

---

CAPITULO  
**OCHO**

---

ENTROPIA

**8.1. EL CONCEPTO DE ENTROPIA**

En un sistema de cualquier número de coordenadas termodinámicas independientes, todos los estados accesibles, a partir de un estado inicial dado, mediante procesos adiabáticos reversibles se hallan sobre una superficie (o hipersuperficie)  $\sigma(t, X, X', \dots) = \text{const.}$  Todo el espacio  $t, X, X', \dots$  cabe imaginárselo cruzado por muchas superficies de este tipo no secantes entre sí, cada una de ellas correspondiendo a un valor diferente de  $\sigma$ . En un proceso *no adiabático reversible*, que implique una transferencia de calor  $\delta Q$ , un sistema en un estado representado por un punto situado sobre una superficie  $\sigma$  evolucionará hasta que el punto representativo de su estado se halle sobre otra superficie  $\sigma + d\sigma$ . Hemos visto que

$$\delta Q = \lambda d\sigma,$$

donde  $1/\lambda$ , factor integrante de  $\delta Q$ , viene dado por

$$\lambda = \phi(t)f(\sigma)$$

y, por tanto,

$$\delta Q = \phi(t)f(\sigma) d\sigma.$$

Como la temperatura Kelvin  $T$  se define de modo que  $T/T' = \delta Q/\delta Q'$ , siendo  $d\sigma$  la misma para ambas transferencias de calor, se deduce que

$$T = k\phi(t),$$

siendo  $k$  una constante arbitraria. Por tanto,

$$\frac{dQ}{T} = \frac{1}{k} f(\sigma) d\sigma.$$

Dado que  $\sigma$  es una función real de  $t, X, X', \dots$ , el miembro de la derecha es una diferencial exacta, que podemos designar por  $dS$ ; de donde

$$\boxed{dS = \frac{dQ_R}{T}}, \quad (8-1)$$

introduciéndose el subíndice  $R$  para destacar que  $dQ$  debe transferirse de forma reversible. La magnitud  $S$  se denomina *entropía* del sistema, y  $dS$  denota, en el sistema, un *cambio de entropía* infinitesimal. En un cambio finito de estado de  $i$  a  $f$ , el cambio de entropía es  $S_f - S_i$ , donde

$$\boxed{S_f - S_i = \int_{R^i}^f \frac{dQ}{T}}. \quad (8-2)$$

*La entropía de un sistema es una función de las coordenadas termodinámicas, cuyo cambio es igual a la integral de  $dQ_R/T$  entre los estados extremos, calculada a lo largo de cualquier trayectoria reversible que una ambos estados.* Es importante comprender que sólo se define un *cambio* de entropía, no una entropía absoluta; exactamente igual que en el caso de la función energía interna, cuyo *cambio* se define como igual al trabajo adiabático, pero cuyo valor absoluto no está determinado.

Por integración de la Ecuación (8-1) a lo largo de un ciclo reversible, de modo que las entropías inicial y final sean las mismas, puede obtenerse una tercera relación. Para un ciclo reversible se tiene

$$\boxed{\oint_R \frac{dQ}{T} = 0}, \quad (8-3)$$

ecuación conocida como *teorema de Clausius*.

El concepto de entropía fue introducido por primera vez en la física teórica por R. J. Clausius a mediados del siglo XIX. Hasta entonces existía mucha confusión en lo referente a la relación entre calor y trabajo y su participación en el funcionamiento de un motor térmico. Los eminentes ingenieros franceses Carnot, Petit, Clément y Désormes tenían un conocimiento limitado del primer principio de la termodinámica. Carnot creía que el trabajo realizado por un motor se debía a que una cantidad de calor salía de una fuente caliente y la misma cantidad de calor entraba en una fuente fría. Petit y Clément determinaron el rendimiento de un motor térmico

calculando el trabajo realizado en la carrera de trabajo *únicamente*, sin considerar el ciclo completo como era preciso, según indicaba Carnot. Con palabras de Mendoza: «En manos de Clapeyron, Kelvin y Clausius, la termodinámica comenzó a avanzar sólo cuando se independizó del diseño de motores».

Clausius demostró la existencia de una función entropía, primero deduciendo su teorema [Ec. (8-3); véase Prob. 8.1] y aplicándolo luego a un ciclo formado por una trayectoria reversible  $R_1$  entre dos estados de equilibrio  $i$  y  $f$ , seguida por otra trayectoria reversible  $R_2$  que retorna el sistema al estado  $i$ . Para este ciclo,

$$\oint_R \frac{dQ}{T} = \int_{R_1}^i \frac{dQ}{T} + \int_{R_2}^i \frac{dQ}{T} = 0,$$

o

$$\int_{R_1}^f \frac{dQ}{T} = \int_{R_2}^f \frac{dQ}{T} = \text{independiente de la trayectoria.}$$

Resulta entonces que existe una función  $S$  cuyo cambio es

$$S_f - S_i = \int_{R_i}^f \frac{dQ}{T}.$$

La deducción del teorema de Clausius, las propiedades de los motores de Carnot sobre las cuales se basa el teorema y la deducción hecha por Clausius acerca de la existencia de una función entropía son en todos los aspectos equivalentes a los métodos de Caratheodory, y tan generales como ellos. La única superioridad del método de Caratheodory está en que centra la atención sobre el sistema, sus coordenadas, sus estados, etc., mientras que en el método técnico se puede prescindir de ello. Físicos e ingenieros apreciarán ambos puntos de vista.

## 8.2. ENTROPIA DE UN GAS IDEAL

Si un sistema absorbe una cantidad infinitesimal de calor  $dQ_R$  durante un proceso reversible, la variación de entropía del sistema es igual a

$$dS = \frac{dQ_R}{T}.$$

Si  $dQ_R$  se expresa como suma de diferenciales involucrando coordenadas termodinámicas, al dividir por  $T$ , será posible integrar la expresión y obtener la entropía del sistema. Como ejemplo de este procedimiento, consideremos una de las expresiones de  $dQ_R$  para un gas ideal, a saber,

$$dQ_R = C_p dT - V dP.$$

Dividiendo por  $T$ , se obtiene

$$\frac{dQ_R}{T} = C_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP,$$

o sea,

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}.$$

Calculemos ahora la variación de entropía  $\Delta S$  del gas entre un *estado de referencia* elegido arbitrariamente de coordenadas  $T_r$ ,  $P_r$  y otro estado cualquiera de coordenadas  $T$ ,  $P$ . Integrando entre estos dos estados, se obtiene

$$\Delta S = \int_{T_r}^T C_p \frac{dT}{T} - nR \ln \frac{P}{P_r}.$$

Supongamos que asignamos al estado de referencia una entropía  $S_r$  y elegimos *cualquier valor numérico arbitrario* para esta magnitud. Entonces puede asociarse al otro estado una entropía  $S$  tal que  $S - S_r = \Delta S$ . Para simplificar la discusión consideremos  $C_p$  constante. Entonces,

$$S - S_r = C_p \ln \frac{T}{T_r} - nR \ln \frac{P}{P_r},$$

que puede escribirse:

$$S = C_p \ln T - nR \ln P + (S_r - C_p \ln T_r + nR \ln P_r).$$

Designando por  $S_0$  la magnitud entre paréntesis, se obtiene finalmente

$$S = C_p \ln T - nR \ln P + S_0.$$

Dando a  $T$  y  $P$  valores distintos, podemos calcular los valores correspondientes de  $S$  que, una vez tabulados, constituyen una *tabla de entropías*. Un valor cualquiera de esta tabla, considerado aisladamente, carece de significado. Sin embargo, la diferencia entre dos valores es un cambio real de entropía.

Volvamos a la ecuación diferencial inicial,

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}.$$

Suponiendo de nuevo, para simplificar, que  $C_p$  es constante, podemos integrar y obtenemos

$$S = C_p \ln T - nR \ln P + S_0,$$

siendo  $S_0$  la constante de integración. Como ésta es precisamente la ecuación obtenida anteriormente, vemos que calculando la integral indefinida de  $dS$  no

obtenemos una «entropía absoluta», sino simplemente una entropía respecto a un estado de referencia no especificado cuyas coordenadas se incluyen en la constante de integración. Así, para un gas ideal,

$$S = \int C_P \frac{dT}{T} - nR \ln P + S_0. \quad (8-4)$$

Para calcular la entropía de un gas ideal en función de  $T$  y  $V$ , utilizamos la otra expresión de  $dQ_R$  para un gas ideal. Así,

$$\frac{dQ_R}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV,$$

y

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}.$$

Procediendo como anteriormente, obtenemos para la entropía, respecto a un estado de referencia no especificado, la expresión

$$S = \int C_V \frac{dT}{T} + nR \ln V + S_0, \quad (8-5)$$

que, si  $C_V$  es constante, se convierte en

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + S_0.$$

### 8.3. DIAGRAMA $TS$

Para cada cantidad infinitesimal de calor que entra en un sistema durante una porción infinitesimal de un proceso reversible hay una ecuación

$$dQ_R = T dS.$$

Por tanto, resulta que la cantidad total de calor transferida en un proceso reversible viene dada por

$$Q_R = \int_i^f T dS.$$

Esta integral puede interpretarse gráficamente como el área situada bajo una curva en un diagrama en el cual se representa  $T$  sobre el eje  $Y$  y  $S$  sobre el eje  $X$ . La naturaleza de la curva del diagrama  $TS$  viene determinada por la

clase de proceso reversible que experimenta el sistema. Evidentemente, un proceso isotérmico está representado por una recta horizontal.

En el caso de un proceso adiabático reversible, tenemos

$$dS = \frac{dQ_R}{T},$$

y 
$$dQ_R = 0;$$

de donde, si  $T$  no es nula,

$$dS = 0,$$

y  $S$  es constante. Por consiguiente, durante un proceso adiabático reversible, la entropía de un sistema permanece constante; o en otras palabras, el sistema experimenta un *proceso isoentrópico*. La representación de un proceso isoentrópico sobre un diagrama  $TS$  es, obviamente, una recta vertical.

Si dos estados de equilibrio están infinitamente próximos, se tiene

$$dQ = T dS,$$

y 
$$\frac{dQ}{dT} = T \frac{dS}{dT}.$$

A volumen constante,

$$\left( \frac{dQ}{dT} \right)_V = C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V; \quad (8-6)$$

y a presión constante,

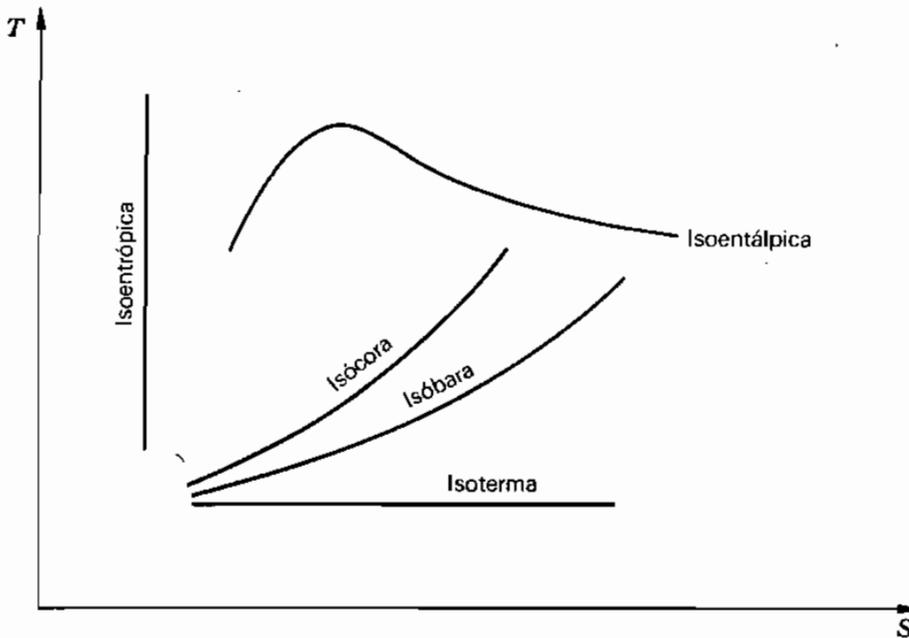
$$\left( \frac{dQ}{dT} \right)_P = C_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P. \quad (8-7)$$

Si se conoce la variación de  $C_V$  con la temperatura, la variación de entropía durante un proceso isocórico puede calcularse a partir de la ecuación

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{C_V}{T} dT \quad (\text{isocórico}) \quad (8-8)$$

Análogamente, para un proceso isobárico,

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{C_P}{T} dT \quad (\text{isobárico}). \quad (8-9)$$



**Figura 8.1.** Curvas que representan procesos reversibles de un sistema hidrostático sobre un diagrama  $TS$ .

Las ecuaciones precedentes proporcionan un método general para calcular una variación de entropía, pero no la entropía absoluta de un sistema en un estado determinado. Si se desea disponer de una colección de tablas para calcular diferencias de entropía, un procedimiento conveniente consiste en elegir un estado de referencia arbitrario y calcular la variación de entropía del sistema entre este estado y todos los demás. Así, en el caso del agua, se elige como estado de referencia el del agua saturada a  $0.01^\circ\text{C}$  y a su propia presión de vapor de  $611\text{ Pa}$ , y todas las entropías se refieren a este estado.

De la Ecuación (8-6) se deduce que, en un diagrama  $TS$ , la pendiente de una curva que representa un proceso isócoro reversible es

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V};$$

y de la Ecuación (8-7), la pendiente de una isóbara reversible es

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P}.$$

En la Figura 8.1 se representan sobre un diagrama  $TS$  las curvas que corresponden a varios tipos de procesos de un sistema hidrostático.

En la Figura 8.2 se representa el diagrama  $TS$  de una sustancia tal como el  $\text{CO}_2$ . La curva de  $A$  a  $F$  es una isóbara típica, que representa una serie de

procesos isobáricos reversibles en los cuales el sólido se transforma finalmente en vapor. Así:

*AB* = calentamiento isobárico del sólido hasta su punto de fusión.

*BC* = fusión isobárica, isotérmica.

*CD* = calentamiento isobárico del líquido hasta su punto de ebullición.

*DE* = vaporización isobárica, isotérmica.

*EF* = calentamiento isobárico del vapor (recalentamiento).

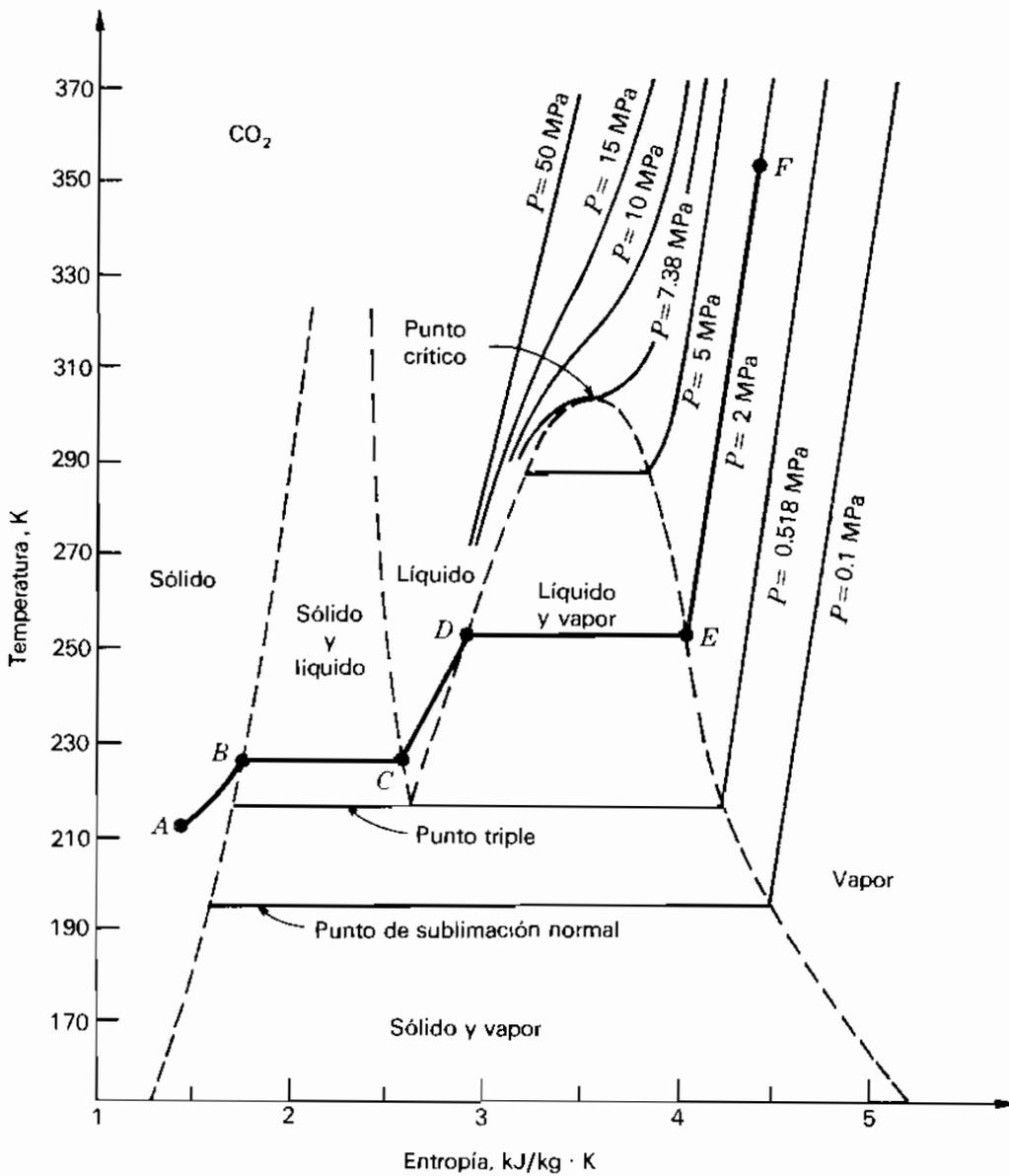


Figura 8.2. Diagrama *TS* para el  $\text{CO}_2$ . (Las dos líneas de trazos que limitan la región sólido-líquido son hipotéticas.)

El área situada por debajo del segmento  $BC$  representa el calor de fusión a la temperatura que corresponde, y el área bajo el segmento  $DE$  representa el calor de vaporización. Análogamente, el calor de sublimación viene representado por el área situada por debajo de cualquier línea de sublimación. En el diagrama resulta evidente que el calor de vaporización se anula en el punto crítico y también que en el punto triple el calor de sublimación es igual a la suma de los calores de fusión y de vaporización.

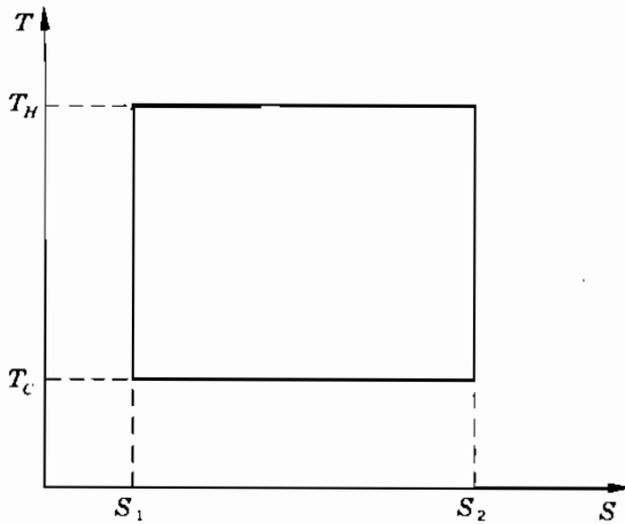
#### 8.4. CICLO DE CARNOT

Durante una parte del ciclo realizado por el sistema en un motor se absorbe cierta cantidad de calor de una fuente caliente; durante otra parte del ciclo se cede una cantidad menor de calor a una fuente más fría. Por esta razón se dice que el motor funciona entre estas dos fuentes. Puesto que es un hecho experimental que siempre se cede cierta cantidad de calor a la fuente más fría, el rendimiento de un motor real no alcanza nunca el 100 por 100. Suponiendo que disponemos de dos fuentes a temperaturas dadas, es importante responder a las siguientes preguntas: (1) ¿Cuál es el rendimiento máximo que puede alcanzarse con un motor que funcione entre estas dos fuentes? (2) ¿Cuáles son las características de tal motor? (3) ¿Cuál es el efecto de la naturaleza de la sustancia que experimenta el ciclo?

La importancia de estas cuestiones fue reconocida por Nicolás Léonard Sadi Carnot, eminente y joven ingeniero francés quien en 1824, antes del establecimiento del primer principio de la termodinámica, describió en un trabajo titulado «Réflexions sur la puissance motrice du feu» un motor ideal funcionando según un ciclo particularmente sencillo conocido como *ciclo de Carnot*. En la Figura 7.8 se esquematiza un ciclo general de Carnot, y en la Figura 7.9 otro realizado por un gas ideal con sólo dos variables independientes.

Un motor que funciona según un ciclo de Carnot se denomina *motor de Carnot*. Este motor funciona de un modo particularmente sencillo entre dos fuentes. *Todo el calor que se absorbe lo es a una temperatura alta constante, o sea, la de la fuente caliente. Asimismo, todo el calor cedido lo es a una temperatura más baja constante, la de la fuente fría.* Los procesos que unen las isothermas de alta y baja temperatura son reversibles y adiabáticos. Dado que los cuatro procesos son reversibles, el ciclo de Carnot es un ciclo reversible (véase Prob. 6.1).

Si un motor ha de funcionar sólo entre dos fuentes y, además, según un ciclo reversible, ha de ser un motor de Carnot. Por ejemplo, si entre dos fuentes se realiza un ciclo Otto, las transferencias de calor en los dos procesos isócoros implicarían diferencias finitas de temperatura y, por tanto, el ciclo no podría ser reversible. Inversamente, si el ciclo Otto se realizara reversiblemente, se necesitaría una serie de fuentes y no sólo dos. Por tanto, la expresión «motor de Carnot» significa «un motor reversible que funciona entre dos fuentes únicamente».



**Figura 8.3.** Todo ciclo de Carnot, correspondiente a un sistema con cualquier número de coordenadas independientes, queda representado por un rectángulo sobre un diagrama  $TS$ .

Un motor de Carnot que absorbe el calor  $Q_H$  de una fuente caliente a  $T_H$  y cede el calor  $Q_C$  a una fuente a  $T_C$  tiene un rendimiento  $\eta$  igual a  $1 - |Q_C|/|Q_H|$ . Dado que, entre las dos mismas superficies isoentrópicas,

$$\frac{|Q_C|}{|Q_H|} = \frac{T_C}{T_H},$$

$$\eta (\text{Carnot}) = 1 - \frac{T_C}{T_H}. \quad (8-10)$$

Para que un motor de Carnot tenga un rendimiento del 100 por 100,  $T_C$  debe anularse. Puesto que la naturaleza no nos proporciona una fuente en el cero absoluto, un motor térmico con rendimiento del 100 por 100 es una imposibilidad práctica.

Para exponer las características de un ciclo de Carnot es particularmente interesante un diagrama  $TS$ . Los dos procesos adiabáticos reversibles son rectas verticales, y ambos procesos isotérmicos reversibles son rectas horizontales, comprendidas entre las dos rectas verticales, de modo que el ciclo viene representado por un rectángulo, como indica la Figura 8.3. Esto es cierto independientemente de la naturaleza del sistema y el número de coordenadas termodinámicas independientes.

## 8.5. ENTROPIA Y REVERSIBILIDAD

Para comprender el significado físico de la entropía y su importancia en el mundo de la ciencia, es necesario estudiar todas las variaciones de entropía que tienen lugar cuando un sistema experimenta un cierto proceso. Si calculamos la variación de entropía del sistema y le añadimos la variación de entropía del entorno inmediato, se obtiene una cantidad que es la suma de

todos los cambios de entropía ocasionados por este proceso particular. Podemos decir que se trata de la *variación de entropía del universo* debida al proceso en cuestión.

Cuando una fuente absorbe o cede una cantidad finita de calor, en cada unidad de masa de aquélla se producen cambios extremadamente pequeños de las coordenadas termodinámicas. Por consiguiente, la variación de entropía por unidad de masa es muy pequeña. Sin embargo, dado que la masa total de una fuente es grande, el cambio total de entropía es finito. Supongamos que una fuente está en contacto con un sistema y que la fuente absorbe el calor  $Q$  a la temperatura  $T$ . La fuente experimenta cambios no disipativos determinados enteramente por la cantidad de calor absorbida. Los mismos cambios tendrían lugar exactamente *en la fuente* si la misma cantidad de calor  $Q$  fuera transferida de forma reversible. Por tanto, la variación de entropía de la fuente es  $Q/T$ . Por consiguiente, *cuando una fuente absorbe el calor  $Q$  a la temperatura  $T$  de un sistema arbitrario, durante una clase cualquiera de proceso, el cambio de entropía de la fuente es  $Q/T$ .*

Consideremos ahora la variación de entropía del universo debida a la realización de un proceso reversible cualquiera. El proceso irá acompañado, en general, por un paso de calor entre un sistema y un conjunto de fuentes, cuyas temperaturas varían de  $T_i$  a  $T_f$ . Durante *cualquier* porción infinitesimal del proceso se transfiere entre el sistema y una de las fuentes a la temperatura  $T$  una cantidad de calor  $dQ_R$ . Sea  $dQ_R$  un número positivo. Si  $dQ_R$  es absorbido por el sistema, se tiene

$$dS \text{ del sistema} = + \frac{dQ_R}{T},$$

$$dS \text{ de la fuente} = - \frac{dQ_R}{T},$$

y la variación de entropía del universo  $\sum dS$  es nula. Si  $dQ_R$  es cedido por el sistema, entonces, evidentemente,

$$dS \text{ del sistema} = - \frac{dQ_R}{T},$$

$$dS \text{ de la fuente} = + \frac{dQ_R}{T},$$

y la variación de entropía del universo  $\sum dS$  vuelve a ser nula. Si  $dQ_R$  es cero, ni el sistema ni la fuente experimentarán cambios de entropía y el cambio de entropía del universo todavía es nulo. Dado que esto se cumple para cualquier porción infinitesimal del proceso reversible, será cierto en todas ellas; consecuentemente, podemos concluir que *cuando se realiza un proceso reversible, la entropía del universo permanece invariable*. Sin embargo, todos los procesos naturales son irreversibles.

## 8.6. ENTROPIA E IRREVERSIBILIDAD

Cuando un sistema experimenta un proceso irreversible entre un estado de equilibrio inicial y un estado de equilibrio final, el cambio de entropía del sistema es igual a

$$\Delta S(\text{sistema}) = S_f - S_i = \int_{R,i}^f \frac{dQ}{T},$$

donde  $R$  indica *cualquier proceso reversible elegido arbitrariamente*, mediante el cual el sistema puede pasar del estado inicial al final. No se realiza integración a lo largo de la trayectoria irreversible original. El proceso irreversible se ha sustituido por uno reversible. Esto puede hacerse fácilmente si los estados inicial y final del sistema son estados de equilibrio. Cuando el estado inicial o el final no son de equilibrio deben utilizarse métodos especiales. Por el momento nos limitaremos a considerar procesos irreversibles que supongan estados inicial y final de equilibrio.

### Procesos que presentan irreversibilidad mecánica externa

(a) Aquellos que suponen la disipación isotérmica de trabajo, a través de un sistema (que permanece inalterado), en energía interna de una fuente, tales como:

1. Agitación irregular de un líquido viscoso en contacto con una fuente.
2. Detención de un líquido en rotación o vibración en contacto con una fuente.
3. Deformación inelástica de un sólido en contacto con una fuente.
4. Paso de carga eléctrica a través de una resistencia en contacto con una fuente.
5. Histéresis magnética de una sustancia en contacto con una fuente.

En el caso de cualquier proceso que suponga la transformación isotérmica de trabajo  $W$  en un sistema en energía interna de una fuente, no hay variación de entropía en el sistema porque las coordenadas termodinámicas no cambian. Hay un paso de calor  $Q$  hacia la fuente, siendo  $Q = W$ . Dado que la fuente absorbe  $Q$  unidades de calor a la temperatura  $T$ , su variación de entropía es  $+Q/T$  o  $+W/T$ . La variación de entropía del universo es, por consiguiente,  $W/T$ , que es una cantidad positiva.

(b) Aquellos que suponen la disipación adiabática de trabajo en energía interna de un sistema, tales como:

1. Agitación irregular de un líquido viscoso aislado térmicamente.
2. Detención de un líquido en rotación o vibración aislado térmicamente.
3. Deformación inelástica de un sólido aislado térmicamente.

4. Paso de carga eléctrica por una resistencia aislada térmicamente.
5. Histéresis magnética de una sustancia aislada térmicamente.

En el caso de cualquier proceso que suponga la transformación adiabática de trabajo  $W$  en energía interna de un sistema cuya temperatura aumenta de  $T_i$  a  $T_f$  a presión constante, no hay paso de calor hacia o desde el entorno y, por tanto, la variación de entropía del entorno inmediato es cero. Para calcular la variación de entropía del sistema, el proceso irreversible inicial debe sustituirse por otro reversible que lleve el sistema desde el estado inicial dado (temperatura  $T_i$ , presión  $P$ ) hasta el estado final (temperatura  $T_f$ , presión  $P$ ). Sustituyamos la realización irreversible de trabajo por un paso isobárico reversible de calor desde una serie de fuentes cuyas temperaturas varíen entre  $T_i$  y  $T_f$ . La variación de entropía del sistema será

$$\Delta S(\text{sistema}) = \int_{R, T_i}^{T_f} \frac{dQ}{T}$$

Para un proceso isobárico,

$$dQ_R = C_p dT,$$

y

$$\Delta S(\text{sistema}) = \int_{T_i}^{T_f} C_p \frac{dT}{T}$$

Finalmente, si se supone  $C_p$  constante,

$$\Delta S(\text{sistema}) = C_p \ln \frac{T_f}{T_i},$$

y el cambio de entropía del universo es  $C_p \ln (T_f/T_i)$ , que es una cantidad positiva.

### Procesos que presentan irreversibilidad mecánica interna

Aquellos que implican la transformación de la energía interna de un sistema en energía mecánica y ésta, de nuevo, en energía interna, tales como:

1. Expansión de un gas ideal en el vacío (expansión libre).
2. Gas pasando a través de un tabique poroso (proceso de estrangulación).
3. Chasquido de un alambre tenso al cortarlo.
4. Desvanecimiento de una película de jabón al pincharla.

En el caso de la expansión libre de un gas ideal, el cambio de entropía del entorno inmediato es nulo. Para calcular el cambio de entropía del sistema, la expansión libre ha de sustituirse por un proceso reversible que lleve el gas

desde su estado inicial (volumen  $V_i$ , temperatura  $T$ ) hasta el estado final (volumen  $V_f$ , temperatura  $T$ ). Evidentemente, el proceso reversible más adecuado es una expansión isotérmica reversible a la temperatura  $T$ , desde el volumen  $V_i$  al volumen  $V_f$ . Entonces, el cambio de entropía del sistema es

$$\Delta S (\text{sistema}) = \int_{R, V_i}^{V_f} \frac{dQ}{T}.$$

Para un proceso isotérmico de un gas ideal,

$$dQ_R = P dV,$$

y

$$\frac{dQ_R}{T} = nR \frac{dV}{V};$$

de donde

$$\Delta S (\text{sistema}) = nR \ln \frac{V_f}{V_i}.$$

El cambio de entropía del universo es, por consiguiente,  $nR \ln (V_f/V_i)$ , que es un número positivo.

### Procesos que presentan irreversibilidad térmica externa

Aquellos que implican transferencia de calor en virtud de una diferencia finita de temperaturas, tales como:

1. Conducción o radiación de calor desde un sistema a su entorno más frío.
2. Conducción o radiación de calor a través de un sistema (que permanece inalterado) desde una fuente caliente a otra más fría.

En el caso de la conducción de  $Q$  unidades de calor a través de un sistema (que permanece inalterado) desde una fuente a la temperatura  $T_1$  a otra más fría, a la temperatura  $T_2$ , son evidentes los siguientes pasos:

$$\Delta S (\text{sistema}) = 0,$$

$$\Delta S (\text{fuente caliente}) = -\frac{Q}{T_1},$$

$$\Delta S (\text{fuente fría}) = +\frac{Q}{T_2},$$

y

$$\sum \Delta S = \Delta S (\text{universo}) = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}.$$

### Procesos que presentan irreversibilidad química

Aquellos que suponen un cambio espontáneo de estructura interna, composición química, densidad, etc., tales como:

1. Reacción química.
2. Difusión de dos gases inertes ideales distintos.
3. Mezcla de alcohol y agua.
4. Solidificación de un líquido sobreenfriado.
5. Condensación de un vapor sobresaturado.
6. Disolución de un sólido en agua.
7. Osmosis.

Suponiendo que la difusión de dos gases inertes ideales distintos sea equivalente a dos expansiones libres separadas, para una de las cuales

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i},$$

y tomando un mol de cada gas con  $V_i = v$  y  $V_f = 2v$ , se obtiene

$$\sum \Delta S = 2R \ln 2,$$

que es un número positivo. Todos los resultados de esta sección se resumen en la Tabla 8.1.

**Tabla 8.1. Variación de entropía del universo debida a procesos naturales**

Tipo de irreversibilidad	Procesos irreversibles	Variación de entropía del sistema $\Delta S$ (sist.)	Variación de entropía del entorno local $\Delta S$ (ent.)	Variación de entropía del universo $\sum \Delta S$
Irreversibilidad mecánica externa	Disipación isotérmica de trabajo a través de un sistema aumentando la energía interna de una fuente	0	$\frac{W}{T}$	$\frac{W}{T}$
	Disipación adiabática de trabajo en energía interna de un sistema	$C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$	0	$C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$
Irreversibilidad mecánica interna	Expansión libre de un gas ideal	$nR \ln \frac{V_f}{V_i}$	0	$nR \ln \frac{V_f}{V_i}$
Irreversibilidad térmica externa	Transferencia de calor a través de un medio, desde una fuente caliente a una fría	0	$\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$	$\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$
Irreversibilidad química	Difusión de dos gases inertes ideales distintos	$2R \ln 2$	0	$2R \ln 2$

## 8.7. ENTROPIA Y ESTADOS DE NO EQUILIBRIO

El cálculo de las variaciones de entropía asociadas a los procesos irreversibles tratados en la Sección 8.6 no ofreció dificultades especiales porque en todos ellos el sistema o no cambia en absoluto (en cuyo caso únicamente deben calcularse cambios de entropía de las fuentes) o los estados extremos del mismo son estados de equilibrio que pueden unirse por un proceso reversible adecuado. Consideremos, sin embargo, los siguientes procesos que suponen irreversibilidad térmica interna. Una barra térmicamente conductora, en la que se ha provocado una distribución no uniforme de temperaturas por contacto de un extremo con una fuente caliente y del otro con una fuente fría, es separada de las fuentes y después aislada térmicamente y mantenida a presión constante. La barra alcanzará finalmente una temperatura uniforme como consecuencia de un flujo interno de calor, pero el paso tendrá lugar desde un estado inicial de no equilibrio hasta un estado final de equilibrio. Evidentemente, es imposible hallar un proceso reversible mediante el cual el sistema puede pasar del mismo estado inicial al mismo estado final. Por consiguiente, ¿qué significado puede atribuirse al cambio de entropía asociado a este proceso?

Consideremos la barra compuesta por un número infinito de secciones infinitamente delgadas, cada una de las cuales tiene una temperatura inicial distinta, pero que todas ellas adquieren la misma temperatura final. Imaginemos que aislamos entre sí todas las secciones, manteniéndolas a la misma presión, y que después cada sección se pone en contacto sucesivamente con una serie de fuentes cuyas temperaturas varían desde la temperatura inicial de cada sección particular hasta la temperatura final común. Esto define un número infinito de procesos isobáricos reversibles, que pueden utilizarse para llevar el sistema desde un estado inicial de no equilibrio a su estado final de equilibrio. Definiremos ahora la variación de entropía como el resultado de la integración de  $dQ/T$  extendida a todos estos procesos reversibles. En otras palabras, en ausencia de un proceso reversible para llevar el sistema de  $i$  a  $f$ , concebimos un número infinito de procesos reversibles —uno para cada elemento de volumen.

Como ejemplo, consideremos la barra de longitud  $L$ , representada en la Figura 8.4. Un elemento típico de volumen, situado a la distancia  $x$ , tiene una masa

$$dm = \rho A dx,$$

siendo  $\rho$  la densidad y  $A$  el área de la sección transversal. La capacidad calorífica de la sección es

$$c_p dm = c_p \rho A dx.$$

Supongamos que la distribución inicial de temperaturas es lineal, de modo que la sección situada a la distancia  $x$  tiene una temperatura inicial

$$T_i + T_0 - \frac{T_0 - T_L}{L} x.$$

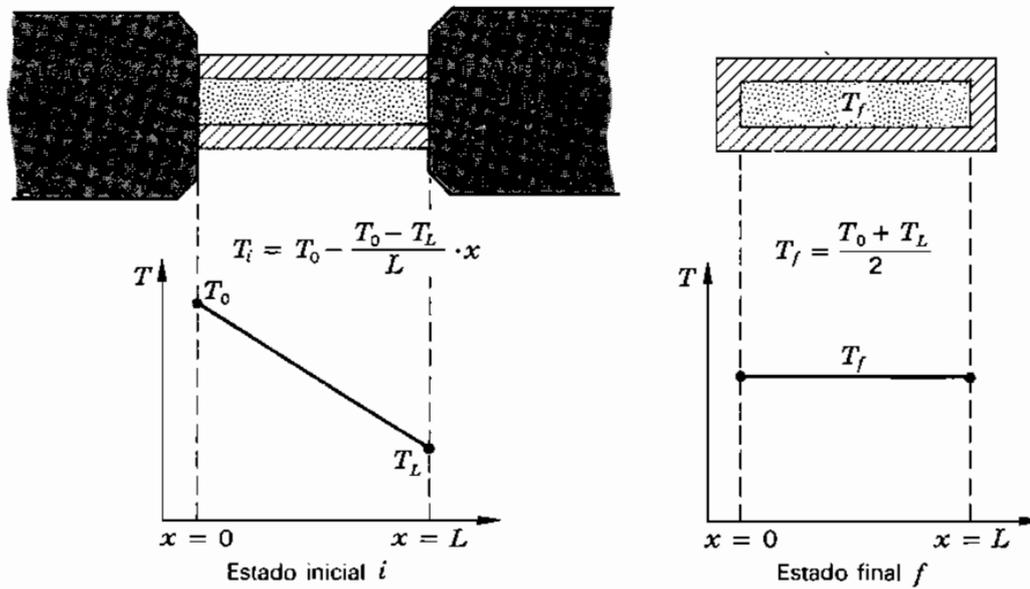


Figura 8.4. Proceso que presenta irreversibilidad térmica interna.

Si no hay pérdida de calor y, para simplificar, suponemos que la conductividad térmica, la densidad y la capacidad calorífica de todas las secciones son constantes, entonces la temperatura final será

$$T_f = \frac{T_0 + T_L}{2}.$$

Integrando  $dQ/T$  a lo largo de una transferencia de calor isobárica reversible, entre el elemento de volumen y una serie de fuentes cuyas temperaturas varían desde  $T_i$  hasta  $T_f$ , obtenemos para el cambio de entropía de este elemento de volumen,

$$\begin{aligned} c_p \rho A dx \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} &= c_p \rho A dx \ln \frac{T_f}{T_i} \\ &= c_p \rho A dx \ln \frac{T_f}{T_0 - \frac{T_0 - T_L}{L} x} \\ &= -c_p \rho A dx \ln \left( \frac{T_0}{T_f} - \frac{T_0 - T_L}{LT_f} x \right). \end{aligned}$$

Una vez realizada la integración para toda la barra, el cambio total de entropía es

$$\sum \Delta S = -c_p \rho A \int_0^L \ln \left( \frac{T_0}{T_f} - \frac{T_0 - T_L}{LT_f} x \right) dx,$$

que, después de integrar\* y simplificar, se expresa

$$\sum \Delta S = C_p \left( 1 + \ln T_f + \frac{T_L}{T_0 - T_L} \ln T_L - \frac{T_0}{T_0 - T_L} \ln T_0 \right).$$

Para demostrar que el cambio de entropía es positivo, tomemos un ejemplo numérico, tal como  $T_0 = 400$  K;  $T_L = 200$  K, de donde  $T_f = 300$  K. Entonces,

$$\begin{aligned} \sum \Delta S &= 2.30C_p \left( \frac{1}{2.30} + 2.477 + 2.301 - 2 \times 2.602 \right) \\ &= 0.019C_p. \end{aligned}$$

Idéntico método puede utilizarse para calcular la variación de entropía de un sistema durante un proceso desde un estado inicial de no equilibrio, caracterizado por una distribución no uniforme de presión, hasta un estado final de equilibrio en el que la presión es uniforme. En los problemas propuestos al final de este capítulo se dan ejemplos de tales procesos.

## 8.8. PRINCIPIO DEL AUMENTO DE ENTROPIA

Se ha encontrado que el cambio de entropía del universo asociado con cada uno de los procesos irreversibles considerados es positivo. Por consiguiente, ello nos induce a creer que siempre que tiene lugar un proceso irreversible la entropía del universo aumenta. Para establecer de una forma más general esta proposición, conocida como *principio del aumento de entropía*, basta con limitar nuestra atención únicamente a los procesos adiabáticos, ya que hemos visto que dicho principio es cierto para todos los procesos que suponen transferencia irreversible de calor. Comenzamos la demostración considerando el caso especial de un proceso adiabático irreversible entre dos estados de equilibrio de un sistema.

1. Sea un sistema, como de ordinario, con tres coordenadas independientes,  $T$ ,  $X$  y  $X'$ , y tomemos como estado inicial el representado por el punto  $i$  del diagrama de la Figura 8.5. Supongamos que el sistema experimenta un *proceso adiabático irreversible* hasta el estado  $f$ ; en tal caso el cambio de entropía es

$$\Delta S = S_f - S_i.$$

Puede o no tener lugar un cambio de temperatura. En uno u otro caso hagamos experimentar al sistema un *proceso adiabático reversible*  $f \rightarrow k$ , de

\*  $\int \ln(a + bx) dx = \frac{1}{b}(a + bx) \ln(a + bx) - x.$

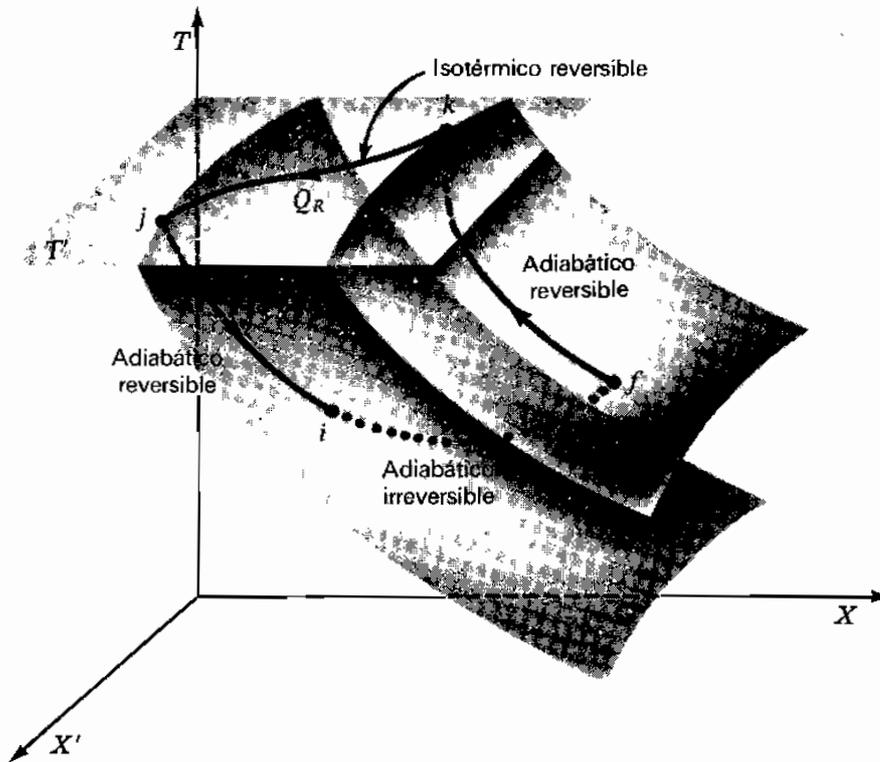


Figura 8.5. El proceso  $i \rightarrow f$  es irreversible y adiabático. El ciclo  $ifkji$  contradice el segundo principio, a menos que  $S_f > S_i$ .

sentido tal que eleve su temperatura hasta un valor  $T'$ , que es la temperatura de una fuente elegida arbitrariamente. Supongamos ahora que ponemos el sistema en contacto con la fuente y se le hace experimentar un *proceso isotérmico reversible*  $k \rightarrow j$ , hasta que su entropía sea la que tenía al principio. Finalmente, un *proceso adiabático reversible*  $j \rightarrow i$  retornará el sistema a su estado inicial. El cambio neto de entropía para el ciclo es cero, y sólo tienen lugar cambios de entropía durante los dos procesos  $i \rightarrow f$  y  $k \rightarrow j$ . En consecuencia,

$$(S_f - S_i) + (S_j - S_k) = 0.$$

Si  $\Delta S$  es el cambio de entropía asociado a la parte irreversible del ciclo ( $\Delta S = S_f - S_i$ ), se concluye que

$$\Delta S = S_k - S_j.$$

La única transferencia de calor  $Q_R$  durante el ciclo corresponde al proceso isotérmico  $k \rightarrow j$ , siendo

$$Q_R = T'(S_j - S_k).$$

En el ciclo se ha realizado una cantidad (neta)  $W$  de trabajo, siendo

$$W(\text{neto}) = Q_R.$$

Según el segundo principio de termodinámica, es evidente que el calor  $Q_R$  no puede haberse cedido al sistema —es decir,  $Q_R$  no puede ser positivo—, pues tendríamos un proceso cíclico en el que no se habría producido otro efecto que la extracción de calor de una fuente y la realización de una cantidad equivalente de trabajo. En consecuencia,  $Q_R \leq 0$ , y

$$T'(S_j - S_k) \leq 0,$$

y finalmente,

$$\Delta S \geq 0.$$

2. Si suponemos que el proceso adiabático irreversible inicial tuvo lugar sin ningún cambio de entropía, entonces será posible hacer volver el sistema a  $i$  por medio de un proceso adiabático reversible. Además, dado que el calor neto transferido en este ciclo es nulo, el trabajo neto será también nulo. Por consiguiente, en estas circunstancias, el sistema y su entorno recuperarían sus estados iniciales sin producirse ningún otro cambio, lo que implica que el proceso inicial era reversible. Como esto contradice nuestra afirmación inicial, la entropía del sistema no puede permanecer invariable. Por tanto,

$$\Delta S > 0. \quad (8-11)$$

3. Imaginemos ahora que el sistema es no homogéneo, con distribuciones no uniformes de temperatura y presión y que experimenta un proceso adiabático irreversible en el cual pueden tener lugar mezcla y reacción química. Si suponemos que el sistema puede subdividirse en partes (infinitesimales, si es necesario) y que es posible asignar a cada una temperatura, presión, composición, etc., definidas, de modo que cada parte tenga una entropía determinada por sus coordenadas, entonces podemos definir la entropía del sistema como suma de las entropías de sus partes. Si suponemos ahora que es posible devolver *cada parte* a su estado inicial, mediante el proceso reversible descrito en el apartado 1, utilizando la misma fuente para cada parte, se deduce que  $\Delta S$  para el sistema es positivo.

Debe destacarse que hemos hecho dos hipótesis, a saber: (1) que la entropía de un sistema puede definirse subdividiéndolo en partes y sumando las entropías de estas partes, (2) que es posible hallar o imaginar procesos reversibles mediante los cuales las mezclas pueden separarse y las reacciones pueden transcurrir en sentido opuesto. La justificación de estas hipótesis se apoya en pequeña medida en bases experimentales. Así, en un capítulo posterior describiremos un dispositivo, que utiliza membranas semipermeables, mediante el cual puede separarse reversiblemente una mezcla de dos gases inertes ideales diferentes. También puede concebirse un dispositivo análogo mediante el cual una reacción química tenga lugar en el sentido

deseado. Sin embargo, la justificación principal de estas hipótesis y, por consiguiente, del principio de la entropía, se halla en el hecho de que conducen a resultados en completo acuerdo con la experiencia; para el físico experimental esto es suficiente.

4. Como última etapa de nuestra argumentación, consideremos un conjunto de sistemas y fuentes dentro de una envoltura adiabática. Todas las transferencias de calor que implican diferencias finitas de temperatura suponen incrementos netos de entropía, y todos los procesos adiabáticos que implican cambios de estado irreversibles, mezcla, reacción química, etc., van acompañados también por incrementos netos de entropía. La envoltura adiabática constituye el «universo», pues incluye a todos los sistemas y fuentes que interaccionan durante el proceso considerado. Se deduce, por tanto, que el comportamiento de la *entropía del universo* como resultado de *cualquier* clase de proceso puede representarse de la siguiente forma abreviada:

$$\boxed{\sum \Delta S \geq 0,} \quad (8-12)$$

en la que el signo de igualdad se refiere a procesos reversibles y la desigualdad a procesos irreversibles.

## 8.9. APLICACIONES DEL PRINCIPIO DE LA ENTROPIA A LA INGENIERIA

Siempre que se producen procesos irreversibles, la entropía del universo aumenta. En el funcionamiento real de un dispositivo, tal como un motor o un frigorífico, es posible a menudo calcular la suma de todos los cambios de entropía. El hecho de que esta suma sea positiva nos permite deducir útiles consecuencias respecto al comportamiento del dispositivo. Dos ejemplos importantes extraídos de la ingeniería mecánica ilustrarán la sencillez y eficacia del principio de la entropía.

1. Consideremos un motor térmico realizando un *ciclo arbitrario*, como indica la Figura 8.6a, extrayendo el calor  $Q$  de una fuente a  $T_H$ , suministrando un trabajo  $W$  y cediendo el calor  $Q - W$  a una fuente más fría a  $T_C$ . De acuerdo con el principio de la entropía,

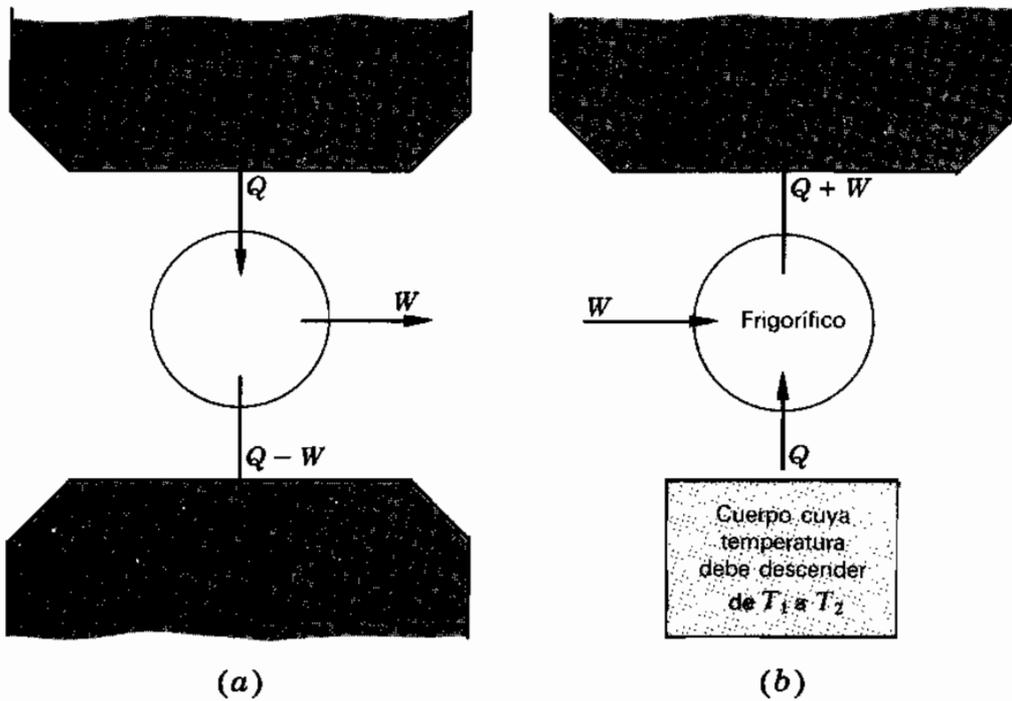
$$\sum \Delta S (\text{universo}) = \frac{Q - W}{T_C} - \frac{Q}{T_H} \geq 0,$$

o

$$W \leq Q - \frac{T_C}{T_H} Q;$$

de donde

$$W_{\text{máx}} = Q \left( 1 - \frac{T_C}{T_H} \right).$$



**Figura 8.6.** (a) Motor funcionando entre dos fuentes a  $T_H$  y  $T_C$ . (b) Frigorífico funcionando entre una fuente a  $T_1$  y un cuerpo finito y haciendo descender la temperatura del cuerpo desde  $T_1$  hasta  $T_2$ .

Dado que  $W_{\text{máx}}/Q$  es el rendimiento máximo de un motor extrayendo el calor  $Q$  de una fuente a  $T_H$  y cediendo calor a una fuente a  $T_C$ , y puesto que  $1 - T_C/T_H$ , como muestra la Ecuación (8-10), es el rendimiento de un motor de Carnot, concluimos que el *rendimiento máximo de cualquier motor que trabaje entre dos fuentes coincide con el de un motor de Carnot que trabaje entre las mismas fuentes.*

2. Supongamos que se desea solidificar agua o licuar aire, es decir, descender la temperatura de un cuerpo de masa finita desde la temperatura  $T_1$  de su entorno hasta cualquier temperatura  $T_2$ . Se utilizará un frigorífico funcionando según un ciclo entre una fuente a  $T_1$  y el propio cuerpo, con lo cual al cabo de un cierto número de ciclos completos se ha extraído del cuerpo una cantidad de calor  $Q$ , se ha suministrado al frigorífico una cantidad de trabajo  $W$  y se ha cedido a la fuente un calor  $Q + W$ , como indica la Figura 8.6b. La lista de los cambios de entropía es

$$\Delta S \text{ del cuerpo} = S_2 - S_1,$$

$$\Delta S \text{ del refrigerante} = 0,$$

y 
$$\Delta S \text{ de la fuente} = \frac{Q + W}{T_1}.$$

Aplicando el principio de la entropía,

$$S_2 - S_1 + \frac{Q + W}{T_1} \geq 0;$$

de donde 
$$W \geq T_1(S_1 - S_2) - Q.$$

Se deduce que el valor mínimo posible de  $W$  es

$$W (\text{mín}) = T_1(S_1 - S_2) - Q.$$

Si se dispone de tablas de propiedades termodinámicas del material, sólo es necesario conocer los estados inicial y final para obtener a partir de ellas  $S_1 - S_2$ , y si el cuerpo experimenta un proceso isobárico, el valor de  $Q$ . El valor calculado de  $W$  (mín) se utiliza para la estimación del coste mínimo de funcionamiento de la instalación frigorífica.

### 8.10. ENTROPIA Y ENERGIA NO UTILIZABLE

Supongamos que de una fuente a la temperatura  $T$  puede extraerse una cantidad de calor  $Q$  y que se desea convertir en trabajo la mayor cantidad posible de este calor  $Q$ . Si  $T_0$  es la temperatura de la fuente *más fría* disponible, se tiene

$$W (\text{máx}) = Q \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right),$$

que representa la cantidad máxima de energía disponible como trabajo cuando se extraen  $Q$  unidades de calor de una fuente a la temperatura  $T$ . Por tanto, es evidente que cualquier energía que exista en la fuente a  $T_0$ , y que pueda extraerse sólo en forma de calor, se encuentra en un estado tal que no es utilizable para la obtención de trabajo. Sin embargo, la energía potencial de un dispositivo mecánico sin rozamiento (cuando se mide desde la posición de energía potencial mínima) se encuentra en una forma tal que es completamente utilizable para la obtención de trabajo. Estableceremos la siguiente proposición: *Siempre que tiene lugar un proceso irreversible, el efecto sobre el universo es igual al que se produciría si se convirtiese una cierta cantidad de energía, de una forma en la cual es completamente utilizable para obtener trabajo en otra completamente inadecuada para la realización de trabajo. Esta cantidad de energía  $E$  es  $T_0$  veces el cambio de entropía del universo ocasionado por el proceso irreversible.*

Como la demostración general de esta proposición es algo abstracta, consideremos primero un caso particular, a saber: la conducción irreversible de calor provocada por un gradiente finito de temperatura. Supongamos que a lo largo de una barra se conduce el calor  $Q$  desde una zona a la temperatura  $T_1$  a una zona a la temperatura  $T_2$ . Cuando se ha realizado la conducción, tenemos disponible el calor  $Q$  a la temperatura inferior  $T_2$ , del cual la parte utilizable para la producción de trabajo es:

$$\text{Trabajo máximo después de la conducción} = Q \left( 1 - \frac{T_0}{T_2} \right).$$

Si no hubiese tenido lugar la conducción, habríamos dispuesto del calor  $Q$  a una temperatura superior  $T_1$ , y la cantidad máxima de trabajo que hubiera podido obtenerse sería:

$$\text{Trabajo máximo antes de la conducción} = Q \left( 1 - \frac{T_0}{T_1} \right).$$

Evidentemente, la cantidad de energía  $E$  que no ha estado disponible para producir trabajo es la diferencia

$$\begin{aligned} E &= Q \left( 1 - \frac{T_0}{T_1} \right) - Q \left( 1 - \frac{T_0}{T_2} \right) \\ &= T_0 \left( \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} \right) \\ &= T_0 \Delta S \quad (\text{universo}). \end{aligned}$$

Por consiguiente, se ve que la proposición es cierta para el caso especial de la conducción del calor. Dado que no es posible tratar todos los procesos irreversibles de esta forma sencilla, deberemos adoptar un criterio más abstracto para establecer la proposición de un modo general.

Consideremos un dispositivo mecánico, tal como un objeto suspendido o un resorte comprimido, capaz de realizar trabajo sobre un sistema. Supongamos que el sistema está en contacto con una fuente a la temperatura  $T$ . El dispositivo mecánico y la fuente  $T$  constituyen el *entorno inmediato* del sistema. Supongamos que tiene lugar un proceso irreversible en el cual el dispositivo mecánico realiza un trabajo  $W$  sobre el sistema, la energía interna del sistema varía de  $U_i$  a  $U_f$ , y entre el sistema y la fuente se transfiere el calor  $Q$ . Entonces, según el primer principio,

$$Q = U_f - U_i - W,$$

y, de acuerdo con el segundo principio,

$$S_f - S_i \text{ (sistema y entorno inmediato)} > 0.$$

Supongamos ahora que se desea provocar exactamente los mismos cambios en el sistema y en el entorno inmediato que los ocasionados por el proceso irreversible, *pero sólo mediante procesos reversibles*. Esto requeriría, en general, el uso de motores y frigoríficos de Carnot que, a su vez, deberían funcionar asociados a un dispositivo mecánico y una fuente calorífica auxiliares. Como dispositivo mecánico auxiliar puede considerarse, como es habitual, un objeto suspendido o un resorte comprimido. Como fuente calorífica auxiliar escojamos una cuya temperatura sea la más baja disponible, digamos  $T_0$ . Ambos constituyen el *entorno auxiliar*. Con la ayuda de motores y frigoríficos de Carnot adecuados, que funcionen según ciclos,

asociados al entorno auxiliar, es posible provocar en el sistema y en el entorno inmediato, sólo mediante procesos reversibles, los mismos cambios que tuvieron lugar como consecuencia de procesos irreversibles. Si se hace esto, la variación de entropía del sistema y del entorno inmediato es la misma que antes, ya que se ha pasado del mismo estado inicial al mismo estado final. Sin embargo, el entorno auxiliar debe experimentar un cambio de entropía igual y opuesto, porque el cambio neto de entropía del universo durante los procesos reversibles es nulo.

Dado que el cambio de entropía del sistema y del entorno local es positivo, la variación de entropía del entorno auxiliar es negativa. Consecuentemente, la fuente a  $T_0$  debe haber cedido una cierta cantidad de calor  $E$ . Puesto que no ha aparecido energía suplementaria ni en el sistema ni en el entorno local, la energía  $E$  tiene que haberse transformado en trabajo sobre el dispositivo mecánico auxiliar. Por tanto, resulta que *cuando los mismos cambios que se produjeron anteriormente en un sistema y su entorno local mediante un proceso irreversible se llevan a cabo de forma reversible, una fuente auxiliar a  $T_0$  cede una cantidad de energía  $E$  en forma de calor que aparece en forma de trabajo sobre un dispositivo mecánico auxiliar*. En otras palabras, la energía  $E$  se transforma, de una forma en la cual era inadecuada para producir trabajo, en otra que es totalmente capaz de realizarlo. Como el proceso original no se había realizado de forma reversible, la energía  $E$  no se convirtió en trabajo y, por consiguiente,  *$E$  es la energía no utilizable para la realización de trabajo a causa de la irreversibilidad del proceso*.

Resulta sencillo calcular la energía que se convierte en no utilizable durante un proceso irreversible. Si los mismos cambios se producen reversiblemente, la variación de entropía del sistema y del entorno local es la misma que antes, es decir,  $S_f - S_i$ . La variación de entropía del entorno auxiliar es simplemente el cambio de entropía de la fuente calorífica auxiliar debido a la cesión de  $E$  unidades de calor a la temperatura  $T_0$ , esto es,  $-E/T_0$ . Dado que la suma de las variaciones de entropía del sistema, del entorno local y del entorno auxiliar es nula, tenemos

$$S_f - S_i - \frac{E}{T_0} = 0;$$

de donde

$$\boxed{E = T_0(S_f - S_i)} \quad (8-13)$$

Por tanto, *la energía que se hace no utilizable para producir trabajo durante un proceso irreversible es  $T_0$  veces la variación de entropía del universo provocada por el proceso irreversible*. Como durante un proceso reversible ninguna energía resulta no utilizable para producir trabajo, se deduce que *la cantidad máxima de trabajo se obtiene cuando un proceso tiene lugar reversiblemente*.

En la naturaleza, donde continuamente se realizan procesos irreversibles, hay energía que de forma continua se está haciendo no utilizable para la

producción de trabajo. Esta conclusión, conocida como *principio de la degradación de la energía* y desarrollada por Kelvin, proporciona una importante interpretación física del cambio de entropía del universo. Debe entenderse que la energía no utilizable para la realización de trabajo no es energía perdida. El primer principio se cumple siempre. La energía simplemente se transforma de una forma en otra. En lenguaje pintoresco podemos decir que la energía «va de mal en peor».

### 8.11. ENTROPIA Y DESORDEN

Se ha destacado que el trabajo, tal como se utiliza en termodinámica, es un concepto macroscópico. Debe haber cambios que puedan describirse por medio de coordenadas macroscópicas. Los movimientos al azar de moléculas individuales contra fuerzas intermoleculares no constituyen trabajo. El trabajo implica orden o movimiento ordenado. Siempre que el trabajo se disipa en energía interna aumenta el movimiento desordenado de las moléculas. Así, durante cualquier disipación isotérmica o adiabática de trabajo en energía interna, aumenta el movimiento desordenado de las moléculas tanto de una fuente de calor como de un sistema. Tales procesos suponen, por tanto, un paso de orden a desorden. Análogamente, dos gases mezclados representan un mayor grado de desorden que cuando están separados. Es posible considerar todos los procesos naturales desde este punto de vista, y en todos los casos el resultado es que *por parte de la naturaleza hay una tendencia a evolucionar hacia un estado de mayor desorden*.

El aumento de entropía del universo durante los procesos naturales es una expresión de esta evolución. En otras palabras, de un modo aproximado podemos decir que *la entropía de un sistema o de una fuente calorífica es una medida del grado de desorden molecular existente en dicho sistema o fuente*. Para asentar con firmeza estas ideas, debe definirse con propiedad el concepto de desorden. En el Capítulo 11 se demostrará que el desorden de un sistema puede calcularse aplicando la teoría de la probabilidad y que se expresa mediante la magnitud  $\Omega$ , denominada *probabilidad termodinámica*. La relación entre entropía y desorden se demuestra que es

$$S = \text{const.} \ln \Omega. \quad (8-14)$$

Mediante esta ecuación adquiere un significado la entropía de un sistema en un estado de no equilibrio. Es decir, un estado de no equilibrio corresponde a un cierto grado de desorden y, por consiguiente, a una entropía definida.

### 8.12. ENTROPIA Y SENTIDO. ENTROPIA ABSOLUTA

El segundo principio de la termodinámica da respuesta a una cuestión no contenida en el primero: ¿en qué sentido tiene lugar un proceso? La respuesta

es que un proceso tiene siempre lugar en un sentido tal que produzca un aumento de entropía del universo. En el caso de un sistema aislado es la entropía del sistema la que tiende a aumentar. Por tanto, para hallar el estado de equilibrio de un sistema aislado es necesario simplemente expresar la entropía como función de ciertas coordenadas y aplicar las reglas corrientes del cálculo diferencial para hacer máxima la función. Cuando el sistema no está aislado, sino que se mantienen constantes, por ejemplo, la temperatura y la presión, hay otras variaciones de entropía a tener en cuenta. Se demostrará más tarde, sin embargo, que existe otra función, denominada *función de Gibbs*, referida sólo al sistema y cuyo comportamiento determina el equilibrio en estas condiciones.

En las aplicaciones prácticas de la termodinámica interesa únicamente saber en qué cantidad varía la entropía de un sistema al pasar de un estado inicial a otro final. En los casos en que se hace necesario realizar muchos de estos cálculos con el mínimo esfuerzo (por ejemplo, en aplicaciones del vapor, en problemas de refrigeración y licuación de gases, etc.) resulta oportuno disponer de una *tabla de entropías*, en la cual está representada la entropía del sistema para miles de estados distintos. Esto se obtiene asignando el valor cero a la entropía del sistema en un estado tipo elegido arbitrariamente y calculando el cambio de entropía desde este estado tipo a todos los demás. Al hacer esto se entiende que cualquier valor aislado de los que figuran como «entropía» carece de significado, y que la diferencia entre dos valores es realmente el cambio de entropía.

Es una cuestión muy importante y de gran interés en física saber si existe un estado tipo absoluto de un sistema en el cual la entropía sea realmente nula, de forma que la cifra obtenida al calcular la variación de entropía desde dicho estado cero a otro cualquiera represente la «entropía absoluta» del sistema. Planck fue el primero en sugerir que la entropía de un monocristal de un elemento puro en el cero absoluto de temperatura debía suponerse nula. El estado de entropía cero tiene, sin embargo, consecuencias estadísticas que implican, por así decirlo, ausencia de todo desorden molecular, atómico, electrónico y nuclear. Antes de atribuir cualquier significado a la idea de entropía nula, es necesario conocer todos los factores que contribuyen al desorden de un sistema. Un estudio adecuado de ello requiere la aplicación de ideas cuánticas a la mecánica estadística.

Fowler y Guggenheim, que han tratado el tema exhaustivamente, resumen la situación como sigue:

Podemos asignar, si lo deseamos, valor cero a la entropía de todos los cristales perfectos de un solo isótopo puro de un elemento aislado, en su estado idealizado en el cero absoluto de temperatura, pero aun esto carece de significación teórica a causa de los pesos del espín nuclear. Con el fin de calcular resultados experimentales, ha de elegirse algún cero arbitrario, y así la elección anterior u otra análoga resulta a menudo apropiada. Pero su carácter arbitrario no dejará de apreciarse al atribuir, en el futuro, cierta importancia a la entropía absoluta, idea que ha provocado mucha confusión y ha prestado poca ayuda al desarrollo del tema.

### 8.13. FLUJO Y PRODUCCION DE ENTROPIA

Consideremos la conducción de calor a lo largo de un alambre de cobre situado entre una fuente caliente a la temperatura  $T_1$  y una fuente más fría a la temperatura  $T_2$ . Supongamos que el paso o flujo de calor por unidad de tiempo se representa por  $I_Q$ . En la unidad de tiempo, la fuente caliente experimenta una disminución de entropía  $I_Q/T_1$ , el alambre de cobre no modifica su entropía porque, alcanzado el estado estacionario, sus coordenadas termodinámicas no cambian, y la fuente fría aumenta su entropía en  $I_Q/T_2$ . La variación de entropía del universo por unidad de tiempo es  $I_Q/T_2 - I_Q/T_1$ , que es naturalmente positivo.

Este proceso puede considerarse, sin embargo, fijando la atención en el alambre y no sobre el universo. Como la fuente caliente experimentó una disminución de entropía, podemos decir que cedió entropía al alambre o que *hubo un flujo de entropía hacia el alambre* igual a  $I_Q/T_1$  por unidad de tiempo. Dado que la fuente fría experimentó un aumento de entropía, diremos que la fuente recibió entropía del alambre, o sea, que *hubo un flujo de entropía desde el alambre* igual a  $I_Q/T_2$  por unidad de tiempo. Pero  $I_Q/T_2$  es mayor que  $I_Q/T_1$  y, por consiguiente, este punto de vista conduce a una situación en la cual el *flujo de entropía que sale del alambre excede al flujo que entra*. Si la entropía debe considerarse como una magnitud que puede fluir, es necesario suponer que en el alambre se ha producido o generado entropía a un ritmo suficiente como para compensar la diferencia entre la que sale y la que entra. Si la tasa de producción de entropía en el alambre la expresamos como  $dS/d\tau$ , tenemos

$$\frac{dS}{d\tau} = \frac{I_Q}{T_2} - \frac{I_Q}{T_1} = I_Q \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2},$$

y si las temperaturas de las fuentes son  $T + \Delta T$  y  $T$ , de modo que sólo exista una pequeña diferencia de temperatura a través del alambre,

$$\frac{dS}{d\tau} = I_Q \frac{\Delta T}{T^2} = \frac{I_Q \Delta T}{T}.$$

Dado que  $I_Q$  representa un paso de calor, podemos interpretar  $I_Q/T$  como un paso de entropía  $I_S$ , o sea,

$$I_S = \frac{I_Q}{T}.$$

Por consiguiente, llegamos al resultado de que cuando hay conducción de calor a lo largo de un alambre entre cuyos extremos hay una diferencia de temperatura  $\Delta T$ , *fluye entropía a través del alambre al ritmo  $I_S$  y la tasa de producción en el alambre es*

$$\frac{dS}{d\tau} = I_S \frac{\Delta T}{T}.$$

Supongamos ahora que en el mismo alambre de cobre se mantiene una corriente eléctrica  $I$  mediante una diferencia de potencial  $\Delta \mathcal{E}$  entre sus extremos, mientras que el alambre está en contacto con una fuente a la temperatura  $T$ . En el alambre se disipa por unidad de tiempo una cantidad de energía eléctrica igual a  $I \Delta \mathcal{E}$  y fluye calor hacia fuera del alambre al mismo ritmo  $I \Delta \mathcal{E}$ , ya que el alambre en sí no experimenta cambio de energía. La fuente experimenta un aumento de entropía por unidad de tiempo igual a  $I \Delta \mathcal{E}/T$  y no hay cambio de entropía del alambre. Por tanto, la variación de entropía del universo por unidad de tiempo es  $I \Delta \mathcal{E}/T$  positiva. Modificando nuestro punto de vista, como antes, y considerando el alambre, podemos decir que no hubo flujo de entropía hacia el mismo, sino que fluyó hacia fuera al ritmo de  $I \Delta \mathcal{E}/T$ . Para mantener este flujo, suponemos una producción de entropía en el alambre

$$\frac{dS}{d\tau} = I \frac{\Delta \mathcal{E}}{T}.$$

Si ahora existen simultáneamente en el alambre *ambas* corrientes, eléctrica y de calor, podemos decir que se está produciendo entropía en el alambre en virtud de *ambos procesos* a un ritmo dado por

$$\boxed{\frac{dS}{d\tau} = I_s \frac{\Delta T}{T} + I \frac{\Delta \mathcal{E}}{T}.} \quad (8-15)$$

Es un hecho interesante de física experimental que, en ausencia de diferencia de potencial, el paso de calor depende sólo de la diferencia de temperatura; pero cuando existe además una diferencia de potencial, el paso de calor (y también la corriente de entropía) depende *a la vez* de las diferencias de potencial y de temperatura. Análogamente, cuando a través del alambre se originan diferencias de potencial y de temperatura, la corriente eléctrica depende *a la vez* de estas diferencias. El flujo de calor (y de entropía) y el flujo eléctrico son *flujos acoplados* irreversibles, que se producen en virtud de una desviación de las condiciones de equilibrio del alambre. Si la desviación no es excesivamente grande, se puede suponer que tanto  $I_s$  como  $I$  son funciones *lineales* de las diferencias de temperatura y de potencial. Así,

$$I_s = L_{11} \frac{\Delta T}{T} + L_{12} \frac{\Delta \mathcal{E}}{T} \quad (8-16)$$

y

$$I = L_{21} \frac{\Delta T}{T} + L_{22} \frac{\Delta \mathcal{E}}{T} \quad (8-17)$$

son las famosas *ecuaciones de Onsager*, que expresan la relación lineal entre los flujos (o corrientes) y las *fuerzas generalizadas*  $\Delta T/T$  y  $\Delta \mathcal{E}/T$ . Las  $L$  son coeficientes relacionados con la resistencia eléctrica, conductividad térmica y

propiedades termoeléctricas del alambre. Sólo tres de los cuatro coeficientes  $L$  son independientes, pues por medio de la mecánica estadística puede demostrarse rigurosamente que si la desviación de las condiciones de equilibrio es pequeña,

$$L_{12} = L_{21}, \quad (8-18)$$

conocida como *relación de reciprocidad de Onsager*.

Mediante este curioso punto de vista, implicando flujo y producción de entropía, y con ayuda de las ecuaciones de Onsager y de la relación de reciprocidad, se deducirán en el Capítulo 14 las ecuaciones del par termoeléctrico.

## PROBLEMAS

8.1. La Figura P8.1 representa esquemáticamente un sistema que experimenta un ciclo reversible durante el cual tienen lugar transferencias de calor  $Q_1, Q_2, \dots$ , entre él y un conjunto de fuentes a

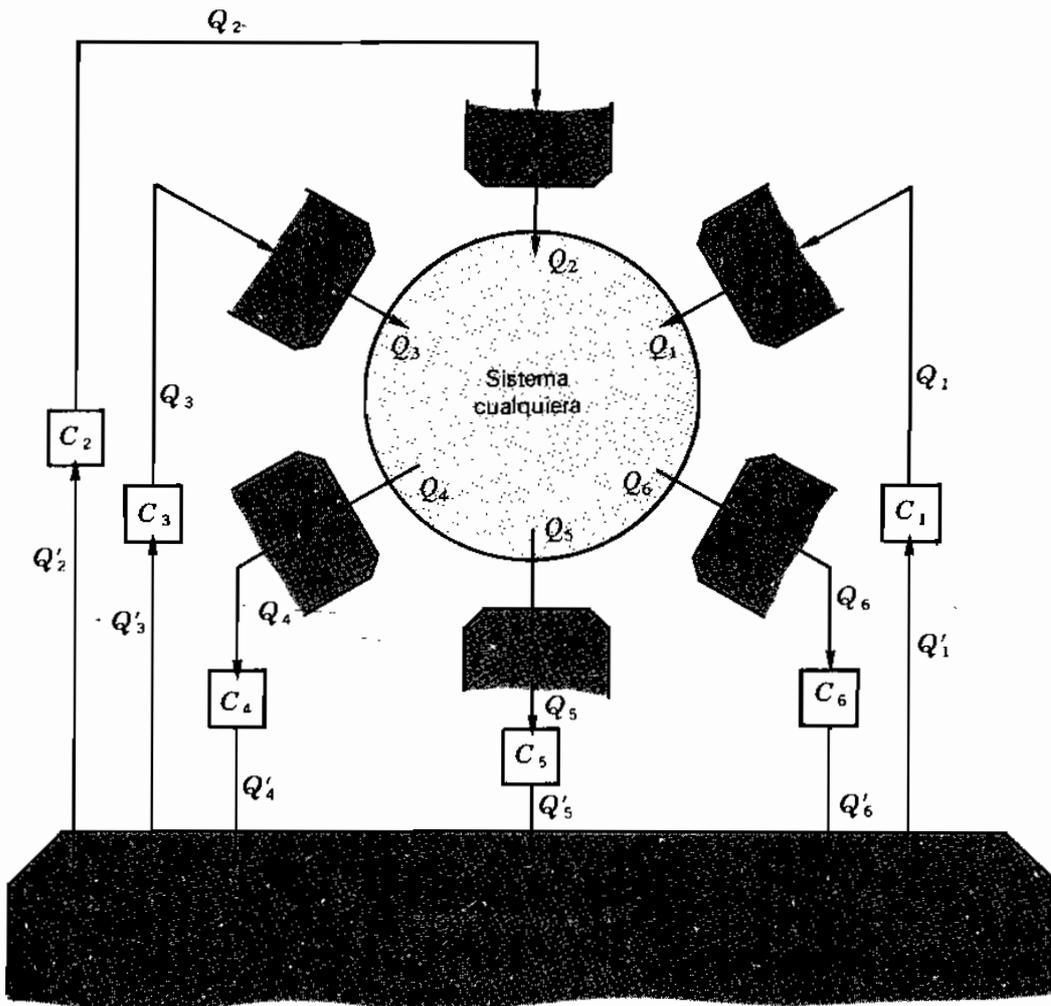


Figura P8.1. Sistema que experimenta un ciclo reversible.