

## Tema 3.- Segundo Principio

### §3.1.- Necesidad del Segundo Principio de la Termodinámica

#### Primer Principio:

- establece la conservación de la energía para cualquier proceso que tenga lugar en un sistema.
- no nos proporciona información acerca del sentido permitido de las transformaciones espontáneas en la Naturaleza.

Una **evolución espontánea** sólo puede tener lugar en un sentido determinado.

Ejemplos: expansión de un gas, flujo de calor, flujo del agua, disoluciones,...

#### Principio de Evolución o Segundo Principio de la Termodinámica:

- nos indicará el sentido permitido en los procesos naturales
- nos permitirá definir una variable termodinámica, la *entropía* cuya variación nos proporcionará un criterio para decidir si un proceso determinado puede tener lugar espontáneamente entre dos estados dados y en qué condiciones.

### §3.2.- Procesos de transformación de calor en trabajo

Cuando un sistema evoluciona intercambiando calor con una sola fuente o foco se dice que experimenta una *transformación monoterma*.

Decimos que un sistema constituye una *fente* o *foco calorífico*, a una temperatura determinada, cuando es capaz de suministrar o recibir calor sin que su temperatura varíe.

Así, por ejemplo, una mezcla de hielo y de agua representa una fuente calorífica a la temperatura de 0°C (273.15 K), ya que si ponemos esta mezcla en contacto con un cuerpo o sistema que se encuentre a una temperatura inferior o superior a 0°C, la mezcla cederá o recibirá calor al o del cuerpo, fundiéndose hielo o solidificándose agua, según sea el caso, pero manteniéndose constante su temperatura durante el proceso.

En general, todo sistema termodinámico de gran capacidad calorífica constituye una fuente o foco calorífico, ya que puede suministrar o recibir calor sin que su temperatura varíe ostensiblemente.

***Calor y trabajo son energía; pero no son equivalentes.***

- el trabajo puede pasar a incrementar cualquier tipo de energía del sistema que lo intercambia,
- el calor sólo puede incrementar la energía térmica.

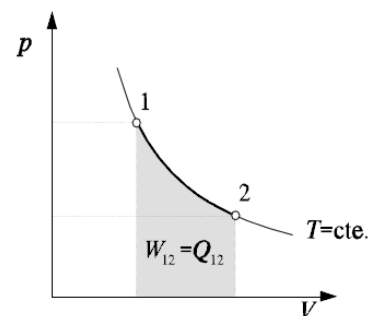
Esta falta de equivalencia también se pone de manifiesto en los procesos de transformación de calor en trabajo y viceversa.

- El trabajo puede transformarse íntegramente en calor, bastando para ello el concurso de **dos sistemas**: uno que realiza el trabajo y otro que lo recibe en forma de calor.
- En los procesos de transformación de calor en trabajo se requiere el concurso de al menos **tres sistemas**:
  - uno que cede calor (fuente o *foco caliente*)
  - a un segundo, llamado *sistema activo*, el cual experimenta una evolución suministrando trabajo
  - a un tercer sistema.

Se demuestra experimentalmente que estos procesos no son posibles sin la llamada *compensación*, entendiéndose por tal el **cambio de estado que experimenta el sistema activo**, en el caso de que ejecute una transformación abierta, o bien el **cambio de estado que experimenta otro sistema**, llamado *refrigerante o foco frío* (que puede ser el entorno del sistema activo), en el caso de que el sistema experimente una evolución cíclica.

En el primer caso, el calor puede transformarse íntegramente en trabajo.

Como ejemplo, consideraremos un gas ideal que efectúa un proceso isoterma entre los estados 1 y 2. Como la energía interna del gas es función exclusivamente de la temperatura, resulta claro que aquélla no experimentará cambio alguno, por lo que será  $Q_{12}=W_{12}$ , de acuerdo con el Primer Principio; no obstante, ha tenido lugar la *compensación*, ya que el sistema activo ha experimentado un cambio durante el proceso.

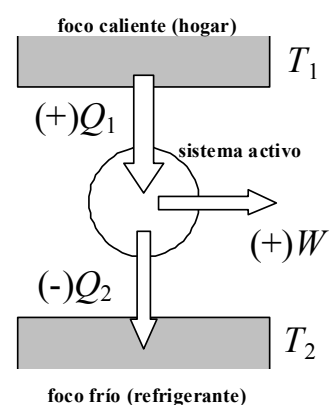


Transformación de calor en trabajo y viceversa.

En el segundo caso, parte del calor  $Q_1$  que recibe el sistema activo es cedido ( $Q_2$ ) al refrigerante, de modo que no tiene lugar una conversión íntegra de calor en trabajo. De acuerdo con lo anteriormente dicho, ya es posible establecer un primer enunciado del

### Segundo principio de la termodinámica.-

**No son posibles las transformaciones de calor en trabajo sin compensación.**



### §3.3.- Máquinas térmicas. Rendimiento y eficacia

Una máquina térmica de actuación cíclica está constituida por dos focos a temperaturas diferentes ( $T_1$  y  $T_2$ , con  $T_1 > T_2$ ) y un sistema que trabaja, llamado *sistema activo*, que describe un ciclo en el que recibe calor de un *foco* y cede calor al otro, al tiempo que intercambia con su entorno un cierto trabajo.

$$|W| = |Q_1| - |Q_2| \rightarrow W = Q_1 - Q_2$$

**Rendimiento:** cociente entre el trabajo producido en un ciclo y el calor recibido por el sistema activo durante el mismo ciclo.

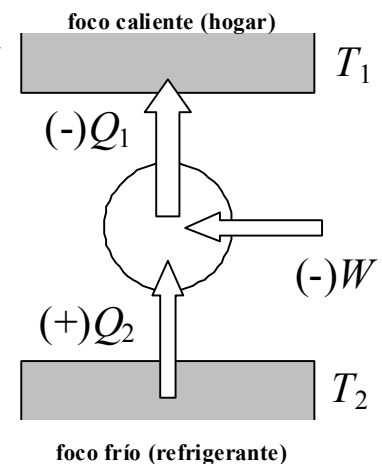
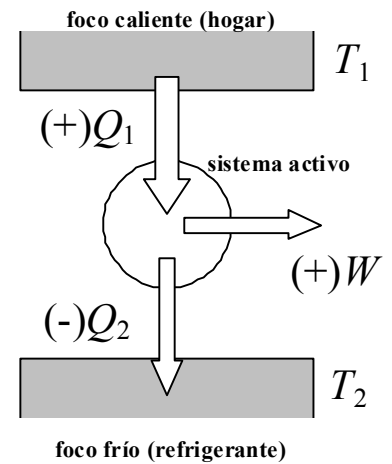
- Rendimiento máquina: 
$$\eta = \frac{|W|}{|Q_1|} = \frac{W}{Q_1}$$

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

**Eficiencia:** Cuando se trata de *máquinas frigoríficas* o de *termobombas*, el índice de funcionamiento se denomina eficacia o eficiencia y se define como el cociente entre el calor de interés primario puesto en juego y el trabajo consumido en el proceso cíclico.

- Maq. Frigorífica: 
$$\varepsilon_f = \frac{|Q_2|}{|W|} = \frac{|Q_2|}{|Q_1| - |Q_2|}$$

- Termobomba: 
$$\varepsilon_t = \frac{|Q_1|}{|W|} = \frac{|Q_1|}{|Q_1| - |Q_2|} = \frac{|W| + |Q_2|}{|W|} = 1 + \varepsilon_f$$



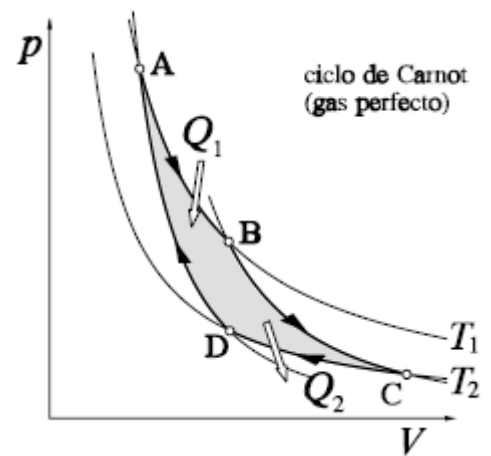
### §3.4.- Ciclo de Carnot (1824)

Un ciclo ideal que supuso un paso decisivo en el establecimiento del Segundo Principio.

Un sistema homogéneo describe un tal ciclo si, en condiciones de reversibilidad, experimenta sucesivamente las cuatro transformaciones indicada en el diagrama (2 isotermas y dos adiabáticas).

Si el sistema activo es un gas perfecto, el ciclo de Carnot en un diagrama  $(p, V)$  se compone de dos hipérbolas equiláteras correspondientes a las transformaciones isotermas ( $pV = \text{cte}$ ) y de dos adiabáticas ( $pV^\gamma = \text{cte}$ ), tal como se muestra en la Figura, en la que el sentido de evolución corresponde a una máquina térmica; obviamente, el sentido opuesto correspondería a una máquina frigorífica o a una termobomba.

El sistema activo intercambia una cierta cantidad de trabajo (representado por el área de la superficie delimitada por la trayectoria de evolución del sistema activo en un diagrama  $(p, V)$ ). Una máquina térmica cuyo sistema activo describe un ciclo de Carnot recibe el nombre de máquina de Carnot.



$$\begin{cases} Q_1 = |Q_1| = |W_{AB}| = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} \\ -Q_2 = |Q_2| = |W_{CD}| = nRT_2 \ln \frac{V_C}{V_D} \end{cases}$$

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_2 \ln(V_C / V_D)}{T_1 \ln(V_B / V_A)}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Adiabática BC: } T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1} \\ \text{Adiabática AD: } T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1} \end{array} \right\} \div \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}}$$

- el rendimiento del ciclo de Carnot depende exclusivamente de las temperaturas de las fuentes.
- esta afirmación tiene validez general, independientemente de cual sea la naturaleza del sistema activo.

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \rightarrow \frac{|Q_1|}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2} \rightarrow \boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0}$$

$$\varepsilon_f = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad \varepsilon_t = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

### §3.5.- Segundo Principio de la Termodinámica

El alcance científico del Segundo Principio de la Termodinámica es tan grande que muchos autores han establecido enunciados del mismo.

**Enunciado de Carnot:** Para que una máquina térmica trabajando cíclicamente produzca trabajo a expensas del calor que toma de una fuente caliente, es preciso que parte de ese calor sea cedido a una fuente más fría; lo que equivale a afirmar la *necesidad de compensación*.

**Completado por Kelvin:** ... si  $Q_1$  es la cantidad de calor que el sistema activo toma de la fuente caliente y  $Q_2$  es la cantidad de calor cedida al refrigerante (foco frío), entonces

$$|W| = |Q_1| - |Q_2| \quad \text{con la condición de que si } |Q_2| \rightarrow 0 \Rightarrow |W| \rightarrow 0$$

(en caso contrario no habría compensación).

Una transformación cíclica de un sistema que intercambie calor con una sola fuente térmica no puede producir trabajo.

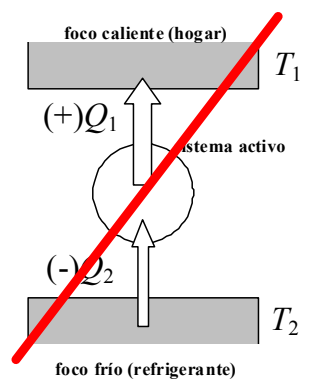
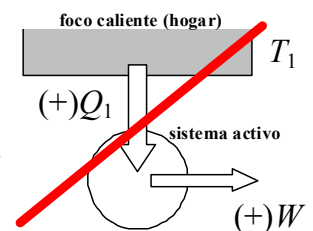
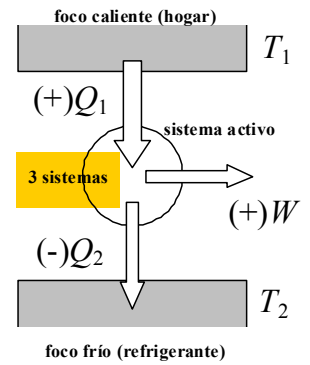
**Enunciado de Kelvin-Planck:**

**Imposibilidad del Móvil Perpetuo de Segunda Especie:** Es imposible construir una máquina térmica que funcionando cíclicamente transforme íntegramente en trabajo el calor que recibe de una fuente térmica.

El móvil perpetuo de segunda especie no contradice al Primer Principio de la Termodinámica, pero es inviable merced al Segundo Principio. De haber sido posible, sus consecuencias hubiesen sido altamente ventajosas. Así, extrayendo calor del agua del mar y convirtiéndolo en trabajo, los buques navegarían sin consumir otro tipo de energía, la cual sería devuelta de nuevo al mar por rozamiento.

**Enunciado de Clausius:** Es imposible construir la termobomba o el refrigerador perfectos; *i.e.*, es imposible construir una máquina térmica que trabajando cíclicamente tenga como único efecto hacer pasar calor de una fuente fría a otra caliente, ya que para hacer pasar calor de un cuerpo frío a otro caliente siempre es necesario suministrar trabajo mediante el concurso de un agente externo.

- El Primer Principio no se opone al paso espontáneo de calor desde un cuerpo frío a otro caliente, pero el Segundo Principio deja bien claro cual es la *dirección de la transmisión espontánea del calor*; si se quiere invertir el proceso, habrá que proporcionar trabajo.
- El Segundo Principio indica claramente el *sentido de los procesos que tienen lugar espontáneamente en la Naturaleza*. Así, en el caso del flujo calorífico, el enunciado de Clausius deja bien claro que éste sólo tiene lugar, de forma espontánea, desde los cuerpos calientes hacia los cuerpos fríos, pero nunca en sentido inverso.



- En cualquier otro proceso, el sentido de evolución espontánea del mismo siempre será tal que no suponga violación del Segundo Principio.

### §3.6.- Teorema de Carnot

**Primera Proposición.-** No existe ninguna máquina térmica que trabajando cíclicamente entre dos fuentes de temperatura constante pueda tener mayor rendimiento que una máquina reversible que funcione entre esas dos mismas fuentes.

Lo que equivale a decir que el *rendimiento de una máquina de Carnot es el límite posible* para todas las máquinas térmicas que trabajen entre las mismas temperaturas; *i.e., la máquina de Carnot es la más eficiente.*

Aun así, el rendimiento de una máquina de Carnot es bajo; una máquina de este tipo con un foco caliente a 100 °C y el refrigerante a 0 °C tiene tan sólo un rendimiento del orden del 27%.

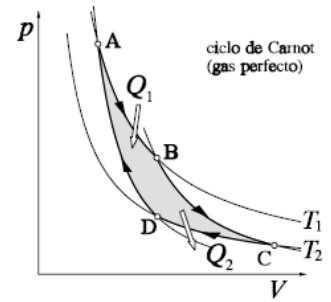
**Segunda Proposición.-** Todas las máquinas reversibles que actúan entre dos fuentes a temperaturas constantes dadas tienen el mismo rendimiento, independientemente de la naturaleza del sistema activo.

### §3.7.- Teorema de Clausius

#### A. Evolución con dos fuentes.

Ciclo de Carnot Reversible:

$$\eta_R = \frac{W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \rightarrow \boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0}$$



Ciclo de Carnot Irreversible:

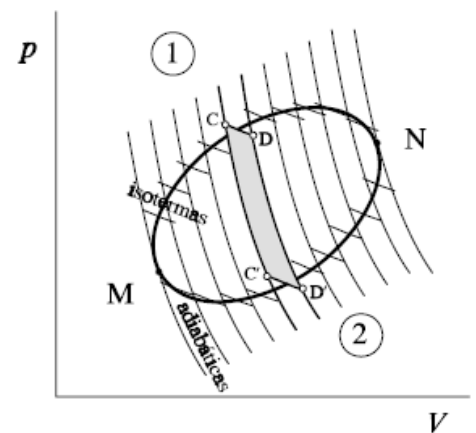
$$\eta_I = \frac{W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq \eta_R = 1 - \frac{T_2}{T_1} \rightarrow 1 + \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \rightarrow \boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0}$$

#### B. Evolución con n fuentes

Cuando un sistema recorre un ciclo reversible cualquiera (R) se verifica que

$$\oint_R \frac{dQ}{T} = 0 \quad (\text{Igualdad de Clausius})$$

donde  $Q$  representa la cantidad de calor intercambiada con la fuente a la temperatura  $T$ .



Para la demostración de este teorema, consideramos una evolución cíclica a temperatura variable experimentada por un fluido y representada en el diagrama ( $p, V$ ). Este ciclo es equivalente, con toda la aproximación que se desee, a un conjunto de ciclos de Carnot adyacentes. Para ello, basta trazar una red de adiabáticas muy próximas y, mediante otra red de isotermas, cerrar un conjunto de ciclos de Carnot elementales. De este modo, la evolución reversible MN aparecerá sustituida por una evolución reversible en "dientes de sierra", que la aproximará tanto como queramos.

Si una parte del ciclo (o todo él) se recorre *irreversiblemente*, se carecerá de información acerca de la temperatura del sistema. En estas condiciones,

$$\oint_I \frac{dQ}{T} < 0 \quad (\text{Desigualdad de Clausius})$$

donde ahora  $T$  es la temperatura del foco con el que se produce el intercambio calorífico.

En general se cumple 
$$\boxed{\oint \frac{dQ}{T_{\text{foco}}} \leq 0} \quad (\text{Teorema de Clausius})$$

que establece que cuando un sistema recorre un ciclo completo, la integral curvilínea a lo largo del ciclo de  $Q/T_{\text{foco}}$  es igual o menor que cero, correspondiendo la igualdad a los ciclos reversibles y la desigualdad a los irreversibles.

### §3.8.- Entropía

Todos los procesos naturales:

- se realizan siempre en un sentido determinado.
- tienen lugar espontáneamente y no podemos esperar que su sentido se invierta de un modo natural.
- conllevan *degradación termodinámica*, con una característica común que varía de la misma forma.

Esta característica común viene plasmada por una función ideada por Clausius en 1854 y recibió el nombre de *entropía* palabra que proviene del término griego ἔντροπία, que significa evolución o transformación; esto es precisamente lo que indica la entropía, *i.e.*, *la dirección en que evolucionan los procesos naturales*.

La entropía es una *función de estado* de carácter *extensivo* y su valor en un sistema aislado crece en el transcurso de todo proceso natural que tenga lugar en él, *midiendo el grado de irreversibilidad del proceso*.

La entropía es un concepto tan importante en la Termodinámica como el de la propia energía.



### §3.9.- Definición matemática de la entropía

$$\oint_R \frac{dQ}{T} = 0 \quad \rightarrow \quad \int_{M,(1)}^N \frac{dQ}{T} = \int_{M,(2)}^N \frac{dQ}{T}$$

La igualdad anterior nos permite afirmar que en toda evolución reversible la integral curvilínea de  $Q/T$  sólo depende de los estados inicial y final, con independencia del camino seguido. Por tanto, **existe una función de estado del sistema**, denominada **entropía**, cuya variación en un proceso reversible entre los estados M y N viene expresada en la forma:

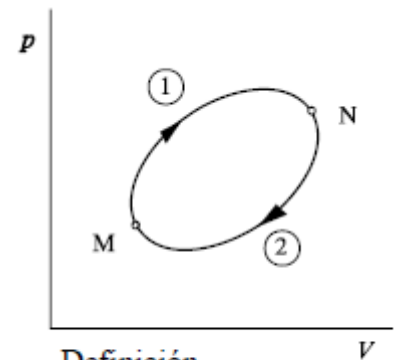
$$\Delta S = S_N - S_M = \int_M^N \frac{dQ}{T}$$

**Teorema de Clausius.-** En todo ciclo reversible, el incremento neto de entropía es cero; i.e

$$\oint_R dS = \oint_R \frac{dQ}{T} = 0$$

Si los estados inicial y final están infinitamente próximos,

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



Definición matemática de la entropía.

Esta expresión constituye la traducción analítica del Segundo Principio de la Termodinámica y que nos indica que  $Q/T$  es la diferencial de una función de estado y, en consecuencia, una diferencial exacta. Con otras palabras,  $Q$  es una diferencial inexacta, pero admite un factor integrante que es  $1/T$ .

Como en todo **proceso adiabático** es  $Q=0$ , en tales procesos la variación de entropía es nula, lo que equivale a decir que la entropía permanece constante. Por tanto, toda evolución adiabática y reversible es isentrópica.

Conclusiones:

- (a) La entropía de un sistema es una **función de estado** y, por tanto, sólo está definida para estados de equilibrio.
- (b) La relación de Clausius sólo proporciona **variaciones de entropía**, al igual que el Primer Principio sólo conduce a variaciones de energía. Por tanto, la entropía de un sistema sólo será calculable cuando se conozca la entropía del mismo en un estado determinado.

El Tercer Principio de la Termodinámica fija un estado estándar para la entropía de los sistemas puros al afirmar que la entropía de tales sistemas es nula en el cero absoluto.

(c) **Los cambios de entropía sólo son calculables en procesos reversibles.** Cuando nos enfrentamos a un proceso irreversible, siempre y cuando sus estados extremos sean de equilibrio, valiéndonos del carácter de función de estado de la entropía, calcularemos el cambio de entropía para el proceso irreversible, imaginado un proceso reversible entre los mismos estados de equilibrio extremos.

(d) La entropía es una **magnitud extensiva**, al igual que lo es la cantidad de calor. A veces, la entropía suele expresarse por unidad de masa del sistema (entropía específica) o por mol (entropía molar).

(e) Las **unidades** en las que usualmente se expresa la entropía son el J/K , que pertenece al sistema S.I., y la cal/K (onnes).

En el estudio de las máquinas térmicas es frecuente el empleo del llamado diagrama entrópico, en el que se emplean las coordenadas (S,T). En la Figura se ha representado el ciclo de Carnot en un diagrama de este tipo: los procesos adiabáticos vienen representados por rectas  $S=\text{cte}$  y los isotérmicos por rectas  $T=\text{cte}$ . Como el calor intercambiado en un proceso reversible entre los estados A y B es

$$Q_1 = \int_A^B T dS = T_1(S_B - S_A)$$

éste está representado por el área comprendida entre la línea de evolución, el eje entrópico y las ordenadas extremas. El área del ciclo corresponde al calor transformado en trabajo.

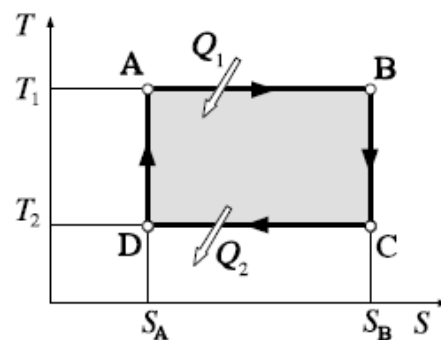


Diagrama entrópico del ciclo de Carnot.

### §3.10.- Entropía en un proceso irreversible abierto. Entropía y Segundo Principio.

Sea un sistema que evoluciona irreversiblemente entre dos estados de equilibrio 1 y 2. La integral de Clausius no estará definida a lo largo de este proceso; la variación de entropía puede calcularse imaginando un proceso reversible entre esos mismos estados:

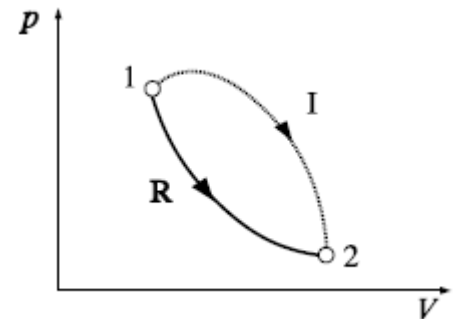
Reversible de 1 a 2: 
$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

Ciclo Irreversible: 
$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ_I}{T} + \int_2^1 \frac{dQ_R}{T} < 0$$

$$\int_1^2 \frac{dQ_I}{T} + < \int_1^2 \frac{dQ_R}{T} = S_2 - S_1 \rightarrow \Delta S = S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{dQ_I}{T}$$

$$\frac{dQ_I}{T} < dS \rightarrow dQ_I < T dS = dQ_R$$

En general:  $\boxed{dQ \leq T dS}$  correspondiendo el signo igual al caso de procesos irreversibles.



#### Sistema aislado:

$$dQ = 0 \rightarrow dS \geq 0 \quad (1)$$

para un proceso finito entre los estados 1 y 2 se tiene  $S_2 \geq S_1$

- Formulación matemática del Segundo Principio de la Termodinámica para un proceso que tenga asiento en un sistema aislado,
- Pone de manifiesto que para tal proceso **la entropía nunca disminuye**.

En consecuencia, en un sistema aislado siempre existen estados inaccesibles por vía adiabática, que serán todos aquellos cuya entropía sea menor que la del sistema en el estado inicial. Si el proceso tiene lugar por vía reversible, la entropía se mantiene constante.

El Segundo Principio puede enunciarse diciendo: No es posible un proceso que produzca disminución de entropía de un sistema aislado.

El Primer Principio de la Termodinámica establece que todo sistema aislado evoluciona hacia un estado de equilibrio que no puede abandonar espontáneamente y, de acuerdo con lo dicho en el párrafo anterior, en esa evolución la entropía aumenta y cuando se alcanza el estado de equilibrio cesa ese aumento, por lo que en ese estado la entropía tiene el máximo valor compatible con sus coordenadas termodinámicas.

Por ese motivo, las condiciones de equilibrio del sistema aislado quedan plasmadas por las condiciones de máximo para la entropía.

## Sistema no aislado:

Cuando un sistema no se encuentra aislado de su entorno y es asiento de un proceso, la ec. (1) no puede aplicarse al sistema, pero si al conjunto de éste y de su entorno, que constituye el *Universo Termodinámico*.

Dicho conjunto si que es un **sistema aislado**, puesto que no puede interaccionar con ningún otro, de modo que se tendrá

$$(dS)_{\text{universo}} \geq 0 \quad (2)$$

Para un **proceso finito**:

$$(\Delta S)_{\text{sistema}} + (\Delta S)_{\text{entorno}} = (\Delta S)_{\text{universo}} \geq 0 \quad (3)$$

Esta ecuación constituye la formulación matemática general del Segundo Principio de la Termodinámica referido al Universo, y nos dice que, en todos los procesos que tengan asiento en él, la entropía no puede disminuir, aumentando cuando el proceso sea irreversible y manteniéndose constante cuando sea reversible.

En cuanto a la entropía del sistema propiamente dicho, las entropía puede aumentar o disminuir, siempre y cuando la variación de la entropía del entorno sea tal que de lugar a un aumento de entropía del Universo.

Como todos los procesos reales son irreversibles, la entropía del Universo aumenta con ellos, de modo que esta función marca la dirección natural o sentido de la evolución de los procesos naturales (Principio de la Evolución).

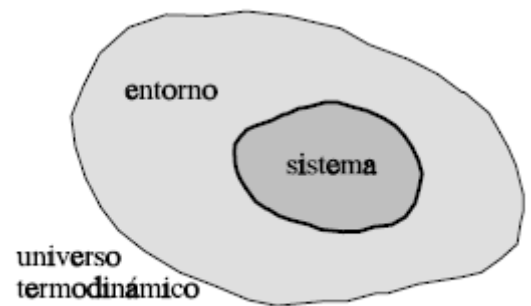
Como un sistema aislado no interacciona con su entorno, entonces será  $(\Delta S)_{\text{entorno}}=0$ :

$$(\Delta S)_{\text{sistema}} = (\Delta S)_{\text{universo}} \geq 0$$

i.e., cuando un sistema aislado es asiento de un proceso, el aumento de entropía del mismo es igual al aumento de entropía del Universo.

## Principio de creación de la entropía

Toda evolución irreversible de un sistema aislado va acompañada de un aumento de entropía que corresponde a la creación de entropía que tiene lugar en el seno del sistema.



### §3.11.- Entropía de un gas ideal

$$pV = nRT$$

$$\delta Q = dU + \delta W = nC_V dT + p dV$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = nC_V \frac{dT}{T} + p \frac{dV}{T} = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = nC_V \int_1^2 \frac{dT}{T} + nR \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\delta Q = dH + \delta W_{\text{téc}} = nC_p dT - V dp$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = nC_p \frac{dT}{T} - V \frac{dp}{T} = nC_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p}$$

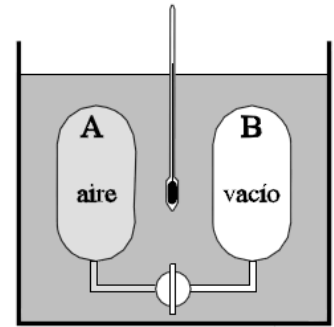
$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = nC_p \int_1^2 \frac{dT}{T} - nR \int_1^2 \frac{dp}{p}$$

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

isobara	$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$	$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = nC_p \int_1^2 \frac{dT}{T}$
isocora	$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}$	$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = nC_V \int_1^2 \frac{dT}{T}$
isoterma	$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$	$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T}$
adiabática	$\Delta S = 0$	

Ejemplo 1º:

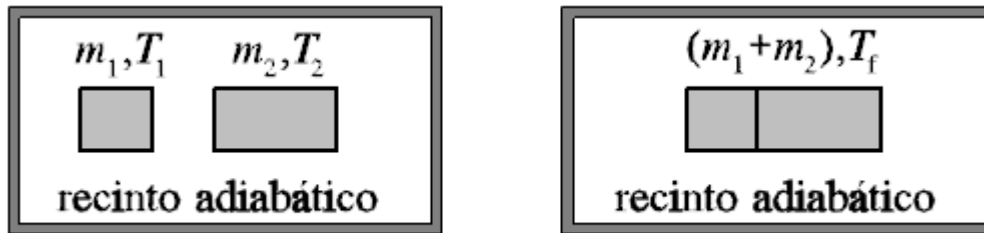
$$\begin{cases} (\Delta S)_{\text{gas}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln 2 > 0 \\ (\Delta S)_{\text{baño}} = 0 \end{cases} \rightarrow \Delta S = (\Delta S)_{\text{gas}} > 0$$



Expansión libre e isotérmica

El sistema ha perdido capacidad para producir trabajo, por lo que podemos decir que se ha degradado termodinámicamente.

Ejemplo 2º:



Proceso de igualación *irreversible* de temperaturas.

$$m_1 c (T_f - T_1) + m_2 c (T_f - T_2) = 0 \rightarrow T_f = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$$

$$\begin{cases} (\Delta S)_1 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{dQ}{T} = m_1 c \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} = m_1 c \ln \frac{T_f}{T_1} < 0 \\ (\Delta S)_2 = \int_{T_2}^{T_f} \frac{dQ}{T} = m_2 c \int_{T_2}^{T_f} \frac{dT}{T} = m_2 c \ln \frac{T_f}{T_2} > 0 \end{cases}$$

$$(\Delta S)_1 + (\Delta S)_2 = c \left[ \ln \left( \frac{T_f}{T_1} \right)^{m_1} + \ln \left( \frac{T_f}{T_2} \right)^{m_2} \right] = c \ln \frac{T_f^{m_1+m_2}}{T_1^{m_1} T_2^{m_2}} > 0$$

Si  $m_1 = m_2 = m$  será

$$T_f = \frac{T_1 + T_2}{2} \text{ y } (\Delta S)_1 + (\Delta S)_2 = c \ln \left( \frac{T_f^2}{T_1 T_2} \right)^m = 2mc \ln \frac{T_f}{\sqrt{T_1 T_2}} > 0$$

siendo positivo  $\Delta S$  en virtud de la conocida propiedad de que la media aritmética siempre es mayor que la media geométrica.

### §3.12.- Entropía de una mezcla de gases ideales no reaccionantes

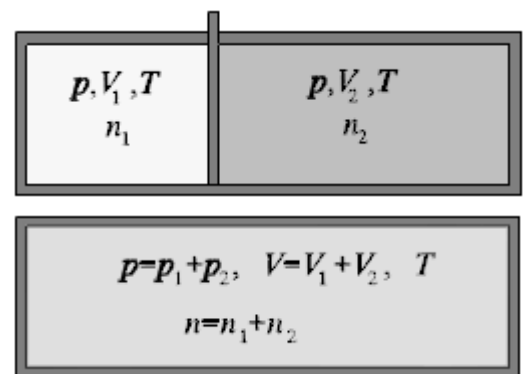
#### Teorema de Gibbs.-

La entropía de una mezcla de gases ideales no reaccionantes es la suma de las entropías que tendrían cada uno de los componentes de la mezcla si se encontrasen a la misma temperatura de la mezcla, ocupando todo el volumen de la misma y a una presión igual a la presión parcial que tienen en ella.

Es decir, si  $\bar{s}_i$  designa la entropía molar parcial del componente  $i$ -ésimo, del que hay  $n_i$  moles, la entropía total  $S$  vendrá dada por

$$S = \sum_i n_i \bar{s}_i$$

Vamos a determinar el cambio de entropía que tiene lugar en proceso de mezcla de  $N$  gases ideales inertes, inicialmente a la misma presión y temperatura, ocupando unos volúmenes  $V_i (i=1,2,\dots)$  individualmente, siendo  $V=\sum V_i$  el volumen ocupado por la mezcla.



En la mezcla, cada gas ejerce una presión, que es su presión parcial, dada por  $p_i = \chi_i p$ , donde  $\chi_i$  es la fracción molar ( $\chi_i = n_i/n$ ), con  $n = \sum n_i$ .

El cambio de entropía en el proceso se obtendrá sumando las variaciones de entropía experimentadas por cada gas al pasar del estado inicial  $(p, V_i, T)$  al estado final  $(p_i, V, T)$ :

$$\Delta S = \sum_i \Delta S_i = - \sum_i n_i R \ln \frac{p_i}{p} = -R \sum_i n_i \ln \chi_i = -R \ln \left( \prod_i \chi_i^{n_i} \right) \quad (4)$$

de modo que, por ser  $\chi_i < 1$ , este proceso tiene lugar con aumento de entropía, tal como era de esperar, al tratarse de un proceso típicamente irreversible asentado en un sistema aislado.

Pensemos ahora en lo que ocurriría si se mezclasen dos gases idénticos y en las mismas condiciones. De entrada, es claro que este proceso no supone alteración alguna del estado del sistema, por lo que la entropía, que es función de estado, no sufre variación. Sin embargo, si se aplica (4) para el caso de 1 mol de cada gas, será resulta

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

que refleja una aparente inaplicabilidad de (4) en el caso de gases iguales y en las mismas condiciones, lo que se conoce con el nombre de *Paradoja de Gibbs*. La razón de esta aparente contradicción estriba en que no podemos hablar de mezcla de gases idénticos si inicialmente están en el mismo estado.

### §3.13.- Entropía y desorden

Desde el punto de vista microscópico, existe una tendencia natural de todos los sistemas hacia estados en los que las distintas individualidades que los integran están más desordenadas; esto es, en todos los procesos naturales aumenta el desorden interno del sistema más su entorno (i.e., del Universo).

Puesto que en todos los procesos espontáneos asentados en un sistema aislado aumenta la entropía del mismo, lo anteriormente dicho nos sugiere que

*la entropía puede considerarse como una medida del desorden en un sistema. o, si se prefiere, del movimiento al azar de las partículas que lo integran.*

Ejemplos: empleando de conceptos cualitativos razonables de desorden.

**(i) Expansión libre.-** En una expansión libre, las moléculas del gas encerradas en una parte del recipiente se esparcen para llenarlo por completo. Con cualquier definición razonable del concepto de desorden, resulta obvio que el sistema ha quedado más desordenado de lo que estaba inicialmente, en el mismo sentido que el desorden aumenta si la basura contenida en un cubo se desparrama por toda la cocina.

**(ii) Conducción del calor.-** También en este caso el sistema queda más desordenado, pues la afirmación "todas las moléculas del sistema corresponden a la temperatura  $T_f$ " es menos rigurosa que afirmar que "todas las moléculas del cuerpo **1** corresponden a la temperatura  $T_1$  y todas las del cuerpo **2** a la temperatura  $T_2$ ".

**(iii) La transformación de energía mecánica en calor,** que tiene lugar al comprimir un gas encerrado en un cilindro, lleva asociada la conversión de energía "ordenada" (la del movimiento del émbolo) en energía "desordenada" (la del movimiento de las moléculas del gas).

Empleando una frase de *Dyson*, en su artículo *¿Qué es el calor?*, podemos decir que *el calor es energía desordenada*, expresando así con dos palabras la naturaleza del mismo. La energía puede existir sin desorden; v.g., la energía cinética de una bala en movimiento. Cuando la bala choca con una placa de acero, se detiene y la energía asociada a su movimiento se transforma en energía desordenada que corresponde a los movimientos irregulares de los átomos de la bala y de la placa; esta energía se manifiesta en forma de calor.

**SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.-** La dirección en que ocurren los procesos naturales (aumento de entropía) queda determinada por las leyes de la probabilidad (evolución hacia un estado más probable, i.e., más desordenado).

El Segundo Principio nos indica el curso más probable de los sucesos, no las únicas formas de realizarse éstos.