

2ª Ley de la Termodinámica. Máquinas térmicas. Entropía



Máquinas térmicas y la 2ª ley

La primera ley de la termodinámica trata la transferencia de energía entre un sistema y su entorno de tal forma que en un proceso típico se cede calor al sistema y éste realiza un trabajo.

Podemos considerar que en este proceso hay una conversión de energía; la energía llega en forma de calor al sistema y sale en forma de trabajo.

La conversión puede realizarse en sentido inverso, esto es, la energía entra en forma de trabajo y sale como calor.

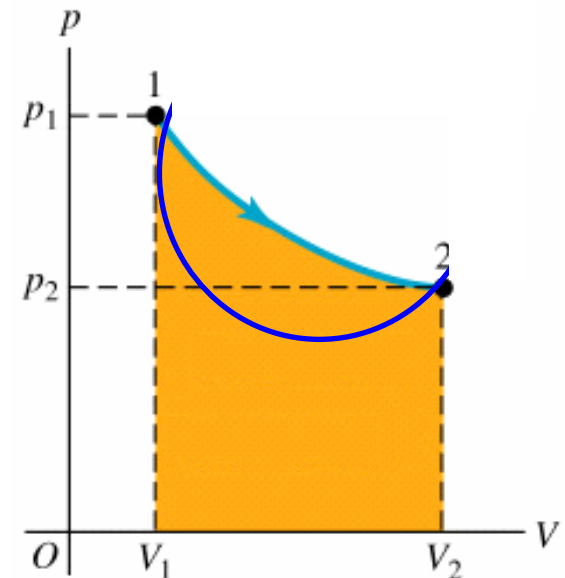
Así ocurre en el frenado de un coche: las fuerzas de rozamiento realizan un trabajo y éste se transfiere en forma de calor. La conversión del trabajo en calor ocurre espontáneamente cuando este trabajo es realizado por fuerzas de rozamiento.

El proceso inverso, la conversión del calor en trabajo, es deseable desde el punto de vista económico. La energía transferida como trabajo puede usarse en aplicaciones prácticas, por ejemplo, levantar un peso, etc.

Sin embargo, la energía como calor no puede usarse directamente.

- Consideremos un pistón que contiene un gas ideal comprimido. Sean V_i , P_i su estado inicial (T es la temperatura ambiental). El gas se expande isotérmicamente. Para ello el gas toma calor del exterior y realiza un trabajo moviendo el pistón. Como es un gas ideal y T no cambia, en el proceso, $Q = W$ (el calor se ha convertido en trabajo).
- Pero esto ocurre sólo una vez, cuando el gas llega a la presión atmosférica cesa la expansión. Para que el gas vuelva a su estado inicial, comprimido, necesitamos realizar un trabajo sobre él.
- Parte del trabajo obtenido durante la expansión debe emplearse en la compresión.
- Si el gas vuelve a su estado inicial por un camino distinto, en el que los valores de presión sean más pequeños y sea necesario menos trabajo, el resultado será:

- Se ha cedido calor al gas
- El gas ha regresado a su estado inicial y puede iniciar otra expansión
- El gas ha realizado más trabajo en la expansión que el necesario para volverlo a su estado inicial.
- un ciclo puede operar como máquina térmica para convertir calor en trabajo

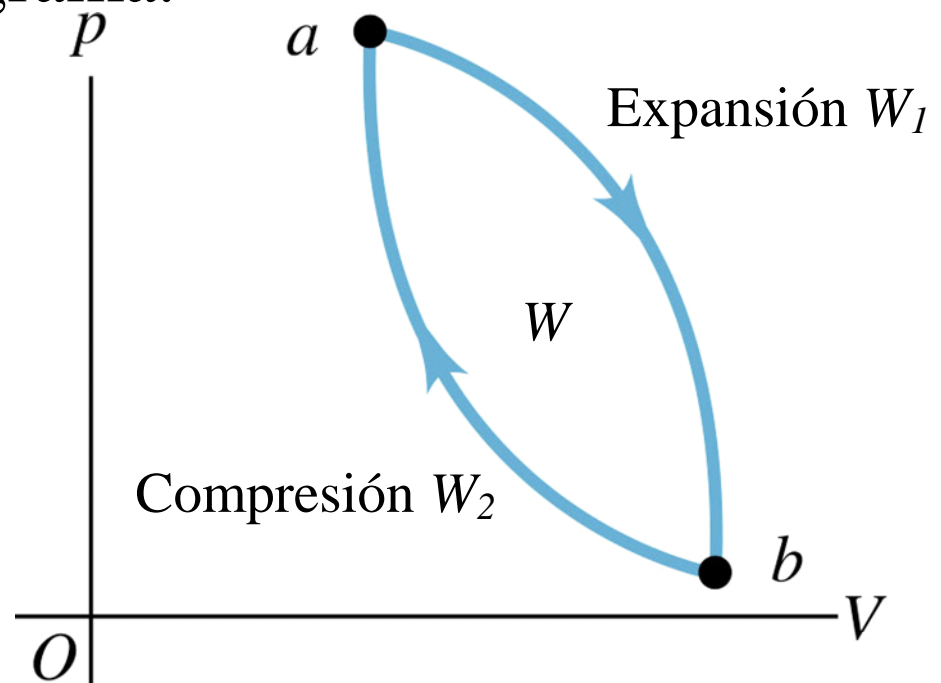


- En todo ciclo el sistema vuelve a su estado inicial, y dicho ciclo puede repetirse cualquier número de veces.
- Generalmente analizaremos sólo un ciclo, de tal manera que todas las magnitudes se calculan para un ciclo. Si el ciclo es cuasiestático, puede ser representado en el diagrama.

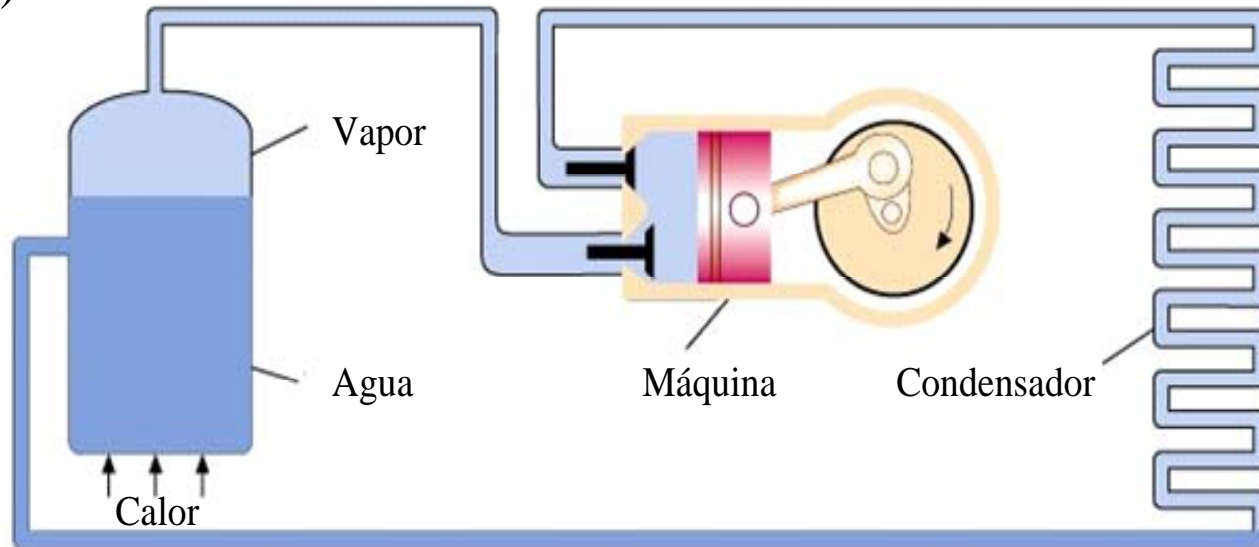
- $W = W_1 - W_2$

- $W_1 > |W_2|$

- Ciclo $U = 0 \Rightarrow W = Q$



- En las máquinas de vapor modernas, como las que se utilizan para generar electricidad, el trabajo se realiza moviendo una turbina.
- El calor que se produce por la combustión de un combustible (fósil o nuclear) se absorbe en el agua de una caldera para producir vapor a gran presión, el cual realiza trabajo al expandirse moviendo las paletas de la turbina.
- Para comprimirlo, el gas se enfría, lo que requiere extraer calor del vapor de agua.
- Este intercambio suele hacerse en torres de refrigeración o usando agua de un gran depósito, como puede ser un río o un lago.
- Del calor que se extrae en la combustión, un 60% o más se emplea en completar el ciclo. Menos del 40% del calor proporcionado por el combustible se convierte en trabajo mecánico (y posteriormente en energía eléctrica con pequeñas pérdidas).



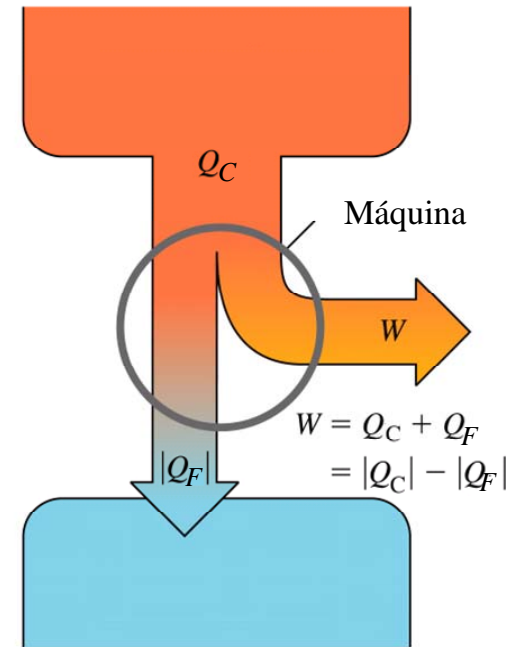
Eficiencia de las máquinas térmicas

- En las máquinas térmicas una sustancia de trabajo experimenta un proceso cíclico, y a través de dicha sustancia hay un intercambio de calor con el medio, a al menos dos temperaturas distintas.
- A la temperatura más alta el sistema absorbe calor y, a fin de completar el ciclo, debe ceder calor a la temperatura más baja.
- La diferencia entre el calor cedido y el absorbido es el trabajo realizado en el ciclo.
- Trabajaremos con ciclos que operan entre dos focos de calor.
- El intercambio de calor ocurre sólo a dos temperaturas del entorno: T_C (caliente) y T_F (fría).
- Sea Q_C el calor absorbido por el sistema en cada ciclo a la temperatura T_C ; y Q_F el calor cedido en el ciclo a la temperatura T_F . Se tiene que $Q_C > 0$ y $Q_F < 0$. Normalmente se toma

$$Q_F = -|Q_F|$$

- El calor cedido al sistema:

$$Q = Q_C + Q_F = Q_C - |Q_F|$$



- En el ciclo, por la primera ley

$$\Delta U = 0 \Rightarrow W = Q_C - |Q_F|$$

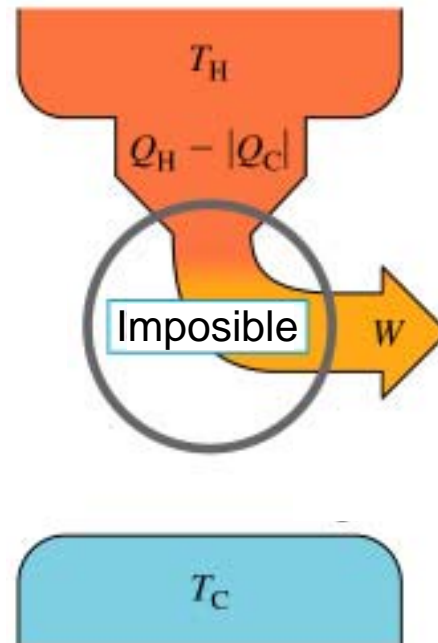
- Si consideramos que Q_C es la energía suministrada y W la energía útil obtenida en cada ciclo, entonces $|Q_F|$ es la energía desperdiciada. Definimos la eficiencia o rendimiento de la máquina como:

$$\eta = \frac{W}{Q_C} = \frac{e. \text{útil}}{e. \text{suministrada}}$$

$$\eta = 1 - \frac{|Q_F|}{Q_C}$$

2ª ley de la Termodinámica (Enunciado de Kelvin-Planck)

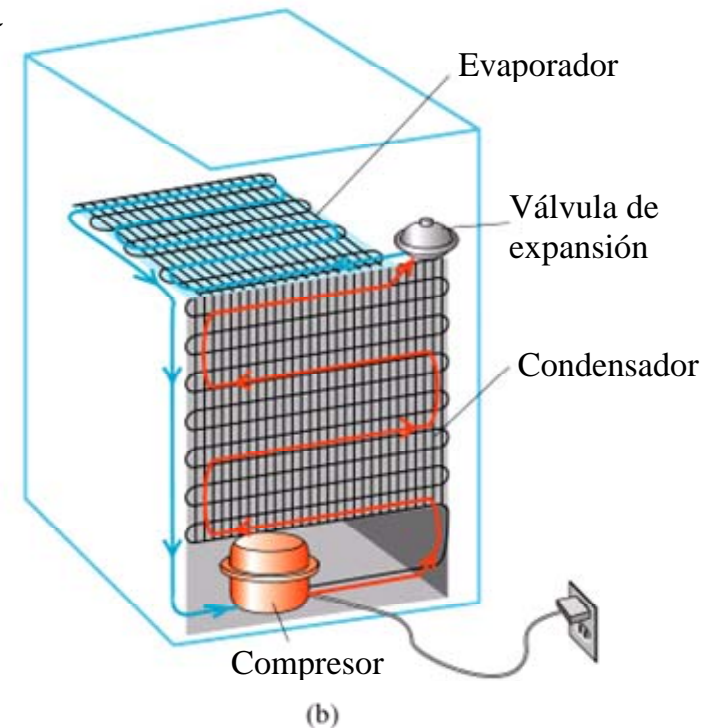
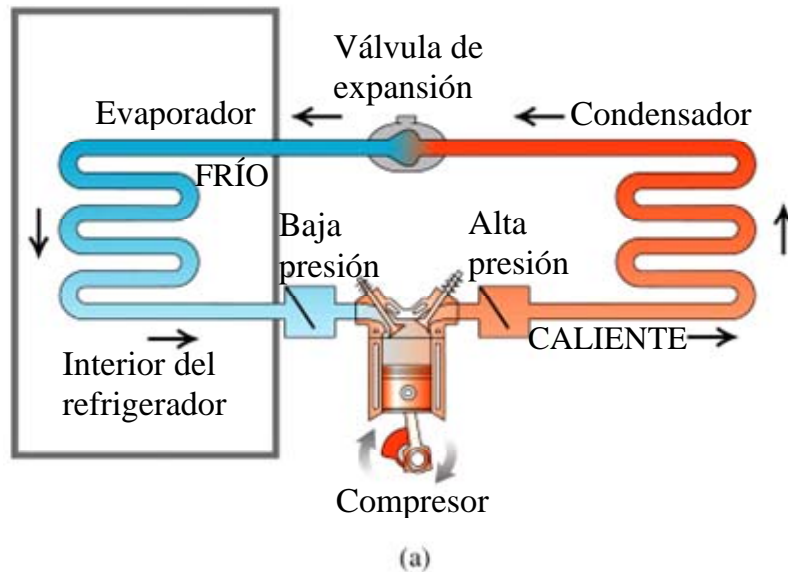
- “No existe ningún ciclo en el que se extraiga calor de un foco a temperatura constante y se convierta completamente en trabajo”. Esta ley implica que no es posible una eficiencia en una máquina térmica del 100%, esto es, que no desperdicie energía (en la que $Q_F = 0$).



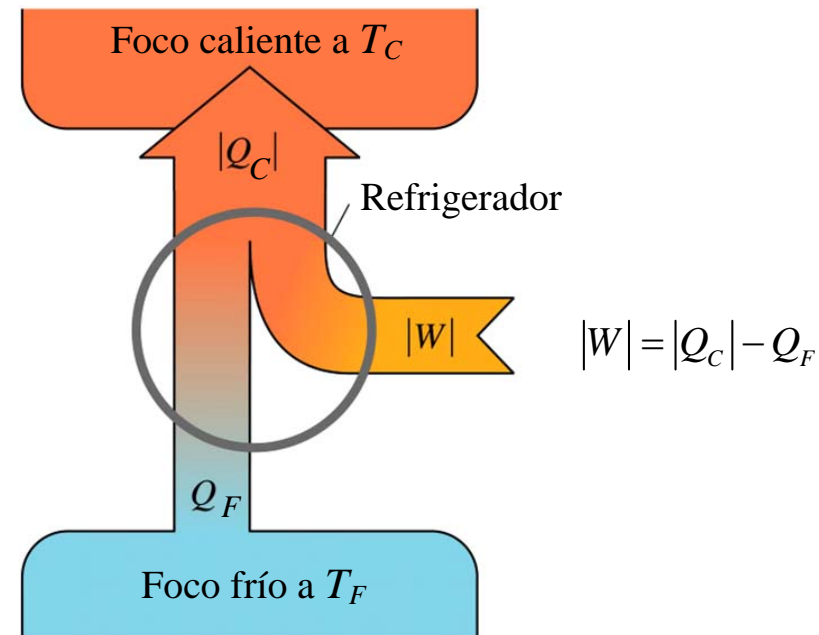
- Supongamos una máquina que extrajera calor Q_C a temperatura T_C y se convierta toda en trabajo, W . La 1ª ley permite tal proceso, pero la segunda ley niega la existencia de este ciclo.

Refrigeradores y 2º principio

- Un refrigerador es un dispositivo que opera a través de un ciclo diseñado para extraer calor de un interior de forma que en su interior se alcance o se mantenga una temperatura más baja.
- Durante el ciclo de refrigeración se extrae calor del interior hacia el exterior, que generalmente se encuentra a mayor temperatura. En cada ciclo se realiza un trabajo sobre el sistema, normalmente realizado por un motor eléctrico.
- Un compresor C se encarga de realizar un trabajo sobre una sustancia de trabajo (por ejemplo, freón).
- El compresor mantiene una gran diferencia de presión a ambos lados.
- Cuando el líquido se evapora en el lado bajo de T y baja P , se cede calor Q_F al fluido desde el interior del refrigerador, lo que causa que la temperatura del refrigerador disminuya.
- Por otra parte, en el lado de alta P y T , se libera cierta cantidad de calor Q_C desde el fluido al exterior, lo que ocurre cuando el fluido se condensa



- Hay una cesión de calor Q_F al sistema desde el foco frío, T_F , que representa el interior del refrigerador.
- Se produce una cantidad de calor positiva Q_C hacia el foco a temperatura T_C , que representa el exterior.
- El sistema realiza un trabajo negativo, W , esto es, el compresor realiza un trabajo no positivo sobre el sistema.
- Aplicando la primera ley:



$$W = Q_C + Q_F$$

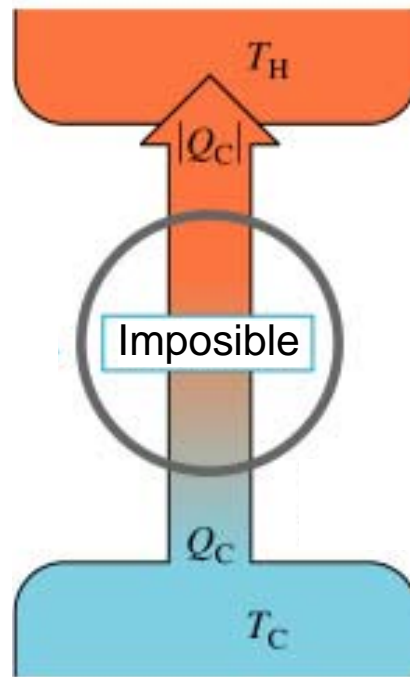
$$-W = -Q_C - Q_F \quad -W = |W| = |Q_C| - Q_F$$

Coeficiente de eficiencia, K , de un ciclo de refrigeración:

$$K = \frac{Q_F}{|W|} \quad \text{calor extraído del refrigerador/trabajo realizado por el motor}$$

2º principio de la termodinámica (Enunciado de Clausius)

- “No es posible un proceso en el que el único resultado final sea la cesión de calor debido a unas temperaturas más bajas o a otras más altas”.



- De aquí se tiene que no sea posible el flujo espontáneo desde una temperatura más baja a otra más alta.
- Ambos enunciados del segundo principio son equivalentes.

Procesos reversibles e irreversibles

- Proceso reversible para un sistema: aquel que puede invertirse haciendo cambios infinitesimales en su entorno.
- En un proceso reversible la transferencia de calor puede hacerse como consecuencia de una diferencia infinitesimal de temperatura entre el sistema y el entorno.
- Se cede calor reversiblemente a un sistema al ponerlo en contacto con un foco con temperatura insignificamente mayor.
- Es posible invertir un movimiento cuando es llevado a cabo por pequeños cambios infinitesimales en las fuerzas externas.
- las fuerzas de rozamiento no pueden realizar trabajo en un proceso reversible.
- Todo proceso no reversible es irreversible.
- Un proceso debe ser cuasiestático para poder ser reversible. Lo inverso no es cierto. Por ejemplo, podemos tener un cuerpo que ceda calor a través de una película aislante habiendo una diferencia de temperatura no despreciable.

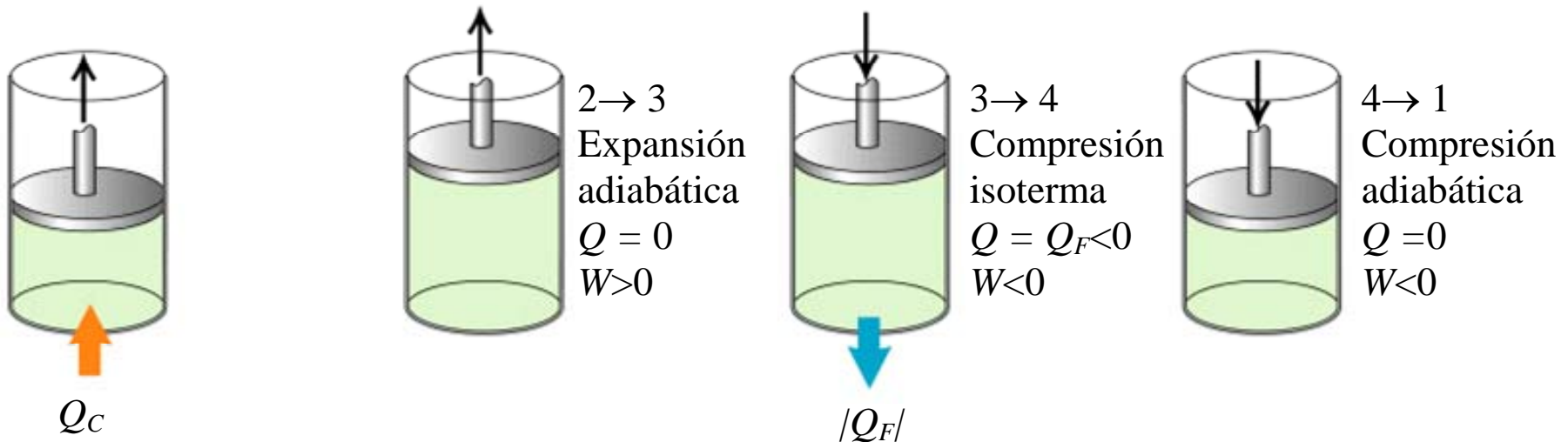
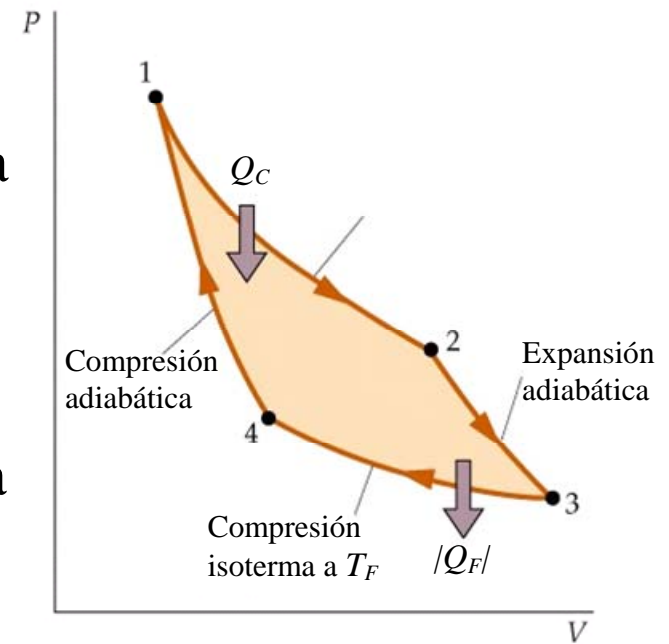
- Un proceso es irreversible si hay transferencia de calor como resultado de una transferencia finita de temperatura, si las fuerzas de rozamiento realizan trabajo, o más generalmente cuando se tienen que producir cambios finitos en el entorno para invertir el proceso.
- Un proceso es irreversible cuando el sistema y sus alrededores no pueden volver a sus estados iniciales.
- Un proceso es reversible cuando:
 - No debe existir trabajo realizado por fuerzas de fricción debidas a viscosidad u otras fuerzas disipativas que produzcan calor.
 - No debe existir conducción térmica debido a una diferencia de temperatura.
 - El proceso debe ser cuasiestático, el sistema tiene que estar siempre en equilibrio (o en un estado infinitamente próximo al equilibrio).

El ciclo de Carnot

- Carnot consideró una máquina térmica ideal que alcanzaría la eficiencia máxima trabajando entre dos focos de temperaturas T_C y T_F .
- El ciclo correspondiente se llama ciclo de Carnot y constituye la máquina de Carnot.
- El ciclo de Carnot es ideal en el sentido de que es un ciclo reversible. El ciclo puede invertirse (pasar a operar de máquina térmica a refrigerador) realizando cambios infinitesimales en las condiciones externas. Dicho ciclo cuando trabaja como máquina térmica consta de cuatro etapas:

Máquina de Carnot

1. Expansión isoterma reversible a T_C : el sistema absorbe un calor Q_C .
2. Proceso adiabático reversible: la temperatura del sistema desciende de T_C a T_F .
3. Compresión isoterma reversible a T_F : se extrae un calor del sistema.
4. Proceso adiabático reversible, la temperatura aumenta, volviendo a T_C .

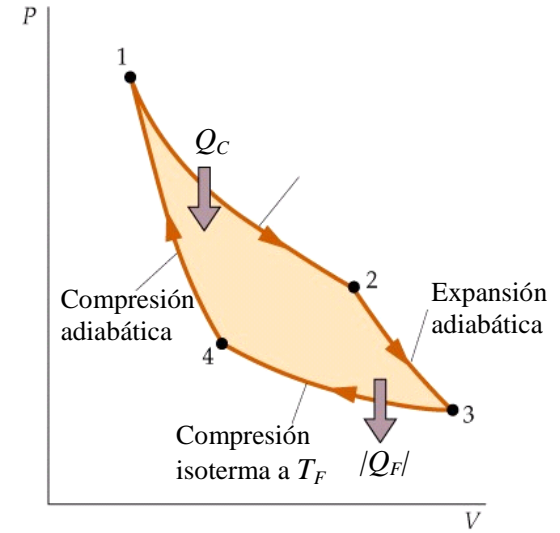


Teorema de Carnot

- “Todas las máquinas reversibles que operan entre dos temperaturas T_C y T_F tienen la misma eficiencia, y ninguna máquina que opere entre estas dos temperaturas puede tener mayor eficiencia”.
- Consecuencias
 - a) La eficiencia de una máquina reversible es independiente de la sustancia de trabajo y del mecanismo
 - b) La eficiencia de la máquina reversible es la máxima posible

Cálculo del rendimiento de la máquina de Carnot

- Una máquina de Carnot con sustancia de trabajo n moles de un gas ideal.
- la máquina térmica opera entre T_C y T_F .



$$Q_C = W_{12} = \int_1^2 p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_C}{V} dV = nRT_C \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_F = nRT_F \ln \frac{V_3}{V_4} \quad \eta = 1 - \frac{|Q_F|}{Q_C} = 1 - \frac{nRT_F \ln \frac{V_3}{V_4}}{nRT_C \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

$$\eta = 1 - \frac{|Q_F|}{Q_C} = 1 - \frac{nRT_F \ln \frac{V_3}{V_4}}{nRT_C \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

Este resultado puede se simplificar considerando los cambios de volumen que tienen lugar en los procesos adiabáticos:

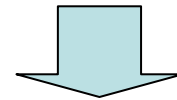
En un gas ideal, en un proceso adiabático $PV^\gamma = cte$, junto con $PV=nRT$:

$$PVV^{\gamma-1} = nRTV^{\gamma-1} = cte \Rightarrow TV^{\gamma-1} = cte$$

$$T_C V_2^{\gamma-1} = T_F V_3^{\gamma-1} \Rightarrow \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_F}{T_C}$$

$$\Rightarrow \frac{V_1}{V_4} = \frac{V_2}{V_3} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$T_F V_4^{\gamma-1} = T_C V_1^{\gamma-1} \Rightarrow \left(\frac{V_1}{V_4} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_F}{T_C}$$



$$\eta = 1 - \frac{nRT_F}{nRT_C} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

Estimación de eficiencias

- La eficiencia de esta máquina térmica reversible (un gas ideal en un ciclo de Carnot) depende sólo de la temperatura del gas ideal en los focos. Por el teorema de Carnot, todas las máquinas térmicas reversibles que operen entre estos dos focos tendrán el mismo rendimiento.
- Para las máquinas reales, la sustancia de trabajo puede absorber o ceder calor en un rango de temperaturas. Durante un ciclo habrá una temperatura más alta T_C y otras más baja T_F . El límite superior de la eficiencia de la máquina real viene fijado por los valores de estas temperaturas, esto es, esta cota es:

$$1 - \frac{|Q_F|}{Q_C}$$

- Para el caso de una máquina que funciones como refrigerador, el coeficiente de eficiencia para el ciclo de Carnot es:

$$K = \frac{Q_F}{|W|} = \frac{Q_F}{|Q_C| - Q_F} = \frac{T_F}{T_C - T_F}$$

Entropía

- Un sistema en estado de equilibrio puede caracterizarse por los valores de sus variables de estado p , V , T , n y U . En un ciclo completo, el cambio en una variable de estado es 0. Sin embargo, en un ciclo completo las aportaciones de Q y W son, en general, distintas de 0.
- Supongamos que un sistema a temperatura t experimenta un proceso infinitesimal en el que el sistema absorbe calor reversiblemente, dQ . El cambio en entropía del sistema es:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

La diferencia de entropía entre dos estados es:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

donde la integral se calcula para un proceso reversible que conecte los estados del sistema. Sus unidades son J/K.

Para calcular ΔS no importa el proceso reversible que conecte los estados, en el diagrama p - V podemos utilizar cualquier proceso que conecte i y f .

Podemos demostrar que S es función de estado comprobando que $\Delta S = 0$ en cualquier ciclo. Para ello consideremos un ciclo de Carnot que opere como máquina térmica reversible entre dos focos a temperaturas T_1 y T_2 .

A la temperatura T_2 el sistema absorbe el calor δQ_2 ,

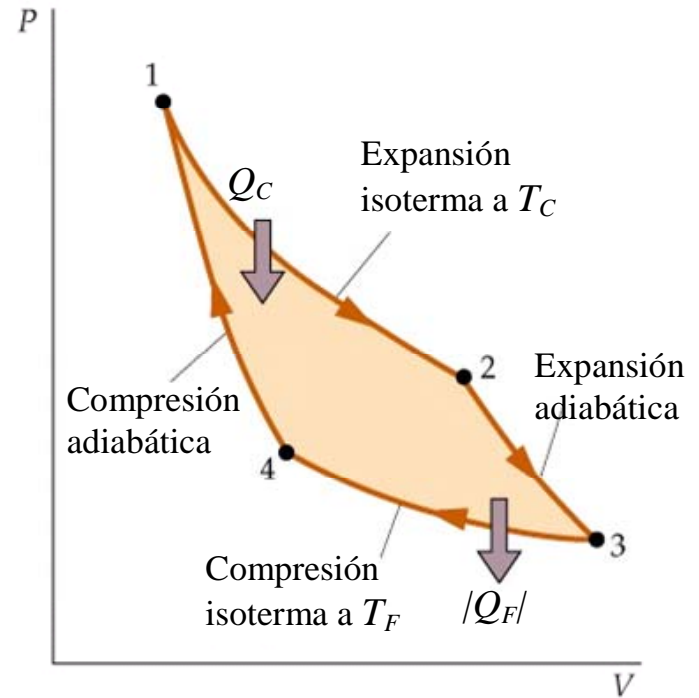
T_1 el sistema cede un calor $|\delta Q_1|$

se verifica que

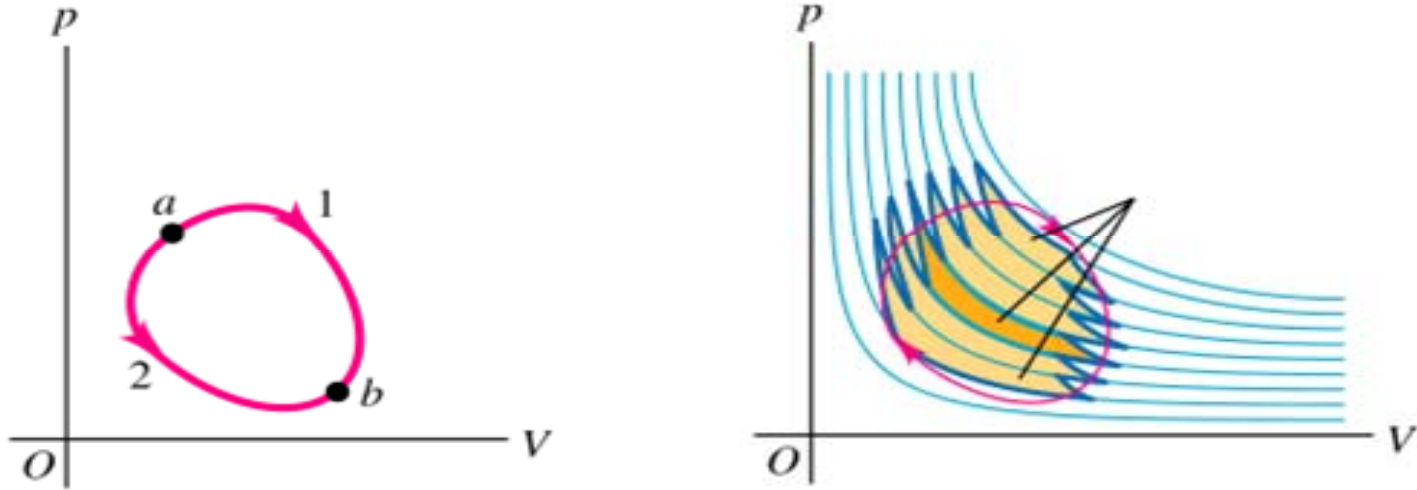
$$\frac{\delta Q_2}{|\delta Q_1|} = \frac{T_2}{T_1} \quad \frac{\delta Q_2}{T_2} = \frac{|\delta Q_1|}{T_1}$$

$$\delta Q_1 = -|\delta Q_1|$$

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



- En cualquier proceso reversible puede aproximarse por un conjunto de procesos isotermos y adiabáticos reversibles que, agrupados entre sí, forman un gran número de ciclos de Carnot. Esto es:



$$\sum \frac{\delta Q}{T} = 0$$

- donde la suma se extiende a todos los ciclos de Carnot usados para aproximar el ciclo real. En el caso límite de un número infinito de ciclos de Carnot, el resultado se hace exacto: $\Delta S = 0$. Luego S es variable de estado.

Evaluación de los cambios de entropía

- El cambio de entropía de un sistema durante un proceso depende sólo de los estados inicial y final. El proceso real puede ser reversible o no, cuasiestático o explosivo, pero para evaluar ΔS es esencial considerar un proceso reversible. Usualmente diseñaremos un proceso reversible que conecte los estados deseados para calcular ΔS ; la variación de entropía entre los estados no depende del proceso real que los una.
- Cambio de fase.- En el proceso real de fusión, por ejemplo, el proceso es irreversible, pero podemos diseñar un proceso reversible para fundir el hielo. Haciendo uso de un foco cuya temperatura sea insignificanemente superior que la del hielo, podemos ceder calor de forma reversible. En el punto de fusión, 273 K, el calor absorbido será:

$$Q_f = mL_f \Rightarrow \Delta S = S_{liq} - S_{sol} = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dQ \Rightarrow \Delta S = \frac{Q_f}{T} = \frac{mL_f}{T_{fusión}}$$

Proceso a T=cte

- Entropía de una mezcla.- La entropía es una magnitud aditiva, en el sentido de que la entropía de un sistema es suma de la entropía de sus subsistemas constituyentes.
- Consideremos un sistema compuesto por dos partes: una es agua a $T_{1i}=90^{\circ}\text{C}$ y masa igual a 0,3kg; y la otra parte una masa de agua de 0,7 kg a una temperatura inicial $T_{2i}=10^{\circ}\text{C}$. Supongamos que las dos partes se mezclan en un recipiente aislado y se alcanza el equilibrio (proceso irreversible). Determinar el cambio de entropía del sistema formado por 1 kg de agua.
- Obtengamos T_f . El calor cedido por el agua caliente es igual que el calor tomado por el agua fría. Éste es:

$$0,3\text{kg}\cdot c_p \left(90^{\circ}\text{C} - T_f \right) = 0,7\text{kg}\cdot c_p \left(T_f - 10^{\circ}\text{C} \right)$$

$$\Rightarrow T_f = 34^{\circ}\text{C} = 307\text{K}$$

- Calculemos los cambios de entropía de cada subsistema variándola temperatura hasta T_f de forma reversible.
- Para el agua caliente (subsistema 1):

$$\Delta S_1 = \int_i^f \frac{dQ}{T} = m_1 c_p \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = m_1 c_p \ln \frac{T_f}{T_{1i}} = -210 J / K$$

- Para el subsistema 2

$$\Delta S_2 = \int_i^f \frac{dQ}{T} = m_2 c_p \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = m_2 c_p \ln \frac{T_f}{T_{2i}} = 240 J / K$$

- El cambio de entropía del sistema es 30 J/K.

- Cambio de temperatura: Para elevar la temperatura de una sustancia reversiblemente, debemos usar una serie de focos en los que cada uno esté a una temperatura insignificativamente más alta que la temperatura que tenga la sustancia entonces. Si c_p es el calor específico de la sustancia (supuesto constante), tendremos que el calor cedido para cambiar la temperatura dT es

$$dQ = mc_p dT$$

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dQ}{T} = m c_p \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = mc_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

- Cambio de volumen: Supongamos la expansión libre adiabática de un gas. Para un gas ideal $\Delta T = 0$. ¿Qué ocurre con ΔS ? Supongamos que el gas ideal está inicialmente a T y pasa de un volumen V_i a otro V_f .
- La expansión libre es irreversible, y pequeños cambios en el entorno no invierten el sentido de la expansión. Por tanto, aunque $Q = 0$, cabe esperar que la variación de entropía sea distinta de 0. Supongamos un proceso irreversible en el que n moles de un gas ideal pasan de (V_i, T) a (V_f, T) . Como el estado inicial y final tienen la misma temperatura, usemos una expansión isoterma reversible desde V_i a V_f . Por la primera ley:

$$dQ = dU + dW = 0 + pdV \quad (dU=0 \text{ en el gas ideal porque } dT = 0)$$

- Con $pV = nRT$:

$$\frac{dQ}{T} = \frac{pdV}{T} = \frac{nRT}{V} \frac{dV}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRdV}{V} = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

la entropía del sistema aumenta

Entropía y 2ª ley

- Cualquier proceso puede describirse mediante cambios en el sistema de interés y su entorno. Puede considerarse que un sistema junto a las partes más relevantes del entorno constituye un sistema aislado más grande, llamado universo. Consideremos los cambios de entropía en el sistema y en su entorno: ΔS_{sis} y ΔS_{ent} .
- El cambio de entropía del universo:

$$\Delta S_{uni} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{ent}$$

Se ha encontrado que ΔS_{uni} aumenta o permanece constante, pero nunca disminuye.

Esto está de acuerdo con otra expresión del 2º principio:

“En cualquier proceso, la entropía del universo aumenta (si el proceso es irreversible) o permanece constante (si el proceso es reversible)”.

En la naturaleza todos los procesos, estrictamente hablando, son irreversibles por lo que ΔS_{uni} siempre aumenta.

- Esta expresión niega la existencia de procesos en los que disminuya la entropía del universo.
- Consideremos el flujo espontáneo de calor de un foco frío con temperatura T_f a otro caliente con temperatura T_c , lo cual es imposible según el enunciado de Clausius. Si ocurrieran los cambios de entropía en los focos serían:

$$\Delta S_F = -\frac{|Q|}{T_F} \quad \Delta S_C = \frac{Q}{T_c}$$

- y el cambio de entropía del universo:

$$\Delta S_{uni} = \Delta S_F + \Delta S_C = -\frac{|Q|}{T_F} + \frac{Q}{T_c} = -|Q| \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_C} \right)$$

pero $T_F < T_C$, luego $\frac{1}{T_F} > \frac{1}{T_C}$ y $\Delta S_{uni} < 0$. El flujo espontáneo de calor de un foco frío a otro

- El flujo espontáneo de calor de un foco caliente a un foco frío sí es posible, y de forma análoga puede verse que la entropía del universo aumenta (se sugiere como ejercicio). El flujo de calor es un proceso irreversible.
- La 2ª ley de la Termodinámica o el aumento de entropía del universo explica la naturaleza unidireccional de los procesos macroscópicos. La “dirección del tiempo” corresponde a un aumento de la entropía.
- Otra forma de relacionar irreversibilidad, aumento de entropía y la 2ª ley está ligada a la idea de “pérdida de oportunidad de realizar trabajo” o “no disponibilidad de trabajo”. Consideremos el paso de calor desde una temperatura más alta a otra más baja. La consecuencia de este hecho es la pérdida de poder realizar trabajo mediante máquina térmica que opere entre ambas temperaturas. Si el flujo de calor continúa hasta que se alcance una temperatura común en ambos focos, ya no podrá realizarse trabajo. La oportunidad se ha perdido debido a la irreversibilidad del flujo de calor, y ya nunca más podrá disponerse de ese trabajo.
- La entropía y la 2ª ley también pueden interpretarse a nivel microscópico, de modo que ahora la descripción sea en términos estadísticos. Así, en lugar de prohibir un proceso, lo describe como muy improbable. A nivel microscópico puede interpretarse el aumento de entropía como el paso de una configuración más ordenada a otra más desordenada.