

Entropía - Máquinas térmicas

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

La primera ley de la termodinámica expresa que la energía de un sistema se conserva si el mismo está aislado, que podría enunciarse simplemente como “no se puede crear ni perder energía”. Si un sistema gana energía es porque la está recibiendo, en forma de calor o trabajo (y el exterior perdiendo igual cantidad), y si pierde es porque está entregando energía (al exterior). Pero esta ley no impone ninguna restricción con respecto a la dirección de los procesos. El segundo principio de la termodinámica parte de la base experimental que el calor y el trabajo, aunque son dos formas de energía que contribuyen de igual manera a la energía interna, tienen sus diferencias. El trabajo se puede transformar en su totalidad en otras formas de energía: por ejemplo, en energía potencial al subir un cuerpo entregándole trabajo, en energía cinética al empujar un cuerpo, en calor debido al trabajo de la fuerza de rozamiento, etc. Por otra parte todos los esfuerzos para diseñar un proceso de conversión continua y completa de calor en trabajo (o energía mecánica o eléctrica) han sido imposibles de crear. Es decir que experimentalmente se comprueba que existen limitaciones en la transformación de calor en trabajo.

Enunciados de la segunda ley

La segunda ley de la termodinámica puede formularse de muchas maneras distintas, todas ellas equivalentes aunque esto no resulte obvio a primera vista. Pero todas ellas nos dan un criterio para determinar si un proceso es posible o no, pues algunos a pesar de que cumplan el principio de conservación de la energía son imposibles. Las dos maneras más comunes de enunciar el segundo principio son:

Postulado de Lord Kelvin: *“Es imposible tomar calor de una fuente a una cierta temperatura y convertirlo totalmente en trabajo sin ningún otro cambio en el sistema o en el medio ambiente”.*

Postulado de Clausius: *“Es imposible que el calor pase por sí mismo de un cuerpo de menor temperatura a otro a mayor temperatura”.*

Procesos reversibles

Los procesos reversibles son una idealización de procesos reales, todos ellos irreversibles, como cuando hablamos de gases o fluidos ideales. Estas condiciones, si bien son muy restrictivas, permiten lograr conclusiones de fácil interpretación, que si bien no responden exactamente a las condiciones reales, orientan adecuadamente la interpretación de los fenómenos. Se puede definir si un proceso es reversible si se cumple que *“mediante una pequeña*

modificación (deberíamos hablar de una variación infinitesimal) de las condiciones externas se puede invertir el sentido del proceso". Por ejemplo consideremos un cubito de hielo a 0°C en un ambiente que se encuentra a 20°C. Evidentemente se derretirá al cabo de cierto tiempo. Para saber si este proceso (la fusión del hielo) es (o no) reversible vamos a pensar que pasaría si cambia "un poquito" la temperatura del ambiente (o sea, un cambio pequeño en las condiciones externas). Supongamos, haciendo interpretación propia que disminuye a 19,9°C y preguntémonos ¿se solidificará hielo que se había fundido?. Evidentemente la respuesta es no, por lo cual el proceso no es reversible, siendo entonces irreversible!

Para darte una idea de un proceso reversible en este contexto podemos considerar que sucede si el hielo se encuentra inmerso en una habitación cuya temperatura sea de 0,0001 °C. El hielo igualmente se va a fundir, más allá de que sea con mucha lentitud (recordemos que a presión atmosférica normal la temperatura de fusión del hielo es de 0°C). Ahora bien, si alteramos la temperatura del ambiente llevándola a, por ejemplo, -0,001 °C (un cambio muy pequeño en las condiciones externas) el hielo que se estaba fundiendo se volvería a congelar. Este proceso es considerado reversible

Entropía

Hay una manera cuantitativa de formular el segundo principio, pero para ello debemos definir el concepto de **entropía "S"**, que en términos sencillos podríamos decir que es una medida del desorden microscópico del sistema. En general es bastante complicado calcular cuantitativamente la variación de entropía de un sistema, por eso vamos a estudiar un caso particularmente sencillo que es calcular el cambio de entropía **debido solamente a la transferencia de calor para un proceso a temperatura constante**. La variación de entropía en estas transformaciones se calcula como:

$$\Delta S = \frac{Q}{T \text{ (Kelvin)}}$$

Cuando decimos cambios de entropía "debido solamente a la transferencia de calor para procesos a temperatura constante" que lo único que sucede es que absorbe o libera calor. En estos casos podemos incluir los cambios de estado, las evoluciones isotérmicas, las fuentes de máquinas térmicas o frigoríficas o de los fenómenos de transmisión del calor.

En estos procesos donde sólo hay variación de entropía debido a transferencia de calor podemos concluir que si un cuerpo absorbe calor $\Delta S > 0$ la entropía

aumenta (recordemos que la temperatura en Kelvin siempre es positiva), y si libera calor $\Delta S < 0$ la entropía disminuye.

¿Qué relación tiene esta cantidad “la entropía” con el desorden en un sistema? La termodinámica se basa en describir la materia mediante propiedades macroscópicas como la temperatura y la presión, pero estas propiedades dependen del comportamiento de las muchísimas moléculas que constituyen el sistema. Se puede demostrar que **“a un aumento de la entropía en un sistema le corresponde un aumento en el desorden de las moléculas que constituyen el sistema”**. Por eso decimos que la entropía es una medida del desorden microscópico del sistema.

¿Qué tiene que ver la entropía con el segundo principio? La experiencia indica que si tenemos un sistema aislado y evoluciona de un estado inicial a otro final la entropía no disminuye, es decir que aumenta o permanece constante. ¿Y si el sistema no está aislado? Entonces interactúa con el exterior y en este caso la entropía del sistema puede disminuir, pero lo hará a expensas del aumento de la entropía del exterior, y en conjunto la entropía del todo (sistema más medio) no puede disminuir. A la variación de entropía del medio más la del sistema se la llama variación de entropía del universo y esta debe ser mayor igual que cero, que es lo mismo que decir “no puede disminuir”.

Entonces un criterio cuantitativo para determinar si un proceso es posible o no de acuerdo al segundo principio es calcular en cuanto varía la entropía del sistema y la del medio que interactuó con mi sistema durante el proceso y verificar si suma (la entropía del universo = sistema + medio) debe ser mayor o igual a cero. Como nosotros solamente vamos a calcular las **variaciones** de entropía que ocurren durante los procesos, para que sea posible una transformación deberemos probar que la variación total de entropía $\Delta S_{\text{universo}} (\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{medio}})$ nunca puede ser menor a cero.

Veamos todo lo que hablamos hasta ahora con un ejemplo sencillo donde podemos calcular en cuanto varía la entropía de un sistema no aislado. Tenemos un bloque de hielo en equilibrio con agua líquida (que llamaremos sistema) que está en un ambiente a 20°C (medio). Naturalmente el hielo se funde pasando del estado sólido (más ordenado) al estado líquido (más desordenado), por lo que la entropía del hielo aumenta. Supongamos que queremos calcular la variación de entropía del sistema en el tiempo en que se funde 1 gr de hielo (suponemos también que hay mucho más que un gramo de hielo, por lo tanto el sistema hielo más agua seguirá a una temperatura de 0°C, recuerden que hasta que no se funda todo el hielo no empieza a aumentar la temperatura), como lo único que sucede en este proceso es que el hielo absorbe calor, tenemos:

$$\Delta S_{\text{hielo}} = \frac{Q}{T} = \frac{80 \text{ cal}}{273 \text{ K}} = 0,293 \text{ cal / K}$$

Este aumento es mayor que la pérdida de entropía del ambiente (el ambiente libera calor y por lo tanto disminuye su entropía), si consideramos que el ambiente es lo suficientemente grande como para que la variación de su temperatura resulte despreciable, entonces:

$$\Delta S_{\text{ambiente}} = \frac{Q}{T} = \frac{-80 \text{ cal}}{293 \text{ K}} = -0,273 \text{ cal / K}$$

Siendo la variación de entropía del conjunto (sistema más medio) positiva, es decir la entropía del conjunto (o del universo) aumenta:

$$\Delta S_{\text{ambiente}} + \Delta S_{\text{hielo}} = 0,293 \text{ cal / K} + (-0,273 \text{ cal / K}) = 0,02 \text{ cal / K}$$

Además si la entropía del universo aumentó estamos frente a un proceso irreversible.

$$\text{En una transformación irreversible} \Rightarrow \Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{medio}} > 0$$

El proceso inverso, en el cual el ambiente absorbe calor del sistema convirtiéndose el agua líquida en hielo, naturalmente es imposible, este resultado experimental es lo que explica el segundo principio, pues en este caso absurdo la entropía del universo, o el desorden microscópico, disminuiría, violando este principio.

Si la temperatura de un cuerpo varía no podremos usar la expresión que hemos estado usando hasta ahora, ya que, recordemos, solamente es válida para procesos en los cuales la temperatura se mantiene constante. Si queremos calcular la variación de entropía de un cuerpo cuya temperatura aumenta o disminuye deberemos encontrar un camino reversible y aplicar reiteradamente la expresión anterior, lo que significa evaluar una integral entre los puntos iniciales y finales del proceso, obteniéndose:

Para sustancias que se encuentren en estado sólido o líquido:

$$\Delta S = c_e . m . \ln \frac{T_f}{T_0}$$

Para gases que se calientan o enfrían a volumen constante resulta válida la siguiente:

$$\Delta S = c_v . n . \ln \frac{T_f}{T_0} = c_v . n . \ln \frac{P_f}{P_0}$$

Si se trata de gases que se calientan o enfrían a presión constante obtenemos:

$$\Delta S = c_p . n . \ln \frac{T_f}{T_0} = c_p . n . \ln \frac{V_f}{V_0}$$

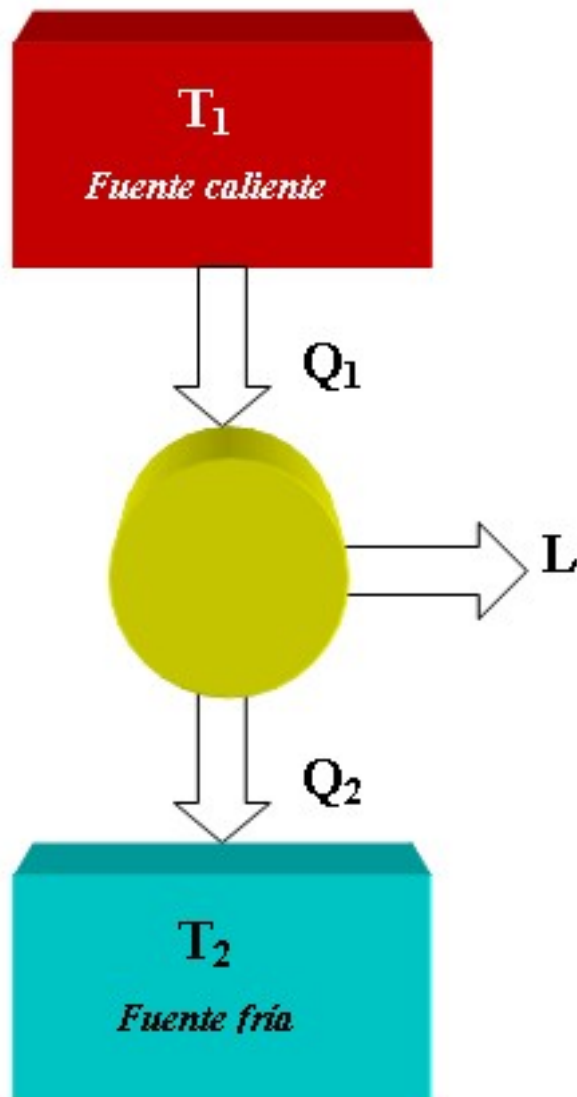
Máquinas térmicas

La segunda ley no prohíbe la producción de trabajo a partir del calor, solo prohíbe la conversión total de calor en trabajo. Solo una fracción del calor absorbido puede ser transformada en trabajo en un proceso cíclico, y esta es la base de un montón de máquinas que utilizan el calor para transformarlo en “energía útil”.

Una *máquina térmica* es un mecanismo que produce trabajo a partir del calor en un proceso cíclico.

No entraremos en detalles pero vale comentar que cualquier ciclo con sentido horario puede asociarse a una máquina térmica. Los procesos esenciales de una máquina térmica los podemos resumir en: la absorción de calor a alta temperatura, la producción de trabajo y la liberación de calor a baja temperatura. Para el tratamiento teórico de las máquinas térmicas se supone que los depósitos donde se producen el calentamiento del agua (caldera) y el enfriamiento del vapor (condensador) están a temperatura constante y pueden

absorber o liberar calor sin cambiar su temperatura, esto lo denominaremos como que son dos fuentes (una caliente y la otra fría) a temperatura constante. Esto se puede esquematizar:



MÁQUINA TÉRMICA

$$Q_1 = L + Q_2 \quad Q_2 > 0$$

RENDIMIENTO

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

RENDIMIENTO IDEAL

$$\eta_{Ideal} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta < \eta_{Ideal} \rightarrow \text{real, irreversible} \Leftrightarrow \Delta S_{universo} > 0$$

$$\eta = \eta_{Ideal} \rightarrow \text{ideal, reversible} \Leftrightarrow \Delta S_{universo} = 0$$

$$\eta > \eta_{Ideal} \rightarrow \text{imposible, no cumple 2º ppio}$$

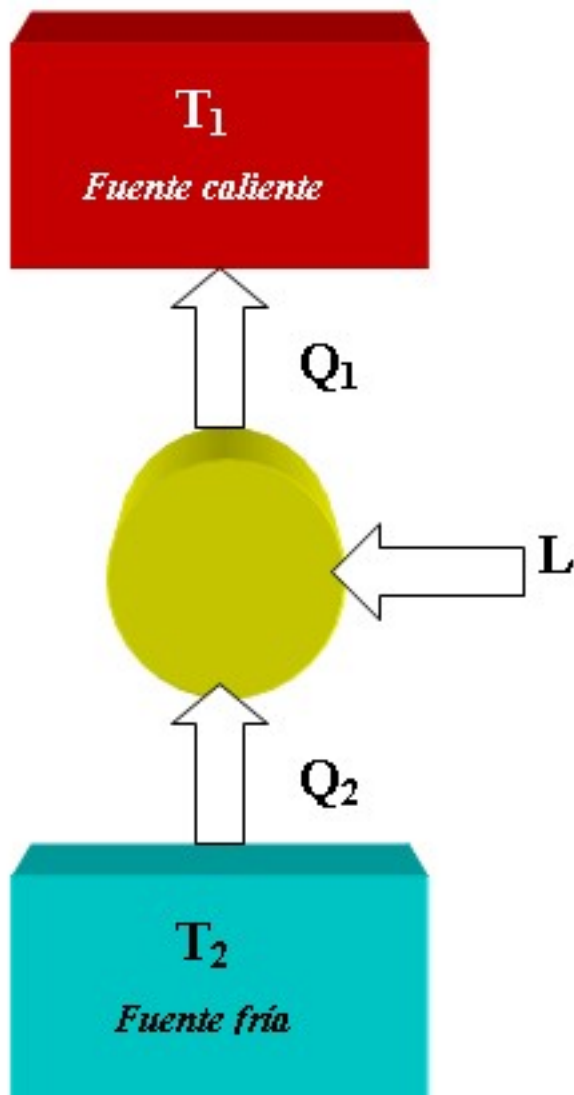
Un ejemplo común de máquina térmica es la máquina de vapor que mueve un tren. En esta máquina tenemos una caldera (fuente caliente) que entrega calor, esta energía en forma de calor la máquina la transforma en trabajo para mover la locomotora, pero no convierte toda la energía en trabajo, parte de ella es liberada también en forma de calor al ambiente.

Máquinas frigoríficas

A veces necesitamos una máquina que funcione “al revés” que una térmica, por ejemplo en una heladera o un aire acondicionado necesitamos mantener el interior a una temperatura menor que la exterior ¿Cómo conseguimos esto si sabemos que espontáneamente hay un flujo de calor del exterior a mayor temperatura, hacia interior a menor temperatura. Para mantener el interior que deseamos refrigerar a una temperatura inferior al exterior, constantemente debemos sacar el calor que ingresa del exterior, o sea que necesitamos absorber calor a baja temperatura (del interior) y ese calor debe ser continuamente rechazado a los alrededores a mayor temperatura. Como el resultado final es transmitir el calor de un cuerpo a menor temperatura (interior) a otro de mayor temperatura (exterior) de acuerdo al segundo principio esto es imposible que suceda de manera espontánea, es decir sin intervención externa. Para ese propósito debemos suministrar energía externa en forma de trabajo, pensemos que al “enchufar la heladera/aire para que funcione” le estamos entregando un trabajo (en este caso eléctrico, lo estudiaremos en breve) para que la máquina sea factible.

El diagrama de una máquina frigorífica es exactamente inverso que el de una máquina térmica, suponiendo las mismas condiciones: la máquina es cíclica, y las temperaturas del interior (T_2) y el exterior (T_1) se mantienen constantes. Como la máquina realiza un ciclo la variación de energía interna (y de su entropía) es cero. Cualquier ciclo con sentido antihorario puede asociarse a una máquina frigorífica,

Noten que el rendimiento de una máquina frigorífica puede ser mayor que 1, algo imposible para las máquinas térmicas. Si, por ejemplo, tenemos una máquina frigorífica reversible que funciona entre 200K y 300K, $\omega = 2$. Además cuanto menor sea la diferencia de temperaturas (más chico sea $T_1 - T_2$) mayor será ω para máquinas reversibles; claro pues si la diferencia de temperaturas es muy grande me va a costar mucho trabajo transmitir calor del ambiente frío al exterior a mucha mayor temperatura.



$$L + Q_2 = Q_1$$

$$\textit{Eficiencia} \quad \omega = \frac{Q_2}{L}$$

$$\textit{Eficiencia Ideal} \quad \omega_{\textit{Ideal}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

$$\omega < \omega_{\textit{Ideal}} \rightarrow \textit{real, irreversible} \Leftrightarrow \Delta S_{\textit{universo}} > 0$$

$$\omega = \omega_{\textit{Ideal}} \rightarrow \textit{ideal, reversible} \Leftrightarrow \Delta S_{\textit{universo}} = 0$$

$$\omega > \omega_{\textit{Ideal}} \rightarrow \textit{imposible, no cumple 2^\circ ppio}$$