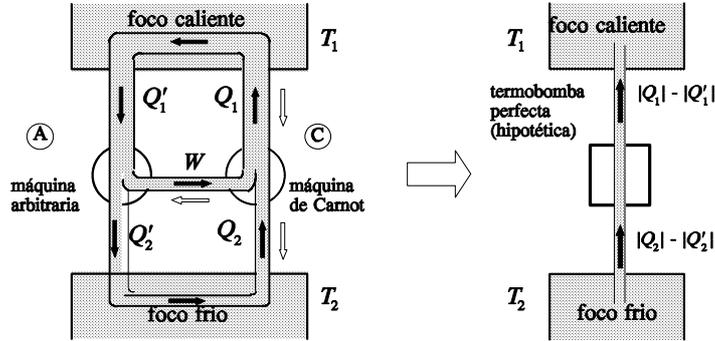


Figura 6.11.- Teorema de Carnot: Primera Proposición.

$$\eta_A > \eta_C \quad [6.18]$$

con

$$\eta_A = \frac{|W|}{|Q_1'|} \quad \eta_C = \frac{|W|}{|Q_1|} \quad [6.19]$$

de donde se sigue

$$\frac{1}{|Q_1'|} > \frac{1}{|Q_1|} \Rightarrow |Q_1'| < |Q_1| \Rightarrow |Q_1| - |Q_1'| > 0 \quad [6.20]$$

Por otra parte, de la igualdad de los trabajos puestos en juego por los dos dispositivos, se sigue que

$$|Q_1'| - |Q_2'| = |Q_1| - |Q_2| \Rightarrow |Q_2| - |Q_2'| = |Q_1| - |Q_1'| \quad [6.21]$$

por lo que, teniendo en cuenta [6.20], se obtiene

$$|Q_2| - |Q_2'| = |Q_1| - |Q_1'| > 0 \quad [6.22]$$

lo que pone de manifiesto que, al actuar acopladas ambas máquinas, el efecto neto es el de una máquina frigorífica o el de una termobomba que extrae calor de un foco frío y lo transfiere a otro caliente sin consumir trabajo, como se ilustra en la Figura 6.11, lo que implica una violación del enunciado de Clausius del Segundo Principio de la Termodinámica, por lo que hemos de concluir que necesariamente debe ser

$$\eta_A \leq \eta_C \quad [6.23]$$

SEGUNDA PROPOSICIÓN⁵.- Todas las máquinas reversibles que actúan entre

⁵ En su obra *Reflexions sur la puissance motrice du feu*, Sadi Carnot expresa esta proposición cuando afirma: «En una máquina perfecta, la potencia motriz del calor es independiente de los (continúa...)»

dos fuentes a temperaturas constantes dadas tienen el mismo rendimiento, independientemente de la naturaleza del sistema activo.

Para demostrar esta segunda proposición, consideraremos dos máquinas reversibles R_1 y R_2 que operan entre dos focos a temperaturas T_1 y T_2 , con $T_1 > T_2$. En virtud de la naturaleza reversible de ambas máquinas, cualquiera de ellas puede invertirse para actuar como máquina frigorífica o termobomba. Si la máquina R_1 opera como termobomba, la expresión [6.23] nos permite escribir que

$$\eta_{R_2} \leq \eta_{R_1} \quad [6.24]$$

pero si es la máquina R_2 la que actúa como tal, entonces

$$\eta_{R_1} \leq \eta_{R_2} \quad [6.25]$$

De las dos ecuaciones anteriores se infiere que

$$\eta_{R_1} = \eta_{R_2} = \eta_C \quad [6.26]$$

tal como se quería demostrar, y donde η_C es el rendimiento de una máquina de Carnot que opera entre las mismas temperaturas.

De acuerdo con la ecuación [6.2], la expresión [6.26] nos conduce a escribir

$$1 - \frac{|Q_2(R_1)|}{|Q_1(R_1)|} = 1 - \frac{|Q_2(R_2)|}{|Q_1(R_2)|} \Rightarrow \frac{|Q_2(R_2)|}{|Q_1(R_2)|} = \frac{|Q_2(R_1)|}{|Q_1(R_1)|} \quad [6.27]$$

que expresa que el cociente $|Q_2|/|Q_1|$ tiene el mismo valor para todos los ciclos reversibles que actúan entre los dos mismos focos. Como no hemos impuesto ninguna restricción en cuanto a la naturaleza del sistema activo o la forma del ciclo, tendremos como conclusión que el rendimiento de una máquina reversible es independiente de dicha naturaleza y de la forma del ciclo. Por tanto, la relación $|Q_2|/|Q_1|$ sólo es función de las temperaturas de los focos; *i.e.*,

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \phi(T_1, T_2) \quad [6.28]$$

siendo ϕ una función que dependerá de la escala termométrica empleada; ya se vio en §6.4 que si se utiliza la escala termométrica del gas ideal, la función ϕ se reduce a un cociente de temperaturas [6.10]; *i.e.*, $|Q_1|/|Q_2| = T_1/T_2$.

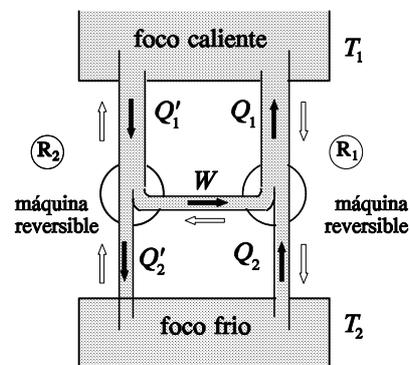


Figura 6.12.- Teorema de Carnot: Segunda Proposición.

⁵(...continuación)

agentes utilizados para realizarla; su capacidad está fijada por la temperatura de los cuerpos entre los que en definitiva se efectúa el transporte de calórico.»

De la ecuación [6.28] se sigue la *tercera proposición* del Teorema de Carnot, relativa a la naturaleza de la función ϕ , y que nos permitirá establecer una escala universal de temperaturas. Trataremos de ello en el epígrafe siguiente.

§6.7. Escala termodinámica de temperaturas.- Lord Kelvin propuso en 1848 la utilización de la energía como propiedad termodinámica y como termómetro una máquina térmica reversible que operase según un ciclo de Carnot, ideando así una escala de temperaturas independiente de la sustancia termométrica, denominada *escala termodinámica de temperaturas*.

Consideremos una máquina de Carnot \mathbf{R}_1 operando entre dos focos a temperaturas empíricas T_1 y T_0 con $T_1 > T_0$, que toma del foco caliente una cantidad de calor $|Q_1|$ y cede al foco frío una cantidad de calor $|Q_0|$. De acuerdo con la ec. [6.28] se tendrá

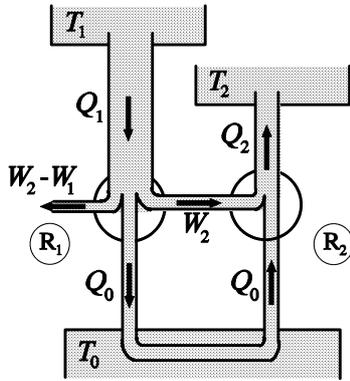


Figura 6.13.- Escala termodinámica de temperaturas.

$$\frac{|Q_1|}{|Q_0|} = \phi(T_1, T_0) \quad [6.29]$$

Del mismo modo, para una máquina de Carnot \mathbf{R}_2 que opere entre las temperaturas T_2 y T_0 , con $T_0 < T_2 < T_1$, cediendo al foco frío la misma cantidad de calor $|Q_0|$ que la máquina \mathbf{R}_1 ; entonces tenemos

$$\frac{|Q_2|}{|Q_0|} = \phi(T_2, T_0) \quad [6.30]$$

Consideremos ahora las dos máquinas \mathbf{R}_1 y \mathbf{R}_2 acopladas como se muestra en la Figura 6.13, de modo que la máquina \mathbf{R}_2 opera como una termobomba. Al final de un ciclo completo, el sistema activo ha recibido una cantidad de calor $|Q_1|$ del foco a la temperatura T_1 y ha cedido una cantidad de calor $|Q_2|$ al foco a la temperatura T_2 , habiéndose producido un trabajo neto $|W| = |W_1| - |W_2| = |Q_1| - |Q_2|$, de modo que empleando de nuevo la ec. [6.28] se obtiene

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \phi(T_1, T_2) \quad [6.31]$$

Dividiendo miembro a miembro las ec. [6.29] y [6.30] y comparando con [6.31], resulta

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{\phi(T_1, T_0)}{\phi(T_2, T_0)} = \phi(T_1, T_2) \quad [6.32]$$

Como T_0 es arbitrario y no aparece en el segundo miembro de [6.32], sacamos la conclusión de que

$$\phi(T_i, T_0) = \alpha(T_0) \beta(T_i) \quad (i = 1, 2) \quad [6.33]$$

$$\text{de modo que} \quad \frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{\beta(T_1)}{\beta(T_2)} \quad [6.34]$$

A partir de [6.34], Kelvin definió una temperatura θ proporcional a $\beta(T)$, con lo que dicha ecuación se transforma en

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{\theta_1}{\theta_2} \quad [6.35]$$

que establece que el cociente entre dos temperaturas cualesquiera en esta escala es igual al cociente entre los valores absolutos de las cantidades de calor absorbida y cedida por una máquina reversible que opere entre dos focos a esas temperaturas.

La escala de temperaturas definida de esta manera es independiente de la naturaleza del sistema activo, pues se define en función de magnitudes caloríficas que nada tienen que ver con dicha naturaleza, y se denomina *escala termodinámica absoluta*, o simplemente *escala termodinámica*, llamándose *temperatura termodinámica* o *Kelvin* a la temperatura obtenida en dicha escala, expresándose tales temperaturas en *kelvin* (K).

Al comparar las ecuaciones [6.10] y [6.35], se infiere la identidad entre la escala termodinámica y la escala termométrica del gas ideal, de modo que podemos afirmar que *si fuese posible disponer de un gas ideal para utilizarlo en un termómetro de gas a volumen constante, este termómetro indicaría la temperatura termodinámica*. Consecuentemente, trataremos ambas escalas como idénticas, y para ambas emplearemos el kelvin, como hemos venido haciendo hasta ahora.

Podemos medir temperaturas a partir de la ec. [6.35] sin más que imaginar una máquina de Carnot que opere entre el sistema cuya temperatura interesa y un foco térmico que estuviese a la temperatura de un punto fijo patrón, bastando entonces determinar los calores intercambiados por el sistema activo. Así pues, para completar la definición de la escala termodinámica, se asigna un valor arbitrario de 273.16 K a la temperatura T_3 del punto triple del agua. De este modo, para una máquina de Carnot que actúe entre las temperaturas T y T_3 , se tendrá

$$\frac{T}{T_3} = \frac{|Q|}{|Q_3|} \quad \Rightarrow \quad T = 273.16 \frac{|Q|}{|Q_3|} \quad [6.36]$$

Si comparamos esta última expresión con la que define la temperatura en la escala del gas ideal, *i.e.*,

$$T = 273.16 \lim_{p_3 \rightarrow 0} \left(\frac{p}{p_3} \right)_V \quad [6.37]$$

veremos que el calor desempeña el papel de propiedad termométrica en la escala termodinámica, con la gran ventaja de que, al no depender Q de la sustancia termométrica (sistema activo), se llega a una definición fundamental de la temperatura, sin las objeciones que pueden formularse contra la escala de temperaturas del gas ideal.

§6.8. Cero absoluto de temperaturas.- De la ec. [6.36] se deduce que cuanto menor sea el calor absorbido por el sistema activo en un proceso isoterma entre dos adiabáticas determinadas, tanto más baja será la temperatura absoluta correspondiente, de manera que cuando Q tienda a cero, la temperatura T correspondiente también

tenderá a cero. Dado el carácter esencialmente positivo de las temperaturas absolutas, lo que enseguida pondremos de manifiesto, este cero de temperaturas es la temperatura más baja que puede considerarse, por lo que se le llama *cero absoluto de temperaturas*. A esta temperatura se cumple que toda transformación isotérmica experimentada por el sistema tiene lugar sin intercambio alguno de calor y, por tanto, podemos afirmar que los *procesos isotermos y adiabáticos son coincidentes en el cero absoluto*.

La definición establecida del cero absoluto *se aplica a todas las sustancias* y es independiente de las propiedades de las mismas y, como en ella no se hace referencia alguna a las moléculas ni a la energía molecular, se trata de una definición de carácter puramente macroscópico.

De las expresiones [6.1] y [6.9], se sigue que

$$\frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{|W|}{|Q_1|} \quad \text{donde } T_1 > T_2 \quad [6.38]$$

El Segundo Principio exige que $W < Q_1$, de modo que $0 < T_2/T_1 < 1$, lo que implica que el valor inferior de T_2 es necesariamente positivo. Por tanto, el cero absoluto es la temperatura más baja que puede considerarse y las temperaturas absolutas siempre son positivas.

El Segundo Principio no es suficiente para establecer la inaccesibilidad del cero absoluto, aunque aparentemente pueda parecer que sí. En efecto, si en la ec. [6.38] se considera $T_2 = 0$ K, entonces necesariamente $W = Q_1$, lo que viola el enunciado de Kelvin-Planck del Segundo Principio y supondría que el rendimiento de una máquina térmica de Carnot sería igual a la unidad [6.9]. Así pues, lo anteriormente dicho parece implicar que el cero absoluto sea inaccesible; sin embargo, esta conclusión no es correcta, ya que si en la ec. [6.35] se hace que T_2 tienda a cero, entonces, o bien T_1 tenderá a cero, lo que es una situación trivial, o bien Q_2 tenderá a cero, lo que no conduce necesariamente a que el cero absoluto sea inaccesible, pues en un dispositivo como este, no sólo será $W = Q_1$, lo que viola el Segundo Principio, sino que la fuente fría a temperatura T_2 no juega papel alguno, *ya que no experimenta interacción con el resto del sistema*.

La inaccesibilidad del cero absoluto es una consecuencia de un nuevo principio, el *Tercer Principio de la Termodinámica*, del que se sigue la imposibilidad de reducir a cero la temperatura termodinámica de un sistema mediante un número finito de procesos. El estudio en profundidad de este Tercer Principio queda fuera de los objetivos que hemos fijado para este libro.

§6.9. Teorema de Clausius.- Distinguiremos dos casos, según que el sistema evolucione intercambiando calor con dos o más de dos fuentes de calor.

§6.9.a. Evolución con dos fuentes.- De acuerdo con el convenio de signos aceptado para el calor y el trabajo, las cantidades de calor Q_1 y Q_2 intercambiadas por el sistema activo de una máquina térmica con el foco caliente y el foco frío, a temperaturas T_1 y T_2 , son positiva y negativa respectivamente, por lo que

$$|Q_1| = Q_1 \quad |Q_2| = -Q_2 \quad W = Q_1 + Q_2 \quad [6.39]$$

de modo que la ec. [6.35] se escribirá en la forma

$$-\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad [6.40]$$

donde T_1 y T_2 no sólo representan las temperaturas de los focos, sino también las del sistema activo que, en un ciclo de Carnot, pasa reversible y adiabáticamente de T_1 a T_2 . La relación [6.40] no es exclusiva de una máquina de Carnot, ya que es válida para todas las transformaciones cíclicas reversibles en las que se absorba una cantidad de calor Q_1 y se ceda otra cantidad de calor Q_2 a las temperaturas T_1 y T_2 , respectivamente.

Si se trata de un proceso cíclico irreversible, con intercambios de calor Q'_1 y Q'_2 , como el rendimiento de una máquina de Carnot representa el límite superior para cualquier máquina irreversible, se cumplirá

$$\frac{W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \quad [6.41]$$

donde ahora T_1 y T_2 son únicamente las temperaturas de las fuentes, permaneciendo desconocida la temperatura del sistema en evolución irreversible, ya que ésta dependerá del tipo de evolución y del grado de irreversibilidad.

Las ecuaciones [6.40] y [6.41] pueden expresarse de forma conjunta así

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad [6.42]$$

donde el signo igual corresponde a la evolución reversible y, en cualquier caso, T_i ($i=1,2$) representa la temperatura de la fuente con las que se produce el intercambio calorífico Q_i .

§6.9.b. Evolución con n fuentes.- Para el estudio de esta cuestión se requiere la demostración de la siguiente proposición, relativa a la Figura 6.14:

PROPOSICIÓN.- El calor intercambiado a lo largo de un transformación reversible cualquiera AB, experimentada por un sistema cerrado y limitada por dos adiabáticas que pasan por los puntos extremos A y B, es igual al calor intercambiado a lo largo de un proceso isoterma CD delimitado por las mismas adiabáticas, si las áreas ACE y EDB son iguales.

En efecto, los intercambios caloríficos en el ciclo ACDBA sólo tienen lugar durante las etapas CD y BA, ya que las etapas AC y DB corresponden a procesos adiabáticos. Por otra parte, el trabajo producido en el ciclo es nulo, debido a la igualdad de áreas admitida en la proposición. En consecuencia, el Primer Principio nos conduce inmediatamente a que

$$Q_{ACDBA} = Q_{CD} + Q_{BA} = Q_{CD} - Q_{AB} = 0 \quad \Rightarrow \quad Q_{AB} = Q_{CD} \quad [6.43]$$

donde hemos tenido en cuenta que $Q_{AB} = -Q_{BA}$, por tratarse de transformaciones reversibles. La igualdad plasmada en [6.43] demuestra la proposición considerada.

Veamos ahora que consecuencias podemos extraer de ella.

En primer lugar, si tenemos en cuenta la adiabaticidad de los procesos AC y DB, podemos escribir

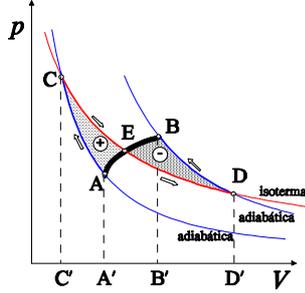


Figura 6.14

$$Q_{ACDB} = Q_{CD} = Q_{AB}$$

Por otra parte, la aplicación del Primer Principio a los procesos AB y ACDB conduce a

$$Q_{AB} = (U_B - U_A) + W_{AB} \quad [6.45]$$

$$Q_{ACDB} = Q_{AB} = (U_B - U_A) + W_{ACDB}$$

de donde se sigue la igualdad del trabajo intercambiado en ambos procesos

$$W_{ACDB} = W_{AB} \quad [6.46]$$

Los resultados expresados en las ec. [6.44] y [6.46] muestran la equivalencia de los procesos AB y ACDB, pudiéndose afirmar que un proceso reversible cualquiera AB puede ser sustituido por una secuencia de procesos reversibles, alternando procesos adiabáticos e isotermos, de modo que el balance calorífico durante cada proceso isotermo sea igual al balance calorífico durante cada uno de los tramos correspondientes en el proceso original.

Con lo visto anteriormente, ya nos encontramos en condiciones de demostrar el **TEOREMA DE CLAUSIUS.**- Cuando un sistema recorre un ciclo reversible cualquiera (R) se verifica que

$$(Igualdad de Clausius) \quad \oint_R \frac{dQ}{T} = 0 \quad [6.47]$$

donde dQ representa la cantidad de calor intercambiada con la fuente a la temperatura T .

Para la demostración de este teorema, consideraremos una evolución cíclica a temperatura variable experimentada por un fluido y representada sobre el plano (p, V) en la Figura 6.15. Este ciclo es equivalente, con toda la aproximación que se desee, a un conjunto de ciclos de Carnot adyacentes. Para ello, basta trazar una red de adiabáticas muy próximas y, mediante otra red de isotermas, cerrar un conjunto de ciclos de Carnot elementales. De este modo, la evolución reversible MN

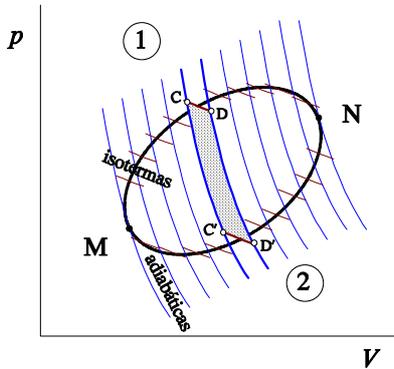


Figura 6.15.- Teorema de Clausius.

aparecerá sustituida por una evolución reversible en "dientes de sierra", que la aproximará tanto como queramos. Para el ciclo elemental i -ésimo, que está constituido por una isoterma caliente (CD) y otra fría (C'D'), llamando dQ_{1i} y dQ_{2i} a los calores intercambiados a las temperaturas T_{1i} y T_{2i} , respectivamente, el teorema de Carnot conduce a

$$\frac{dQ_{1i}}{T_{1i}} + \frac{dQ_{2i}}{T_{2i}} = 0 \quad [6.48]$$

y sumando para los n ciclos que cubren la evolución cíclica de partida obtendremos

$$\sum_{i=1}^n \frac{dQ_{1i}}{T_{1i}} + \sum_{i=1}^n \frac{dQ_{2i}}{T_{2i}} = 0 \quad [6.49] \quad \text{de modo que, pasando}$$

al límite al aumentar indefinidamente el número de

adiabáticas, y puesto que el calor elemental intercambiado a lo largo de cualquiera de los tramos de isoterma (CD) es igual al intercambiado a lo largo del tramo AB de la trayectoria de evolución original, se tendrá

$$\int_{MN(1)} \frac{dQ_1}{T} + \int_{NM(2)} \frac{dQ_2}{T} = 0 \quad \Rightarrow \quad \oint_R \frac{dQ}{T} = 0 \quad [6.50]$$

siendo T la temperatura del sistema en el momento en que intercambia la cantidad de calor dQ con las fuentes, y donde el número entre paréntesis representa el camino correspondiente.

Si una parte del ciclo (o todo él) se recorre irreversiblemente, se carecerá de información acerca de la temperatura del sistema. En estas condiciones, procediendo para cada ciclo elemental tal como hicimos anteriormente para el caso de una evolución irreversible con dos fuentes, se obtendrá

$$\frac{dQ_{1i}}{T_{1i}} + \frac{dQ_{2i}}{T_{2i}} < 0 \quad [6.51]$$

de modo que sumando para todos los ciclos y pasando al límite llegaremos a

$$\text{(Desigualdad de Clausius)} \quad \oint \frac{dQ}{T} < 0 \quad [6.52]$$

donde ahora T es la temperatura del foco con el que se produce el intercambio calorífico.

Resumiendo, podemos decir que en general se cumple

$$\oint \frac{dQ}{T_{\text{foco}}} \leq 0 \quad [6.53]$$

que establece que cuando un sistema recorre un ciclo completo, la integral curvilínea a lo largo del ciclo de dQ/T_{foco} es igual o menor que cero, correspondiendo la igualdad a los ciclos reversibles y la desigualdad a los irreversibles.

§6.10. Entropía.- Ya hemos indicado al comienzo de esta lección que todos los procesos naturales se realizan siempre en un sentido determinado. Estos procesos tienen lugar espontáneamente y no podemos esperar que su sentido se invierta de un modo natural. En todos ellos existe una *degradación termodinámica*, con una característica común que varía de la misma forma. Esta característica común viene plasmada por una función ideada por Clausius en 1854 y recibió el nombre de *entropía*⁶ palabra que proviene del término griego $\tau\rho\theta\pi\eta$, que significa evolución

⁶ Existe un enunciado del Segundo Principio de la Termodinámica, llamado *Principio de Caratheodory* que, de un modo sofisticado y riguroso, conduce a la función *entropía*. Este enunciado, conocido también como de la *inaccesibilidad adiabática*, cuyo estudio escapa al alcance y propósitos de este libro, establece que *en las proximidades de todo estado de equilibrio existen estados inaccesibles por vía adiabática*, y de él se sigue la existencia de una función de estado que permanece constante en las transformaciones cuasiestáticas y adiabáticas; esta función es la *entropía*.

o transformación; esto es precisamente lo que indica la entropía, *i.e.*, la *dirección en que evolucionan los procesos naturales*. Como veremos en lo que sigue:

La entropía es una función de estado de carácter extensivo y su valor en un sistema aislado crece en el transcurso de todo proceso natural que tenga lugar en él, midiendo el grado de irreversibilidad del proceso.

La entropía es un concepto tan importante en la Termodinámica como el de la propia energía.

§6.11. Definición matemática de la entropía.- Consideremos un sistema que evoluciona cíclica y reversiblemente (Figura 6.16). El primer miembro de la igualdad de Clausius [6.47] puede descomponerse en dos sumandos a lo largo de los caminos de integración **1** y **2** entre los estados M y N, tal como se ha expresado en [6.50], de modo que

$$\int_{MN(1)} \frac{\underline{d}Q}{T} = - \int_{NM(2)} \frac{\underline{d}Q}{T} \quad [6.54]$$

En virtud del carácter reversible del proceso **2**, el calor puesto en juego en un sentido del recorrido es igual y de signo contrario al puesto en juego sobre el mismo camino pero en sentido contrario,

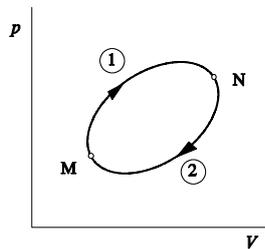


Figura 6.16.- Definición matemática de la entropía.

$$- \int_{NM(2)} \frac{\underline{d}Q}{T} = \int_{MN(2)} \frac{\underline{d}Q}{T} \quad [6.55]$$

que llevado a [6.54] da

$$\int_{MN(1)} \frac{\underline{d}Q}{T} = \int_{MN(2)} \frac{\underline{d}Q}{T} \quad [6.56]$$

La igualdad anterior nos permite afirmar que en toda evolución reversible la integral curvilínea de $\underline{d}Q/T$ sólo depende de los estados inicial y final, con independencia

del camino seguido. Por tanto,

existe una *función de estado* del sistema, denominada *entropía*, cuya variación en un proceso reversible entre los estados M y N viene expresada en la forma

$$\Delta S = S_N - S_M = \int_{MN} \frac{\underline{d}Q}{T} \quad [6.57]$$

En términos de esta nueva función de estado, podemos volver a enunciar el...

TEOREMA DE CLAUSIUS⁷.- En todo ciclo reversible, el incremento neto de entropía es cero; *i.e.*,

$$\oint_R dS = \oint_R \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad [6.58]$$

Si los estados inicial y final están infinitamente próximos, la ec. [6.57] se convierte en

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \Rightarrow \quad \delta Q = T dS \quad [6.59]$$

expresión que constituye la traducción analítica del Segundo Principio de la Termodinámica y que nos indica que $\delta Q/T$ es la diferencial de una función de estado y, en consecuencia, una diferencial exacta. Con otras palabras, δQ es una diferencial inexacta, pero admite un factor integrante que es $1/T$.

Como en todo proceso adiabático es $\delta Q=0$, de la ecuación [6.59] se deduce que en tales procesos la variación de entropía es nula, lo que equivale a decir que la entropía permanece constante. Por tanto, *toda evolución adiabática y reversible es isoentrópica*.

De todo lo dicho anteriormente, pueden extraerse las conclusiones siguientes:

(a) La entropía de un sistema es una función de estado y, por tanto, sólo está definida para estados de equilibrio.

(b) La relación de Clausius sólo proporciona variaciones de entropía, al igual que el Primer Principio sólo conduce a variaciones de energía. Por tanto, la entropía de un sistema sólo será calculable cuando se conozca la entropía del mismo en un estado determinado. El Tercer Principio de la Termodinámica fija un estado estándar para la entropía de los sistemas puros al afirmar que la entropía de tales sistemas es nula en el cero absoluto.

(c) Los cambios de entropía sólo son calculables en procesos reversibles. Cuando nos enfrentamos a un proceso irreversible, siempre y cuando sus estados extremos sean de equilibrio, valiéndonos del carácter de función de estado de la entropía, calcularemos el cambio de entropía para el proceso irreversible, imaginado un proceso reversible entre los mismos estados de equilibrio extremos.

(d) La entropía es un magnitud extensiva, al igual que lo es la cantidad de calor, ya que es proporcional a ésta, siendo el factor de proporcionalidad de carácter intensivo. A veces, la entropía suele expresarse por unidad de masa del sistema



Figura 6.17.- Rudolf CLAUSIUS (1822-1888).

⁷ Rudolf CLAUSIUS (1822-1888), físico alemán. Dio estructura científica a la Teoría Cinética de los gases (1857), ideó el concepto de entropía (1854) y descubrió el Segundo Principio de la Termodinámica.

(*entropía específica*) o por mol (*entropía molar*).

(e) Las unidades en las que usualmente se expresa la entropía son el J/K (*clausius*), que pertenece al sistema S.I., y la cal/K (*onnes*). Las unidades usuales de entropía específica son J/(K ·kg) y cal/(K ·g).

En el estudio de las máquinas térmicas es frecuente el empleo del llamado *diagrama entrópico*, en el que se emplean las coordenadas (S, T) . En la Figura 6.18, se ha representado el ciclo de Carnot en un diagrama de este tipo: los procesos adiabáticos vienen representados por rectas $S=\text{cte}$ y los isotérmicos por rectas $T=\text{cte}$. Como el calor intercambiado en un proceso reversible entre los estados 1 y 2 es

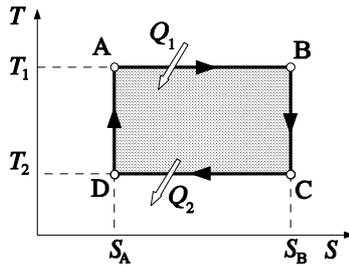


Figura 6.18.- Diagrama entrópico del ciclo de Carnot.

$$Q_{12} = \int_{12} T dS \quad [6.60]$$

éste está representado por el área comprendida entre la línea de evolución, el eje entrópico y las ordenadas extremas. En el caso de la Figura 6.18, el área del ciclo corresponde al calor transformado en trabajo.

Ejemplo III.- Con la ayuda del Teorema de Clausius, determinar el rendimiento de una máquina de Carnot.

Consideremos una máquina térmica que opera según un ciclo de Carnot, cuya representación en un diagrama entrópico aparece en la Figura 6.18. Como se trata de un ciclo reversible, la variación neta de entropía en el mismo será nula. Por otra parte, la variación total de la entropía puede expresarse como suma de las variaciones de entropía en cada una de las transformaciones que integran el ciclo; *i.e.*,

$$\Delta S = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CD} + \Delta S_{DA} = 0 \quad [6.61]$$

Como los procesos BC y DA son adiabáticos y reversibles, será $\Delta S_{BC} = \Delta S_{DA} = 0$, mientras que de acuerdo con [6.57] tendremos para los procesos isotérmicos AB y CD:

$$\Delta S_{AB} = \frac{1}{T_1} \int_{AB} dQ = \frac{Q_1}{T_1} \quad \Delta S_{CD} = \frac{1}{T_2} \int_{CD} dQ = \frac{Q_2}{T_2} \quad [6.62]$$

de modo que la ecuación [6.61] se reduce a

$$\frac{Q_1}{T_2} = -\frac{T_1}{T_2} \quad [6.63]$$

que llevada a [6.2] reproduce el resultado del rendimiento de una máquina de Carnot

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad [6.64]$$

Ejemplo IV.- Con la ayuda de un diagrama entrópico, demostrar que el rendimiento de una máquina de Carnot constituye un rendimiento límite para cualquier otra máquina que opere entre las temperaturas T_1 y T_2 .

Sea una máquina reversible que funcione según un ciclo arbitrario entre las temperaturas extremas T_1 y T_2 (Figura 6.19). Por el Teorema de Clausius

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad [6.65]$$

Esta integral curvilínea se puede descomponer en dos integrales, una extendida a la parte del ciclo en la que se recibe calor (R), y otra a lo largo de la parte del ciclo en la que se cede calor (C); esto es,

$$\int_R \frac{dQ}{T} + \int_C \frac{dQ}{T} = 0 \quad [6.66]$$

que en términos de valores absolutos queda en la forma

$$\int_R \frac{|dQ|}{T} - \int_C \frac{|dQ|}{T} = 0 \quad \Rightarrow \quad \int_R \frac{|dQ|}{T} = \int_C \frac{|dQ|}{T} \quad [6.67]$$

Como T_1 es la temperatura máxima a la que se toma calor, entonces

$$\int_R \frac{|dQ|}{T_1} \geq \frac{1}{T_1} \int_R |dQ| = \frac{|Q_1|}{T_1} \quad [6.68]$$

siendo Q_1 la cantidad de calor recibida por el sistema activo a lo largo de un ciclo. Análogamente, y por ser T_2 la temperatura mínima a la que se cede calor,

$$\int_C \frac{|dQ|}{T_2} \leq \frac{1}{T_2} \int_C |dQ| = \frac{|Q_2|}{T_2} \quad [6.69]$$

siendo Q_2 la cantidad total de calor que cede el sistema activo en el ciclo.

Llevando las ec. [6.68] y [6.69] a la ec. [6.67], se obtiene

$$\frac{|Q_1|}{T_1} \leq \frac{|Q_2|}{T_2} \quad \Rightarrow \quad \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \geq \frac{T_2}{T_1} \quad [6.70]$$

restando la unidad en ambos miembros de la desigualdad anterior se sigue

$$\frac{|Q_2| - |Q_1|}{|Q_1|} \geq \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad \Rightarrow \quad \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_2} \quad [6.71]$$

Ahora bien, el primer miembro de la desigualdad anterior es, de acuerdo con [6.2], el rendimiento η_{rev} de la máquina reversible arbitraria que estamos considerando, mientras que el segundo miembro representa el rendimiento de una máquina de Carnot que trabaja entre las temperaturas T_1 y T_2 ; por tanto

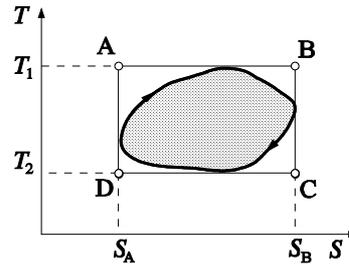


Figura 6.19

$$\eta_{\text{rev}} \leq \eta_{\text{Carnot}} \quad [6.72]$$

lo que demuestra nuestra proposición para el caso de una máquina reversible.

Procediendo exactamente de la misma forma, pero en el marco de la desigualdad de Clausius, válida para el caso de una máquina irreversible, se concluye que

$$\eta_{\text{irrev}} < \eta_{\text{Carnot}} \quad [6.73]$$

lo que confirma el carácter de límite superior inaccesible del rendimiento de una máquina de Carnot.

§6.12. Entropía en un proceso irreversible abierto. Entropía y Segundo Principio.- Sea un sistema que evoluciona irreversiblemente entre dos estados de equilibrio **1** y **2**. Evidentemente, la integral de Clausius no estará definida a lo largo de este proceso; aunque, tal como ya hemos indicado, la variación de entropía puede calcularse imaginando un proceso reversible entre esos mismos estados (Figura 6.20), de modo que

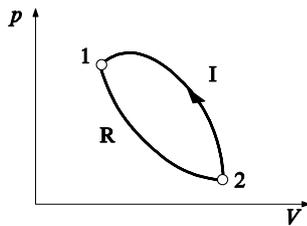


Figura 6.20.- Entropía en un proceso irreversible abierto.

$$S_2 - S_1 = \int_{12} \frac{\mathbf{d}Q_R}{T} \quad [6.74]$$

donde hemos empleado el subíndice R para indicar que nos referimos a un proceso reversible.

Consideremos ahora el ciclo constituido por dos procesos entre los estados **1** y **2**, uno reversible (R) y otro irreversible (I), como se ilustra en la

Figura 6.20. Aplicando a este ciclo la desigualdad de Clausius, se tiene

$$\int_{12} \frac{\mathbf{d}Q_I}{T} + \int_{21} \frac{\mathbf{d}Q_R}{T} < 0 \quad [6.75]$$

lo que llevado a [6.74] da

$$\int_{12} \frac{\mathbf{d}Q_I}{T} < S_2 - S_1 \quad [6.76]$$

o lo que es lo mismo

$$\frac{\mathbf{d}Q_I}{T} < dS \quad \Rightarrow \quad \mathbf{d}Q_I < T dS = \mathbf{d}Q_R \quad [6.77]$$

por lo que, en general, podemos escribir que

$$\mathbf{d}Q \leq T dS \quad [6.78]$$

correspondiendo el signo igual al caso de procesos irreversibles.

Para el caso de un sistema aislado es $\dot{Q}=0$, de modo que la ec. [6.78] queda en la forma

$$dS \geq 0 \quad [6.79]$$

y para un proceso finito entre los estados **1** y **2** se tiene

$$S_1 \geq S_2 \quad [6.80]$$

Las ec. [6.79] y [6.80] constituyen la *formulación matemática del Segundo Principio de la Termodinámica* para un proceso que tenga asiento en un sistema aislado, y pone de manifiesto que para tal proceso la entropía nunca disminuye. En consecuencia, en un sistema aislado siempre existen estados inaccesibles por vía adiabática, que serán todos aquellos cuya entropía sea menor que la del sistema en el estado inicial. Si el proceso tiene lugar por vía reversible, la entropía se mantiene constante. Así pues, el Segundo Principio puede enunciarse diciendo:

No es posible un proceso que produzca disminución de entropía de un sistema aislado.

El Primer Principio de la Termodinámica establece que todo sistema aislado evoluciona hacia un estado de equilibrio que no puede abandonar espontáneamente y, de acuerdo con lo dicho en el párrafo anterior, en esa evolución la entropía aumenta y cuando se alcanza el estado de equilibrio cesa ese aumento, por lo que en ese estado la entropía tiene el máximo valor compatible con sus coordenadas termodinámicas. Por ese motivo, las condiciones de equilibrio del sistema aislado quedan plasmadas por las condiciones de máximo para la entropía; *i.e.*, $dS=0$ y $d^2 S < 0$.

Cuando un sistema no se encuentra aislado de su entorno y es asiento de un proceso, la ec. [6.79] no puede aplicarse al sistema, pero si al conjunto de éste y de su entorno, que constituye el *Universo Termodinámico*. Dicho conjunto si que es un sistema aislado, puesto que no puede interactuar con ningún otro, de modo que se tendrá

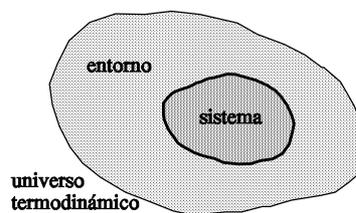


Figura 6.21.- Universo termodinámico.

$$(dS)_{\text{universo}} \geq 0 \quad [6.81]$$

que para un proceso finito se escribirá en la forma

$$(\Delta S)_{\text{sistema}} + (\Delta S)_{\text{entorno}} = (\Delta S)_{\text{universo}} \geq 0 \quad [6.82]$$

donde $(\Delta S)_{\text{sistema}}$ y $(\Delta S)_{\text{entorno}}$ designan, respectivamente, los cambios que experimenta la entropía del sistema y de su entorno.

La ec. [6.82] constituye la formulación matemática general del Segundo Principio de la Termodinámica referido al Universo, y nos dice que, en todos los procesos que tengan asiento en él, la entropía no puede disminuir, aumentando cuando el proceso sea irreversible y manteniéndose constante cuando sea reversible. En cuanto a la entropía del sistema propiamente dicho, la entropía puede aumentar o disminuir,

siempre y cuando la variación de la entropía del entorno sea tal que de lugar a un aumento de entropía del Universo. Como todos los procesos reales son irreversibles, la entropía del Universo aumenta con ellos, de modo que esta función marca la *dirección natural o sentido de la evolución de los procesos naturales (Principio de la Evolución)*.

Como un sistema aislado no interacciona con su entorno, entonces será $(\Delta S)_{\text{entorno}}=0$, por lo que

$$(\Delta S)_{\text{sistema}} = (\Delta S)_{\text{universo}} \geq 0 \quad [6.83]$$

que establece que, cuando un sistema aislado es asiento de un proceso, el aumento de entropía del mismo es igual al aumento de entropía del Universo.

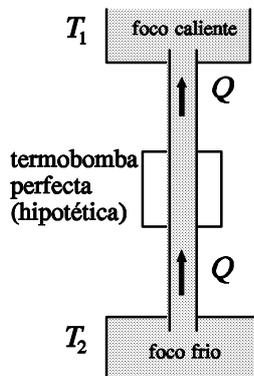


Figura 6.22

Ejemplo V.- Demostrar la equivalencia entre el enunciado del Segundo Principio en función de la entropía y los enunciados de Clausius y de Kelvin-Planck.

a) El enunciado de Clausius establece la imposibilidad de construir un refrigerador o una termobomba perfectos; es decir, una máquina térmica que trabajando cíclicamente transporte calor desde una fuente fría a otra caliente sin consumir trabajo. Si fuese posible construir un dispositivo como éste (Figura 6.22), la entropía del sistema activo permanecería constante, en tanto que la entropía de la fuente caliente aumentaría en $|Q|/T_1$, siendo Q el calor transferido en un ciclo, mientras que la entropía de la fuente fría disminuiría en $|Q|/T_2$, y como $T_1 > T_2$, el cambio de entropía del Universo sería

$$(\Delta S)_{\text{universo}} = \frac{|Q|}{T_1} - \frac{|Q|}{T_2} < 0 \quad [6.84]$$

lo que violaría el Principio de aumento de la entropía del Universo en todo proceso irreversible.

b) El enunciado de Kelvin-Planck establece la imposibilidad del móvil perpetuo de segunda especie. Si esta máquina fuese posible (Figura 6.23), la variación de la entropía en un ciclo del foco calorífico con el que operaría sería $-|Q|/T$, siendo T la temperatura del foco y Q el calor puesto en juego, mientras que la entropía del sistema activo permanecería constante. En consecuencia, el cambio de entropía del Universo sería $-|Q|/T < 0$, en contradicción con el enunciado del Segundo Principio en función de la entropía.

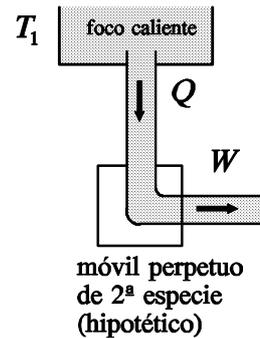


Figura 6.23

§6.13. Principio de creación de la entropía.- La

ecuación [6.77] se cumple para cualquier proceso irreversible que tenga lugar en un sistema, por lo que Clausius definió una cantidad de calor δQ_{nc} , llamado *calor no compensado*, necesariamente positivo y tal que

$$\mathbf{d}Q_1 + \mathbf{d}Q_{nc} = T dS \quad [6.85]$$

donde la cantidad $\mathbf{d}Q_1$ corresponde al calor intercambiado por el sistema con el medio exterior, en tanto que $\mathbf{d}Q_{nc}$ corresponde al calor producido en los procesos irreversibles que tienen lugar en el *interior* del sistema.

La ecuación anterior puede ponerse en la forma

$$\frac{\mathbf{d}Q_1}{T} + \frac{\mathbf{d}Q_{nc}}{T} = dS \quad [6.86]$$

donde $\mathbf{d}Q_1/T$ representa la variación de entropía del sistema merced a la interacción de éste con su entorno (dS_{ext}), mientras que $\mathbf{d}Q_{nc}/T$ expresa la *creación de entropía* en el interior del sistema (dS_{int}); esta última cantidad es siempre positiva. Así

$$dS = dS_{ext} + dS_{int} \quad [6.87]$$

que para un sistema aislado se reduce a

$$dS = dS_{int} > 0 \quad [6.88]$$

lo que nos permite enunciar el

PRINCIPIO DE CREACIÓN DE LA ENTROPÍA.- Toda evolución irreversible de un sistema aislado va acompañada de un aumento de entropía que corresponde a la creación de entropía que tiene lugar en el seno del sistema.

Cuando un sistema no está aislado, dS_{ext} puede ser positiva o negativa, lo que da lugar a un aumento o disminución de la entropía del sistema según sea su valor frente al de dS_{int} . Un sistema junto con su entorno constituye el Universo Termodinámico, al que será aplicable tanto la ec. [6.88], que corresponde a la ec. [6.81], como el Principio de Creación de la Entropía.

§6.14. Entropía de un gas ideal.- A continuación determinaremos el cambio de entropía que experimenta un gas ideal al pasar de un estado (p_1, V_1, T_1) a otro (p_2, V_2, T_2) , para lo cual tendremos en cuenta que, para n moles de gas ideal, el Primer Principio de la Termodinámica establece que

$$\mathbf{d}Q = nC_V dT + p dV \quad [6.89]$$

por lo que

$$dS = \frac{\mathbf{d}Q}{T} = nC_V \frac{dT}{T} + p \frac{dV}{T} \quad [6.90]$$

Entonces, si hacemos intervenir la ecuación térmica de estado, $pV=nRT$, la ecuación anterior puede escribirse en la forma

$$dS = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad [6.91]$$

o también en términos de las variables T y p o de p y V ; *i.e.*,

$$dS = n C_p \frac{dT}{T} - n R \frac{dp}{p} \quad [6.92]$$

$$dS = n C_v \frac{dp}{p} + n C_p \frac{dV}{V} \quad [6.93]$$

como se deduce fácilmente de la derivación logarítmica de la ecuación térmica de estado y de la relación de Mayer; *i.e.*,

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} \quad C_p - C_v = R \quad [6.94]$$

Para un proceso finito entre los estados **1** y **2**, la integración de las ec. [6.91], [6.92] y [6.93] nos conduce a las siguientes expresiones para los cambios de entropía $\Delta S = S_2 - S_1$:

$$\begin{aligned} \Delta S &= n C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1} \\ \Delta S &= n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - n R \ln \frac{p_2}{p_1} \\ \Delta S &= n C_v \ln \frac{p_2}{p_1} + n C_p \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned} \quad [6.95]$$

Si en las ecuaciones anteriores se introduce el índice de adiabaticidad ($\gamma = C_p/C_v$), es inmediato comprobar que estas expresiones se transforman en

$$\Delta S = n C_v \ln \frac{T_2 V_2^{\gamma-1}}{T_1 V_1^{\gamma-1}} \quad \Delta S = n C_p \ln \frac{T_2 p_2^{(1/\gamma-1)}}{T_1 p_1^{(1/\gamma-1)}} \quad \Delta S = n C_v \ln \frac{p_2 V_2^\gamma}{p_1 V_1^\gamma} \quad [6.96]$$

y si en estas expresiones hacemos $\Delta S = 0$, se reproducen las bien conocidas ecuaciones que rigen los procesos adiabáticos en los gases ideales.

Para los procesos que se indican, las expresiones [6.95] se reducen a

$$\text{proceso isobárico:} \quad \Delta S = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad [6.97]$$

$$\text{proceso isocórico:} \quad \Delta S = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad [6.98]$$

$$\text{proceso isotérmico:} \quad \Delta S = n R \ln \frac{V_2}{V_1} = -n R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad [6.99]$$

Ejemplo VI.- Determinar el cambio de entropía del Universo en el proceso de expansión libre e isoterma de n moles de un gas ideal desde un volumen V_1 a otro V_2 , cuando el proceso tiene lugar en el interior de un recinto de paredes rígidas.

Se trata de determinar el cambio de entropía del Universo en la experiencia de Joule (§5.11). La variación de entropía del gas se calcula considerando un proceso reversible entre los estados inicial y final, por lo que de acuerdo [6.99] tenemos

$$(\Delta S)_{\text{gas}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad [6.100]$$

En cuanto a la variación de entropía del Universo, ésta se calculará sumando a la variación de entropía del gas el cambio de entropía del entorno. Ahora bien, este cambio es nulo, ya que el entorno no interaccionan con el sistema durante el proceso, por no intercambio de trabajo porque el proceso tiene lugar en el interior de un recinto de paredes rígidas. No existe intercambio de calor entre el sistema y su entorno debido, por una parte, al carácter isoterma de la expansión, lo que implica que la energía interna del gas ideal permanece constante y, por otra parte, a que al tratarse de una expansión libre (es decir, contra el vacío) y dentro de un recinto de paredes rígidas, el Primer Principio nos permite afirmar que el calor intercambiado es nulo. Por consiguiente

$$(\Delta S)_{\text{alred}} = 0 \quad (\Delta S)_{\text{univ}} = (\Delta S)_{\text{gas}} > 0 \quad [6.101]$$

tal como era de esperar de acuerdo con la ec. [6.82].

Al mismo tiempo, como consecuencia de la disminución de la presión, el sistema ha perdido capacidad para producir trabajo, por lo que podemos decir que se ha degradado termodinámicamente.

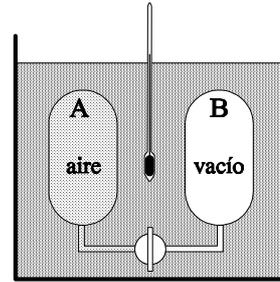


Figura 6.24.- Expansión libre e isotérmica (experiencia de Joule).

Ejemplo VII.- Determinar el cambio que experimenta la entropía de un sistema constituido por dos cuerpos de la misma sustancia, de masas m_1 y m_2 , y temperaturas T_1 y T_2 , respectivamente, con $T_1 > T_2$, que se ponen en contacto térmico en el interior de un recinto adiabático.

La temperatura final T_f se obtendrá teniendo en cuenta que el balance calorífico total del sistema debe ser nulo, por lo que

$$m_1 c (T_f - T_1) + m_2 c (T_f - T_2) = 0 \quad [6.102]$$

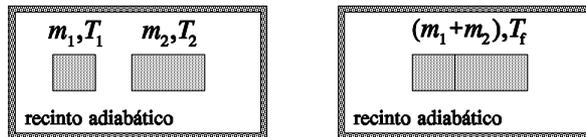


Figura 6.25.- Proceso de igualación irreversible de temperaturas.

siendo c el calor específico de la sustancia, que se supone constante en el intervalo de temperaturas considerado. De la expresión anterior se sigue

$$T_f = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} \quad [6.103]$$

El proceso de igualación de temperaturas es irreversible, de modo que para determinar el cambio de entropía entre el estado inicial y el final debemos conectar ambos estados mediante un proceso reversible imaginario. Puede considerarse un tal proceso sin más que suponer que se dispone de un depósito de gran capacidad calorífica cuya temperatura fuese regulable y que inicialmente se encuentra a la temperatura T_1 . Entonces, sumergiendo el cuerpo **1** en tal depósito, y una vez alcanzado el equilibrio térmico, se va disminuyendo lentamente la temperatura, con lo que se irá extrayendo calor del cuerpo de un modo reversible, hasta llevarla al valor T_f . El cambio de entropía del cuerpo **1** será

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_f} \frac{dQ}{T} = m_1 c \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} = m_1 c \ln \frac{T_f}{T_1} < 0 \quad [6.104]$$

Procediendo de forma similar con el cuerpo **2**, calentándolo reversiblemente hasta la temperatura T_f , se tendrá que

$$\Delta S_2 = \int_T^{T_f} \frac{dQ}{T} = m_2 c \int_T^{T_f} \frac{dT}{T} = m_2 c \ln \frac{T_f}{T_2} > 0 \quad [6.105]$$

La variación total de entropía del sistema vendrá dada por

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = c \left[\ln \left(\frac{T_f}{T_1} \right)^{m_1} + \ln \left(\frac{T_f}{T_2} \right)^{m_2} \right] = c \ln \frac{T_f^{m_1 + m_2}}{T_1^{m_1} T_2^{m_2}} > 0 \quad [6.106]$$

En particular, si $m_1 = m_2 = m$, el resultado anterior se reduce a

$$\Delta S = 2 m c \ln \frac{T_f}{\sqrt{T_1 T_2}} > 0 \quad \text{con} \quad T_f = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad [6.107]$$

siendo positivos ambos resultados en virtud de la conocida propiedad de que la media aritmética siempre es mayor que la media geométrica.

Puesto que no existe interacción entre el sistema y su entorno, el cambio de entropía del Universo es igual al cambio de entropía experimentado por el sistema. La entropía del sistema, que está aislado, aumenta, por ser asiento de un proceso irreversible. Al mismo tiempo, el sistema ha perdido capacidad para producir trabajo, pues inicialmente se disponía de dos niveles de temperatura, entre los que se podía hacer funcionar una máquina térmica, y finalmente sólo se dispone de un único nivel térmico, con lo que no existe la posibilidad de obtener trabajo. Por tanto, podemos afirmar que el sistema se ha degradado termodinámicamente.

Debemos distinguir cuidadosamente entre el proceso real (irreversible) y el proceso ficticio (reversible) que introducimos al único efecto de poder calcular la variación de entropía en el proceso real. Por otra parte, en ambos ejemplos, la evolución irreversible del sistema considerado conduce a un aumento de la entropía del sistema, dado su carácter de sistema aislado, lo que representa una degradación termodinámica del mismo, en el sentido de que disminuye su capacidad para producir trabajo.

§6.15. Entropía de una mezcla de gases ideales no reaccionantes.- En

primer lugar, demostraremos el

TEOREMA DE GIBBS.- La entropía de una mezcla de gases ideales no reaccionantes es la suma de las entropías que tendrían cada uno de los componentes de la mezcla si se encontrasen a la misma temperatura de la mezcla, ocupando todo el volumen de la misma y a una presión igual a la presión parcial que tienen en ella.

Es decir, si \bar{s}_i designa la entropía molar parcial del componente i -ésimo, del que hay n moles, la entropía total S vendrá dada por

$$S = \sum_i n_i \bar{s}_i \quad [6.108]$$

Para demostrar este teorema, consideraremos el proceso de mezcla reversible de dos gases ideales, el cuál puede imaginarse con ayuda del artificio esquematizado en la Figura 6.26, constituido por un cilindro cuyo volumen V está dividido en dos compartimientos mediante una membrana rígida semipermeable (M). En uno de los compartimientos (v.g., el de la izquierda) se introducen dos gases ideales inertes, **1** y **2**, mientras que en el otro se hace el vacío. Supongamos que la membrana M sea permeable únicamente para el gas **2**. En el interior del cilindro pueden desplazarse sin rozamiento dos émbolos, E y E', acoplados entre sí mediante un brazo rígido; el émbolo E sólo es permeable al gas **1**, en tanto que el émbolo **2** es impermeable a ambos gases. Inicialmente, los émbolos se encuentran en la posición indicada en la Figura 6.26a. A continuación, se desplazan ambos émbolos muy lentamente, (Figura 6.26b), de modo que el proceso sea infinitamente lento, isotermo y sin rozamiento de ninguna clase, hasta que alcanzan el extremo opuesto del cilindro (Figura 6.26c), con lo que, gracias a la existencia de los tabiques semipermeables, tiene lugar la separación reversible de los dos gases.

Para calcular el cambio de entropía durante el proceso, habrá que dividir el calor intercambiado por la temperatura absoluta a la que tiene lugar la experiencia. Determinaremos el calor intercambiado con la ayuda del Primer Principio. Como se trata de gases ideales y de un proceso isotermo, la energía interna del sistema permanecerá constante. Por otra parte, el trabajo intercambiado por el sistema es nulo, pues en todo momento existe equilibrio entre las presiones parciales ejercidas por los gases a ambos lados de los tabiques semipermeables, por lo que la fuerza resultante que actúa sobre los émbolos acoplados es nula. En efecto, la fuerza ejercida constantemente sobre el émbolo E (Figura 6.26b) es

$$F_E = (p - p_1) S_E \quad [6.109]$$

donde S_E es un vector perpendicular a la superficie del émbolo E y cuyo módulo es igual al área de la misma. La fuerza sobre el émbolo E' vendrá dada por

$$F_{E'} = -p_2 S_{E'} \quad [6.110]$$

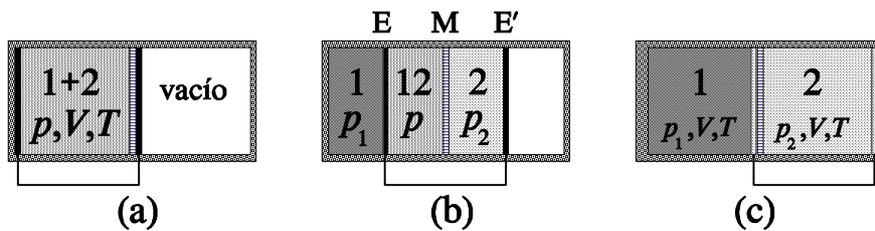


Figura 6.26.- Demostración del Teorema de Gibbs.

de modo que la fuerza resultante sobre los dos émbolos acoplados es

$$F = (p - p_1) S_E - p_2 S_E' \quad [6.111]$$

que es nula, ya que $p=p_1+p_2$ (ley de Dalton) y $|S_E|=|S_E'|$. Puesto que $dW=0$ y $dU=0$, también será $dQ=0$ y, consiguientemente $dS=dQ/T=0$, lo que nos permite afirmar que el proceso tiene lugar a entropía constante. Esto es, la entropía del sistema es la misma cuando los gases están mezclados que cuando están separados ocupando cada uno de ellos el mismo volumen de la mezcla, con lo que queda demostrada la proposición de partida.

A continuación vamos a determinar el cambio de entropía que tiene lugar en un proceso de mezcla de N gases ideales inertes, inicialmente a la misma presión y temperatura, ocupando unos volúmenes V_i ($i=1,2,\dots$) individualmente, y siendo $V=\sum V_i$ el volumen ocupado por la mezcla. La Figura 6.27 representa los estados inicial y final del proceso, para el caso de dos gases, con n_1 y n_2 moles de uno y otro. En la mezcla, cada gas ejerce una presión, que es su presión parcial, dada por $p_i=\chi_i p$, donde χ_i es la fracción molar ($\chi_i=n_i/n$), con $n=\sum n_i$). El cambio de entropía en el proceso se obtendrá sumando las variaciones de entropía experimentadas por cada gas al pasar del estado inicial (p, V_i, T) al estado final (p_i, V, T). De acuerdo con [6.99], tenemos

$$\Delta S = \sum_i \Delta' S_i = -\sum_i \left(n_i R \ln \frac{p_i}{p} \right) = -R \sum_i (n_i \ln \chi_i) = -R \ln \left(\prod_i \chi_i^{n_i} \right) \quad [6.112]$$

de modo que, por ser $\chi_i < 1$, este proceso tiene lugar con aumento de entropía, tal como era de esperar, al tratarse de un proceso típicamente irreversible asentado en un sistema aislado.

Pensemos ahora en lo que ocurriría si se mezclasen dos gases idénticos y en las mismas condiciones. De entrada, es claro que este proceso no supone alteración alguna del estado del sistema, por lo que la entropía, que es función de estado, no sufre variación. Sin embargo, si se aplica [6.112] para el caso de 1 mol de cada gas, será resulta

$$\Delta S = 2 R \ln 2 \quad [6.113]$$

que refleja una aparente inaplicabilidad de [6.112] en el caso de gases iguales y en las mismas condiciones, lo que se conoce con el nombre de *Paradoja de Gibbs*. La razón de esta aparente contradicción estriba en que no podemos hablar de mezcla de gases idénticos si inicialmente están en el mismo estado. Más adelante, cuando estudiemos la Mecánica Estadística, veremos que esta paradoja queda explicada al considerar el carácter indiscernible de las moléculas de un gas.

§6.16. Entropía y desorden.- Desde el punto de vista microscópico, existe una

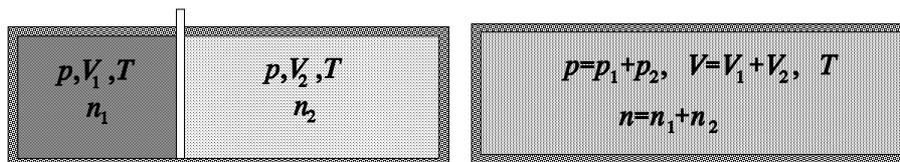


Figura 6.27.- Proceso de mezcla de gases ideales inertes.

tendencia natural de todos los sistemas hacia estados en los que las distintas individualidades que los integran están más desordenadas; esto es, en todos los procesos naturales aumenta el desorden interno del sistema más su entorno (*i.e.*, del Universo). Puesto que en todos los procesos espontáneos asentados en un sistema aislado aumenta la entropía del mismo, lo anteriormente dicho nos sugiere que

la entropía puede considerarse como una medida del desorden en un sistema.

o, si se prefiere, del movimiento al azar de las partículas que lo integran. A la luz de esta afirmación, analizaremos a continuación los Ejemplos VI (página 205) y VII (página 205), empleando de momento conceptos cualitativos razonables de desorden; más adelante definiremos éste de un modo más riguroso.

(i) Expansión libre.- En una expansión libre, las moléculas del gas encerradas en una parte del recipiente se esparcen para llenarlo por completo. Con cualquier definición razonable del concepto de desorden, resulta obvio que el sistema ha quedado más desordenado de lo que estaba inicialmente, en el mismo sentido que el desorden aumenta si la basura contenida en un cubo se desparrama por toda la cocina. De manera más precisa, el desorden ha aumentado porque hemos perdido algo de nuestra capacidad para "clasificar las moléculas", pues la aseveración "las moléculas están en el recipiente" es menos precisa que la aseveración "las moléculas están en la parte izquierda del recipiente".

(ii) Conducción del calor.- También en este caso el sistema queda más desordenado, pues la afirmación "todas las moléculas del sistema corresponden a la temperatura T_f " es menos rigurosa que afirmar que "todas las moléculas del cuerpo **1** corresponden a la temperatura T_1 y todas las del cuerpo **2** a la temperatura T_2 ".

Estos dos ejemplos indican muy claramente que existe una tendencia en los procesos a dirigirse hacia estados de mayor desorden. Pongamos un tercer ejemplo.

(iii) La transformación de energía mecánica en calor, que tiene lugar al comprimir un gas encerrado en un cilindro, lleva asociada la conversión de energía "ordenada" (la del movimiento del émbolo) en energía "desordenada" (la del movimiento de las moléculas del gas). Empleando una frase de *Dyson*, en su artículo *¿Qué es el calor?*, podemos decir que *el calor es energía desordenada*, expresando así con dos palabras la naturaleza del mismo. La energía puede existir sin desorden; *v.g.*, la energía cinética de una bala en movimiento. Cuando la bala choca con una placa de acero, se detiene y la energía asociada a su movimiento se transforma en energía desordenada que corresponde a los movimientos irregulares de los átomos de la bala y de la placa; esta energía se manifiesta en forma de calor.

Para progresar en nuestro estudio, es necesario que utilicemos un lenguaje cuantitativo. Para especificar el calor debemos emplear dos números: uno para indicar la cantidad de energía y otro para medir la cantidad de desorden, lo que se consigue por medio del concepto de entropía.

Desde el punto de vista probabilístico, un estado de un sistema es tanto más probable cuanto mayor sea su grado de desorden. Los procesos naturales siempre acaecen desde los estados menos probables a los más probables. En el equilibrio termodinámico, el grado de desorden molecular es máximo y el estado del sistema es el de probabilidad máxima. Por este motivo, la entropía puede emplearse como medida de la probabilidad estadística de cada estado de un sistema. En otras palabras:

probabilísticamente, el estado de equilibrio de un sistema es el de probabilidad máxima; termodinámicamente, el estado de equilibrio corresponde a la entropía máxima.

En consecuencia, ambas magnitudes, probabilidad y entropía deben estar relacionadas. El físico austriaco Ludwig BOLTZMANN (1844-1906) fue el primero en proponer una relación entre probabilidad y entropía. A este respecto, daremos a continuación tan sólo una breve información previa, ya que haremos un estudio más detallado en la Lec. 11.

En la Física Estadística se da un significado preciso al concepto de desorden, expresándose la relación de éste con la entropía mediante la ecuación

$$S = k \ln \omega \quad [6.114]$$

donde k es la *constante de Boltzmann* [$k=1.38 \times 10^{-23}$ J/(K molécula)] y ω es un parámetro, al que podemos llamar *parámetro de desorden* o, mejor, *probabilidad termodinámica*, que expresa la probabilidad de que el sistema esté en el estado caracterizado por él en relación con todos los estados posibles a los que puede acceder. A diferencia de la probabilidad matemática, el parámetro ω toma siempre valores mayores que la unidad, ya que representa el número de estados microscópicos asociados al estado macroscópico que caracteriza (*vide* Lec. 11). Así pues, la ec. [6.114] relaciona una magnitud macroscópica (la entropía, S) con una cantidad microscópica de carácter estadístico (la probabilidad termodinámica, ω).

Ilustraremos lo anteriormente dicho determinando el cambio de entropía de un gas ideal en un proceso de expansión isotérmica. En este caso, el número de moléculas y la temperatura del sistema no cambian, pero sí cambia el volumen. La probabilidad de que una molécula determinada pueda encontrarse en una región de volumen V es proporcional a V y la podemos expresar por

$$\hat{\omega} = c V \quad [6.115]$$

siendo c una constante. La probabilidad de encontrar simultáneamente N moléculas dadas del gas en el volumen V será

$$\omega = \hat{\omega}^N = (c V)^N \quad [6.116]$$

lo que llevado a [6.114] da

$$S = k \ln (c V)^N = N k (\ln c + \ln V) \quad [6.117]$$

En consecuencia, la diferencia de entropía entre el estado final de volumen V_2 y el inicial de volumen V_1 , cuando N y T permanecen constantes, es

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{\omega_2}{\omega_1} = k N \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{RN}{N_A} \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad [6.118]$$

donde se tuvo en cuenta que $R = kN_A$, siendo N_A el número de Avogadro (número de moléculas por mol), por lo que el número de moles será $n = N/N_A$. La ecuación anterior concuerda exactamente con el resultado estrictamente termodinámico obtenido anteriormente en [6.97]. Como $V_1 < V_2$, la entropía aumenta, y como

$(cV_1)^N < (cV_2)^N$, el desorden también aumenta.

La definición estadística de la entropía nos permite un nuevo enunciado para el

SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.- La dirección en que ocurren los procesos naturales (aumento de entropía) queda determinada por las leyes de la probabilidad (evolución hacia un estado más probable, *i.e.*, más desordenado).

Ya hemos dicho que el estado de equilibrio de un sistema aislado es el de máxima entropía, o sea, el estado más probable. Sin embargo, en torno a una situación de equilibrio pueden ocurrir fluctuaciones, por lo que, desde este punto de vista, no es absolutamente cierto que la entropía aumente en cualquier instante de un proceso espontáneo. Algunas veces, la entropía puede decrecer. Si esperamos durante un tiempo suficientemente grande, podrán presentarse incluso los estados más improbables (*v.g.*, concentración de todas las moléculas de un gas en una parte del recipiente que lo contiene, paso de calor de un cuerpo frío a otro caliente,...); pero aunque tales procesos sean posibles, la probabilidad de que se presenten espontáneamente es extraordinariamente pequeña. Por consiguiente,

el Segundo Principio nos indica el curso más probable de los sucesos, no las únicas formas de realizarse éstos.

Maxwell imaginó un proceso que contradice aparentemente al Segundo Principio. Supongamos que dos recipientes (A y B) que contienen un mismo gas estuviesen comunicados mediante un conducto provisto de una llave de paso controlada por un ser sobrehumano (*el diablillo de Maxwell*) que gobierna la llave de modo que la abre cuando se aproxima a ella una molécula rápida procedente del recipiente B y la cierra para impedir el paso a las moléculas rápidas procedentes del recipiente A. De esta forma, quedarían en A las moléculas rápidas y en B las lentas, por lo que la temperatura aumentaría en el recipiente A y disminuiría en el recipiente B. En realidad, no existe tal contradicción, puesto que el proceso no es espontáneo, sino provocado por el diablillo; ya que si éste abandonase la llave abierta, tan sólo existiría una pequeñísima probabilidad de que se separasen las moléculas rápidas de las lentas (Figura 6.28).

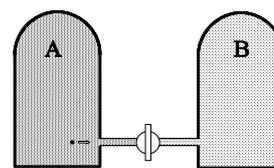


Figura 6.28.- Diablillo de Maxwell.

Problemas

6.1.- Calcular la variación de la entropía específica del agua cuando se la calienta a presión constante desde $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Datos: calor específico del hielo, $0.5\text{ cal}/(\text{g } ^{\circ}\text{K})$; calor específico del agua, $1.0\text{ cal}/(\text{g } ^{\circ}\text{K})$; calor específico del vapor de agua a presión constante, $0.47\text{ cal}/(\text{g } ^{\circ}\text{K})$; calor de fusión del hielo, 80 cal/g ; calor de vaporización del agua, 540 cal/g .

6.2.- Fundimos 1 kg de hielo a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ con exceso de vapor de agua a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, teniendo lugar el proceso a presión atmosférica constante. **a)** Determinar la masa del vapor de agua necesaria. **b)** Calcular las variaciones de entalpía y de entropía de cada componente y del sistema total.

6.3.- Calentamos 10 kg de una sustancia sólida desde $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, a presión atmosférica constante. Calcular el calor absorbido, el trabajo realizado y las variaciones de energía interna, de entalpía y de entropía. Datos: calor específico, $0.2\text{ cal/g } ^{\circ}\text{K}$; coeficiente de dilatación, 10^{-4} K^{-1} ; densidad a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2.5 g/cm^3 .

6.4.- Tenemos 1 kg de agua a 300 K . Si se la introduce en un recinto de grandes dimensiones que está a una temperatura de 310 K , evidentemente, el agua se calentará hasta alcanzar dicha temperatura. Por el contrario, si el recinto estuviese a 290 K , el agua se enfriaría. Calcular, en ambos casos, la variación de energía interna del agua, así como el cambio de entropía de la misma y la variación global de dicha magnitud. Despréciense las variaciones de volumen del agua.

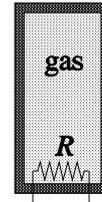
6.5.- a) Dos kilogramos de agua a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ se mezclan con 3 kg de agua a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un sistema aislado. Calcular la variación de entropía en el proceso de mezcla. **a)** Si se hubiesen mezclado los 2 kg de agua a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ con 5 kg de hielo a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, ¿cuál hubiese sido el cambio de entropía? **b)** Responder la misma cuestión si se hubiese utilizado 1 kg de hielo, en lugar de 5 kg .

6.6.- Un kilogramo de cierto metal, cuyo calor específico a presión constante es $880\text{ J}/(\text{kg } ^{\circ}\text{K})$ y que se encuentra inicialmente a $27\text{ }^{\circ}\text{C}$, se pone en contacto, a presión constante, con una fuente térmica a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Una vez alcanzado el equilibrio térmico, determinar: **a)** el cambio de

entropía experimentado por el metal y **b)** la variación de entropía del Universo.

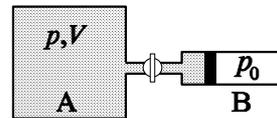
6.7.- Una masa m de cierta sustancia, que funde a la temperatura T_0 y cuyo calor latente de fusión es ℓ_0 , se encuentra en estado sólido a la temperatura $T_1 (<T_0)$. **a)** Calcular la diferencia entre las entropías de dicha sustancia en estado líquido subenfriado a la temperatura T_1 y en estado sólido a esa misma temperatura. **b)** Efectuar el cálculo numérico para 300 g de agua, sabiendo que $T_0=273\text{ K}$, $T_1=270\text{ K}$, $\ell_0=80\text{ cal/g}$, $c_s=0.6\text{ cal}/(\text{g } ^{\circ}\text{K})$ y $c_l=1\text{ cal}/(\text{g } ^{\circ}\text{K})$.

6.8.- Un mol de un gas perfecto biatómico está contenido en un recipiente de paredes rígidas y adiabáticas, a una presión de 1 atm y una temperatura de 300 K . Una resistencia eléctrica le aporta 100 cal . **a)** Determinar la presión y temperatura finales. **b)** Calcular las variaciones que experimentan las funciones termodinámicas.



Prob. 6.8

6.9.- En un vaso que contiene 900 g de agua a $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ se añaden 450 g de hielo a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. El vaso está situado en un gran recinto que permanece a la temperatura de $15.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, produciéndose un intercambio libre de calor entre los dos sistemas implicados en el proceso. Calcular la variación neta de entropía de todos los sistemas afectados por el proceso al pasar del estado inicial al final.



Prob. 6.10

6.10.- Un recipiente metálico (A), de pared delgada y volumen V , contiene n moles de gas perfecto monoatómico, a una presión p superior a la atmosférica p_0 . Un conducto provisto de una llave de paso (R) conecta el recipiente con un cilindro (B) abierto a la atmósfera, en el que se ajusta un pistón sin rozamiento, como se ilustra en la figura adjunta. Cuando se abre la llave, el gas escapa lenta-

mente hacia el cilindro. En el instante inicial, el volumen encerrado en el cilindro es nulo. El proceso de expansión tiene lugar a temperatura constante igual a la temperatura exterior T_0 .

a) Calcular la variación relativa de volumen $\Delta V/V$ que experimenta el gas, en función de p y p_0 , así como el número x de moles que escapan del recipiente, en función de n , p y p_0 hasta que el sistema alcanza el equilibrio.

b) Calcular el trabajo W y el calor Q intercambiados por el sistema, en función de x , T_0 y R (constante de los gases perfectos).

c) Determinar la variación de entropía del Universo en esta transformación, en función de x , n y R , y relacionar W con W_{rev} , siendo W_{rev} el trabajo que se intercambiaría con el medio exterior si la expansión fuese reversible e isoterma, con dicha variación de entropía.

6.11.- Un recipiente de un litro de capacidad contiene aire a 1 atm y 27 °C y está comunicado mediante un tubo provisto de una llave de paso con otro recipiente de 5 L de volumen, completamente vacío. Se abre la llave de paso y se produce la expansión del aire. Suponiendo un comportamiento ideal para el aire, determinar las variaciones de energía interna, de entalpía y de entropía que experimenta el aire cuando: **a)** la expansión tiene lugar isotérmicamente y **b)** adiabáticamente.

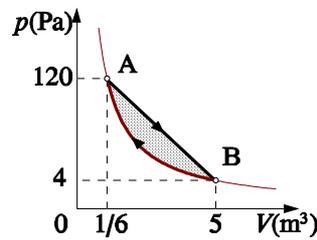
6.12.- Dos cuerpos, de capacidades caloríficas respectivas $C_1=64$ cal/K y $C_2=93.5$ cal/K, que se encuentran inicialmente a las temperaturas $t_1=54$ °C y $t_2=38$ °C, se ponen en contacto térmico. Considérense los dos procesos siguientes: **1º)** el contacto térmico tiene lugar irreversiblemente en el interior de una envoltura adiabática rígida; **2º)** el contacto térmico tiene lugar de modo reversible, sin que se verifique ningún intercambio de calor con el entorno (por ejemplo, haciendo funcionar una máquina térmica reversible, con ciclos infinitesimales, entre ambos cuerpos). **a)** Determinar la temperatura de equilibrio en ambos procesos. **b)** Calcular la variación de entropía de ambos cuerpos y la del Universo cuando el equilibrio térmico se alcanza por vía irreversible.

6.13.- Una máquina de Carnot recibe 250 kcal a 280 °C y cede energía a 40 °C. **a)** ¿Cuál es la variación de entropía del sistema activo en el proceso de cesión de calor? **b)** ¿Cuál es la energía total cedida y el trabajo realizado en el ciclo por cada entrega de 250 kcal?

6.14.- Ciclo de Joule. **a)** Determinar el rendimiento de un ciclo descrito por un gas perfecto y limitado por dos transformaciones adiabáticas cuasiestáticas separadas por dos

transformaciones isobaras reversibles a las presiones p_1 y p_2 , con $p_2 > p_1$. **b)** Aplicar numéricamente para el caso en que $\gamma=1.4$ y **c)** $p_2/p_1=8$ y **d)** $p_2/p_1=20$.

6.15.- Dos kilomoles de un gas ideal diatómico evolucionan según un ciclo de Carnot entre 180 °C y 40 °C. La cantidad de calor absorbida de la fuente caliente es de 4×10^6 J y la presión máxima alcanzada en el ciclo es de 10^6 Pa. Calcular: **a)** los volúmenes del gas al principio y al final de la compresión isoterma; **b)** el trabajo realizado por el gas durante la expansión; **c)** el trabajo realizado por el gas durante la compresión, así como el cambio de entropía del mismo.



Prob. 6.16

6.16.- Un mol de gas ideal monoatómico describe el ciclo reversible representado en la figura adjunta, en el que las transformaciones están gobernadas por las ecuaciones $p = 124 - 24 V$ y $p V = 20$, con la presión expresada en Pa y el volumen en m^3 . Calcular: **a)** el trabajo desarrollado en el ciclo; **b)** las variaciones de energía interna, de entalpía y de entropía entre los estados A y B; **c)** el rendimiento del ciclo.

6.17.- Un mol de gas monoatómico recorre un ciclo integrado por los siguientes procesos: **1º)** calentamiento isobaro desde el estado A (1 atm, 0.5 L) al estado B (2 L); **2º)** enfriamiento isocoro desde el estado B al estado C (0.25 atm); **3º)** compresión isoterma desde el estado C hasta el A. **a)** Dibujar el ciclo en un diagrama de Clapeyron y en un diagrama entrópico. **b)** Determinar las temperaturas en los estados A, B y C. **c)** Calcular el calor y el trabajo puestos en juego, así como las variaciones de energía interna, de entalpía y de entropía, en cada uno de los procesos que constituyen el ciclo. **d)** Determinar el rendimiento del ciclo.

6.18.- Un kilogramo de aire, con un comportamiento supuestamente perfecto, experimenta un ciclo constituido por las siguientes transformaciones: **1º)** compresión adiabática desde el

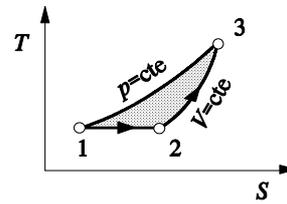
estado A (1 atm; 350 K) hasta el estado B (8 atm); 2º) calentamiento isobaro hasta el estado C (1500 K); 3º) expansión adiabática hasta el estado D; 4º) enfriamiento isocoro hasta el estado A. **a)** Representar el ciclo en el diagrama (p,V) . **b)** Calcular T_B , T_C y T_D . **c)** Determinar el rendimiento del ciclo. **Datos:** calor específico del aire a presión constante, 0.25 cal/(g -K); densidad del aire (en condiciones normales), 1.293 g/L.

6.19.- Un kilogramo de aire, con un comportamiento supuestamente perfecto, experimenta un ciclo constituido por las siguientes transformaciones: 1º) compresión isoterma desde el estado A (1 atm; 350 K) hasta el estado B (8 atm); 2º) calentamiento isobaro hasta el estado C (1500 K); 3º) expansión adiabática hasta el estado D; 4º) enfriamiento isobaro hasta el estado A. **a)** Representar el ciclo en el diagrama (p,V) y obtener su rendimiento, comparándolo con el rendimiento de un ciclo de Carnot que actuase entre las mismas temperaturas extremas. **b)** Calcular las variaciones de energía interna, de entalpía y de entropía del gas, en cada una de las transformaciones, comprobando que la variación total de cada una de estas funciones de estado es nula en el ciclo completo.

6.20.- Representar los ciclos considerados en el Problema 6.18 y en el Problema 6.19 en un diagrama entrópico (T,S) y demostrar, con la ayuda de esos diagramas, que el cociente entre las pendientes de una isobara y de una isocora es independiente de la temperatura.

6.21.- Una termobomba cuasiestática está en contacto con dos fuentes: una constituida por el agua de un lago a temperatura constante de 280 K y la otra constituida por una tonelada de agua térmicamente aislada a una temperatura inicial de 300 K. La termobomba funciona de modo que la tonelada de agua se calienta cuando a la termobomba se le suministra un trabajo W . **a)** Expresar la eficacia de la termobomba en función de las temperaturas inicial y final del agua y de la del lago. **b)** ¿Cuál es la relación entre la temperatura del agua y el trabajo suministrado a la bomba? Calcular ese trabajo cuando la temperatura del agua sea 320 K. **c)** ¿Cuál hubiera sido la temperatura del agua si la misma energía W se hubiese empleado directamente, mediante una resistencia calefactora, en calentar el agua?

6.22.- Un gas perfecto diatómico experimenta una expansión isoterma entre los estados 1 y 2 indicados en la figura. A continuación, el gas experimenta un incremento de presión a volumen constante hasta alcanzar el estado 3.



Prob. 6.22

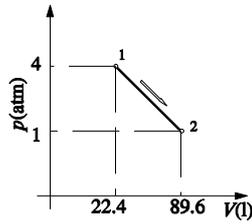
Calcular el cambio de entropía molar entre los estados 1 y 3 y evidenciar el carácter de función de estado de la entropía, sabiendo que $p_2/p_1=p_2/p_3=1/2$, $T_2=5^\circ\text{C}$.

6.23.- Un mol de hidrógeno a 1 atm de presión ocupa 22.4 L y evoluciona según las transformaciones reversibles siguientes: 1º. Un calentamiento isobaro hasta triplicar su volumen. 2º. Un enfriamiento isocoro hasta volver a la temperatura inicial. 3º. Una transformación que cierra el ciclo cuya representación en el diagrama $p-V$ es una línea recta. Calcular los intercambios caloríficos y el trabajo realizado, así como las variaciones de la energía interna, de la entalpía y de la entropía, en cada uno de los procesos y en el ciclo completo.

6.24.- Tres moles de nitrógeno, inicialmente a presión atmosférica y 27°C , se someten a las transformaciones reversibles siguientes. 1º Una calentamiento isocoro hasta duplicar la presión. 2º Una expansión adiabática hasta enfriarlo a la temperatura inicial. 3º una compresión isotérmica hasta el estado inicial. Determinar los calores absorbidos, los trabajos realizados y las variaciones de las funciones termodinámicas en cada proceso y en el ciclo completo.

6.25.- Dos litros de helio, que se encuentran inicialmente a la presión de 16 atm y temperatura de 600 K, se expansionan isotérmicamente hasta que ocupan un volumen de 8 L. A continuación se comprimen a presión constante hasta que su volumen y temperatura son tales que una nueva compresión adiabática devuelve el gas a su estado inicial. **a)** Dibujar el ciclo termodinámico reversible en un diagrama $p-V$. **b)** Determinar las presiones, volúmenes y temperaturas desconocidas. **c)** Calcular los calores absorbidos, los trabajos realizados y las variaciones de las funciones termodinámicas en cada uno de los procesos y en el ciclo termodinámico.

6.26.- Un mol de un *i.e.*, gas perfecto biatómico evoluciona reversiblemente desde el estado 1 al 2, según indica el segmento



Prob. 6.26

rectilíneo que se indica en el diagrama p - V que se adjunta. **a)** En este proceso termodinámico, calcular el trabajo realizado, el calor absorbido y los incrementos de energía interna, de entalpía y de entropía. **b)** Determinar el estado para el cual es máxima la energía interna del gas.

6.27.- Disponemos de 5 moles de N_2 a la temperatura de $0^\circ C$ y la presión de 1 atm a los que sometemos a un proceso reversible que puede describirse mediante la función $p = aV^2$, donde a es una constante, hasta que alcanza un volumen doble del inicial. **a)** Determinar el estado final de sistema. **b)** Calcular el calor absorbido y el trabajo realizado por el gas. **c)** Evaluar las variaciones de todas las funciones termodinámicas.

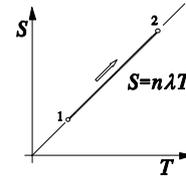
6.28.- Dos moles de un gas diatómico ideal, a $200^\circ C$ y 20 atm, se expansionan adiabática y reversiblemente hasta una temperatura final de $100^\circ C$. **a)** Calcular la presión y el volumen finales. **b)** Si el proceso hubiese sido no adiabático y constituido por una transformación isobárica seguida de otra isocórica, calcular la cantidad de calor que intercambiaría el sistema hasta alcanzarse el mismo estado final. **c)** Por último, considérese un proceso de expansión adiabático y no reversible contra una presión exterior constante igual a la presión final del proceso en los apartados anteriores; ¿cuál será la temperatura final alcanzada? Determinar la variación de entropía en este proceso.

6.29.- Dos moles de un gas perfecto, que inicialmente ocupan 44.8 L a 1 atm, se someten a una transformación isoterma reversible en la que su entropía disminuye 2.75 kcal/K. Determinar el estado final del gas (*i.e.*, p , V y T) así como el trabajo realizado y el calor absorbido durante el proceso.

6.30.- En un recipiente abierto, calentamos 100 g de mercurio desde $20^\circ C$ a $30^\circ C$. **a)** Calcular el calor absorbido y el trabajo asociado a la expansión. **b)** Evaluar las

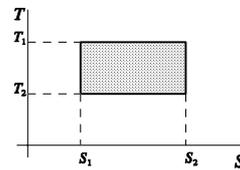
variaciones que experimentan todas las funciones termodinámicas. **Datos** (a $20^\circ C$): densidad, 13.5462 g/cm³; calor específico, 0.033240 cal/g·K; coeficiente de dilatación, $1.84 \times 10^{-5} K^{-1}$.

6.31.- Un gas perfecto experimenta un proceso termodinámico reversible cuya representación en el diagrama T - S es una línea recta, tal como se ilustra en la figura, en la que n es el número de moles del sistema y λ es un parámetro. Encontrar la relación existente entre el volumen del sistema y su temperatura; *i.e.*, $V=V(T)$.



Prob. 6.31

6.32.- Un acondicionador de aire funciona según un ciclo reversible de Carnot. Su potencia frigorífica es de 10 kfrigorías/hora cuando extrae calor de un local a $24^\circ C$ y lo cede al exterior a $35^\circ C$. **a)** Calcular la potencia que debe suministrar el motor. **b)** Con esa misma potencia, calcular la potencia frigorífica cuando el local se encuentra a $21^\circ C$ y el exterior a $40^\circ C$.



Prob. 6.33

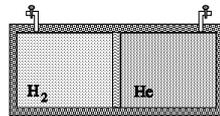
6.33.- Una máquina térmica reversible trabaja según el ciclo que se representa el diagrama T - S que se adjunta. Sabiendo que $T_1=300$ K, $T_2=200$ K, $S_2-S_1=100$ cal/K y $v=200$ ciclos/minuto, determinar: **a)** El rendimiento del ciclo; **b)** La potencia calorífica suministrada a la máquina y la potencia mecánica de la misma.

6.34.- a) Una máquina frigorífica, movida por un motor de 1 CV, extrae 50 kcal/min de un recinto frío. **a)** ¿Cuál es su eficacia? **b)** ¿Qué cantidad de calor recibe el foco caliente? **c)** Si el rendimiento de la máquina fuese la mitad del correspondiente a un ciclo de Carnot que operase entre los mismos límites de temperatura ($-20^\circ C$ y $130^\circ C$), ¿cuál sería el trabajo recibido por minuto por el sistema activo? ¿qué cantidad de calor se cedería entonces al foco caliente?

6.35.- Una máquina térmica reversible está en contacto con tres fuentes a temperaturas $T_1=450$ K, $T_2=360$ K y $T_3=300$ K. La máquina toma del foco T_1 una cantidad de calor $Q_1=650$ kcal y realiza un trabajo de 1 kWh. Calcular: **a)** Las cantidades de calor intercambiadas con cada uno de los otros focos; **b)** el rendimiento de la máquina; **c)** las variaciones de entropía en los focos y en el Universo.

6.36.- Una máquina térmica reversible funciona intercambiando calor con tres focos térmicos cuyas temperaturas son: $T_1= 500$ K, $T_2= 400$ K y $T_3= 300$ K. La máquina toma una cantidad de calor $Q_1= 700$ kcal del foco 1 y realiza un trabajo de 1 kWh. **a)** Calcular las cantidades de calor intercambiadas con los otros focos. **b)** Determinar el rendimiento de la máquina. **c)** Calcular los cambios de entropía en los distintos niveles térmicos y el total.

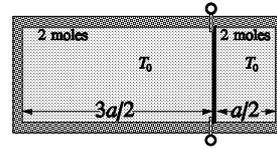
6.37.- Dos máquinas térmicas reversibles funcionan una como máquina térmica y la otra como máquina frigorífica. La primera máquina absorbe 30 kcal de un foco a 600 K y cede calor a otro foco a 200 K. El trabajo producido por la máquina térmica se le suministra a la máquina frigorífica, que intercambia calor con dos focos a 200 K y 300 K. Determinar todos los intercambios de calor de las máquinas con sus focos caloríficos.



Prob. 6.38

6.38.- Disponemos de un cilindro cerrado, de paredes rígidas y adiabáticas en cuyo interior puede moverse sin fricción un émbolo diatérmico, que lo divide en dos compartimentos. En uno de los compartimentos se introducen 3 moles de hidrógeno a una temperatura desconocida y en el otro 2 moles de helio a 0°C . Inicialmente, ambos gases tienen una misma presión y cada uno de ellos ocupa un volumen de 5 l. **a)** Determinar la temperatura inicial del hidrógeno. **b)** Determinar la presión, volumen y temperatura en cada compartimento cuando finalmente se alcanza el equilibrio termodinámico. **c)** Evaluar los cambios de energía interna, entalpía y entropía que experimentan cada uno de los gases y los del sistema global.

6.39.- En el interior de un cilindro cerrado, de paredes rígidas y adiabáticas, se encuentra un émbolo diatérmico que separa dos zonas que



Prob. 6.39

contienen, cada una de ellas, 2 moles de un mismo gas, en equilibrio térmico. Cuando se suprimen los topes que retienen al émbolo, el sistema evoluciona hasta que se alcanza un nuevo equilibrio. Determinar la temperatura final y los cambios parciales y totales de la energía interna y de la entropía.

6.40.- Un cilindro térmicamente aislado está provisto de una pared que lo divide en dos partes iguales. En uno de los compartimentos hay 1 L de aire a 300 K y 1 atm; en el otro también hay aire, pero a 200 K y 2 atm. Si se suprime el tabique de separación, calcular: **a)** la variación de la energía interna, **b)** la temperatura y la presión final del sistema, **c)** la variación de entropía.

6.41.- En un recipiente adiabático se mezclan 1 mol de oxígeno a 300 K con 2 moles de nitrógeno a 400 K. **a)** Determinar la temperatura y el volumen final de la mezcla. **b)** Evaluar las variaciones de las funciones termodinámicas para cada uno de los componentes y para el sistema total.

6.42.- En un recipiente cerrado, de paredes rígidas y aislado térmicamente en que se han introducido 2 moles de CO y 1 mol de O_2 a la temperatura de 25°C , tiene lugar la reacción $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, cuyo calor de reacción a volumen constante (a 25°C y 1 atm) es de 67.8 kcal. Sabiendo que el calor molar del CO_2 es 6.71 cal/(mol $^\circ\text{K}$) y considerándolo como un gas perfecto, determinar: **a)** la temperatura final; **b)** las variaciones de energía interna, de entalpía y de entropía.

