

LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

20



? La segunda ley de la termodinámica nos indica que el calor fluye naturalmente de un cuerpo caliente (como una mazorca tierna recién cocinada) a uno frío (como esta porción de mantequilla). ¿Es posible que alguna vez el calor fluya de un cuerpo frío a uno caliente?

Muchos procesos termodinámicos se efectúan naturalmente en una dirección pero no en la opuesta. Por ejemplo, el calor siempre fluye de un cuerpo caliente a uno más frío, nunca al revés. El flujo de calor de un cuerpo frío a uno caliente no violaría la primera ley de la termodinámica, pues se conservaría la energía; sin embargo, no ocurre en la naturaleza. ¿Por qué? También, resulta fácil convertir energía mecánica totalmente en calor; esto sucede cada vez que usamos los frenos del automóvil para detenerlo. En la dirección inversa, hay muchos dispositivos que convierten calor *parcialmente* en energía mecánica. (El motor del auto es un ejemplo.) Pero ni los inventores más brillantes han logrado construir una máquina que convierta el calor *totalmente* en energía mecánica. ¿Por qué?

La respuesta a ambas preguntas tiene que ver con la *dirección* de los procesos termodinámicos y constituye la *segunda ley de la termodinámica*. Esta ley impone limitaciones fundamentales a la eficiencia de una máquina o una planta de electricidad, así como al aporte de energía mínimo necesario para hacer funcionar un refrigerador. Por lo tanto, la segunda ley se aplica directamente a muchos problemas prácticos importantes.

También podemos plantear la segunda ley en términos del concepto de *entropía*, una medida cuantitativa del grado de desorden o aleatoriedad de un sistema. La noción de entropía ayuda a explicar por qué la tinta mezclada con agua nunca se separa espontáneamente y por qué multitud de otros procesos al parecer posibles nunca se observan.

20.1 Dirección de los procesos termodinámicos

Todos los procesos termodinámicos que se dan en la naturaleza son **procesos irreversibles**, es decir, procesos que se efectúan espontáneamente en una dirección pero no en otra (figura 20.1a). El flujo de calor de un cuerpo caliente a uno más frío es irreversible, lo mismo que la expansión libre de un gas que vimos en las secciones 19.3 y 19.6. Al deslizar un libro sobre una mesa, convertimos la energía mecánica en calor por fricción. Este proceso es irreversible, pues nadie ha observado el proceso

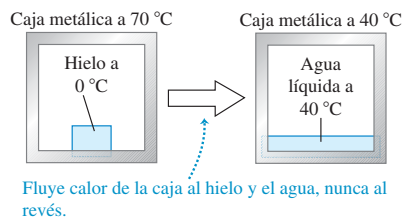
METAS DE APRENDIZAJE

**Al estudiar este capítulo,
usted aprenderá:**

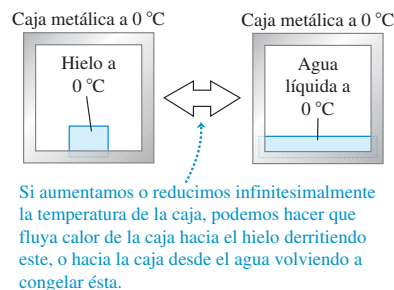
- Qué determina si un proceso termodinámico es reversible o irreversible.
- Qué es una máquina térmica y cómo se calcula su eficiencia.
- La física del motor de combustión interna.
- Cómo se relacionan los refrigeradores y las máquinas térmicas, y cómo analizar el rendimiento de un refrigerador.
- Cómo la segunda ley de la termodinámica establece límites sobre la eficiencia de motores y el rendimiento de refrigeradores.
- Cómo efectuar los cálculos que implican el ciclo de Carnot idealizado para motores y refrigeradores.
- Qué se entiende por entropía y cómo utilizar este concepto para analizar los procesos termodinámicos.

20.1 Procesos reversible e irreversible.

a) Un bloque de hielo se derrite *irreversiblemente* cuando lo colocamos en una caja metálica caliente (70°C).



b) En una caja metálica a 0°C podemos derretir *reversiblemente* un bloque de hielo a 0°C .



inverso (que un libro que inicialmente está en reposo sobre una mesa comience a moverse espontáneamente, y se enfríen la mesa y el libro). El tema principal de este capítulo es la *segunda ley de la termodinámica*, que determina la dirección preferida de tales procesos.

A pesar de esta dirección preferida para todos los procesos naturales, podemos imaginar una clase de procesos idealizados que *serían* reversibles. Un sistema que sufre semejante **proceso reversible** idealizado siempre está muy cerca del equilibrio termodinámico dentro de sí y con su entorno. Cualquier cambio de estado que se presente podría revertirse (hacer que proceda en el otro sentido) modificando infinitesimalmente las condiciones del sistema. Por ejemplo, el flujo de calor entre dos cuerpos cuyas temperaturas difieran sólo infinitesimalmente puede revertirse haciendo un cambio muy pequeño en una temperatura o en la otra (figura 20.1b).

Entonces, los procesos reversibles son **proceso en equilibrio**, con el sistema siempre en equilibrio termodinámico. Desde luego, si semejante sistema estuviera *realmente* en equilibrio termodinámico, no habría cambio de estado. No hay flujo de calor dentro de un sistema que tiene una temperatura verdaderamente uniforme en todas sus partes, y un sistema que en verdad está en equilibrio mecánico no se expande ni realiza trabajo sobre su entorno. Los procesos reversibles son una idealización que nunca puede lograrse perfectamente en el mundo real pero, si hacemos los gradientes de temperatura y las diferencias de presión en la sustancia muy pequeños, mantendríamos el sistema muy cerca de estados de equilibrio y haríamos el proceso casi reversible. Por lo tanto, llamamos a un proceso reversible un *proceso en cuasiequilibrio*.

En contraste, el flujo de calor con una diferencia finita de temperatura, la expansión libre de un gas y la conversión de trabajo en calor por fricción son procesos *irreversibles*; ningún cambio pequeño en las condiciones podría hacer que uno de ellos procediera en la dirección opuesta. Estos procesos *no están en equilibrio*, en cuanto a que el sistema no está en equilibrio termodinámico en ningún punto hasta el final del proceso.

Desorden y procesos termodinámicos

Hay una relación entre la dirección de un proceso y el *desorden* o *aleatoriedad* del estado resultante. Por ejemplo, imagine un trabajo de clasificación u ordenamiento tedioso, como alfabetizar mil títulos de libros escritos en tarjetas para fichero. Lance la pila de tarjetas alfabetizadas al aire. ¿Caen en orden alfabético? Por desgracia, no. Su tendencia es a caer en un estado aleatorio o desordenado. En la expansión libre de un gas que vimos en las secciones 19.3 y 19.6, el aire está más desordenado después de expandirse a todo el recipiente que cuando estaba confinado a un lado, así como nuestra ropa está más desordenada cuando está tirada en el piso que cuando está confinada a un armario.

Asimismo, la energía cinética macroscópica es energía asociada a movimientos organizados y coordinados de muchas moléculas; en tanto que la transferencia de calor implica cambios de energía en un movimiento molecular desordenado, aleatorio. Por lo tanto, la conversión de energía mecánica en calor implica un aumento de la aleatoriedad o el desorden.

En las secciones siguientes presentaremos la segunda ley de la termodinámica considerando dos clases amplias de dispositivos: las *máquinas térmicas*, que convierten parcialmente calor en trabajo, y los *refrigeradores*, que logran transportar parcialmente calor de cuerpos fríos a cuerpos más calientes.

Evalúe su comprensión de la sección 20.1 Nuestras manos derecha e izquierda normalmente están a la misma temperatura, como la caja metálica y el hielo de la figura 20.1b. ¿Frotarnos las manos para calentarlas es i) un proceso reversible, o ii) un proceso irreversible?

20.2 Máquinas térmicas

La base de nuestra sociedad tecnológica es la capacidad de usar fuentes de energía distintas de la potencia muscular. Hay casos en que la energía mecánica está disponible directamente, como la del agua y la del viento; sin embargo, casi toda nuestra energía proviene de quemar combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas) y de reacciones nucleares. Esa energía se transfiere como *calor*, el cual es útil directamente para calentar edificios, cocinar y realizar procesos químicos; no obstante, para hacer funcionar una máquina o impulsar un vehículo, necesitamos energía *mecánica*.

Por lo tanto, es importante saber cómo tomar calor de una fuente y convertir, tanto de él como sea posible, en energía mecánica o trabajo. Esto es lo que sucede en los motores de gasolina de los automóviles, los motores a reacción de los aviones, las turbinas de vapor en las plantas de electricidad y muchos otros sistemas. Se efectúan procesos muy simples en el reino animal; los alimentos se “queman” —es decir, los carbohidratos se combinan con oxígeno para producir agua, dióxido de carbono y energía—, y esa energía se convierte parcialmente en energía mecánica cuando los músculos del animal efectúan trabajo sobre su entorno.

Un dispositivo que transforma calor parcialmente en trabajo o energía mecánica es una **máquina térmica** (figura 20.2). Por lo regular, una cantidad de materia dentro del motor experimenta entrada y salida de calor, expansión y compresión, y a veces cambia de fase. Llamamos a ésta la **sustancia de trabajo** de la máquina. En los motores de combustión interna, la sustancia de trabajo es una mezcla de aire y combustible; en una turbina de vapor, es el agua.

El tipo de máquina más fácil de analizar es aquel donde la sustancia de trabajo efectúa un **proceso cíclico**, es decir, una sucesión de procesos que al final deja la sustancia en el estado que inició. En una turbina de vapor, el agua se recicla usándose una y otra vez. Los motores de combustión interna no usan el mismo aire una y otra vez, pero de todos modos podemos analizarlos en términos de procesos cíclicos que aproximan su funcionamiento real.

Fuentes fría y caliente

Todas las máquinas térmicas *absorben* calor de una fuente a una temperatura relativamente alta, realizan un trabajo mecánico y *desechan* o *rechazan* algo de calor a una temperatura más baja. En lo que a la máquina concierne, el calor desechado se desperdicia. En los motores de combustión interna, éste es el calor que se elimina en los gases de escape y en el sistema de enfriamiento; en una turbina de vapor, es el calor que debe salir del vapor usado para condensar y reciclar el agua.

Si un sistema pasa por un proceso cíclico, sus energías internas inicial y final son la misma. Para todo proceso cíclico, la primera ley de la termodinámica exige que

$$U_2 - U_1 = 0 = Q - W \quad \text{así que} \quad Q = W$$

Es decir, el calor neto que fluye hacia la máquina en un proceso cíclico es igual al trabajo neto realizado por la máquina.

Al analizar máquinas térmicas, resulta útil considerar dos fuentes con las cuales la sustancia de trabajo puede interactuar. Una, llamada *fente caliente*, proporciona



- 8.12 Proceso cíclico: estrategias
- 8.13 Proceso cíclico: problemas

20.2 Todos los vehículos motorizados, excepto los exclusivamente eléctricos, usan máquinas térmicas para impulsarse. (Los vehículos híbridos usan su motor de combustión interna para ayudar a cargar las baterías para el motor eléctrico.)

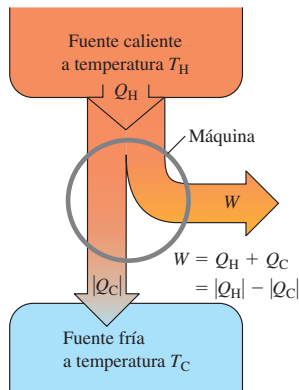


calor; puede dar a la sustancia de trabajo grandes cantidades de calor a temperatura constante T_H sin cambiar apreciablemente su propia temperatura. La otra, llamada *fente fría*, puede absorber grandes cantidades de calor desechado por la máquina a una temperatura constante menor T_C . En un sistema de turbina de vapor, las flamas y los gases calientes de la caldera son la fuente caliente; y el agua fría y el aire empleados para condensar y enfriar el vapor usado, la fuente fría.

Denotamos las cantidades de calor transferido de las fuentes caliente y fría como Q_H y Q_C , respectivamente. Una cantidad de calor Q es positiva cuando se transfiere a la sustancia de trabajo, y negativa si sale de dicha sustancia. Así, en una máquina térmica, Q_H es positivo pero Q_C es negativo, pues representa calor *que sale* de la sustancia de trabajo. Esta convención de signos es congruente con las reglas establecidas en la sección 19.1, reglas que seguiremos usando aquí. Muchas veces, las relaciones son más claras si se plantean en términos de los valores absolutos de Q y W , porque siempre son positivos. Cuando lo hagamos, nuestra notación lo indicará explícitamente.

Diagramas de flujo de energía y eficiencia

20.3 Diagrama de flujo de energía para una máquina térmica.



Podemos representar las transformaciones de energía en una máquina térmica con el *diagrama de flujo de energía* de la figura 20.3. La máquina en sí se representa con un círculo. El calor Q_H suministrado a la máquina por la fuente caliente es proporcional a la anchura de la “tubería” de entrada en la parte superior del diagrama. La anchura de la tubería de salida abajo es proporcional a la magnitud $|Q_C|$ del calor rechazado en el escape. El ramal de la derecha representa la porción del calor suministrado que la máquina convierte en trabajo mecánico, W .

Si una máquina repite el mismo ciclo una y otra vez, Q_H y Q_C representan el calor absorbido y rechazado por la máquina *durante un ciclo*; Q_H es positivo, y Q_C , negativo. El calor *neto* Q absorbido por ciclo es

$$Q = Q_H + Q_C = |Q_H| - |Q_C| \quad (20.1)$$

La salida útil de la máquina es el trabajo neto W efectuado por la sustancia de trabajo. Por la primera ley,

$$W = Q = Q_H + Q_C = |Q_H| - |Q_C| \quad (20.2)$$

Idealmente, nos gustaría convertir todo el calor Q_H en trabajo; en tal caso, tendríamos $Q_H = W$ y $Q_C = 0$. La experiencia muestra que esto es imposible; siempre se desperdicia algo de calor y Q_C *nunca es cero*. Definimos la **eficiencia térmica** de una máquina, denotada con e , como el cociente

$$e = \frac{W}{Q_H} \quad (20.3)$$

La eficiencia térmica e representa la fracción de Q_H que sí se convierte en trabajo. Dicho de otro modo, e es lo que se obtiene dividido entre lo que se paga, y siempre es menor que 1; ¡una experiencia demasiado común! En términos del diagrama de flujo de la figura 20.3, la máquina más eficiente es aquella en la que el ramal que representa la salida de trabajo es lo más ancho posible, y la tubería de escape que representa el calor desechado es lo más angosta posible.

Si sustituimos las dos expresiones para W dadas por la ecuación (20.2) en la ecuación (20.3), obtenemos las siguientes expresiones equivalentes para e :

$$e = \frac{W}{Q_H} = 1 + \frac{Q_C}{Q_H} = 1 - \left| \frac{Q_C}{Q_H} \right| \quad (\text{eficiencia térmica de una máquina}) \quad (20.4)$$

Observe que e es el cociente de dos cantidades de energía y por lo tanto es un número puro, sin unidades. Desde luego, siempre debemos expresar W , Q_H y Q_C en las mismas unidades.

Estrategia para resolver problemas 20.1

Máquinas térmicas



Los problemas en que intervienen máquinas térmicas son, ante todo, problemas de la primera ley de la termodinámica. Por lo tanto, la Estrategia para resolver problemas 19.1 (sección 19.4) es igualmente útil para este capítulo, y le sugerimos repasarla.

IDENTIFICAR los conceptos relevantes: Una máquina térmica es cualquier dispositivo que parcialmente convierte calor en trabajo, como se muestra esquemáticamente en la figura 20.3. En la sección 20.4, veremos que un refrigerador es, en esencia, una máquina térmica que opera en reversa, así que son válidos muchos de los mismos conceptos.

PLANTEAR el problema como se sugiere en la Estrategia para resolver problemas 19.1. La ecuación (20.4) es útil en situaciones en las que es importante la eficiencia térmica de la máquina. Se recomienda elaborar un diagrama de flujo de energía como la figura 20.3.

EJECUTAR la solución como sigue:

1. Tenga mucho cuidado con las convenciones de signos para W y los diversos Q . W es positivo si el sistema se expande y efectúa trabajo,

y negativo cuando se comprime. Un Q es positivo si representa calor que entra en el sistema y negativo si representa calor que sale. Si sabe que una cantidad es negativa, como Q_C en la explicación anterior, podría ser útil escribirla como $Q_C = -|Q_C|$.

2. Algunos problemas manejan potencia en vez de energía. Potencia es trabajo por unidad de tiempo ($P = W/t$), y la tasa de transferencia de calor (corriente de calor) H es transferencia de calor por unidad de tiempo ($H = Q/t$). En tales problemas conviene preguntarse: “¿cuánto es W o Q en un segundo (o una hora)?”
3. Teniendo presentes los pasos 1 y 2, despeje las incógnitas.

EVALUAR la respuesta: Use la primera ley de la termodinámica para comprobar sus resultados, prestando especial atención a los signos algebraicos.

Ejemplo 20.1 Análisis de una máquina térmica

Un motor de gasolina de un camión toma 10,000 J de calor y produce 2000 J de trabajo mecánico por ciclo. El calor se obtiene quemando gasolina, cuyo calor de combustión es $L_c = 5.0 \times 10^4 \text{ J/g}$. a) Calcule la eficiencia térmica del motor. b) ¿Cuánto calor se desecha en cada ciclo? c) ¿Cuánta gasolina se quema en cada ciclo? d) Si el motor ejecuta 25 ciclos por segundo, ¿qué potencia desarrolla en watts y en hp? e) ¿Cuánta gasolina se quema por segundo? ¿Y por hora?

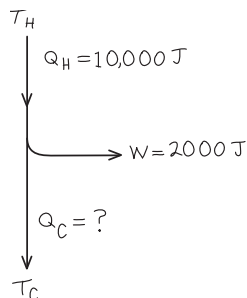
SOLUCIÓN

IDENTIFICAR: El problema se refiere a una máquina térmica, de manera que podemos usar las ideas de esta sección.

PLANTEAR: La figura 20.4 es nuestro diagrama de flujo de energía para un ciclo del motor. Se nos dan la cantidad de trabajo efectuada por ciclo ($W = 2000 \text{ J}$) y la cantidad de calor admitida por ciclo ($Q_H = 10,000 \text{ J}$).

Por lo tanto, usaremos la primera forma de la ecuación (20.4) para obtener la eficiencia térmica. La primera ley de la termodinámica nos da la cantidad de calor rechazada por ciclo; mientras que el calor de combustión nos dice cuánta gasolina es preciso quemar en cada ciclo y, por lo tanto, en la unidad de tiempo.

20.4 Nuestro diagrama para este problema.



EJECUTAR: a) Por la primera expresión de la ecuación (20.4), la eficiencia térmica es

$$e = \frac{W}{Q_H} = \frac{2000 \text{ J}}{10,000 \text{ J}} = 0.20 = 20\%$$

Esta es una cifra típica para automóviles y camiones, si W sólo incluye el trabajo suministrado a las ruedas.

b) Por la ecuación (20.2), $W = Q_H + Q_C$ así que

$$Q_C = W - Q_H = 2000 \text{ J} - 10,000 \text{ J} = -8000 \text{ J}$$

Es decir, 8000 J de calor salen del motor en cada ciclo.

c) Sea m la masa de gasolina quemada en cada ciclo. Entonces,

$$Q_H = mL_c$$

$$m = \frac{Q_H}{L_c} = \frac{10,000 \text{ J}}{5.0 \times 10^4 \text{ J/g}} = 0.20 \text{ g}$$

d) La potencia P (rapidez con que se efectúa trabajo) es el trabajo por ciclo multiplicado por el número de ciclos por segundo:

$$P = (2000 \text{ J/ciclo})(25 \text{ ciclos/s}) = 50,000 \text{ W} = 50 \text{ kW}$$

$$= (50,000 \text{ W}) \frac{1 \text{ hp}}{746 \text{ W}} = 67 \text{ hp}$$

e) La masa de gasolina quemada por segundo es la masa por ciclo multiplicada por el número de ciclos por segundo:

$$(0.20 \text{ g/ciclo})(25 \text{ ciclos/s}) = 5.0 \text{ g/s}$$

La masa quemada por hora es

$$(5.0 \text{ g/s}) \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} = 18,000 \text{ g/h} = 18 \text{ kg/h}$$

EVALUAR: Podemos comprobar nuestro resultado de la parte (e) convirtiéndolo en una cantidad más conocida, la cantidad de combustible consumida por unidad de distancia. La densidad de la gasolina es de cerca de 0.70 g/cm^3 , así que esto es aproximadamente $25,700 \text{ cm}^3 = 25.7 \text{ L}$ de gasolina por hora. Si el camión viaja a 88 km/h , esto representa un rendimiento de combustible de 3.4 km/L . Este consumo es mucho mayor que el de un automóvil, pero típico de los camiones grandes.

Evalúe su comprensión de la sección 20.2 Ordene de la mayor a la menor las siguientes máquinas térmicas, según su eficiencia térmica. i) un motor que en un ciclo absorbe 5000 J de calor y expulsa 4500 J de calor; ii) un motor que en un ciclo absorbe 25,000 J de calor y efectúa 2000 J de trabajo; iii) un motor que en un ciclo realiza 400 J de trabajo y expulsa 2800 J de calor.



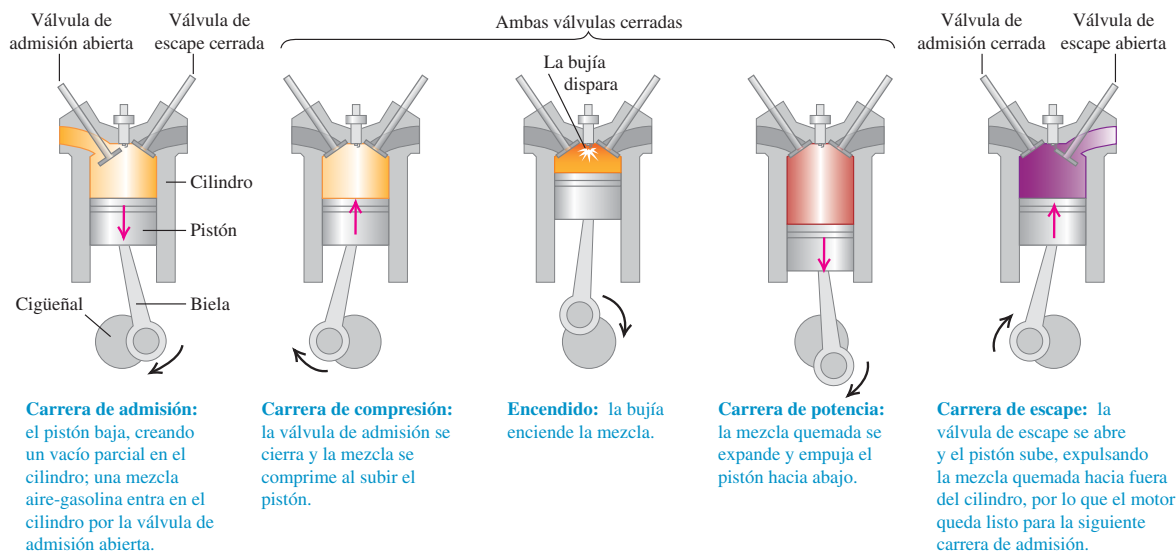
20.3 Motores de combustión interna

El motor de gasolina, empleado en automóviles y muchos otros tipos de maquinaria, es un ejemplo común de máquina térmica. Examinemos su eficiencia térmica. La figura 20.5 muestra el funcionamiento de un tipo de motor de gasolina. Primero, una mezcla de aire y gasolina fluye al interior de un cilindro por una válvula de admisión abierta mientras el pistón desciende, aumentando el volumen del cilindro desde un mínimo de V (cuando el pistón está hasta arriba) hasta un máximo de rV (cuando está hasta abajo). La cantidad r se llama **razón de compresión**; en los motores de automóviles modernos, r suele estar entre 8 y 10. Al final de esta *carrera de admisión*, la válvula de admisión se cierra y la mezcla se comprime, de forma aproximadamente adiabática, a un volumen V durante la *carrera de compresión*. Luego, la bujía enciende la mezcla y el gas caliente se expande, de forma aproximadamente adiabática, otra vez al volumen rV , empujando el pistón y efectuando trabajo; ésta es la *carrera de potencia*. Por último, se abre la válvula de escape y se expulsan los productos de combustión (*carrera de escape*) dejando el cilindro listo para la siguiente carrera de admisión.

El ciclo Otto

La figura 20.6 es un diagrama pV de un modelo idealizado de los procesos termodinámicos en un motor de gasolina. Este modelo se llama **ciclo Otto**. En el punto a , la mezcla aire-gasolina ya entró en el cilindro. La mezcla se comprime adiabáticamente hasta el punto b y se enciende. Al quemarse, la gasolina agrega calor Q_H al sistema, siguiendo la línea bc , y la carrera de potencia es la expansión adiabática al punto d . El gas se enfría a la temperatura del aire exterior por la línea da , expulsando calor $|Q_C|$. En la práctica, este gas sale del motor como escape y no vuelve a entrar en el motor pero, dado que entra una cantidad de aire y gasolina equivalente, podemos considerar que el proceso es cíclico.

20.5 Ciclo de un motor de combustión interna de cuatro tiempos.



Podemos calcular la eficiencia de este ciclo idealizado. Los procesos bc y da son a volumen constante, así que Q_H y Q_C tienen una relación simple con las temperaturas:

$$Q_H = nC_V(T_c - T_b) > 0$$

$$Q_C = nC_V(T_a - T_d) < 0$$

La eficiencia térmica está dada por la ecuación (20.4). Insertando las expresiones anteriores y cancelando el factor común nC_V , obtenemos

$$e = \frac{Q_H + Q_C}{Q_H} = \frac{T_c - T_b + T_a - T_d}{T_c - T_b} \quad (20.5)$$

Para simplificar más esto, usamos la relación temperatura-volumen para procesos adiabáticos con gas ideal, ecuación (19.22). Para los dos procesos adiabáticos ab y cd ,

$$T_a(rV)^{\gamma-1} = T_bV^{\gamma-1} \quad \text{y} \quad T_d(rV)^{\gamma-1} = T_cV^{\gamma-1}$$

Dividimos ambas ecuaciones entre el factor común $V^{\gamma-1}$ y sustituimos las expresiones resultantes para T_b y T_c de nuevo en la ecuación (20.5). El resultado es

$$e = \frac{T_d r^{\gamma-1} - T_a r^{\gamma-1} + T_a - T_d}{T_d r^{\gamma-1} - T_a r^{\gamma-1}} = \frac{(T_d - T_a)(r^{\gamma-1} - 1)}{(T_d - T_a)r^{\gamma-1}}$$

Eliminando por división el factor común $(T_d - T_a)$, obtenemos

$$e = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \quad (\text{eficiencia térmica en el ciclo Otto}) \quad (20.6)$$

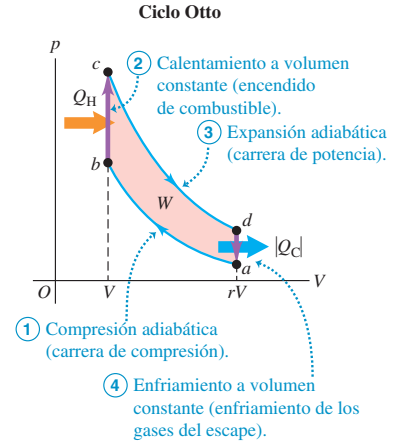
La eficiencia térmica dada por la ecuación (20.6) siempre es menor que 1, aun para este modelo idealizado. Si $r = 8$ y $\gamma = 1.4$ (el valor para el aire) la eficiencia teórica es $e = 0.56$, es decir, 56%. La eficiencia puede aumentarse aumentando r ; sin embargo, esto también aumenta la temperatura al final de la compresión adiabática de la mezcla aire-combustible. Cuando la temperatura es excesiva, la mezcla explota espontáneamente durante la compresión, en vez de quemarse uniformemente después de que la bujía la enciende. Esto se llama *preignición* o *detonación*; causa un golpeteo y puede dañar el motor. El octanaje de una gasolina es una medida de sus cualidades antidetonantes. La razón de compresión práctica máxima para gasolina de alto octano ("premium") es de aproximadamente 10 a 13. Se pueden usar razones mayores con combustibles exóticos.

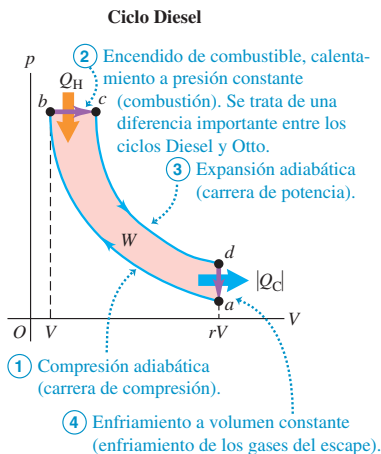
El ciclo Otto, que acabamos de describir, es un modelo muy idealizado; supone que la mezcla se comporta como gas ideal, no toma en cuenta fricción, turbulencia, pérdida de calor a las paredes del cilindro ni muchos otros efectos que reducen la eficiencia de un motor real. Otra fuente de ineficiencia es la combustión incompleta. Una mezcla de vapor de gasolina con el aire preciso para quemar totalmente los hidrocarburos a H_2O y CO_2 no se enciende fácilmente. Un encendido confiable requiere una mezcla "más rica" en gasolina. La combustión incompleta resultante produce CO e hidrocarburos no quemados en el escape. De esta manera, el calor obtenido de la gasolina es menor que el calor de combustión total; la diferencia se desperdicia, y el escape contribuye a la contaminación del aire. Las eficiencias de los motores de gasolina reales suelen ser del orden del 35%.

El ciclo Diesel

La operación del motor a Diesel es similar a la del motor de gasolina. La diferencia más importante es que no hay combustible en el cilindro al principio de la carrera de compresión. Un poco antes de iniciar la carrera de potencia, los inyectores comienzan a inyectar combustible directamente al cilindro, con la rapidez justa para mantener la presión casi constante durante la primera parte de la carrera de potencia. A causa de

20.6 Diagrama pV del ciclo Otto, un modelo idealizado de los procesos termodinámicos de un motor de gasolina.



20.7 Diagrama pV para el ciclo Diesel idealizado.

la elevada temperatura desarrollada durante la compresión adiabática, el combustible se enciende espontáneamente al inyectarse; no se requieren bujías.

El **ciclo Diesel** idealizado se muestra en la figura 20.7. Empezando en el punto a , el aire se comprime adiabáticamente hasta el punto b , se calienta a presión constante hasta el punto c , se expande adiabáticamente hasta el punto d y se enfría a volumen constante hasta el punto a . Puesto que no hay combustible en el cilindro durante la mayoría de la carrera de compresión, no puede haber preignición, y la razón de compresión r puede ser mucho mayor que en un motor de gasolina. Esto mejora la eficiencia y asegura un encendido confiable al inyectarse el combustible (por la alta temperatura alcanzada durante la compresión adiabática). Son comunes valores de r de 15 a 20; con estos valores y $\gamma = 1.4$, la eficiencia teórica del ciclo Diesel idealizado es de 0.65 a 0.70. Al igual que con el ciclo Otto, la eficiencia de un motor real es mucho menor. Si bien los motores a Diesel son muy eficientes, deben construirse con tolerancias mucho más estrictas que los motores de gasolina, y el sistema de inyección de combustible requiere un mantenimiento cuidadoso.

Evalúe su comprensión de la sección 20.3 Para un motor de ciclo Otto con cilindros de tamaño fijo y tasa de compresión constante, ¿cuál de los siguientes aspectos del diagrama pV de la figura 20.6 cambiarían, al duplicarse la cantidad de combustible quemada por ciclo? (Tal vez haya más de una respuesta correcta.) i) la distancia vertical entre los puntos b y c ; ii) la distancia vertical entre los puntos a y d ; iii) la distancia horizontal entre los puntos b y a .



20.4 Refrigeradores

Consideremos que un **refrigerador** es como una máquina térmica que opera en reversa. Una máquina térmica toma calor de un lugar caliente y lo cede a un lugar más frío. Un refrigerador hace lo contrario; toma calor de un lugar frío (el interior del refrigerador) y lo cede a un lugar más caliente (generalmente al aire del sitio donde está el refrigerador). Una máquina térmica tiene una *salida* neta de trabajo mecánico; el refrigerador requiere una *entrada* neta de trabajo mecánico. Aplicando las convenciones de signo de la sección 20.2 a un refrigerador, Q_C es positivo, pero tanto W como Q_H son negativos: $|W| = -W$ y $|Q_H| = -Q_H$.

La figura 20.8 muestra un diagrama de flujo para un refrigerador. Por la primera ley para un proceso cíclico,

$$Q_H + Q_C - W = 0 \quad \text{o bien,} \quad -Q_H = Q_C - W$$

Es decir, puesto que tanto Q_H como W son negativos,

$$|Q_H| = Q_C + |W| \quad (20.7)$$

Como muestra el diagrama, el calor $|Q_H|$ que sale de la sustancia de trabajo y se cede a la fuente caliente siempre es *mayor* que el calor Q_C tomado de la fuente fría. Observe que la relación de valor absoluto

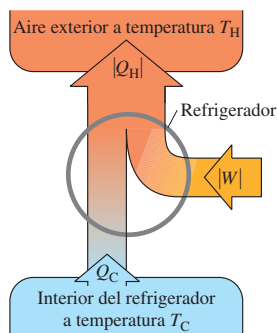
$$|Q_H| = |Q_C| + |W| \quad (20.8)$$

es válida tanto para máquinas térmicas como para refrigeradores.

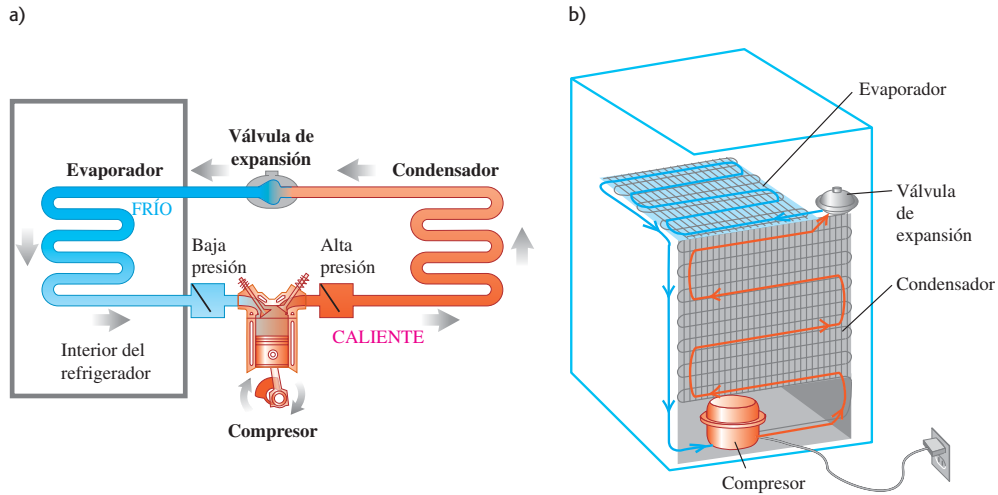
Desde un punto de vista económico, el mejor ciclo de refrigeración es el que saca el máximo de calor $|Q_C|$ del refrigerador con el menor gasto de trabajo mecánico, $|W|$. Por tanto, la razón relevante es $|Q_C|/|W|$; cuanto mayor sea dicha razón, mejor será el refrigerador. Llamamos a esta razón **coeficiente de rendimiento**, denotado con K . Por la ecuación (20.8), $|W| = |Q_H| - |Q_C|$, así que

$$K = \frac{|Q_C|}{|W|} = \frac{|Q_C|}{|Q_H| - |Q_C|} \quad (\text{coeficiente de rendimiento de un refrigerador}) \quad (20.9)$$

Como siempre, medimos Q_H , Q_C y W en las mismas unidades de energía; K es entonces un número adimensional.

20.8 Diagrama esquemático de flujo de energía de un refrigerador.

20.9 a) Principio del ciclo mecánico de refrigeración. b) Cómo están dispuestos los elementos clave en un refrigerador doméstico.

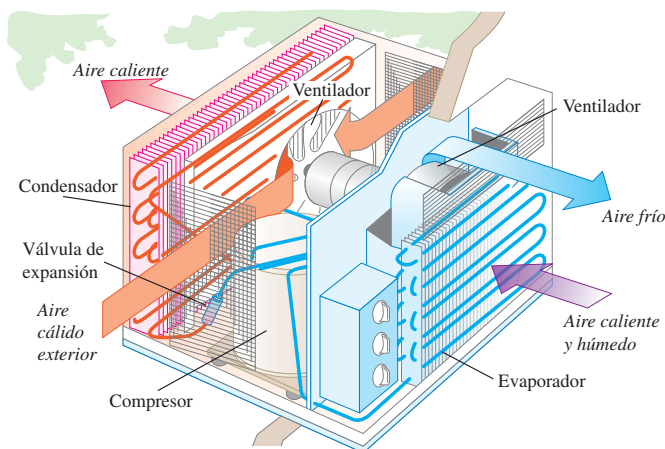


Refrigeradores domésticos

Los principios del ciclo de refrigeración común se muestran esquemáticamente en la figura 20.9a. El “circuito” contiene un fluido refrigerante (la sustancia de trabajo). El lado izquierdo del circuito (que incluye las espiras de enfriamiento dentro del refrigerador) está a baja temperatura y a baja presión; el lado derecho (que incluye las espiras de condensación fuera del refrigerador) está a alta temperatura y alta presión. Por lo regular, ambos lados contienen líquido y vapor en equilibrio de fases.

El compresor admite fluido, lo comprime adiabáticamente y lo alimenta al condensador a alta presión. De esta manera, la temperatura del fluido es mayor que la del aire que rodea el condensador, por lo que el refrigerante cede calor $|Q_H|$ y se condensa parcialmente (se convierte en líquido). Luego, el fluido se expande adiabáticamente hacia el evaporador con una rapidez controlada por la válvula de expansión. Al expandirse, el fluido se enfría considerablemente, tanto que está más frío que el entorno del evaporador. El fluido absorbe calor $|Q_C|$ de su entorno, enfriándolo y vaporizándose parcialmente. A continuación, el fluido pasa al compresor para iniciar otro ciclo. El compresor, usualmente impulsado por un motor eléctrico (figura 20.9b), requiere aporte de energía y realiza trabajo $|W|$ sobre la sustancia de trabajo durante cada ciclo.

Los acondicionadores de aire operan según el mismo principio. En este caso, la caja del refrigerador es una habitación o todo un edificio. Las espiras del evaporador están adentro, el condensador está afuera, y los ventiladores recirculan aire por ellos



20.10 Un acondicionador de aire funciona con el mismo principio que un refrigerador.

(figura 20.10). En instalaciones grandes, las espiras del condensador a veces se enfrían con agua. En este caso, las cantidades de mayor importancia práctica son la *tasa* de eliminación de calor (la corriente de calor H de la región enfriada) y la entrada de *potencia* $P = W/t$ al compresor. Si se elimina un calor $|Q_C|$ en un tiempo t , entonces $H = |Q_C|/t$, y podemos expresar el coeficiente de rendimiento como

$$K = \frac{|Q_C|}{|W|} = \frac{Ht}{Pt} = \frac{H}{P}$$

Los acondicionadores de aire comunes para habitación suelen tener tasas de eliminación de calor H de 5000 a 10,000 Btu/h, es decir, de 1500 a 3000 W, y requieren entradas de potencia eléctrica de 600 a 1200 W. Los coeficientes de rendimiento son del orden de 3; los valores reales dependen de las temperaturas interior y exterior.

Por desgracia, es común que K se exprese comercialmente en unidades mixtas, con H en Btu/h y P en watts. En estas unidades, H/P es la **calificación de eficiencia de energía** (CEE); las unidades, que suelen omitirse, son (Btu/h)/W. Puesto que $1 \text{ W} = 3.413 \text{ Btu/h}$, la CEE es numéricamente 3.413 mayor que la K adimensional. Los acondicionadores de aire para habitación suelen tener una CEE de aproximadamente 10.

Una variación sobre este tema es la **bomba de calor**, empleada para calentar edificios enfriando el aire exterior. La bomba funciona como un refrigerador al revés. Las espiras del evaporador están afuera, donde toman calor del aire frío, y las del condensador están adentro, donde ceden calor al aire más caliente. Con un diseño correcto, el calor $|Q_H|$ suministrado al interior cada ciclo puede ser mucho mayor que el trabajo $|W|$ necesario para llevarlo ahí.

Siempre se necesita trabajo para transferir calor de un cuerpo más frío a uno **?** más caliente. El calor fluye espontáneamente en el otro sentido, y para revertir el flujo se requiere trabajo del exterior. La experiencia indica que es imposible hacer un refrigerador que transporte calor de un cuerpo más frío a uno más caliente sin agregar trabajo. Si no se necesitara trabajo, el coeficiente de rendimiento sería infinito. Llamamos a tal dispositivo *refrigerador sin trabajo*; es un mito, como el unicornio y las comidas gratuitas.

Evalúe su comprensión de la sección 20.4 ¿Por qué no podemos enfriar una casa dejando abierta la puerta del refrigerador?

20.5 La segunda ley de la termodinámica

Las pruebas experimentales sugieren que es *imposible* construir una máquina térmica que convierta calor totalmente en trabajo, es decir, una máquina con una eficiencia térmica del 100%. Esta imposibilidad es la base de un planteamiento de la **segunda ley de la termodinámica**, que a continuación tenemos:

Es imposible que un sistema efectúe un proceso en el que absorba calor de una fuente de temperatura uniforme y lo convierta totalmente en trabajo mecánico, terminando en el mismo estado en que inició.

Llamaremos a éste el planteamiento de “máquina” de la segunda ley. (Los físicos también lo llaman *planteamiento de Kelvin-Planck*.)

La base de la segunda ley de la termodinámica es la diferencia entre la naturaleza de la energía interna y la de la energía mecánica macroscópica. En un cuerpo que se mueve, las moléculas tienen movimiento aleatorio, al que se superpone un movimiento coordinado de todas las moléculas en la dirección de la velocidad del

cuerpo. La energía cinética asociada a este movimiento macroscópico *coordinado* es lo que llamamos energía cinética del cuerpo en movimiento. Las energías cinéticas y potenciales asociadas al movimiento *aleatorio* constituyen la energía interna.

Si un cuerpo que se desliza sobre una superficie se detiene a causa de la fricción, el movimiento organizado del cuerpo se convierte en movimiento aleatorio de moléculas del cuerpo y de la superficie. Dado que no podemos controlar los movimientos de moléculas individuales, no podemos convertir todo este movimiento aleatorio otra vez en movimiento organizado. Podemos convertir *una parte*, y esto es lo que hace la máquina térmica.

Si la segunda ley *no* se cumpliera, podríamos impulsar un automóvil u operar una planta de electricidad enfriando el aire circundante. Ninguna de estas imposibilidades viola la *primera* ley de la termodinámica. La segunda, por lo tanto, no se deduce de la primera; más bien es una ley natural independiente. La primera ley niega la posibilidad de crear o destruir energía; la segunda limita la *disponibilidad* de la energía y las formas en que puede usarse y convertirse.

Replanteamiento de la segunda ley

Nuestro análisis de los refrigeradores de la sección 20.4 es la base de un planteamiento alterno de la segunda ley de la termodinámica. El calor fluye espontáneamente de los cuerpos más calientes a los más fríos, nunca al revés. Un refrigerador lleva calor de un cuerpo más frío a uno más caliente, aunque para funcionar requiere un aporte de energía mecánica o de trabajo. Generalizando esta observación, decimos:

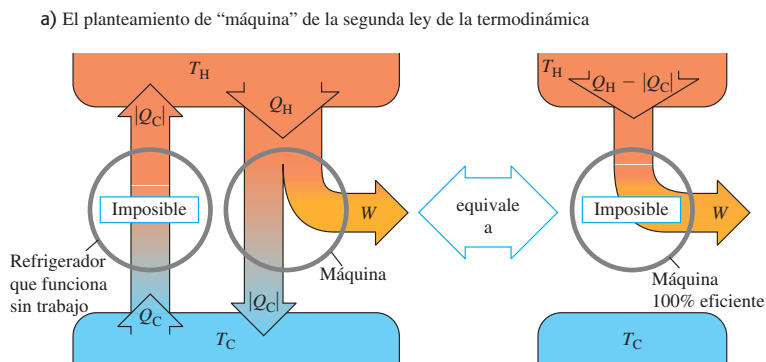
Es imposible que un proceso tenga como único resultado la transferencia de calor de un cuerpo más frío a uno más caliente.

Llamamos a éste el planteamiento de “refrigerador” de la segunda ley. (También se conoce como *planteamiento de Clausius*.) Tal vez no parezca muy relacionado con el planteamiento de “máquina”; pero en realidad son totalmente equivalentes. Si pudiéramos construir un refrigerador sin trabajo, por ejemplo, violando el planteamiento de “refrigerador” de la segunda ley, podríamos usarlo junto con una máquina térmica, bombeando el calor rechazado por la máquina de vuelta a la fuente caliente para reutilizarlo. Esta máquina compuesta (figura 20.11a) violaría el planteamiento de “máquina” de la segunda ley, porque su efecto neto sería tomar una cantidad neta de calor $Q_H - |Q_C|$ de la fuente caliente y convertirla totalmente en trabajo.

Como alternativa, si pudiéramos crear una máquina con una eficiencia térmica del 100%, violando el primer planteamiento, podríamos operarla tomando calor de la fuente caliente y usar el trabajo producido para operar un refrigerador que bombee calor de la fuente fría a la caliente (figura 20.11b). Este dispositivo compuesto violaría el planteamiento de “refrigerador”, porque su efecto neto sería tomar un calor Q_C de la fuente fría y llevarlo a la caliente, sin necesidad de aporte de trabajo. Así, cualquier dispositivo que viole una forma de la segunda ley puede servir para construir un dispositivo que viole la otra forma. Si es imposible violar la primera forma, ¡también lo es violar la segunda!

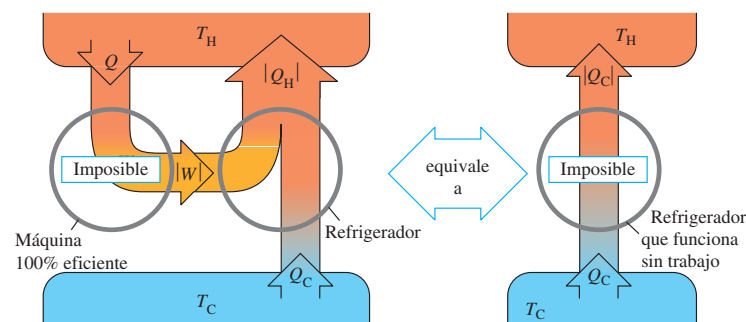
La conversión de trabajo en calor, como en la fricción o el flujo de fluidos viscosos, y el flujo de calor de caliente a frío a través de un gradiente de temperatura finito, son procesos *irreversibles*. Los planteamientos de “máquina” y “refrigerador” de la segunda ley dicen que tales procesos sólo pueden revertirse parcialmente. Podríamos citar otros ejemplos. Los gases siempre se filtran espontáneamente por una abertura de una región de alta presión a una de baja presión; los gases y líquidos miscibles sin perturbación siempre tienden a mezclarse, no a separarse. La segunda ley de la termodinámica es una expresión del aspecto inherentemente unidireccional de éstos y muchos otros procesos irreversibles. La conversión de energía es un aspecto esencial de la vida de plantas y animales y también de la tecnología humana, así que la segunda ley tiene una importancia fundamental para el mundo en que vivimos.

20.11 Diagramas de flujo de energía que muestran que las dos formas de la segunda ley son equivalentes.



Si fuera posible que un refrigerador funcionara sin trabajo, junto con una máquina térmica ordinaria, podría usarse para crear una máquina 100% eficiente, convirtiendo el calor $Q_H - |Q_C|$ completamente en trabajo.

b) El planteamiento de “refrigerador” de la segunda ley de la termodinámica



Si fuera posible que una máquina 100% eficiente, junto con un refrigerador doméstico, podría usarse para crear un refrigerador que funcionara sin trabajo, transfiriendo el calor Q_C de la fuente fría a la caliente sin aportar trabajo.

Evalúe la comprensión de la sección 20.5 Una máquina 100% eficiente (figura 20.11a) violaría la *primera* ley de la termodinámica? ¿Y un refrigerador sin trabajo (figura 20.11b)?

20.12 La temperatura de la caja del fogón de una máquina de vapor es mucho mayor que la temperatura del agua en la caldera, así que el calor fluye irreversiblemente del fogón al agua. La búsqueda de Carnot para entender la eficiencia de las máquinas de vapor lo llevó a la idea de que una máquina ideal implicaría sólo procesos *reversibles*.



20.6 El ciclo de Carnot

De acuerdo con la segunda ley, ninguna máquina térmica puede tener eficiencia del 100%. ¿Qué tanta eficiencia *puede* tener una máquina, dadas dos fuentes de calor a temperaturas T_H y T_C ? El ingeniero francés Sadi Carnot (1796-1832) contestó esta pregunta en 1824, cuando inventó una máquina térmica idealizada hipotética que tiene la máxima eficiencia posible, congruente con la segunda ley. El ciclo de esta máquina se denomina **ciclo de Carnot**.

Para explicar este ciclo, volvemos a un tema recurrente de este capítulo: la *reversibilidad* y su relación con la dirección de los procesos termodinámicos. La conversión de calor en trabajo es un proceso irreversible; el propósito de una máquina térmica es una reversión *parcial* de este proceso, la conversión de calor en trabajo con la máxima eficiencia posible. Para lograrlo, entonces, *debemos evitar todos los procesos irreversibles* (figura 20.12). Este requisito resulta ser suficiente para determinar la sucesión básica de pasos del ciclo de Carnot, como veremos a continuación.

El *flujo de calor* a través de una diferencia de temperatura finita es un proceso irreversible. Por lo tanto, durante la transferencia de calor en el ciclo de Carnot, *no* debe haber una diferencia de temperatura finita. Cuando la máquina toma calor de la fuente

caliente a temperatura T_H , la sustancia de trabajo de la máquina también debe estar a T_H ; si no, habría un flujo de calor irreversible. Asimismo, cuando la máquina desecha calor a la fuente fría que está a T_C , la máquina misma debe estar a T_C . Es decir, todo proceso que implique transferencia de calor debe ser *isotérmico* ya sea a T_H o a T_C .

Por otro lado, en cualquier proceso en el que la temperatura de la sustancia de trabajo de la máquina sea intermedia entre T_H y T_C , *no* deberá haber transferencia de calor entre la máquina y cualquiera de las fuentes, ya que no podría ser reversible. Por lo tanto, cualquier proceso en el que la temperatura T de la sustancia de trabajo cambie deberá ser *adiabático*.

Lo crucial es que todo proceso de nuestro ciclo idealizado sea isotérmico, o bien, adiabático. Además, se debe mantener el equilibrio térmico y mecánico en todo momento para que cada proceso sea totalmente reversible.

Pasos del ciclo de Carnot

El ciclo de Carnot consiste en dos procesos isotérmicos y dos adiabáticos, todos reversibles. La figura 20.13 muestra un ciclo de Carnot que emplea como sustancia de trabajo un gas ideal en un cilindro con un pistón, y consta de los siguientes pasos:

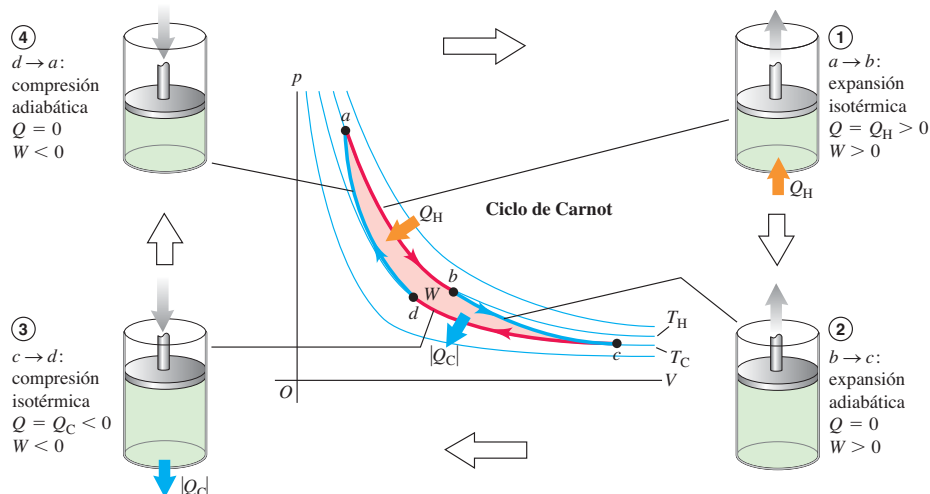
1. El gas se expande isotérmicamente a temperatura T_H , absorbiendo calor Q_H (ab).
2. El gas se expande adiabáticamente hasta que su temperatura baja a T_C (bc).
3. El gas se comprime isotérmicamente a T_C , expulsando calor $|Q_C|$ (cd).
4. El gas se comprime adiabáticamente hasta su estado inicial a temperatura T_H (da).

Podemos calcular la eficiencia térmica e de una máquina de Carnot en el caso especial mostrado en la figura 20.13, donde la sustancia de trabajo es un *gas ideal*. Para realizar este cálculo, primero obtendremos la relación Q_C/Q_H de las cantidades de calor transferidas en los dos procesos isotérmicos, y luego usaremos la ecuación (20.4) para calcular e .

La energía interna U del gas ideal depende sólo de la temperatura y por ello es constante en cualquier proceso isotérmico. Para la expansión isotérmica ab , $\Delta U_{ab} = 0$, y Q_H es igual al trabajo W_{ab} realizado por el gas durante su expansión isotérmica a temperatura T_H . Ya calculamos este trabajo en el ejemplo 19.1 (sección 19.2); con este resultado, tenemos

$$Q_H = W_{ab} = nRT_H \ln \frac{V_b}{V_a} \quad (20.10)$$

20.13 Ciclo de Carnot para el gas ideal. Las líneas rojas del diagrama pV son isotermas (curvas de temperatura constante); las líneas azules son adiabáticas (curvas con cero flujo de calor).



8.14 Ciclo de Carnot

De forma similar,

$$Q_C = W_{cd} = nRT_C \ln \frac{V_d}{V_c} = -nRT_C \ln \frac{V_c}{V_d} \quad (20.11)$$

Puesto que V_d es menor que V_c , Q_C es negativo ($Q_C = -|Q_C|$); sale calor del gas durante la compresión isotérmica a temperatura T_C .

La razón de las dos cantidades de calor es entonces

$$\frac{Q_C}{Q_H} = -\left(\frac{T_C}{T_H}\right) \frac{\ln(V_c/V_d)}{\ln(V_b/V_a)} \quad (20.12)$$

Esto puede simplificarse aún más usando la relación temperatura-volumen para un proceso adiabático, ecuación (19.22). Obtenemos, para los dos procesos adiabáticos:

$$T_H V_b^{\gamma-1} = T_C V_c^{\gamma-1} \quad \text{y} \quad T_H V_a^{\gamma-1} = T_C V_d^{\gamma-1}$$

Dividiendo la primera expresión entre la segunda:

$$\frac{V_b^{\gamma-1}}{V_a^{\gamma-1}} = \frac{V_c^{\gamma-1}}{V_d^{\gamma-1}} \quad \text{y} \quad \frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}$$

Por lo tanto, los dos logaritmos de la ecuación (20.12) son iguales, y esa ecuación se reduce a

$$\frac{Q_C}{Q_H} = -\frac{T_C}{T_H} \quad \text{o} \quad \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = \frac{T_C}{T_H} \quad (\text{transferencia de calor en máquina de Carnot}) \quad (20.13)$$

La razón del calor expulsado a T_C al absorbido a T_H es igual a la razón T_C/T_H . Entonces, por la ecuación (20.4), la eficiencia de una máquina de Carnot es

$$e_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \quad (\text{eficiencia de una máquina de Carnot}) \quad (20.14)$$

Este sencillo resultado dice que la eficiencia de una máquina de Carnot sólo depende de las temperaturas de las dos fuentes de calor: es grande si la *diferencia* de temperaturas es grande, y muy pequeña cuando las temperaturas son casi iguales. La eficiencia nunca puede ser exactamente 1, a menos que $T_C = 0$; más adelante veremos que esto también es imposible.

CUIDADO Use temperatura Kelvin en los cálculos de Carnot En todos los cálculos de ciclo de Carnot asegúrese de usar sólo temperaturas *absolutas* (Kelvin), porque las ecuaciones (20.10) a (20.14) provienen de la ecuación del gas ideal $pV = nRT$, en la que T es temperatura absoluta. ■

Ejemplo 20.2 Análisis de una máquina de Carnot I

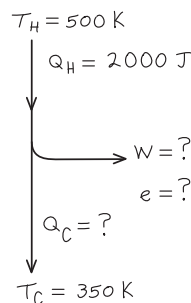
Una máquina de Carnot toma 2000 J de calor de una fuente a 500 K, realiza trabajo, y desecha calor a una fuente a 350 K. ¿Cuánto trabajo efectúa, cuánto calor expulsa y qué eficiencia tiene?

SOLUCIÓN

IDENTIFICAR: Este problema implica una máquina de Carnot, así que podemos usar las ideas de esta sección junto con los conceptos de la sección 20.2 (que se aplican a las máquinas térmicas de todas clases).

PLANTEAR: La figura 20.14 muestra un diagrama de flujo de energía para este problema. Para esta máquina de Carnot, nos dan $Q_H = 2000$ J, la cantidad de calor absorbido, y las temperaturas $T_H = 500$ K y $T_C = 350$ K de las fuentes caliente y fría, respectivamente. Obtendremos la cantidad de calor expulsada con la ecuación (20.13) y luego

20.14 Nuestro esquema para este problema.



calcularemos la cantidad de trabajo realizado empleando la primera ley de la termodinámica: el trabajo efectuado en un ciclo completo es la suma del calor absorbido y del calor (negativo) expulsado [véase la ecuación (20.2)]. Obtenemos la eficiencia a partir de las dos temperaturas, empleando la ecuación (20.14).

EJECUTAR: Por la ecuación (20.13), el calor Q_C expulsado por la máquina es

$$\begin{aligned} Q_C &= -Q_H \frac{T_C}{T_H} = -(2000 \text{ J}) \frac{350 \text{ K}}{500 \text{ K}} \\ &= -1400 \text{ J} \end{aligned}$$

Por la primera ley, el trabajo W efectuado por la máquina es

$$\begin{aligned} W &= Q_H + Q_C = 2000 \text{ J} + (-1400 \text{ J}) \\ &= 600 \text{ J} \end{aligned}$$

Por la ecuación (20.14), la eficiencia térmica es

$$e = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{350 \text{ K}}{500 \text{ K}} = 0.30 = 30\%$$

EVALUAR: El signo negativo de Q_C es correcto: indica que *sale* calor de la máquina hacia la fuente fría. Podemos comprobar nuestro resultado para e utilizando la definición básica de eficiencia térmica:

$$e = \frac{W}{Q_H} = \frac{600 \text{ J}}{2000 \text{ J}} = 0.30 = 30\%$$

Ejemplo 20.3 Análisis de una máquina de Carnot II

Suponga que 0.200 moles de un gas diatómico con comportamiento ideal ($\gamma = 1.40$) efectúa un ciclo de Carnot con temperaturas de 227 °C y 27 °C. La presión inicial es $p_a = 10.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ y, durante la expansión isotérmica a la temperatura superior, se duplica el volumen. a) Calcule la presión y el volumen en los puntos a , b , c y d del diagrama pV de la figura 20.13. b) Calcule Q , W y ΔU para cada paso y para todo el ciclo. c) Determine la eficiencia directamente a partir de los resultados del inciso b) y compárela con el resultado de la ecuación (20.14).

SOLUCIÓN

IDENTIFICAR: En este problema intervienen las propiedades del ciclo de Carnot y las del gas ideal.

PLANTEAR: Nos dan el número de moles y la presión y temperatura en el punto a (que es la más alta de las temperaturas de las dos fuentes), así que podremos calcular el volumen en a utilizando la ecuación del gas ideal. Después, obtendremos la presión y el volumen en los demás puntos utilizando las ecuaciones dadas en esta sección, en combinación con la ecuación del gas ideal. Después, para cada paso del ciclo, usaremos las ecuaciones (20.10) y (20.11) para obtener el flujo de calor y el trabajo efectuado, y la ecuación (19.13), para calcular el cambio de energía interna. Al igual que en el ejemplo anterior, calcularemos la eficiencia con la ecuación (20.14).

EJECUTAR: a) Primero convertimos las temperaturas Celsius en absolutas. La temperatura superior es $T_H = (227 + 273.15) \text{ K} = 500 \text{ K}$; y la inferior, $T_C = (27 + 273.15) \text{ K} = 300 \text{ K}$. Luego usamos la ecuación del gas ideal para obtener V_a :

$$\begin{aligned} V_a &= \frac{nRT_H}{p_a} = \frac{(0.200 \text{ mol})(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(500 \text{ K})}{10.0 \times 10^5 \text{ Pa}} \\ &= 8.31 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

El volumen se duplica durante la expansión isotérmica $a \rightarrow b$, así que

$$\begin{aligned} V_b &= 2V_a = 2(8.31 \times 10^{-4} \text{ m}^3) \\ &= 16.6 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Además, durante esa expansión $a \rightarrow b$, $p_a V_a = p_b V_b$, así que

$$p_b = \frac{p_a V_a}{V_b} = 5.00 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Para la expansión adiabática $b \rightarrow c$, $T_H V_b^{\gamma-1} = T_C V_c^{\gamma-1}$, y

$$\begin{aligned} V_c &= V_b \left(\frac{T_H}{T_C} \right)^{1/(\gamma-1)} = (16.6 \times 10^{-4} \text{ m}^3) \left(\frac{500 \text{ K}}{300 \text{ K}} \right)^{2.5} \\ &= 59.6 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Aplicamos otra vez la ecuación del gas ideal en el punto c :

$$\begin{aligned} p_c &= \frac{nRT_C}{V_c} = \frac{(0.200 \text{ mol})(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(300 \text{ K})}{59.6 \times 10^{-4} \text{ m}^3} \\ &= 0.837 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

Para la compresión adiabática $d \rightarrow a$, $T_C V_d^{\gamma-1} = T_H V_a^{\gamma-1}$, y

$$\begin{aligned} V_d &= V_a \left(\frac{T_H}{T_C} \right)^{1/(\gamma-1)} = (8.31 \times 10^{-4} \text{ m}^3) \left(\frac{500 \text{ K}}{300 \text{ K}} \right)^{2.5} \\ &= 29.8 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \\ p_d &= \frac{nRT_C}{V_d} = \frac{(0.200 \text{ mol})(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(300 \text{ K})}{29.8 \times 10^{-4} \text{ m}^3} \\ &= 1.67 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

b) Para la expansión isotérmica $a \rightarrow b$, $\Delta U_{ab} = 0$. Para calcular W_{ab} ($= Q_H$) usamos la ecuación (20.10):

$$\begin{aligned} W_{ab} &= Q_H = nRT_H \ln \frac{V_b}{V_a} \\ &= (0.200 \text{ mol})(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(500 \text{ K})(\ln 2) \\ &= 576 \text{ J} \end{aligned}$$

Para la expansión adiabática $b \rightarrow c$, $Q_{bc} = 0$. Por la primera ley de la termodinámica, $\Delta U_{bc} = Q_{bc} - W_{bc} = -W_{bc}$; así que el trabajo W_{bc} efectuado por el gas en este proceso es el negativo del cambio de energía interna del gas. Por la ecuación (19.13), tenemos $\Delta U = nC_V \Delta T$, donde $\Delta T = T_C - T_H$ (temperatura final menos temperatura inicial). Con $C_V = 20.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ para un gas diatómico que obedece la ecuación del gas ideal, obtenemos

$$\begin{aligned} W_{bc} &= -\Delta U_{bc} = -nC_V(T_C - T_H) = nC_V(T_H - T_C) \\ &= (0.200 \text{ mol})(20.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(500 \text{ K} - 300 \text{ K}) \\ &= 832 \text{ J} \end{aligned}$$

continúa

Para la compresión isotérmica $c \rightarrow d$, $\Delta U_{cd} = 0$; la ecuación (20.11) da

$$\begin{aligned} W_{cd} &= Q_c = nRT_c \ln \frac{V_d}{V_c} \\ &= (0.200 \text{ mol})(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(300 \text{ K}) \left(\ln \frac{29.8 \times 10^{-4} \text{ m}^3}{59.6 \times 10^{-4} \text{ m}^3} \right) \\ &= -346 \text{ J} \end{aligned}$$

Para la compresión adiabática $d \rightarrow a$, $Q_{da} = 0$, y

$$\begin{aligned} W_{da} &= -\Delta U_{da} = -nC_V(T_H - T_C) = nC_V(T_C - T_H) \\ &= (0.200 \text{ mol})(20.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(300 \text{ K} - 500 \text{ K}) \\ &= -832 \text{ J} \end{aligned}$$

Podemos tabular los resultados como sigue:

Proceso	Q	W	ΔU
$a \rightarrow b$	576 J	576 J	0
$b \rightarrow c$	0	832 J	-832 J
$c \rightarrow d$	-346 J	-346 J	0
$d \rightarrow a$	0	-832 J	832 J
Total	230 J	230 J	0

c) De la tabla, $Q_H = 576 \text{ J}$ y el trabajo total es 230 J. Así,

$$e = \frac{W}{Q_H} = \frac{230 \text{ J}}{576 \text{ J}} = 0.40 = 40\%$$

Podemos comparar esto con el resultado de la ecuación (20.14):

$$e = \frac{T_H - T_C}{T_H} = \frac{500 \text{ K} - 300 \text{ K}}{500 \text{ K}} = 0.40 = 40\%$$

EVALUAR: En la tabla de resultados del inciso b), observe que, para todo el ciclo, $Q = W$ y $\Delta U = 0$. Estos resultados son los esperados: en un ciclo completo, el aporte neto de calor se utiliza para realizar trabajo con cero cambio neto en la energía interna del sistema. Observe también que la cantidad de trabajo en los dos procesos adiabáticos es igual con signo opuesto. A partir del análisis que condujo a la ecuación (20.13), ¿puede demostrar qué esto *siempre* sucede en un ciclo de Carnot?

Vemos que la eficiencia en este ejemplo es mayor que la obtenida en el ejemplo 20.2. Ello se debe a que la razón de temperaturas alta a baja es mayor: $(500 \text{ K})/(300 \text{ K})$ en vez de $(500 \text{ K})/(350 \text{ K})$.

El refrigerador de Carnot

Dado que cada paso del ciclo de Carnot es reversible, *todo el ciclo* podría revertirse, convirtiendo la máquina en refrigerador. El coeficiente de rendimiento del refrigerador de Carnot se obtiene combinando la definición general de K , ecuación (20.9), con la ecuación (20.13) para el ciclo de Carnot. Primero reescribimos la ecuación (20.9) así:

$$K = \frac{|Q_C|}{|Q_H| - |Q_C|} = \frac{|Q_C|/|Q_H|}{1 - |Q_C|/|Q_H|}$$

Luego sustituimos la ecuación (20.13), $|Q_C|/|Q_H| = T_C/T_H$, en esta expresión. El resultado es

$$K_{\text{Carnot}} = \frac{T_C}{T_H - T_C} \quad (\text{coeficiente de rendimiento de un refrigerador de Carnot}) \quad (20.15)$$

Si la diferencia de temperatura $T_H - T_C$ es pequeña, K es mucho mayor que 1; en este caso, puede “bombarse” mucho calor de la temperatura inferior a la superior con muy poco gasto de trabajo. Cuanto mayor sea la diferencia de temperatura, menor será K y se requerirá más trabajo para transferir una cantidad dada de calor.

Ejemplo 20.4 Análisis de un refrigerador de Carnot

Si el ciclo descrito en el ejemplo 20.3 se efectúa hacia atrás como refrigerador, ¿qué coeficiente de rendimiento tiene?

SOLUCIÓN

IDENTIFICAR: Este problema utiliza las ideas de la sección 20.3 (para refrigeradores en general), así como el análisis previo de los refrigeradores de Carnot.

PLANTEAR: La ecuación (20.9) da el coeficiente de rendimiento de *cualquier* refrigerador, en términos del calor extraído de la fuente fría en cada ciclo y el trabajo que debe efectuarse en cada ciclo.

EJECUTAR: En el ejemplo 20.3, vimos que, en un ciclo, la máquina de Carnot expulsa un calor $Q_C = -346 \text{ J}$ a la fuente fría y efectúa un trabajo $W = 230 \text{ J}$. Por lo tanto, cuando la operamos en reversa como re-

frigerador, el sistema extrae un calor $Q_C = +346 \text{ J}$ de la fuente fría, y requiere un aporte de trabajo $W = -230 \text{ J}$. Por la ecuación (20.9),

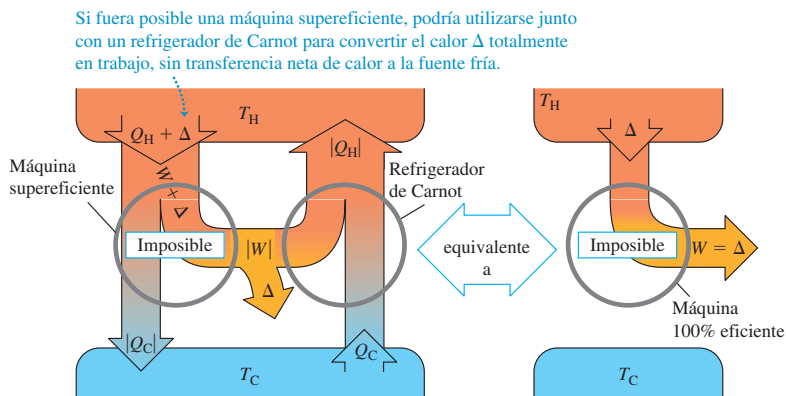
$$K = \frac{|Q_C|}{|W|} = \frac{346 \text{ J}}{230 \text{ J}} = 1.50$$

Puesto que se trata de un ciclo de Carnot, también podemos usar la ecuación (20.15):

$$K = \frac{T_C}{T_H - T_C} = \frac{300 \text{ K}}{500 \text{ K} - 300 \text{ K}} = 1.50$$

EVALUAR: En un ciclo de Carnot, e y K sólo dependen de las temperaturas, como indican las ecuaciones (20.14) y (20.15), y no necesitamos calcular Q y W . Sin embargo, si el ciclo contiene procesos irreversibles, estas ecuaciones no son válidas y se requieren cálculos más detallados.

20.15 Demostración de que la máquina de Carnot tiene la máxima eficiencia posible. Una máquina “supereficiente” (más eficiente que una máquina de Carnot), combinada con un refrigerador de Carnot, podría convertir el calor totalmente en trabajo sin transferencia neta de calor a la fuente fría. Ello violaría la segunda ley de la termodinámica.



Ciclo de Carnot y la segunda ley

Podemos demostrar que **ninguna máquina puede ser más eficiente que una máquina de Carnot que opera entre las mismas dos temperaturas**. La clave para demostrarlo es que, puesto que cada paso del ciclo de Carnot es reversible, *todo el ciclo* puede revertirse. Operada en reversa, la máquina se convierte en un refrigerador. Suponga que tenemos una máquina más eficiente que una de Carnot (figura 20.15). La máquina de Carnot, operada en reversa como refrigerador mediante un aporte de trabajo negativo $-|W|$, toma un calor Q_C de la fuente fría y expulsa un calor $|Q_H|$ a la fuente caliente. La máquina supereficiente expulsa calor $|Q_C|$ pero, para hacerlo, toma una cantidad mayor de calor $Q_H + \Delta$. Así, su salida de trabajo es $W + \Delta$, y el efecto neto de las dos máquinas juntas es tomar una cantidad de calor Δ y convertirla totalmente en trabajo. Esto viola el planteamiento de máquina de la segunda ley. Podríamos elaborar un argumento similar usando una máquina supereficiente para violar el planteamiento de refrigerador de la segunda ley. Observe que no tuvimos que suponer que la máquina supereficiente es reversible. Del mismo modo, podemos demostrar que *ningún refrigerador puede tener un coeficiente de rendimiento mayor que el de un refrigerador de Carnot que opera entre las mismas dos temperaturas*.

Así, la afirmación de que ninguna máquina puede ser más eficiente que una máquina de Carnot es otro planteamiento equivalente de la segunda ley de la termodinámica, y de él se sigue directamente que **todas las máquinas de Carnot que operan entre las mismas dos temperaturas tienen la misma eficiencia, sea cual fuere la naturaleza de la sustancia de trabajo**. Aunque deducimos la ecuación (20.14) para una máquina de Carnot usando un gas ideal como sustancia de trabajo, la ecuación es válida para *cualquier* máquina de Carnot, sea cual fuere la sustancia de trabajo.

La ecuación (20.14), que expresa la eficiencia de una máquina de Carnot, establece un límite superior para la eficiencia de una máquina real, como una turbina de vapor. Con la finalidad de aumentar al máximo este límite y la eficiencia real de la máquina, el diseñador debe hacer la temperatura de admisión T_H lo más alta posible, y la de escape T_C , lo más baja posible (figura 20.16).

La temperatura de escape no puede ser menor que la temperatura más baja con que se cuenta para enfriar el escape. En el caso de una turbina de vapor en una planta eléctrica, T_C podría ser la temperatura de un río o lago; entonces, queremos que la temperatura de la caldera T_H sea lo más alta posible. La presión de vapor de todos los líquidos aumenta rápidamente con la temperatura, así que estamos limitados por la resistencia mecánica de la caldera. A 500 °C, la presión de vapor del agua es de aproximadamente 240×10^5 Pa (235 atm); ésta es generalmente la máxima presión práctica en las grandes calderas de vapor actuales.

20.16 Para obtener la eficiencia máxima, se busca que las temperaturas dentro de un motor a reacción sean lo más altas posible. Se usan materiales cerámicos exóticos que resisten temperaturas de más de 1000 °C sin derretirse ni reblandecerse.



*La escala de temperatura Kelvin

En el capítulo 17 indicamos la necesidad de una escala de temperatura que no dependiera de las propiedades de un material específico. Ahora podemos usar el ciclo de Carnot para definir tal escala. La eficiencia térmica de una máquina de Carnot que opera entre dos fuentes de calor a temperaturas T_H y T_C es independiente de la naturaleza de la sustancia de trabajo y depende únicamente de las temperaturas. Por la ecuación (20.4), la eficiencia térmica es

$$e = \frac{Q_H + Q_C}{Q_H} = 1 + \frac{Q_C}{Q_H}$$

Por lo tanto, la razón Q_C/Q_H es la misma para *todas* las máquinas de Carnot que operan entre dos temperaturas dadas T_H y T_C .

Kelvin propuso que, *por definición*, la razón T_C/T_H fuera igual a la magnitud del cociente Q_C/Q_H de las cantidades de calor absorbida y expulsada:

$$\frac{T_C}{T_H} = \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = -\frac{Q_C}{Q_H} \quad (\text{definición de temperatura de Kelvin}) \quad (20.16)$$

La ecuación (20.16) parece idéntica a la (20.13), pero hay una sutil y crucial diferencia. Las temperaturas de la ecuación (20.13) se basan en un termómetro de gas ideal, definido en la sección 17.3; mientras que la ecuación (20.16) *define* una escala de temperatura con base en el ciclo de Carnot y la segunda ley de la termodinámica, y es independiente del comportamiento de cualquier sustancia específica. Por lo tanto, la **escala de temperatura Kelvin** es en verdad *absoluta*. Para completar la definición de la escala Kelvin, asignamos, como en la sección 17.3, el valor arbitrario de 273.16 K a la temperatura del punto triple del agua. Cuando llevamos una sustancia por un ciclo de Carnot, la razón de los calores absorbido y expulsado, $|Q_H|/|Q_C|$, es igual a la razón de las temperaturas de las fuentes *expresadas en la escala de termómetro de gas* definida en la sección 17.3. Puesto que el punto triple del agua se elige como 273.16 K en ambas escalas, se sigue que *las escalas Kelvin y de gas ideal son idénticas*.

El punto cero de la escala Kelvin se denomina **cero absoluto**, y se puede interpretar en un nivel molecular: en el cero absoluto, el sistema tiene su *mínima* energía interna total (cinética más potencial) posible. Sin embargo, a causa de efectos cuánticos, *no* es cierto que en $T = 0$ cese todo el movimiento molecular. Hay razones teóricas para creer que no es posible lograr el cero absoluto experimentalmente, aunque se hayan alcanzado temperaturas por debajo de 10^{-7} K. Cuanto más nos acercamos al cero absoluto, más difícil será acercarse más. Un planteamiento de la *tercera ley de la termodinámica* es que es imposible alcanzar el cero absoluto en un número finito de pasos termodinámicos.

Evalúe su comprensión de la sección 20.6 Imagine que un inventor en busca de apoyo financiero acude a usted con una idea para un motor de gasolina que opera según un novedoso tipo de ciclo termodinámico. El diseño requiere usar exclusivamente cobre en la construcción, y enfriamiento con aire. El inventor asegura que la eficiencia del motor será del 85%. ¿Le conviene invertir en este maravilloso motor?

(Sugerencia: véase la tabla 17.4.)

20.7 Entropía

La segunda ley de la termodinámica, tal como la planteamos, tiene una forma un tanto distinta de la de muchas leyes físicas que el lector ya conoce. No es una ecuación ni una relación cuantitativa, sino un planteamiento de *imposibilidad*. No obstante, *sí podemos* expresar esta ley como una relación cuantitativa empleando el concepto de *entropía*, que es el tema de esta sección.

Hemos mencionado varios procesos que se efectúan naturalmente en la dirección de desorden creciente. El flujo de calor irreversible aumenta el desorden porque las moléculas inicialmente están acomodadas en regiones más calientes y más frías; este ordenamiento se pierde cuando el sistema alcanza equilibrio térmico. La adición de calor a un cuerpo aumenta su desorden porque aumenta las velocidades moleculares medias y, con ello, la aleatoriedad del movimiento molecular. La expansión libre de un gas aumenta su desorden porque las moléculas tienen mayor aleatoriedad de posición después de la expansión. La figura 20.17 muestra otro proceso donde aumenta en desorden.

Entropía y desorden

La **entropía** es una medida *cuantitativa* del desorden. Para introducir este concepto, consideremos una expansión isotérmica infinitesimal del gas ideal. Agregamos calor dQ y dejamos que el gas se expanda apenas lo suficiente para mantener constante la temperatura. Dado que la energía interna del gas ideal sólo depende de su temperatura, la energía interna también es constante; por la primera ley, el trabajo dW efectuado por el gas es igual al calor dQ agregado. Es decir,

$$dQ = dW = p dV = \frac{nRT}{V} dV \quad \text{así que} \quad \frac{dV}{V} = \frac{dQ}{nRT}$$

El gas está en un estado más desordenado después de la expansión, porque las moléculas se mueven en un volumen mayor y tienen más aleatoriedad de posición. Por lo tanto, el cambio fraccionario de volumen dV/V es una medida del aumento del desorden, y la ecuación anterior indica que es proporcional a la cantidad dQ/T . Introducimos el símbolo S para la entropía del sistema, y definimos el cambio infinitesimal de entropía dS durante un proceso reversible infinitesimal a temperatura absoluta T como

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (\text{proceso infinitesimal reversible}) \quad (20.17)$$

Si se agrega un calor total Q durante un proceso isotérmico reversible a temperatura absoluta T , el cambio de entropía total $\Delta S = S_2 - S_1$ está dado por

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} \quad (\text{proceso isotérmico reversible}) \quad (20.18)$$

La entropía tiene unidades de energía entre temperatura; la unidad de entropía en el SI es 1 J/K.

Ahora vemos cómo se relaciona el cociente Q/T con el aumento del desorden. Una temperatura más alta implica mayor aleatoriedad de movimiento. Si la sustancia inicialmente está fría, con poco movimiento molecular, la adición de Q causa un aumento fraccionario considerable en el movimiento y la aleatoriedad molecular. Pero si la sustancia ya está caliente, la misma cantidad de calor aumenta relativamente poco el mayor movimiento molecular que ya existe. Así, el cociente Q/T es una caracterización adecuada del aumento de aleatoriedad o desorden, cuando hay flujo de calor hacia un sistema.

20.17 Cuando explotan los fuegos pirotécnicos, aumenta el desorden. Las sustancias químicas esmeradamente envueltas dentro de cada petardo se dispersa en todas direcciones, y la energía química almacenada se convierte en energía cinética aleatoria de los fragmentos.



Ejemplo 20.5 Cambio de entropía durante la fusión

Un kilogramo de hielo a 0 °C se derrite y convierte en agua a 0 °C. Calcule el cambio de entropía, suponiendo que la fusión es reversible. El calor de fusión del agua es $L_f = 3.34 \times 10^5$ J/kg.

SOLUCIÓN

IDENTIFICAR: La fusión se efectúa a una temperatura constante de 0 °C, así que se trata de un proceso isotérmico reversible.

PLANTEAR: Nos dan la cantidad de calor agregada (en términos del calor de fusión) y la temperatura $T = 273$ K. (Recuerde que, en cálculos de entropía, siempre debemos usar temperaturas absolutas (Kelvin).) Calcularemos el cambio de entropía con la ecuación (20.18).

continúa

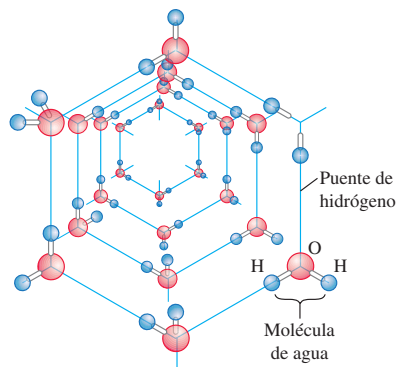
EJECUTAR: El calor necesario para fundir el hielo es $Q = mL_f = 3.34 \times 10^5 \text{ J}$. Por la ecuación (20.18), el aumento de entropía del sistema es

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} = \frac{3.34 \times 10^5 \text{ J}}{273 \text{ K}} = 1.22 \times 10^3 \text{ J/K}$$

EVALUAR: Este incremento corresponde al aumento del desorden cuando las moléculas de agua pasan del estado altamente ordenado de un sólido cristalino, al estado mucho más desordenado de un líquido (figura 20.18).

En todo proceso *isotérmico* reversible, el cambio de entropía es igual al calor transferido dividido entre la temperatura absoluta. Si volvemos a congelar el agua, Q tendrá el signo opuesto, y el cambio de entropía del agua será $\Delta S = -1.22 \times 10^3 \text{ J/K}$. Las moléculas de agua se acomodan en un cristal para formar hielo, disminuyendo el desorden y la entropía.

20.18 Las moléculas de agua están acomodadas en un patrón regular y ordenado en un cristal de hielo. Al derretirse el hielo, los puentes de hidrógeno entre las moléculas se rompen, aumentando el desorden y la entropía del agua.



Entropía en los procesos reversibles

Podemos generalizar la definición de cambio de entropía para incluir *cualquier* proceso reversible que lleva de un estado a otro, sea isotérmico o no. Representamos el proceso como una serie de pasos reversibles infinitesimales. Durante un paso típico, se agrega una cantidad infinitesimal de calor dQ al sistema a temperatura absoluta T . Luego sumamos (integramos) los cocientes dQ/T para todo el proceso:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (\text{cambio de entropía en un proceso reversible}) \quad (20.19)$$

Los límites 1 y 2 se refieren a los estados inicial y final.

Dado que la entropía es una medida del desorden de un sistema en un estado específico, debe depender sólo del estado actual del sistema, no de su historia. Después demostraremos esto. Cuando un sistema pasa de un estado inicial con entropía S_1 a uno final con entropía S_2 , el cambio de entropía $\Delta S = S_2 - S_1$ definido por la ecuación (20.19) no depende de la trayectoria que lleva del estado inicial al final; es el mismo para *todos* los procesos posibles que conduzcan del estado 1 al 2. Por lo tanto, la entropía de un sistema también debe tener un valor definido para cualquier estado dado del sistema. Recordamos que la *energía interna*, introducida en el capítulo 19, también tiene esta propiedad, aunque la entropía y la energía interna son cantidades muy distintas.

Puesto que la entropía sólo es función del estado de un sistema, también podemos calcular cambios de entropía en procesos *irreversibles* (sin equilibrio), para los que no son válidas las ecuaciones (20.17) y (20.19). Basta con inventar una trayectoria que conecte los estados inicial y final dados, y que *sí* consista totalmente en procesos reversibles que llevan al equilibrio, y calcular el cambio de entropía total para esa trayectoria. No será el verdadero camino, pero el cambio de entropía debe ser el mismo.

Al igual que con la energía interna, lo anterior no nos indica cómo calcular la entropía en sí, sólo el cambio de entropía en un proceso dado. Como hicimos con la energía interna, podemos asignar arbitrariamente un valor a la entropía de un sistema en un estado de referencia específico y luego calcular la entropía de cualquier otro estado con referencia a él.

Ejemplo 20.6 Cambio de entropía en un cambio de temperatura

Un kilogramo de agua a 0°C se calienta a 100°C . Calcule su cambio de entropía.

SOLUCIÓN

IDENTIFICAR: En la práctica, el proceso descrito se efectuaría de manera irreversible, quizá colocando un cazo con agua sobre una parrilla eléctrica cuya superficie de cocción se mantiene a 100°C . Sin embargo, el cambio de entropía del agua sólo depende de los estados inicial y final del sistema, y es el mismo si el proceso es reversible o si es irreversible.

PLANTEAR: Podemos imaginar que la temperatura del agua se eleva reversiblemente en una serie de pasos infinitesimales, en cada uno de los cuales la temperatura aumenta una cantidad infinitesimal dT . Entonces usamos la ecuación (20.19) para integrar sobre todos esos pasos y calculamos el cambio de entropía del proceso total.

EJECUTAR: Por la ecuación (17.14), el calor requerido para efectuar cada paso infinitesimal es $dQ = mc dT$. Sustituyendo esto en la ecuación (20.19) e integrando, obtenemos

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} mc \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= (1.00 \text{ kg})(4190 \text{ J/kg} \cdot \text{K}) \left(\ln \frac{373 \text{ K}}{273 \text{ K}} \right) \\ &= 1.31 \times 10^3 \text{ J/K}\end{aligned}$$

EVALUAR: El cambio de entropía es positivo, como debe ser en un proceso en el que el sistema absorbe calor.

En este cálculo, consideramos que el calor específico c no depende de la temperatura. Tal aproximación es razonable, pues c del agua sólo aumenta en un 1% entre 0°C y 100°C .

CUIDADO No utilice $\Delta S = Q/T$. Al resolver este problema, el lector podría sentirse tentado a evitar la integración empleando la expresión más sencilla de la ecuación (20.18), $\Delta S = Q/T$. Sin embargo, sería un error, porque esa ecuación sólo es válida para procesos *isotérmicos*, y en nuestro ejemplo las temperaturas inicial y final *no* son las mismas. La *única* forma correcta de calcular el cambio de entropía en un proceso en el que las temperaturas inicial y final son distintas es usar la ecuación (20.19). ■

Ejemplo conceptual 20.7 Proceso adiabático reversible

Un gas se expande de forma adiabática y reversible. Calcule el cambio de entropía.

SOLUCIÓN

En un proceso adiabático, no entra ni sale calor del sistema. Por lo tanto, $dQ = 0$ y la entropía *no* cambia en este proceso reversible,

$\Delta S = 0$. Todo proceso adiabático *reversible* es de entropía constante. (Por ello, llamamos *isoentrópicos* a los procesos adiabáticos reversibles.) El aumento en el desorden debido a que el gas ocupa un volumen mayor es exactamente igual a la disminución en el desorden asociada a la disminución de temperatura y la reducción de las velocidades moleculares.

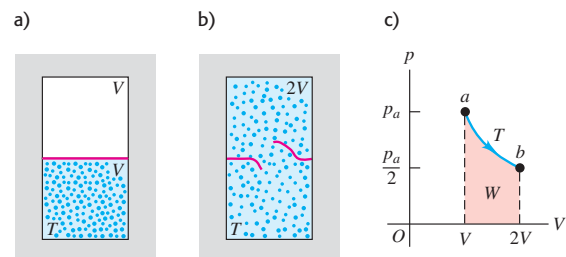
Ejemplo 20.8 Cambio de entropía en una expansión libre

Una caja térmicamente aislada está dividida en dos compartimentos, cada uno con volumen V , por una membrana (figura 20.19). Inicialmente, un compartimento contiene n moles de gas ideal a temperatura T , y el otro está vacío. Se rompe la membrana y el gas se expande hasta llenar los dos compartimentos. Calcule el cambio de entropía en este proceso de expansión libre.

SOLUCIÓN

IDENTIFICAR: Para este proceso, $Q = 0$, $W = 0$, $\Delta U = 0$ y (puesto que el sistema es un gas ideal) $\Delta T = 0$. Podríamos pensar que el cambio de entropía es cero porque no hay intercambio de calor, pero sólo podemos usar la ecuación (20.19) para calcular los cambios de entropía en procesos *reversibles*; esta expansión libre *no* es reversible, y *sí* hay un cambio de entropía. El proceso es adiabático porque $Q = 0$, pero no isoentrópico, pues $\Delta S \neq 0$. Como mencionamos al

20.19 a), b) Expansión libre de gas ideal aislado. c) El proceso de expansión libre no pasa por estados de equilibrio de a a b , pero el cambio de entropía $S_b - S_a$ puede calcularse usando el camino isotérmico mostrado o *cualquier* camino reversible de a a b .



continúa

principio de esta sección, la entropía aumenta en una expansión libre porque las posiciones de las moléculas son más aleatorias que antes de la expansión.

PLANTEAR: Para calcular ΔS , recordamos que el cambio de entropía sólo depende de los estados inicial y final. Podemos inventar un proceso *reversible* que tenga los mismos extremos, usar la ecuación (20.19) para calcular ΔS y así determinar el cambio de entropía para el proceso original. En este caso, un proceso reversible apropiado sería una expansión isotérmica de V a $2V$ a temperatura T . El gas efectúa un trabajo W durante esta expansión, así que debe suministrarse una cantidad de calor Q igual para mantener constante la energía interna. Calcularemos el cambio de entropía para este proceso isotérmico reversible empleando la ecuación (20.18); el cambio de entropía para la expansión libre será igual.

EJECUTAR: Vimos en el ejemplo 19.1 (sección 19.2) que el trabajo efectuado por n moles de gas ideal en una expansión isotérmica de V_1 a V_2 es $W = nRT \ln(V_2/V_1)$. Usando $V_1 = V$ y $V_2 = 2V$, tenemos

$$Q = W = nRT \ln \frac{2V}{V} = nRT \ln 2$$

Por lo tanto, el cambio de entropía es

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = nR \ln 2$$

y éste es también el cambio para la expansión libre con los mismos estados inicial y final. Para un mol,

$$\Delta S = (1 \text{ mol})(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(\ln 2) = 5.76 \text{ J/K}$$

EVALUAR: El cambio de entropía es positivo, como lo anticipamos. El factor $(\ln 2)$ de nuestra respuesta es resultado de que el volumen haya aumentado en un factor de 2. ¿Puede demostrar que, si el volumen hubiera aumentado de V a xV durante la expansión libre, donde x es un número arbitrario, el cambio de entropía habría sido $\Delta S = nR \ln x$?

Ejemplo 20.9 Entropía y el ciclo de Carnot

Para la máquina de Carnot del ejemplo 20.2 (sección 20.6), calcule el cambio de entropía total en la máquina durante un ciclo.

SOLUCIÓN

IDENTIFICAR: El ciclo de Carnot se compone de cuatro pasos reversibles (véase figura 20.13), de manera que podemos utilizar la expresión para el cambio de entropía en un proceso reversible.

PLANTEAR: Calcularemos el cambio de entropía ΔS para cada paso y luego sumaremos esos cambios para obtener el cambio total de entropía ΔS para el ciclo entero.

EJECUTAR: No hay cambio de entropía durante la expansión adiabática ni la compresión adiabática. Durante la expansión isotérmica a $T_H = 500 \text{ K}$, la máquina admite 2000 J de calor, y su cambio de entropía es, por la ecuación (20.18),

$$\Delta S_H = \frac{Q_H}{T_H} = \frac{2000 \text{ J}}{500 \text{ K}} = 4.0 \text{ J/K}$$

Durante la compresión isotérmica a $T_C = 350 \text{ K}$, la máquina cede (expulsa) 1400 J de calor y su cambio de entropía es

$$\Delta S_C = \frac{Q_C}{T_C} = \frac{-1400 \text{ J}}{350 \text{ K}} = -4.0 \text{ J/K}$$

El cambio total de entropía en la máquina durante un ciclo es $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_H + \Delta S_C = 4.0 \text{ J/K} + (-4.0 \text{ J/K}) = 0$.

EVALUAR: El resultado $\Delta S_{\text{total}} = 0$ nos dice que, cuando la máquina de Carnot completa un ciclo, tiene la misma entropía que tenía al principio del ciclo. Exploraremos este resultado en el siguiente apartado.

¿Qué magnitud tiene el cambio total de entropía del *entorno* de la máquina durante este ciclo? La fuente caliente (500 K) cede 2000 J de calor durante la expansión isotérmica reversible, así que su cambio de entropía es $(-2000 \text{ J})/(500 \text{ K}) = -4.0 \text{ J/K}$; la fuente fría (350 K) absorbe 1400 J de calor durante la compresión isotérmica reversible, así que su cambio de entropía es $(+1400 \text{ J})/(350 \text{ K}) = +4.0 \text{ J/K}$. Por lo tanto, cada fuente individual sufre un cambio de entropía; sin embargo, la suma de esos cambios —es decir, el cambio total de entropía del entorno del sistema— es cero.

Los resultados son válidos para el caso especial del ciclo de Carnot, en el que *todos* los procesos son reversibles. En este caso, vemos que el cambio total de entropía del sistema y su entorno es cero. Veremos que, si el ciclo incluye procesos irreversibles (como sucede con el ciclo Otto o el ciclo Diesel de la sección 20.3), el cambio total de entropía del sistema y el entorno *no puede* ser cero; debe ser positivo.

Entropía en procesos cíclicos

El ejemplo 20.9 mostró que el cambio total de entropía para un ciclo de una máquina de Carnot dada, con gas ideal como sustancia de trabajo, es cero. Este resultado es consecuencia directa de la ecuación (20.13), que podemos reescribir como

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} = 0 \quad (20.20)$$

El cociente Q_H/T_H es igual a ΔS_H , el cambio de entropía de la máquina que se da en $T = T_H$. Asimismo, Q_C/T_C es igual a ΔS_C , el cambio de entropía (negativo) de la

máquina que se da en $T = T_C$. Por lo tanto, la ecuación (20.20) dice que $\Delta S_H + \Delta S_C = 0$; es decir, el cambio neto de entropía en el ciclo es cero.

¿Qué sucede con las máquinas de Carnot que usan una sustancia de trabajo distinta? La segunda ley nos dice que *cualquier* máquina de Carnot que opere entre dos temperaturas dadas T_H y T_C tiene la misma eficiencia $e = 1 - T_C/T_H$ [ecuación (20.14)]. Si combinamos esta expresión con la ecuación (20.4), $e = 1 + Q_C/Q_H$, reproducimos la ecuación (20.20). Por lo tanto, la ecuación (20.20) es válida para cualquier máquina de Carnot que opere entre estas temperaturas, sea su sustancia de trabajo el gas ideal o no. Concluimos que *el cambio de entropía total en un ciclo de cualquier máquina de Carnot es cero*.

Este resultado puede generalizarse para demostrar que el cambio total de entropía durante *cualquier* proceso reversible cíclico es cero. En un diagrama pV , un proceso cíclico reversible aparece como un camino cerrado (figura 20.20a). Podemos aproximar un camino así tanto como queramos con una sucesión de procesos isotérmicos y adiabáticos que formen parte de muchos ciclos de Carnot largos y delgados (figura 20.20b). El cambio de entropía total para el ciclo entero es la suma de los cambios para cada ciclo de Carnot pequeño, todos los cuales son cero. Por lo tanto, **el cambio de entropía total en cualquier ciclo reversible es cero**:

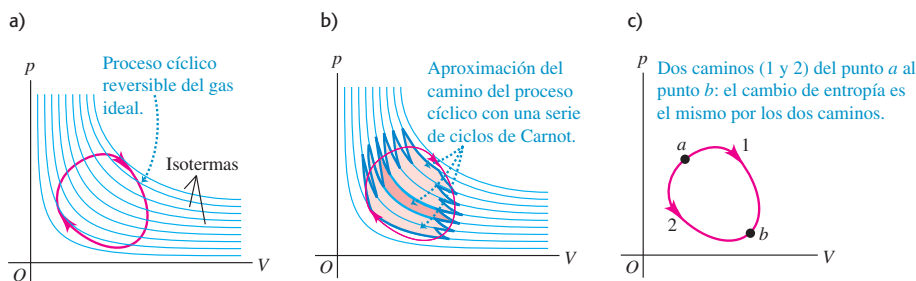
$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \quad (\text{proceso cíclico reversible}) \quad (20.21)$$

Se deduce que, cuando un sistema experimenta un proceso reversible que lo lleva de un estado a hacia cualquier otro estado b , *el cambio de entropía del sistema es independiente del camino* (figura 20.20c). Si el cambio de entropía para el camino 1 fuera diferente del cambio para el camino 2, el sistema podría llevarse por el camino 1 y regresar por el 2 al punto de partida, con un cambio neto de entropía distinto de cero. Esto violaría la conclusión de que el cambio total de entropía en semejante proceso cíclico debe ser cero. Puesto que el cambio de entropía en tales procesos es independiente del camino, concluimos que, en cualquier estado dado, el sistema tiene un valor definido de entropía que sólo depende del estado, no de los procesos que lo llevaron a él.

Entropía en procesos irreversibles

En un proceso reversible idealizado que implica sólo estados de equilibrio, el cambio total de entropía del sistema y su entorno es cero. En cambio, todos los procesos *irreversibles* implican un aumento de entropía. A diferencia de la energía, *la entropía no se conserva*. La entropía de un sistema aislado *puede* cambiar, pero, como veremos, nunca puede disminuir. La expansión libre de un gas, descrita en el ejemplo 20.8, es un proceso irreversible en un sistema aislado en el que hay un aumento de entropía.

20.20 a) Proceso cíclico reversible para el gas ideal, indicado con un camino cerrado rojo en un diagrama pV . Se muestran varias isotermas de gas ideal en azul. b) Podemos aproximar el camino de a) con una serie de ciclos de Carnot largos y delgados; se destaca un ciclo en tono más oscuro. El cambio de entropía total es cero para cada ciclo de Carnot y para el proceso cíclico real. c) El cambio de entropía entre los puntos a y b es independiente del camino.



Ejemplo 20.10 Proceso irreversible

Suponga que 1.00 kg de agua a 100 °C se coloca en contacto térmico con 1.00 kg de agua a 0 °C. Calcule el cambio total de entropía. Considere que el calor específico del agua 4190 J/kg · K es constante en este intervalo de temperaturas.

SOLUCIÓN

IDENTIFICAR: Este proceso implica flujo irreversible de calor por la diferencia de temperatura.

PLANTEAR: Como hay masas iguales a 0 °C y 100 °C, la temperatura final es el promedio de estas dos temperaturas, o 50 °C. Aunque los procesos son irreversibles, calcularemos los cambios de entropía para el agua (inicialmente) caliente y el agua (inicialmente) fría tal como hicimos en el ejemplo 20.6, suponiendo que el proceso es reversible. Calcularemos ΔS para cada sustancia con la ecuación (20.19), porque las temperaturas cambian en el proceso.

EJECUTAR: La temperatura final es 50 °C = 323 K. El cambio de entropía del agua caliente es

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{caliente}} &= mc \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = (1.00 \text{ kg}) (4190 \text{ J/kg} \cdot \text{K}) \int_{373 \text{ K}}^{323 \text{ K}} \frac{dT}{T} \\ &= (4190 \text{ J/K}) \left(\ln \frac{323 \text{ K}}{373 \text{ K}} \right) = -603 \text{ J/K}\end{aligned}$$

El cambio de entropía del agua fría es

$$\Delta S_{\text{fría}} = (4190 \text{ J/K}) \left(\ln \frac{323 \text{ K}}{273 \text{ K}} \right) = +705 \text{ J/K}$$

El cambio *total* de entropía del sistema es

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{caliente}} + \Delta S_{\text{fría}} = (-603 \text{ J/K}) + 705 \text{ J/K} = +102 \text{ J/K}$$

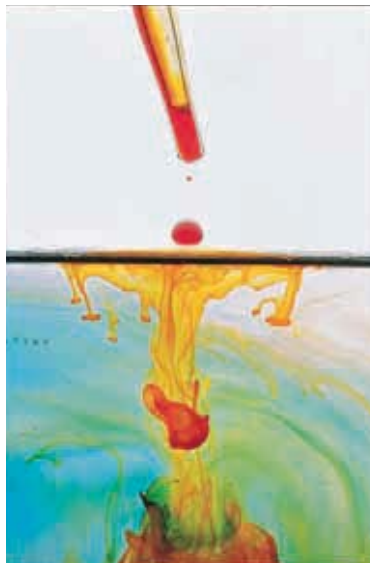
EVALUAR: Un flujo irreversible de calor en un sistema aislado va acompañado de un aumento de entropía. Podríamos haber llegado al mismo estado final mezclando simplemente las dos cantidades de agua. Éste también es un proceso irreversible; puesto que la entropía sólo depende del estado del sistema, el cambio total sería el mismo, 102 J/K.

Vale la pena señalar que la entropía del sistema aumenta *continuamente* conforme las dos cantidades de agua se acercan al equilibrio térmico. Por ejemplo, los primeros 4190 J de calor transferido enfrían el agua caliente a 99 °C y calientan el agua fría a 1 °C. El cambio neto de entropía para este paso es aproximadamente

$$\Delta S = \frac{-4190 \text{ J}}{373 \text{ K}} + \frac{4190 \text{ J}}{273 \text{ K}} = +4.1 \text{ J/K}$$

¿Puede demostrar de manera similar que el cambio neto de entropía es positivo para *cualquier* cambio de temperatura de un grado que conduce a la condición de equilibrio?

20.21 El mezclado de tinta y agua parte de un estado de orden relativo (baja entropía) en el que cada fluido está separado y es distinto del otro. El estado final es más desordenado (tiene mayor entropía). Nunca se observa la separación espontánea de la tinta y el agua, un proceso en el que habría una reducción neta de la entropía.

**Entropía y la segunda ley**

Los resultados del ejemplo 20.10 con respecto al flujo de calor de una temperatura mayor a una menor, o el mezclado de sustancias a diferentes temperaturas, son característicos de *todos* los procesos naturales (es decir, irreversibles). Si incluimos los cambios de entropía de todos los sistemas que participan en el proceso, los aumentos siempre son mayores que las reducciones. En el caso especial de un proceso *reversible*, los aumentos y reducciones son iguales, y podemos enunciar el siguiente principio general: **Si se incluyen todos los sistemas que participan en un proceso, la entropía se mantiene constante, o bien, aumenta.** En otras palabras, **no puede haber un proceso en el que la entropía total disminuya, si se incluyen todos los sistemas que participan en el proceso.** Éste es otro planteamiento de la segunda ley de la termodinámica en términos de entropía, así que es equivalente a los planteamientos de “máquina” y “refrigerador” que vimos antes. La figura 20.21 presenta un ejemplo específico de este principio general.

El aumento de entropía en todos los procesos naturales (irreversibles) mide el aumento del desorden o la aleatoriedad del Universo asociado con ese proceso. Consideremos otra vez el ejemplo de mezclar agua caliente y fría (ejemplo 20.10). Podríamos haber usado estas aguas como fuentes de alta y baja temperatura de una máquina térmica. Al tomar calor del agua caliente y cederlo a la fría, podríamos haber obtenido algo de trabajo mecánico. Sin embargo, una vez que las dos aguas se mezclan y alcanzan una temperatura uniforme, esa oportunidad de convertir calor en trabajo mecánico se pierde irremediamente. El agua tibia nunca se *separará* en porciones fría y caliente. No hay disminución de *energía* cuando se mezclan las aguas fría y caliente; lo que se pierde no es *energía*, sino *oportunidad*: la oportunidad de convertir parte del calor del agua caliente en trabajo mecánico. Por lo tanto, cuando la entropía aumenta, la energía está menos *disponible*, y el Universo se vuelve más aleatorio o “gastado”.

Evalúe su comprensión de la sección 20.7 Suponga que 2.00 kg de agua a 50 °C cambia espontáneamente de temperatura, de manera que la mitad del agua se enfría a 0 °C mientras que la otra mitad se calienta a 100 °C. (Toda el agua sigue siendo líquida: no se congela ni se vaporiza.) ¿Cuánto cambiaría la entropía del agua? ¿Es posible este proceso? ¿Por qué?

*20.8 Interpretación microscópica de la entropía

En la sección 19.4 vimos que podemos calcular la energía interna de un sistema, al menos en principio, sumando todas las energías cinéticas de sus partículas constituyentes y todas las energías potenciales de interacción entre las partículas. Esto es un *cálculo microscópico* de la energía interna. También podemos realizar un cálculo microscópico de la entropía S de un sistema. A diferencia de la energía, sin embargo, la entropía no es algo que pertenezca a cada partícula o par de partículas individuales del sistema; más bien, es una medida del desorden del sistema en su totalidad. Para entender el cálculo microscópico de la entropía, primero debemos analizar la idea de *estados macroscópicos y microscópicos*.

Suponga que lanza N monedas idénticas al piso, y la mitad muestra cara y la mitad cruz. Ésta es una descripción del **estado macroscópico** (a gran escala) del sistema de N monedas. Una descripción del **estado microscópico** del sistema incluye información acerca de cada moneda individual: la moneda 1 es cara, la 2 cruz, la 3 cruz, etcétera. Puede haber muchos estados microscópicos que correspondan a la misma descripción macroscópica. Por ejemplo, con $N = 4$ monedas hay seis posibles estados en los que la mitad son cara y la mitad cruz (figura 20.22). El número de estados microscópicos crece rápidamente al aumentar N ; con $N = 100$ hay $2^{100} = 1.27 \times 10^{30}$ estados microscópicos, de los que 1.01×10^{29} son mitad cara y mitad cruz.

Los resultados menos probables del lanzamiento de monedas son los casos en que aparecen sólo caras o sólo cruces. Sin duda es posible lanzar 100 caras seguidas, pero no apueste a ello; la probabilidad de lograrlo es de sólo 1 en 1.27×10^{30} . El resultado más probable de lanzar N monedas es que la mitad sean cara y la mitad cruz. La razón es que este estado *macroscópico* tiene el mayor número de estados *microscópicos* correspondientes, como se aprecia en la figura 20.22.

Para vincular esto con el concepto de entropía, observe que N monedas que son todas cara constituyen un estado macroscópico totalmente ordenado; la descripción “todas cara” especifica por completo el estado de cada una de las N monedas. Lo mismo se cumple si todas las monedas son cruz. En cambio, la descripción macroscópica “mitad cara, mitad cruz” por sí sola nos dice muy poco acerca del estado (cara o cruz) de cada moneda individual. Decimos que el sistema está *desordenado* porque sabemos muy poco acerca de su estado microscópico. En comparación con el estado “todas cara” o “todas cruz”, el estado “mitad cara, mitad cruz” tiene un número mucho mayor de posibles estados microscópicos, mucho mayor desorden y, por lo tanto, mucha mayor entropía (que es una medida cuantitativa del desorden).

Ahora, en vez de N monedas, consideremos un mol de gas ideal que contiene el número de Avogadro de moléculas. El estado macroscópico de este gas está dado por su presión p , volumen V y temperatura T ; una descripción del estado microscópico implica dar la posición y velocidad de cada molécula del gas. A una presión, volumen y temperatura dados, el gas podría estar en cualquiera de un número astronómicamente grande de estados microscópicos, dependiendo de las posiciones y velocidades de sus 6.02×10^{23} moléculas. Si el gas se expande libremente para alcanzar un mayor volumen, la gama de posibles posiciones aumenta, al igual que el número de estados microscópicos posibles; el sistema se desordena más y la entropía aumenta como se calculó en el ejemplo 20.8 (sección 20.7).

Podemos obtener la siguiente conclusión general: **para cualquier sistema, el estado macroscópico más probable es el que tiene el mayor número de estados microscópicos correspondientes, y es también el estado macroscópico con el mayor desorden y la mayor entropía.**

20.22 Todos los posibles estados microscópicos de cuatro monedas. Puede haber varios estados microscópicos posibles para cada estado macroscópico.

Estado macroscópico	Estados microscópicos correspondientes
Cuatro caras	
Tres caras, una cruz	
Dos caras, dos cruces	
Una cara, tres cruces	
Cuatro cruces	

Cálculo de la entropía: Estados microscópicos

Sea w el número de posibles estados microscópicos para un estado macroscópico dado. (Para las cuatro monedas de la figura 20.22, el estado de cuatro caras tiene $w = 1$, el de tres caras y una cruz tiene $w = 4$, y así sucesivamente.) Entonces, puede demostrarse que la entropía S de un estado macroscópico es

$$S = k \ln w \quad (\text{expresión microscópica de la entropía}) \quad (20.22)$$

donde $k = R/N_A$ es la constante de Boltzmann (constante de los gases por molécula) que se explicó en la sección 18.3. Como muestra la ecuación (20.22), aumentar el número de estados microscópicos posibles w aumenta la entropía S .

Lo que importa en un proceso termodinámico no es la entropía absoluta S , sino la *diferencia* de entropía entre los estados inicial y final. Por lo tanto, una definición igualmente válida y útil sería $S = k \ln w + C$, donde C es una constante, ya que C se cancela en cualquier cálculo de diferencia de entropía entre dos estados. No obstante, es mejor igualar esta constante a cero y usar la ecuación (20.22). Así, y dado que el valor más pequeño posible de w es 1, el valor más pequeño posible de S para cualquier sistema es $k \ln 1 = 0$. La entropía *nunca* puede ser negativa.

En la práctica resulta difícil calcular w , por lo que la ecuación (20.22) sólo suele usarse para calcular la entropía absoluta S de ciertos sistemas especiales. No obstante, podemos usar esta relación para calcular *diferencias* de entropía entre un estado y otro. Considere un sistema que experimenta un proceso termodinámico que lo lleva del estado macroscópico 1, que tiene w_1 posibles estados microscópicos, al estado macroscópico 2, que tiene w_2 estados microscópicos. El cambio de entropía en este proceso es

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln w_2 - k \ln w_1 = k \ln \frac{w_2}{w_1} \quad (20.23)$$

La *diferencia* de entropía entre los dos estados macroscópicos depende del *cociente* de los números de posibles estados microscópicos.

Como ilustra el siguiente ejemplo, usar la ecuación (20.23) para calcular un cambio de entropía de un estado macroscópico a otro da el mismo resultado que considerar un proceso reversible que conecta esos dos estados y usar la ecuación (20.19).

Ejemplo 20.11 Cálculo microscópico de cambio de entropía

A partir de la ecuación (20.23), calcule el cambio de entropía en la expansión libre de n moles del gas a temperatura T que se describió en el ejemplo 20.8 (figura 20.23).

SOLUCIÓN

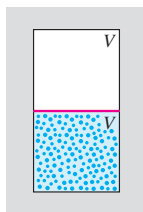
IDENTIFICAR: Se nos pide calcular el cambio de entropía con base en el número de microestados en el estado macroscópico inicial (figura 20.23a) y en el estado macroscópico final (figura 20.23b).

PLANTEAR: Cuando se rompe la membrana, las velocidades de las moléculas no cambian, ya que no se efectúa trabajo, pero ahora cada molécula tiene el doble de volumen para moverse y, por ende, dos veces más posiciones posibles. Esto es todo lo que necesitamos para calcular el cambio de entropía con la ecuación (20.23).

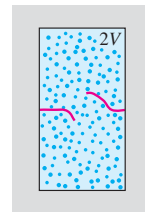
EJECUTAR: Sea w_1 el número de estados microscópicos del sistema total cuando el gas ocupa el volumen V (figura 20.23a). El número de

20.23 En una expansión libre de N moléculas en la que el volumen se duplica, el número de posibles estados microscópicos aumenta en 2^N .

a) El gas ocupa un volumen V ; número de microestados = w_1 .



b) El gas ocupa un volumen $2V$; número de microestados = $w_2 = 2^N w_1$.



moléculas es $N = nN_A$ y cada molécula tiene el doble de posibles estados después de romperse la membrana. Por lo tanto, el número w_2 de posibles estados microscópicos cuando el gas ocupa el volumen $2V$ (figura 20.23b) aumenta en un factor de 2^N ; es decir, $w_2 = 2^N w_1$.

El cambio de entropía en este proceso es

$$\begin{aligned}\Delta S &= k \ln \frac{w_2}{w_1} = k \ln \frac{2^N w_1}{w_1} = k \ln 2^N \\ &= Nk \ln 2\end{aligned}$$

Puesto que $N = nN_A$ y $k = R/N_A$, esto se convierte en

$$\Delta S = (nN_A)(R/N_A) \ln 2 = nR \ln 2$$

EVALUAR: Éste es el mismo resultado que el del ejemplo 20.8, pero sin referencia al camino termodinámico seguido.

Estados microscópicos y la segunda ley

La relación entre entropía y el número de estados microscópicos nos permite entender mejor el planteamiento de entropía de la segunda ley de la termodinámica, de que la entropía de un sistema cerrado nunca puede disminuir. De acuerdo con la ecuación (20.22), esto implica que un sistema cerrado nunca puede sufrir espontáneamente un proceso que reduzca el número de estados microscópicos posibles.

Un ejemplo de semejante proceso prohibido sería si todo el aire de una habitación se moviera espontáneamente a una mitad de la habitación, dejando vacío en la otra mitad. Tal “compresión libre” sería lo contrario de la expansión libre de los ejemplos 20.8 y 20.11, y reduciría en un factor de 2^N el número de posibles estados microscópicos. En sentido estricto, ¡este proceso no es imposible! La probabilidad de hallar una molécula dada en una mitad de la habitación es de $\frac{1}{2}$, así que la probabilidad de hallar todas las moléculas en la misma mitad es $(\frac{1}{2})^N$. (Ésta es exactamente la probabilidad de obtener N caras seguidas al lanzar una moneda.) Esta probabilidad *no* es cero. Sin embargo, por si le preocupa encontrarse repentinamente sin aire en la mitad evacuada de su habitación, considere que ésta podría contener 1000 moles de aire, de manera que $N = 1000N_A = 6.02 \times 10^{26}$ moléculas. La probabilidad de que todas las moléculas estén en la misma mitad del cuarto es entonces $(\frac{1}{2})^{6.02 \times 10^{26}}$. Expresado como decimal, este número tiene ¡más de 10^{26} ceros a la derecha del punto decimal!

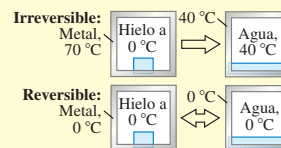
Dada la probabilidad tan insignificante de que tal “compresión libre” ocurra, es casi seguro que nunca ha ocurrido en el Universo desde el principio del tiempo. Concluimos que, en la práctica, la segunda ley de la termodinámica nunca se viola.

Evalúe su comprensión de la sección 20.8 N moléculas de gas ideal ocupan inicialmente un volumen V . Luego, el gas se expande a un volumen $2V$. El número de estados microscópicos del gas aumenta con esta expansión. ¿En cuál de las siguientes circunstancias aumentará al máximo este número? i) La expansión es reversible e isotérmica; ii) la expansión es reversible y adiabática; iii) el número cambiará en la misma cantidad para ambas circunstancias.



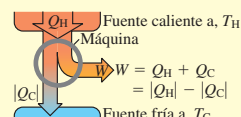
CAPÍTULO 20 RESUMEN

Procesos reversibles e irreversibles: Un proceso reversible es uno cuya dirección puede revertirse con un cambio infinitesimal en las condiciones del proceso, y en el cual el sistema siempre está en equilibrio térmico o muy cerca de él. Todos los demás procesos termodinámicos son irreversibles.



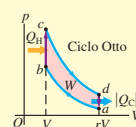
Máquinas térmicas: Una máquina térmica toma calor Q_H de una fuente, convierte parte de él en trabajo W y desecha o expulsa el resto $|Q_C|$ a una temperatura menor. La eficiencia térmica e de una máquina térmica mide qué tanto del calor absorbido se convierte en trabajo. (Véase el ejemplo 20.1.)

$$e = \frac{W}{Q_H} = 1 + \frac{Q_C}{Q_H} = 1 - \left| \frac{Q_C}{Q_H} \right| \quad (20.4)$$



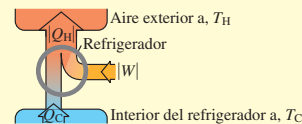
Ciclo Otto: Un motor de gasolina que opera según el ciclo Otto tiene una eficiencia térmica máxima teórica e que depende de la razón de compresión r y de la razón de capacidades caloríficas γ de la sustancia de trabajo.

$$e = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \quad (20.6)$$

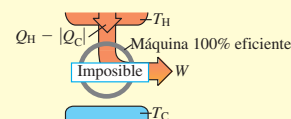


Refrigeradores: Un refrigerador toma calor Q_C de un lugar más frío, tiene un aporte de trabajo $|W|$, y desecha o expulsa calor $|Q_H|$ a un lugar más caliente. La eficiencia del refrigerador está dada por su coeficiente de rendimiento K .

$$K = \frac{|Q_C|}{|W|} = \frac{|Q_C|}{|Q_H| - |Q_C|} \quad (20.9)$$



Segunda ley de la termodinámica: La segunda ley de la termodinámica describe la direccionalidad de los procesos termodinámicos naturales y puede plantearse de varias formas equivalentes. El planteamiento de *máquina* es que ningún proceso cíclico puede convertir calor totalmente en trabajo; el planteamiento de *refrigerador* es que ningún proceso cíclico puede transferir calor de un lugar más frío a uno más caliente sin aporte de trabajo mecánico.

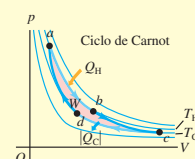


Ciclo de Carnot: El ciclo de Carnot opera entre dos fuentes de calor a temperaturas T_H y T_C y usa sólo procesos reversibles. Su eficiencia térmica depende únicamente de T_H y T_C . Otro planteamiento equivalente de la segunda ley es que ninguna máquina que opere entre dos temperaturas dadas puede ser más eficiente que una máquina de Carnot que opera entre las mismas temperaturas. (Véanse los ejemplos 20.2 y 20.3.)

$$e_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \quad (20.14)$$

Una máquina de Carnot operada al revés es un refrigerador de Carnot; su coeficiente de rendimiento depende únicamente de T_H y T_C . Otra forma de la segunda ley dice que ningún refrigerador que opere entre dos temperaturas dadas puede tener un mayor coeficiente de rendimiento que un refrigerador de Carnot que opera entre las mismas temperaturas. (Véase el ejemplo 20.4.)

$$K_{\text{Carnot}} = \frac{T_C}{T_H - T_C} \quad (20.15)$$



Entropía: La entropía es una medida cuantitativa del desorden de un sistema. El cambio de entropía en cualquier proceso reversible depende de la cantidad de flujo de calor y de la temperatura absoluta T . La entropía sólo depende del estado del sistema, y el cambio de entropía entre un estado inicial y uno final dados es el mismo para todos los procesos que llevan de uno al otro. Esto puede servir para calcular el cambio de entropía en un proceso irreversible. (Véanse los ejemplos 20.5 a 20.10.)

Un planteamiento importante de la segunda ley de la termodinámica es que la entropía de un sistema aislado puede aumentar pero nunca disminuir. Si un sistema interactúa con su entorno, el cambio total de entropía del sistema y el entorno nunca puede ser negativo. Si la interacción implica sólo procesos reversibles, la entropía total es constante y $\Delta S = 0$; si hay procesos irreversibles, la entropía total aumenta y $\Delta S > 0$.

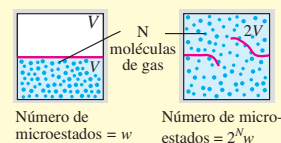
$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (20.19)$$

(proceso reversible)



Entropía y estados microscópicos: Cuando un sistema está en cierto estado macroscópico, las partículas que lo componen pueden estar en cualquiera de w posibles estados microscópicos. Cuanto mayor es w , mayor es la entropía. (Véase el ejemplo 20.11.)

$$S = k \ln w \quad (20.22)$$



Términos clave

procesos irreversibles, 673
proceso reversible, 674
proceso en equilibrio, 674
máquina térmica, 675
sustancia de trabajo, 675
proceso cíclico, 675
eficiencia térmica, 676

razón de compresión, 678
ciclo Otto, 678
ciclo Diesel, 680
refrigerador, 680
coeficiente de rendimiento, 680
calificación de eficiencia de energía, 682
bomba de calor, 682

segunda ley de la termodinámica, 682
ciclo de Carnot, 684
escala de temperatura Kelvin, 690
cero absoluto, 690
entropía, 691
estado macroscópico, 697
estado microscópico, 697

Respuesta a la pregunta de inicio de capítulo ?

Sí. Eso es lo que logra un refrigerador: hace que fluya calor del interior frío al exterior cálido. La segunda ley de la termodinámica dice que no puede haber un flujo espontáneo de calor de un cuerpo frío a uno caliente. El refrigerador cuenta con un motor que efectúa trabajo sobre el sistema para forzar al calor a que fluya en ese sentido.

Respuestas a las preguntas de Evalúe su comprensión

20.1 Respuesta: ii) Al igual que deslizar un libro por una mesa, frotarse las manos utiliza fricción para convertir energía mecánica en calor. En el proceso opuesto (que es imposible), las manos se enfriarían espontáneamente y la energía así liberada haría que las manos se movieran rítmicamente.

20.2 Respuestas: iii), i), ii) A partir de la ecuación (20.4), la eficiencia es $e = W/Q_H$, y de la ecuación (20.2), $W = Q_H + Q_C = |Q_H| - |Q_C|$. Para la máquina i), $Q_H = 5000 \text{ J}$ y $Q_C = -4500 \text{ J}$, de manera que $W = 5000 \text{ J} + (-4500 \text{ J}) = 500 \text{ J}$ y $e = (500 \text{ J})/(5000 \text{ J}) = 0.100$. Para la máquina ii), $Q_H = 25,000 \text{ J}$ y $W = 2000 \text{ J}$, por lo que $e = (2000 \text{ J})/(25,000 \text{ J}) = 0.080$. Para la

máquina iii), $W = 400 \text{ J}$ y $Q_C = -2800 \text{ J}$, de manera que $Q_H = W - Q_C = 400 \text{ J} - (-2800 \text{ J}) = 3200 \text{ J}$ y $e = (400 \text{ J})/(3200 \text{ J}) = 0.125$.

20.3 Respuestas: i), ii) Duplicar la cantidad de combustible quemado por ciclo significa que Q_H se duplica, de manera que el aumento resultante en la presión de b a c en la figura 20.6 es mayor. La razón de compresión y, por lo tanto, la eficiencia permanecen igual, así que $|Q_C|$ (la cantidad de calor expulsado hacia el ambiente) debe incrementarse en el mismo factor que Q_H . Por consiguiente, la caída de presión de d a a en la figura 20.6 también es mayor. El volumen V y la razón de compresión r no cambian, de manera que las dimensiones horizontales del diagrama pV no se alteran.

20.4 Respuesta: no Un refrigerador utiliza un suministro de trabajo para transferir calor de un sistema (el interior del refrigerador) a otro (su exterior, que incluye la casa donde el refrigerador está instalado). Si la puerta está abierta, estos dos sistemas son en realidad el mismo sistema, y tarde o temprano estarán a la misma temperatura. Por la primera ley de la termodinámica, todo el suministro de trabajo al motor del refrigerador se convertirá en calor y la temperatura de la casa aumentará. Para enfriar la casa se requiere un sistema que transfiera calor de ella al mundo exterior, como un acondicionador de aire o una bomba de calor.