

**ENTROPIA Y SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA
UNA PRESENTACION SIMPLE Y CONCRETA**

*Jean-Louis Salager
Director Escuela Ing. Química
Facultad de Ingeniería
Universidad de Los Andes
Mérida - Venezuela*

RESUMEN

El concepto de entropía es uno de los más difíciles para los estudiantes, más que todo debido a que justamente un concepto abstracto que no se base en un fenómeno concreto. Ciertos ensayos de presentación de la entropía en relación con la noción de desorden (mecánica estadística) permiten aclarar ciertos puntos; sin embargo no son satisfactorios para un curso básico. Se presenta aquí una interpretación concreta de la entropía y se trata de levantar la ambigüedad existiendo en la mayoría de los textos entre Q el calor como energía y Q la extensidad de la energía calorífica.(*)

(*) Jean-Louis Salager. Termodinámica Química. Curso mimeografiado. Universidad de Los Andes. Mérida 1972.

FACTORES DE LA ENERGIA

Como lo observaron Rankine y Maxwell, cada forma de energía puede descomponerse en el producto de dos factores: (Tabla 1).

- Un factor **TENSION**, que tiene propiedades **INTENSIVAS**, es decir que no depende de la magnitud del sistema. (La tensión es general la diferencia entre dos valores del **POTENCIAL** correspondiente): Fuerza, Presión, Voltaje . . .
- Un factor de **EXTENSIDAD**, que tiene propiedades extensivas, es decir que depende en general linealmente de la magnitud del sistema: longitud, volumen, carga eléctrica, masa . . .

Bajo la forma diferencial escribimos:

$$dW = P dV \quad (1) \quad \text{y} \quad dE = V dq \quad (2)$$

La tensión representa esencialmente la diferencia algebraica de potencial que provoca los cambios energéticos mediante una transferencia de extensidad. En vista que la tensión es una diferencia, su valor no depende del origen absoluto de los potenciales (*).

La extensidad se desplaza bajo el efecto de la tensión desde el foco del más alto potencial, hacia el foco del más bajo potencial.

Esta **TRANSFERENCIA** de extensidad provoca **CAMBIOS ENERGETICOS** en el sistema y en general induce cambios de tensión.

NOTA:

Esta tendencia espontánea que tienen todos los sistemas de evolucionar hacia el equilibrio (tensión cero) es una ley general de la naturaleza: Descarga de un condensador, Ley de Lenz, pérdida de carga, Ley de Van't Hoff . . .

Definiremos el **EQUILIBRIO** respecto a un cierto potencial como el estado en el cual las tensiones de este potencial son cero.

(*) En general se usacomó cero de un potencial el menor valor que puede lograr. Como consecuencia se considera que el contenido energético de un potencial cero es cero.

EJEMPLO

Consideremos dos recipientes (1) y (2) rellenos con un gas a presiones P_1 y P_2 respectivamente. Se conectan a través de una tubería conteniendo un pistón sin fricción. Tensión $P_1 - P_2$ con $P_1 > P_2$ (Fig. 1).

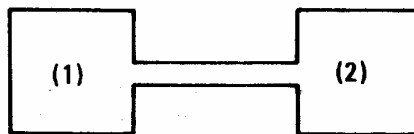


Fig. 1.- Transferencia de extensidad.

Para un cambio infinitesimal en la posición del pistón obtenemos una transferencia de extensidad dV del sistema (1) al sistema (2) que provoca los siguientes cambios energéticos.

$$W_1 = -\int P_1 dV \quad (3)$$

$$W_2 = \int P_2 dV \quad (4)$$

Donde el signo integración corresponde a las condiciones de evolución (isotérmico, adiabático, otros).

- Si P_1 y P_2 se mantienen constante, entonces la tensión permanece constante y la transferencia de extensidad sigue

hasta que (1) se haya vaciado en (2). (Caso de dos burbujas de jabón).

- Si suponemos que los recipientes son rígidos, la transferencia de volumen tiende a hacer bajar P_1 y a hacer aumentar P_2 . La transferencia procede hasta el equilibrio.

La descomposición de la energía en dos factores corresponde a una realidad física: no es lo mismo levantar 1 Kg de 0 a 10 m y levantar 10 Kg de 0 a 1 m aunque se gasta el mismo trabajo.

T A B L A 1

Energía	Tensión-Potencial	Extensidad
Trabajo mecánico	F (fuerza)	x (longitud)
Trabajo neumático	P (presión)	V (Volumen)
Torsión	C (par, cupla)	a (ángulo)
En. eléctrica	U (voltaje)	q (carga)
En. potencial	hg (altura.Acc)	m (masa)
En. cinética	v (velocidad)	mv (Cant. mov)
En. Química	μ (potencial quím.)	n (número de Mol)
En. magnética	H (campo magnético)	M (magnetizac.)
En. superficial	σ (tensión superf.)	A (área)
Calor	T (temperatura)	S (entropía)

Todas las Extensidades (con excepción de la entropía) son cantidades conservativas.

CALOR Y ENTROPIA

Sea el calor Q la energía calorífica, llamado a veces contenido calorífico. El potencial correspondiente es la temperatura (usaremos aquí la temperatura absoluta).

Se define la ENTROPIA S como la extensidad:

$$dQ = TdS$$

Esta definición de la entropía implica que entre dos focos térmicos a temperaturas diferentes ocurre una transferencia de entropía (y no de calor como se dice generalmente). La característica principal de la entropía es que puede crearse (ó en otros términos como lo veremos más adelante, que puede ser bombeada de un foco al cero absoluto).

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA

Para la energía total tenemos la primera ley que nos dice que la energía total es conservativa.

Para todas las energías (excepto el calor) tenemos una segunda ley, la ley de conservación de las extensidades.

Para el calor necesitamos una segunda ley: La segunda ley de la Termodinámica que permite la creación de entropía.

Se puede demostrar (Jean-Louis Salager. Termodinámica química. U.L.A. 1972, pp I.4), la imposibilidad de que un motor ó un receptor pueda funcionar intercambiando una extensidad conservativa con un sólo foco de potencial.

Ahora si suponemos que la extensidad "a" no es conservativa demostramos que puede existir un receptor funcionando con un sólo foco al potencial A

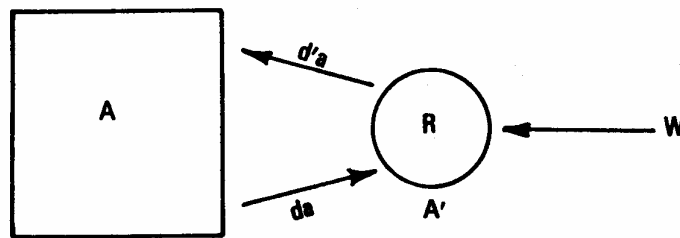


Fig. 2.- Receptor mono-potencial

El balance energético del receptor es:

$$A' (da - d'a) + W = 0$$

- Si la extensidad puede crearse entonces $d'a > da$ y por lo tanto $W > 0$, se trata de un receptor.
- Si la extensidad puede destruirse entonces $d'a < da$ y por lo tanto $W < 0$, se trata de un motor.

La segunda ley permite que ocurra el primer caso. Notaremos que tal vez hace miles de miles de años existía una energía cuya extensidad podía destruirse.

Energía que desapareció del planeta cuando se agotó su extensidad.

Para calmar la intranquilidad de las personas que podrían preocuparse de esta creación permanente de entropía sobre la tierra, podemos hacer notar que la tierra no es un sistema cerrado puesto que recibe cada día millones de kilocalorías del sol.

El universo, sí es un sistema cerrado, pero la escala de tiempo correspondiente nos da todavía varios milenarios de plazo antes de preocuparnos.

Para volver a nuestro tema, nombraremos un ejemplo de un receptor con un sólo foco térmico: cualquier fenómeno de fricción seca. (Fig. 3).

Consideramos ahora una forma de energía cuya extensidad "a" se conserva y hacemos funcionar un motor entre dos focos A y A'.

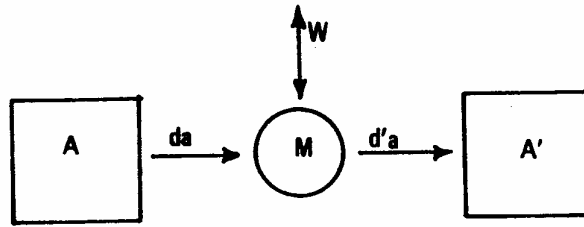


Fig. 3.- Motor funcionando entre dos focos de potencial

El balance energético para un ciclo es:

$$A \Delta a - A' \Delta' a + W = 0$$

como $da = d'a$ vemos que el signo de W depende de $A - A'$. Si $A > A'$ entonces $W < 0$ y se trata de un motor, si $A < A'$ entonces $W > 0$ y se trata de un receptor.

Ahora nos podemos hacer la pregunta: El trabajo es una forma de energía, cómo entonces se puede recibir ó entregar el trabajo?

Para recibir ó entregar trabajo el motor debe estar en relación con dos focos de una u otra energía. (Tomamos el caso de un motor) (Fig. 4).

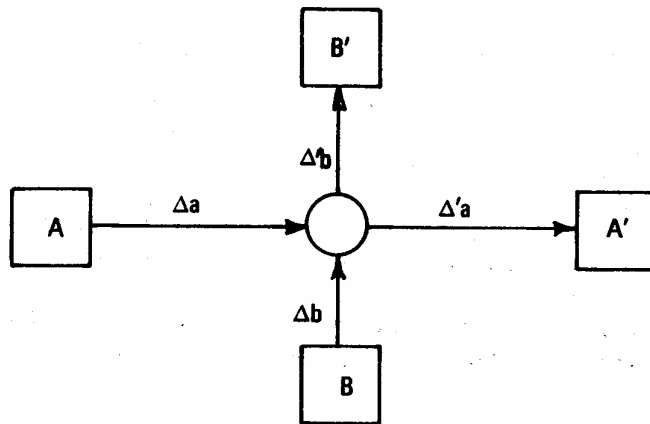


Fig. 4.- Intercambios de energía.

El balance energético para un ciclo es:

$$A \Delta a + B \Delta b = A' \Delta' a + B' \Delta' b$$

- Si "a" y "b" son conservativos y $A > A'$ (motor) entonces se deduce que $B' > B$: en otras palabras el motor levanta una cierta extensidad Δb del nivel B al nivel B'.

Suponiendo que A y B corresponden a los potenciales de las energías eléctrica y potencial, se vuelve muy claro el ejemplo.

- Si "b" es la entropía podemos prescindir un foco si toda la primera energía es transformada en calor.

O más bien podemos imaginar que $B = 0^\circ K$ y que b es conservativo lo que tiene como consecuencia que se bombea $\Delta'b$ al cero absoluto con un desgaste energético nulo:

$$A \cdot \Delta a + 0 \cdot \Delta'b = A' \cdot \Delta'a + B' \cdot \Delta'b$$

- Si "b" es la entropía y si toda la primera energía no se transforma en calor entonces podemos análogamente suponer que la entropía creada $\Delta'b - \Delta b$ proviene de un foco auxiliar al cero absoluto (Fig. 5).

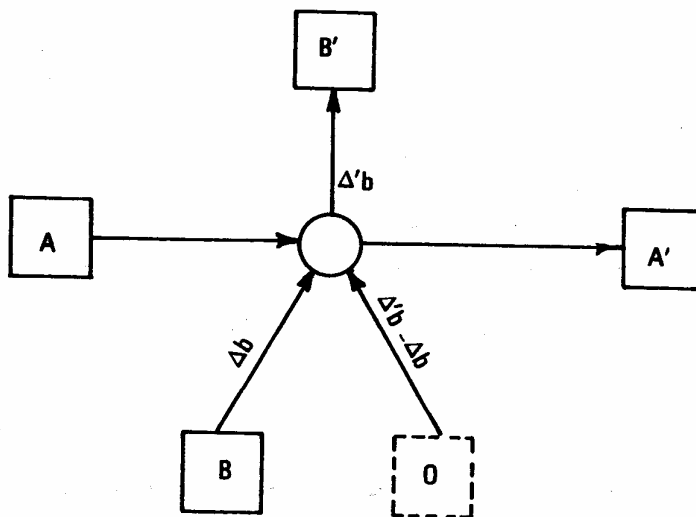


Fig. 5.- Bombeo de entropía al cero absoluto.

$$A \Delta a + B \Delta b + 0 (\Delta'b - \Delta b) = A' \Delta a + B' \Delta b$$

Este artificio nos permite convenir que la entropía es también

conservativa y que puede bombearse libremente desde un foco infinito al cero absoluto.

REVERSIBILIDAD

Un proceso se dice reversible cuando ocurre de tal manera que en cualquier momento un cambio infinitesimal pueda provocar el proceso contrario.

Definiremos un proceso reversible como un proceso en que se conservan todas las extensidades. Consideremos el sistema cerrado siguiente (Fig. 6).

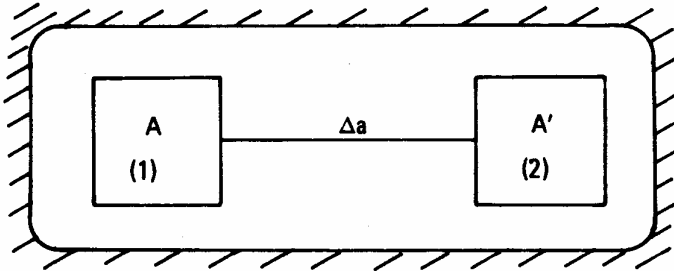


Fig. 6.- Intercambio de extensidad en un sistema cerrado.

Si la extensidad "a" es conservativa, lo que pierde (1) lo recibe (2): El balance energético es entonces:

$$A \Delta a - A' \Delta a = 0$$

La conservación de extensidad implica una tensión nula $A = A'$.

Si usamos un motor entre A y A', necesitaremos una infinidad de etapas entre A y A' de tal manera que cada tensión sea infinitesimalmente pequeña.

En la práctica cualquier intercambio de energía se hace con tensión no-nula y por lo tanto involucra creación de entropía (ó bombeo de entropía al cero absoluto).

Ejemplo de irreversibilidad: Expansión de Joule (Fig. 7).

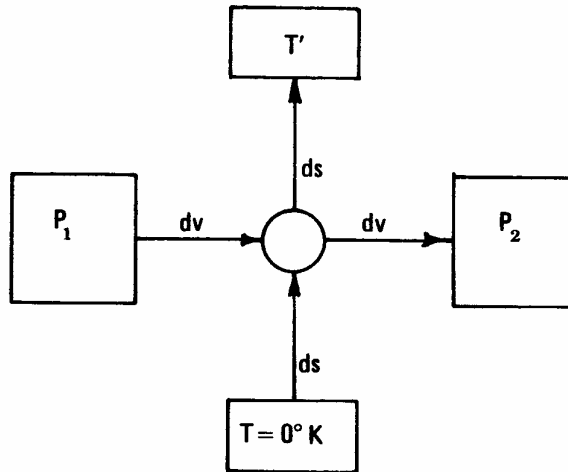


Fig. 7.- Irreversibilidad en la expansión de Joule.

$$\text{Energía recibida: } \oint P_1 dV - \oint 0.dS$$

$$\text{Energía entregada: } - \oint P_2 dV + \oint T dS$$

$$\text{Balance: } - \oint (P_1 - P_2) dV = \oint T dS$$

COSTO DE LA IRREVERSIBILIDAD

Si hacemos el cálculo del trabajo gastado en cada uno de los casos siguientes:

- *Calentamiento eléctrico de una habitación por efecto Joule.*
- *Mismo calentamiento con una bomba de calor (una nevera*

al revés) que trabaja a partir de la temperatura ambiente exterior.

Nos daremos cuenta que en el primer caso bombeamos la entropía al cero absoluto mientras que en el segundo la bombeamos a la temperatura ambiente exterior (por ejemplo 27° C) ahorrándonos un trabajo 300 dS.