

ENTROPÍA

La formulación matemática de la segunda ley, debida a Clausius (1865), introduce una nueva función de estado, la *entropía*, definida como

$$S_B = S_A + \int_A^B \frac{dq_{rev}}{T}$$

donde S_A es el valor (arbitrario) que asignamos a la entropía del estado de referencia A, T es la temperatura absoluta y dq_{rev} es el calor intercambiado en un proceso irreversible ideal.

Existe una propiedad llamada *entropía* S , la cual es una propiedad intrínseca de un sistema, funcionalmente relacionada con las coordenadas mensurables que caracterizan el sistema. Para un proceso reversible, los cambios en esta propiedad están dados por:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad 1.1$$

Denominaremos a esta expresión "*relación termodinámica fundamental*". Es una relación muy importante y útil que puede escribirse de muchas maneras equivalentes, como esta que vincula el primero y segundo principio:

$$T dS = \delta Q = dU - \delta W$$

Si el único parámetro externo de importancia es el volumen V del sistema, entonces el trabajo realizado sobre el mismo es $\delta W = -p dV$ si su presión media es p . En este caso se reduce a

$$T dS = dU + p dV \quad \text{o bien} \quad dS = \frac{dU + p dV}{T}$$

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

El cambio de entropía de cualquier sistema y su ambiente considerados como un todo, es positivo y se aproxima a cero para cualquier proceso que se aproxime a la reversibilidad... Todos los procesos naturales dan por resultado un incremento de la entropía total. La expresión matemática de la segunda ley es simplemente:

$$\Delta S_{total} \geq 0$$

La segunda ley afirma que en un sistema aislado el paso desde un estado A a un estado B sólo es posible si $S_B \geq S_A$ y que es imposible en sentido contrario. En el caso que $S_B = S_A$ es posible pasar tanto de A a B como de B a A , y el proceso se denomina *reversible*.

MOTORES Y BOMBAS TÉRMICAS

Se definen los *motores térmicos* como los dispositivos que producen trabajo mediante un proceso de intercambio de calor entre dos recipientes, no obstante el cual permanece sin cambios.

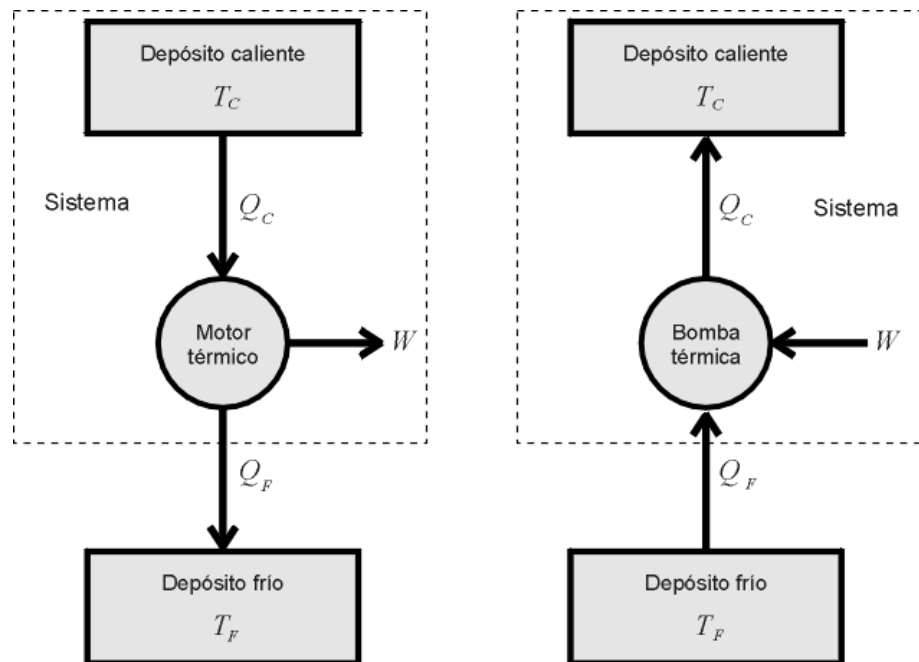


fig. 1

Considérese el motor térmico de la fig.1. La variación de entropía para el sistema total es

$$\Delta S_T = \Delta S_C + \Delta S_F + \Delta S_M$$

Dado que la entropía del motor no varía al ser éste cíclico, $\Delta S_M = 0$, entonces

$$\Delta S_T = -\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F}$$

Aplicando la primera ley al motor o máquina térmica

$$\Delta U_M = Q_C - Q_F - W$$

y puesto que $\Delta U_M = 0$

$$W = Q_C - Q_F$$

Combinando las expresiones anteriores para eliminar Q_C tenemos

$$W + Q_F = -T_C (\Delta S_T - Q_F / Q_F)$$

y reagrupando, queda en : $W = -T_C \Delta S_T + Q_F (T_C / T_F - 1)$

Si suponemos el caso límite en que los procesos son reversibles, es decir, $\Delta S_T = 0$, entonces se reduce a

$$W = Q_F (T_C / T_F - 1)$$

Entonces, para que el mecanismo realice trabajo, $W > 0$, es necesario que

$$Q_F > 0 \rightarrow T_C > T_F$$

Es decir, es necesario que se disipe una cierta cantidad de calor al depósito externo (entorno) y que la temperatura del depósito interno (fuente de calor) sea superior a la temperatura del depósito externo, incluso en la condición límite de reversibilidad. Es imposible convertir completamente el calor en trabajo, ya que una parte del calor utilizado debe ser disipado (perdido) al exterior, sin posibilidad de realizar trabajo con él.

Esta observación con respecto a los motores térmicos es tan básica que su enunciado formal, a menudo, se considera como una expresión alterna de la segunda ley de la termodinámica: *Es imposible construir un motor que, al funcionar en ciclos, no produzca un efecto que no sea la extracción de calor de un depósito y la realización de una cantidad equivalente de trabajo*. Este es el enunciado *Kelvin/Planck* de la segunda ley. Todos los motores térmicos deben disipar parte del calor que absorben y los recipientes naturales de calor disponibles para absorber este calor disipado son la atmósfera, los lagos, ríos y océanos. Las temperaturas de éstos son del orden de 300 K.

Los recipientes de calor prácticos a T_C son objetos como por ejemplo: hornos y los reactores nucleares mantenidos a altas temperaturas mediante la combustión de energéticos fósiles y la fisión de elementos radiactivos, respectivamente. Los componentes básicos de todas las plantas energéticas estacionarias que generan electricidad son: una fuente de calor, a alta temperatura, un motor térmico, los cuales pueden ser altamente complejos y un sumidero para la descarga del calor residual, o sea el medio ambiente. Esta descarga de calor residual hacia el medio ambiente o *contaminación térmica*, es una consecuencia inevitable de la segunda ley de la termodinámica".

EFICIENCIA TÉRMICA

La *eficiencia térmica* de cualquier motor calórico se define arbitrariamente como:

$$\eta \equiv \frac{|W|}{|Q_C|}$$

Es decir, la fracción de calor absorbido que se obtiene como trabajo producido... la eficiencia térmica de un motor de Carnot expresada en función de las temperaturas de trabajo está dada por

$$\eta = 1 - \frac{T_F}{T_C} \quad 1.2$$

INTERPRETACIÓN FÍSICA DE LA ENTROPÍA Y DEL SEGUNDO PRINCIPIO

La termodinámica constituye un poderoso formalismo de gran generalidad, edificado sobre muy pocas y muy simples hipótesis. El concepto central introducido a través de estas hipótesis es la entropía... En el formalismo resultante, no obstante, la entropía es uno de los parámetros extensivos del conjunto, junto con la energía, el volumen, el número de moles y el momento magnético. Puesto que cada una de estas últimas cantidades tiene una clara interpretación física, resultaría extraño realmente si la entropía únicamente estuviese exenta de una interpretación física.

El objeto de la mecánica estadística es el proveer una interpretación física de la entropía, y aportar una justificación heurística (descubrir, encontrar) para el segundo principio de la termodinámica.

NOCIÓN DE COMPLEXIÓN Y CONFIGURACIÓN DE UN SISTEMA

Se denomina **complexión** de un sistema a su descripción microscópica completa, es decir, la descripción del estado energético de cada partícula que compone el sistema. Se denomina **configuración** o **partición** a la distribución de las partículas del sistema en los estados de energía accesibles, es decir, el número de partículas que ocupan cada nivel de energía permitido. La configuración constituye el estado del sistema, puesto que la complexión es inobservable cuando las partículas son idénticas e indistinguibles. Por tanto, para una configuración dada existen ω complexiones, o disposiciones de las partículas, posibles del sistema. Para un sistema de N partículas y m niveles de energía accesibles, el número total de complexiones posibles es m^N .

Para una configuración dada de N partículas *distinguibiles* (n_1, n_2, \dots, n_m) , es decir, el número de partículas, n_i , en cada nivel de energía i , el número de complexiones posibles viene dado por

$$\omega = N! \prod_{i=1}^m \frac{1}{n_i!}$$

y si (p_1, p_2, \dots, p_m) son las probabilidades de cada nivel de energía, entonces la probabilidad de la configuración viene dada por la ley de distribución multinomial

$$p(\omega) = N! \prod_{i=1}^m \frac{p_i^{n_i}}{n_i!}$$

En el caso de que las N partículas sean *idénticas* (indistinguibles) el número de complexiones para una configuración (n_1, n_2, \dots, n_m) viene dada por

$$\omega = \prod_{i=1}^m \frac{1}{n_i!}$$

y la probabilidad de la configuración por

$$p(\omega) = \prod_{i=1}^m \frac{p_i^{n_i}}{n_i!}$$

INTERPRETACIÓN ESTADÍSTICA DE LA ENTROPÍA DE UN SISTEMA

Fue Boltzmann (1872) quien introdujo la definición de entropía de un sistema como la medida de su nivel de desorden. La evaluación del grado de desorden de las partículas de un sistema puede hacerse referido a distintas variables, como por ejemplo, respecto a los niveles de energía, respecto a la posición del espacio, respecto al impulso, etc. Sea $f(\vec{v}, t)$ la *función de distribución* de las partículas del sistema en el espacio de fases (representado por la variable n-dimensional \vec{v}). Se define la función H_B como

$$H_B(t) = - \int d\vec{v} f \ln f$$

Entonces, se define la magnitud S , llamada **entropía**, por

$$S = k H_B$$

donde k es la constante de Boltzmann.

Cuando el sistema se halla en equilibrio termodinámico, H_B adquiere su valor máximo y vale $\ln \omega$, donde ω es el número de complexiones accesibles al sistema. En consecuencia, la entropía vale

$$S = k \ln \omega \quad 1.3$$

Así, la significación física de la entropía, S , del estado de un sistema es la medida de la degeneración de este estado, es decir, del número de complexiones diferentes a escala microscópica correspondientes a este estado a escala macroscópica, y por tanto, del desorden del estado del sistema. La entropía tiene dimensiones de [energía/temperatura], es decir, las mismas que k . (Ahora bien, la definición de H_B es la de una media o esperanza matemática, en particular $H_B(t) = \langle \ln f \rangle$)

Todo sistema, en un estado dado, no cesa de cambiar, a escala microscópica, de una a otras complexiones correspondientes a su estado, y este conjunto de complexiones es el que permite definir el estado del sistema. Por lo tanto, es necesario un intervalo de tiempo Δt , no infinitamente pequeño para poder determinar el estado del sistema, es decir, las complexiones a las que puede acceder. En consecuencia no es posible hablar del valor instantáneo de la entropía, puesto que, por su propia naturaleza, requiere de un intervalo de tiempo para determinarla.

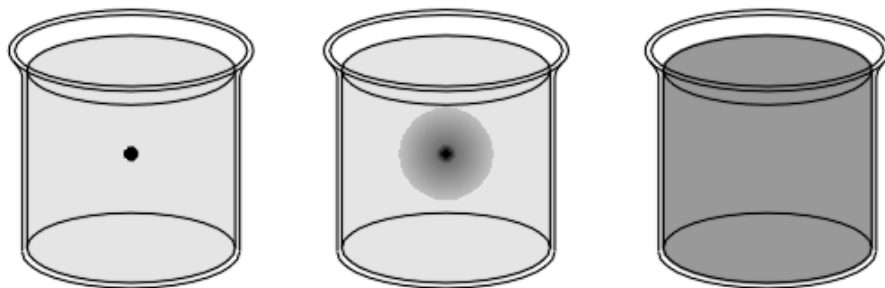


Fig. Difusión de una gota de tinta en agua. Proceso irreversible (Alonso y Finn, 3, p. 490)

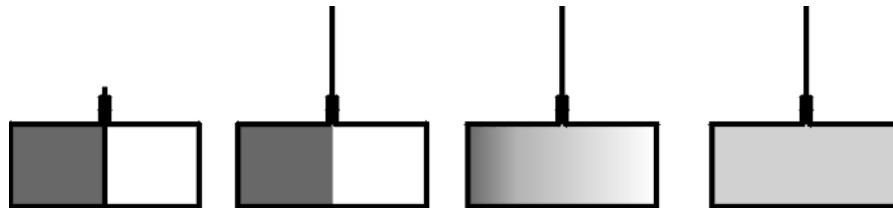


Fig. Difusión de un gas. Proceso irreversible (Berkeley, 5, p. 19-20)

TRANSFORMACIONES NATURALES, ANTINATURALES Y REVERSIBLES

Las transformaciones *antinaturales* son aquellas que se caracterizan por

$$dS < 0$$

y, puesto que son contradictorias con el segundo principio, no se pueden producir espontáneamente.

Las transformaciones *naturales* o **irreversibles** se caracterizan por

$$dS > 0$$

y son coherentes con el segundo principio, es decir, se pueden producir espontáneamente. En realidad, todas las transformaciones que se pueden realizar efectivamente en la práctica son transformaciones irreversibles.

Las transformaciones *reversibles* se caracterizan por

$$dS = 0$$

y aunque son coherentes con el segundo principio, no pueden existir en la realidad ya que el universo se halla alejado del equilibrio termodinámico.

SISTEMA AISLADO

Si el sistema es aislado, el segundo principio queda

$$dS \geq 0$$

es decir, para un sistema aislado, su variación de entropía es siempre positiva y sólo nula cuando está en equilibrio termodinámico.

MOVIMIENTOS PERPETUOS DE SEGUNDA ESPECIE

Se llaman movimientos perpetuos de segunda especie aquellos capaces de producir trabajo sin producir un incremento de entropía. Por supuesto, no son posibles en sistemas reales.

FUNCIONES TERMODINÁMICAS CARACTERÍSTICAS

Se definen funciones termodinámicas especiales como un hecho de conveniencia. Se definen las siguientes magnitudes:

$$\text{entalpía} \quad H = U + pV$$

$$\text{energía libre} \quad F = U - TS$$

$$\text{entalpía libre} \quad G = U + pV - TS$$

La energía libre, F , a veces se llama también función de Helmholtz, función de trabajo, energía utilizable o potencial termodinámico a volumen constante. Igualmente, la entalpía libre, G , se llama energía libre, función de Gibbs, o potencial termodinámico a presión constante.

Puesto que estas funciones características se obtienen de la combinación de variables de funciones y variables de estado, son ellas mismas funciones de estado. Además, son magnitudes extensivas y tienen dimensiones de energía.

ENTALPÍA

La más simple de tales funciones es la **entalpía** H , explícitamente definida para cualquier sistema mediante la expresión matemática

$$H \equiv U + PV$$

En vista de que la energía interna U y el producto PV tienen unidades de energía, H también tiene unidades de energía. Por otra parte, como U , P y V son todas propiedades del sistema, H también lo debe ser... Las propiedades H , U y V son *extensivas*; esto es, son directamente proporcionales a la masa del sistema considerado. La temperatura T y la presión P son *intensivas*, independientes de la extensión del sistema.

TERMODINÁMICA FORMAL

La teoría termodinámica puede exponerse de diversas formas, dependiendo de los objetivos perseguidos en la exposición. Cuanto más formal sea su exposición, más alejada será el nivel de aproximación física intuitiva, pero mayor será la elucidación de su estructura abstracta formal, que permite su extensión a otros campos del conocimiento y de la experiencia.

POSTULADOS DE LA TERMODINÁMICA

Postulado I: Existen estados particulares de sistemas simples (llamados **estados de equilibrio**) que, macroscópicamente, se caracterizan completamente por (sus parámetros extensivos) la energía interna U , el volumen V , y los números de mol N_1 , N_2 , ..., N_r de sus componentes químicos.

En la medida en que ampliamos la generalidad de los sistemas a considerar, permitiendo propiedades mecánicas y eléctricas más complicadas, el número de parámetros requeridos para caracterizar un estado de equilibrio se incrementa para incluir, por ejemplo, el momento dipolar eléctrico, etc. Estas nuevas variables juegan un papel en el formalismo completamente análogo al del volumen V para un sistema simple.

Postulado II: Existe una función (llamada **entropía** S) de los parámetros extensivos de cualquier sistema compuesto, definida para todos los estados de equilibrio y que tiene la siguiente propiedad: Los valores de los parámetros extensivos en ausencia de limitaciones internas son aquellos que maximizan la entropía sobre los múltiples estados de equilibrio.

La relación que da la entropía como una función de los parámetros extensivos se conoce como una *relación fundamental*. Se sigue de ello que si se conoce la relación fundamental de un sistema particular, toda la información termodinámica del sistema puede derivarse de ella.

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$$

Postulado III: La entropía de un sistema compuesto es aditiva sobre los subsistemas constituyentes. La entropía es una función continua, diferenciable y monótona creciente de la energía.

Varias consecuencias matemáticas se siguen inmediatamente. La propiedad de aditividad establece que la entropía de un sistema compuesto S es la suma de las entropías $S^{(\alpha)}$ de los subsistemas constitutivos:

$$S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)}$$

La entropía de cada subsistema es una función de los parámetros extensivos del subsistema

$$S^{(\alpha)} = S^{(\alpha)}(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_1^{(\alpha)}, \dots, N_r^{(\alpha)})$$

La propiedad de la aditividad aplicada a los subsistemas separados espacialmente requiere la siguiente propiedad: *la entropía de un sistema simple es una función homogénea de primer orden de los parámetros extensivos*. Es decir, si multiplicamos por una constante λ todos los parámetros extensivos de un sistema, la entropía queda multiplicada por la misma constante

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, \dots, N_r)$$

La monotonidad postulada implica que la *derivada parcial* $(\delta S / \delta U)_{V, N_1, \dots, N_r}$ es una cantidad positiva,

$$(\delta S / \delta U)_{V, N_1, \dots, N_r} > 0$$

La continuidad, diferenciable y monotonidad implican que la función de la entropía puede invertirse con respecto a la energía y que *la energía es una función single-valued, continua, y diferenciable de S, V, N_1, \dots, N_r* . La función

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$$

puede resolverse unívocamente para U en la forma

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r)$$

Estas dos ecuaciones son formas alternativas de la relación fundamental, y cada una contiene *toda* la información termodinámica del sistema.

Esto es, en un caso la entropía es un miembro del conjunto de parámetros independientes, y en el segundo caso lo es la energía. En la ejecución de manipulaciones formales en termodinámica es extremadamente importante tomar un compromiso definido por uno u otra elección y mantenerse rigurosamente en dicha elección. Una gran confusión resulta de la vacilación entre estas dos alternativas dentro de un problema simple.

Si la entropía es considerada dependiente y la energía independiente, como en $S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$, nos referiremos al análisis en la **representación de la entropía**. Si la energía es dependiente y la entropía independiente, como en $U = U(S, V, N_1, \dots, N_r)$, nos referiremos al análisis en la **representación de la energía**.

El desarrollo formal de la termodinámica puede llevarse a cabo tanto en la representación de la entropía como en la representación de la energía, pero para la solución de un problema particular, tanto una como otra representación pueden mostrarse la más conveniente.

POSTULADO IV: La entropía de cualquier sistema es cero en el estado en que

$$(\delta U / \delta S)_{V, N_1, \dots, N_r} = 0$$

(es decir, cuando la temperatura es cero, como veremos más adelante)

Este postulado implica que S (al igual que V y N , pero al contrario que U) tiene un único cero definido.

Este postulado es una extensión, debida a Planck, del llamado *postulado de Nernst o tercera ley de la termodinámica*. Históricamente, fue el último de los postulados desarrollados, siendo inconsistente con la mecánica estadística clásica, requiriendo el establecimiento anterior de la estadística cuántica para que éste pudiera ser adecuadamente apreciado. La mayor parte de la termodinámica no requiere este postulado.

ENTROPIA Y FILOSOFIA

En la actualidad, la palabra entropía es utilizada indiscriminadamente por diferentes disciplinas como sinónimo de desorden, probabilidad, ruido, mezcla aleatoria, calor, etc.

Existen al menos tres formas de definir entropía:

1. En términos *termodinámicos*, donde se relaciona con el calor (1865)
2. En términos de la *teoría estadística*, donde se relaciona con el desorden (1875)
3. En términos de la *teoría de la información*, donde se relaciona la neguentropía (lo opuesto a la entropía) con la información (1940-1950)

La Primera Ley de la Termodinámica indica que la cantidad total de energía del Universo se mantiene constante. La Segunda Ley indica, por su parte, que la energía del Universo es irreversiblemente degradada. Estas leyes se aplican

solamente a sistemas cerrados, es decir, en los que no existe intercambio de energía, información o material. El Universo en su totalidad puede ser considerado como un sistema cerrado de este tipo.

El trabajo de diferente tipo, ya sea físico, químico o eléctrico, pueden ser totalmente transformadas en calor. Pero la situación inversa, la conversión de calor en trabajo, no puede hacerse sin ayuda externa o sin la inevitable pérdida de energía en forma de calor.

Esto no significa que la energía es destruida, sino que parte de esta energía deja de ser útil para la realización de trabajo. Este aumento irreversible en la energía no utilizable en el Universo es lo que mide la entropía.

La Primera Ley no distingue una jerarquía entre las formas de energía, sino que simplemente propone un balance para establecer su conservación, la Segunda Ley jerarquiza las formas de energía, en el sentido que el *trabajo* (energía direccional) puede degradarse en una forma de energía de menor calidad, el *calor* (energía no direccional). Los conceptos de entropía e irreversibilidad que surgen de la Segunda Ley de la Termodinámica han tenido un enorme impacto en la forma en que vemos el Universo. La idea de una continua degradación de la energía conlleva a una inexorable muerte del Universo. En este sentido, la Segunda Ley nos indica que el único futuro posible es la aniquilación, dejando al Hombre una sensación que afecta sus posiciones filosóficas y su visión del mundo en forma pesimista. Por otra parte, la Segunda Ley de la Termodinámica provee un argumento incuestionable de validación de las teorías. En otras palabras, toda aquella teoría que no cumpla con la Segunda Ley puede ser descartada sin más.

¿CRISIS ENERGÉTICA O ENTRÓPICA?

De acuerdo con la Primera Ley de la Termodinámica, la energía del Universo es constante. Cuando quemamos combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas) no estamos reduciendo las existencias de energía (la Primera Ley no lo permite), sino que estamos utilizando energía de *alta calidad* para producir trabajo, dejando libre una energía de *menor calidad*. En definitiva, de acuerdo con la Segunda Ley, lo que estamos haciendo es aumentar la entropía del Universo. En este sentido, la llamada "crisis energética", estrictamente, debiera llamarse "crisis entrópica". Esta degradación progresiva de la energía como consecuencia de la irreversibilidad de los procesos naturales, también se produce como consecuencia de la vida, otro proceso irreversible. La sustentación de la vida se encuentra en la energía proveniente del Sol, que es un tipo de energía de máxima calidad. Esta energía es progresivamente degradada a medida que pasa a los vegetales, los animales y finalmente al hombre.

La vida implica un continuo estado de desequilibrio en el cual la energía fluye constantemente (alimentación, realización de trabajo, etc.). Como cualquier sistema termodinámico, los seres vivos, una vez apartados del equilibrio, buscan alcanzar el equilibrio a través de procesos que implican cambios en sus propiedades. El equilibrio sólo se alcanza con la muerte.

Para finalizar la termodinámica es un juego donde nunca se gana, nunca se empata y jamás se puede salir de él. ¿Por qué nunca se puede ganar?: la respuesta está en el *la primera ley no puede obtenerse algo de la nada*. ¿Por qué nunca se puede empatar? La respuesta la encontramos en *la segunda ley nunca se puede obtener*

tanto como llega. y finalmente ¿Por qué es imposible salir del juego?: la respuesta la encontramos en el **tercer principio o principio cero de la termodinámica** “El universo entero, alcanzará una única temperatura templada y así permanecerá, incapaz de trabajar y cambiar, en un caos homogéneo sin vida o muerte térmica”.-

BIBLIOGRAFÍA:

- POTTER, M. Y SCOTT E. TERMODINÁMICA. ED. THOMSON.2006
- WARK, K; RICHARDS, D.TERMODINAMICA –MCGRAW HILL 6ª ED... ESPAÑA 2005
- TORREGROSA H. ANTONIO; GALINDO L., JOSÉ; CLIMENT P, HÉCTOR. INGENIERÍA TÉRMICA.UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA ESPAÑA. ED.ALFA OMEGA.2004