

## **XII SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA**

### **12 - 1. Limitaciones del Primer Principio**

Si bien el Primer Principio de la Termodinámica establece rigurosamente la equivalencia entre calor y trabajo, no permite predecir en qué sentido se verificarán los intercambios energéticos, ni cómo evolucionará espontáneamente un sistema en determinadas circunstancias. Así, por ejemplo, si en un recipiente térmicamente aislado ponemos en contacto dos cuerpos a diferentes temperaturas, el Primer Principio se limita a afirmar que, si no hay realización de trabajo, todo el calor cedido por uno de ellos será absorbido por el otro; pero no nos da información alguna acerca del sentido en que se verificará la transferencia de energía ni sobre el estado final de equilibrio alcanzado. De manera similar, no hay ninguna deducción teórica derivada del Primer Principio que indique si una barra de metal que se encuentra a una temperatura uniforme puede calentarse espontáneamente en un extremo y enfriarse en el otro. Todo lo que el Principio puede afirmar es que si tal transformación ocurriese, el calor ganado por un extremo sería exactamente igual al perdido por el otro. Como resultado de múltiples experimentos sabemos que la transferencia espontánea de calor se hará desde el cuerpo de temperatura más elevada al de temperatura más baja. Pero este es el resultado de la experiencia y no es deducible del Primer Principio. Más aún, el paso espontáneo de calor desde el cuerpo frío al caliente no estaría en contradicción con el Primer Principio.

Otro aspecto importante, que el Primer Principio no aclara, está relacionado con la conversión en trabajo de la energía que un sistema absorbe como calor. Sólo establece que cuando se convierte calor en trabajo, el trabajo obtenido es equivalente al calor absorbido, pero no da ninguna información relativa a las condiciones bajo las cuales es posible tal conversión. Veremos pronto que el calor absorbido a una temperatura

cualquiera no puede convertirse completamente en trabajo sin que se verifique algún cambio en el sistema. Este problema nos lleva a encarar el estudio del Segundo Principio de la Termodinámica y las consecuencias que de él se derivan.

Los primeros enunciados formales del Segundo Principio de la Termodinámica datan de alrededor de 1850 y estaban referidos a ciertas imposibilidades, como ser, que el calor fluya espontáneamente de un cuerpo a otro que está a mayor temperatura o que pueda construirse una máquina térmica que al cabo de un cierto número de ciclos logre transformar íntegramente el trabajo el calor que absorbe de una fuente que tiene la misma temperatura en todos sus puntos. Sin embargo, cuatro décadas después seguía existiendo tanta confusión acerca de la forma de enunciarlo y de su significado que la *British Association for the Advancement of Science* decidió nombrar un comité especial cuya tarea era aclarar el significado de este Principio. Sin embargo, el informe final (Bryan, 1891) no cumplió su cometido. Medio siglo después, el físico y filósofo de la ciencia Percy W. Bridgman se quejaba “*Han habido casi tantas formulaciones de la Segunda Ley como discusiones hubo sobre ella*”<sup>1</sup>. Y aún hoy en día, no existe consenso en la comunidad científica acerca de la forma de enunciar este Principio, ni de su verdadero significado ni de la real dimensión de su aplicación.

Una descripción común y preliminar del Segundo Principio es que establece que todo sistema material en equilibrio termodinámico puede ser caracterizado mediante una coordenada extensiva del mismo llamada entropía, que se simboliza mediante la letra *S*. Que esta entropía es función de estado, es decir, es una coordenada tal que su variación depende de las *modificaciones* que sufre el sistema y no de sus *transformaciones*. Esta función de estado se caracteriza porque su variación en un proceso infinitesimal *reversible* puede calcularse mediante el cociente de dos cantidades del medio exterior: el calor que el sistema intercambia y la temperatura del entorno.

$$dS = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$$

Muchos autores han sostenido y sostienen que la entropía no puede disminuir en ningún proceso físico

---

<sup>1</sup> **Bridgman, P. W. (1941)** *The Nature of Thermodynamics*, Harvard University Press. Reimpreso (Peter Smith, Gloucester Mass., 1969), pág. 116.

en el cual el sistema permanezca adiabáticamente aislado, es decir, imposibilitado de todo intercambio de calor con su ambiente.

Sin embargo, las discusiones acerca del sentido del Segundo Principio comienzan cuando se quiere dar un significado preciso a conceptos que explícita o implícitamente están involucrados en el enunciado. Términos como “reversible”, “adiabático”, “cuasiestático” y otros que aparecen en la literatura termodinámica están sujetos a distintas interpretaciones. A esto debemos sumarle la discusión acerca de si la entropía está relacionada o no con la llamada “flecha del tiempo”.

Para aclarar la posible relación entre la entropía y la “flecha del tiempo”, usaremos provisoriamente el concepto intuitivo de “irreversibilidad”. Si se pudiese definir una magnitud que varíe durante las transformaciones irreversibles, manteniéndose constante durante las reversibles, podríamos predecir, para una evolución de un sistema entre dos estados dados, cuál de los dos precede al otro en el tiempo en ausencia de agentes externos. En el caso del equilibrio mecánico, sabemos que este papel lo cumple la energía potencial que el sistema tiene en un campo de fuerzas, donde son posibles espontáneamente todos aquellos procesos que implican una disminución de dicha energía potencial. En algún momento se supuso que en los sistemas termodinámicos la energía interna podría desempeñar un papel semejante, pero esta suposición debió descartarse cuando se comprobó que existen procesos espontáneos, como la mezcla isobárica e isotérmica de dos gases que se comportan idealmente, que ocurren sin variación de la energía interna.

Muchos autores sostienen que la entropía puede usarse como indicadora de la irreversibilidad de los procesos y fundamentan su opinión afirmando que la entropía tiene una característica distintiva: cuando en un sistema adiabático ocurren ciertos procesos físicos, su variación no puede ser negativa. Es nula si esas transformaciones físicas son reversibles y aumenta en las irreversibles (o espontáneas)<sup>2</sup>. Si, para ese tipo de transformaciones se conocieran únicamente los valores de la entropía en dos estados distintos, podría establecerse *a priori* su ordenamiento temporal. Muchos autores creen que este es un rasgo crucial, si no la verdadera esencia del Segundo Principio. Planck, por ejem-

plo, afirmaba que si no fuera por la existencia de los procesos irreversibles “...el edificio entero de la Segunda Ley se derrumbaría [...] y el trabajo teórico debería comenzar desde el principio”<sup>3</sup> y consideraba al incremento de la entropía como “una medida universal de la irreversibilidad”<sup>4</sup>. Una opinión similar fue expresada por Sklar en su libro sobre los fundamentos de la Mecánica Estadística “El hecho fundamental necesario para justificar la introducción de [ ... ] una entropía definida es la irreversibilidad de los procesos físicos.”<sup>5</sup>

En este aspecto, la Termodinámica parece estar en un agudo contraste con el resto de la Física clásica, en particular con la Mecánica que, al menos en la formulación de Hamilton, es simétrica para la reversión del tiempo. El problema de conciliar la flecha termodinámica del tiempo con la imagen de un mundo mecánico se concibe, a menudo, como uno de los problemas más profundos de las ciencias físicas.<sup>6</sup>

En algunas de las secciones siguientes daremos contraejemplos concretos de transformaciones espontáneas que van acompañadas por una disminución de la entropía, lo que hace que la variación de entropía no sea una medida de la irreversibilidad de los procesos.

## 12 - 2. Irreversibilidad de las transformaciones espontáneas

Nuestra experiencia nos enseña que para que en un sistema se produzca un proceso espontáneo debe existir alguna diferencia entre los valores de una magnitud intensiva en puntos diferentes del mismo, o entre el sistema y el ambiente. Así el paso de calor exige una diferencia de temperaturas; la circulación de una corriente eléctrica, una diferencia de potencial eléctrico; la difusión de un soluto en una solución, una diferencia de concentraciones, etc. Pero esta diferencia o in-

<sup>3</sup> Planck, M. (1897) *Vorlesungen über Thermodynamik*. Veit & Comp Leipzig. § 113.

<sup>4</sup> (*Ibid.* §134).

<sup>5</sup> Sklar, L. (1993) *Physics and Chance*, Cambridge University Press. Cambridge. Pág. 21.

<sup>6</sup> Ver, por ejemplo, Davies, P. (1974); *The Physics of Time Asymmetry*, Surrey University Press. London; Mackey, M. (1992); *Time's Arrow: the Origins of Thermodynamic Behavior*. Springer Verlag. New York; Price, H. (1996); *Time's Arrow and Archimedes' Point* Oxford University Press. Oxford.

<sup>2</sup> No todos los procesos físicos adiabáticos espontáneos van acompañados por un aumento de entropía. Así, por ejemplo, la expansión adiabática estrangulada de un gas que provoque su condensación ocurre con disminución de la entropía.

homogeneidad implica ausencia de equilibrio y, en consecuencia, todo proceso espontáneo por el sólo hecho de ocurrir, será termodinámicamente irreversible.

Algunos autores, en particular Tatiana Ehrenfest-Afanassjewa<sup>7</sup>, Landsberg<sup>8</sup> y Jauch<sup>9</sup>, sostienen que el Segundo Principio tiene poco que ver con la irreversibilidad o con la flecha del tiempo. Para ellos, el conflicto entre la irreversibilidad de la Termodinámica y el carácter reversible del resto de la Física es meramente ilusorio debido a la confusión provocada por la asignación descuidada del significado de los términos. Por ejemplo, Landsberg hace notar que el término “reversible” en Termodinámica no tiene nada que ver con el significado de este término en la Mecánica Clásica.

Otro problema es la llamada “aproximación al equilibrio”. Una de las suposiciones básicas de la Termodinámica afirma que todo sistema que es abandonado a su propia transformación, o sea, independiente de toda influencia externa, evolucionará eventualmente hacia un estado de equilibrio, llamado “estado muerto”, donde no ocurren posteriores cambios. A menudo se estima que este comportamiento es una consecuencia del Segundo Principio. Esta opinión es también sugerida por el hecho de que muchos estados de equilibrio se suelen caracterizar por un valor máximo de su entropía. Sin embargo, este punto de vista es problemático. La Termodinámica se ocupa de aquellos procesos en los que un sistema evoluciona de un estado de equilibrio a otro — obviamente, debido a la acción de algún agente externo. Sólo en los estados de equilibrio, las variables de estado de un sistema tienen valores definidos. Por lo tanto, la entropía no está definida para estados arbitrarios fuera del equilibrio. De modo que ¿cómo puede ser una consecuencia de este Principio la suposición de que tales estados evolucionan hacia el equilibrio?

En algunos casos las formulaciones del Segundo principio resultan paradójales. Autores prestigiosos, como Josiah Williard Gibbs, han admitido que la Termodinámica sólo permite describir sistemas en estados

de equilibrio, por lo que, estrictamente hablando, cuando un sistema experimenta una transformación, durante la misma carece de entropía. Sklar<sup>10</sup>, por ejemplo, sostiene que el Segundo Principio se refiere a procesos de un sistema *aislado* que comienzan y terminan en estados de equilibrio y afirma que la entropía del estado final nunca es menor que la del estado inicial. Pero, por definición, los estados de equilibrio se caracterizan por permanecer sin cambios a lo largo del tiempo a menos que se modifique alguna de sus condiciones exteriores. Por consiguiente, si un sistema está en *equilibrio* y *aislado* permanecerá en ese estado indefinidamente y no experimentará ninguna transformación.

Como hemos mencionado en la sección anterior, en la base del Segundo Principio hay la afirmación de que ciertos procesos son imposibles, como construir ciertos tipos de máquinas térmicas o que el calor se transfiera espontáneamente a un cuerpo que está a temperatura más alta. Pero el término “posible” (y algunos términos relacionados) puede ser entendido en varios sentidos. Generalmente “posible” se suele interpretar en tres aspectos:

1) “Disponibile en el mundo real” (o en la Naturaleza) Esta es el criterio seguido por Planck (y otros científicos). De acuerdo con esta concepción, que un proceso sea posible, no depende de la teoría que lo describe sino de su factibilidad real.

2) “Permitido por la teoría”. En este sentido, un proceso es posible si se puede establecer un modelo de teoría en el cual ese proceso ocurre. En 1949, Kurt Gödel, aplicando la teoría general de la relatividad, dedujo que un objeto que viaje a una velocidad inferior que la de la luz en el vacío puede arribar a su propio pasado<sup>11</sup>. Claro que, para eso, habría que curvar el espaciotiempo inclinando el cono de luz del objeto en movimiento de manera tal que toque el pasado y pueda formar una curva cerrada. Algo que, hoy en día, no es factible.

3) “Aprovechable”. En esta acepción “posible” es disponible para el ser humano”. Esta acepción, que podríamos llamar “antrópica”, hace a la noción dependiente de la condición humana. Así, por ejemplo, Lord Kelvin, al analizar la imposibilidad de construir má-

<sup>7</sup> Ehrenfest-Afanassjewa, T. (1959) “Preface to the Translation”, en P. Ehrenfest, and T. Ehrenfest Afanassjewa, “The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in mechanics”. Cornell University Press. Ithaca, pág. viii-x. Reimpreso por Dover, (1990) New York.

<sup>8</sup> Landsberg, P. (1956) “Foundations of thermodynamics”, Review of Modern Physics 28, 363-393.

<sup>9</sup> Jauch, J. (1972) *On a new foundation of equilibrium thermodynamics*, Foundations of Physics 2, 327-332.

<sup>10</sup> Sklar, L. (1974) *Space, Time, and Spacetime*. University of California Press. Berkeley. Pág. 381.

<sup>11</sup> Gödel, K. “An Example of a New Type of Cosmological Solutions of Einstein’s Fields Equations of Gravitation” *Review of Modern Physics* Vol. 21, July 1949, pp. 447 – 450.

máquinas térmicas que transformen íntegramente calor en trabajo, consideraba la pérdida de potencia motriz “disponible para el hombre”.

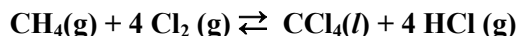
Hagamos ahora una breve referencia a la “flecha del tiempo”. Esta expresión fue introducida por Eddington en una discusión general sobre el “desgaste” del Universo. Es común la idea de que existe un “flujo del tiempo”, es decir, la sensación de que el tiempo está en movimiento, que el presente cambia continuamente hacia el futuro alejándose del pasado. ¿Este fluir es real? Si bien es parte del lenguaje común hablar del “flujo del tiempo” podríamos preguntarnos ¿con que velocidad transcurre el tiempo? Las simples respuestas “A un segundo por segundo” o “A una hora por hora” nos ponen en evidencia que el tiempo carece de velocidad. “El paso del tiempo” o “el tiempo pasa” son meras expresiones metafóricas que implican la ocurrencia de acontecimientos, de eventos a los que le asignamos un orden temporal.

Muchos autores, entre ellos Eddington<sup>12</sup>, Reichenbach<sup>13</sup> y Prigogine<sup>14</sup>, han afirmado que el Segundo Principio provee una fundamentación física a la idea del flujo del tiempo. Sostienen que la entropía aumenta en los procesos espontáneos y que este tipo de procesos tiene una secuencia cronológica caracterizable experimentalmente, por lo que el aumento de entropía sería un indicador de esa secuencia cronológica. Sin embargo, hay innumerables casos en lo que esto no ocurre. Si en condiciones ambientales — digamos a 25 °C y 1 bar — mezclamos cantidades estequiométricas de cloruro de hidrógeno y amoníaco, la reacción entre ambos gases genera *espontáneamente* un sólido blanco, cloruro de amonio y la entropía del sistema *disminuye*. De este modo, la experiencia prueba que el Segundo Principio no constituye el fundamento físico del “flujo del tiempo”.

### Ejemplo 12.1.

Expuesto a la fracción ultravioleta de la luz, el metano reacciona *espontáneamente* con cloro aún en condiciones ambientales. Si hay cloro suficiente el metano

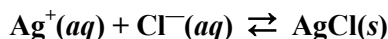
metano se puede clorar por completo para dar tetracloruro de carbono según:



A 25 °C y 1 bar, la entropía asociada a la formación de 1 mol de tetracloruro de carbono *disminuye* en 116,6 J/K.

### Ejemplo 12.2

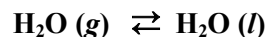
Cuando en condiciones ambientales se agrega una solución de iones cloruro a una solución de iones plata se forma *espontáneamente* cloruro de plata según:



A 25 °C y 1 bar, la entropía asociada a la formación de 1 mol de cloruro de plata *disminuye* en 32,9 J/K.

### Ejemplo 12.3

A 25° C y 1 bar, un mol de vapor de agua condensa *espontáneamente* transformándose en líquido según:



Asociada a esta transformación hay una *disminución* de la entropía de 118,92 J/K.

## 12 - 3. Carnot y la semilla del Segundo Principio de la Termodinámica

El Segundo Principio de la Termodinámica ha sido enunciado de las más diversas formas. Por una cuestión metodológica, que nos permitirá llegar a la definición de entropía, comenzaremos analizando aquellos enunciados que se refieren a la imposibilidad de convertir completamente el calor en trabajo en procesos cíclicos.

<sup>12</sup> Eddington, A. S. (1958). *The Nature of Physical World*. University of Michigan Press. Ann Arbor.

<sup>13</sup> Reichenbach, H. (1956) *The Direction of Time*. University of California Press. Berkeley.

<sup>14</sup> Prigogine, I. (1997) *The end of Certainty. Time Chaos and the New Laws of Nature*. The Free Press. New York. Capítulos 1 y 2.

Los primeros estudios serios destinados a comprobar si es posible o no convertir íntegramente en trabajo el calor que toma una máquina térmica fueron realizados por Nicolas Leonard Sadi Carnot quien publicó en 1824 un folleto titulado “*Reflexiones acerca de la potencia motriz del fuego y de las máquinas apropiadas para desarrollar esa potencia*”.

En estos capítulos emplearemos a menudo el término “fuente térmica” o su equivalente “reservorio de calor” para designar a un dispositivo — que se encuentra en el medio exterior del sistema en estudio — que tiene una capacidad calorífica tan grande que el calor que cede o absorbe del sistema con el que interactúa produce una variación de temperatura tan ínfima que no alcanza a ser registrada por los detectores de temperaturas más precisos que se disponen.

Una máquina térmica es un dispositivo que opera cíclicamente tomando calor de una fuente térmica llamada *manantial*, transforma parte del calor en trabajo y cede el resto a una fuente térmica que está a temperatura menor, llamada *refrigerante*. Hay máquinas cuyo funcionamiento es opuesto al que acabamos de comentar. El ejemplo más común de la vida cotidiana es el refrigerador. En este tipo de máquinas, llamadas máquinas refrigerantes, se insume trabajo para bombear calor de una fuente en contacto con el sistema y se entrega calor a una fuente que está a mayor temperatura. En este caso la fuente que suministra calor a baja temperatura al sistema se llama “bomba de calor”.

## 12 – 4. El ciclo de Carnot

Carnot propuso el estudio de una máquina cíclica que funcione reversiblemente consistente en un cilindro provisto de un émbolo de masa despreciable y que se puede mover sin rozamiento cuyo contenido es una masa gaseosa que cumple con la ley de Boyle - Mariotte. Por comodidad, nosotros elegiremos un cilindro de esa clase conteniendo un mol de gas ideal y analizaremos el funcionamiento de dicha máquina usando los conceptos modernos de calor, trabajo y energía interna.

La máquina térmica ideada por Carnot opera con dos fuentes que mantienen constantes sus temperaturas. Llamaremos  $T_2$  a la temperatura del manantial y  $T_1$  a la temperatura del refrigerante. El cilindro puede rodearse en cualquier momento con un material aislante que le permite efectuar transformaciones adiabáticas.

La máquina térmica de Carnot opera de la siguiente manera.

En la primera etapa el gas, que ocupa un cierto volumen  $V_A$ , se pone en contacto con el manantial y se regula la presión exterior de manera que sea siempre un infinitésimo inferior a la que el gas ejerce. Esto provoca su expansión reversible e isotérmica hasta alcanzar un volumen  $V_B$ . Esta transformación se representa en el diagrama  $p - V$  de la Figura 12 - 1.

Siendo el gas ideal, el trabajo realizado contra el medio exterior vendrá dado por

$$W_I = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (12 - 1)$$

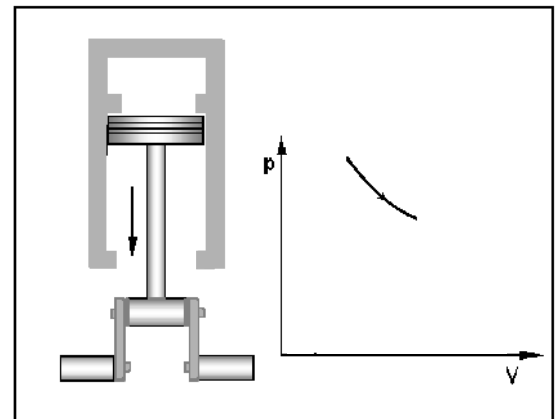


Figura 12 –1 Etapa I: Expansión isotérmica de una masa gaseosa ideal

Como en la expansión isotérmica de un gas ideal no hay variación de la energía interna el calor  $Q_2$  intercambiado en la Etapa I con el manantial será igual al trabajo de expansión

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (12 - 2)$$

En la segunda etapa se rodea al cilindro con el material aislante y se provoca una expansión reversible y adiabática hasta que el gas alcanza la temperatura del refrigerante,  $T_1$  y un volumen  $V_C$ . Esta transformación se representa mediante la segunda curva en el diagrama de la Figura 12 - 2.

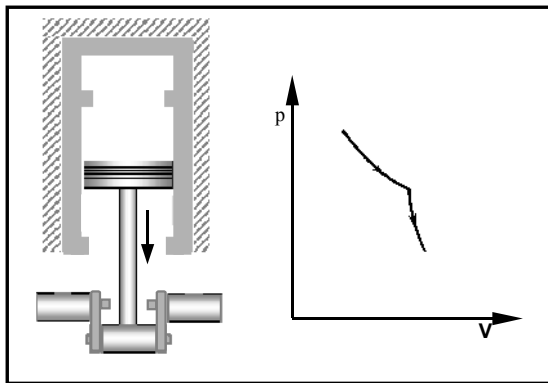


Figura 12 - 2. Etapa II. Expansión adiabática de una masa gaseosa ideal

El calor intercambiado en esta etapa es cero y el trabajo efectuado contra el medio exterior, suponiendo que la capacidad calorífica a volumen constante no varía con la temperatura, es:

$$W_{II} = -C_v(T_1 - T_2) = C_v(T_2 - T_1) \quad (12 - 3)$$

En la tercera etapa se quita el material aislante y se comprime reversiblemente el cilindro a la temperatura del refrigerante  $T_1$  hasta alcanzar un volumen  $V_D$ . Esta etapa se representa mediante la tercera curva en el diagrama  $p - V$  de la Figura 12 - 3. El trabajo de compresión viene dado por

$$W_{III} = RT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} \quad (12 - 4)$$

Siendo  $V_D < V_C$  el trabajo  $W_{III}$  en esta etapa será negativo y el calor intercambiado en esta etapa es igual al trabajo de compresión.

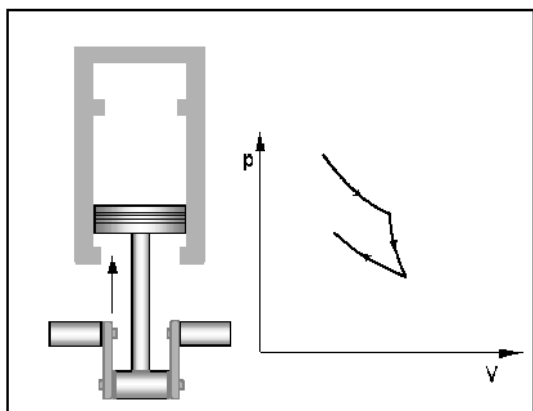


Figura 12 - 3 Etapa III. Compresión isotérmica de una masa gaseosa ideal

El volumen  $V_C$  se elige de manera tal que se encuentre sobre la misma adiábata que  $V_A$ .

En la cuarta y última etapa (Figura 12 - 4) se coloca nuevamente el material aislante y se comprime el gas en forma reversible y adiabática hasta que el gas alcance la temperatura del manantial  $T_2$  en la que el gas ocupa el volumen  $V_A$ . El calor intercambiado en esta etapa es nulo y el trabajo de compresión es

$$W_{IV} = C_v(T_1 - T_2) \quad (12 - 5)$$

donde  $C_v$  tiene el mismo valor constante que en la etapa II (ya que para un gas ideal es independiente del volumen y la presión).

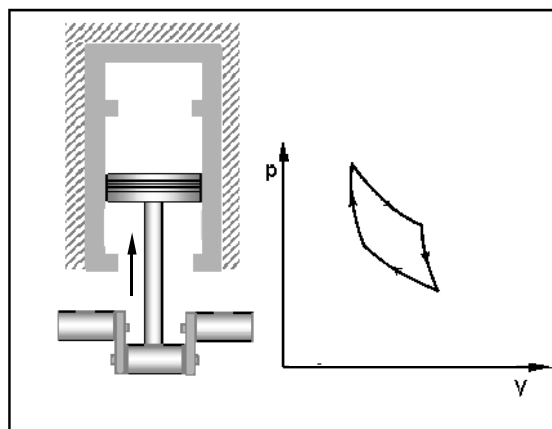


Figura 12 - 4. Etapa IV. Compresión adiabática de una masa gaseosa ideal

Al cabo de todo el ciclo, la variación de la energía interna es cero. El trabajo total viene dado por la suma de los trabajos realizados en las cuatro etapas.

$$W = W_I + W_{II} + W_{III} + W_{IV} \quad (12 - 6)$$

Los trabajos efectuados en las transformaciones adiabáticas, ecuaciones (12 - 3) y (12 - 5), tienen el mismo valor absoluto y signo contrario. Por lo tanto

$$W = W_I + W_{III} = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} + RT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} \quad (12 - 7)$$

Los volúmenes  $V_A$  y  $V_D$  están sobre la misma adiabática y los volúmenes  $V_B$  y  $V_C$  están también sobre una adiabática. Como el gas es ideal, esto nos permite escribir

$$\left(\frac{V_D}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1}$$

y

$$\left(\frac{V_C}{V_B}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1}$$

y la (12 - 7) se puede transformar en

$$\begin{aligned} W &= RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} + RT_1 \ln \frac{V_A}{V_B} \\ &= R (T_2 - T_1) \ln \frac{V_B}{V_A} \end{aligned} \quad (12 - 8)$$

Si dividimos esta expresión por la (12 - 2) tendremos

$$\frac{W}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (12 - 9)$$

El primer miembro de la (12 - 9) es el rendimiento de la máquina térmica ( $\eta$ ) y se puede escribir

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (12 - 10)$$

### Ejemplo 12.3.

Una máquina a vapor opera reversiblemente produciendo trabajo mediante vapor sobrecalentado a 140 °C. Calcular el rendimiento sabiendo que el agua del condensador se encuentra a 30 °C.

#### Solución:

Dado que la máquina opera reversiblemente su rendimiento sólo depende de las temperaturas absolutas de las fuentes caliente y fría. En este caso, las temperaturas absolutas son 413,15 K y 303,15. En consecuencia el rendimiento es

$$\eta = \frac{413,15 - 303,15}{413,15} = 0,266$$

## 12 - 5. El Teorema de Carnot

En el trabajo de Carnot mencionado anteriormente, éste deducía que dos máquinas térmicas que operasen *reversiblemente* entre dos temperaturas dadas tendrían el mismo rendimiento, independientemente del modo de operación y de la naturaleza de los materiales presentes en esas máquinas. Carnot llegó a esta conclusión sobre la base de suponer que si una de las máquinas tuviese mayor rendimiento que la otra, se las podría acoplar y generar trabajo sin consumo de calor. Esa conclusión se suele demostrar por reducción al absurdo.

Sean  $A$  y  $B$  dos máquinas térmicas que están conectadas al mismo manantial cuya temperatura es  $T_2$  y al mismo refrigerante, cuya temperatura es  $T_1$ . Sea  $T_2 > T_1$ . Supongamos que la máquina  $A$  tiene un rendimiento mayor que la máquina  $B$

$$\eta_A > \eta_B \quad \text{es decir} \quad \frac{W}{Q_2} > \frac{W'}{Q_2'}$$

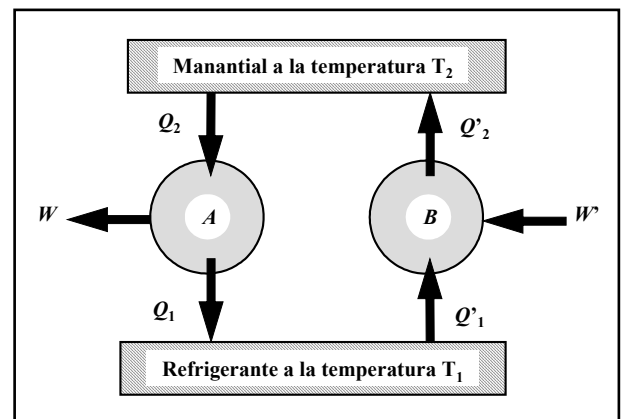


Figura 12 -5. Máquinas térmicas que operan reversiblemente con las mismas fuentes.

Supongamos, ahora, que acoplamos ambas máquinas de modo que en un cierto intervalo de tiempo la máquina  $A$  tome reversiblemente calor  $Q_2$  del manantial, transforme parte de ese calor en trabajo  $W$  y el exceso  $Q_1$  lo transfiera reversiblemente al refrigerante

y que, en el mismo lapso, absorbiendo un trabajo menor  $W'$  la máquina  $B$  tome reversiblemente el calor  $Q'_1 = Q_1$  del refrigerante y entregue reversiblemente calor  $Q'_2 = Q_2$  al manantial; (Figura 12 – 5)

Así acopladas, las máquinas  $A$  y  $B$  efectúan transformaciones cíclicas. Al cabo de cualquier ciclo, no hay variación de la energía interna del sistema. El calor intercambiado con el manantial será  $Q_2 - Q'_2 = 0$  y el calor intercambiado con el refrigerante  $Q'_1 - Q_1 = 0$ . Pero como la máquina  $A$  produce un trabajo  $W$  mayor que el que absorbe la máquina  $B$ , el trabajo neto al cabo de cada ciclo será  $W - W' > 0$ . De modo que sin consumo de calor la máquina combinada podría suministrar un trabajo equivalente a la diferencia entre los trabajos de las dos máquinas individuales y se habría construido, al menos en teoría, un *perpetuum mobile artificiae*.

La imposibilidad de la construcción de un móvil perpetuo artificial formó la base de los razonamientos de Carnot, por lo que concluyó:

*El rendimiento de cualquier máquina térmica que opere reversiblemente entre dos temperaturas depende exclusivamente de esas temperaturas.*<sup>15</sup>

Esta conclusión es una de las más importantes de la Termodinámica no sólo por sus implicancias teóricas sino también por sus aplicaciones prácticas en el desarrollo de máquinas térmicas cada vez más eficientes.

Carnot aceptó la imposibilidad de construir un móvil perpetuo como verdad indestructible sin asignarle un fundamento; dejó abierto el problema de si el principio es un axioma a priori o más bien un hecho empírico, deducido de las numerosas tentativas, siempre infructuosas, de producir el verdadero movimiento eterno.

Carnot no logró darse cuenta de la conservación de la energía, de la cual, sin saberlo, no lo separó más que un paso. El obstáculo que le impidió dar el paso decisivo fue su adhesión a la hipótesis de que el calor era un fluido indestructible, el *calórico*, hipótesis compartida entonces por buena parte de los físicos<sup>16</sup>.

<sup>15</sup> Siendo las temperaturas, las de las fuentes con las que la máquina intercambia calor.

<sup>16</sup> Fourier, cuya obra fundamental precede en dos años a la de Carnot, también había considerado el calórico

Carnot comparó la máquina térmica con un molino a agua; al igual que se necesita una caída de agua para hacer marchar un motor hidráulico, se requiere una caída de calórico para hacer marchar un motor térmico. Esta imagen le llevó a la conclusión de que el calor produce trabajo sólo por su descenso y que llega a la temperatura inferior sin que su cantidad haya disminuido. Basta, sostuvo Carnot, que el calórico pase del cuerpo caliente al cuerpo frío mediante una diferencia insignificante de temperaturas para que la variación de volumen del cuerpo que lo recibe produzca efectos mecánicos. ¿Cómo fue posible que Carnot, desconociendo la profunda transformación del calor en trabajo y mediante la suposición que la cantidad de calor pasa por la máquina sin experimentar variación, haya llegado a conclusiones exactas? Este sorprendente hecho se explica porque en la demostración de Carnot sólo se consideran las cantidades de calor que entran y salen a la temperatura superior, sin necesidad de decir algo respecto de aquellas que salen a la temperatura inferior.

Así se produjo la paradoja de que Carnot llegara a un resultado cierto, aunque su hipótesis era errónea<sup>17</sup>.

## 12 – 6. Los primeros enunciados del Segundo Principio

Los trabajos de Carnot anteceden en más de un cuarto de siglo al de Lord Kelvin quien enunciaría el Segundo Principio de manera similar y, si no fuera porque Carnot consideraba al calor como un fluido indestructible, su conclusión acerca de la imposibili-

---

como sustancia, claro que para el logro de su propósito — la descripción matemática de la conducción térmica — la naturaleza íntima del calor era indiferente.

<sup>17</sup> En 1878, casi medio siglo después de su muerte, el hermano donó a la Academia Francesa las notas inéditas que Carnot había escrito con posterioridad a la publicación de las “*Reflexions*”. Estas “Notas” prueban que Carnot revisó en los últimos años de su vida la hipótesis y que trató de calcular una cifra para el equivalente mecánico del calor. Su precoz y repentina muerte le impidió completar su labor; terminó sus días a los 36 años, víctima del cólera asiático. Su obra tan rica en ideas pasó inadvertida y pronto cayó en completo olvido, a pesar de los esfuerzos de Benoit Paul Emile Clapeyron quien, en 1834, le dio forma analítica a los razonamientos de Carnot y les agregó comentarios de notable claridad.



dad de transformar íntegramente en trabajo el calor absorbido en una transformación cíclica, se hubiese constituido en el primer enunciado del Segundo Principio.

El primero en formular un enunciado del Segundo Principio sobre la base de considera al calor y al trabajo como formas de energía fue Rudolf Julius Emanuel Clausius<sup>18</sup>

Carnot había afirmado que en el funcionamiento de cualquier máquina térmica el calor pasa de los cuerpos calientes a los fríos. Para hacer pasar calor en sentido opuesto, agregó Clausius, de los cuerpos fríos a los calientes, es necesario invertir un trabajo por lo menos igual a aquel que produciría el correspondiente proceso inverso.

*El calor no puede ascender espontáneamente de la temperatura baja a la superior.* Esta es la ley que Clausius enuncia en su memoria "*Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus ableiten lassen*" (Poggendorffs "*Annalen*", 1850).

1850 se considera como el año de nacimiento de la Termodinámica, de la cual la afirmación de Clausius es uno de sus pilares. Hoy llamamos a esa afirmación su Segundo Principio, siendo el primero el de la conservación de la energía, enunciado por Julios Robert Mayer en 1842 y publicado por Hermann von Helmholtz en 1847.

En su memoria de 1850 Clausius deja en claro que la equivalencia entre calor y trabajo debe entenderse como referida a la cantidad máxima de trabajo que puede ser producida por un ciclo mediante una transferencia de calor entre dos reservorios a determinadas temperaturas. El enunciado anterior acerca del comportamiento natural del calor es sólo un elemento en

su argumento para establecer este "zweiten Grundsatz" (segundo enunciado fundamental)

Un año antes, William Thomson, luego Lord Kelvin of Largs, había sugerido que sólo una determinada parte del calor disponible puede ser transformada en trabajo. La demostración de que el segundo principio define esta fracción que, en una máquina ideal perfectamente reversible, es transformable en trabajo, es el más hermoso resultado de la memoria de Clausius. Al hacer los cálculos relativos al ciclo de Carnot, en el caso de un gas ideal, Clausius reconoció que en la máquina que trabaja entre dos temperaturas dadas, la fracción transformada en trabajo es igual a la diferencia de estas dos temperaturas dividida por la temperatura absoluta más elevada. Dado que el rendimiento es independiente de la construcción de la máquina, la conclusión de Clausius tiene un alcance completamente general.

En 1851, Lord Kelvin en su artículo *On the Dynamical Theory of Heat* parafrasea el argumento de Clausius y formula el siguiente axioma:

*"It is impossible for a self-acting machine, unaided by any external agency, to convey heat from one body to another at a higher temperature."*<sup>19</sup>

También formula una variante mediante la cual se puede obtener también el llamado teorema de Carnot:

*"It is impossible, by means of inanimate material agency, to derive mechanical effect from any portion of matter by cooling it below the temperature of the coldest of the surrounding objects."*<sup>20</sup>

En términos modernos, el enunciado de Clausius de 1850 se puede expresar

*Es imposible transferir calor de un cuerpo a otro que está a temperatura más elevada sin intervención de algún agente externo.*

<sup>18</sup> **Rudolf Julius Emanuel Clausius** (1822 -1888) nació en Köslin (actualmente Koszalin, Polonia), estudió en las universidades de Berlín y Halle. Debutó como profesor en la escuela de artillería, en Berlín. Durante la guerra francoprusiana, se enroló voluntariamente en el servicio sanitario y fue condecorado por los dos gobiernos en lucha. Jamás hizo experimentos, fue un teórico puro. A pesar de su excepcional capacidad matemática, nunca perdió de vista el significado físico de las ecuaciones matemáticas y, además, supo deducir admirables conclusiones de los resultados empíricos de otros. Siempre atento al sentido físico de los símbolos, al tratar matemáticamente el problema de Carnot, descubrió la noción fundamental de la entropía, que había pasado inadvertida a Carnot, Clapeyron y aun a William Thomson, que se acercó a ella en su primer estudio (1849), sin reconocerla.

<sup>19</sup> Es imposible para una máquina de acción automática, no ayudada por un agente externo, transportar calor de un cuerpo a otro a mayor temperatura **Thomson, W (1851)** *On the dynamical theory of heat. parts i-iii*, en **Thomson, W. (1882)**, *Mathematical and Physical Papers*, Vol. 1 (1882), Pág. 181.

<sup>20</sup> Es imposible, por medio de un agente material inanimado, obtener un efecto mecánico de cualquier porción de materia enfriándola por debajo de la temperatura del objeto más frío del entorno. *Ibid.* Pág. 179.

y el de Lord Kelvin de 1851 podría condensarse

*No es posible construir una máquina cíclica que, al cabo de un cierto número de ciclos, produzca trabajo a partir del calor tomado de una fuente caliente, sin transferir parte de este calor a una fuente fría.*

Notemos que tanto el enunciado de Clausius como el de Lord Kelvin, se refieren a impotencias. Al igual que el Primer Principio, estos enunciados mantienen su validez en tanto no se pruebe lo contrario.

La máquina térmica que operando cíclicamente produzca como *único efecto* tomar calor de una fuente y transformarlo íntegramente en trabajo, fue bautizada, en 1892, por Wilhelm F. Ostwald como *móvil perpetuo de segunda especie*. Por lo tanto, el Segundo Principio también se enuncia:

*“Es imposible construir un móvil perpetuo de segunda especie”*

Mientras que el enunciado de Clausius se refiere a que el calor sólo puede fluir espontáneamente en el sentido de las temperaturas decrecientes, el enunciado de Lord Kelvin se refiere a la imposibilidad de transformar íntegramente el calor en trabajo en una transformación cíclica. A primera vista parecen enunciados diferentes. Sin embargo, son maneras equivalentes de referirse a la misma imposibilidad según puede deducirse fácilmente: si el enunciado de Clausius fuese falso el calor cedido por una máquina a su refrigerante fluiría espontáneamente a la fuente caliente, con lo que este se mantendría en el mismo estado y el resultado sería un móvil perpetuo de segunda especie. Si fuese falso el enunciado de Kelvin, y al cabo de un determinado número de ciclos el calor tomado de una fuente térmica se podría transformar íntegramente en trabajo, ese trabajo podría mover un generador eléctrico y, haciendo pasar la corriente producida a través de una resistencia óhmica, se obtendría calor a temperatura elevada con lo que, el resultado final sería el pasaje de calor de una fuente a otra de temperatura más alta sin la intervención de un agente externo.

En la sección 10 – 5 hemos visto que en una expansión isotérmica reversible de un gas ideal la variación de la energía interna es nula. Por lo tanto, de acuerdo con el Primer Principio, el trabajo realizado es exactamente igual al calor absorbido por el sistema. En otras palabras: en estos procesos el calor se convierte completamente en trabajo. Sin embargo, tenemos que hacer notar que esta conversión va acompa-

ñada por un aumento en el volumen del gas, de modo que ha quedado un efecto sobre el sistema. El sistema ha sufrido un cambio pero si se restablece el volumen original mediante una compresión reversible, se ejecutará trabajo contra el sistema, y se liberará una cantidad equivalente de calor. Las cantidades de calor y trabajo comprometidas en el proceso son exactamente las mismas que las implicadas en la expansión original. De esta manera, el resultado final de la expansión y compresión isotérmicas será que el sistema habrá adquirido su estado original, pero tanto el calor total intercambiado como el trabajo total de expansión serán nulos. Lo expuesto anteriormente es un ejemplo de una experiencia general, según la cual no es posible convertir calor en trabajo mediante un ciclo isotérmico, esto es, a temperatura constante. Este se puede considerar como otro aspecto del Segundo Principio de la Termodinámica.

En el Capítulo I dijimos que las conclusiones a las que arriba la Termodinámica son siempre el resultado de la observación macroscópica. La inversión de los procesos espontáneos ha sido sistemáticamente negada por dicha observación. Si considerásemos sistemas no macroscópicos podría ocurrir la inversión de un proceso espontáneo tendría cierta probabilidad de ocurrencia. Consideremos el siguiente ejemplo: Si tenemos dos recintos que se pueden interconectar mediante una válvula y si en uno de ellos hay una masa gaseosa a presión elevada y en el otro se ha hecho el vacío, la observación macroscópica revelará que al abrir la válvula, el gas pasará del recinto donde la presión era elevada al recinto en el que se había hecho el vacío. Esa transformación ocurre espontáneamente y, si la temperatura es homogénea en todo el sistema, el mismo alcanza el equilibrio cuando el valor experimental de la presión es el mismo en todos los puntos. Macroscópicamente no se observará que el proceso opuesto tenga lugar: que el gas distribuido uniformemente se concentre en uno de los recintos y que en el otro se haga el vacío. Supongamos ahora que en lugar de una masa finita de gas, hubiese un número reducido de moléculas, digamos cuatro. No sería improbable que además de estar distribuidas entre los dos recintos, en algún instante estén todas en uno solo de ellos.

Debemos recalcar, entonces, que el Segundo Principio de la Termodinámica es aplicable a los sistemas macroscópicos. Los sistemas de este tipo son los que se estudian experimentalmente y en ellos no se han observado, hasta ahora, excepciones. Se ha comprobado desde hace tiempo que la imposibilidad o, mejor dicho, la improbabilidad de invertir los procesos espontáneos, está basada en la incapacidad de determi-

nar calores y trabajos intercambiados en sistemas formados por moléculas individuales o por pequeños grupos de moléculas.

## 12 - 6. Rendimiento máximo de una máquina térmica

Hemos visto que en una expansión reversible de un gas, la diferencia entre la presión externa y la presión del sistema debe ser infinitesimal y para el cálculo del trabajo de expansión se puede reemplazar la primera por la segunda. En una expansión real, para que la misma se produzca, la presión externa debe ser *sensiblemente* inferior a la presión del sistema. Esto es válido tanto para expansiones isotérmicas como adiabáticas. En una compresión real, la presión externa debe ser *sensiblemente* mayor que la presión del sistema. En consecuencia, el trabajo que absorbe el sistema es mayor en valor absoluto, pero recordemos que tiene signo negativo. Esto es válido tanto para compresiones isotérmicas como adiabáticas.

Comparemos el ciclo de Carnot, analizado en la Sección 12 - 4, con un ciclo que atraviese por los mismos cuatro estados *A*, *B*, *C* y *D* pero en forma irreversible. En las etapas I y II las expansiones reversibles producen un trabajo mayor que las irreversibles. En las compresiones reversibles de las etapas III y IV el sistema absorbe menos trabajo que en las irreversibles. En consecuencia, el trabajo total dado por la (12 - 6) será mayor en las reversibles que en las irreversibles. Como el calor que toma del manantial es el mismo en ambos casos, el rendimiento es mayor en el ciclo reversible que en el irreversible. Queda para el lector demostrar que el rendimiento es máximo para una máquina que opere entre dos fuentes dadas.

## 12 - 7. La Escala Absoluta de temperaturas

La ecuación (12 - 10) no sólo nos dice que el rendimiento de una máquina térmica que opere reversiblemente depende únicamente de la diferencia de temperaturas sino, además, que para una diferencia de temperaturas entre el manantial y el refrigerante dada, el rendimiento es tanto mayor cuanto más baja es la

temperatura de la fuente fría. Estas consideraciones hicieron que en 1848, Lord Kelvin propusiera una escala de temperaturas basada sobre el rendimiento de una máquina térmica reversible. La ventaja de tal escala radica en lo siguiente: Los termómetros utilizan la variación de una propiedad termométrica dada: el volumen de una determinada sustancia, la presión que ejerce un gas, la resistencia eléctrica de un conductor, etc. En cada caso la relación entre el valor de la propiedad termométrica y la temperatura se supone conocida. Pero según la propiedad termométrica que se elija se tendrá una determinada escala y por lo tanto habrá que construir el aparato adecuado para visualizarla. Así, por ejemplo si se elige el volumen de una masa de mercurio los detalles constructivos serán sustancialmente diferentes que si se hubiese elegido la resistencia eléctrica de esa misma masa o el volumen de una masa de hidrógeno. En cambio, el rendimiento de una máquina térmica que opere reversiblemente es independiente de la naturaleza de los materiales que lo forman y del tipo de transformación cíclica que la máquina realiza. Esta escala de temperaturas se llama *escala termodinámica* y es la que se utiliza en todos los estudios termodinámicos y fisicoquímicos. Lord Kelvin sugirió que esta escala se basase sobre una relación lineal entre los calores intercambiados y las temperaturas respectivas. Sean  $Q_2$  es el calor tomado al manantial y  $Q_1$  el calor cedido a la fuente fría, y  $\theta_2$  y  $\theta_1$  las respectivas temperaturas termodinámicas. Prescindiendo del signo de los calores, la proporcionalidad entre el calor y la temperatura absoluta de cada fuente se expresa

$$\frac{Q_2}{\theta_2} = \frac{Q_1}{\theta_1} \quad (12 - 12)$$

que se puede escribir

$$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{\theta_2 - \theta_1}{\theta_2} \quad (12 - 13)$$

El primer miembro de la (12 - 13) es, de acuerdo con la (12 - 11), precisamente el rendimiento de una máquina térmica que opera reversiblemente entre esas dos fuentes. De aquí se concluye que

$$\frac{\theta_2 - \theta_1}{\theta_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (12 - 14)$$

El cero de la escala termodinámica se encuentra haciendo  $\theta_1 = 0$ . En este caso el rendimiento  $W/Q_2 = 1$ .

Como vimos anteriormente, esto sólo es posible si  $T_1 = 0$ , es decir, si el refrigerante se encuentra en el cero de la escala de temperaturas del gas ideal. A partir de esta condición y de la identidad de las ecuaciones (12 - 13) y (12 - 11) se encuentra que ambas escalas tienen no sólo el mismo cero sino que el intervalo de variación de temperaturas es el mismo. Esta equivalencia entre la escala del gas ideal y la termodinámica, hace que ambas se puedan considerar *absolutas*, o sea, independientes de la naturaleza de la sustancia termométrica. Esta es la justificación para el uso del símbolo  $K$  para las llamadas temperaturas absolutas basadas sobre el termómetro de gas ideal.

## 12 - 8. Entropía

La expresión (12 - 10) puede escribirse:

$$\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = 0.$$

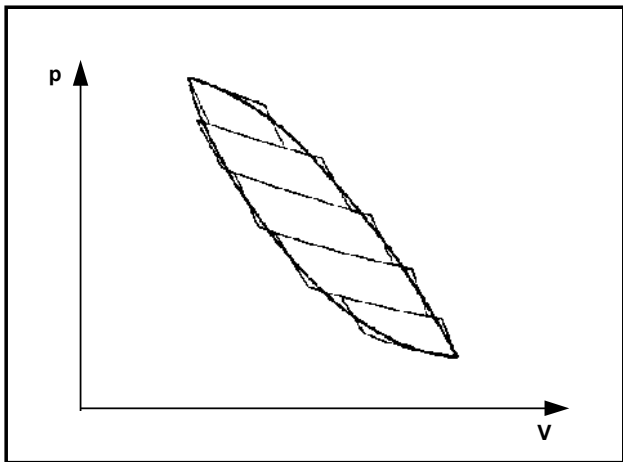


Figura 12 - 6. Transformación cíclica que, en el caso límite, se puede suponer como infinitos ciclos de Carnot

Cualquier ciclo reversible formado por procesos isotérmicos unidos entre sí por tramos adiabáticos puede descomponerse en una suma de ciclos de Carnot, tal como ilustra la Figura (12 - 6). A cada uno de los cuales es aplicable la (12 - 15); en consecuencia, dicha expresión ha de ser válida también para tales ciclos suma.

Puesto que todo proceso cíclico reversible puede aproximarse por una serie de procesos isotérmicos y

adiabáticos reversibles suficientemente pequeños, cabe considerar cualquier ciclo reversible como la suma de gran número de ciclos de Carnot de dimensiones infinitesimales. Llamando  $\delta Q$  al calor intercambiado durante cada uno de los procesos elementales, e integrando para toda la transformación cíclica, se cumplirá:

$$\oint (\delta Q_{rev} / T) = 0 \quad (12 - 16)$$

Esta es la condición necesaria y suficiente para que la expresión entre paréntesis sea la diferencial exacta de una función de estado. Esta función de estado, a propuesta de Clausius en 1865, se denomina *entropía*, (del griego  $\epsilon\nu\tau\rho\omicron\pi\eta$ : *evolución*) y se la representa mediante el símbolo  $S$ . Para una transformación infinitesimal

$$dS = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} \quad (12 - 17)$$

Es decir

*La entropía es una función termodinámica de estado cuya variación puede medirse por el cociente entre el calor que intercambia un sistema en una transformación reversible con una fuente a la temperatura  $T$  y el valor de esa temperatura.*

De esta manera, el Segundo Principio de la Termodinámica nos permite definir una función de estado, de la misma manera que el Primer Principio, nos llevó a la definición de la energía interna.

Al igual que la energía interna y la entalpía, la entropía es una coordenada extensiva. Esto es, para *una sustancia dada en un modo de agregación dado y a una temperatura y presión dadas*, la entropía tiene un valor que depende de su masa.

Podemos trazar un paralelismo entre los conceptos de calor y trabajo, que son dos aspectos de la energía. Ninguno de ellos es función de estado, pero en los procesos reversibles es posible encontrar para ambos un factor que los transforme en funciones de estado. Así, para el trabajo de expansión, el factor integrante es  $1/p$ , ya que

$$\left(\frac{\partial W}{\partial p}\right)_{rev} = dV$$

y para el calor intercambiado en forma reversible es, como hemos visto,  $1/T$ ; en ambos casos, el factor integrante es la inversa de una propiedad intensiva.

#### Ejemplo 12.4.

Calcular la variación de entropía asociada a una transformación cíclica reversible.

#### Solución:

Siendo la entropía una función de estado, al cabo de una transformación cíclica su variación es nula.

### 12 - 9. Diagramas entrópicos

Es frecuente representar los cambios de estado de un sistema en diagramas temperatura - entropía, llamados *diagramas entrópicos*. En un diagrama entrópico el ciclo de Carnot queda representado por un rectángulo (Fig. 12 - 7).

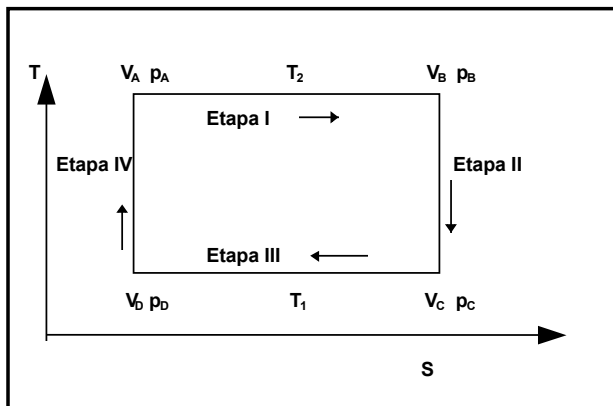


Fig. 12 - 7.- Ciclo de Carnot en el diagrama  $T$ - $S$ .

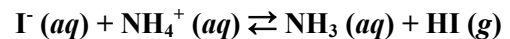
### 12 - 10. Cambios entrópicos en procesos reversibles

Dado que la entropía es una función de estado, el cambio entrópico que se origina cuando un sistema

evoluciona de un estado a otro se puede calcular eligiendo cualquier transformación entre esos dos estados. En los procesos adiabáticos reversibles  $\delta Q$  es cero y, de acuerdo con (12 - 17), también lo será  $dS$ ; es decir, los procesos adiabáticos reversibles *en los que la composición permanece constante y no hay cambios en el modo de agregación o en la estructura cristalina*, son también isentrópicos. Si en un proceso adiabático, se produce una reacción química la entropía del sistema variará en función de los cambios de las masas de las sustancias actuantes. Si en un proceso adiabático se producen cambios en el modo de agregación o de estructura cristalina de una o más sustancias, la entropía puede aumentar o disminuir aunque el sistema no intercambie calor con el medio exterior.

#### Ejemplo 12.5

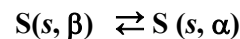
En condiciones estándar, la reacción



va acompañada por un aumento de entropía de 93,19  $J/K$  aunque el sistema no intercambie calor con el medio exterior.

#### Ejemplo 12.6

En condiciones estándar, la transformación adiabática de azufre monoclinico a azufre rómbico



va acompañada por una disminución de la entropía de 0,8  $J/K$  aunque el sistema no intercambie calor con el medio exterior.

En los procesos isotérmicos el cálculo de la variación de entropía resulta sumamente sencillo. Consideremos, por ejemplo, los cambios de en el modo de agregación de una sustancia pura. Si la presión se mantiene constante, en tanto coexistan ambas fases, la temperatura también lo hace. Hemos visto que el calor intercambiado por un sistema con su medio exterior en una transición de fase a presión constante viene dado por la variación de entalpía asociada a dicho proceso. Es decir

$$Q_P(i,j) = \Delta H_{(i,j)}$$

Luego, la variación de entropía en una transición isobárica e isotérmica será

$$S_j - S_i = \Delta S_{i,j} = \frac{\Delta H_{i,j}}{T} \quad (12 - 18)$$

### Ejemplo 12.7.

En 1884, H. Trouton encontró una relación empírica entre el calor de vaporización de muchos líquidos y su temperatura absoluta. Dicha relación es

$$\frac{\Delta H^M_{2,3}}{T_{ebull}} \cong 88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Esta regla se cumple para un gran número de líquidos cuyas masas moleculares relativas sean de alrededor de 100 y siempre que no estén asociados en esa fase. Notemos que el primer miembro de la ecuación es la entropía de vaporización. No existe razonamiento termodinámico que permita deducir esta regla. Sin embargo, pese a ser aproximada, es muy útil en algunos casos, permitiendo el cálculo de la presión de vapor a una determinada temperatura conociendo el calor molar de vaporización en el punto de ebullición.

En la tabla de la Figura 12 - 8 podemos apreciar los valores de la entropía molar de vaporización de algunas sustancias y su correspondencia con la regla de Trouton

Sustancia	$\Delta H^M_{2,3}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$T_{2,3}$ (K)	$\Delta S^M_{2,3} = \Delta H^M_{2,3}/T$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Benceno C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	30,8	353,1	87,2
Ciclohexano (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	30,1	353,7	85,1
Sulfuro de carbono CS <sub>2</sub>	27,2	319,0	85,3
Éter etílico (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )O	27,0	307,0	87,9
Fosgeno (Cl <sub>2</sub> CO)	24,4	280,8	86,9
Cloroformo (Cl <sub>3</sub> CH)	29,7	334,3	88,8
Cloruro de acetilo (CH <sub>3</sub> CO.Cl)	28,5	323,9	88,0

Figura 12 - 8. Entropías molares de vaporización de algunas sustancias

Consideremos un proceso isobárico en el que la temperatura varía. Siendo  $Q_P = \Delta H$ , la variación de entropía para una transformación infinitesimal será

$$dS_p = \frac{dH_p}{T} = \frac{C_p dT}{T} = C_p d \ln T \quad (12 - 19)$$

y para una transformación reversible isobárica finita entre dos estados  $A$  y  $B$  en la que se pueda considerar a  $C_p$  constante.

$$S_B - S_A = \Delta S_p = C_p \ln \frac{T_B}{T_A} \quad (12 - 20)$$

De manera análoga, para una transformación reversible isométrica finita entre dos estados  $A$  y  $B$  en la que se pueda considerar a  $C_v$  constante.

$$S_B - S_A = \Delta S_v = C_v \ln \frac{T_B}{T_A} \quad (12 - 21)$$

En el Capítulo 10 hemos visto que para cualquier transformación reversible en la que haya trabajo útil

$$\delta Q_{rev} = dE + pdV$$

y de la definición (12 - 17) resulta

$$dS = \frac{dE + pdV}{T}$$

Como  $dE = C_V dT$ , donde  $C_V$  es la capacidad calorífica a volumen constante de ese sistema

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + pdV = C_V d \ln T + pdV \quad (12 - 22)$$

La expresión (12 - 22) establece la variación de entropía en un proceso infinitesimal, reversible, sin producción de trabajo útil en función de la capacidad calorífica del sistema y sus variables de estado. Su integración suministra otro método para evaluar variaciones de entropía en este tipo de procesos.

Para el caso particular que la transformación reversible sin producción de trabajo útil la efectúe un gas que se comporta idealmente,  $p = nRT/V$  y

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (12 - 23)$$

Si el intervalo de temperaturas  $[T_A, T_B]$  en que se efectúa la transformación permite suponer que  $C_V$  se mantiene constante

$$S_B - S_A = \Delta S = C_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (12 - 24)$$

Un caso particular se plantea con la integración indefinida de la (12 - 23). Aún en el caso de que  $C_V$  sea independiente de la temperatura

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + S_0 \quad (12 - 25)$$

La constante de integración  $S_0$  no se puede deducir mediante procedimientos basados exclusivamente en la Termodinámica Clásica. Veremos más adelante que la Termodinámica Estadística provee el método adecuado para determinarla.

La ecuación (12 - 24) se suele escribir también de la forma

$$S_B - S_A = \Delta S = C_P \ln \frac{T_B}{T_A} - nR \ln \frac{p_B}{p_A} \quad (12 - 26)$$

### Ejemplo 12.8.

0,2 moles de gas ideal monoatómico que se encuentran a 400 K y 0,4 atm se expanden violentamente hasta triplicar su volumen. Alcanzado el equilibrio térmico con su medio exterior a 600 K la presión que ejerce esa masa es de 0,2 atm. Calcular la variación de entropía asociada a ese proceso

### Solución

Si bien el proceso es irreversible, tanto el estado inicial como el final son estados de equilibrio. Siendo la entropía una función de estado, su variación es independiente de la transformación. Por lo tanto, podemos imaginar que el sistema sufre una transformación reversible y equivalente entre esos dos estados.

En el estado inicial, el volumen de la masa gaseosa es

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{0,2 \times 0,082 \times 400}{0,4} = 16,4 \text{ litros}$$

El volumen final es el triple del volumen inicial, es decir  $3 \times 16,4 = 49,2$  litros. Siendo el gas ideal monoatómico su capacidad calorífica molar es  $3/2 R$ , la variación de entropía será

$$\begin{aligned} S_B - S_A = \Delta S &= C_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A} \\ &= 0,2 \times \frac{3}{2} \times 0,082 \times \ln \frac{600}{400} + 0,2 \times 0,082 \times \ln \frac{49,2}{16,4} \\ &= 0,028 \frac{\text{cal}}{\text{K}} \end{aligned}$$

## 12 - 11. Entropía de mezcla

Supongamos que el sistema termodinámico en estudio es un recipiente en cuyo interior hay un tabique que separa dos gases ideales  $A$  y  $B$ . Sean  $n_A$  el número de moles del gas  $A$  y  $V_A$  el volumen que ocupa ese gas a un lado del tabique y  $n_B$  el número de moles de gas  $B$  que ocupa un volumen  $V_B$  al otro lado del tabique. Ambos gases se encuentran a la misma presión y temperatura y

son químicamente inertes uno respecto del otro. Al eliminar el tabique se producirá la mezcla de estos gases. Calcularemos la variación de entropía que acompaña a ese proceso.

La entropía inicial de ese sistema dada por la (12 - 25) será

$$S_{inic.} = n_A C_{V_A} \ln T + n_A R \ln V_A + \\ + n_B C_{V_B} \ln T + n_B R \ln V_B + S_0$$

Producida la mezcla, el volumen total del sistema  $V$  será igual a  $V_A + V_B$  y la entropía final será

$$S_{final} = n_A C_{V_A} \ln T + n_A R \ln V + \\ + n_B C_{V_B} \ln T + n_B R \ln V + S_0$$

y la variación de entropía será

$$S_{final} - S_{inic.} = n_A R \ln \frac{V}{V_A} + n_B R \ln \frac{V}{V_B} \\ = -R \left[ n_A \ln \frac{V_A}{V} + n_B \ln \frac{V_B}{V} \right]$$

pero

$$\frac{V_A}{V} = \chi_A$$

y

$$\frac{V_B}{V} = \chi_B$$

$\chi_A$  y  $\chi_B$  son las respectivas fracciones molares de los gases  $A$  y  $B$  en la mezcla gaseosa, de modo que la variación de entropía que acompaña a la producción de esta mezcla será

$$\Delta S_{mezcla} = -R [n_A \ln \chi_A + n_B \ln \chi_B]$$

Para la formación de una mezcla de un número mayor de gases ideales que no reaccionen químicamente entre sí.

$$\Delta S_{mezcla} = -R \sum n_i \ln \chi_i \quad (12 - 27)$$

La expresión (12 - 27) permite una conclusión importante: Siendo la fracción molar de cualquier constituyente en una solución menor que la unidad, su logaritmo es negativo y por lo tanto, todos los términos incluidos en la sumatoria son negativos. Como  $R$  es positivo y el segundo miembro de la ecuación va precedido de un signo negativo,  $\Delta S > 0$ . Aún en el caso de gases que se comporten como ideales y que no reaccionen químicamente entre sí, su mezcla isotérmica e isobárica va acompañada por un aumento de entropía. Se puede demostrar que lo mismo ocurre con la formación de una solución ideal líquida o sólida.

Este es uno de los ejemplos que han desvelado a los científicos desde la segunda mitad del siglo XIX. "¿Cómo es posible", se preguntaron, "que en un sistema que no intercambia calor ni trabajo con su entorno y que no modifica su energía interna, ni sus variables de estado, aumente una de sus propiedades termodinámicas?"<sup>21</sup>

### Ejemplo 12.9.

El  $H_2$  en el 0 K, aún formando un cristal perfecto, no se puede considerar una "sustancia pura" sino una mezcla de  $\frac{3}{4}$  partes de  $o$ - $H_2$ , distribuido uniformemente en sus 9 estados cuánticos diferentes, y  $\frac{1}{4}$  de  $p$ - $H_2$ . Calcular la variación de entropía asociada a esa mezcla.

### Solución:

Si consideramos un mol de  $H_2$  normal en el 0 K, la fracción molar de cada estado cuántico de  $o$ - $H_2$  será

$$\frac{3}{4} \times \frac{1}{9} = \frac{1}{12} \text{ mol}$$

La fracción molar del  $p$ - $H_2$  será

$$\frac{1}{4} \text{ mol}$$

Luego, la entropía de mezcla será

<sup>21</sup> Si en las condiciones del ejemplo se mezclan masas de gases ideales distintos en cualquier proporción, — por ejemplo, 99,9% de gas  $A$  y 0,01% de gas  $B$  — hay aumento de la entropía del sistema. Pero si se mezclan masas del mismo gas la entropía permanece constante. Esto se conoce como "paradoja de Gibbs" y se resuelve aplicando la Termodinámica Estadística.



$$\Delta S_{mezcla} = R \left( \frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \ln \frac{1}{12} \right) = 2,21 R =$$

$$= 18,38 \frac{J}{mol K}$$

Además de esta entropía de mezcla debe contabilizarse la entropía de mezcla debida a que el espín nuclear de cada átomo puede orientarse de 2 maneras diferentes

## 12 - 12. Relación entre entropía y variables de estado

### 12 - 12.1 Variación de la entropía con la temperatura

Siempre que el trabajo que efectúa un sistema en una transformación reversible sea únicamente trabajo de expansión

$$dS = \frac{dE + pdV}{T}$$

Para un cambio infinitesimal isométrico,  $dV = 0$  y

$$dS_V = \frac{dE_V}{T}$$

que se puede escribir

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{1}{T} \quad (12 - 28)$$

El hecho de que la entropía y la energía interna sean funciones de estado y que sus diferenciales sean exactas permite expresar la (12 - 27) en función de las variables de estado.

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}{\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V} = \frac{1}{T}$$

recordando que

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = C_V \quad (10 - 8)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (12 - 29)$$

para una variación infinitesimal de entropía en un proceso isométrico

$$dS_V = C_V d \ln T \quad (12 - 30)$$

cuya integral entre dos estados  $A$  y  $B$  es

$$(S_B - S_A)_V = \int_{T_A}^{T_B} C_V d \ln T \quad (12 - 31)$$

si en el intervalo de temperaturas se puede considerar que  $C_V$  es constante

$$(S_B - S_A)_V = C_V \ln \frac{T_B}{T_A} \quad (12 - 32)$$

Un problema que se plantea en la resolución de la (12 - 29) es la integración entre 0 y  $T$

$$S_V = \int_0^T C_V d \ln T + S_0 \quad (12 - 33)$$

dado que se debe conocer  $S_0$ , la entropía en el cero absoluto. Este será un tema de estudio del Tercer Principio de la Termodinámica.

### Ejemplo 12.10.

En muchos textos se dice que la ecuación 12 - 28 constituye la definición termodinámica de temperatura. Discuta la validez de este criterio.

### Solución

La ecuación (12 - 28) puede escribirse

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

Una primera lectura de esta ecuación nos dice que la temperatura de un sistema viene medida por la velocidad de variación de su energía interna con la entropía en cualquier proceso reversible e isométrico. Lo que es técnicamente correcto. Pero esto no implica una *definición* de temperatura ya que la definición de entropía es  $dS = \delta Q_{rev}/T$ . Si explicitamos esto en la ecuación anterior se leerá “la temperatura es una coordenada de los sistemas que viene medida por la velocidad de variación de la energía interna con el calor intercambiado por unidad de temperatura en forma reversible en una transformación isométrica”. Enunciado que incluye el término temperatura lo que invalida su empleo como definición.

Siempre que el trabajo que efectúa el sistema sea trabajo de expansión y la transformación sea reversible e isobárica

$$dH_p = TdS_p \quad (12 - 34)$$

ya que el calor intercambiado a presión constante viene dado por la variación de la entalpía.

Siendo  $dH_p = C_p dT$ , la variación de entropía en este tipo de procesos se puede obtener mediante:

$$(S_B - S_A)_p = \int_{T_A}^{T_B} C_p d \ln T \quad (12 - 35)$$

Si, en el intervalo considerado,  $C_p$  puede considerarse independiente de la temperatura

$$S_B - S_A = C_p \ln \frac{T_B}{T_A} \quad (12 - 36)$$

Las expresiones encontradas para la variación de entropía con la temperatura en procesos isométricos e isobáricos reversibles, son completamente generales y por lo tanto aplicables a *cualquier* sistema con independencia de su naturaleza y modo de agregación. Debemos remarcar, sin embargo que si durante el proceso hay un cambio en el modo de agregación debe adicionarse la variación de entropía que acompaña a ese cambio.

## 12 - 12.2. Variación de la entropía con el volumen y la presión

Hemos visto que para una transformación reversible

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

y que si el trabajo es solo de expansión

$$dS = \frac{dE + pdV}{T}$$

que se puede escribir

$$pdV = TdS - dE$$

a temperatura constante

$$p = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \quad (12 - 37)$$

Derivando la (12 - 37) respecto a la temperatura a volumen constante

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} \quad (12 - 38)$$

Recordando que

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = C_V \quad (10 - 8)$$

y que

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (12 - 29)$$

Las derivadas segundas de la entropía y la energía interna respecto del volumen se anulan pues implican derivar la capacidad calorífica a volumen constante respecto del volumen, de manera que la (12 - 38) se reduce a

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (12 - 39)$$

Es decir, la variación de entropía con el volumen en una transformación reversible isotérmica viene dada por la variación isométrica de la presión con la temperatura.

### Ejemplo 12.11.

Calcular la variación de entropía asociada a la expansión isotérmica de 1 mol de  $\text{CH}_4$  desde  $1,200 \text{ dm}^3$  hasta  $1,800 \text{ dm}^3$  sabiendo que bajo esas condiciones cumple con la ecuación de van der Waals. ( $b = 0,04278 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ).

### Solución

La dependencia de la entropía con el volumen en transformaciones isotérmicas viene dada por

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

En consecuencia, para una transformación infinitesimal

$$dS = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

y la variación de entropía para una variación finita de volumen será

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

Para un mol de gas de van der Waals la presión está dada por

$$p = \frac{RT}{V^M - b} - \frac{a}{V^{M^2}}$$

Por lo tanto

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V^M} = \frac{R}{V^M - b}$$

y

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{V_1^M}^{V_2^M} \frac{R}{V^M - b} dV = R \ln \frac{V_2^M - b}{V_1^M - b} \\ &= 3,473 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

La forma más general de expresar  $dH$  es

$$dH = dE + pdV + Vdp$$

que se puede escribir

$$dH = TdS + Vdp \quad (12 - 40)$$

derivando respecto a la presión a temperatura constante

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \quad (12 - 41)$$

despejando  $V$  y derivando el volumen respecto de la temperatura a presión constante se llega a

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - T \frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} \quad (12 - 42)$$

Recordando que

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (10 - 12)$$

al derivar la (12 - 41) respecto de la temperatura a presión constante, la misma se reduce a

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (12 - 44)$$

ya que los términos con segundas derivadas se anulan al derivarlos respecto de la presión a temperatura constante.

La ecuación (12 - 44) permite calcular la variación de la entropía con la presión a partir de gráficos  $p - V - T$  o, si se conoce, de la ecuación de estado del sistema.

## 12 - 13. Entropía en gases reales

La integración de la (12 - 44) en un proceso reversible e isotérmico entre dos presiones  $p_A$  y  $p_B$  da

$$S_B - S_A = - \int_{p_A}^{p_B} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (12 - 45)$$

La resolución de esta integral se suele hallar determinando, para cada presión, los valores del volumen del sistema a distintas temperaturas. A partir de estos datos se representan gráficamente los valores de la derivada del volumen con la temperatura a presión constante en función de la presión para cada presión constante experimentada. Este método permite hallar las correcciones que se deben hacer a los cálculos de entropía de los gases reales para tener en cuenta la desviación del comportamiento ideal.

En la práctica se tabulan los valores de la entropía de las distintas sustancias en condiciones estándar, es decir, a 25 °C y 1 bar en el modo de agregación y/o estructura cristalina más estable en esas condiciones. Sin embargo, hay muchos gases que, en las condiciones estándar, no se comportan como ideales. Para ello se elige una presión,  $p^*$ , lo suficientemente baja tal que se verifique el comportamiento ideal.

La variación isotérmica de entropía de un mol de *gas real* desde 1 bar hasta la presión  $p^*$  en que se comporta idealmente viene dado por la (12 - 45)

$$S_{p^*} - S_{1bar} = - \int_{1bar}^{p^*} \left( \frac{\partial V^M}{\partial T} \right)_P dp$$

Para un *gas ideal*, la derivada del volumen molar respecto de la temperatura a presión constante es  $R/p$  y la variación de entropía desde la presión baja  $p^*$  hasta 1 bar es

$$S_{1bar}^* - S_{p^*}^* = - \int_{p^*}^{1bar} \frac{R}{p} dp$$

En adelante identificaremos con un asterisco a aquellas propiedades de un sistema en condiciones de idealidad. Precisamente, en estas condiciones, la entropía de un gas real es igual a la entropía de un gas ideal y

$$S_{p^*} = S_{p^*}^*$$

de aquí que al sumar las dos ecuaciones anteriores

$$S_{1bar}^* - S_{1bar} = \int_{p^*}^{1bar} \left( \left( \frac{\partial V^M}{\partial T} \right)_P - \frac{R}{p} \right) dp \quad (12 - 46)$$

El primer miembro de la (12 - 46) es la diferencia entre la entropía de un mol de gas en condiciones ideales y la entropía que se deduce de su comportamiento real a la presión de 1 bar. Si la (12 - 46) se resuelve a 25 °C, el primer miembro es la diferencia entre la entropía de un gas real que se comporta idealmente en condiciones estándar y la entropía que surge de su comportamiento real en las mismas condiciones.

Al igual que en el caso de los calores estándar de formación, las entropías estándar se distinguen con un superíndice cero ( $S^0$ ). De allí que la (12 - 46) se suele escribir

$$S_{1bar}^0 - S_{1bar} = \int_{p^*}^{1bar} \left( \left( \frac{\partial V_M}{\partial T} \right)_P - \frac{R}{p} \right) dp \quad (12 - 47)$$

Existen dos formas de resolver la (12 - 47). Una de ellas es la evaluación gráfica. La otra surge de aplicar la ecuación de estado para gases reales que mejor describa el comportamiento del gas considerado entre  $p^*$  y 1 bar, a 298 K.

## 12 - 14. Ecuaciones termodinámicas de estado

Hemos mencionado que se han desarrollado innumerables ecuaciones de estado, especialmente para sistemas gaseosos, en las que se trata de establecer la vinculación entre las variables de estado  $p$ ,  $V$  y  $T$  encontradas experimentalmente y desarrollar una expresión que haga extensiva dicha vinculación a todo el intervalo experimental con una concordancia lo más absoluta posible respecto de los valores reales para cada estado.

A partir de las expresiones matemáticas del Primer y Segundo Principio se pueden encontrar ecuaciones de estado deducidas de las mismas y que son aplicables a transformaciones reversibles. Dichas ecuaciones, que describen el estado de un sistema a partir de las consideraciones termodinámicas, se llaman *ecuaciones termodinámicas*.

Una de las ecuaciones termodinámicas de estado se obtiene a partir de las ecuaciones (12 - 37) y (12 - 39). Combinando ambas se tiene

$$p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \quad (12 - 48)$$

Esta ecuación da la relación entre las variables de estado y es independiente de la naturaleza del sistema, del modo de agregación y/o estructura cristalina del mismo. La única restricción es que es aplicable a transformaciones reversibles.

Otra ecuación termodinámica de estado se obtiene combinando la ecuación (12 - 41) con la (12 - 44)

$$V = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \quad (12 - 49)$$

que también da la relación entre las variables de estado y es independiente de la naturaleza del sistema, del modo de agregación y/o estructura cristalina del mismo. Al igual que la anterior, la única restricción es que es aplicable a transformaciones reversibles.

### 12 - 15. Entropía en procesos adiabáticos

Hemos visto que para una transformación reversible en la que no hay trabajo útil

$$dE = T dS - p dV \quad (12 - 50)$$

a volumen constante,  $dV = 0$  y

$$\left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = T \quad (12 - 51)$$

en cambio, a entropía constante,  $dS = 0$  y

$$\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = -p \quad (12 - 52)$$

que da la variación de la energía interna con el volumen en un proceso adiabático (y reversible) en el que la entropía permanece constante.

### 12 - 16. Ecuaciones termodinámicas de Maxwell

Derivando la (12 - 51) respecto del volumen a entropía constante

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \quad (12 - 53)$$

y derivando la (12 - 52) respecto de la entropía a volumen constante

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (12 - 54)$$

Para una diferencial exacta como  $dE$ , es indiferente el orden en que se efectúa la derivación y por lo tanto los primeros miembros de las ecuaciones (12 - 53) y (12 - 54) son iguales. De allí que

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (12 - 55)$$

A partir de

$$dH = T dS + V dp$$

derivando respecto a la entropía a presión constante

$$\left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T \quad (12 - 56)$$

y derivando respecto de la presión a entropía constante

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V \quad (12 - 57)$$

Derivando la (12 - 56) respecto de la presión a entropía constante y la (12 - 57) con respecto a la entropía a presión constante, obtenemos

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (12 - 58)$$

Las ecuaciones (12 - 55) y (12 - 58) y las (12 - 39) y (12 - 44) son las llamadas *ecuaciones termodinámicas de*

*Maxwell* aplicables a cualquier sistema cerrado que opere en forma reversible y sin producir trabajo útil.

## 12 - 17. Relaciones entre las capacidades caloríficas

Para un sistema homogéneo de composición constante

$$C_p - C_v = \left[ p + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

y, por la (12 - 44)

$$C_p - C_v = \left[ p - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

aplicando la ecuación termodinámica de estado (12 - 48)

$$C_p - C_v = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (12 - 59)$$

Esta es la relación entre las capacidades caloríficas de *cualquier sistema* cerrado que no efectúe trabajo útil. Para el caso más sencillo, es decir, el caso de un mol de gas ideal, se deduce rápidamente la relación de Mayer.

## 12 - 18. Ecuaciones de estado y coeficiente Joule - Thomson

Consideremos un sistema cerrado fluido, líquido o gaseoso. Si en la ecuación (12 - 49) se sustituye la derivada de la entalpía respecto de la presión a temperatura constante por su equivalente que se obtiene de

$$\mu_{J.T.} = - \frac{1}{C_p} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \quad (10 - 47)$$

$$V = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \mu_{J.T.} C_p \quad (12 - 60)$$

Despejando el coeficiente Joule - Thomson

$$\mu_{J.T.} = \frac{1}{C_p} \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] \quad (12 - 61)$$

La ecuación (12 - 61) da una definición termodinámica del coeficiente Joule - Thomson. El mismo se puede calcular a cualquier temperatura a partir de los valores experimentales de  $(\partial V/\partial T)_p$ ;  $C_p$  y  $V$  en las condiciones dadas. Los valores que se deducen de esta manera concuerdan bastante bien con los resultados experimentales directos

## 12 - 19. Variaciones de entropía en transformaciones irreversibles.

En la Sección 12 - 6 analizamos el rendimiento de las máquinas térmicas en procesos reversibles e irreversibles. La conclusión que encontramos es que el rendimiento en un ciclo irreversible es siempre menor que el rendimiento en un ciclo reversible que opere entre las mismas temperaturas. Esto lo podemos simbolizar de la siguiente manera

$$\eta_{irrev.} < \eta_{rev.} \quad (12 - 62)$$

Imaginemos que una máquina opera según un ciclo de Carnot en forma irreversible. En rigor podríamos elegir cualquier otro ciclo que opere con fuentes que estén a las mismas temperaturas que el Carnot. Supongamos que la absorción de calor a la temperatura  $T_2$  se realice en forma irreversible. Llamemos  $Q_{2\ IRREV.}$  al calor absorbido a esa temperatura y supongamos que todas las demás etapas se realizan en forma cuasiestática, tal que se puedan considerar reversibles. El calor cedido a la fuente fría que está a la temperatura  $T_1$  será  $Q_{1\ REV.}$

El trabajo que realiza este ciclo irreversible será

$$W_{IRREV} = Q_{2\ IRREV.} + Q_{1\ REV.} \quad (12 - 63)$$

de modo que el rendimiento de este ciclo será

$$\frac{Q_{2\ IRREV.} + Q_{1\ REV.}}{Q_{2\ IRREV.}} < \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (12 - 64)$$

donde  $Q_{1\text{REV}}$  tendrá, obviamente, signo negativo. Si reordenamos la (12 - 64) llegamos a

$$\frac{Q_{2\text{IRREV.}}}{T_2} + \frac{Q_{1\text{REV.}}}{T_1} < 0 \quad (12 - 65)$$

La conclusión a que arribamos en la (12 - 65) puede hacerse extensiva a cualquier ciclo en el que al menos una etapa sea irreversible. Si a lo largo de todo ese ciclo, el sistema intercambia calores infinitesimales  $\delta Q_{i\text{IRREV}}$  con distintas fuentes y  $\delta Q_{j\text{REV}}$  calores infinitesimales con distintas fuentes, podemos generalizar escribiendo

$$\sum \frac{\delta Q_{\text{IRREV.}}}{T} + \sum \frac{\delta Q_{\text{REV.}}}{T} < 0 \quad (12 - 66)$$

Consideremos ahora un proceso que lleva a un sistema desde un estado  $A$  a otro estado  $B$  en forma globalmente irreversible y lo regresa al estado  $A$  mediante un cierto número de transformaciones infinitesimales que, en su conjunto, son reversibles. Al cabo de este proceso *no varía ni la masa ni la composición del sistema*.

Aplicando la conclusión (12 - 66)

$$\sum_{A \rightarrow B} \frac{\delta Q_{\text{IRREV.}}}{T} + \sum_{B \rightarrow A} \frac{\delta Q_{\text{REV.}}}{T} < 0 \quad (12 - 67)$$

pero el segundo término de la inequación es precisamente la variación de entropía asociada al proceso que lleva al sistema de  $B$  hasta  $A$ , es decir  $S_A - S_B$

$$\sum_{A \rightarrow B} \frac{\delta Q_{\text{IRREV.}}}{T} + S_A - S_B < 0 \quad (12 - 68)$$

o

$$S_B - S_A - \sum_{A \rightarrow B} \frac{\delta Q_{\text{IRREV.}}}{T} > 0 \quad (12 - 69)$$

Esta expresión nos dice que

*En todo proceso irreversible entre dos estados cualesquiera de un sistema, en el que no varíe ni su masa ni su composición, la sumatoria de todos los cocientes entre los calores que el sistema intercambia y la temperatura a la cual se produce ese inter-*

*cambio es menor que la variación de entropía asociada a dicho proceso.*

Debemos remarcar, especialmente, que esta conclusión es válida para todos aquellos procesos en los que *no varía ni la masa ni la composición del sistema*. Siendo la entropía una coordenada *extensiva* que depende de la naturaleza de cada sustancia, la entropía asociada a un proceso irreversible en el cual la masa del sistema aumenta, puede aumentar. Lo mismo, puede ocurrir si cambia la composición debido a una reacción química.

Vamos a comentar ahora un razonamiento que aparece en muchos libros de texto:

“Supongamos que las fuentes con la que el sistema interactúa son de una extensión y operatoria tal que todo el calor que le entregan o reciben del mismo cuando éste pasa del estado  $A$  al estado  $B$  es isotérmico y reversible, aunque el proceso *en el sistema* sea en su conjunto irreversible. Analicemos ahora que ocurre con el medio exterior. La variación de entropía asociada al medio exterior en este proceso vendrá dada por la sumatoria de todos los calores intercambiados en forma irreversible por el sistema dividido cada uno de ellos por la respectiva temperatura, pero en este caso, los signos de cada uno de ellos son opuestos, ya que lo que es calor cedido por el sistema es calor absorbido por el medio exterior y viceversa.

Si indicamos con  $S_{A\text{EXT}}$  la entropía del medio exterior cuando el sistema se encuentra en el estado  $A$  y con  $S_{B\text{EXT}}$  la entropía del medio exterior cuando el sistema se encuentra en el estado  $B$ , podemos escribir

$$S_{B\text{EXT}} - S_{A\text{EXT}} = - \sum_{A \rightarrow B} \frac{\delta Q_{\text{IRREV.}}}{T} \quad (12 - 70)$$

Reemplazando la (12 - 70) en la (12 - 69)

$$(S_B - S_A) + (S_{B\text{EXT}} - S_{A\text{EXT}}) > 0 \quad (12 - 71)$$

o, en forma general

$$\Delta S_{\text{SISTEMA}} + \Delta S_{\text{MEDIO EXTERIOR}} > 0 \quad (12 - 72)$$

Esta expresión dice que

*En cualquier proceso irreversible, la suma de las variaciones de entropía del sistema y de su medio exterior es mayor que cero.*

Siendo la entropía una función de estado, su variación en el sistema para un proceso cíclico es cero, sea este reversible o irreversible. En cambio, para el medio ex-

terior, la variación de entropía será cero sí y solo si, la transformación cíclica del sistema es reversible, en el caso de irreversibilidad habrá un aumento de entropía en el medio exterior.

Dado que todos los procesos naturales, o los que ocurren espontáneamente, son irreversibles se deduce que van acompañados por un aumento de la entropía total (del sistema y del medio exterior).<sup>22</sup>

Hemos encomillado estos párrafos para poder hacer un análisis del mismo sobre la base de lo que hemos definido en el capítulo I de nuestro libro.

Aparentemente el razonamiento es consistente y tiende a demostrar la conclusión redactada en *italica*. Sin embargo, debemos hacerle algunas objeciones. En primer lugar, hemos dicho que la entropía es una función termodinámica de estado de cada sistema. Recordemos que un sistema termodinámico es una porción del universo físico escogida para su estudio que debe cumplir dos requisitos: tener una masa lo suficientemente grande como para despreciar las fluctuaciones en los valores de sus coordenadas y tener límites perfectamente definidos. ¿El medio exterior a un sistema es también un sistema termodinámico? En general, no. Suele ser una zona difusa donde tienen efecto las interacciones con el sistema en estudio. Siendo la entropía una coordenada extensiva su valor dependerá de la *extensión* del sistema. Si el medio exterior carece de límites definidos no puede asignársele una entropía. Claro, en algunos casos, el entorno puede tener límites precisos. De esta manera, se convierte en un sistema auxiliar al sistema principal. Las preguntas que surgen son ¿Cuál es el entorno a este sistema compuesto? y ¿Cómo podría calcularse la variación de entropía que experimenta ese entorno cuando en el sistema compuesto se produce un cambio irreversible? Para evitar cuantificar este cambio, podría argumentarse que ese sistema compuesto es *aislado*, con lo que el enunciado anterior se aplicaría a un proceso irreversible que ocurre en un sistema aislado, esto es: *si en un sistema aislado ocurre una transformación irreversible la variación de su entropía es mayor que cero*.

Recordemos que siendo la entropía una coordenada termodinámica su variación sólo puede calcularse entre dos estados de equilibrio (aunque el proceso en sí sea irreversible). Pero si el sistema se encuentra aislado y en equilibrio no experimentará evolución alguna.<sup>22</sup> Además,

<sup>22</sup> Se ha argumentado que en un sistema aislado puede incluirse un “demonio de Maxwell”, dispositivo que provocaría una transformación irreversible. Pero en cada caso habría que cuantificar la contribución a la entropía que hace dicho demonio, algo que en la mayoría de los casos es prácticamente im-

es experimentalmente imposible que en un sistema aislado ocurra una transformación cíclica. Por otra parte, si el estado inicial de ese sistema aislado no es de equilibrio, las variables de estado correspondientes al estado inicial no pueden determinarse unívocamente y la Termodinámica no suministra método alguno para calcular su variación de entropía en el proceso que lo lleva a alcanzar el equilibrio. De esta manera, encontramos que la afirmación implícita en la expresión (12 – 72) es realmente metafísica.

## 12 – 20. La desigualdad de Clausius

Para una transformación infinitesimal que ocurre en forma reversible la variación de entropía viene dada por

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Si aplicamos la (12 – 69) a una transformación infinitesimal irreversible *en la que no varíen ni la masa ni la composición*, la variación de entropía asociada a la misma debería escribirse

$$dS > \frac{\delta Q_{irrev}}{T}$$

De modo que estos dos tipos de transformaciones podrían representarse mediante la expresión

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (12 - 73)$$

En la que el signo igual rige para las reversibles y el signo > vale para las irreversibles, siempre que no varíe ni la masa ni la composición del sistema.

---

posible. [Entre las lecturas recomendadas sobre demonios en Termodinámica, merrecen citarse: **von Smoluchowski, M.**, ‘Experimentell Nachweisbare der Ublischen Thermodynamik Widersprechende Molekular-phänemone, *Physikalische Zeitung* 13, 1069–1080 (1912); **Szilard, L.**, On the decrease of entropy in a thermodynamic system by intelligent beings, *Zeitschrift fur physik*, (53, 840- 856), 1929; **Brillouin, L.**, Maxwell’s Demon cannot operate: Information and Entropy. *J. Appl. Phys.* (22, 334-337), 1951a; **Bennett C.H.**, ‘Demons, Engines and the Second Law,’ *Scientific American* 257, 108–116 (1987)].



La ecuación (12 – 73) es la expresión de la llamada “desigualdad de Clausius”, encontrada por él en 1865.

Resulta evidente que, siendo la entropía una *función de estado*, para las transformaciones cíclicas es  $\Delta S = 0$ . Para las transformaciones adiabáticas abiertas, al ser  $\delta Q = 0$ , es  $\Delta S \geq 0$  (siempre y cuando no varíen ni la masa ni la composición del sistema).

## 12 – 21. La entropía como “principio de catástrofe”

Desde los enunciados originales de 1850 y 1851 de Clausius y Lord Kelvin la formulación del Segundo Principio fue variando en la concepción de estos autores. Una serie de razonamientos, más metafísicos que científicos transformaron estas expresiones de “principios de impotencia” en lo que podríamos llamar “principios de catástrofe”.

En 1852 Lord Kelvin propuso la idea de que hay una dirección unilateral en los procesos naturales y los procesos físicos realizados por el hombre. Sostuvo que una consecuencia del Segundo Principio es “la tendencia universal en la naturaleza hacia la disipación de la energía mecánica”. Al respecto expuso:

- 1) Cuando se crea calor mediante un proceso reversible (de modo que la energía mecánica así gastada puede ser restaurada a su condición primitiva) hay también una transferencia de un cuerpo frío a un cuerpo caliente de una cantidad de calor que acompaña a la cantidad creada en una proporción definida y que depende de las temperaturas de los dos cuerpos.
- 2) Cuando el calor es creado por un proceso irreversible (tal como la fricción) hay una disipación de la energía mecánica y es imposible una restauración plena a su condición primitiva.
- 3) Cuando se difunde calor por conducción hay disipación de energía mecánica y es imposible una restauración perfecta.
- 4) Cuando se absorbe energía radiante o luz, que no sea por la vegetación, o acción química, hay

una disipación de energía mecánica y es imposible una restauración perfecta.<sup>23</sup>

Entonces, Lord Kelvin considera la cuestión de cuánta energía se disipa por fricción cuando se comprime vapor en una cañería estrecha, y estima que aún en las mejores máquinas de vapor no menos de las  $\frac{3}{4}$  partes de la potencia motriz disponible es desperdiciada. Deduce de esto y de otros “hechos conocidos con referencia a la mecánica de cuerpos animales y vegetales” (no especificados), las siguientes conclusiones:

“Es imposible en materia inanimada y, probablemente, nunca efectuada por la materia organizada — ya sea dotada de vida vegetal o sujeta a los deseos de una criatura animada — toda restitución de la energía mecánica que exceda la (energía) equivalente disipada.

En algún período finito del tiempo pasado la Tierra debe haber sido — y dentro de algún tiempo finito por venir la Tierra volverá a ser — inadecuada para la habitación del hombre — tal como está constituida en el presente — a menos que hayan habido, o que se efectúen en el futuro, procesos que son imposibles bajo las leyes a las cuales están sujetas las operaciones que ocurren al presente en el mundo material.”

De esta manera, Lord Kelvin presentó en forma bastante enigmática su visión acerca de la posible evolución del Universo. En virtud de la disipación de la energía mecánica que acompaña a todos los procesos espontáneos (irreversibles) el Universo está siendo dirigido a lo que luego sería conocido como la “muerte térmica”.<sup>24</sup>

Resulta algo sorprendente que estas conclusiones, de larguísimo alcance acerca del destino de la humanidad, resulten una consecuencia lógica de la pérdida de calor en una cañería de vapor.

También Clausius fue modificando su visión original del Segundo Principio. En 1854, al analizar las transformaciones cíclicas, presentó una “versión diferente” de este principio:

<sup>23</sup> Thomson, W. (Lord Kelvin) (1852) *On a universal tendency in nature to the dissipation of mechanical energy*, *Phil. Mag.* ser iv vol x pág. 304 – 309.

<sup>24</sup> La idea aquí es que probablemente las diferencias de temperaturas sobre la Tierra fueron demasiado grandes en el pasado y serán muy pequeñas para sostener la vida en el futuro.

“El calor no puede por sí mismo pasar de un cuerpo frío a uno caliente sin que ocurra al mismo tiempo algún cambio conectado con esto”

En 1862<sup>25</sup>, extendió la expresión del Segundo Principio a las transformaciones abiertas empleando varias suposiciones acerca de este tipo de transformaciones y sobre la constitución interna del sistema.

En 1864 adoptó la idea de que el Segundo Principio tiene implicaciones en la dirección de los procesos naturales<sup>26</sup>. Lo más destacable de este trabajo es la propuesta de que el Segundo Principio expresa una tendencia universal, que terminará en la muerte térmica del Universo:

“Esos enunciados [. . .] expresan en la Naturaleza una tendencia general dominante hacia cambios en un sentido definido. Si uno aplica esto al Universo, en su totalidad, alcanza una notable conclusión, que fue primero expuesta por W. Thomson, luego [. . .] que él aceptara mi opinión sobre la segunda ley. A saber, si en el Universo el calor siempre muestra su empeño en cambiar su distribución de tal manera que las diferencias de temperaturas existentes tienden por ello a suavizarse, entonces el universo debe acercarse cada vez más al estado donde las fuerzas no pueden producir ningún movimiento nuevo y no existan diferencia de temperaturas posteriores”<sup>27</sup>

En 1867, enunció:

“En la forma en que lo he presentado, el segundo principio dice que todas las transformaciones que tienen lugar en la Naturaleza van, por sí mismas, en una cierta dirección, a la que he denominado la dirección positiva. Ellas pueden así tener lugar sin compensación. Ellas pueden dirigirse en sentido opuesto, esto es, la dirección negativa, sólo cuando al mismo tiempo son compensadas por transformaciones positivas. La aplicación de esta ley al Universo lleva a la misma conclusión que la que llamó por primera vez la atención de W. Thomson [...] a saber, si en todos los cambios de estado del Universo las transformaciones en una dirección sobrepasan en magnitud a aquellas que ocurren en la dirección opuesta, se deduce que el

estado total del universo cambiará continuamente en esa dirección y, en consecuencia, se aproximará inevitablemente hacia un estado límite”<sup>28</sup>.

Luego Clausius sintetiza la aplicación de los principios de la Termodinámica para todo el Universo:

“Uno puede expresar las leyes fundamentales del Universo que corresponden a las dos leyes principales de la Termodinámica de la forma simple siguiente

1. La energía del Universo es constante.

2 La entropía del Universo tiende a un máximo”<sup>29</sup>.

Estas palabras de Clausius se cuentan entre las más famosas y más frecuentemente citadas en la historia de la Termodinámica. Quizás sean también las más controvertidas. Aún Planck<sup>30,31</sup>, admirador confeso de Clausius, admitió:

“Clausius ha compendiado el primer principio de la teoría del calor diciendo que la energía del Universo permanece constante y resume el segundo principio en la tendencia hacia un máximo de la

<sup>28</sup> Clausius R. J. E. (1867) *Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie*. Vol. 2. F. Vieweg Braunschweig. Pág. 42

<sup>29</sup> Clausius R. J. E. (1867) *Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie*. Vol. 2. F. Vieweg Braunschweig. Pág. 44.

<sup>30</sup> Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858 – 1947), nació en Kiel, en el seno de una familia académica. Estudió en el prestigioso Maximilian Gymnasium y en 1874 ingresó a la Universidad de Munich para estudiar Física experimental con Philipp von Jolly y Matemáticas con Ludwig Seidel y Gustav Bauer. Luego de tres años en Munich fue a la Universidad de Berlín donde tuvo como maestros a Hermann von Helmholtz y a Gustav Kirchhoff. En 1885 fue nombrado Profesor asociado de Física Teórica en la Universidad de Kiel y en 1889 tras el fallecimiento de Kirchhoff ocupó su cátedra de la Universidad de Berlín. En 1894 fue electo miembro de la Preußischen Akademie der Wissenschaften y en 1912 fue nombrado Secretario de la Sección Matemáticas y Ciencias Naturales de esa institución, cargo que ocupó hasta 1943. En 1918, Planck recibió el Premio Nobel de Física “en reconocimiento a los servicios prestados al avance de la Física por su descubrimiento de los cuantos de energía”.

<sup>31</sup> Planck, M. (1897) *Vorlesungen über Thermodynamik*. Veit & Comp. Leipzig.

<sup>25</sup> Clausius, R. J. E. (1862) *Über die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit*, en “*Abhandlungen...*” Págs. 242-279.

<sup>26</sup> Clausius, R. J. E. (1864) *Über die Concentration von Wärme und Lichtstrahlen und die Grenzen ihrer Wirkung* en “*Abhandlungen...*”. Págs. 322-361.

<sup>27</sup> Clausius R. J. E. (1867) “*Abhandlungen...*”. Pág. 323.

entropía del Universo. Sin embargo, se ha objetado con razón que carece por completo de sentido el hablar de la energía o de la entropía del Universo, puesto que tales magnitudes no pueden definirse de un modo determinado.”

Recordemos lo expresado en el Capítulo I: la energía de un sistema sólo tiene sentido si ese sistema tiene límites perfectamente establecidos. En consecuencia no se puede considerar al Universo como sistema. Van der Waals y Kohnstamm<sup>32</sup> llegaron a la misma conclusión: que el Universo no puede ser considerado un sistema.

Debemos hacer notar que en la edición de 1876 de *Die mechanische Wärmetheorie*, no hay referencia alguna a la entropía del Universo ni a que la entropía nunca decrece en los procesos irreversibles que ocurren en sistemas adiabáticamente aislados.

La objeción que se suele plantear a las conclusiones de Clausius y Lord Kelvin cerca de la conexión entre el Segundo Principio y el devenir del Universo es que, desde el punto de vista teórico, la argumentación no es muy consistente. Cuando Kelvin dijo que la irreversibilidad de los procesos naturales es una consecuencia del principio de la disipación de la energía mecánica no dio mayores argumentos que respalden esa afirmación. En sus escritos posteriores, Kelvin dejó de hacer referencia a esa tendencia. Clausius, en cambio, dio algunos argumentos para sostener su afirmación sobre la entropía del Universo, pero en la medida en que el principio de entropía no puede corroborarse para el Universo, el mismo no pasa de ser una reflexión metafísica. Sin embargo, muchos autores, entre los que se cuentan Boltzmann y Gibbs, partieron de la base de la formulación de Clausius acerca de la entropía del Universo para desarrollar sus estudios.

En su *Vorlesungen über Thermodynamik*, aparecido en 1897 y sus diez ediciones posteriores, Planck hace un análisis minucioso de los principios de la Termodinámica y sus consecuencias. Quizás se recuerde a Planck por su “cuanto de acción” pero él dedicó la mayor parte de su vida profesional a la Termodinámica.

En la concepción de Planck el Segundo Principio establece que en todos los procesos que tienen lugar en la Naturaleza, la entropía de los sistemas involucrados aumenta o, en un caso límite, se mantiene constante. En el primer caso esos procesos son irreversibles, en el segun-

do caso son reversibles. El aumento de la entropía es, por lo tanto, un criterio necesario y suficiente de irreversibilidad.

En la sección 112 de su libro, Planck establece una característica de los procesos reversibles que los distingue de los procesos meramente cuasiestáticos. De acuerdo con su criterio, para llevar a cabo un proceso reversible el mismo debe llevarse a cabo en forma infinitamente lenta (cuasiestáticamente). Pero de su interpretación surge que el criterio de reversibilidad está dado por la posibilidad de recuperar el estado original. De esta manera, en la concepción de Planck, no todo proceso cuasiestático es reversible. Ese criterio de reversibilidad él lo designa con el término “*reversibel*” que nosotros traduciremos como “*reversible*”. Al respecto escribió:

“Una transformación que no puede hacerse completamente reversible por ningún procedimiento, se denomina “irreversible” y las demás reciben el nombre de “reversibles”. Para que un proceso sea irreversible no basta que sea imposible invertirlo directamente, como ocurre con muchos procesos mecánicos que no son irreversibles, sino que es preciso que, ni aún empleando la totalidad de los agentes naturales, no haya medio alguno que, una vez realizado el proceso, permita restablecer exactamente y en todas sus partes el estado primitivo, es decir, llevar la totalidad de la naturaleza al estado que tenía al principio de la transformación”<sup>33</sup>

“*Reversibel*” denota la posibilidad de deshacer procesos. Tiene que ver con la recuperabilidad del estado inicial y no implica necesariamente que el sistema que sufra el proceso pueda recorrerlo en sentido inverso. Basta que tanto el sistema como el entorno puedan volver al estado inicial. La única modificación en el entorno que Planck admite es el cambio en la posición de un peso (uno solo) ya que los movimientos de un peso en el campo gravitatorio son considerados reversibles.

Establecido el concepto de entropía para procesos reversibles e irreversibles llevados a cabo en cualquier tipo de sistema en equilibrio o no, Planck acometió con el enunciado del “Principio de Entropía”:

“Todas las transformaciones físicas y químicas que ocurren en la Naturaleza proceden de tal ma-

<sup>32</sup> van der Waals, J. D. - Kohnstamm, P. (1927) Lehrbuch der Thermoestatik. J.A. Barth. Leipzig.

<sup>33</sup> Planck, M. “*Vorlesungen*” (1897). § 112.

nera que la suma de las entropía de todos los cuerpos que participan de alguna manera en el proceso es incrementada. En el caso límite, para procesos reversibles, permanece invariable. Esta es la expresión más general de la segunda ley principal de la Teoría del Calor ...”<sup>34</sup>

Debe explícitamente resaltarse que la formulación [de la Segunda Ley] dada aquí es la única que puede aplicarse sin limitación y que, por lo tanto, para la reversibilidad de un proceso no existe un criterio más general que la cuantía del aumento experimentada por la entropía”<sup>35</sup>

De allí en más, Planck analizó la cuestión de si hay restricciones a la validez del Segundo Principio. En principio, reconoció dos restricciones posibles. Una es que el punto de partida de su argumento podía haber sido falso. Esto es, después de todo es posible realizar un *perpetuum mobile* de segunda especie. El otro es que podría haber un defecto lógico en su argumento. Planck descartó esta última posibilidad despreocupadamente con la frase *erweist sich bei näherer Untersuchung als unstichhaltig*.<sup>36</sup> En cuanto a la primera opción, sólo la experiencia puede dar la respuesta final. Pero Planck tenía plena confianza. Predijo que en el futuro, los metafísicos le asignarán al principio de la entropía un estatus aún mayor que hechos empíricos y lo reconocerán como una verdad a priori.

## 12 – 21. La formulación matemática de Carathéodory del Segundo Principio

Constantin Carathéodory<sup>37</sup> fue el primer matemático que trabajó persiguiendo la rigurosa formulación de la

<sup>34</sup> Planck, M. “Vorlesungen” (1897). § 132.

<sup>35</sup> Planck, M. “Vorlesungen” (1897). § 134.

<sup>36</sup> “resulta fútil después de un examen más detenido”

<sup>37</sup> Constantin Carathéodory (1885 - 1955). Nacido en Munich, hijo de un diplomático turco es considerado en la literatura como “matemático griego”. Estudió en la École Militaire de Belgique de donde egresó como ingeniero civil. Luego estudió matemáticas en la Universidad de Berlín y completó sus estudios en la Universidad de Göttingen, donde obtuvo su Ph.D. en 1904 bajo la supervisión de Hermann Minkowski. Fue profesor en las universidades de Hannover (1909), Breslau (1910-1913), Göttingen (1913-1918), y Berlin (1918-1920). En 1920 fue nombrado profesor de Matemática en la Universidad de Smyrna en Anatolia. Cuando los turcos arrasaron Smyrna, Carathéodory pudo salvar la biblioteca de la Universidad haciéndola trasladar a la Universidad de Ate-

Termodinámica. Para este propósito, en 1909, desarrolló una nueva versión del Segundo Principio.

La idea fundamental del enfoque de Carathéodory está basada en el estudio de las formas y ecuaciones diferenciales pfaffianas.

Una ecuación diferencial de la forma

$$dF = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + X_3 dx_3 + \dots + X_n dx_n$$

se conoce como una ecuación diferencial pfaffiana ( o de Pfaff ).

Carathéodory formuló dos teoremas relacionados con estas ecuaciones. El Primer Teorema de Carathéodory establece que:

*Si para una expresión diferencial de Pfaff en cualquier número de variables existe un factor integrante, entonces en el dominio de estas variables y en una región arbitrariamente cercana a un punto P, existen otros puntos que son inaccesibles desde P a lo largo de una trayectoria que corresponda a una curva que sea solución de la ecuación diferencial Pfaffiana.*

El Segundo Teorema de Carathéodory plantea lo siguiente:

*Si una ecuación diferencial de Pfaff*

$$dF = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + X_3 dx_3 + \dots + X_n dx_n$$

*tiene la propiedad de que en el dominio de sus variables, cada región en la vecindad de un punto P contiene otros puntos que son inaccesibles desde P a lo largo de una trayectoria que corresponda a una solución de la ecuación diferencial  $dF = 0$ , entonces existe un factor integrante para la expresión.*

El punto central es que la expresión correspondiente al Primer Principio de la Termodinámica, por ejemplo, para el caso de una transformación infinitesimal reversible en la que sólo haya trabajo de volumen, tiene la forma:

$$\delta Q = dE + p dV$$

nas. Posteriormente enseñó Matemáticas en la Universidad de Munich.

Esta expresión tiene la apariencia de una forma diferencial pfaffiana. Si además el sistema efectúa un trabajo superficial variando su superficie en  $ds$ , la expresión matemática del Primer Principio tomaría la forma:

$$\delta Q = dE + p dV + \gamma ds$$

Para sistemas más complejos pueden existir otras formas de trabajo y la expresión del Primer Principio sería del tipo:

$$\delta Q = dE + p dV + \gamma ds + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n$$

De acuerdo con el segundo teorema de Carathéodory, si para esta forma diferencial existen puntos inaccesibles (las condiciones de accesibilidad están determinadas por la forma de las funciones que acompañan a los diferenciales), entonces el diferencial  $\delta Q$  tiene un factor integrante

$$d\Phi = \delta Q/\lambda$$

de manera que existe una primera integral para  $d\Phi$ , lo que implica que es una función de punto (función de estado). Haciendo al factor integrante  $\lambda$  igual a la temperatura absoluta  $T$ , Carathéodory encontró que la función de estado  $\Phi$  puede hacerse igual a la entropía. Mediante el cambio de variables,  $\Phi$  por  $S$  y  $\lambda$  por  $T$ , él concluyó que si hay una transformación que lleve a un sistema desde un estado  $s_i$  hasta un estado  $s_f$  y para esa transformación la variación de la función de estado entropía puede obtenerse mediante

$$S_f - S_i = \int_{s_i}^{s_f} \frac{\delta Q}{T}$$

entonces, desde cualquier estado  $s_j$  próximo a cualquier estado  $s_k$  por el cual atraviesa el sistema, es imposible acceder a  $s_k$  mediante la expresión anterior.

De la imposibilidad de alcanzar ciertos puntos (estados) se deriva la existencia de procesos imposibles. Así, todos los resultados obtenidos de la forma clásica pueden ser derivados a partir del segundo teorema de Carathéodory.

La deducción de Carathéodory es más abstracta que la clásica, pero tiene a su favor la ventaja de ser más general, precisa y rigurosa. Va de lo general a lo particular, se concentra en la forma general de las ecuaciones de los sistemas termodinámicos y no en características particu-

lares de algunos sistemas (máquinas térmicas, refrigeradores, bombas de calor, etc.). Con el método clásico se tiene la situación opuesta, a partir de sistemas particulares se hacen extrapolaciones. Al utilizar el enfoque clásico, puede resultar extraño emplear un postulado basado en el funcionamiento de una máquina térmica operando cíclicamente, para describir el comportamiento de un sistema que consiste en un sólido deformable o un material viscoso o elástico.

Carathéodory fue el primero en introducir el concepto de “*temperatura empírica*”, antes del tratamiento del Primer y Segundo Principio. El principio empírico que propuso, fue luego bautizado (por Ralph H. Fowler) como el Principio Cero de la Termodinámica. También, es bastante aceptable la presentación que hace Carathéodory del Primer Principio. Muchos textos modernos usan su formulación de los dos principios sin mencionar su nombre.

Carathéodory consideraba que la Termodinámica debe construirse como una teoría de los estados de equilibrio más que una teoría sobre procesos cíclicos o abiertos. En su trabajo, partió de la consideración que el estado termodinámico de un sistema queda descrito como un punto en un espacio  $\Gamma$  que representa a todos los estados posibles de ese sistema. Si bien no hay en esa representación ninguna preferencia por un sistema de coordenadas particular, las coordenadas no son completamente arbitrarias. Carathéodory hizo una distinción entre “*coordenadas térmicas*” y “*coordenadas de deformación*” (por ejemplo, la temperatura y la energía son coordenadas térmicas mientras que los volúmenes de los componentes del sistema son coordenadas de deformación). El estado termodinámico de un sistema se especifica por ambos tipos de coordenadas, mientras que el “*perfil*” (Gestalt) del sistema sólo por las coordenadas de deformación.

El concepto fundamental para que la teoría provea una estructura matemática es la relación entre pares de estados en el espacio de fases cuando el proceso que lleva de un estado a otro ocurre de manera *adiabática*. Carathéodory deseaba evitar usar “calor” como concepto primario de modo que, para la descripción de un proceso adiabático, consideró a un recinto adiabático como aquel en el cual el contenido permanece en equilibrio independientemente de lo que ocurra en el ambiente en tanto el recipiente no sea movido ni cambie su contorno. En consecuencia, la única manera de inducir un proceso en un sistema contenido en un recipiente adiabático, es mediante la deformación de sus paredes. Ejemplos de tales deformaciones son la compresión y la expansión y tam-

bién la agitación (el agitador formando parte, también, del recinto). De esta manera, un proceso se llama adiabático si ocurre mientras el sistema está adiabáticamente aislado.

Para poder expresar el Segundo Principio, Carathéodory estableció los siguientes axiomas:

**Axioma I.** A cada fase  $\phi_i$  de un sistema  $S$  es posible asociarle una función  $\varepsilon_i$  de las cantidades  $V, p, m_{ki}$ <sup>38</sup> que es proporcional al volumen total  $V_i$  de esa fase y que se llama su energía interna.

La suma

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_n$$

extendida a todas las fases se llama la energía interna del todo el sistema.

Durante un proceso adiabático, se anula la suma del trabajo  $A$  y la diferencia de energías. Denotando a la energía inicial con  $E_i$  y a la energía final con  $E_f$  podemos escribir esto como

$$E_f - E_i + A = 0$$

Esta formulación de la Primera Ley es consistente con la suposición [...] de que no actúan fuerzas a distancia y que no se incluye la acción de la capilaridad.<sup>39</sup>

**Axioma II.** En todo vecindario arbitrariamente próximo a un cierto estado inicial existen estados que no se pueden alcanzar con aproximación arbitraria mediante procesos adiabáticos.<sup>40</sup>

La posibilidad de alcanzar un estado  $s_f$  a partir de un estado  $s_i$  mediante un proceso adiabático se llama "accesibilidad adiabática" y utilizando la notación de Lieb e Yngvason<sup>41</sup> se expresa mediante  $s_i < s_f$ <sup>42</sup>.

Carathéodory consideró que estos enunciados son aplicables a los llamados "sistemas simples" que cumplen con varias condiciones entre las cuales la más importante que el sistema tenga la misma temperatura en todos sus puntos. Para tales sistemas un cambio de estado cuasiestático adiabático está representado por una única curva en el espacio de estados  $\Gamma$ .

Para un sistema cualquiera que sufre una transformación infinitesimal es aplicable la relación  $\delta Q = dE - \delta W$ , para la cual Carathéodory demostró que esa función pfaffiana posee un divisor integrable, es decir, que existen funciones  $S$  y  $T$  del espacio de estados  $\Gamma$  tales que

$$\delta Q = TdS \quad (12 - 76)$$

y como para un sistema simple se cumple que las curvas que representan los cambios adiabáticos cuasiestáticos, se caracterizan por la ecuación diferencial

$$\delta Q = 0, \quad (12 - 77)$$

Con lo que se puede concluir que (si  $T \neq 0$ )

$$S = f(T) = \text{const.}$$

De este modo, en los cambios de estado adiabáticos cuasiestáticos de los sistemas simples, la entropía permanece constante. También demostró que si las transformaciones adiabáticas no son cuasiestáticas, la entropía cambia.

Al analizar los casos de inaccesibilidad adiabática, Carathéodory llegó a la conclusión que la variación de entropía  $dS$  debe tener el mismo signo independientemente de cual sea el estado inicial  $s_i$  desde el cual se intenta llegar a un cierto estado final  $s_f$ , aunque aclaró que sólo los resultados empíricos pueden determinar si ese signo es positivo o negativo y establece así su concepto de irreversibilidad.

*"de nuestras conclusiones se sigue que, cuando para algún cambio de estado la entropía no permanece constante uno puede encontrar cambios de estado no adiabáticos que sean capaces de retornar al sistema considerado desde su estado*

<sup>38</sup> Estas cantidades son las variables de estado que definen a la fase  $\phi_i$ .

<sup>39</sup> Carathéodory, C. "Untersuchungen über die Grundalgen del Thermodynamik" *Math. Ann.* (Berlin) **67**, 355 – 386 (1909);. página 361.

<sup>40</sup> Carathéodory, C. *Op. Cit.*; página 362.

<sup>41</sup> Lieb, E. - Yngvason, J. (1999) "The physics and mathematics of the second law of thermodynamics". *Physics Reports* 310, 1- 96.

<sup>42</sup> Esta notación sugiere que la relación tiene cierta clase de orden. Y ciertamente dando a su interpretación física tal suposición sería muy natural. Pero Carathéodory no enuncia ni se atiende a esa suposición en ningún lugar de su publicación.

*final a su estado inicial. Todo cambio de estado para el cual la entropía varía es irreversible*<sup>43</sup>.

Sin necesidad de recurrir a ejemplos basados sobre máquinas térmicas o fuentes caloríficas, la formalización de Carathéodory lleva a la conclusión:

*En todo cambio de estado de un sistema (simple) la entropía permanece constante si el cambio es reversible y varía (aumenta) si es irreversible.*

Además de proveer a la teoría de un formalismo apropiado y ponerla en línea con otras teorías científicas, este “Principio de Carathéodory” tiene una ventaja muy grande: en ella nunca se menciona explícitamente el ambiente del sistema.

El trabajo de Carathéodory no tuvo gran impacto inmediato en la comunidad física. Recién en 1921 cuando Max Born<sup>44</sup> formuló una versión “popular” de este trabajo y la presentó como una crítica a las formulaciones tradicionales de la Termodinámica, esa propuesta despertó la atención de los científicos.

Entre las simplificaciones introducidas en ese trabajo, merece destacarse que la formulación que hace Born del principio de Carathéodory es diferente. Born utiliza un enunciado que Carathéodory había analizado en 1909 y posteriormente desechado:

*En toda vecindad de cada estado hay estados que son inaccesibles por medio de cambios de estado adiabáticos.*

Esta versión simplificada del axioma de Carathéodory, que excluye toda referencia al grado de aproximación al estado considerado que deben tener los estados inaccesibles ha sido analizada por Truesdell<sup>45</sup>, Landsberg<sup>46</sup> y Uffink<sup>47</sup> quienes demostraron que la formulación de

Born no es suficiente para obtener una versión del Segundo Principio como la propuesta por Carathéodory. Sin embargo, la formulación de Born se ha adoptado en muchos textos como enunciado del “Principio de Carathéodory”. En su análisis, Born no menciona la restricción a sistemas simples y las suposiciones sutiles que ellas involucran. Él se refiere a los estados a los que es aplicable en forma tosca como “*Sistemas completamente arbitrarios como los que usualmente se consideran en Termodinámica*”<sup>48</sup>.

El “Principio de Carathéodory”, tanto en su versión original como en la adaptación de Born, no es un enunciado válido para *todas* las transformaciones. Más allá de ser aplicable a transformaciones *adiabáticas* que ocurren en *sistemas simples*, hay dos restricciones que no fueron contempladas: la composición del sistema debe permanecer constante<sup>49</sup> y no deben producirse cambios en el modo de agregación o en la estructura cristalina de las sustancias presentes en el sistema<sup>50</sup>.

A lo largo del siglo XX, se han efectuado diversos intentos para producir formalismos axiomáticos de la Termodinámica. Entre ellos podemos citar los de Robin Giles<sup>51</sup>, John B. Boyling<sup>52</sup>, Josef M. Jauch<sup>53</sup> y Lieb e Yngvason<sup>54</sup>. Todos han tomado el trabajo de Carathéodory como puntos de partida.

## 12 – 22. Lieb e Yngvason y la accesibilidad adiabática.

En 1999, Elliot Lieb y Jacob Yngvason realizaron una formulación matemática del Segundo Principio mediante un extenso artículo de 96 páginas que emplea 15

---

dern Physics **32** Pág. 354.

<sup>48</sup> Born M. *Op. cit.* Pág. 162.

<sup>49</sup> Es decir, el sistema que la experimenta debe ser “hidrostático” ya que hay muchas transformaciones químicas que van acompañadas por una disminución de la entropía.

<sup>50</sup> Los cambios en el modo de agregación o en la estructura cristalina de una sustancia van acompañados por un cambio en su entropía, aún cuando la transición se efectúe en forma cuasiestática.

<sup>51</sup> Giles, R. (1964). *Mathematical Foundations of Thermodynamics*. Pergamon Press. Oxford.

<sup>52</sup> Boyling, J.B (1972). “*An axiomatic approach to classical thermodynamics*”. Proceedings of the Royal Society of London 329, 35-72.

<sup>53</sup> Jauch, J. M (1975) “*Analytical thermodynamics. Part 1. Thermostatistics-general theory*”, Foundations of Physics 5, 111-132.

<sup>54</sup> Lieb, E. - Yngvason, J. (1999) “*The physics and mathematics of the second law of thermodynamics*”, Physics Reports 310, 1-96.

---

<sup>43</sup> Carathéodory, C. *Op. Cit.*; página. 378.

<sup>44</sup> Born, M. (1921) “*Kritische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik*”. Physikalische Zeitschrift 22, 218-224, 249-254, 282-286.

<sup>45</sup> Truesdell, C. (1986) “*What did Gibbs and Carathéodory leave us about thermodynamics?*”, in J. Serrin (ed.): New Perspectives in Thermodynamics. Springer. Berlin. Págs. 101-123.

<sup>46</sup> Landsberg, P. (1964) “*A deduction of Carathéodory's principle from Kelvin's principle*”, Nature 201, 485-486.

<sup>47</sup> Uffink, J. (2001) *Bluff your way in the second law of Thermodynamics*. Studies in History and Philosophy of Mo-

axiomas a fin de obtener no sólo el Segundo Principio en la forma de un “principio de entropía” sino demostrar también que la entropía es una función aditiva y extensiva además de otros numerosos resultados.

Según esta formalización un sistema se representa por un espacio de estados  $\Gamma$  en el cual se define la relación de accesibilidad adiabática<sup>55</sup>. Todos los axiomas que se mencionan más adelante están vinculados con esta relación. Más aún, Lieb e Yngvason introducen la operación formal de considerar a dos sistemas en el estado  $s$  y  $t$  como un sistema compuesto en el estado  $(s, t)$  y la operación de “reproducir a escala” un sistema, es decir, la construcción de una copia en la cual todas sus cantidades extensivas se multiplican por un factor positivo  $\alpha$ . Esto se denota por la multiplicación del estado por  $\alpha$ . Esos estados reproducidos a escala  $\alpha s$  pertenecen a un espacio de estado “escalado”.

Los principales axiomas de Lieb e Yngvason se aplican a todos los estados  $s \in U_\alpha \Gamma(\alpha)$  (y composiciones de esos estados). Ellos son:

A1. REFLEXIVIDAD:

$$s \prec s \quad (12 - 79)$$

A2. TRANSITIVIDAD:

$$s \prec t \text{ y } t \prec r \text{ implican } s \prec r \quad (12 - 80)$$

A3. CONSISTENCIA:

$$s \prec s' \text{ y } t \prec t' \text{ implican } (s, t) \prec (s', t') \quad (12 - 81)$$

A4. INVARIANCIA ESCALAR:

$$\text{Si } s \prec t \text{ entonces } \alpha s \prec \alpha t \text{ para todo } \alpha > 0 \quad (12 - 82)$$

A5. FRACCIONAMIENTO Y RECOMBINACIÓN:

$$\forall 0 < \alpha < 1 : s \prec (\alpha s, (1 - \alpha)s) \text{ y } (\alpha s, (1 - \alpha)s) \prec s \quad (12 - 83)$$

A6. ESTABILIDAD:

Si hay estados  $t_0, t_1$  tales que  $(s, \epsilon t_0) \prec (r, \epsilon t_1)$  valen para una secuencia de valores de  $\epsilon$  que converge a cero, entonces  $s \prec r$ .

El significado de estos axiomas es el siguiente: Los axiomas A1 y A2 establecen como prerequisite la accesibilidad adiabática. El Axioma A3 dice que si cada uno de los subsistemas de un sistema compuesto puede acceder adiabáticamente al otro, también es posible alcanzar esos estados, adiabáticamente, en el sistema compuesto. El Axioma A4 expresa un enunciado análogo para copias expandidas o comprimidas del sistema. El Axioma A5 dice que la separación y la recombinación de los subsistemas son procesos adiabáticos. Esto permite su aplicación, por ejemplo, cuando se introduce o se retira una porción de un fluido. El Axioma A6 expresa, — toscamente hablando — la idea de que si dos estados  $s$  y  $r$  de un sistema son adiabáticamente accesibles, cada vez que el sistema es expandido por un ínfimo segundo sistema, por ejemplo por una partícula de polvo, esos estados deben seguir siendo adiabáticamente accesibles.

Los axiomas anteriores parecen intuitivamente plausibles y físicamente aceptables. Esto no quiere decir que los tenemos que considerar como la expresión de principios empíricos. Algunos parecen surgir casi inmediatamente del significado propuesto de la relación, y tienen poco contenido empírico. Otros parecen ser muy capaces de ser violados por objetos físicos arbitrarios. (Consideremos la aplicación del Axioma 5 a un estado próximo a la fisión nuclear).

Después de enunciar los axiomas anteriores, Lieb e Yngvason formulan las siguientes

HIPÓTESIS DE COMPARABILIDAD:

Para todos los estados  $s, t$  en el mismo espacio  $\Gamma$

$$s \prec t \text{ o } t \prec s \quad (12 - 84)$$

La hipótesis de comparabilidad tiene, como su nombre lo indica, un estatus menor en los axiomas. Se la propone como una caracterización de un tipo particular de sistemas termodinámicos como ser sistemas “simples” y sistemas compuestos por tales sistemas simples.

Si bien para el desarrollo matemático no se requiere una interpretación física del concepto de accesibilidad adiabática, para sus aplicaciones es necesario saber cuál es su significado. Para ello Lieb e Yngvason toman el concepto de Planck

<sup>55</sup> Para los autores, accesibilidad adiabática se define físicamente por el proceso cuyo único efecto neto es el intercambio de energía con una fuente mecánica en el entorno (pág. 12)



Accesibilidad adiabática: Un estado  $Y$  es adiabáticamente accesible desde un estado  $X$ , en símbolos  $X < Y$ , si es posible cambiar el estado de  $X$  a  $Y$  mediante una interacción con algún dispositivo (que puede consistir en partes mecánicas o eléctricas así como en sistemas termodinámicos auxiliares) y un peso de tal manera que, al final del proceso, el sistema auxiliar retorne a su estado inicial mientras que el peso puede haber cambiado su posición en un campo gravitatorio.

### EL PRINCIPIO DE LA ENTROPÍA:

Dada la relación  $<$  para todos los posibles estados de todos los posibles sistemas, Lieb e Yngvason tratan de codificar esta relación en una función de entropía de acuerdo con un enunciado que expresa el Segundo Principio de la Termodinámica de una manera cuantitativa y precisa:

Hay una función llamada entropía y denotada con  $S$  que toma valores reales en todos los estados de todos los sistemas (incluyendo a los compuestos) tal que cumple

- a) Monotonicidad: Cuando  $X$  e  $Y$  son estados comparables, entonces

$$X < Y \text{ sí y sólo sí } S(X) \leq S(Y) \quad (12 - 85)$$

- b) Aditividad y extensividad: Si  $X$  e  $Y$  son estados de algunos sistemas (que pueden ser diferentes entre sí) y si  $(X, Y)$  denota el correspondiente estado resultante de la composición de ambos sistemas, entonces la entropía es aditiva para esos estados, es decir

$$S[(X, Y)] = S(X) + S(Y) \quad (12 - 86)$$

$S$  es también extensiva, o sea, para  $t > 0$  y cada estado  $X$  y su copia a escala  $tX$ ,

$$S(tX) = tS(X) \quad (12 - 87)$$

Lieb e Yngvason consideran que de la suposición de los axiomas A1 – A6 y de la hipótesis de comparabilidad se deriva un caso especial del principio de entropía, que no es aplicable cuando en los sistemas se producen reacciones químicas. Para extender el principio más allá de esta restricción se requieren diez axiomas adicionales

(tres de los cuales sirven para deducir la hipótesis de la comparabilidad).

La propuesta de Lieb e Yngvason combina precisión matemática con axiomas claros u plausibles. Es un progreso importante en la formulación del Segundo Principio. Pero, al igual que la propuesta de Carathéodory, el resultado se aplica sólo a una clase especial de sistemas.

Lieb e Yngvason interpretan la relación (12 - 85) como diciendo que la entropía debe aumentar en los procesos irreversibles. A primera vista, esta interpretación es curiosa ya que accesibilidad adiabática no es lo mismo que reversibilidad.

### Referencias Bibliográficas

- Atkins, P. W.** *The 2nd Law Energy, Chaos, and Form*. W. H. Freeman & Co. New York. 1994.
- Bridgman, P.** *The Nature of Thermodynamics*, Harvard University Press. 1941. (Reimpreso por Peter Smith. Gloucester, Mass. 1969).
- Glasstone, S.** *Termodinámica para Químicos*. Aguilar. Madrid. 1974
- Isnardi, T.** *Termodinámica*. EUDEBA. Buenos Aires. 1972
- Kestin, J.** (ed.) *The Second Law of Thermodynamics*. Dowden, Hutchinson & Ross. Stroudsburg, Pennsylvania. 1976
- Lieb, E. - Yngvason, J.** “*The physics and mathematics of the second law of thermodynamics*”, *Physics Reports* 310, 1-96, (1999) erratum 314 (1999), 669.
- Mendoza, E.** *Reflections on the Motive Power of Fire by Sadi Carnot and other Papers on the Second Law of Thermodynamics by 'E. Clapeyron and R. Clausius* Dover Publishing Co. New York. 1960
- Planck, M.** *Treatise on Thermodynamics*, (Traducción de A. Ogg de la séptima edición alemana). Dover Publishing Co. New York. 1945.
- Uffink, J. (1996)**. “The constraint rule of the maximum entropy principle”. *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, 27, 47–79.
- Uffink, J. (2001)** *Irreversibility and the second law of thermodynamics*. En [phys.uu.nl/~wwwgrnsl/jos/dresden.pdf](http://phys.uu.nl/~wwwgrnsl/jos/dresden.pdf)
- Uffink, J. (2001)** Bluff your way in the second law of thermodynamics. *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, 32, 305–394.

**Uffink, J. (2006)** *Compendium of the foundations of classical statistical physics*; Institute for History and Foundations of Science, Universiteit Utrecht. PO Box 80 000, 3508 TA Utrecht, The Netherlands.

**Zemansky, M. W. - Dittman R.H.** *Heat and Thermodynamics* 7th. edition McGraw Hill College Division. N.Y. 1996

$$\Delta S_{mezcla} = -R \sum n_i \ln \chi_i$$

donde  $\Delta S_{mezcla}$  es la variación de entropía que acompaña al proceso de mezcla.

- 12 - 12. Demostrar que para un sistema que no efectúa trabajo útil, para una transformación isométrica entre dos estados  $A$  y  $B$  se cumple

$$(S_B - S_A)_V = \int_{T_A}^{T_B} C_V d \ln T$$

- 12 - 13. Demostrar que para una transformación reversible en la que no se efectúa trabajo útil

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

- 12 - 14. Escriba las expresiones de las ecuaciones termodinámicas de estado.

- 12 - 15. Escriba las expresiones de las ecuaciones termodinámicas de Maxwell. ¿A qué sistemas se aplican?

- 12 - 16. ¿Cuál es la definición termodinámica del coeficiente Joule - Thomson?

- 12 - 17. ¿Cómo es la suma de las variaciones de entropía de un sistema y su medio exterior para procesos irreversibles?

- 12 - 18. Discuta la validez de los enunciados: “La energía del Universo es constante” y “La entropía del Universo tiende a un máximo”

- 12 - 19. ¿Cuál es el enunciado de Planck sobre el “Principio de entropía”?

- 12 - 20. ¿Cuál es la expresión matemática de una diferencial de Pfaff? ¿Cómo puede expresar el Primer Principio como diferencial pfaffiana?

- 12 - 21. ¿Cuáles son los enunciados de los teoremas de Carathéodory?

- 12 - 22. ¿A qué se llama “accesibilidad adiabática”?

- 12 - 23. ¿Cómo se enuncia el Segundo Principio según Carathéodory?

- 12 - 24. ¿Cómo enunció Born el Segundo Principio?

- 12 - 25. ¿Cuál es el concepto de accesibilidad adiabática en la formulación de Lieb e Yngvason?

## AUTOEVALUACIÓN DE CONTENIDOS CONCEPTUALES

- 12 - 1. ¿A qué se llama “fuente térmica” o “reservorio de calor”?

- 12 - 2. ¿A qué se llama bomba de calor?

- 12 - 3. ¿Qué es un “máquina térmica”?

- 12 - 4. ¿Cuál es el enunciado del “teorema de Carnot”?

- 12 - 5. ¿Cuál es el primer enunciado de Clausius del Segundo Principio de la Termodinámica?

- 12 - 6. ¿Cuál es el primer enunciado de Lord Kelvin del Segundo Principio de la Termodinámica?

- 12 - 7. ¿A qué se llama móvil perpetuo de segunda especie?

- 12 - 8. ¿De qué depende el rendimiento de una máquina térmica que opere reversiblemente?

- 12 - 9. ¿Cómo se define la entropía?

- 12 - 10. ¿Cuál es la expresión matemática de la llamada “desigualdad de Clausius”?

- 12 - 11. Demostrar que al mezclar gases ideales en forma isotérmica e isobárica se cumple

*Lo que es imposible que suceda mañana, tiene una altísima probabilidad de suceder hoy*

## AUTOEVALUACIÓN DE LOS CONTENIDOS PROCEDIMENTALES

**12 - 1.** Demostrar la equivalencia de la (12 - 24) y (12 - 26) a partir de la ecuación de estado del gas ideal y de la relación entre las capacidades caloríficas a presión y a volumen constante de una masa gaseosa ideal.

**12 - 2.** Demostrar que en un proceso isotérmico de una masa gaseosa ideal  $\Delta S_T = nR \ln (V_B/V_A)$

**12 - 3.** Una máquina térmica cíclica que opera reversiblemente toma calor de una fuente a 800 K y cede calor a un refrigerante que está a 280 K. Calcular a) su eficiencia térmica; b) el trabajo que produce en kilojoules y c) el calor que cede a la fuente fría si en cada ciclo el calor que absorbe es 1200 kJ.

**12 - 4.** El cloro natural es una mezcla de dos isótopos de números másicos 35 y 37. La proporción del isótopo 35 en la mezcla es 75,4% en volumen. Calcule la entropía de mezcla isobárica e isotérmica de 5 moles esos isótopos suponiendo comportamiento ideal.

**12 - 5.** Un tanque rígido térmicamente aislado contiene 1,2 kg de He, inicialmente a 350 K y 1 bar. Dentro del tanque un mecanismo de pesas y poleas entrega al sistema  $2,5 \times 10^4$  J provocando un giro completo de una rueda de paletas. Determine a) el cambio de entropía del He en kJ/K suponiendo comportamiento ideal al cabo de un giro y b) Analice el proceso en términos del Segundo Principio de la Termodinámica.

**12 - 6.** Encontrar la expresión de la variación de la entropía con el volumen a temperatura constante en una transformación infinitesimal de un gas que cumple con la ecuación de van der Waals.

**12 - 7.** Calcular la variación de entropía asociada a una transformación isotérmica a 298 K de 1 mol de nitrógeno cuyo volumen molar varía de 6 litros/mol a 8 litros/mol cumpliendo con la ecuación de van der Waals. Las constantes de van der Waals para el N<sub>2</sub> son  $a = 1,39$  atm litro<sup>2</sup>/mol<sup>2</sup>;  $b = 3,92$  litro/mol

**12 - 8.** Demostrar que para un gas real que cumple con la ecuación de estado de Berthelot aproximada

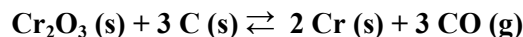
$$pV = RT \left( 1 + \frac{pb}{RT} - \frac{ap}{R^2T^3} \right)$$

y para la cual los valores experimentales dan

$$a = \frac{16}{3} p_c V_c^2 T_c b = \frac{1}{4} V_c R = \frac{32}{9} \frac{p_c V_c}{T_c}$$

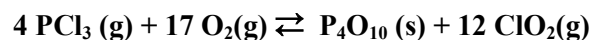
$$\text{es } \left( \frac{\partial V_M}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} \left( 1 + \frac{27 p T_c^3}{32 p_c T^3} \right)$$

**12 - 9.** Calcular la variación de la entropía estándar para la reacción:



sabiendo que las entropías molares estándar de formación del sesquióxido de cromo, carbono, cromo y monóxido de carbono (en  $J K^{-1} mol^{-1}$ ) son 81,17; 5,69; 23,76 y 197,90.

**12 - 10.** Para la reacción:



la variación de entropía estándar es  $-1415,75 J/K mol$ . Calcular la entropía molar estándar de formación del P-Cl<sub>3</sub>(g) sabiendo que las entropías molares estándar de formación del O<sub>2</sub>(g), P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(s) y ClO<sub>2</sub>(g) son 205,14; 228,86 y 256,8 J/K mol.

**12 - 11.** A 289,8 K y 1 atm, las entropías molares del CH<sub>3</sub>CO.OH sólido y líquido son 109,4 y 149,8 J/K mol. Calcular la variación en entropía asociada a la solidificación reversible de 18,0 g de CH<sub>3</sub>CO.OH en esas condiciones.

**12 - 12.** Durante la solidificación del oro fundido, se observaron pequeñas gotas de oro líquido aún cuando la temperatura descendía 230 °C por debajo de la correspondiente al punto de solidificación. ¿Cuál es la variación de entropía asociada a la solidificación isotérmica de un átomogrammo de este oro sobrefundido? ¿Cuál es la variación de entropía del entorno si se admite que éste se encuentra a la misma temperatura que la del oro sobrefundido? Calcular, además, la variación total de entropía, sabiendo que las capacidades caloríficas molares a presión constante del oro sólido y líquido son 5,0 y 7,0 cal K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>, respectivamente. El punto de fusión del Au es 1063 °C y su calor molar de fusión es 3050 cal. mol<sup>-1</sup>.

**12 - 13.** Calcular la variación de entropía que tiene lugar cuando 2 moles de hidrógeno que ocupan un volumen de 30 litros a 202,6 kN.m<sup>-2</sup> de presión se expansionan hasta ocupar un volumen de 100 litros y presión de 101,3 kN.m<sup>-2</sup>. La capacidad calorífica molar del hidrógeno a volumen constante es 30,96 J K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>. Suponer comportamiento ideal.

**12 - 14.** El calor molar de vaporización de la acetona, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> es 6960 cal mol<sup>-1</sup>. Sabiendo que su punto de ebullición es 56,4 °C calcular su entropía molar de vaporización y corroborar si se cumple la regla de Trouton.

**12 - 15.** En un recipiente adiabático se ponen en contacto dos trozos de cobre de 1 y 3 kg que están inicial-

mente a 10 °C y 230 °C, respectivamente. Calcular la variación de entropía de cada pieza sabiendo que la capacidad calorífica específica media del Cu es 0,385 kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> y suponiendo que el metal es incompresible.

**12 - 16.** El cinc funde a 420 °C y su entropía estándar de formación a 25 °C (298 K) es 9,95 cal/grado mol. Calcular la entropía estándar del cinc a 1023 K sabiendo que:

El calor molar de fusión en su punto de fusión es  $\Delta H_f = 1,74 \text{ kcal/mol}$

La dependencia con la temperatura de la capacidad calorífica molar a presión constante del Zn sólido es

$$C_{P, Zn(s)}^M = 5,35 + 2,40 \times 10^{-3} T \text{ (en cal/K mol)}$$

y la del Zn líquido es

$$C_{P, Zn(l)}^M = 7,35 + 1,0 \times 10^{-6} T \text{ (en cal/K mol)}$$

**12 - 17.** A partir de la ecuación (12 - 47) y de la ecuación demostrada en el ejercicio 12 - 8, deducir que para una presión  $p^*$  lo suficientemente baja como para despreciarla frente a 1 bar

$$S^0 = S + \frac{27 RT_c^3}{32 p_c T^3}$$

**12 - 18.** Empleando la ecuación termodinámica de estado (12 - 48) demostrar que para un mol de gas ideal la variación de su energía interna en una transformación isotérmica reversible es independiente del volumen.

**12 - 19.** Partiendo de la ecuación termodinámica de estado (12 - 48) demostrar que para un mol de gas que cumpla con la ecuación de van der Waals la variación de su energía interna en una transformación isotérmica reversible es igual a  $a/V^2$

**12 - 20.** Utilizando la ecuación termodinámica de estado (12 - 49) demostrar que para un mol de gas ideal la variación de su entalpía en una transformación isotérmica reversible es independiente de la presión.

**12 - 21.** A partir de la ecuación termodinámica de estado (12 - 49) demostrar que para una transformación isotérmica reversible entre dos presiones  $p_1$  y  $p_2$

$$H_2 - H_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dp$$

**12 - 22.** Partiendo de la ecuación general (12 - 59) que da la diferencia de capacidades caloríficas de un sistema cerrado, deducir - para un mol de gas ideal - la relación de Mayer.