

Segundo principio de la termodinámica

6.1. Procesos termodinámicos reversibles e irreversibles

Un proceso termodinámico reversible es aquel que podemos realizar también en el sentido inverso, sin ningún inconveniente, de tal forma que el sistema y el entorno vuelven a sus estados iniciales. Si podemos realizar un proceso por medio de una sucesión de estados de equilibrio termodinámico; entonces el proceso es reversible, pues podremos realizarlo en sentido inverso.

Un ejemplo de proceso reversible puede ser la expansión adiabática lenta de un gas ideal como muestra la figura 6.1. En realidad un proceso reversible se puede caracterizar por una sucesión de estado de equilibrio que se recorren muy lentamente. *Muy lentamente* significa que en todo momento el sistema se puede considerar en equilibrio termodinámico. Es por ello que un proceso reversible se lo puede identificar por medio de una curva en un gráfico del espacio de estados de equilibrio.

Para caracterizar un proceso irreversible denotaremos también los estados termodinámicos del entorno del sistema. Digamos que existe un proceso termodinámico tal que el estado inicial del sistema de interés es A_s ; mientras que el estado inicial del entorno es A_e . El proceso termodinámico es tal que el sistema de interés llega al estado B_s ; mientras que el entorno se encuentra finalmente en el estado B_e . Siempre es posible realizar un proceso termodinámico que lleve al sistema de interés del estado B_s al estado inicial A_s ; diremos que el proceso inicial es irreversible si cuando llevamos al sistema al estado inicial el entorno no vuelve a su estado inicial A_e sino a otro estado termodinámico. O sea que para llevar al sistema al estado original uno es forzado a cambiar el estado del entorno desde su estado inicial.

Un ejemplo de proceso irreversible puede ser la expansión adiabática libre de un gas ideal como muestran las figuras 6.2 y 6.3.

Este proceso parte de un estado inicial que no muestra equilibrio termodinámico; sin embargo, el sistema, con el correr del tiempo adquiere dicho equilibrio. El estado final mostrado esquemáticamente en la figura 6.3 es un estado de equilibrio y vemos que no retornará por sí solo al estado inicial.

Además notamos que en este proceso particular, nada cambia en el entorno, dado que no se ha hecho trabajo ni ha habido intercambio de calor.

Es posible por medio de una sucesión de compresiones infinitesimales lograr que el sistema vuelva al estado termodinámico inicial, donde sólo

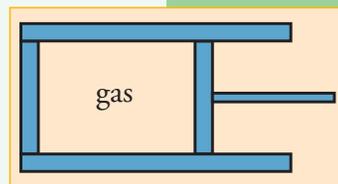


Figura 6.1. Diagrama de un proceso de expansión adiabática de un gas ideal. Las paredes son adiabáticas y el pistón, que se mueve muy lentamente, impide el paso del calor también.

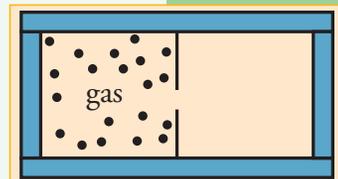


Figura 6.2. Diagrama de un proceso de expansión adiabática libre de un gas ideal. Las paredes son adiabáticas y existe un orificio en el tabique que separa ambos compartimientos. Inicialmente todo el gas está en el compartimiento de la izquierda.

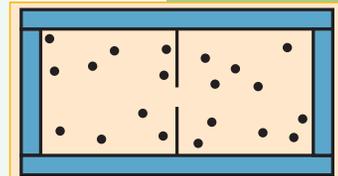


Figura 6.3. Diagrama del estado final de un proceso de expansión adiabática libre de un gas ideal. La moléculas se han repartido entre los dos compartimientos.

ocupaba el compartimiento izquierdo y manteniendo la misma temperatura inicial; pero esto necesariamente ocasionará cambios en el entorno del sistema. Por lo que el proceso es irreversible.

Experimento de la expansión libre de Gay-Lussac y Joule

El experimento de Joule consiste en medir la temperatura en el estado inicial y final de la expansión adiabática libre de un gas.

Originalmente se observó que la temperatura no cambió en dicho experimento; que es lo que corresponde al comportamiento de gases ideales. Experimentos con gases reales muestran pequeños apartamientos del comportamiento de gases ideales.

6.2. Procesos termodinámicos cíclicos en diagramas P-V

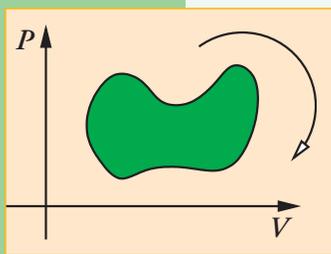


Figura 6.4.

Diagrama de un proceso cíclico en el espacio de estados en término de las variables presión P y volumen V . Para este caso en que el recorrido del ciclo es en el sentido horario, como indica la flecha, si llamamos A al área encerrada por la curva cerrada, se tiene que el trabajo W coincide con A ; esto es, $W = A$.

Un proceso se dice cíclico cuando regresa a algún estado inicial.

Supongamos un proceso reversible cíclico en un diagrama presión-volumen. Como la energía interna es una función de estado, al recorrer un ciclo, la energía interna no cambia. Por otro lado, dado que en una transformación infinitesimal el trabajo ΔW se puede expresar por $P \Delta V$, se deduce que si el ciclo es en sentido horario el trabajo W es el área encerrada en el ciclo; mientras que si el ciclo tiene el sentido anti-horario, el trabajo W es menos el área encerrada en el ciclo (ver la figura 6.4).

A los procesos cíclicos se los suele llamar motores térmicos.

Un motor térmico es entonces una máquina que repite sus estados con el transcurso del tiempo, intercambiado calor con el entorno y produciendo trabajo (posiblemente negativo).

La aplicación del primer principio de la termodinámica implica el balance entre el calor intercambiado y el trabajo producido en un proceso cíclico, como indica la figura 6.5.



Figura 6.5.

Esquema de un proceso cíclico donde se indica el posible ingreso al sistema de una cantidad de calor Q y la posible producción de trabajo W .

6.3. Segunda ley de la termodinámica

Se usa indistintamente el nombre de segunda ley o segundo principio de la termodinámica. El segundo principio de la termodinámica restringe aún más los procesos termodinámicos que pueden ocurrir en la naturaleza. Veremos varios enunciados del segundo principio.

6.3.1. Enunciado de Kelvin-Planck

L 6.1 Es imposible en un proceso cíclico que el resultado sea el intercambio de calor con un solo reservorio y la producción de trabajo positivo.

Conocido como el enunciado de Kelvin-Planck. Es de notar que William Thomson es la misma persona que Lord Kelvin.

Este enunciado, indica que el diagrama mostrado en la figura 6.5 para un proceso

cíclico, no es lo suficientemente descriptivo. El enunciado de Kelvin-Planck nos indica que en un motor térmico se necesita más de un reservorio de calor. Lo más sencillo es considerar dos, como indica la figura 6.6

6.3.2. Móvil perpetuo de segunda especie

Con frecuencia se dice que el segundo principio de la termodinámica impide la posibilidad de construir un *móvil perpetuo de segunda especie*. Un móvil perpetuo de segunda especie es un dispositivo, o máquina, capaz de realizar procesos cíclicos indefinidamente que produce trabajo externo intercambiando calor con una única fuente térmica.

6.3.3. Enunciado de Clausius

Consideremos el caso particular en que el trabajo W es cero. Dado que se debe satisfacer el primer principio, los intercambios de calor con los dos reservorios se deben cancelar en este caso; por lo que solamente hay dos posibilidades, como se indica en las figuras 6.7 y 6.8. En el caso a) la primera ley se cumple por medio del balance

$$\Delta U = 0 = Q_2 - Q_1; \quad (6.1)$$

mientras que en el caso b) se cumple por medio de

$$\Delta U = 0 = -Q_2 + Q_1. \quad (6.2)$$

Aclaremos nuevamente que estamos usando la convención de que el sentido de las flechas indica el flujo de calor, y por lo tanto el signo en frente de las cantidades. En general, las expresiones Q_2 , Q_1 y W se asumen positivas o cero.

La pregunta natural es:

¿cuál de los dos casos ocurre en la naturaleza?

Esto se aclara con otra formulación de la segunda ley debida a Clausius, que es la siguiente:

L.6.2 No existe un proceso termodinámico cuyo solo efecto sea extraer calor de un reservorio y entregarlo a otro reservorio de temperatura mayor.

El enunciado de Clausius indica que sólo el caso a) es el real; dado que estamos asumiendo que $T_2 > T_1$.

Es posible probar que los dos enunciados son equivalentes.

6.3.4. Equivalencia de los enunciados de Kelvin-Planck y Clausius

- *Falsedad de L.6.1 implica falsedad de L.6.2*

Comencemos por asumir que 6.1 es falso; luego existe un motor térmico que opera

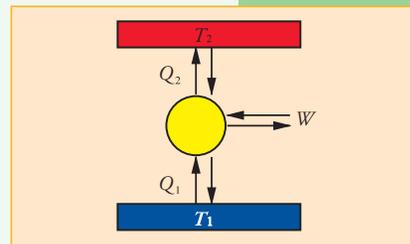


Figura 6.6. Esquema de un proceso cíclico, denotado por el círculo amarillo; que intercambia calor Q_2 con el reservorio a temperatura T_2 y Q_1 con el reservorio a temperatura T_1 . El sistema puede producir un trabajo W . Se asume que $T_2 > T_1$. El sentido de las flechas indicarán el signo de la cantidad respectiva. En el caso del calor es positivo si la flecha se dirige al motor térmico y negativo de la otra forma. En el caso del trabajo, es positivo si la flecha se dirige hacia afuera del motor térmico.

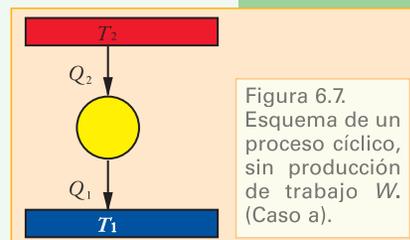


Figura 6.7. Esquema de un proceso cíclico, sin producción de trabajo W . (Caso a).

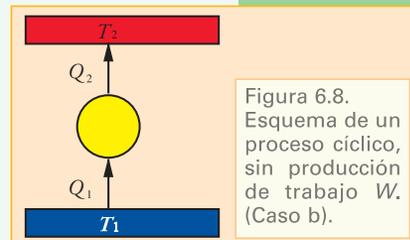


Figura 6.8. Esquema de un proceso cíclico, sin producción de trabajo W . (Caso b).

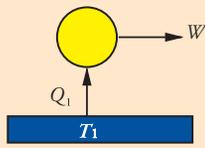


Figura 6.9. Esquema de un proceso cíclico, que opera intercambiando calor con un solo reservorio.

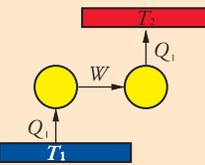


Figura 6.10. Esquema de dos procesos cíclicos, que operan intercambiando calor con un solo reservorio cada uno.

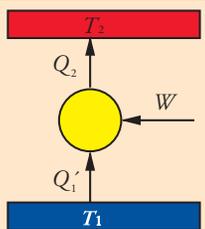


Figura 6.11. Esquema de un proceso cíclico, con un pequeño aporte de trabajo W del exterior.

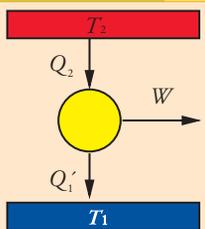


Figura 6.12. Esquema de un proceso cíclico, con una pequeña producción de trabajo W .

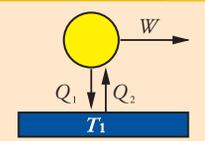


Figura 6.13. Esquema de un proceso cíclico combinado, con una pequeña producción de trabajo W .

con un solo reservorio como el que indica la figura 6.9. Podemos conectarlo con otro motor térmico que funciona al revés, entregando trabajo al motor para entregar calor a otro reservorio a temperatura $T_2 > T_1$, como se muestra en la figura 6.10. La combinación de estos dos motores térmicos no involucra ninguna producción de trabajo hacia el exterior; por lo que constituye un sistema que, tras realizar procesos cíclicos, extrae calor de un reservorio a temperatura T_1 para entregarlo a otro de mayor temperatura; lo que viola el enunciado 6.2. Por lo que si L.6.1 es falso, entonces L.6.2 lo es.

• *Falsedad de L.6.2 implica falsedad de L.6.1*

Ahora asumiremos que L.6.2 es falso; luego existe un motor térmico que funciona como se indica en la figura 6.8. Imaginemos un motor térmico que es una pequeña variación del ciclo mostrado en la figura 6.8, donde se entrega una pequeña cantidad de trabajo W al sistema, como muestra la figura 6.11. La variación del sistema se realiza de tal forma que el intercambio con el reservorio a mayor temperatura es Q_2 . Es este caso Q'_1 no es igual a Q_2 , sino que la aplicación del primer principio implica que $Q_2 = Q'_1 + W$. Si hacemos funcionar este sistema en reversa, se tendrá el ciclo representado por la figura 6.12. La combinación de este ciclo con el mostrado en la figura 6.8 da como resultado un sistema como el mostrado en la figura 6.13. Como $Q_2 > Q'_1$, este motor térmico viola el enunciado L.6.1. Por lo que si L.6.2 es falso, entonces L.6.1 lo es.

• *Equivalencia de los enunciados*

Hemos visto que si L.6.1 es falso, entonces L.6.2 lo es; y que si L.6.2 es falso, entonces L.6.1 lo es. Concluimos, entonces que los enunciados son equivalentes.

6.3.5. Implicaciones de los enunciados de Kelvin-Planck y Clausius

Debemos determinar el sentido de las flechas; o equivalentemente el signo de las distintas cantidades que implican el enunciado de Kelvin-Planck; donde asumiremos que $T_2 > T_1$. Como se considera trabajo positivo, la flecha respectiva debe apuntar hacia afuera; por lo que queda considerar las cuatro posibilidades involucradas en las flechas que indican el flujo de calor.

Caso a)

Las dos flechas apuntan hacia arriba como indica la figura 6.14. Notemos que la aplicación del primer principio implica

$$\Delta U = 0 = -Q_2 + Q_1 - W; \tag{6.3}$$

por lo que necesariamente $Q_1 > Q_2$.

Imaginemos la superposición del caso a) con otro proceso cíclico que no produce trabajo y que absorbe una cantidad de calor Q'_1 del reservorio a temperatura T_2 y entrega la misma cantidad al reservorio a temperatura T_1 . El segundo sistema se ajusta de tal forma que las cantidades Q'_1 y Q_1 coinciden. Esto está representado en la figura 6.15. Como los intercambios de calor con el reservorio a temperatura T_1 se cancelan, el sistema equivalente representa sólo intercambio de calor positivo con el reservorio a temperatura T_2 y la producción de trabajo positivo; lo que contradice el enunciado; por lo que este caso no es posible.

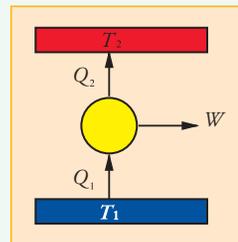


Figura 6.14. Caso a) en que las dos flechas apuntan hacia arriba.

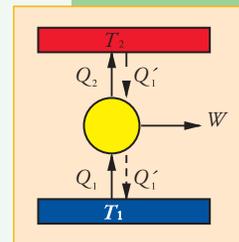


Figura 6.15. Variación del caso a).

Caso b)

La flecha superior apunta hacia abajo y la inferior hacia arriba como indica la figura 6.16.

Notemos que la aplicación del primer principio implica

$$\Delta U = 0 = Q_2 + Q_1 - W. \quad (6.4)$$

En forma similar al caso a), imaginemos la superposición con otro proceso cíclico que no produce trabajo y que absorbe una cantidad de calor Q'_1 del reservorio a temperatura T_2 y entrega la misma cantidad al reservorio a temperatura T_1 . El segundo sistema se ajusta de tal forma que las cantidades Q'_1 y Q_1 coinciden. Esto está representado en la figura 6.17. Como los intercambios de calor con el reservorio a temperatura T_1 se cancelan, el sistema equivalente representa sólo extracción de calor del reservorio a temperatura T_2 y la producción de trabajo positivo; lo que contradice el enunciado; por lo que este caso no es posible.

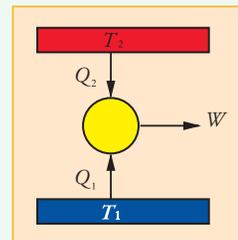


Figura 6.16. Caso b) en que la flecha superior apunta hacia abajo y la inferior hacia arriba.

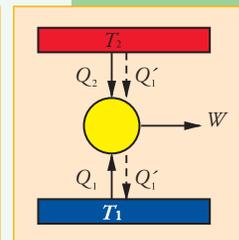


Figura 6.17. Variación del caso b).

Caso c)

La flecha superior apunta hacia arriba y la inferior hacia abajo como indica la figura 6.18. Este caso viola el primer principio dado que se tiene

$$\Delta U = 0 = -Q_2 - Q_1 - W; \quad (6.5)$$

donde todos los términos del lado derecho de la ecuación son negativos, pero el lado izquierdo es cero.

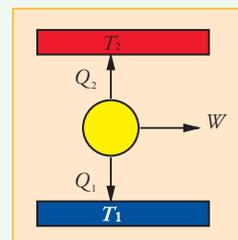


Figura 6.18. Caso c) en que la flecha superior apunta hacia arriba y la inferior hacia abajo.

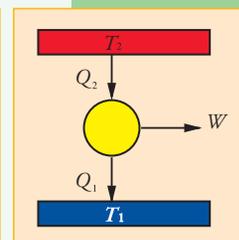


Figura 6.19. Cuarto caso en que las dos flechas apuntan hacia abajo.

Caso d)

El único caso restante es el cual en que las dos flechas apuntan hacia abajo como señala la figura 6.19. Este es el caso implicado en el enunciado de Kelvin-Planck.

Notemos que la aplicación del primer principio implica

$$\Delta U = 0 = Q_2 - Q_1 - W. \quad (6.6)$$

Con esta argumentación hemos probado el siguiente resultado que se deduce de la segunda ley de la termodinámica.

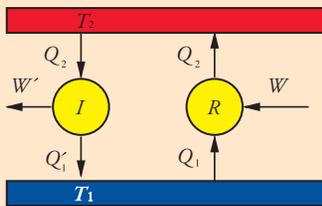


Figura 6.20. Combinación de un ciclo irreversible de mayor eficiencia que un ciclo reversible.

R 6.1 Un motor térmico operando en contacto con dos reservorios de calor, produce trabajo positivo sólo si absorbe calor del reservorio a mayor temperatura y entrega calor al reservorio de menor temperatura.

6.3.6. Eficiencia de un motor térmico

Se denomina eficiencia η de un motor térmico a la relación

$$\eta = \frac{W}{Q_2}; \quad (6.7)$$

o sea, al cociente entre el trabajo producido y el calor entrante al sistema. Debido a que Q_2 es mayor que W , la eficiencia es un número menor que uno. Otro resultado importante del segundo principio es:

R 6.2 Ningún motor térmico operando entre dos reservorios de calor, puede tener mayor eficiencia que un motor térmico reversible operando entre los mismos reservorios.

Ejercicio 6.1 Probar R 6.2.

Un resultado importante del segundo principio también es:

R 6.3 Todos los motores térmicos reversibles operando entre los dos mismos reservorios de calor tienen la misma eficiencia.

Ejercicio 6.2 Probar R 6.3.

6.3.7. Ciclo de Carnot

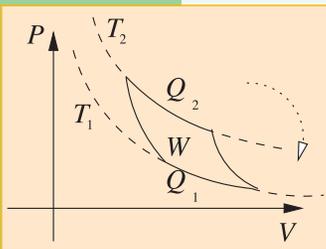


Figura 6.21. Esquema de un ciclo de Carnot operando entre las isotermas T_2 y T_1 . El ciclo se realiza en el sentido horario, por lo que el trabajo W se identifica con el área encerrada por la curva cerrada.

El ciclo de Carnot representa un motor térmico que es muy útil desde el punto de vista académico para el estudio general de los ciclos.

El ciclo de Carnot es un proceso cíclico de un gas ideal que involucra una etapa de expansión isotérmica a temperatura T_2 , seguida de una etapa de expansión adiabática hasta alcanzar la temperatura T_1 , una tercera etapa de compresión isotérmica, seguida de una última etapa de compresión adiabática hasta alcanzar la temperatura original T_2 ; como indica la figura 6.21.

En esta situación la temperatura T_1 resulta ser menor que la temperatura inicial T_2 .

En los dos tramos adiabáticos obviamente no hay intercambio de calor; pero existe un intercambio de calor Q_2 con el reservorio a temperatura T_2 y un intercambio de calor Q_1 con el reservorio a temperatura T_1 .

Es posible probar que vale la relación

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (6.8)$$

Con esta ecuación es posible expresar la eficiencia para un ciclo de Carnot en término de las temperaturas, obteniéndose

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}. \quad (6.9)$$

Por lo que hemos visto anteriormente esta eficiencia constituye el límite máximo para la eficiencia de cualquier motor térmico operando entre dos reservorios a temperatura T_2 y T_1 . Esto sugiere el posible uso de motores térmicos para definir la temperatura; como haremos a continuación.

6.3.8. Temperatura termodinámica

Si en vez de usar un gas ideal para realizar el ciclo de Carnot, usáramos cualquier otra sustancia, debido a que la eficiencia no depende de la naturaleza del motor térmico, sino de las temperaturas involucradas, la siguiente definición es consistente.

Se define la *temperatura termodinámica* como aquella que en el ciclo de Carnot satisface

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2} \quad (6.10)$$

y cuyo valor en el punto triple del agua es

$$T = 273,16; \quad (6.11)$$

la unidad se denomina grado Kelvin con símbolo K.

Se debe notar que la temperatura termodinámica coincide con la temperatura definida a partir de un gas ideal.

6.3.9. Noción básica de entropía

En un ciclo de Carnot vale la relación (6.8) donde por definición las cantidades de calor Q_1 y Q_2 son consideradas positivas. Sin embargo, Q_2 es calor entrante mientras que Q_1 es calor saliente. Para incluir esta información en la cantidad de calor podemos definir $\Delta Q_2 = Q_2$ y $\Delta Q_1 = -Q_1$; de tal forma que las cantidades de calor ΔQ_i tienen signo positivo cuando se absorbe calor y signo negativo cuando el flujo de calor es hacia afuera del sistema. Luego, la ecuación (6.8) se puede reescribir de la siguiente forma

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0. \quad (6.12)$$

Es importante notar que cualquier ciclo termodinámico puede ser aproximado por una colección de ciclos de Carnot adyacentes, como se muestra en la figura 6.22. Disminuyendo la diferencia entre las isothermas, se puede aproximar con arbitraria precisión un ciclo cualquiera. Usemos el índice numérico i para denotar cada ciclo. Para cada ciclo vale la relación (6.8); o sea

$$\frac{\Delta Q_{i1}}{T_{i1}} + \frac{\Delta Q_{i2}}{T_{i2}} = 0. \quad (6.13)$$

Podemos sumar sobre el índice i y seguiremos teniendo el valor cero; o sea,

$$\sum_i \left(\frac{\Delta Q_{i1}}{T_{i1}} + \frac{\Delta Q_{i2}}{T_{i2}} \right) = 0. \quad (6.14)$$

Sin embargo, en esta suma, gran parte del calor saliente ΔQ_{i1} para el ciclo i es calor entrante $\Delta Q_{(i+1)2}$ para el ciclo $i+1$; por lo que en la suma (6.14) sólo se toman en

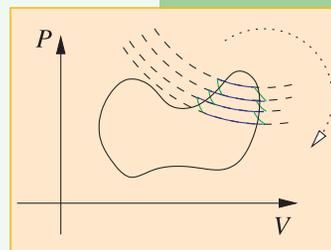


Figura 6.22. Diagrama de un proceso cíclico en el espacio de estados en término de las variables presión P y volumen V . El ciclo se puede aproximar por un conjunto de ciclos de Carnot. Se han señalado las isothermas y con trozos azules las partes de las mismas que contribuyen a los ciclos de Carnot. Los trazos correspondientes a las etapas adiabáticas han sido marcados con curvas verdes.

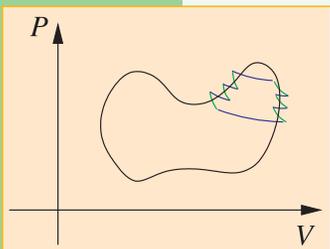


Figura 6.23. Nos restringimos solo a tres de los ciclos de Carnot que aproximan al ciclo original. Parte de los intercambios de calor de los ciclos adyacentes se cancelan quedando sólo los tramos marcados.

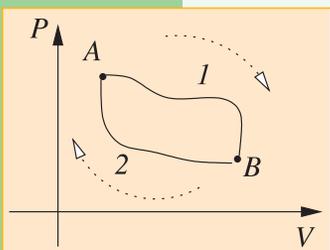


Figura 6.24. Suma continua por los caminos γ_1 y γ_2 .

cuenta las contribuciones correspondientes a la curva que determina al ciclo. Esto se ve gráficamente en la figura 6.23.

En el límite en que la distancia entre isotermas disminuye, la suma (6.14) converge a una suma continua sobre el camino del ciclo de la cantidad $\frac{\Delta Q}{T}$ que denotaremos por

$$\sum_{\text{ciclo}} \left(\frac{\Delta Q}{T} \right) \rightarrow \oint \frac{dQ}{T}. \quad (6.15)$$

O sea el símbolo \oint representa la suma continua. En el lenguaje de la matemática, las sumas continuas se denominan integrales.

Concluimos que en cada ciclo reversible vale la relación

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (6.16)$$

Esto nos invita a definir una cantidad en término de su diferencial. Definimos la entropía S por su variación infinitesimal

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}; \quad (6.17)$$

donde el subíndice 'rev' enfatiza que el proceso infinitesimal es reversible. Vemos entonces que la suma continua sobre un ciclo de los diferenciales de entropía dan cero; o sea

$$\oint dS = 0. \quad (6.18)$$

Notemos que dados dos estados termodinámicos, por ejemplo A y B , podemos pensar en dos caminos distintos: γ_1 y γ_2 que van de A hacia B .

Con ellos podemos construir un camino cerrado yendo de A hacia B por γ_1 y volviendo de B hacia A por γ_2 ; como indica la figura 6.24. De lo que vimos anteriormente se tiene que la suma continua sobre el camino γ_1 de A hacia B más la suma continua sobre el camino γ_2 de B hacia A debe ser cero; o sea,

$$\sum_{\text{cont. } \gamma_1:A}^B dS + \sum_{\text{cont. } \gamma_2:B}^A dS = 0. \quad (6.19)$$

Pero podemos hacer la suma sobre el camino 2 en el sentido inverso, lo que equivale a cambiar de signo la suma; esto es

$$\sum_{\text{cont. } \gamma_2:A}^B dS = - \sum_{\text{cont. } \gamma_2:B}^A dS; \quad (6.20)$$

por lo que deducimos que la suma continua de A hacia B tiene el mismo valor independientemente del camino; dado que hemos obtenido

$$\sum_{\text{cont. } \gamma_1:A}^B dS = \sum_{\text{cont. } \gamma_2:A}^B dS; \quad (6.21)$$

sin haber especificado los caminos γ_1 y γ_2 .

Antes de proseguir notemos que, en general cada vez que tenemos una suma de diferenciales de una variable, el valor de la suma coincide con la resta del valor

de la variable en los extremos. Esto lo podemos comprobar de la siguiente manera. Sea x la variable en el intervalo que va de x_A a x_B ; el cual dividimos en diferenciales $dx_i = x_{i+1} - x_i$; donde asumiremos que i adopta los valores $i = 1, \dots, N$ y además $x_1 = x_A$ y $x_N = x_B$. Luego se tiene

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{N-1} dx_i &= (x_2 - x_1) + (x_3 - x_2) + (x_4 - x_3) + \dots + \\ &+ (x_{N-2} - x_{N-3}) + (x_{N-1} - x_{N-2}) + (x_N - x_{N-1}) \\ &= x_N - x_1 = x_B - x_A; \end{aligned} \quad (6.22)$$

dado que todos los otros valores intermedios se cancelan.

De esta observación y de la ecuación (6.21) deducimos que la entropía es una función de estado que está definida a menos de una constante. Esto es así pues podemos tomar un estado termodinámico de referencia, digamos el estado C y asignar a la entropía un valor digamos S_0 ; o sea, $S(C) = S_0$, luego la aplicación de las ecuaciones (6.21) y (6.22) nos determina el valor de la entropía en cualquier otro estado. Por ejemplo, el valor de la entropía en el estado A estará dado por la ecuación

$$\sum_{\text{cont. } C}^A dS = S(A) - S_0; \quad (6.23)$$

donde no hace falta indicar el camino, pues todas las sumas continuas de C hacia A tienen el mismo valor.

Si en vez de haber elegido el valor S_0 para el estado C hubiésemos elegido otro valor, digamos el S'_0 , el valor de $S(A)$ cambiaría acorde, pero la diferencia $S(B) - S(A)$ entre cualquier otro par de estados no cambiará.

6.3.10. Propiedades de la entropía

La entropía es una cantidad muy interesante que merece otro libro. En esta oportunidad, por cuestiones de completitud, sólo mencionaremos algunas propiedades de la entropía sin entrar en demasiado detalle, ni justificar cada afirmación.

- *La entropía es una cantidad extensiva*

Al igual que la energía interna, la entropía es una cantidad extensiva; o sea, depende de la cantidad de materia que define al sistema termodinámico de interés. En particular, es una cantidad aditiva; lo que indica que, en el estado de equilibrio, la entropía del sistema combinado a y b es la suma de la entropía que le corresponde al sistema a más la que le corresponde al sistema b .

- *En procesos adiabáticos reversibles*

Supongamos un proceso termodinámico que va del estado inicial A al estado final B . El cambio de entropía $\Delta S = S(B) - S(A)$ en este caso es cero, debido a la misma definición de la entropía dado por la ecuación (6.17); dado que podemos expresar

$$\Delta S = S(B) - S(A) = \sum_{\text{cont. } A}^B dS = 0; \quad (6.24)$$

dado que $dS = 0$ en todo tramo de camino adiabático reversible en el espacio de estados.

- *En procesos adiabáticos irreversibles*

En un proceso adiabático irreversible en general la entropía cambiará. Por ejemplo, en el proceso de expansión libre de un gas ideal, discutido anteriormente, donde un gas ideal inicialmente a temperatura T ocupa un volumen V_A termina en un estado a temperatura T y volumen V_B , se puede calcular que el cambio de entropía está dado por

$$\Delta S = S(B) - S(A) = Nk_B \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right); \quad (6.25)$$

donde N es el número total de partículas del gas y \ln es el símbolo de logaritmo natural. Notemos que en toda expansión libre se tiene $V_B > V_A$ y por lo tanto $\Delta S > 0$.

- *En procesos cíclicos generales*

Supongamos un proceso cíclico que puede ser pensado como constituido por m etapas. Cada una de las etapas puede ser reversible o irreversible. A lo largo del ciclo, el sistema realiza intercambios de calor $\Delta Q_1, \dots, \Delta Q_m$ con m reservorios a temperaturas T_1, \dots, T_m respectivamente, se puede probar [Fer68], haciendo uso del enunciado de Kelvin-Planck L.6.1, que

$$\sum_{i=1}^m \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (6.26)$$

La igualdad vale cuando los ciclos son reversibles.

Haciendo uso de este resultado probaremos la siguiente afirmación. Si se puede llegar al estado B por una transformación irreversible desde el estado A , entonces para todo proceso de n etapas que nos lleva de A a B vale que

$$S(B) - S(A) \geq \sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_i}{T_i}. \quad (6.27)$$

Para un proceso reversible, vale la igualdad.

Esta relación se puede demostrar de la siguiente manera:

Sea γ_r una transformación reversible que nos lleva del estado B al estado A . Luego podemos pensar en el ciclo general (irreversible) que consta del proceso de n etapas que nos lleva de A a B y de la transformación reversible por el camino γ_r que nos lleva de B al estado A . Para este ciclo vale el resultado (6.26); por lo que se tiene

$$\begin{aligned} 0 &\geq \sum_{\text{cont.: } B}^A \frac{dQ}{T} + \sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_i}{T_i} \\ &= \sum_{\text{cont.: } A}^B dS + \sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_i}{T_i} \\ &= S(A) - S(B) + \sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_i}{T_i}; \end{aligned} \quad (6.28)$$

donde hemos usado en el tramo reversible de B hacia A una suma continua y la

definición del diferencial de entropía. Esta desigualdad es la misma que (6.27). Si el sistema está completamente aislado, se tiene que los ΔQ_i son cero para cada una de las etapas, por lo que se deduce:

$$S(B) \geq S(A); \quad (6.29)$$

si el estado B se puede obtener del estado A por medio de una transformación irreversible.

Si un sistema aislado está en un estado de máxima entropía, compatible con los valores de las otras variables extensivas; entonces no puede ocurrir ningún otro proceso; pues de ocurrir debería aumentar la entropía, lo que contradice que está en su valor máximo. Por lo tanto los estados de equilibrio termodinámico de un sistema aislado son los de máxima entropía.

6.3.11. Segundo principio en término de la entropía

Vamos a recolectar estos resultados en una formulación alternativa de la segunda ley de la termodinámica.

L.6.3 Los valores tomados por los parámetros extensivos, en ausencia de vínculos, son aquellos que maximizan la entropía sobre la variedad de estados de equilibrio permitidos.

Notemos que usando el enunciado 6.1 de Kelvin-Planck del segundo principio se puede probar la desigualdad (6.26); con la cual se deduce la validez del enunciado 6.3 de la segunda ley.

Supongamos un proceso espontáneo cuyo único resultado es quitar una cantidad de calor ΔQ de un reservorio a temperatura T_1 y entregar la misma cantidad a otro reservorio a temperatura T_2 , considerada mayor que la anterior. Consideremos al sistema aislado consistente en el reservorio a temperatura T_1 y el reservorio a temperatura T_2 . Entonces la variación de entropía del sistema completo será

$$\Delta S = -\frac{\Delta Q}{T_1} + \frac{\Delta Q}{T_2} < 0; \quad (6.30)$$

dado que $T_2 > T_1$. El enunciado L.6.3 nos dice que en estas condiciones la entropía sólo puede aumentar, por lo que este proceso no puede ser posible. Este argumento prueba que si L.6.3 es válida, entonces el enunciado de Clausius de la segunda ley es válido.

Anteriormente habíamos probado la equivalencia

enunciado de Kelvin-Planck \Leftrightarrow enunciado de Clausius.

Ahora hemos visto las implicaciones

enunciado de Kelvin-Planck \Rightarrow enunciado de máxima entropía;

y

enunciado de Clausius \Leftarrow enunciado de máxima entropía;

lo que implica que las tres formulaciones son equivalentes.