VI.- SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

pfernandezdiez.es

VI.1.- INTRODUCCIÓN

La Termodinámica trata las transformaciones de la energía, y sus leyes describen los límites dentro de los cuales ocurren esas transformaciones; el Primer Principio expresa que en cualquier proceso la energía se conserva, y no impone ninguna restricción respecto a la dirección del proceso. Sin embargo, la experiencia indica la existencia de una cierta restricción, y su expresión constituye el Segundo Principio. El Primer Principio define a la energía interna U como una función de estado, y niega la posibilidad de que se verifiquen procesos en los que no se cumpla el Principio de Conservación de la Energía.

Las diferencias entre las dos formas de energía, calor y trabajo, proporcionan cierta luz sobre el Segundo Principio. En un balance de energía, tanto el trabajo como el calor participan como simples términos aditivos, midiéndose con el mismo tipo de unidades, y aunque ésto es válido para el balance de energía, la experiencia muestra que hay una diferencia de calidad entre el calor y el trabajo, que se puede observar mediante el siguiente ejemplo: *Nadie ha visto que una piedra que reposa en el suelo de una habitación se enfríe espontáneamente y salte hasta una cierta altura, convirtiendo así la energía calorífica en energía potencial*; este proceso no viene prohibido por las leyes del Primer Principio de la Termodinámica de Conservación de la Energía; el proceso en sí no es *imposible*, sólo, que la probabilidad de que se produzca es nula.

El trabajo se transforma rápidamente en otras formas de energía, como energía potencial (elevación de un peso), energía cinética (aceleración de una masa), energía eléctrica (generador eléctrico), rozamiento, (proceso disipativo que transforma el trabajo en calor), etc., que se pueden realizar con un rendimiento de conversión cercano al 100%; de hecho, el trabajo se transforma por completo en calor, como lo demostraron los experimentos de Joule, pero el calor no se transforma íntegramente en trabajo.

Todos los esfuerzos para diseñar un proceso de conversión continua y completa de calor en trabajo o en energía mecánica o eléctrica, han fallado pese a las mejoras que se han hecho en los aparatos empleados, por lo que el rendimiento de conversión no suele superar el 40%; estos valores tan bajos conducen a la conclusión de que el calor es una forma de energía intrínsecamente menos útil y menos valiosa que una cantidad equivalente de trabajo o de energía mecánica o eléctrica.

Una definición del Segundo Principio sería la siguiente: *Es imposible, mediante un proceso cíclico transformar completamente en trabajo, el calor absorbido por un sistema.*

Se sabe que el flujo de calor entre dos cuerpos siempre tiene lugar del cuerpo más caliente al más frío y nunca al contrario; este hecho tiene tal importancia que su concepto puede servir como una manifestación aceptable del Segundo Principio de la Termodinámica, como resultado de la restricción impuesta a la dirección de los procesos reales, por lo que es posible establecer enunciados generales que describan tal restricción y que, por consiguiente, sirvan para expresar el Segundo Principio.

Otra definición del Segundo Principio: *Ningún proceso puede consistir únicamente en la transferencia de calor de un nivel de temperatura dado a otro superior.* Nada se opone, desde el punto de vista del Primer Principio, a que el cuerpo frío ceda energía al caliente, ya que lo único que el Primer Principio exige es que la energía absorbida por el cuerpo caliente sea igual a la cedida por el cuerpo frío; para subsanar esta anomalía, el Segundo Principio define un sentido a la transformación, siendo ésta sólo posible en el sentido de máxima probabilidad, definiendo una función termodinámica de estado con el nombre de *entropía* que nos va a proporcionar una idea cuantitativa de estas irreversibilidades.

El Segundo Principio de la Termodinámica no prohibe la generación de trabajo a partir del calor, pero limita la fracción de calor que puede convertirse en trabajo en un proceso cíclico. La conversión parcial de calor en trabajo es la base de la generación comercial de energía. El siguiente paso en el tratamiento del Segundo Principio consiste en desarrollar una expresión cuantitativa del rendimiento para esta conversión.

VI.2.- TRANSFORMACIONES CÍCLICAS MONOTERMAS

Supongamos un sistema que intercambia calor con una sola fuente térmica (Transformación monoterma); si el sistema realiza una transformación irreversible poniendo en juego el trabajo T y el calor Q, según el Primer Principio de la Termodinámica se tiene que cumplir $T = Q$, igualdad que se puede satisfacer de dos formas distintas según el signo de T y Q.

a) Si $T < 0$, y $Q < 0$, (el sistema recibe un trabajo y cede una cierta cantidad de calor, caso de las experiencias mecánicas con rozamiento). Este caso es posible, pues la experiencia se encarga conti-

nuamente de demostrarlo (Pérdidas por rozamiento).

b) Si $T > 0$, y $Q > 0$, el sistema recibe calor y produce un trabajo, que no contradice el Primer Principio, y que sería muy ventajoso.

Ejemplo: Enfriando el agua del mar y convirtiendo este calor en trabajo, los buques navegarían sin consumir otro tipo de energía; el agua sería devuelta al mar y se produciría un cierto rozamiento, pero la experiencia dice que ésto jamás se podrá realizar espontáneamente, es decir, una transformación cerrada de un sistema que intercambia calor con una sola fuente térmica, no puede producir un trabajo positivo, Teorema de Carnot, que es totalmente experimental y rechaza todas las tentativas para construir el *móvil perpetuo de segunda especie*, o motor perpetuo, que convertiría cíclicamente y a expensas de una sola fuente térmica, calor en trabajo.

El enunciado de Kelvin-Planck del Segundo Principio dice: *No existe ninguna transformación termodinámica cuyo único resultado sea la absorción de calor de un solo foco y la producción de una cantidad equivalente de trabajo.*

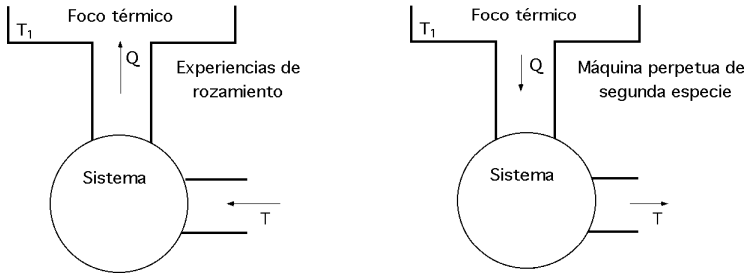


Fig VI.1.- a) Experiencias de rozamiento; b) Máquina perpetua de segunda especie

El enunciado de Clausius dice: *Ningún proceso espontáneo es posible, cuyo único resultado sea el paso de calor de un recinto a otro de mayor temperatura.*

El trabajo en un ciclo monotermo no puede ser (+). Si el ciclo monotermo se realizase reversiblemente se tendría, $T = 0$, $Q = 0$, ya que si, $T < 0$, $Q < 0$, proceso compatible con el enunciado de Kelvin-Planck, bastaría con invertir el sentido del ciclo para que se verifique, $T > 0$, $Q > 0$, que sabemos es incompatible con dicho enunciado.

VI.3.- TRANSFORMACIONES CÍCLICAS CON DOS FUENTES TÉRMICAS

Cuando el sistema que evoluciona intercambia calor con dos focos térmicos, a las temperaturas, T_1 y T_2, ($T_1 > T_2$) respectivamente, las conclusiones deducidas del apartado anterior no se cumplen, ya que el simple ejemplo de las máquinas térmicas que realizan trabajo positivo a partir del calor absorbido del hogar, justifica la existencia de dos fuentes térmicas, una la existencia del hogar a T_1 y la otra, que puede ser simplemente el medio ambiente a T_2.

Si llamamos Q_1 y Q_2 a las cantidades de calor absorbidas respectivamente de los focos 1 y 2, según el Principio de la Equivalencia se cumple que:

$$T = Q_1 + Q_2$$

y, por lo tanto, nada se opone a que los dos focos cedan calor al sistema, o que el foco frío ceda calor y el caliente lo reciba. Los casos posibles tienen que ser siempre compatibles con la producción de un trabajo positivo $T > 0$ y, por lo tanto, $T = Q_1 + Q_2 > 0$, en que la máquina funciona como motor.

a) Si $\begin{cases} Q_1 > 0 \\ Q_2 > 0 \end{cases}$ ambos focos ceden calor al sistema y, por lo tanto, existe un tercer foco a temperatura superior a la de ambos que, por simple contacto, les cedería las cantidades de calor Q_1 y Q_2, reduciéndolo así a un sistema monotermo y dado que el trabajo en un ciclo monotermo no puede ser positivo, según el Teorema de Carnot, esta forma de aplicar energía al sistema para producir trabajo positivo, es imposible; ésto equivaldría a considerar que el tercer foco térmico está a una temperatura $T > T_1 > T_2$, cediendo al sistema $Q_1 + Q_2$ calorías.

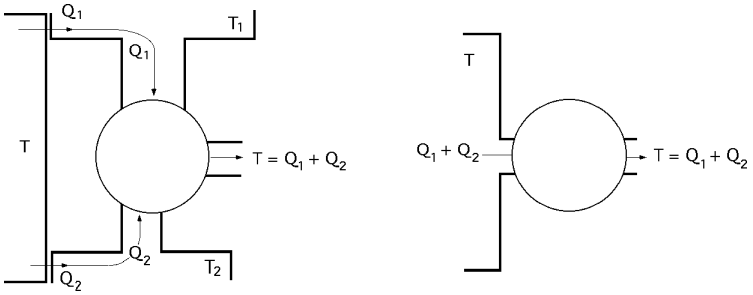


Fig VI.2.- Transformación con dos fuentes térmicas que se reduce a una monoterma

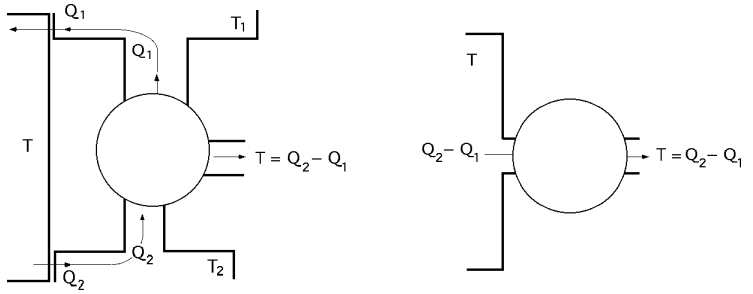


Fig VI.3.- Transformación con dos fuentes térmicas que se reduce a una monoterma

b) Si $\begin{cases} Q_1 < 0 \\ Q_2 < 0 \end{cases}$, siendo $\begin{cases} T_2 < T_1 \\ |Q_2| > |Q_1| \end{cases}$, se llega a la misma conclusión, Fig VI.3, pues utilizando un foco auxiliar a la temperatura T comprendida entre T_1 y T_2, $T_1 > T > T_2$, este foco tomaría, por contacto, la cantidad de calor Q_1 a T_1, y cedería Q_2 a T_2, con lo que la diferencia Q_2 - Q_1 se convertiría íntegramente en trabajo, y volveríamos al ciclo monotermo.

c) Si $\begin{cases} Q_1 > 0 \\ Q_2 < 0 \end{cases}$, siendo: $\begin{cases} T_2 < T_1 \\ |Q_2| < |Q_1| \end{cases}$, Fig VI.4, es el único caso posible, y es el que siguen las máquinas térmicas directas, pues en ellas se cumple que la diferencia entre el calor absorbido por el sistema Q_1 y el cedido por el sistema al foco frío Q_2 se transforma en trabajo.

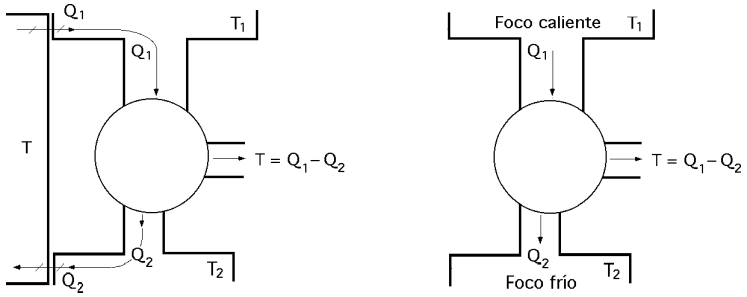


Fig VI.4.- Esquema de máquina térmica

En este caso no se puede reducir el sistema a otro monotermo, ya que si consideramos una temperatura T en el intervalo $T_1 > T > T_2$, al ser $T_1 > T$, no se pueden ceder Q_1 calorías de un tercer foco a $T < T_1$, al foco que está a T_1 por cuanto está más frío que él. Por la misma razón no se pueden ceder Q_2 calorías del foco frío al tercer foco al ser $T > T_2$.

VI.4.- CICLO DE CARNOT

En el ciclo de Carnot, el sistema que evoluciona realiza intercambios de calor con dos focos a temperaturas T_1 y T_2, según el ciclo que se indica en la Fig VI.5, compuesto por dos isotermas y dos adiabáticas.

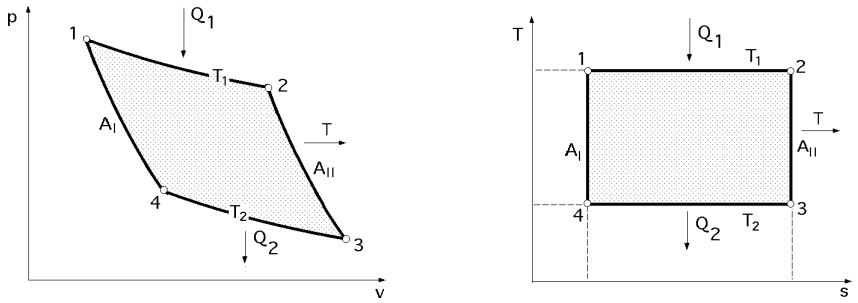


Fig VI.5.- Ciclo de Carnot en el diagrama (p,v) y en el (T,s)

Si se supone evoluciona reversiblemente un gas perfecto, se tiene:

- Según (1-2) el gas se expansiona isotérmicamente a T_1 absorbiendo Q_1 calorías del hogar y realizando un trabajo positivo

- Según (2-3) el gas se expansiona adiabáticamente produciendo un trabajo T mientras su temperatura disminuye desde T_1 hasta T_2

- Según (3-4) el gas se comprime isotérmicamente a la temperatura T_2 que es la del foco frío refrigerante, cediendo a éste una cantidad de calor Q_2 lo cual exige un consumo exterior de trabajo, es decir, hay que apli-

car un trabajo al sistema

- Según (4-1) el gas se comprime adiabáticamente a expensas de un trabajo exterior, y su temperatura pasa de T_2 a T_1, cerrándose el ciclo

Esta transformación cíclica reversible se conoce como Ciclo de CARNOT, y en él se verifica que:

- El trabajo neto T viene dado por el área (12341)

- El balance de calor viene dado por, $Q_1 - Q_2$

Como los estados inicial y final del ciclo son los mismos, la variación de energía interna es nula, y aplicando el Primer Principio se tiene:

$$\Delta U = Q - T = 0 \quad \Rightarrow \quad Q = T \quad ; \quad T = Q_1 - Q_2$$

***El** rendimiento térmico del ciclo, en su forma más general, es:*

$$\eta = \frac{T}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

ampliable a cualquier otro ciclo.

Para un ciclo de Carnot en la transformación isotérmica: $\begin{cases} \text{(1-2):} \ Q_1 = R\, T_1 \ ln \dfrac{v_2}{v_1} \\ \text{(3-4):} \ Q_2 = R\, T_2 \ ln \dfrac{v_3}{v_4} \end{cases}$

quedando el rendimiento en la forma: $\eta_C = 1 - \dfrac{T_2 \ ln (v_3 / v_4)}{T_1 \ ln (v_2 / v_1)}$

Condiciones para los puntos 1, 2, 3, 4: $\begin{cases} 1\text{-}2) \ p_1 v_1 = p_2 v_2 \\ 2\text{-}3) \ p_2 v_2^{\gamma} = p_3 v_3^{\gamma} \\ 3\text{-}4) \ p_3 v_3 = p_4 v_4 \\ 4\text{-}1) \ p_4 v_4^{\gamma} = p_1 v_1^{\gamma} \end{cases}$

Multiplicándolas entre sí, se obtiene: $v_2 \, v_4 = v_1 \, v_3$, y sustituyendo en la expresión del rendimiento se encuentra $\eta_C = 1 - \dfrac{T_2}{T_1}$, que depende exclusivamente de la temperatura absoluta de los dos focos; ninguna máquina operando entre dos temperaturas determinadas, posee un rendimiento superior al de una máquina de Carnot que funcione entre las mismas temperaturas.

En efecto, supongamos que entre dos focos a temperaturas T_1 y T_2 con $T_1 > T_2$, opera una máquina arbitraria X y otra de Carnot C, Fig VI.6.

Si se supone que los calores aplicados son iguales $Q_1 = q_1$ y dado que la máquina de Carnot es reversible, se puede invertir el sentido del ciclo de Carnot, de modo que funcione como refrigerador,

Fig VI.7; de esta forma, el *hogar* cedería el calor Q_1 y absorbería el q_1, por lo que el foco térmico caliente no interviene en el proceso, habiéndose reducido el mismo a una transformación monoterma, actuando como única fuente eficaz el foco térmico frío, *refrigerante*, a la temperatura T_2.

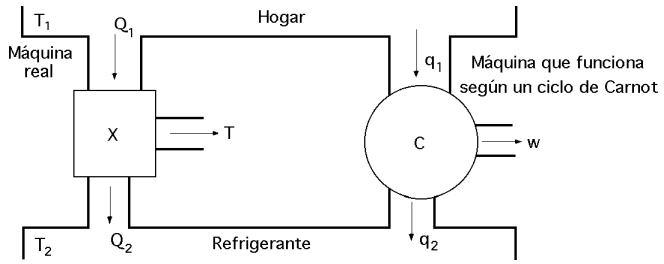


Fig VI.6.- Máquina arbitraria X y máquina de Carnot C

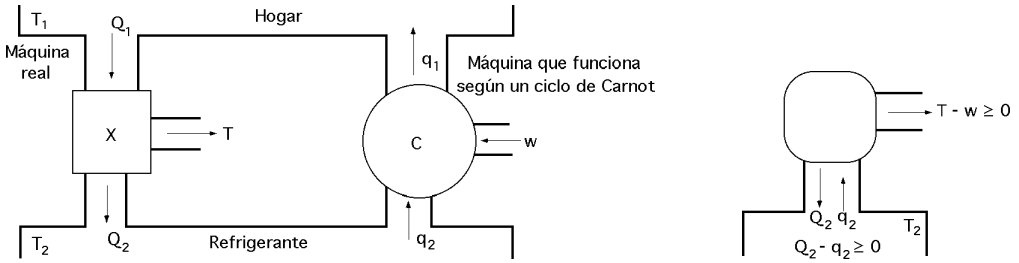


Fig VI.7

El trabajo aplicado, igual al generado, en el ciclo de Carnot es mayor que el generado en la máquina real, por lo que:

$$|w| - |T| \geq 0 \quad ; \quad w - T \leq 0 \quad ; \quad T - w \geq 0$$

La única posibilidad compatible con el Teorema de Carnot es que el trabajo producido sea positivo; por lo tanto, teniendo en cuenta el Principio de la Equivalencia:

$$\sum Q = \sum T \quad ; \quad w - T \leq 0 \quad ; \quad w - T = q_2 - Q_2 \quad ; \quad q_2 - Q_2 \leq 0$$

y como el rendimiento, teniendo en cuenta que, $Q_1 = q_1$, es de la forma:

$$\eta_r = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{q_1 - Q_2}{q_1} = 1 - \frac{Q_2}{q_1}$$

$$\eta_C = 1 - \frac{q_2}{q_1}$$

y dado que, $q_2 - Q_2 \leq 0$, resulta:

$$\frac{q_2 - Q_2}{q_1} \leq 0 \quad ; \quad \frac{q_2}{q_1} - \frac{Q_2}{q_1} \leq 0 \quad ; \quad \frac{q_2}{q_1} \leq \frac{Q_2}{q_1}$$

por lo que:

$$1 - \frac{Q_2}{q_1} \le 1 - \frac{q_2}{q_1} \quad \Rightarrow \quad \eta_r \le \eta_C$$

El signo (<) se corresponde con una máquina irreversible

El signo (=) se corresponde con una máquina reversible

La conversión de Q en T en una máquina reversible no depende de la sustancia que evoluciona, sino de los niveles de temperatura.

VI.5.- FUNCIÓN ENTROPÍA

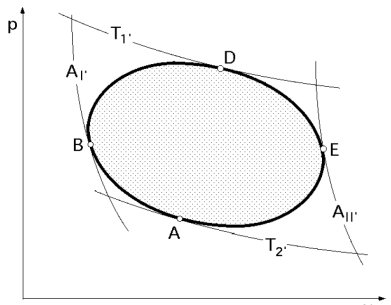


Fig VII.8.- Ciclo cualquiera

Si se considera un ciclo cualquiera, Fig VI.8, se pueden circunscribir a él las adiabáticas A_I y A_{II}', y las isotermas $T_{1'}$ y $T_{2'}$, conformando un ciclo de Carnot. Si tomamos una porción infinitesimal de este , Fig VI.9, entre dos adiabáticas y dos isotermas, T_{1i} y T_{2i}, y nos fijamos en la parte superior, tramo CM, Fig VI.10, a lo largo del mismo el sistema realiza un trabajo, dado por T_{CM} = *área (CMmc)*, y absorbe un calor Q_{CM}

Se puede hacer que las adiabáticas que pasan por C y M y la isoterma T_1 intermedia, delimiten unas áreas tales que las que estén encima o debajo de la línea isoterma (C_1M_1) sean iguales, Fig VI.10, por lo que:

$$\acute{A}rea\ (CMmc) = \acute{A}rea\ (C_1M_1m_1c_1)$$

y por lo tanto, el trabajo elemental a lo largo del proceso (CC_1PM_1M) coincide con el (CPM).

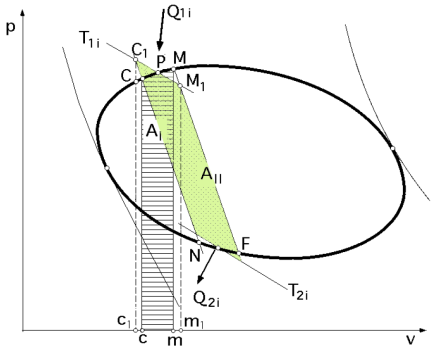


Fig VI.9.- Ciclo infinitesimal de Carnot

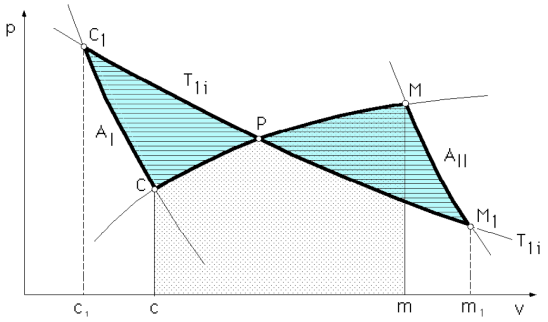


Fig VI.10.- Ampliación del ciclo infinitesimal

Aplicando el Primer Principio entre C y M se obtiene:

$$\Delta U_{CM} = Q_{CM} - T_{CM} = Q_{CC_1PM_1M} - T_{CC_1PM_1M}$$

y como $T_{CM} = T_{CC_1PM_1M}$ $\Rightarrow$ $Q_{CM} = Q_{CC_1PM_1M}$ el balance calorífico a lo largo del proceso (CM) es igual al que se obtiene al seguir el camino de las dos adiabáticas y la isoterma intermedia.

Teorema de Clausius.- Basándose en estas consideraciones, Clausius propuso dividir el ciclo reversible en un elevado número de ciclos de Carnot, de forma que para un ciclo cualquiera, se tuviese:

Q_{1i} = *calor absorbido por el ciclo elemental a* T_{1i}

Q_{2i} = *calor absorbido por el ciclo elemental a* T_{2i}

$$1 - \frac{Q_{2i}}{Q_{1i}} = 1 - \frac{T_{2i}}{T_{1i}} \quad ; \quad \frac{Q_{2i}}{Q_{1i}} = \frac{T_{2i}}{T_{1i}} \quad ; \quad \frac{Q_{1i}}{T_{1i}} - \frac{Q_{2i}}{T_{2i}} = 0$$

Para todos los ciclos de Carnot elementales: $\sum_{i=1}^{i=n} \frac{Q_{ji}}{T_j} = 0$

Para un número infinito de ciclos infinitesimales de Carnot $\int \frac{dQ_{ji}}{T_j} = 0$, que constituye el Teorema de Clausius para un ciclo reversible.

Para una transformación real se cumple $\eta_{irrev} < \eta_{rev}$, *por lo que:*

$$1 - \frac{dQ_{2i}}{dQ_{1i}} < 1 - \frac{dQ_{2r}}{dQ_{1r}} \quad ; \quad \frac{dQ_{2i}}{dQ_{1i}} > \frac{dQ_{2r}}{dQ_{1r}}$$

$$\frac{dQ_{2i}}{dQ_{1i}} > \frac{T_2}{T_1} \quad ; \quad \frac{dQ_{2i}}{T_2} > \frac{dQ_{1i}}{T_1} \quad ; \quad \frac{dQ_{1i}}{T_1} - \frac{dQ_{2i}}{T_2} < 0 \quad ; \quad \sum_{i=1}^{i=n} \frac{Q_{ji}}{T_j} < 0$$

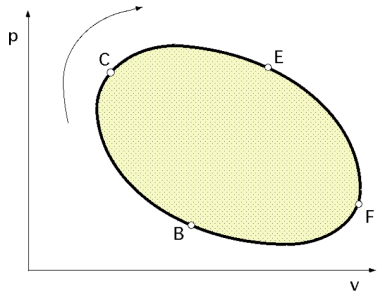


Fig VI.11

Para un número infinito de ciclos se tiene $\int \frac{dQ_{ji}}{T_j} < 0$, que constituye el Teorema de Clausius para un ciclo irreversible.

Hay que tener en cuenta que las temperaturas de los focos caliente y frío, mientras se realiza el proceso, son en todo momento iguales a las del fluido agente en un proceso reversible, y distintas en un proceso irreversible.

A lo largo del ciclo (BCEFB), Fig XI.11, se cumple que:

$$\int_{(BCE)} \frac{dQ}{T} + \int_{(EFB)} \frac{dQ}{T} = 0 \quad ; \quad \int_{(BCE)} \frac{dQ}{T} = -\int_{(EFB)} \frac{dQ}{T} \quad ; \quad \int_{(BCE)} \frac{dQ}{T} = \int_{(BFE)} \frac{dQ}{T}$$

llegándose a la conclusión de que para pasar de B a E la expresión $\int \frac{dQ}{T}$ es la misma.

Para las evoluciones reversibles, el resultado de integrar la expresión anterior es la misma entre

los puntos dados, por lo que no depende del camino seguido, existiendo una función única que al diferenciarla satisfará a la relación subintegral, y que se conoce como entropía ***s***, es decir:

$$s = s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad \Rightarrow \quad ds = \frac{dQ}{T} \quad \textit{(Segundo Principio)}$$

que es una función de estado; como dQ no es una diferencial exacta, $\frac{1}{T}$ es el factor integrante de dQ.

Para hallar la variación de entropía de un sistema entre dos estados de equilibrio cualquiera, se escoge cualquier camino reversible, y se suman los cocientes entre el calor que se intercambia con el sistema en cada instante, y su temperatura respectiva. La entropía permite comprobar si toda la energía disponible en una fuente ha sido totalmente aprovechada convirtiéndola en trabajo.

La entropía es una propiedad intrínseca de la materia y, por lo tanto, su magnitud depende sólo de $\begin{cases} \textit{- la naturaleza del cuerpo considerado} \\ \textit{- el estado en que se encuentra} \end{cases}$, siendo independiente de su posición externa y de su movimiento respecto a otros cuerpos.

VI.6.- VARIACIÓN DE LA ENTROPÍA EN PROCESOS REVERSIBLES

a) ***Proceso adiabático:*** $ds = \frac{dQ}{T} = 0 \;\; ; \;\; s = Cte$, *(evolución isentrópica)*

En un proceso térmicamente aislado, la variación de entropía es cero, por lo que la entropía del estado final coincide con la del estado inicial:

$$s_2 - s_1 = 0 \quad ; \quad s_2 = s_1$$

b) ***Proceso isotérmico:*** $T = Cte \;\; ; \;\; \int_1^2 \frac{dQ}{T} = s_2 - s_1 = \frac{Q}{T}$ **,** que sirve para calcular la entropía de un cambio de fase.

c) ***Proceso isócoro:*** $v = Cte$; para poder integrar hay que conocer la función, $Q = f(T)$, ó $c_v = f(T)$

$$\Delta s = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v\, dT}{T}$$

d) ***Proceso isobárico:*** $p = Cte$. Al igual que en el caso anterior:

$$\Delta s = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p dT}{T}$$

Para un gas perfecto, y para entropías específicas s se obtienen las siguientes expresiones:

a) Si se parte de: $dQ = c_v\, dT + p\, dv$

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{c_v\, dT + p\, dv}{T} = c_v\, ln\, \frac{T_2}{T_1} + R\, ln\, \frac{v_2}{v_1} \quad \Rightarrow \quad s = s_0 + c_v\, ln\, T + R\, ln\, v$$

b) Si se parte de: $dQ = c_p\, dT - v\, dp$, *se obtiene:*

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{c_p\, dT - v\, dp}{T} = c_p\, ln\, \frac{T_2}{T_1} - R\, ln\, \frac{p_2}{p_1} \quad \Rightarrow \quad s = s_0 + c_p\, dT - R\, ln\, p$$

c) Partiendo de: $dQ = \dfrac{\gamma\, p\, dv + v\, dp}{\gamma - 1}$

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{1}{T}\, \frac{\gamma\, g\, dv + v\, dp}{\gamma - 1} = c_p\, ln\, \frac{v_2}{v_1} + c_v\, ln\, \frac{p_2}{p_1} = c_v\, ln\, \frac{p_2 v_2^{\gamma}}{p_1 v_1^{\gamma}} = c_v\, ln\, (p\, v^{\gamma})_1^2 = \frac{R}{\gamma - 1}\, ln\, (p\, v^{\gamma})_1^2$$

Todas estas expresiones son equivalentes, y siendo los estados inicial y final los mismos, la variación de entropía es independiente del camino recorrido.

VI.7.- ENTROPÍA DE UNA MEZCLA DE GASES IDEALES

Para determinar la entropía de una mezcla de gases ideales se puede suponer un cilindro dividido en dos compartimentos exactamente iguales A y B, Fig VI.12, separados por una pared rígida semipermeable. En A se introducen los dos gases ideales 1 y 2 y en B se hace el vacío. El tabique de separación es sólo permeable al gas 1. En el cilindro se pueden desplazar los pistones M y N, acoplados entre sí, por lo que su distancia siempre permanece constante. El pistón M es sólo permeable al gas 2, y N es impermeable a ambos gases.

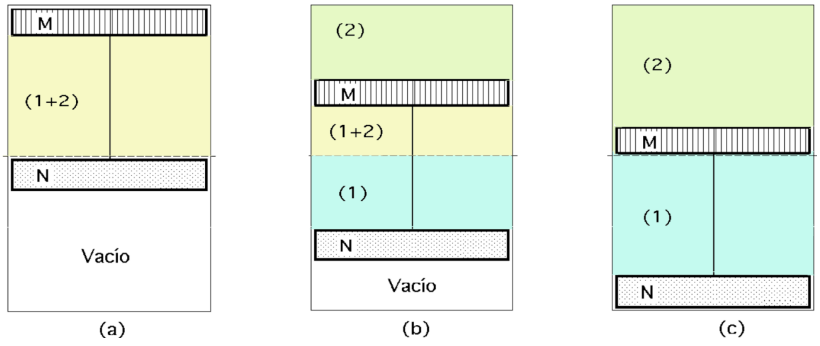


Fig VI.12

El proceso se realiza en las siguientes fases:

a) Se desplazan los pistones muy lentamente, T = Cte, y sin ningún rozamiento

b) Los dos gases se han separado

Para calcular la variación de entropía se sabe que:

$$ds = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + dT}{T}$$ *y como* $T = Cte \Rightarrow dU = 0$, *por ser un gas ideal y* $dT = 0$

ya que en todo instante hay equilibrio entre las presiones parciales ejercidas por los gases a ambos lados de las membranas semipermeables y, por lo tanto, la fuerza resultante debida a las presiones,

que actúa sobre los pistones acoplados es nula. En efecto, el gas 2 ocupa el volumen de los compartimentos A_1 y A_2, bajo una presión p_2 uniforme, y como este volumen es constantemente igual a V, dicha presión en todo instante es igual a la presión parcial de gas en la mezcla. A su vez, el gas 1 ocupa el volumen $A_2 + B_1 = V$, bajo la presión constante p_1.

El resultado de las fuerzas que actúan hacia abajo, y las que actúan hacia arriba es constantemente nulo y, por lo tanto no hay que consumir ningún trabajo para desplazar el sistema móvil, por lo que la separación de la mezcla se realiza sin ningún trabajo; por lo tanto $Q = 0 \Rightarrow \Delta s = 0$, es decir, la entropía total de la mezcla es igual a la suma de las entropías parciales que cada uno de los gases poseería si ocupase sólo el mismo volumen de la mezcla, (Teorema de Gibbs).

Si a continuación los pistones se desplazan en sentido contrario, se obtiene en iguales condiciones la mezcla de ambos gases con variación nula de entropía. Sin embargo, ésto es sólo válido para cuando cada componente ocupa el mismo volumen antes y después de la mezcla. Si la mezcla de 1 y 2 se realiza simplemente eliminando el tabique poroso de separación, el volumen de cada uno de los constituyentes no permanece constante, y se produce un incremento de entropía.

En efecto, en el caso general en que $\begin{cases} \text{- el gas 1 ocupase el volumen } V_1 \\ \text{- el gas 2 ocupase el volumen } V_2 \end{cases}$, al realizar la mezcla de gases, cada gas ocuparía el volumen $V_1 + V_2$

La variación de entropía, se calcula suponiendo los dos procesos reversibles siguientes:

- Cada gas se expansiona por separado, reversible e isotérmicamente, hasta el volumen final $V_1 + V_2$, con una variación finita de entropía.

- Los gases se mezclan reversiblemente a V = Cte, siendo la variación de entropía $\Delta s = 0$, obteniéndose:

$$\Delta s = \Delta s_1 + \Delta s_2 = \left| \Delta s = n\, R\, T\, ln\, \frac{V_f}{V_i} \right| = n_1\, R\, T\, ln\, \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2\, R\, T\, ln\, \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

observándose que la entropía crece en el caso de difusión de los dos gases, pero este incremento es debido sólo a que ocupan un volumen mayor y no al hecho real de la mezcla.

Si $\begin{cases} n_1 = n_2 \\ V_1 = V_2 \end{cases} \Rightarrow \Delta s = 2\, \pi\, R\, ln\, 2$ resultado que es independiente de la naturaleza de los gases (1) y (2)

VI.8.- DIAGRAMA ENTRÓPICO

El diagrama entrópico es una representación gráfica que tiene por eje de ordenadas la temperatura T y por eje de abscisas, la entropía s; en él se pueden representar funciones de la forma $s = f(T)$.

En un proceso reversible elemental, el calor absorbido por el sistema, $dQ = T\,ds$, viene medido

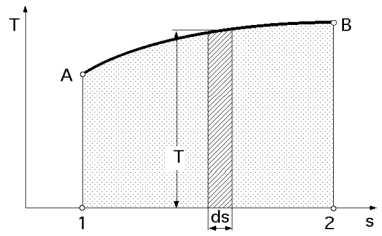


Fig VI.13.- Diagrama entrópico

por el área sombreada en la Fig VI.13; si se trata de un proceso reversible finito, el área bajo la curva (AB) es:

$$\int_A^B T\,ds = \int_1^2 dQ_{rev} = Q_{rev}$$

Si se trata de un ciclo, y dado que $\Delta U = U_2 - U_1 = 0$, el trabajo y el calor son equivalentes, es decir:

$$T = \int p\ dv = \int T\ ds = Q$$

y las áreas incluidas en las curvas cerradas correspondientes a los diagramas *(p, v)* y *(T, s)*, Fig VI.14, serán iguales.

Representación entrópica de algunas transformaciones.- En un diagrama *(T, s)* se tiene que la representación de una transformación $\begin{cases} \text{isoterma es una recta horizontal} \\ \text{adiabática es una recta vertical} \\ \text{isobara es } s_p = c_p\ ln\,(T/273) \\ \text{isócora es } s_v = c_v\ ln\,(T/273) \end{cases}$, habiendo considerado el origen de entropías, $s = 0$, para $T_0 = 273°K$.

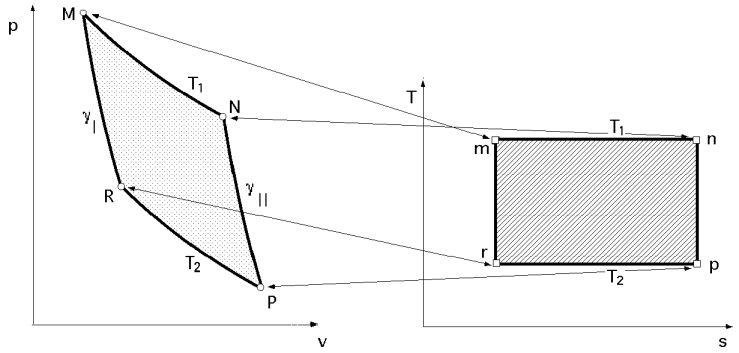


Fig VI.14.- Correspondencia de ciclos

Como $c_p > c_v$, resulta $s_p > s_v$, para una misma temperatura T, por lo que la representación gráfica de las curvas de $p = Cte$ y de $v = Cte$, es de la forma indicada en la Fig VI.15.

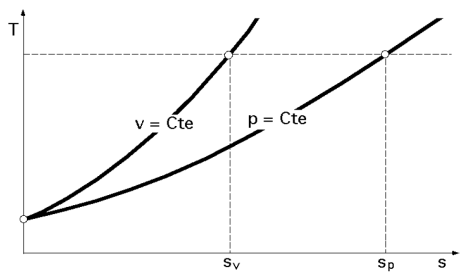


Fig VII.15

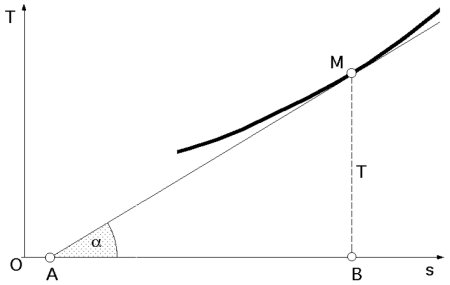


Fig VII.16

La subtangente a cualquier transformación en el diagrama *(T, s)* representa el calor específico en el punto considerado, Fig VI.16; en efecto:

$$T = (AB)\, tg\, \alpha = (AB)\, \frac{dT}{ds} \quad \Rightarrow \quad (AB) = T\, \frac{ds}{dT} = \frac{dQ}{dT} = \frac{c\, dT}{dT} = c$$

siendo c el calor específico, en el punto M, del fluido que evoluciona, que toma los siguientes valores

según el tipo de transformación $\begin{cases} T = Cte \;\Rightarrow\; c = \infty \\ s = Cte \;\Rightarrow\; c = 0 \\ p = Cte \;\Rightarrow\; c = c_p \\ v = Cte \;\Rightarrow\; c = c_v \end{cases}$, siendo: $n\, c = (AB)$

En un diagrama entrópico, una transformación a $p = Cte$, viene representada, Fig VI.17, por:

$Q = área\ (R'RNN')\ (+)$

y como:

$\Delta i = \Delta U + p\ \Delta v + v\ \Delta p = Q + v\ \Delta p$

por ser $p = Cte \;\Rightarrow\; \Delta i = Q$, y el área rayada es igual a la variación de entalpía del sistema $\Delta i\ (+)$.

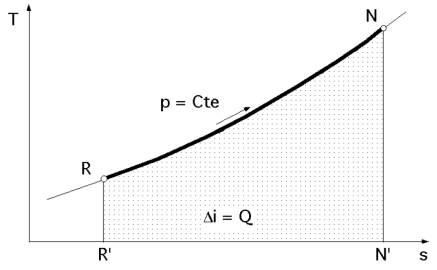


Fig VI.17

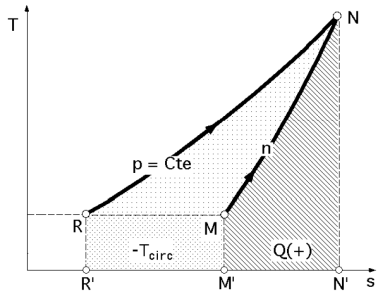


Fig VI.18

Basándonos en lo anterior, para una transformación (MN) Fig VI.18, se tiene:

$$\left.\begin{array}{l} Área\ (M'MNN') = Q\ (+) \\ Área\ (RNN'R') = i_N - i_R = i_N - i_M = \Delta i = Q + v\ \Delta p \end{array}\right\} \quad \Rightarrow \quad Área\ (R'RNMM'R) = \Delta i - Q = v\ \Delta p = -\ T_{circ}$$

Una transformación a volumen constante en un diagrama *(T, s)* es la representada en la Fig VI.19:

$$Q = \Delta U + T = \Delta U + p\, \Delta v = |\ \Delta v = 0\ | = \Delta U$$

El área (MM'N'NM) es el calor Q, y por ser el proceso a $v = Cte$, es también la variación de energía interna ΔU.

Para una transformación cualquiera (MN), Fig VI.20, se tiene:

$Q = \Delta U + T = área\ (M'MNN')$

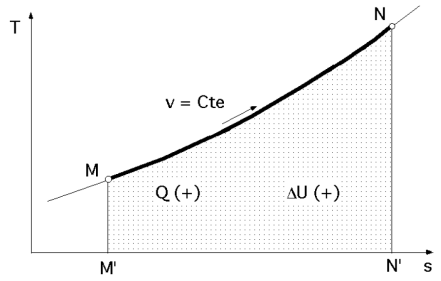


Fig VI.19

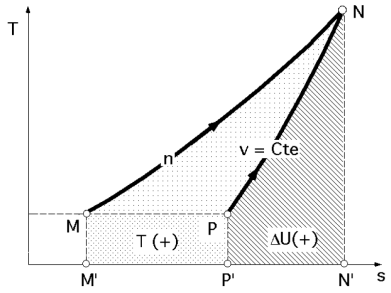


Fig VI.20

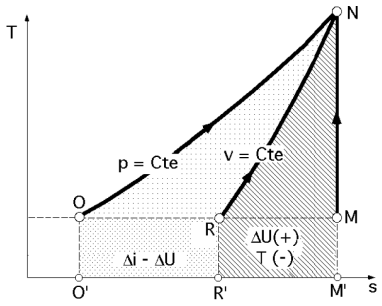


Fig VI.21

Como el área *(PP'N'NP)* = ΔU $\Rightarrow$ que el área rayada es el trabajo de expansión $T_{exp} = Q - \Delta U = T$

Para una transformación adiabática (MN), Fig VI.21, $\Delta U + T = 0$

Según la transformación (RN) a $v = Cte$, el área (RR'M'NR) es igual a la variación de energía interna ΔU, y por ser el proceso (MN) adiabático:

$\Delta U + T = 0 \quad ; \quad \Delta U = - T$

Según la transformación (ON) a $p = Cte$, el área (OO'M'NO) es igual a la variación de entalpía Δi luego el área (OO'R'RNO) es la diferencia $\Delta i - \Delta U$.

Ciclo de Carnot en el diagrama entrópico.- El ciclo de Carnot entre las temperaturas T_1 y T_2 en un diagrama *(T, s)* es un rectángulo, Fig VI.22.

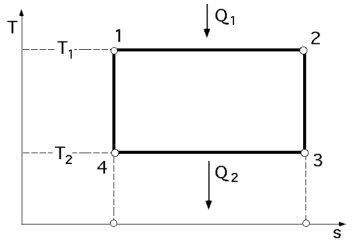


Fig VI.22.- Ciclo de Carnot

La variación de entropía es: $\begin{cases} s_2 - s_1 = R\, ln\, \dfrac{v_2}{v_1} = R\, ln\, \dfrac{p_1}{p_2} \\ s_4 - s_3 = R\, ln\, \dfrac{v_4}{v_3} = R\, ln\, \dfrac{p_3}{p_4} \end{cases}$

- *El calor aplicado:* $Q_1 = T_1\ (s_2 - s_1) = área\ (1ab21)$

- *El calor cedido:* $Q_2 = T_2\ (s_4 - s_3) = T_2\ (s_1 - s_2) = área\ (4ab34)$

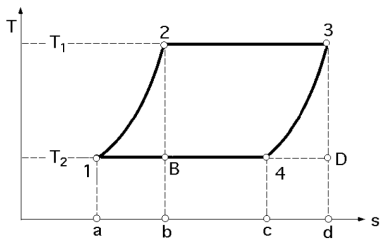


Fig VI.23.- Transformaciones conjugadas

-*El calor puesto en juego:*

$$Q = Q_1 - Q_2 = (T_1 - T_2)(s_2 - s_1) = (T_1 - T_2)\, R\ ln \frac{v_2}{v_1}$$

que es igual al trabajo desarrollado por el ciclo:

$$T = (T_1 - T_2)\, R\ ln \frac{v_2}{v_1}$$

- *El rendimiento térmico del ciclo es:* $\eta_{Carnot} = \dfrac{área\ (1234)}{área\ (1ab21)} = \dfrac{(T_1 - T_2)(s_2 - s_1)}{T_1\ (s_2 - s_1)} = 1 - \dfrac{T_2}{T_1}$

Existen ciclos de igual rendimiento al de Carnot entre las temperaturas T_1 y T_2; sólo se imponen las condiciones de que las transformaciones (12) y (34) correspondientes al ciclo dado, Fig VI.23, se-

an líneas conjugadas y que el calor cedido por el ciclo durante la evolución (34), revierta al mismo en la evolución (12); de esta forma, el único calor entregado por el foco térmico a T_1 lo sería a lo largo de la transformación (23), mientras que el cedido al foco frío a T_2 lo sería a lo largo de (41).

En estas condiciones, el rendimiento térmico es: $\eta_t = \dfrac{\text{área (12341)}}{\text{área (23db2)}} = \dfrac{\text{área (B23DB)}}{\text{área (23db2)}}$

VI.9.- APROVECHAMIENTO DE UN SALTO TÉRMICO

Ciclo de Carnot con irreversibilidad térmica externa.- Cuanto mayor sea la diferencia de temperaturas entre los focos caliente y frío de cualquier evolución, tanto mayor será el rendimiento global de la instalación.

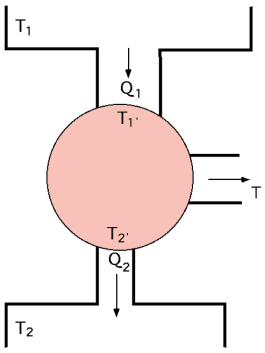


Fig VI.24.- Diferencia de temperaturas entre los focos térmicos y el sistema

Sean T_1 y T_2 las temperaturas de los focos térmicos, Fig VI.24, y Q_1 y Q_2 los calores correspondientes.

Para un proceso reversible, la expresión del trabajo es:

$$\frac{T}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad ; \quad T = Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) = Q_1 \eta_C = \Delta i$$

Para un proceso irreversible el trabajo es: $T_{irrev} = Q_1 \left(1 - \dfrac{T_{2'}}{T_{1'}}\right)$

y como $1 - \dfrac{T_{2'}}{T_{1'}}$ se vería muy disminuido debido a que $\begin{cases} T_{1'} < T_1 \\ T_2 \le T_{2'} \end{cases}$ resulta que: $T_{irrev} \le Q_1 \left(1 - \dfrac{T_2}{T_1}\right)$

que aparece como consecuencia de la diferencia de temperaturas entre las fuentes térmicas y el fluido que evoluciona; se conoce como irreversibilidad térmica externa, Fig VI.25.a.

Las temperaturas son T_1 la del foco caliente, T_2 la del foco frío, $T_{1'}$ la máxima del fluido motor, y $T_{2'}$ la mínima del fluido motor.

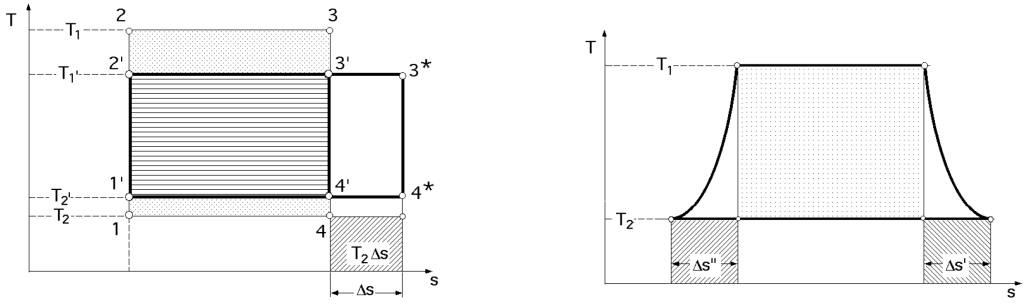


Fig VI.25.- Ciclo de Carnot con, (a) irreversibilidad externa; (b) irreversibilidad interna

El crecimiento de entropía se determina hallando el nuevo ciclo de Carnot, de igual área, entre las temperaturas del fluido motor.

VI.10.- ENERGÍA UTILIZABLE EN LAS TRANSFORMACIONES CÍCLICAS

Si las temperaturas de los focos térmicos T_1 y T_2 son constantes, y teniendo en cuenta el Primer Principio, el trabajo útil en un proceso irreversible es:

$$T_{útil} = Q_1 - Q_2 \quad ; \quad Q_2 = Q_1 - T_{útil}$$

y la variación de entropía del universo Δs que aparece como consecuencia de la irreversibilidad del ciclo:

$$\Delta s = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_1 - T_{útil}}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1}$$

El trabajo útil irreversible es:

$$T_{útil} = Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) - T_2 \ \Delta s = Q_1 \ \eta_C - T_2 \ \Delta s = \Delta i - T_2 \ \Delta s = \Delta G$$

en la que:

$T_{útil}$ *es el trabajo útil máximo, que se conoce también como energía utilizable G*

$Q_1 \ \eta_C$ *es el trabajo máximo, correspondiente al ciclo de Carnot, entre las temperaturas extremas*

$T_2 \ \Delta s$ *se conoce como termentropía, o anergía, o energía no utilizable, y es una energía que queda vinculada al sistema*

T_2 es la temperatura del medio en el que se encuentra inmerso el sistema; también puede ser la temperatura del foco más frío de que se disponga, es decir, la mínima de todas las temperaturas que intervengan en el proceso

Si se considera un ciclo en el que el medio ambiente está a una temperatura T_2 constante, *fuente fría*, en tanto que el aporte de calor se efectúa a T_1 variable, el trabajo útil es:

$$T_{útil} = Q_1 - Q_2$$

El crecimiento de la entropía Δs del universo a lo largo del ciclo permite calcular el calor Q_2 puesto en juego en un ciclo irreversible:

$$\Delta s = \frac{Q_2}{T_2} - \int \frac{dQ_1}{T_1} \quad ; \quad Q_2 = T_2 \int \frac{dQ_1}{T_1} + T_2 \ \Delta s$$

$$T_{útil} = Q_1 - Q_2 = Q_1 - \left(T_2 \int \frac{dQ_1}{T_1} + T_2 \ \Delta s \right)$$

Para un proceso reversible entre la mismas temperaturas extremas, se tiene:

$$Q_2 = T_2 \int \frac{dQ_1}{T_1} \quad ; \quad \frac{Q_2}{T_2} - \int \frac{dQ_1}{T_1} = 0$$

El *trabajo máximo reversible es igual al trabajo del ciclo de Carnot* $= Q_1 - T_2 \int \frac{dQ_1}{T_1}$

En un proceso irreversible, *el trabajo útil* es:

$$T_{útil} = Q_1 - Q_2 = Q_1 - (T_2 \int \frac{dQ_1}{T_1} + T_2\, \Delta s) = T_{Carnot} - T_2\, \Delta s = T_{máx.rev} - T_2\, \Delta s$$

En un ciclo inverso irreversible, el trabajo necesario será igual al trabajo del ciclo reversible más la termentropía (anergía), $T_2\, \Delta s$.

VI.11.- CICLOS CON IRREVERSIBILIDADES INTERNAS

En un ciclo de Carnot con irreversibilidad interna, las evoluciones isentrópicas están reemplazadas por evoluciones reales que implican crecimiento de entropía, debido al rozamiento, Fig VI.26; un ciclo real comporta irreversibilidades externas e internas, y estará caracterizado únicamente por el aporte y evacuación de calor en las condiciones que exija el problema.

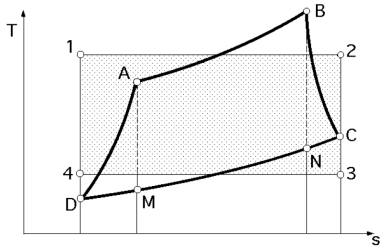


Fig VI.26.- Ciclo de Joule irreversible (ABCDA)

Los ciclos reales están caracterizados por irreversibilidades de tipo externo, (los intercambios térmicos se producen a temperatura variable), y por irreversibilidades de tipo interno, (las evoluciones isentrópicas se reemplazan por evoluciones adiabáticas irreversibles), con el consiguiente aumento de entropía del sistema debido a los fenómenos de rozamiento, según los cuales, el trabajo de rozamiento se transformará en calor que será absorbido por el sistema que evoluciona.

El estudio de los ciclos termodinámicos irreversibles se puede hacer para cada una de las transformaciones irreversibles, empleando la función energía utilizable con trasvasamiento, en la forma:

Energía disponible o utilizable:

$$dT_{útil} = di - T_2\, ds = dQ - dT - T_2\, ds$$

siendo *ds* la suma de las entropías generadas en las distintas irreversibilidades.

Cuando la evolución irreversible no implique más que un aporte o una cesión de calor, se tiene una irreversibilidad térmica de la forma: $ds = \frac{dQ}{T} > 0 \quad ó \quad ds = \frac{dQ}{T} < 0$

Para una evolución adiabática con irreversibilidades mecánicas (rozamiento) $ds = \frac{T_{roz}}{T} > 0$

Teniendo en cuenta las irreversibilidades térmicas y mecánicas *el trabajo útil generado en el ciclo* es:

$$dT_{útil} = dQ - dT - T_2\, \frac{dT_{roz}}{T} - T_2\, \frac{dQ}{T}$$

y la integración de esta expresión, extendida a todo el ciclo de una máquina que realiza un trabajo, permite obtener:

$$\int dT_{útil} = \int_1 dQ - \int_2 dQ - T - T_2 \int \frac{dT_{roz}}{T} - T_2 \int_1 \frac{dQ}{T} + T_2 \int_2 \frac{dQ}{T}$$

en la que los subíndices 1 y 2 indican aporte y evacuación de calor, respectivamente.

La integral $\int_1 \frac{dQ}{T}$ representa la cantidad de calor comunicada al fluido

Como $dT_{útil} = \Delta i - T_2 \Delta s$ toma el mismo valor en cada ciclo, su integral es nula, por lo que:

$$Q_1 = T + T_2 \int \frac{dT_{roz}}{T} + T_2 \int \frac{dQ}{T} + \int (1 - \frac{T_2}{T}) \, dQ$$

que permite estudiar los ciclos teniendo en cuenta la degradación de energía correspondiente a las distintas irreversibilidades, a partir del calor Q_1 aplicado al sistema.