

## Procesos Cílicos

Definimos un proceso cíclico, como aquel cuya secuencia de estados regresa el sistema a las condiciones iniciales: se cumple un ciclo.

Los procesos cíclicos constan, al menos, de una etapa de expansión ( $W_{\text{exp}} > 0$ ) y una de contracción ( $W_{\text{cont}} < 0$ ).

Corolario:

“Todo proceso cíclico puede dividirse en dos fases:

(I) para la cual

$$\Delta E_I > 0; \Delta Q_I > 0 \text{ y } W_I > 0$$

y (II) en la que se cumple

$$\Delta E_{II} < 0; \Delta Q_{II} < 0 \text{ y } W_{II} < 0$$

De lo anterior vemos que en la fase I, el calor es absorbido ( $Q_I = Q_{\text{abs}}$ ), mientras que, en la fase II, se emite calor ( $Q_{II} = Q_{\text{em}}$ ). Puesto que el sistema vuelve a las condiciones iniciales se encuentra que

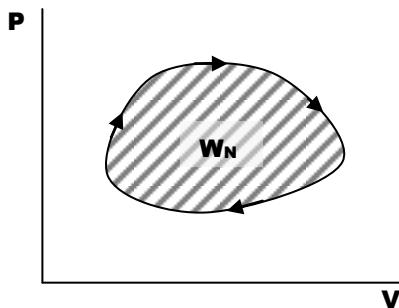
$$\Delta E_I = -\Delta E_{II}$$

Definimos el trabajo neto  $W_N$ , en un proceso cíclico, como la diferencia del trabajo hecho en la fase I, por medio del cual el sistema transfiere energía al medio, y el trabajo en la fase II, a través del cual el sistema sustrae energía del medio.

$$W_N = |W_I| - |W_{II}|$$

## Máquinas Térmicas

Si  $W_N > 0$ , el ciclo representa el proceso interno (idealizado) de un dispositivo que hace trabajo mecánico a expensas de la energía que absorbe como calor de algún depósito: **Una máquina térmica**. En un diagrama P-V, dicho proceso corresponde a una curva cerrada, con un ciclo en sentido “horario”, como el mostrado en la figura



El trabajo neto  $W_N$ , en este diagrama, está representado por el área encerrada por la curva (zona sombreada). Una máquina térmica funciona con un ciclo, en términos del cual, obtiene energía absorbiéndola como calor ( $Q_{\text{abs}}$ ), de un depósito a una temperatura  $T_1$ , parte de dicha energía la usa para hacer trabajo mecánico y la

sobrante es expulsada, como calor emitido ( $Q_{em}$ ), a otro ambiente que se encuentra a una temperatura menor  $T_2$ . Una simple aplicación de la primera ley nos muestra que

$$W_N = |Q_{abs}| - |Q_{em}|$$

El rendimiento de una máquina térmica debe medirse en términos de la energía que absorbe (alimentación) y el trabajo efectuado  $W_N$  (salida), en esta forma se define la eficiencia  $e$  como el cociente entre el trabajo neto, efectuado por la máquina, y el calor absorbido por ésta

$$e \equiv \frac{W_N}{Q_{abs}}$$

Lo que conduce a

$$e = 1 - \frac{|Q_{em}|}{|Q_{abs}|}$$

Entonces, vemos que

$$0 \leq e \leq 1$$

Los valores extremos en esta acotación son de interpretación inmediata:

Una eficiencia cero (0) nos dice que el trabajo siempre es nulo, independiente del calor suministrado. En términos de rendimiento, un dispositivo con esta eficiencia es absolutamente inoperante, ya que no se puede obtener de él ningún provecho mecánico. Por el contrario, si la eficiencia es igual a uno (1), nuestra máquina será de máximo rendimiento, pues toda la energía absorbida es utilizada para hacer trabajo. Es esto lo que cualquier proyectista de motores y maquinaria desearía en sus diseños, con lo cual se obtendría un gran ahorro de combustible con un aprovechamiento máximo. La historia está llena de muchos episodios con fracasados intentos de construir una máquina cuya eficiencia sea uno (1), y es sólo después de tantas frustraciones en estas andanzas que se llega al convencimiento de que es imposible la construcción de una máquina térmica con dicha característica. De esta forma vemos que no basta con el principio de conservación (primera ley) para entender los procesos de transformación de energía, adicionalmente debe establecerse un segundo precepto que tome en cuenta las limitaciones, en cuanto a la transferencia de energía, presentes en algunas situaciones.

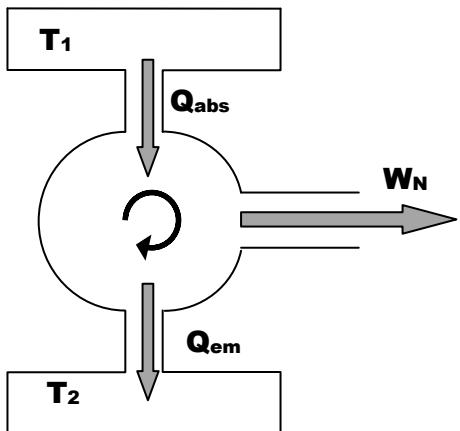
Lord Kelvin y Max Planck establecen un principio, asociado a la termodinámica de las máquinas térmicas, que en términos simples es como sigue:

***“Es imposible construir una máquina térmica, que operando bajo un proceso cíclico, convierta toda la energía absorbida en trabajo mecánico”***

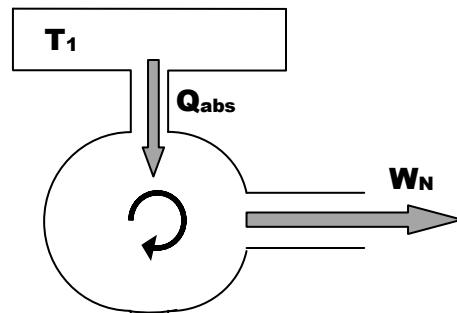
Este enunciado, aunque específico para el ámbito de las máquinas, representa la versión Kelvin-Planck de la segunda ley de la termodinámica. En términos de la eficiencia, dicha ley puede expresarse como

$$0 \leq e < 1$$

En esta forma, estamos afirmando que la eficiencia de una máquina térmica siempre será menor a uno (1) y por lo tanto, sólo una fracción de la energía disponible podrá ser utilizada para producir trabajo. Dicha fracción dependerá del proceso particular en el que funcione la máquina.



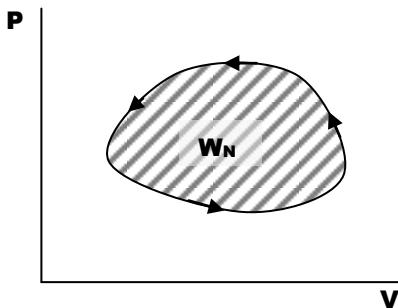
Esquema de una máquina térmica



Esquema de una máquina térmica imposible

### Calefactores, Bombas de Calor y Refrigeradores

Supongamos ahora, que el proceso interno en el dispositivo es de tal forma que el trabajo es negativo ( $W_N < 0$ ), significa que el sistema está recibiendo dicho trabajo, en el diagrama P-V, representa un ciclo en sentido anti-horario.



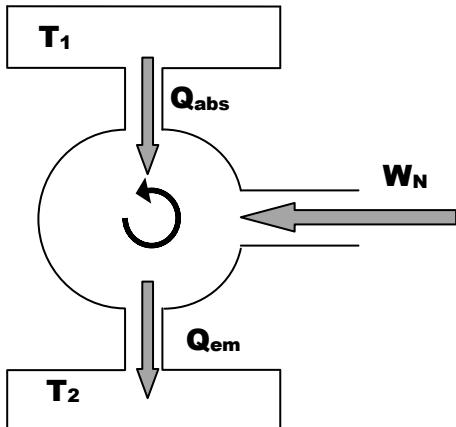
En esta situación el trabajo es usado para transferir energía, como calor, entre los depósitos. Podemos distinguir dos casos.

En el primero, la energía es transportada desde un ambiente caliente a uno frío. Dependiendo del fin, éste puede interpretarse como un ciclo de enfriamiento o uno de **calefacción** por circulación de fluido. Nótese que en este proceso podría suprimirse el trabajo y aún así la energía podría transferirse por conducción térmica.

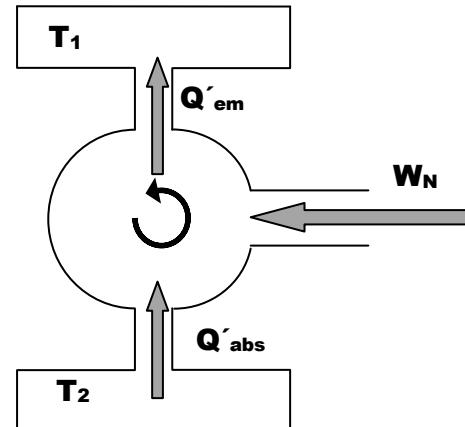
En el segundo caso, la energía es transportada desde un ambiente frío a uno más caliente. Como en la situación anterior, un dispositivo con tal ciclo, puede tener un doble propósito:

- 1.) Enfriar un recinto transfiriendo calor a un ambiente más caluroso, como en el caso de los refrigeradores y los "aire-acondicionados".

- 2.) Calentar un recinto extrayendo energía de un ambiente más frío, en este caso, el dispositivo, con el mismo fin que un calefactor, representa una bomba de calor



Esquema de un calefactor



Esquema de un refrigerador y/o de una bomba de calor

En el caso de los refrigeradores, el rendimiento se mide como la relación entre el calor absorbido y el trabajo efectuado sobre el sistema a través del llamado coeficiente de desempeño  $COP_R$ , definido como

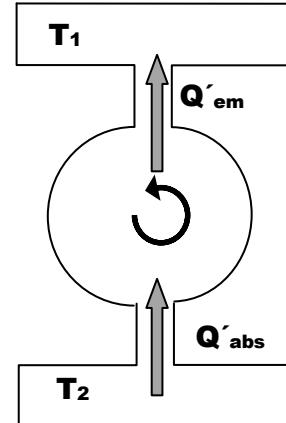
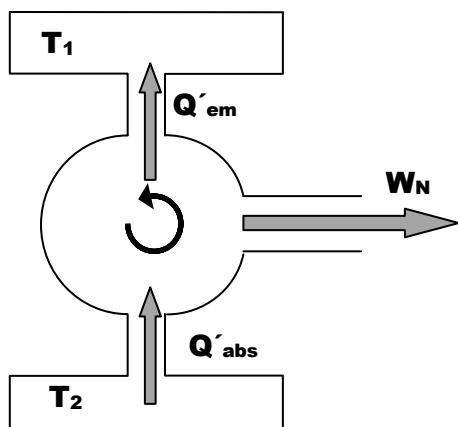
$$COP_R \equiv \frac{Q'_{abs}}{W_N},$$

mientras que cuando se usa como bomba de calor, el rendimiento es descrito por el coeficiente de desempeño  $COP_c$ , el cual es definido como

$$COP_c \equiv \frac{Q'_{em}}{W_N},$$

A diferencia del calefactor, en una bomba de calor (o refrigerador) el proceso de transferencia de energía es imposible si no se hace trabajo sobre el sistema. Nuevamente encontramos una restricción natural que no permite la realización de un proceso de intercambio de energía en una dirección determinada. Al igual que en el caso de las máquinas térmicas, la termodinámica para las bombas de calor precisa algo más que el principio de conservación para poder explicar los procesos de transferencia. El enunciado de Clausius, que toma en cuenta esta restricción, es el siguiente:

*“Es imposible construir un dispositivo, que al funcionar en un ciclo, transfiera calor de un depósito a otro, a mayor temperatura, sin que se haga trabajo sobre el sistema”*



Esquema de bombas de calor imposibles de realizar

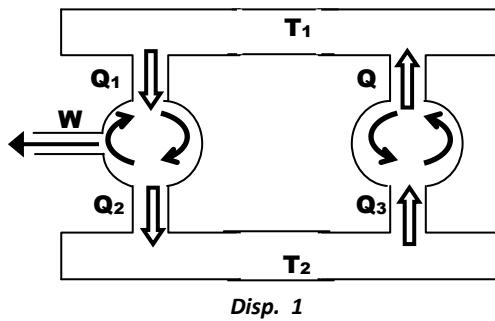
La proposición anterior es interpretada como una versión alternativa de la segunda ley de la termodinámica y, aunque formulada en el ámbito del funcionamiento de las bombas de calor, se entiende como la imposibilidad, que impone la naturaleza, para que el calor fluya espontáneamente desde un cuerpo frío a otro caliente.

Generalizando vemos que estrictamente, para una bomba de calor, siempre

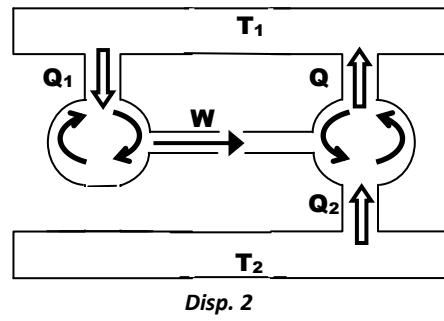
$$W_N < 0$$

Lo que le agrega al anterior enunciado, el hecho de que es imposible construir un artefacto que pueda extraer energía, de un depósito frío, para hacer trabajo, pudiendo además transferir parte de esta energía a un depósito caliente, sin tener una influencia externa.

Ambos enunciados de la segunda ley de Termodinámica (Planck-Kelvin y Clausius), parecieran no tener relación, sin embargo, la validez de uno conlleva a la validez del otro.



*Disp. 1*



*Disp. 2*

A través de los dispositivos mostrados en la figura, se puede demostrar la equivalencia de ambos postulados. El dispositivo 1, representa una máquina acoplada a un refrigerador ideal. De tal forma que la máquina térmica está entregando cierta cantidad de energía al depósito frío, mientras que el refrigerador se encarga de llevar esta energía de nuevo al depósito caliente, dejándola disponible para el uso de la máquina nuevamente. Este ciclo viola el enunciado de "Kelvin-Planck", en cuanto al uso de la energía en el ciclo de una máquina, pues todo el dispositivo sería un sistema que usaría toda la energía disponible para hacer trabajo. Por otro lado, en el dispositivo 2 se acopla una máquina ideal a un refrigerador, en caso, la máquina convierte toda la energía en trabajo y la pasa a través del refrigerador al depósito caliente, además el refrigerador está extrayendo energía del depósito frío y también lo pone en el depósito caliente, así todo el dispositivo funcionaría como un sistema que toma energía de un cuerpo frío y lo transfiere a otro de mayor temperatura sin influencia externa, lo cual viola el enunciado de Clausius.

Con el argumento anterior podemos establecer que:

***La violación del principio de Clausius conlleva a la violación del enunciado de "Kelvin-Planck y viceversa. También podemos decir que la validez de uno de estos principios convalida el otro.***

Es posible idear muchas situaciones más que, sin violar el principio de conservación de la energía, no están permitidas por la naturaleza. Concluimos que la evolución natural de los sistemas termodinámicos está gobernada tanto por el principio de conservación como por la "dirección" en la cual la energía es transferida.

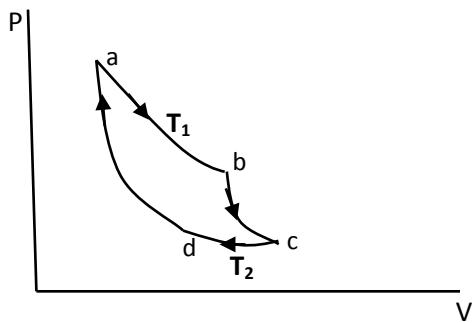
## Ciclo de Carnot

Tal vez una de las consecuencias más polémicas de la segunda ley es lo relacionado al consumo de energía en las máquinas térmicas. Cuando afirmamos que, en un proceso cíclico, sólo una fracción de la energía disponible es convertida en trabajo útil, surgen preguntas tales como:

¿Cuál es el máximo de energía que puede ser convertida en trabajo por una máquina térmica?

¿Cuál es la máxima eficiencia de una máquina térmica?

A mediados del siglo XIX, el ingeniero Francés Sadi Carnot, ideó un ciclo, conocido ahora como **Ciclo de Carnot**, con el cual se pudo dar respuesta a este tipo de preguntas. El ciclo en cuestión, mostrado en la figura, consta de cuatro etapas: una expansión isotérmica (a-b), una expansión adiabática (b-c), una compresión isotérmica (c-d) y una compresión adiabática (d-a):



En el ciclo mostrado,  $T_1 > T_2$ , el calor absorbido está asociado a la etapa a-b, mientras que la emisión de calor se realiza en la etapa c-d. Así, la eficiencia en este ciclo, en una máquina térmica, está dada como

$$e_c = 1 - \frac{|Q_{cd}|}{|Q_{ab}|}$$

Por otro lado, encontramos que

$$|Q_{ab}| = nRT_1 \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right)$$

$$|Q_{cd}| = nRT_2 \ln\left(\frac{V_c}{V_d}\right)$$

De esta forma se encuentra que

$$\frac{|Q_{cd}|}{|Q_{ab}|} = \frac{T_2}{T_1} \left( \frac{\ln\left(\frac{V_c}{V_d}\right)}{\ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right)} \right)$$

En las etapas adiabáticas b-c y d-a, se cumple que

$$T_1 V_b^{\gamma-1} = T_2 V_c^{\gamma-1}$$

$$T_1 V_a^{\gamma-1} = T_2 V_d^{\gamma-1}$$

De lo cual fácilmente se obtiene

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}$$

de esta forma encontramos la siguiente relación

$$\frac{|Q_{cd}|}{|Q_{ab}|} = \frac{T_2}{T_1}$$

y la eficiencia del ciclo es

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

**(Los valores de las temperaturas corresponden a la escala Kelvin)**

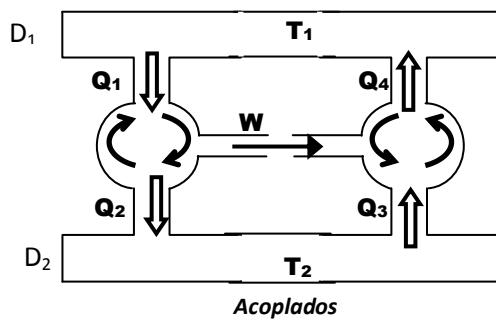
Como vemos, la eficiencia de un ciclo de Carnot sólo depende de las temperaturas extremas y la relación entre la menor y la mayor temperatura es la misma relación entre el calor emitido y el calor absorbido.

Supongamos ahora que el ciclo es usado en una bomba de calor (en el diagrama P-V, es el mismo ciclo, pero en sentido anti-horario). La absorción de calor se realiza en la etapa d-c, mientras que en la etapa b-a se emite. El coeficiente de desempeño, para este caso es

$$COP_C = \frac{|Q_{ab}|}{|W|} = \frac{|Q_{ab}|}{|Q_{ab}| - |Q_{cd}|} = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)^{-1}$$

Entonces, el coeficiente de desempeño para una bomba de calor, con un ciclo de Carnot, es el inverso de su eficiencia cuando se ejecuta como máquina térmica

$$COP_C = \frac{1}{e_c}.$$



Supongamos un sistema compuesto por una máquina térmica acoplada a una bomba de calor, como el mostrado en la figura. La máquina absorbe una cantidad de calor  $Q_1$  de la fuente caliente  $D_1$ , parte la cual usa para hacer trabajo  $W$  sobre la bomba de calor y otra fracción  $Q_2$  es depositada en  $D_2$ . La bomba, por su parte, absorbe una cantidad de calor  $Q_3$ , cuando se hace trabajo  $W$  sobre ésta y deposita una cantidad de calor  $Q_4$  en  $D_1$ . De acuerdo con el principio de Clausius, ya que  $T_1 > T_2$  se debe cumplir

$$Q_4 < Q_1$$

Por otro lado, la eficiencia de la máquina es

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

Mientras que el coeficiente de desempeño de la bomba es

$$COP_C = \frac{Q_4}{W}$$

De lo que se obtiene

$$Q_4 = e_M COP_C Q_1$$

Supongamos ahora, que la bomba funciona con un ciclo de Carnot, entonces se deduce

$$Q_4 = \frac{e_M}{e_c} Q_1$$

Entonces se tiene que

$$\frac{e_M}{e_c} < 1$$

Lo que demuestra el Teorema de Carnot, el cual dice:

**“La máxima eficiencia de una máquina térmica, que funcione entre dos temperaturas extremas  $T_1$  y  $T_2$ , no puede ser mayor que la eficiencia de una máquina de Carnot funcionando entre las mismas temperaturas”.**

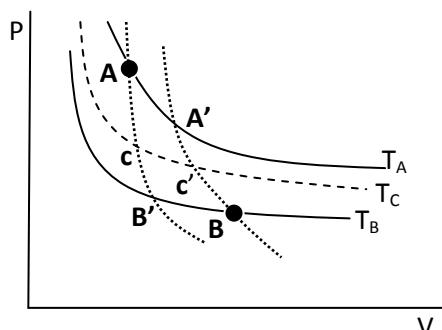
Así, el postulado de Kelvin-Planck, para la segunda ley puede complementarse con el resultado anterior y se obtiene

$$0 < e_M < e_c$$

Lo que nos sugiere que en cualquier diseño de una máquina térmica, se debe tomar en cuenta la eficiencia de la máquina teórica de Carnot, asociada a las mismas temperaturas extremas.

## Entropía

Inicialmente podemos dar una definición funcional de la entropía. Supongamos los estados A y B, de un sistema, representados en un diagrama P-V, como el mostrado.



Como ya sabemos, en el diagrama P-V, por cada punto pasa una única isotermia y una única adiabática. De esta forma, podemos asegurar que ***dos estados diferentes arbitrarios, de un mismo sistema, siempre podrán ser parte de un ciclo de Carnot***, basta con unir, en el diagrama P-V, las isotermas con las respectivas adiabáticas para formar el ciclo, como es mostrado en la figura. En nuestro caso éste corresponde a la secuencia

**A→A'→B→B'→A (en el sentido horario) ó A→B'→B→A'→A (en el sentido anti-horario)**

Podemos suponer que para alcanzar el estado B, el sistema siguió la trayectoria I: **A→A'→B**, en este caso ocurre una absorción de calor  $\Delta Q_{AA'}$  a la temperatura  $T_A$ , pero si en lugar de seguir la secuencia anterior, el sistema hubiese transitado la trayectoria II: **A→B'→B**, entonces se absorbería calor  $\Delta Q_{BB'}$  a la temperatura  $T_B$ . Sabemos que el cambio de energía es independiente de la “trayectoria” que siga el sistema, esto es

$$\Delta E_{AA'B} = \Delta E_{AB'B}$$

Lo cual le da a la energía el carácter de cantidad de estado, esto es:

$$E = E(T) = E(P, V).$$

Vamos a definir una nueva cantidad cuyos cambios no dependen de la “trayectoria”. Analizando el ciclo **(A→A'→B→B'→A)**, se encuentra

$$\frac{|\Delta Q_{AA'}|}{|\Delta Q_{BB'}|} = \frac{T_A}{T_B}$$

esto conduce a la siguiente relación

$$\frac{|\Delta Q_{AA'}|}{T_A} = \frac{|\Delta Q_{BB'}|}{T_B}$$

Si definimos la forma

$$\Delta S \equiv \frac{\Delta Q}{T}$$

como el incremento de una cierta cantidad **S**. Vemos que dicho incremento, en el ciclo mostrado, es el mismo para las trayectorias I y II

$$\Delta S_{AA'B} = \Delta S_{AB'B}.$$

Aún siguiendo la trayectoria alternativa **A→c→c'→B**, se encuentra que

$$\Delta S_{AA'B} = \Delta S_{Acc'B}$$

Nuevamente estamos ante una cantidad cuyo incremento sólo depende de las condiciones iniciales y finales del sistema (independiente de la trayectoria). De esta forma, a cada configuración del sistema se le puede asociar una función de estado

$$S = S(P, V).$$

Nótese que el “espacio” generado en el plano P-V (diagrama P-V) puede representarse como una fina red de curvas isotermas y adiabáticas, lo cual permite representar cualquier trayectoria como una adecuada secuencia de elementos diferenciales isotérmicos y adiabáticos. En esta forma se obtiene, para una trayectoria arbitraria entre dos estados (1 y 2), que

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}.$$

Podemos asociar el incremento o la disminución de entropía, en un sistema, con la absorción o la emisión de calor en éste, respectivamente

$$\Delta S > 0 \rightarrow Q_{abs}$$

$$\Delta S < 0 \rightarrow Q_{em}$$

Es fácilmente demostrable que para un proceso cíclico

$$\oint ds = 0.$$

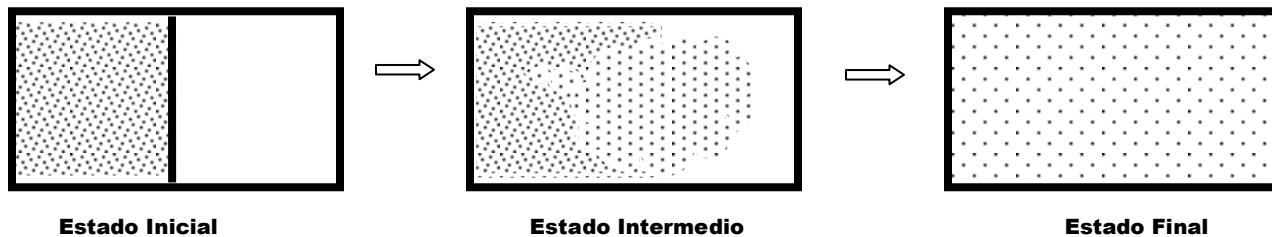
### Procesos reversibles e irreversibles

Se define como proceso reversible aquel en el cual el sistema puede regresar al estado inicial a través de los mismos “pasos”, esto es: el sistema puede transitar la misma serie de estados de equilibrio, representados por cada “punto” de la trayectoria, pero en secuencia inversa. En los procesos representados en un diagrama P-V, se supone que los cambios de estados ocurren extremadamente lentos, tal que se considera que el sistema no alcanza a salirse del equilibrio y pasa de un estado a otro contiguo, sin perder esta condición. Así, todos los estados en la trayectoria presentan sus variables bien definidas, Por lo qué, podemos asegurar que los procesos representados en dichos diagramas son reversibles. En la naturaleza no existe un proceso que pueda considerarse enteramente reversible, sólo los estados final e inicial en los procesos reales pueden ajustarse a la condición de equilibrio.

Al igual que con la energía, para calcular el cambio de la entropía en un proceso irreversible podemos conectar los estados extremos, en el diagrama P-V, con alguna trayectoria manejable que permita este cálculo cómodamente.

Tal vez el ejemplo más notable de proceso irreversible es el que corresponde a la expansión libre de un gas. Imaginemos un gas confinado en un recipiente, que está aislado adiabáticamente del entorno. Supongamos además, que el gas inicialmente ocupa fracción del volumen total mientras que el resto está vacío, tal vez mantenido en estas condiciones con tabique que puede desvanecerse o una membrana que se rompe fácilmente.

### Expansión Libre



Al desvanecerse tabique, el gas se expende libremente y no realiza trabajo, ya que no ejerce presión sobre ninguna pared en la dirección de la expansión. Por otro lado, en nuestro ejemplo consideramos el proceso adiabático, así no habrá intercambio de calor con el entorno. De acuerdo a la primera ley la energía interna no cambia y la temperatura será la misma, sin embargo el estado final del sistema será diferente. Aunque sólo podemos tener una descripción completa de los estados inicial y final, ya que los estados intermedios no están bien definidos en cuanto a sus variables termodinámicas, es posible asociarle al cambio un proceso cuasi-estático con el podamos calcular el cambio de entropía. Un proceso isotérmico que ocurra entre los dos estados (inicial y final) presenta la misma variación de entropía, así

$$\Delta S_{12} = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$n$ : número de moles,  $R$ : constante de los gases y  $V_2 > V_1$ , por lo tanto afirmamos que

$$\Delta S_{12} > 0$$

La entropía en el sistema aumentó, pero nuestro sistema se encontraba aislado, por lo que no pudo entrar calor y, por lo tanto, tampoco entropía. Esto nos hace sospechar, que los procesos irreversibles están relacionados a la generación de entropía. Podemos ahora darle carácter físico a la entropía, como una cantidad que condiciona los procesos pero, que a diferencia de la energía, no es conservada.

Supongamos, ahora, que el sistema vuelve al estado original, usamos nuevamente una isotermia para calcular la variación de entropía y encontramos

$$\Delta S_{21} = nR \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

Evidentemente, tendremos que

$$\Delta S_{21} < 0$$

Así, encontramos que la variación total de entropía en el sistema es nula

$$\Delta S = \Delta S_{12} + \Delta S_{21} = 0$$

Sin embargo sabemos, por experiencia, que el proceso para regresar el sistema al estado inicial no se realiza de forma espontánea (el gas no se recoge solo). El entorno debe realizar un trabajo para comprimir el gas en el volumen  $V_1$ , debemos permitir, además, que el sistema emita calor al medio para que finalice con la misma temperatura. Encontramos entonces en el entorno un aumento de entropía en una cantidad igual a la generada en el proceso irreversible (la expansión libre).

Otro caso notable de procesos irreversibles es la transferencia de calor. Supongamos que una sustancia, a temperatura  $T_1$ , ocupa la mitad de un depósito el cual está aislado adiabáticamente de su entorno, la otra mitad está llena con otra sustancia a una temperatura  $T_2$  (con  $T_1 > T_2$ ). Si ambas sustancias están separadas por una pared diatérmica (conductora de calor), sabemos que el calor se conducirá desde la parte más caliente ( $T_1$ ) a la más fría ( $T_2$ ) y el proceso no cesará hasta alcanzar el equilibrio ( $T_1 = T_2$ ). De nuevo, estamos ante un proceso irreversible, ya que es imposible (según la experiencia) que el sistema regrese a las mismas condiciones iniciales a través de los mismos "pasos".



En un instante cualquiera, durante el proceso, la cantidad de calor que fluye de lado 1 al 2 es  $dQ$ , por lo tanto la variación de entropía en este lado es negativa y está dada por

$$dS_1 = \frac{dQ}{T_1}$$

Por su parte, la región 2 absorbe la misma cantidad de calor, en este caso la variación de entropía es positiva y tiene la forma

$$dS_2 = \frac{dQ}{T_2}$$

La variación total de entropía en el sistema es entonces

$$dS = dS_1 + dS_2 = dQ \left( -\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right)$$

La relación entre las temperaturas nos permiten afirmar que

$$dS > 0$$

Esto es, la entropía en el sistema asilado crece, mientras que en el entorno no se altera.

Estos dos ejemplos son parte de un gran número de situaciones en las cuales se evidencia un aumento de entropía en los procesos irreversibles. Podemos afirmar entonces, en base a la experiencia, que la condición para que un proceso tenga lugar, de manera espontánea, es que la entropía aumente.

$$\Delta S_{irreversibles} > 0$$

Definimos la entropía del universo,  $S_U$ , como la suma de la entropía del sistema más la correspondiente al entorno,

$$S_U \equiv S_{sistema} + S_{entorno}$$

Como se dijo anteriormente:

***“todos los procesos en la naturaleza son irreversibles”***,

con lo cual se puede afirmar:

***“La entropía del universo está en constante crecimiento”***.

$$dS_U > 0$$

En conclusión, los procesos en la naturaleza están gobernados por las siguientes condiciones

- |                                |               |                  |  |
|--------------------------------|---------------|------------------|--|
| 1. $E_U = \text{CONSTANTE}$    | $\rightarrow$ | $\Delta E_U = 0$ | <b><i>La energía del universo es constante</i></b> |
| 2. $S_U \neq \text{CONSTANTE}$ | <i>con</i>    | $\Delta S_U > 0$ | <b><i>La entropía del universo aumenta</i></b>     |

## Cálculo de la entropía

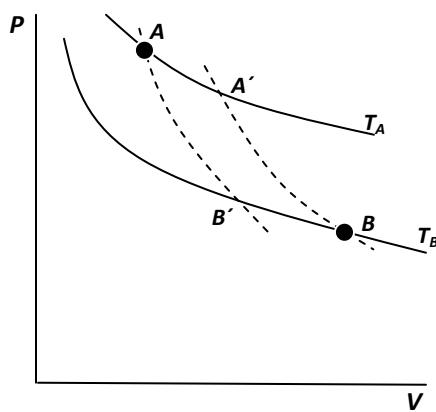
Como hemos visto, la entropía es una función de estado: los cambios no depende del proceso que siga el sistema, sólo de su configuración inicial y final. No importa lo “enredado” que resulte un proceso para que el sistema pase de un estado a otro, el cambio “ $\Delta S$ ”, al igual que el cambio de energía “ $\Delta E$ ”, será el mismo como si el sistema hubiese cambiado a través del “más simple” proceso quasi-estático. Entonces, para calcular los cambios de entropía en un sistema, basta “unir” los estados inicial y final (**a** y **b**) mediante una adecuada trayectoria reversible, en el diagrama P-V, y sobre ésta aplicar la forma

$$\Delta S = \int_a^b \frac{dQ_{rev}}{T}$$

**Es conveniente especificar que el subíndice “rev” indica que la cantidad de calor, usada en la ecuación anterior, está relacionada a la trayectoria asumida y no al proceso real.**

A continuación estandarizaremos el cálculo de la variación de entropía usando como modelo un gas ideal, de coeficiente adiabático  $\gamma$ . Supongamos entonces que “n” moles de un gas ideal, pasan de un estado de equilibrio **A** a otro estado de equilibrio **B**. Todos los estados de equilibrio pueden ser representados en un diagrama P-V, como puntos en este espacio. Sabiendo además, que por cada uno de estos puntos pasa una única isotérmica y una única adiabática, podemos asegurar, como se mencionó antes, que: **dos estados arbitrarios de equilibrio de un sistema siempre podrán formar parte de un ciclo de Carnot**. Bajo esta premisa, podemos “unir” ambos estados con una adecuada combinación de líneas isotermas y adiabáticas, lo que permitirá un cálculo de entropía siguiendo este tipo de trayectoria.

Los dos estados (**A** y **B**) del sistema están “unidos” en plano P-V, como se indica en la figura.



Al seguir la trayectoria **A-A'-B**, vemos que el proceso reversible asociado, es isotérmico en **A-A'** y adiabático para **A'-B**, entonces el calor asociado a esta trayectoria es

$$\Delta Q_{rev} = \Delta Q_{AA'} = nRT_A \ln \frac{V_{A'}}{V_A}$$

Por otro lado, tenemos

$$T_A V_{A'}^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1} \rightarrow V_{A'} = \left(\frac{T_B}{T_A}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} V_B$$

Al sustituir esta relación en la anterior ecuación se obtiene

$$\Delta Q_{rev} = nRT_A \left[ \frac{1}{1-\gamma} \ln \left( \frac{T_B}{T_A} \right) + \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right) \right]$$

A partir de lo cual, encontramos el cambio de entropía como

$$\Delta S_{AB} = \frac{\Delta Q_{rev}}{T_A} = nR \left[ \frac{1}{1-\gamma} \ln \left( \frac{T_B}{T_A} \right) + \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right) \right]$$

Esta ecuación nos permite calcular  $\Delta S$ , entre dos estados, cualquiera que estos sean, de un sistema compuesto por un gas ideal de coeficiente adiabático  $\gamma$ . Nótese que esta forma no está restringida a procesos reversibles, incluye todos los procesos (reversibles e irreversibles).

Algunas situaciones puntuales pueden analizarse de la expresión anterior

1.- El estado final e inicial tienen la misma temperatura, entonces la expresión anterior se reduce a

$$\Delta S_{AB} = nR \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right)$$

En esta forma, vemos que el cálculo de la variación de entropía puede hacerse considerando un proceso reversible **isotérmico** con igual cambio de estados.

2.- El volumen del sistema es igual en los estados inicial y final, entonces se encuentra

$$\Delta S_{AB} = nR \left[ \frac{1}{1-\gamma} \ln \left( \frac{T_B}{T_A} \right) \right] = nC_V \ln \left( \frac{T_A}{T_B} \right)$$

En este caso la variación de entropía es calculada como la de un proceso reversible **isocórico**.

3.- La presión final y la inicial coinciden, entonces se obtiene

$$\Delta S_{AB} = \frac{\Delta Q_{rev}}{T_A} = nR \left[ \frac{\gamma}{1-\gamma} \ln \left( \frac{T_B}{T_A} \right) \right] = nR \left[ \frac{\gamma}{1-\gamma} \ln \left( \frac{V_B}{V_A} \right) \right]$$

En esta ocasión la variación de entropía, se calcula asociándole un proceso reversible **isobárico**.

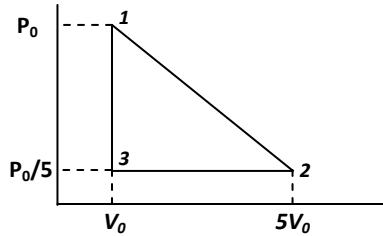
4.- Un caso muy particular es aquel en el cual una combinación de volumen y temperatura en los estados inicial y final, luego de un proceso arbitrario, conlleven a la relación  $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$ , así se encuentra

$$\Delta S_{AB} = 0$$

En este caso, la variación de entropía es la correspondiente a la de un proceso irreversible **adiabático**.

Es importante hacer notar, que todos los casos se refieren a procesos de cualquier tipo (reversibles e irreversibles) a los que se les asocia un proceso reversible que permita un cálculo de sencillo de la variación  $\Delta S$ .

### Problemas



1.- La figura representa un ciclo, al que es sometido un mol de gas ideal, cuyo calor específico molar a volumen constante es  $C_V = 12.5 \text{ joul/mol-K}$ . Si  $V_0 = 2.0 \text{ lts}$  y  $P_0 = 15.0 \text{ atm}$ s. El conjunto de temperaturas  $T_1, T_2$  y  $T_3$  es el siguiente:

- a)  $T_1 = 88.5^\circ\text{C}, T_2 = 361.5^\circ\text{C}$  y  $T_3 = -329.3^\circ\text{C}$   
 b)  $T_1 = 88.5^\circ\text{C}, T_2 = 88.5^\circ\text{C}$  y  $T_3 = -329.3^\circ\text{C}$   
 c)  $T_1 = 88.5^\circ\text{C}, T_2 = 88.5^\circ\text{C}$  y  $T_3 = -200.7^\circ\text{C}$   
 d) *ninguno de éstos*

2.- En el ciclo del problema anterior se encuentra que el trabajo de 1 a 2 es:

- a)  $W_{12} = 48 \text{ atm-lts}$       b)  $W_{12} = 72 \text{ atm-lts}$       c)  $W_{12} = 24 \text{ atm-lts}$       d) *ninguno de éstos*

3.- El calor absorbido es:

- a)  $Q_{abs} = 59.7 \text{ atm-lts}$       b)  $Q_{abs} = 107.7 \text{ atm-lts}$       c)  $Q_{abs} = 24.0 \text{ atm-lts}$

4.- La eficiencia del ciclo es:

- a)  $e \approx 0.45$       b)  $e \approx 0.8$       c)  $e \approx 0.35$       d)  $e \approx 1.25$

5.- La entropía generada en la etapa de 3 a 1 es

- a)  $\Delta S_{31} \approx -0.2 \text{ atm-lts/K}$       b)  $\Delta S_{31} \approx 0.2 \text{ atm-lts/K}$       c)  $\Delta S_{31} \approx 0.4 \text{ atm-lts/K}$       d)  $\Delta S_{31} \approx -0.4 \text{ atm-lts/K}$

6.- La entropía generada en un ciclo

- a)  $\Delta S_{31} \approx -0.332 \text{ atm-lts/K}$       b)  $\Delta S_{31} \approx 0.332 \text{ atm-lts/K}$       c)  $\Delta S_{31} = 0 \text{ atm-lts/K}$       d)  $\Delta S_{31} \approx -0.4 \text{ atm-lts/K}$

7.- Se tiene una máquina térmica que, con una eficiencia  $e = 0.3$ , absorbe energía de un depósito a razón de **900 joul/s**. El trabajo que dicha máquina hace en una hora es

- a)  $W_N = 270 \text{ joul}$       b)  $W_N = 972000 \text{ joul}$       c)  $W_N = 27000 \text{ joul}$       d)  $W_N = 972 \text{ joul}$

8.- Suponga que nos ofrecen una máquina térmica que funciona entre  **$50^\circ\text{C}$**  y  **$150^\circ\text{C}$** . Al describirla, el vendedor especifica distintas eficiencias bajo diferentes modalidades de uso. ¿Cuál de los siguientes valores es el más fiable para describir el rendimiento de esta máquina?

- a)  $e = 0.42$       b)  $e = 0.55$       c)  $e = 0.25$       d)  $e = 0.75$

9.- En una olla de presión se calientan **0.5 moles** de un gas ideal, cuyo calor específico a volumen constante es  **$C_v = 12.5 \text{ joul/mol}\cdot\text{K}$** , desde  **$25^\circ\text{C}$**  hasta  **$125^\circ\text{C}$** . La entropía generada en esta operación es

- a)  **$\Delta S=11.2 \text{ joul/K}$**       b)  **$\Delta S=-11.2 \text{ joul/K}$**       c)  **$\Delta S=2.2 \text{ joul/K}$**       d) ninguno de éstos

10.- Un mol de gas está encerrado en un contenedor aislado (adiabático), tal que ocupa la mitad del volumen disponible, mantenido en estas condiciones por una membrana. Si se rompe dicha membrana permitiendo que el gas se expanda libremente, el cambio de entropía al alcanzar el equilibrio es

- a)  **$\Delta S = 5.8 \text{ joul/K}$**       b)  **$\Delta S = 5.8 \times 10^{-2} \text{ joul/K}$**       c)  **$\Delta S = -5.8 \times 10^{-2} \text{ joul/K}$**       d) ninguna de estas

11.- Suponga que se hierve 300 gr de alcohol etílico hasta producir la evaporación total. La entropía generada en este proceso es entonces

- a)  **$\Delta S=100 \text{ joul/K}$**       b)  **$\Delta S=350 \text{ joul/K}$**       c)  **$\Delta S=730 \text{ joul/K}$**       d) **otro =**

12.- dos moles de un gas ideal, de calor específico a volumen constante  **$C_v = 12.5 \text{ joul/mol}\cdot\text{K}$** , se mantienen en un envase de **3.0 lts** a una temperatura  **$T=27^\circ\text{C}$** . Suponga que al calentar el sistema a  **$80^\circ\text{C}$**  el envase se expande y alcanza una capacidad de **5.0 lts**. La entropía generada en el sistema por este proceso es

- a)  **$\Delta S=100 \text{ joul/K}$**       b)  **$\Delta S=10.0 \text{ joul/K}$**       c)  **$\Delta S=1.0 \text{ joul/K}$**       d) **otro =**