

## MÓDULO 3

### 3. LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

**Objetivo:** El alumno **identificará y aplicará** entenderá el Segundo Principio de la Termodinámica. Además, **calculará** los cambios de entropía y establecerá las posibilidades de realización de procesos y las mejores condiciones de funcionamiento de los sistemas aplicados en la ingeniería.

#### Introducción

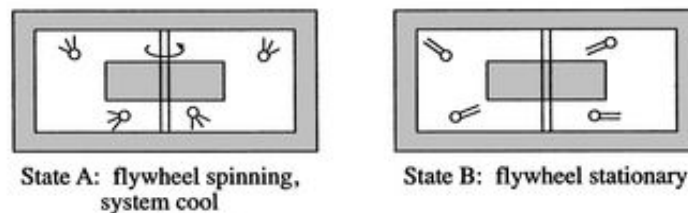
Hasta ahora nos hemos ocupado en gran parte de las situaciones ideales que implican procesos reversibles (es decir, procesos casiestáticos como pistones que corren sin fricción). Ahora consideraremos situaciones más generales en la realidad.

#### 3.1. Antecedentes de la segunda ley de la termodinámica

La experiencia nos muestra que algunos procesos naturales siguen cierta "direccionalidad" para que se lleven a cabo. Por ejemplo, no esperamos que una cascada fluya hacia arriba de manera espontánea o que una taza de café aumente de manera natural su temperatura en lugar de disminuirla. Es importante caracterizar la "dirección" que sigue un proceso natural, existe una direccionalidad básica en la naturaleza.

##### 3.1.1. Reversibilidad e irreversibilidad en procesos naturales

Comenzamos examinando una rueda con paletas en un recinto aislado lleno de algún fluido como se muestra en la **Figura 1**.



**Figura 1.** Rueda con paletas en el estado inicial y final.

Una pregunta que se podríamos hacer es *¿Podemos comenzar con el estado B y después permitir a los eventos llegar al estado A? ¿Por qué si o por qué no?* La **primera Ley** no restringe la direccionalidad del evento sólo se encargara de la conservación de la energía.

Una de las propiedades del **estado A** es que la energía está organizada de una

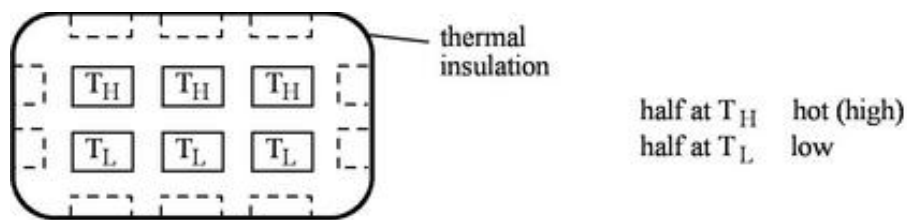
cierta forma, las moléculas en la rueda con paletas tienen cierto movimiento circular, y podríamos extraer un cierto trabajo usando la energía cinética de la rueda para levantar un peso. En el **estado B**, en cambio, la energía se asocia al movimiento desorganizado a escala molecular. La temperatura del fluido y la rueda son más altas que en el estado A, así que podríamos obtener trabajo al utilizar un **ciclo de Carnot**, pero sería mucho menor que el trabajo que podríamos extraer en el estado A. Hay una diferencia cualitativa entre estos estados, que necesitamos poder describir de manera más exacta.

Un punto complicado a tratar sería *¿por qué la disponibilidad para realizar trabajo es menor en B? ¿cómo sabemos que esta afirmación es cierta?*

Otro ejemplo es un sistema integrado por muchos ladrillos, la mitad de dichos ladrillos tienen una temperatura alta  $T_H$  en comparación con la otra mitad de ladrillos que tiene una temperatura baja  $T_L$  como se muestra en la **Figura 2**. Con los ladrillos separados térmicamente, tenemos en principio la capacidad de obtener trabajo a través de un ciclo operando entre las dos temperaturas. Supongamos que ponemos dos ladrillos juntos. Usando la primera ley podemos escribir

$$\begin{aligned} CT_H + CT_L &= 2CT_M \\ (T_H + T_L)/2 &= T_M \end{aligned} \tag{1}$$

donde  $C = \Delta Q / \Delta T$  es la **capacidad calorífica**. (Para sólidos las capacidades caloríficas a presión o volumen constantes son esencialmente las mismas). Hemos perdido la capacidad de realizar trabajo de estos dos ladrillos.



**Figura 2.** Ladrillos o bloques con pequeñas diferencias de temperaturas.

*¿Podemos restaurar el sistema al estado original sin contacto con el exterior? La respuesta es **NO**. ¿Podemos restaurar el sistema al estado original con el contacto con el exterior? La respuesta es **Sí**. Podríamos operar un refrigerador al tomar calor de un ladrillo y ponerlo en el otro, pero **tendríamos que realizar trabajo...***

Podemos pensar en el proceso total que implica el sistema (los dos ladrillos en un arreglo aislado) y los alrededores (el resto del universo) como:

El sistema cambió y los alrededores permanecen sin cambio.

El **sistema compuesto**, que es el sistema y los alrededores, cambió al poner los ladrillos juntos. El **proceso no es reversible**, es decir, es un proceso irreversible ya que no hay manera de deshacer el cambio y de no dejar ninguna marca o rastro en los alrededores. *¿Cuál es la medida de cambio en los alrededores?* 1. *¿Es la Energía?* Esta se conserva. 2. *¿Disponibilidad del trabajo?* Esta decrece. La medida y la caracterización de este tipo de cambio, de perder la capacidad de hacer el trabajo, es el tema de la **Segunda Ley de la Termodinámica**

### 3.1.2. Diferencia entre la expansión libre de un gas y la expansión isotérmica reversible

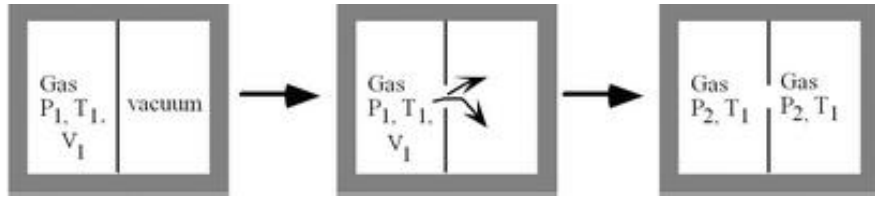
La diferencia entre los **procesos reversibles e irreversibles** se puede mostrar bajo el marco de la **expansión isotérmica de un gas ideal**. La pregunta obligada sería *¿cuál es la diferencia entre la expansión libre de un gas y la expansión isotérmica contra un pistón?* Para contestar esta pregunta en ambos casos llevamos a cabo la **expansión del gas** y posteriormente seguimos los pasos que tendríamos llevar a cabo para deshacer el proceso o restituir el sistema a su estado inicial.

Por **expansión libre** entendemos la expansión no restringida de un gas dentro de un volumen como se muestra en la **Figura 3**. El volumen total es  $V_2$  que es el volumen  $V_1$  más el volumen evacuado. En un momento dado un agujero se abre en la partición o pared, así que el gas pasa a través de dicho agujero para llenar el resto del confinamiento. Durante la expansión no hay transferencia de trabajo con los alrededores, porque no hay movimiento en los límites o fronteras del sistema. De hecho, una cierta capacidad de realizar trabajo se perdió, porque pudimos haber puesto un pistón en el volumen y permitir que la extensión del gas realizara el trabajo para levantar un peso (**Ver Figura 4**). El confinamiento está aislado y no hay transferencia de calor. La **Primera Ley** establece para este caso que la energía interna permanece constante por lo que el cambio de la energía interna es  $\Delta U = 0$ . Para un **gas ideal** la energía interna es únicamente función de la temperatura, así que la temperatura del gas antes y después de la expansión es exactamente la misma. Las propiedades de los estados inicial (estado 1) y final (estado 2):

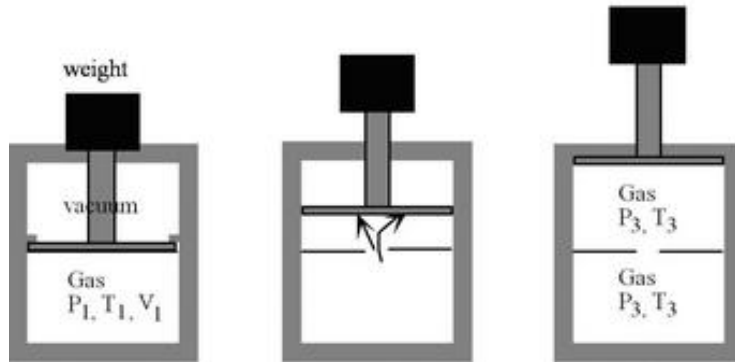
**Estado 1:**  $V = V_1, T = T_1$

**Estado 2:**  $V = V_2, T = T_1$

También sabemos que  $Q = W = 0$ , así que no hay cambio en los alrededores.

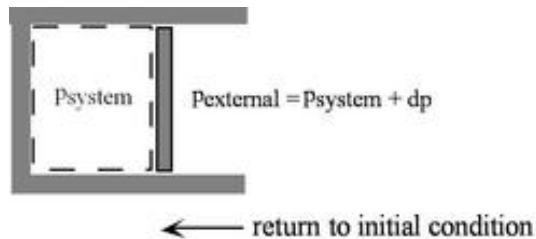


**Figura 3.** Expansión libre de un gas ideal.



**Figura 4.** Expansión contra un pistón.

Para **restituir el estado original**, esto es, para llevar de regreso el volumen original a la misma temperatura (  $V_2 \rightarrow V_1$  a una temperatura constante  $T = T_1$  ) tendríamos que comprimir el gas isotérmicamente (usando trabajo provisto por un dispositivo externo). Podemos hacer esto de manera casiestática, con  $P_{sistema} \approx P_{externa}$  , como se muestra en la **Figura 5**.



**Figura 5.** Restitución de la expansión libre a su condición inicial.

Es claro que el trabajo que necesitamos hacer es

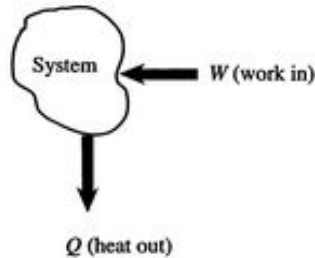
$$W = \int_1^2 PdV \quad (2)$$

En secciones anteriores hemos evaluado la expansión isotérmica y podemos aplicar dichos argumentos al caso de una compresión isotérmica reversible. El trabajo realizado sobre el sistema que va del estado "2" hasta el estado "1" es

entonces

$$W = \text{Trabajo realizado sobre el sistema} = N \square T_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (3)$$

Con base en la primera ley, esta cantidad de calor debe ser expelida desde el gas hacia los alrededores si la temperatura del gas se mantiene constante. Una representación esquemática del proceso de compresión, en términos del trabajo y el calor transferido, se muestra en la **Figura 6**.

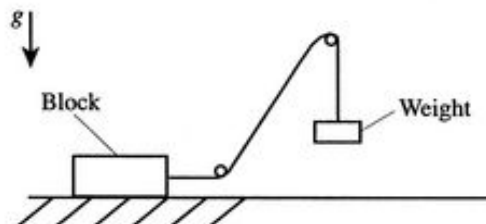


**Figura 6.** Trabajo e intercambio de calor en el proceso isotérmico reversible de compresión.

Al final del **proceso combinado expansión libre más compresión reversible** se tiene que:

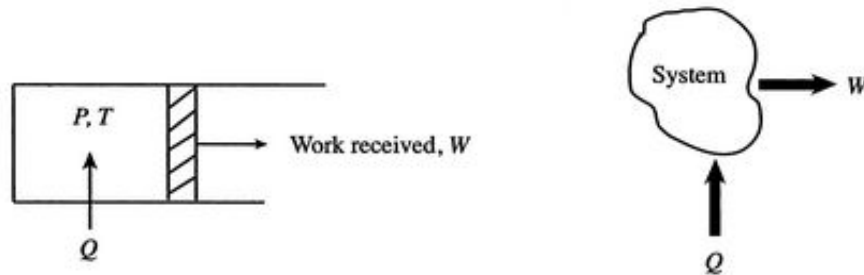
- 1.- El sistema ha regresado a su estado inicial (no hay cambios en el estado del sistema).
- 2.- Los **alrededores hicieron trabajo** en el sistema de magnitud  $W$ .
- 3.- Los **alrededores reciben una cantidad** de calor,  $Q$ , la cual es igual a  $W$ .
- 4.- La **suma de todos estos eventos** es que hemos convertido una cantidad de trabajo  $W$ , en una cantidad de calor  $Q$ , con  $W$  y  $Q$  numéricamente iguales en unidades de energía.

El **efecto neto** es el mismo si dejamos caer un peso y que éste tire de un bloque a lo largo de una superficie áspera, como se muestra en la **Figura 7**. Existe una conversión del 100% del trabajo en calor.



**Figura 7.** Conversión del 100% de trabajo en calor.

Los **resultados de la expansión libre** se pueden contrastar con un proceso de **expansión isotérmica** contra una presión  $dP$ , la cual es ligeramente diferente que el sistema, como se muestra en la **Figura 8**.



**Figura 8.** Trabajo y transferencia de calor en la expansión isotérmica reversible.

Durante la expansión, el trabajo realizado en los alrededores es de magnitud  $W = \int PdV$ , donde  $P$  se puede tomar como la **presión del sistema**. El trabajo realizado por el sistema es  $NkT_1 \ln(V_2/V_1)$ . Al final de la expansión isotérmica, por tanto:

1. Los alrededores han recibido trabajo  $W$
2. Los alrededores han entregado calor,  $Q$ , que es numéricamente igual que  $W$ .

Ahora deseamos **restaurar el sistema a su estado inicial**, justo como hicimos en la expansión libre. Para hacer esto necesitamos realizar trabajo sobre el sistema y extraer calor del sistema, al igual que como hicimos en la expansión libre. De hecho, ya que nosotros estamos haciendo una transición entre los mismos estados a lo largo de la misma trayectoria, el trabajo y el intercambio de calor son iguales que aquellos para el proceso de la compresión examinado anteriormente.

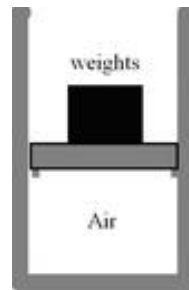
Sin embargo, el resultado total de restaurar el sistema al estado inicial, es absolutamente diferente para la **expansión reversible** que para la **expansión libre**. Para la expansión reversible, el trabajo necesario sobre el sistema para comprimirlo tiene la misma magnitud que el trabajo realizado durante el proceso de expansión. De hecho, podríamos levantar un peso durante la expansión y después bajarlo durante el proceso de compresión. Similarmente el calor agregado al sistema por los alrededores durante el proceso de expansión tiene la misma magnitud que el calor recibido durante el proceso de compresión. El resultado es que, cuando el sistema ha sido restaurado a su condición inicial, también ha sido restaurado los alrededores. No existe rastro de todo el proceso tanto en el sistema como en los alrededores. Esto es otro significado de la palabra "**reversible**".

### 3.1.3. Características de procesos reversibles

Los **procesos reversibles** son idealizaciones de procesos verdaderos. Un ejemplo familiar y ampliamente utilizado es la ecuación de Bernoulli que hemos visto para llevar a cabo balances de flujos de entrada y salida. Los **procesos reversibles** son extremadamente útiles para definir límites al sistema o del comportamiento de dispositivos, para identificar las áreas en las cuales ocurren las ineficiencias y permite dar criterios en el diseño de dispositivos.

Una característica importante de un **proceso reversible** es que, dependiendo del proceso, este representa el trabajo máximo que se puede extraer al ir de un estado a otro, o bien el trabajo mínimo que es necesario para crear un cambio de estado.

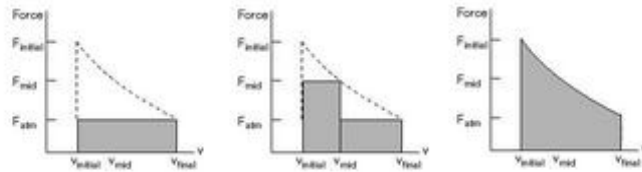
Consideremos **procesos que realizan trabajo**, de modo que demos que el proceso reversible produce el máximo trabajo de todos los procesos posibles entre dos estados. Por ejemplo, supongamos que tenemos un cilindro aislado térmicamente que contiene un gas ideal, como se muestra en la **Figura 9**. El gas está contenido por un pistón aislado de masa despreciable con un apilado de varas pesas pequeñas encima de él. El sistema está inicialmente en equilibrio mecánico y térmico.



**Figura 9.** Un pistón que soporta unas pesas.

Consideremos los tres siguientes procesos que son mostrados en la **Figura 10**:

1. Todas las pesas se quitan del pistón instantáneamente y el gas se expande hasta que su volumen se incrementa en un factor de cuatro (una extensión libre).
2. La mitad del peso se quita del pistón instantáneamente, el sistema llega al doble de su volumen, y entonces la otra mitad del peso se quita instantáneamente del pistón y el gas se expande hasta que su volumen se duplica otra vez.
3. Cada pesa pequeña se quita del pistón una a la vez, de modo que la presión dentro del cilindro esté siempre en equilibrio con el peso sobre el pistón. Cuando se quita la última pesa, el volumen ha aumentado en un factor de cuatro.



**Figura 10.** Para obtener el máximo de trabajo se requiere que el proceso sea reversible.

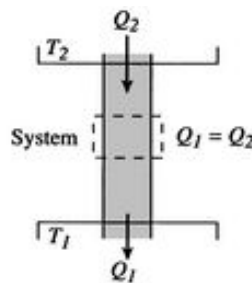
**El máximo trabajo** (proporcional al área bajo la curva) se obtiene de la expansión casiestática. Es importante notar que existe una **relación inversa** entre la **cantidad de trabajo** extraída en un determinado proceso y el grado de **irreversibilidad**.

Reiterando podemos decir que: el trabajo realizado **por** un sistema durante un proceso reversible es el trabajo máximo que podemos conseguir. El trabajo realizado **sobre** un sistema en un proceso reversible es el trabajo mínimo que necesitamos hacer para lograr un cambio de estado.

Un **proceso debe ser casiestático** (casi-equilibrio) ser reversible. Esto significa que los efectos siguientes **deben ser ausentes o insignificantes**:

Pongamos atención a un punto sobresaliente en nuestra discusión. *Todo proceso reversible es casiestático* (en estados casi-equilibrados) *pero no todos los procesos casi-estáticos son reversibles*. Esto significa que **los siguientes efectos deben estar ausentes o ser insignificantes en el proceso reversible**.

1. Fricción: Si la  $P_{\text{externa}} \neq P_{\text{sistema}}$  tendríamos que realizar trabajo neto para llevar el sistema de un volumen a otro volumen y para volverlo a la condición inicial.
2. Expansión (no restringida) libre.
3. Transferencia de calor a través de una diferencia finita de temperatura



**Figura 11.** Transferencia de calor en una diferencia finita.

Supongamos que tenemos **transferencia de calor** de una temperatura alta a una



temperatura más baja como se indica en la **Figura 11**, ¿Cómo restauraríamos el sistema a sus condiciones iniciales? Uno podría pensar hacer funcionar un refrigerador de Carnot para conseguir una cantidad de calor  $Q$ , desde el depósito de temperatura más baja hacia el depósito de temperatura más alta. Podríamos hacer esto, pero los alrededores necesitarían proporcionar una cierta cantidad de trabajo. El resultado neto y único resultado al final del proceso sería una **conversión de trabajo en calor**. Para la transferencia térmica reversible de un reservorio de calor a un sistema, las temperaturas del sistema y del reservorio deben ser

$$T_{\text{reservorio de calor}} = T_{\text{sistema}} \pm dT \quad (4)$$

Es decir la diferencia entre las temperaturas de las dos entidades implicadas en el proceso de transferencia térmica sólo puede diferir una cantidad infinitesimal  $dT$ .

Todos los procesos naturales son irreversibles hasta cierto punto por lo que no se puede generalizar la modelación de procesos como reversibles ya que esto no sería una buena aproximación de la realidad. Cabe señalar que un cierto número de situaciones en la ingeniería donde el efecto de la irreversibilidad puede ser omitido o ignorado si se puede suponer un proceso reversible y que resulta una aproximación excelente.

**La segunda ley**, que es el asunto siguiente nos dirigimos, permitimos que a hagamos una declaración cuantitativa referente a la irreversibilidad de un proceso físico dado.

La Segunda Ley de la Termodinámica nos permite hacer una cuantificar de la irreversibilidad de un proceso físico dado.

### 3.2. La segunda ley de la termodinámica

Nicolás Léonard Sadi Carnot (1796 - 1832) fue hijo de Lazare Carnot, conocido como el Gran Carnot, y tío de Marie François Sadi Carnot, que llegó a ser Presidente de la República Francesa. Sadi Carnot fue un **ingeniero** y oficial de la milicia francesa y es el pionero y fundador en el estudio de la Termodinámica.

Hay quienes conceden a **Sadi Carnot** ser el padre de la Termodinámica, pero su condición de ingeniero indigna a algunos físicos quienes dan la paternidad de la Termodinámica a William Thomson (Lord Kelvin) y a Plank, inclusive se menciona que el concepto de Ciclo Carnot quizá viene de la influencia de Emile Clapeyron quien en **1834** analizó y realizó gráficos del ensayo de Sadi Carnot.

Licenciado en la Escuela Politécnica, **Sadi Carnot** publicó en 1824 “*Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego y sobre las máquinas adecuadas para desarrollar esta potencia*”, en donde expuso los dos primeros principios de la

termodinámica. Estos trabajos, poco comprendidos, inclusive despreciados por la comunidad científica (algunos físicos prominentes) de la época, fueron más tarde conocidos en Alemania por Rudolf Clausius, que fue quien los difundió y William Thomson (lord Kelvin) quien hizo lo propio en el Reino Unido. Cabe mencionar que el ensayo de Carnot fue recogido por Clausius y Thompson para formular de una manera matemática, las bases de la termodinámica.

Como reconocimiento a las aportaciones pioneras, **el principio de Carnot** se rebautizó como **principio de Carnot-Clausius**. Este principio permite determinar el máximo rendimiento de una máquina térmica en función de las temperaturas de su fuente caliente y de su fuente fría. Cuando Luis XVIII envió a Carnot a Inglaterra para investigar el elevado rendimiento de sus máquinas de vapor, se dio cuenta que la creencia generalizada de elevar la temperatura lo más posible para obtener el vapor mejoraba el funcionamiento de las máquinas. Poco después descubrió una relación entre las temperaturas del foco caliente y frío y el rendimiento de la máquina. Como corolario se obtiene que **ninguna máquina real alcanza el rendimiento teórico de Carnot** (obtenido siguiendo el ciclo de Carnot), que es el máximo posible para ese intervalo de temperaturas. Toda máquina que sigue este ciclo de Carnot es conocida como *máquina de Carnot*.

Sadi Carnot (**Figura 13**) no publicó nada después de 1824 y es probable que él mismo creyera haber fracasado. Su pensamiento es original, único en la historia de la ciencia moderna, pues a diferencia de lo que le sucede a muchos otros científicos, no se apoya en nada anterior y abre un amplio campo a la investigación.



**Figura 13.** Nicolas Sadi Carnot (1796-1832), ingeniero y oficial en el ejército

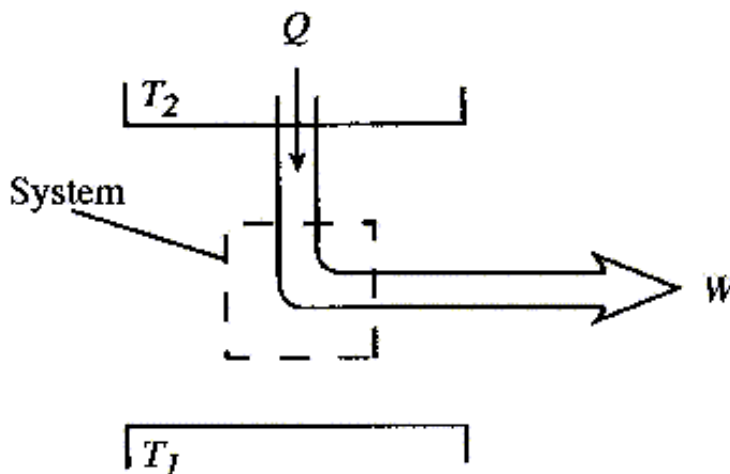
francés. *El trabajo de Carnot es más notable porque fue hecho sin la ventaja de la primera ley, que no fue descubierta hasta 30 años más tarde.*

### 3.3. Concepto y enunciados de La Segunda Ley de la Termodinámica (¿porqué necesitamos la segunda ley?)

La expansión no restringida o el equilibrio de temperaturas de dos bloques o ladrillos, son procesos familiares. Supongamos que nos preguntan si hemos visto estos procesos que ocurran al revés, es decir que ocurran en sentido contrario. *¿Es posible que dos bloques, ambos con temperatura media, vayan a estados donde uno tiene mayor temperatura que el otro?* La experiencia nos indica que no es posible. Aunque es tal proceso no viola o se contraponen a la Primera Ley de la Termodinámica. En otras palabras, la primera ley no prohíbe que el proceso antedicho ocurra. Es claro que debe haber otro "gran principio" que describe la dirección en la que ocurre el proceso natural, y que debe estar en acuerdo con la Primera Ley. Este gran principio está contenido en La "**Segunda Ley de la Termodinámica**". Al igual que la primera ley, esta es una generalización de una enorme cantidad de observaciones.

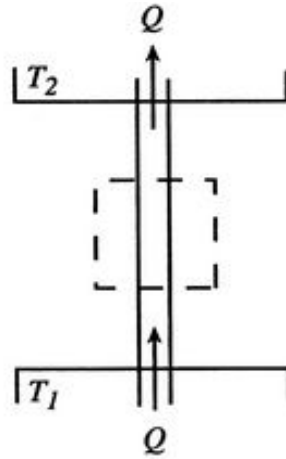
Existen varias maneras en que la **Segunda Ley de la Termodinámica** puede ser establecida o indicada. A continuación se lista tres de las más empleadas. Si bien estas tres parecen no tener conexión entre ellas, todas son equivalentes entre sí.

1. Es imposible para cualquier dispositivo que **funcione en un ciclo** recibir calor de un solo depósito o reservorio y producir una cantidad neta de trabajo [enunciado de Kelvin-Plank para la Segunda Ley] como se muestra en la **Figura 14**.



**Figura 14.** Máquina térmica que viola la Segunda Ley [Kelvin-Plank].

2. Es imposible construir un dispositivo que **funcione en un ciclo** y cuyo único efecto sea producir la transferencia de calor de un cuerpo de temperatura más baja a un cuerpo de temperatura más alta como se muestra en la **Figura 15**.



**Figura 15.** Para  $T_1 < T_2$ , esto resulta imposible (Clausius).

3. Existe para cada sistema en equilibrio una propiedad llamada entropía,  $S$ , la cual es una *propiedad termodinámica* del sistema. Para **procesos reversibles**, los cambios en esta propiedad están dados por:

$$dS = (dQ_{\text{reversible}})/T \quad (6)$$

El cambio de la entropía de cualquier sistema y sus alrededores, **considerados juntos, es positivo** y se aproxima a cero para cualquier proceso que tiende o se acerca a ser reversible.

$$\Delta S_{\text{total}} \geq 0 \quad (7)$$

Para un **sistema aislado**, es decir, un sistema que no tiene ninguna interacción con los alrededores, los cambios en el sistema no tiene ningún efecto en los alrededores. En este caso, necesitamos considerar el sistema solamente, y la primera ley y segunda ley son:

$$\Delta E_{\text{sistema}} = 0 \quad (8)$$

$$\Delta S_{\text{total}} \geq 0 \quad (9)$$

Para sistemas aislados la energía total ( $E_T = U + E_k + E_p + \dots + \dots$ ) es constante. La entropía puede aumentar o en el límite de un proceso reversible, permanecer constante.

Cabe señalar que el límite  $S_{\text{total}} = 0$  o  $\Delta S_{\text{total}} = 0$ , representa un límite superior para

la mejor manera en la que se puede realizar un proceso. En termodinámica, en **sistemas de propulsión o sistemas de generación de potencia**, es muy común comparar el funcionamiento de máquinas reales con este límite y que tan cerca se está de un proceso ideal.

Estos tres enunciados son equivalentes, pero el enunciado 3 describe una manera directa de medir cuantitativamente que tan lejos se está de la reversibilidad. **La entropía** no es un concepto familiar, como puede ser la energía, por lo que profundizamos un poco más al respecto. Si consideramos la **Primera Ley**

$$dU = dQ - dW \quad (10)$$

el término de la izquierda es una función de estado, mientras que los dos términos de la derecha no lo son. Sin embargo, para una sustancia compresible podemos escribir el trabajo realizado para un proceso reversible como  $dW = PdV$ , así que

$$dU = dQ - PdV \quad (11)$$

Dos de los tres términos de esta ecuación se expresan en función de variables de estado. Parece razonable expresar también el término faltante usando variables de estado, pero, *¿Cuáles son las variables apropiadas?* Si consideramos que el término  $dW = (P)[dV]$ , tendríamos de manera análoga que  $dQ = (\_)[\_]$ , donde los paréntesis denotan una variable de estado intensiva y los corchetes (paréntesis cuadrados) una variable de estado extensiva. La segunda ley nos dice que la variable intensiva es la temperatura,  $T$ , y la variable extensiva es la entropía,  $S$ . La Primera Ley para una sustancia simple compresible en términos de estas variables es

$$dU = TdS - PdV \quad (12)$$

Ya que esta ecuación incluye la formulación de la **Segunda Ley**, esta es conocida como **la Primera y Segunda Leyes combinadas**. Observe que esta ecuación está escrita en términos de variables de estado, y es válida para todos los procesos, no sólo para aquellos que son reversibles.

A continuación se resumen algunas **cualidades de la entropía**:

1. **La entropía** es una propiedad termodinámica. **La entropía** es una función de estado del sistema y se puede determinar si se conocen dos propiedades del sistema,  $s = s(p, T)$  o  $s = s(T, v)$  o  $s = s(p, v)$ .

2. La entropía es una **variable extensiva**. Se puede expresar la entropía por unidad de masa, o entropía específica,  $s$ .

3. Las unidades de la entropía son **Joule sobre Kelvin**  $[J/K]$ . Para la entropía específica  $[JK^{-1}kg^{-1}]$

4. Para un sistema,  $dS = dQ_{rev} / T$ , donde el numerador es el calor dado al sistema y el denominador es la temperatura del sistema donde se recibe el calor.
5.  $dS = 0$  para la transferencia únicamente de trabajo.

### 3.4. Axiomas de las leyes de la termodinámica

Con la idea de formalizar el conocimiento de **La Segunda Ley y de la Entropía**, llevamos a cabo ciertas analogías de lo que hemos visto hasta ahora con respecto a la experiencia. En particular, presentamos una vez más **la Ley Cero y La Primera Ley de la Termodinámica** y usamos el mismo marco para **La Segunda Ley**. Así, haremos explícitos en esta **formulación axiomática** los paralelos entre la Cero, Primera y Segunda Leyes de la Termodinámica.

#### 3.4.1. Ley de Cero

**Ley Cero:** Existe para cada sistema termodinámico en equilibrio una propiedad llamada *Temperatura*. La igualdad de temperatura es condición necesaria y suficiente para el equilibrio térmico.

#### 3.4.2. Primera ley

Las observaciones y experimentos muestran que para cualquier sistema existe una propiedad llamada **Energía**. La Primera Ley afirma que se debe asociar tal propiedad con cada sistema.

**Primera Ley:** Existe para cada sistema termodinámico una propiedad llamada energía. El cambio de energía de un sistema es igual al trabajo mecánico realizado en el sistema en un proceso adiabático. En un proceso no adiabático, el cambio en la energía es igual al calor agregado al sistema menos el trabajo mecánico realizado por el sistema.

Con base en resultados experimentales, por lo tanto, se puede afirmar la existencia de dos nuevas propiedades, **la temperatura y la energía interna**, que no se presentan en mecánicos ordinarios. En una manera similar, otra relación notable entre el calor y la temperatura será establecida, y una nueva propiedad llamada **entropía** será definida. Aunque esto es una propiedad mucho menos familiar, debe quedar claro que la formulación general es absolutamente como se uso para establecer **La ley Cero y La Primera Ley**. Un principio general y una propiedad asociadas a cualquier sistema se obtienen de resultados experimentales. Visto de esta manera, la entropía debe aparecer más mística que la energía interna. ***El aumento de la entropía en un proceso natural no es menos real que la conservación de la energía.***

### 3.4.3. Segunda ley

Aunque todos los procesos naturales deben ocurrir de acuerdo con la **Primera Ley**, que es el principio de la conservación de la energía es por sí mismo inadecuado para una descripción inequívoca del comportamiento de un sistema. Específicamente, en la Primera Ley no se incluye la observación de que cada proceso natural tiene en un cierto sentido, una dirección preferente de acción. Por ejemplo, **la transferencia de calor** ocurre naturalmente del cuerpo más caliente al cuerpo más frío, en ausencia de otras influencias, pero si ocurriera lo contrario no existiría ciertamente una violación de la Primera Ley.

**La Segunda Ley** es esencialmente diferente de la Primera Ley; estos dos principios son independientes y no se pueden en ningún sentido deducir uno partir del otro, es decir que a partir de la primera ley se puede obtener la segunda ley.

Para establecer la segunda ley de la termodinámica o segundo principio, el concepto de la energía o temperatura no es suficiente, y debe aparecer una **nueva propiedad**. Así la segunda ley no se puede obtener o derivar de la Ley Cero o de La Primera Ley. La nueva propiedad que se presenta en La Segunda Ley aparece más o menos de la misma manera como aparece la **propiedad temperatura** en la Ley Cero y la energía en La primera Ley, esto es a través de examinar ciertos resultados de la observación. Es importante tener en mente que dentro de la estructura de la termodinámica clásica, no hay prueba más fundamental que las **observaciones**.

Un enunciado que se puede adoptar como **La Segunda Ley de la termodinámica** es:

**Segunda Ley:** Existe para cada sistema termodinámico en equilibrio una propiedad escalar extensiva llamada *entropía*,  $S$ , que en un cambio de estado reversible infinitesimal del sistema,  $dS = dQ/T$ , donde  $T$  es la temperatura absoluta y  $dQ$  es la cantidad de calor recibida por el sistema. La entropía de un sistema aislado térmicamente no puede disminuir y la entropía es constante si y solamente si todos los procesos son reversibles.

Cabe señalar que nadie, absolutamente nadie, ha logrado extender la definición termodinámica de entropía para sistemas que se encuentran en estados fuera de equilibrio, excepto en lo que se conoce como equilibrio local y, en este caso, no es más que el concepto de equilibrio global extrapolado para regir en pequeños subsistemas que componen al sistema total.

### 3.4.4. Procesos reversibles

En este desarrollo, la idea de un **proceso totalmente reversible es central**, y

podemos recordar la definición, **un proceso se llama totalmente reversible si, después de que haya ocurrido el proceso, tanto el sistema como sus alrededores se puede restaurar completamente por cualquier medio a sus estados iniciales respectivos.** Especialmente, se debe notar que esta definición no especifica que la trayectoria de reversa debe ser idéntica con la trayectoria de ida del proceso. Si el estado inicial se puede restaurar por cualesquiera medios, el proceso es por **definición completamente reversible.** Si las trayectorias son idénticas, entonces comúnmente llamamos al proceso del **sistema reversible,** o uno puede decir que el **estado del sistema sigue una trayectoria reversible.** En esta trayectoria, entre dos estados de equilibrio 1 y 2, el sistema pasa a través de la trayectoria seguida de estos de equilibrio solamente, y el sistema tomará la trayectoria en reversa e 2 a 1 por una simple realización de trabajo y una simple adición de calor (en reversa a lo ocurrido anteriormente).

*Los procesos reversibles son idealizaciones y no se encuentran realmente.* Sin embargo, son claramente idealizaciones útiles. Para que un proceso pueda ser totalmente reversible, es necesario que sea **casiestático** y que no haya disipación de la energía como **fricción** y **difusión.**

El criterio si un proceso es totalmente reversible se debe basar en los estados iniciales y finales. En la forma en que se presentó anteriormente, **La Segunda Ley,** suministra una relación entre las propiedades que definen los dos estados, de tal modo que muestra si es posible un proceso natural que conecta los estados.

### **3.5. Combinado la Primera Ley y la Segunda Ley de la termodinámica**

La primera ley escrita en una forma que siempre es verdadera

$$dU = dQ - dW \quad (13)$$

Sólo para procesos reversibles, el trabajo y el calor se pueden escribir como:

$$dW = PdV \quad (14)$$

$$dQ = TdS \quad (15)$$

La sustitución de estos términos nos dirige a encontrar otras formas de la **Primera Ley** valida únicamente para **procesos reversibles.**

$$dU = dQ - PdV \quad (16)$$

donde se ha sustituido  $dW$  por la condición reversible  $PdV$

$$dU = TdS - dW \quad (17)$$



donde se ha sustituido  $dQ$  por la condición reversible  $Tds$ .  
 (Cabe indicar que si la sustancia tiene otras formas de trabajo, podemos escribir

$$dU = dQ - PdV - XdY \quad (18)$$

donde **X es la fuerza generalizada**, (una cantidad semejante a la presión) y Y es el desplazamiento generalizado (una cantidad semejante al volumen)).

Sustituyendo tanto **dW** como **dQ** en términos de las variables de estado

$$dU = Tds - PdV \quad (19)$$

que es siempre válida, ya que esta es una relación entre propiedades y ahora es **independiente del proceso**.

En términos de cantidades específicas

$$du = Tds - Pdv \quad (20)$$

que es la **ecuación de Gibbs** o la Primera y Segunda Leyes combinadas.

La expresión de la Primera y Segunda Leyes combinadas es a veces más útil escribirla en **términos de la entalpía**, o **entalpía específica**,  $h = u + Pv$ , tal que

$$\begin{aligned} dh &= (du) + Pdv + vdP \\ dh &= (Tds - Pdv) + Pdv + vdP \\ dh &= Tds + vdP \end{aligned} \quad (21)$$

O bien, considerando  $v = 1/\rho$

$$dh = Tds + \frac{dP}{\rho} \quad (22)$$

que es otra representación de la **ecuación de Gibbs** o la Primera y Segunda Leyes combinadas en términos de la entalpía específica o bien en términos de la entalpía

$$dH = TdS + VdP \quad (23)$$

### 3.6. Relaciones de Maxwell

Las ecuaciones que relacionan las derivadas parciales de las propiedades  $P$ ,  $v$ ,  $T$  y  $s$  de un sistema compresible simple entre sí se conocen como **relaciones de Maxwell**. Se obtienen a partir de las **cuatro ecuaciones de Gibbs** y se basan en las propiedades de las diferenciales exactas. Son de mucha utilidad ya que

permiten obtener de manera indirecta, es decir sin la necesidad de medir experimentalmente, algunas propiedades termodinámicas.

De las **relaciones de Gibbs** se tiene:

$$du = Tds - Pdv \quad (24)$$

$$dh = Tds + vdP \quad (25)$$

Las otras relaciones de Gibbs se basan en dos nuevas combinaciones de propiedades: la **función del Helmholtz**  $a$  y la **función de Gibbs**  $g$ , definidas como:

$$a = u - Ts \quad (26)$$

$$g = h - Ts \quad (27)$$

Al diferenciar se obtiene

$$da = du - Tds - sdT \quad (28)$$

$$dg = dh - Tds - sdT \quad (29)$$

Si se simplifican las relaciones anteriores con las **ecuaciones (24) y (25)** se obtienen las **otras relaciones de Gibbs** para sistemas compresibles simples.

$$da = -sdT - Pdv \quad (30)$$

$$da = -sdT + vdP \quad (31)$$

Un examen cuidadoso de las **cuatro relaciones de Gibbs** muestra que tienen la forma de la ecuación

$$dz = Mdx + Ndy$$

con

$$\left( \frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial N}{\partial x} \right)_y \quad (32, 33)$$

puesto que  $u, h, a$  y  $g$  son propiedades y en consecuencia, tienen diferenciales exactas. De tal suerte que podemos escribir:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = - \left( \frac{\partial P}{\partial s} \right)_v \quad (34)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_s = \left( \frac{\partial v}{\partial s} \right)_P \quad (35)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad (36)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (37)$$

Estas ecuaciones se llaman las **relaciones de Maxwell**. Son de gran valor en la termodinámica por que brindan un medio para **determinar el cambio de entalpía** que no es posible medir directamente, a partir de la medición de los cambios en las propiedades  $P$ ,  $v$  y  $T$ . Note que las relaciones de Maxwell presentadas se limitan a sistemas compresibles simples. Sin embargo, otras relaciones similares se describen con la misma facilidad para sistemas no simples como los que incluyen efectos electrolíticos, magnéticos y otro tipo.

### 3.7. Cambios de la entropía en un gas ideal

Muchas aplicaciones en la ingeniería involucran flujo de gases (como aire). Enseguida examinamos las relaciones de la entropía para el comportamiento de un gas ideal. Para comenzar con este punto utilizamos la **ecuación de Gibbs** de la forma

$$du = Tds - Pdv \quad (38)$$

Para un **gas ideal**, sabemos que  $du = c_v dT$ , tal que podemos escribir

$$\begin{aligned} Tds &= c_v dT + Pdv \\ ds &= c_v \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dv \end{aligned} \quad (39)$$

Utilizando la ecuación de estado para un gas ideal ( $Pv = RT$ ), podemos escribir el cambio de entropía como una expresión con sólo diferenciales exactas,

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \quad (40)$$

Esta relación la podemos ver como la **fracción del cambio de temperatura** a la **fracción del cambio de volumen**, con factores de escala  $c_v$  y  $R$ ; si el volumen se incrementa sin un decaimiento proporcional de la temperatura (como en el caso de una expansión libre adiabática), entonces  $s$  se incrementa. Al integrar esta ecuación entre los estados 1 y 2 tenemos

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v \frac{dT}{T} + R \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} \quad (41)$$

Para un gas perfecto con calores específicos constantes

$$\Delta s = s_s - s_1 = c_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \quad (42)$$

En forma adimensional, usando  $R/c_v = (\gamma - 1)$

$$\frac{\Delta s}{c_v} = \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + (\gamma - 1) \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \quad (43)$$

que es una ecuación en términos de cantidades específicas.

Para N moles de gas se tiene que

$$\frac{\Delta S}{C_v} = N \left[ \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + (\gamma - 1) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \right] \quad (44)$$

y esta expresión permite calcular el **cambio de entropía** en términos de la **temperatura y el volumen**. Podemos desarrollar una forma alternativa en términos de la presión y del volumen. La **ecuación de estado del gas ideal** puede escribirse como

$$\ln P + \ln v = \ln R + \ln T \quad (45)$$

Tomando las diferenciales a ambos lados de la ecuación obtenemos

$$\frac{dP}{P} + \frac{dv}{v} = \frac{dT}{T} \quad (46)$$

y al utilizar esta ecuación en  $ds = c_v(dT/T) + R(dv/v)$  y considerando que  $c_p = c_v + R$  ; y  $c_p/c_v = \gamma$  , encontramos que

$$ds = c_v \left[ \frac{dP}{P} + \frac{dv}{v} \right] + R \frac{dv}{v} \quad (47)$$

o

$$\frac{ds}{c_v} = \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dv}{v} \quad (48)$$

al integrar entre los estados 1 y 2

$$\frac{\Delta s}{c_v} = \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) + \gamma \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) = \ln\left[\frac{P_2}{P_1}\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^\gamma\right] \quad (49)$$

y simplificando llegamos a

$$\frac{P_2 v_2^\gamma}{P_1 v_1^\gamma} = \exp\left(\frac{\Delta s}{c_v}\right) \quad (50)$$

Esta ecuación describe un proceso general. Para la situación particular en la cual  $\Delta s = 0$ , es decir, la entropía es constante, recuperamos la expresión  $Pv^\gamma = \text{constante}$ . Se indicó que esta expresión se aplica a un proceso reversible adiabático. Ahora vemos, con el uso de la Segunda Ley, un significado más profundo de la expresión, y al concepto de un proceso adiabático reversible, con una entropía constante, es decir un **proceso isentrópico**.

### 3.8. La ecuación de Clausius-Clapeyron

Las **relaciones de Maxwell** tienen implicaciones de largo alcance para la investigación termodinámica y con frecuencia se utilizan para derivar relaciones termodinámicas útiles. La ecuación de **Clapeyron** es una de estas relaciones y permite determinar el cambio de entalpía asociado con un cambio de fase (como la entalpía de vaporización  $h_{fg}$ ) a partir del conocimiento único de  $P$ ,  $v$  y  $T$ .

Consideremos la **relación de Maxwell, ecuación (36)**,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad (51)$$

Durante un proceso de cambio de fase, la presión es la de saturación, que depende **sólo de la temperatura** y es **independiente del volumen específico**, es decir,

$$P_{sat} = f(T_{sat}) \quad (52)$$

Por otro lado, la derivada parcial

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad (53)$$

puede expresarse como la derivada total

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} \quad (54)$$

que es la pendiente de la curva de saturación sobre un diagrama  $P-T$  en el estado de saturación específico. Esta pendiente no depende del volumen específico de la **ecuación (36)** entre los dos estados de saturación a la misma temperatura. Un **proceso isotérmico** de cambio de fase líquido-vapor, por ejemplo, la integración produce

$$s_g - s_f = \left( \frac{dP}{dT} \right)_{sat} (v_g - v_f) \quad (55)$$

o bien

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{sat} = \frac{s_{fg}}{v_{fg}} \quad (56)$$

Durante este proceso la presión también permanece constante. En consecuencia, de la **ecuación (25)** podemos escribir

$$dh = Tds + v dP \xrightarrow{?} \int_f^g dh = \int_f^g T ds \rightarrow h_{fg} = T s_{fg} \quad (57)$$

Si se sustituye este resultado en la **ecuación (56)** se obtiene

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{sat} = \frac{h_{fg}}{T v_{fg}} \quad (58)$$

que recibe el nombre de **ecuación de Clapeyron** en honor al ingeniero y físico francés E. Clapeyron (1799-1864). Ésta es una importante relación termodinámica pues permite determinar la entalpía de vaporización  $h_{fg}$  a una temperatura determinada midiendo simplemente la pendiente de la curva de saturación en un diagrama  $P-T$  y el volumen específico del líquido saturado y el vapor saturado a la temperatura dada.

La **ecuación de Clapeyron** es aplicable a cualquier proceso de cambio de fase que suceda a temperatura y presión constante. Se expresa en una forma general como

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{sat} = \frac{h_{12}}{T v_{12}} \quad (59)$$

donde los subíndices 1 y 2 indican las fases.

La **ecuación de Clapeyron** puede simplificarse para cambios de fase líquida-vapor y sólido-vapor con algunas aproximaciones. A bajas presiones  $v_g \gg v_f$ , por lo que  $v_{fg} \cong v_g$  y si se considera el vapor como un gas ideal, se tiene que

$$v_g = \frac{RT}{P} \quad (60)$$

Al sustituir estas aproximaciones en la **ecuación (58)**, se encuentra que

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} = \frac{Ph_{fg}}{RT^2} \quad (61)$$

o bien

$$\left(\frac{dP}{P}\right)_{sat} = \frac{h_{fg}}{R} \left(\frac{dT}{T^2}\right)_{sat} \quad (62)$$

En pequeños intervalos de temperatura,  $h_{fg}$  puede considerarse como una constante en algún lugar promedio. Entonces, al integrar esta ecuación entre los dos estados de saturación se obtiene

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{h_{fg}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)_{sat} \quad (63)$$

Esta última ecuación se llama **ecuación de Clapeyron-Clasius**, y puede emplearse para determinar la variación de la presión de saturación con la temperatura. También se utiliza en la región sólido-vapor si se sustituye  $h_{fg}$  por  $h_{ig}$  (la entalpía de sublimación) de la sustancia.

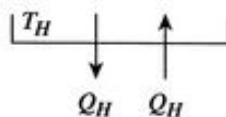
### 3.9. Cálculo del cambio de la entropía en algunos procesos básicos

#### 1. Transferencia de calor desde o hacia un reservorio de calor

Un reservorio de calor **Figura 16**, está a una **temperatura constante** como fuente o sumidero de calor. Ya que la temperatura es uniforme, no hay transferencia de calor a través de una diferencia finita de temperaturas y el intercambio de calor es reversible. De la definición de entropía ( $dS = dQ_{rev}/T$ )

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad (64)$$

donde  $Q$  es el calor en el reservorio (definido aquí como positivo si el calor fluye en el reservorio).

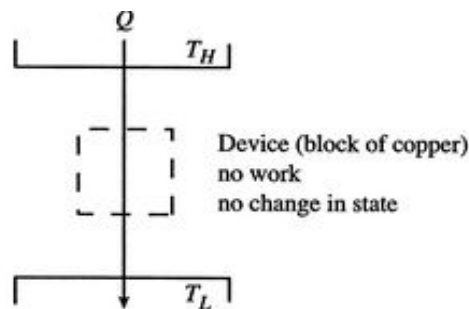


**Figura16.** Calor transferido desde/hacia el reservorio de calor.

## 2. Transferencia de calor entre dos reservorios de calor

El **cambio de entropía** de los dos reservorios en la **Figura 17** es la suma del cambio de entropía de cada uno. Si el reservorio de alta temperatura está a  $T_H$  y el reservorio de baja temperatura esta a  $T_L$  , el cambio total de entropía es

$$\Delta S = \left( \frac{-Q}{T_H} \right) + \left( \frac{Q}{T_L} \right) = \frac{Q}{T_H T_L} (T_H - T_L) \quad (65)$$



**Figura 17.** Transferencia de calor entre dos reservorios.

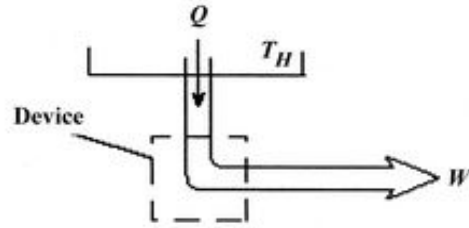
**La Segunda Ley** dice que el cambio de la entropía debe ser igual a o mayor que cero. Esto corresponde al enunciado que *el calor debe fluir de la fuente con temperatura más alta hacia la fuente con temperatura más baja*. Éste es una de las declaraciones de la Segunda Ley dada en las secciones anteriores.

## 3. Posibilidad de tener trabajo cíclico desde un reservorio de calor.

Podemos ver el proceso propuesto en la **Figura 18** como la absorción del calor  $Q$  , por un dispositivo o un sistema, **funcionando en un ciclo**, sin expeler ningún calor y realizando trabajo. El cambio total de la entropía es la suma del cambio en el reservorio, el sistema o dispositivo, y los alrededores. El **cambio de la entropía** del depósito es  $\Delta S = -Q/T_H$  El cambio de la entropía del dispositivo es cero, porque suponemos un ciclo completo (de regreso al estado inicial) y la entropía es una función de estado. Los alrededores reciben solamente trabajo así que el cambio de la entropía de los alrededores es cero. El **cambio total de la entropía es**

$$\begin{aligned} \Delta S_{Total} &= \Delta S_{reservorio} + \Delta S_{dispositivo} + \Delta S_{alrededores} \\ &= -Q/T_H + 0 + 0 \end{aligned} \quad (66)$$





**Figura 18.** Trabajo de un solo depósito del calor.

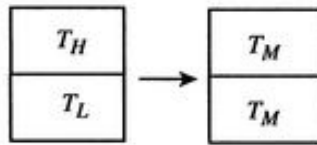
Observemos que el cambio total de la entropía en el proceso propuesto es menor que cero,

$$\Delta S_{Total} < 0 \quad (67)$$

que es imposible pues **viola la Segunda Ley**, así esto nos dice que es imposible obtener trabajo de un solo depósito únicamente si el dispositivo opera cíclicamente. En este caso la palabra **únicamente** significa que no ocurra ningún otro cambio.

#### 4. Cambio de entropía en el problema del ladrillo o bloque caliente.

La temperatura de los ladrillos o bloques se iguala y los reservorios usados en las transformaciones reversibles de estado.



**Figura 19.** Los bloques igualan su temperatura.



**Figura 20.** Los reservorios usados para restablecer el estado inicial

Podemos examinar de una manera más cuantitativa los cambios que ocurren cuando ponemos dos ladrillos juntos, como se muestra en la **Figura (19)**. El proceso por el cual los dos ladrillos llegan a la misma temperatura no es un proceso reversible, así que necesitamos idear una trayectoria reversible. Para hacer esto imaginemos un número grande de reservorios de calor que varía su temperatura en un pequeñísimo rango tal como se muestra en la **Figura (20)**  $T_H - dT, \dots, T_L + dT$ . Los ladrillos se ponen en contacto con ellos sucesivamente para incrementar la temperatura de uno con más baja temperatura a otro de manera reversible. La transferencia de calor de cualquiera de estos pasos está dada por  $dQ = CdT$ . Para el ladrillo de alta temperatura, el cambio de la entropía

es

$$\Delta S_{\text{hot brick}} = \int_{T_H}^{T_M} \frac{CdT}{T} = C \ln\left(\frac{T_M}{T_H}\right) \quad (68)$$

donde  $C[\text{Jkg}^{-1}]$  es la **capacidad calorífica**. Se puede observar que esta cantidad es menor que cero.

Para el ladrillo a baja temperatura es entonces

$$\Delta S_{\text{cold brick}} = \int_{T_L}^{T_M} \frac{CdT}{T} = C \ln\left(\frac{T_M}{T_L}\right) \quad (69)$$

Así, el cambio de entropía de los dos ladrillos es

$$\Delta S_{\text{bricks}} = C \left[ \ln\left(\frac{T_M}{T_H}\right) + \ln\left(\frac{T_M}{T_L}\right) \right] = C \ln\left(\frac{T_M^2}{T_H T_L}\right) > 0 \quad (70)$$

Queda demostrado que el **proceso no es reversible**.

#### 4. Diferencia entre la expansión libre y la expansión isotérmica reversible de un gas ideal

La diferencia esencial entre una **expansión libre en un confinamiento aislado** y la **expansión isotérmica reversible de un gas ideal** se puede ver claramente en términos de los *cambios de entropía*. Para un cambio de estado de un volumen inicial y temperatura inicial  $V_1$  y  $T_1$  a uno final con volumen  $V_2$  y misma temperatura  $T_1$  el cambio en la entropía es

$$\Delta S = \int_1^2 ds = \int_1^2 \frac{dU}{T} + \int_1^2 \frac{PdV}{T} \quad (71)$$

y haciendo uso la ecuación estado y el hecho que  $dU = 0$  para un proceso isotérmico.

$$\Delta S = N \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (72)$$

Este es el cambio de entropía que ocurre para la **expansión libre** así como para el proceso de **expansión isotérmica reversible**, es importante mantener en mente que los cambios de entropía son cambios de estado y en este caso para los dos sistemas el estado final son iguales para ambos procesos.

### Para la expansión libre

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{sistema}} &= N \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \\ \Delta S_{\text{alrededores}} &= 0\end{aligned}\tag{73, 74}$$

No hay cambio en la entropía de los alrededores porque no hay interacción entre el sistema y los alrededores. El cambio total de la entropía está por lo tanto,

$$\Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} = N \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) > 0\tag{75}$$

Hay varios puntos que notar en este resultado:

1.  $\Delta S_{\text{Total}} > 0$  así que el proceso es irreversible.
2.  $\Delta S_{\text{Total}} > \int_1^2 dQ/T = 0$ , la igualdad entre  $\Delta S$  y  $dQ$  es sólo para un proceso reversible.
3. Hay una conexión directa entre el trabajo necesitado para restaurar el sistema al estado original y al cambio de la entropía:

$$W = N \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = T \Delta S_{2-1}\tag{76}$$

La cantidad  $T \Delta S$  tiene un significado físico como **trabajo perdido** en el sentido del trabajo que perdimos la oportunidad de utilizar.

### Para la extensión isotérmica reversible

La entropía es una variable del estado así que el cambio de la entropía del sistema es igual que antes. En este caso, sin embargo, se transfiere calor al sistema desde los alrededores, ( $Q_{\text{alrededores}} < 0$ ) así que

$$\Delta S_{\text{alrededores}} = \frac{Q_{\text{alrededores}}}{T} < 0\tag{77}$$

El calor transferido de los alrededores, sin embargo, es igual al calor recibido por el sistema:  $Q_{\text{alrededores}} = Q_{\text{sistema}} = W$

$$\Delta S_{\text{alrededores}} = \frac{Q_{\text{alrededores}}}{T} = -\frac{W}{T} = -N \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)\tag{78}$$

El cambio total en la entropía (sistema más alrededores) está por lo tanto

$$\Delta S_{Total} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{alrededores} = \frac{Q}{T} - \frac{Q}{T} = 0 \quad (79)$$

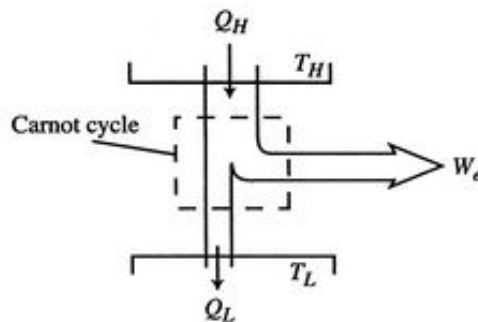
El proceso es reversible ya que el cambio total de entropía es cero.

Se deja al lector investigar los siguientes conceptos:

1. Entropía como propiedad termodinámica.
2. Generación de entropía (que no es una función de estado)
3. Flujo de entropía en sistemas abiertos.

### 3.10. Limitaciones en el trabajo que puede proveer una máquina térmica

La segunda ley nos permite hacer un enunciado poderoso y general concerniente al máximo trabajo que se puede obtener de una máquina térmica que opera en un ciclo. Para ilustrar estas ideas, usemos el **Ciclo de Carnot** en una Máquina de Carnot como se muestra en la **Figura 21**.



**Figura 21.** Máquina de Carnot.

La máquina opera entre dos reservorios de calor, transfiriendo calor tanto  $Q_H$  en el reservorio de alta temperatura a  $T_H$  con  $Q_L$  en el reservorio  $T_L$  de baja temperatura. Los cambios de entropía en los reservorios son

$$\Delta S_H = \frac{Q_H}{T_H}, \quad Q_H < 0 \quad (80)$$

y

$$\Delta S_L = \frac{Q_L}{T_L}, \quad Q_L > 0 \quad (81)$$

Los mismos intercambios de calor se aplican al sistema pero con signos

contrarios. Denotando el calor transferido hacia la máquina por le subíndice  $e$

$$\begin{aligned} Q_{He} &= -Q_H \\ Q_{Le} &= -Q_L \end{aligned} \quad (82, 83)$$

El cambio total de entropía durante la operación de la máquina es

$$\Delta S_{Total} = \Delta S_H + \Delta S_L = \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} \quad (84)$$

Para la máquina se opera en un ciclo podemos escribir por **Primera Ley**

$$\begin{aligned} \Delta U_e &= 0 \\ 0 &= Q_{He} + Q_{Le} - W_e \end{aligned} \quad (85)$$

o bien

$$\begin{aligned} W_e &= Q_{He} + Q_{Le} \\ &= -Q_H - Q_L \end{aligned} \quad (86)$$

Así podemos escribir

$$\begin{aligned} W_e &= -Q_H - T_L \Delta S_{Total} + Q_H \left( \frac{T_L}{T_H} \right) \\ &= -Q_H \left[ 1 - \left( \frac{T_L}{T_H} \right) \right] - T_L \Delta S_{Total} \end{aligned} \quad (87)$$

El trabajo de la máquina térmica se puede expresar en términos del **calor recibido** tal que,

$$W_e = Q_{He} \left[ 1 - \left( \frac{T_L}{T_H} \right) \right] - T_L \Delta S_{Total} \quad (88)$$

El límite superior de trabajo que se puede realizar ocurre en un ciclo reversible. para el cual el cambio de entropía ( $\Delta S_{Total}$ ) es cero. En tal situación el máximo trabajo extraíble entre  $T_H$  y  $T_L$  es

$$W_e = Q_{He} \left[ 1 - \left( \frac{T_L}{T_H} \right) \right] \quad (89)$$

También para un ciclo reversible se tiene que

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} = 0 \quad (90)$$

Estas restricciones o límites se aplican a todas las máquinas reversibles operando cíclicamente en dos temperaturas fijas. La eficiencia térmica está dada por

$$\eta_{th} = \frac{\text{Trabajo realizado}}{\text{Calor recibido}} = \frac{W_e}{Q_{He}} \quad (91)$$

y se conoce como la **eficiencia de Carnot** a la de un ciclo reversible tal que

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (92)$$

La **eficiencia de Carnot** es así la eficiencia máxima que puede ocurrir en una máquina térmica operando entre dos temperaturas.

Este último punto lo podemos analizar de otra manera. El **trabajo de la máquina** esta dado por

$$W_e = -Q_H - T_L \Delta S_{Total} + Q_H \left( \frac{T_L}{T_H} \right) \quad (93)$$

es decir

$$T_L \Delta S_{Total} = -Q_H + Q_H \left( \frac{T_L}{T_H} \right) - W_e \quad (94)$$

El **cambio total de entropía** se puede escribir en términos de la **eficiencia del Ciclo de Carnot** y la razón del trabajo realizado y el calor absorbido por la máquina térmica, esta última es la eficiencia de cualquier ciclo pueda realizar

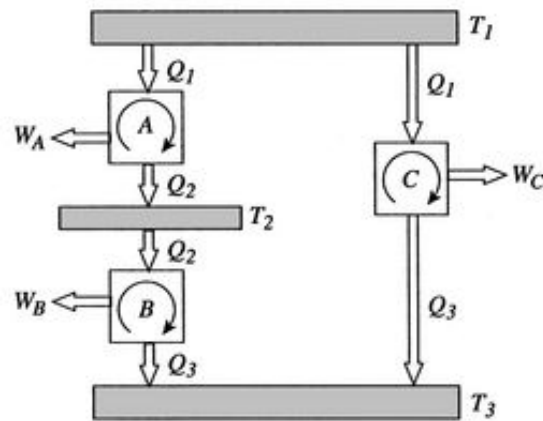
$$\begin{aligned} \Delta S_{Total} &= \frac{Q_{He}}{T_L} \left[ 1 - \frac{T_L}{T_H} - \frac{W_e}{Q_{He}} \right] \\ &= \frac{Q_{He}}{T_L} \left[ \eta_{Carnot} - \eta_{cualquier otro ciclo} \right] \end{aligned} \quad (95)$$

La **segunda ley** dice que el cambio total de la entropía es igual o mayor que o cero. Esto significa que la eficiencia del **ciclo de Carnot** es igual o mayor que la eficiencia para cualquier otro ciclo. Para que la eficiencia de cualquier otro ciclo sea igual a la de Carnot  $\Delta S_{Total} = 0$ .

### 3.11. La escala termodinámica de la temperatura

En las consideraciones que hemos tomado para un **Ciclo de Carnot** no hemos tomado en cuenta las propiedades de fluido de trabajo. Este no está limitado al uso de un gas ideal y puede ser cualquier medio. Si bien en las primeras

secciones obtuvimos la **eficiencia de Carnot** considerando en un gas ideal, así como la definición de temperatura usando la ecuación del gas ideal estas no son esencialmente un formalismo termodinámico. Más específicamente, podemos definir una escala de temperatura termodinámica que es independiente del fluido de trabajo. Para llevar a cabo esto, consideremos la situación que se muestra en la **Figura 22**, que incluye tres ciclos reversibles. Se tiene un reservorio de calor de alta temperatura a  $T_1$  y un reservorio de calor a baja temperatura  $T_3$ . Para cualesquiera dos temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  la razón de las magnitudes de calor absorbido y expelido en el **ciclo de Carnot** tienen el mismo valor para todo el sistema.



**Figura 22.** Arreglo de máquinas térmicas para mostrar la escala termodinámica de temperatura.

La transferencia de calor  $Q_1$  es la misma en los ciclos A y C, también  $Q_3$  es el mismo para los ciclos B y C. Para un **ciclo de Carnot** tenemos

$$\eta = 1 + \frac{Q_L}{Q_H} = F(T_L, T_H) \quad (96)$$

tal que  $\eta$  es sólo función de la temperatura.

Del mismo modo podemos escribir

$$\begin{aligned} \frac{Q_1}{Q_2} &= F(T_1, T_2) \\ \frac{Q_2}{Q_3} &= F(T_2, T_3) \\ \frac{Q_1}{Q_3} &= F(T_1, T_3) \end{aligned} \quad (97, 98, 99)$$

y también podemos escribir la relación

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \frac{Q_1}{Q_2} \frac{Q_2}{Q_3} \quad (100)$$

tal que, al comparar esta última con las funciones de temperatura antedichas se tiene que

$$\frac{F(T_1, T_3)}{\cancel{1112443}} = \frac{[F(T_1, T_2)]}{\cancel{11111111244444443}} [F(T_2, T_3)]$$

No es función de  $T_2$       No puede ser una función de  $T_2$

$$\underbrace{F(T_1, T_3)}_{\text{No es función de } T_2} = \underbrace{[F(T_1, T_2)][F(T_2, T_3)]}_{\text{No puede ser una función de } T_2} \quad (101)$$

De esta manera concluimos que  $F(T_1, T_2)$  debe ser de la forma  $f(T_1)/f(T_2)$ , análogamente se tiene  $F(T_2, T_3) = f(T_2)/f(T_3)$ . La **razón del intercambio de calor** es por tanto

$$\frac{Q_1}{Q_3} = F(T_1, T_3) = \frac{f(T_1)}{f(T_3)} \quad (102)$$

En general

$$\frac{Q_H}{Q_L} = F(T_H, T_L) = \frac{f(T_H)}{f(T_L)} \quad (103)$$

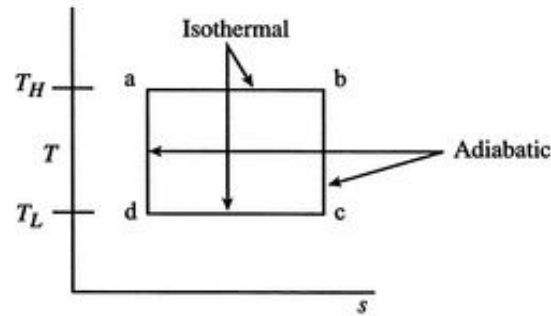
de modo que el cociente de la transferencia calor es una función de la temperatura. Podríamos elegir cualquier función que sea monotónica, y la opción más simple es:  $f(T) = T$ . Ésta es la escala termodinámica de la temperatura  $Q_H / Q_L = T_H / T_L$ . La temperatura definida de esta manera es la misma que la de un gas ideal; la escala de temperatura termodinámica y la escala del gas ideal son equivalentes.

### 3.12. Representación de procesos termodinámicos en coordenadas $T - s$

En termodinámica resulta muy útil graficar la transición de los estados y los ciclos en términos de la temperatura (o entalpía) y la entropía  $T - S$  así como diagramas  $P - V$ . La **máxima temperatura** es en ocasiones una restricción del proceso y los cambios en la entalpía los son en el trabajo realizado o el calor recibido directamente, así que graficando en términos de estas variables se provee una herramienta que permite escudriñar dentro del proceso. En la **Figura 23** se



muestra un **ciclo de Carnot** en coordenadas  $T-s$ , y se dibuja entonces un rectángulo, con dos ramas horizontales a temperatura constante y las otras dos ramas son verticales es decir reversibles adiabáticas, (isentrópicas  $dS = dQ_{rev}/T = 0$  ).



**Figura 23.** Ciclo de Carnot en coordenadas  $T - s$ .

Si el ciclo se sigue en sentido de las manecillas del reloj, el calor que es agrega es

$$Q_H = \int_a^b T dS = T_H (S_b - S_a) = T_H \Delta S \quad (104)$$

El calor expelido (desde  $c$  a  $d$ ) tiene magnitud  $|Q_L| = T_L \Delta S$

El trabajo **realizado por el ciclo** se puede encontrar utilizando la **Primera Ley** para un proceso reversible

$$\begin{aligned} dU &= dQ - dW \\ &= T dS - dW \end{aligned} \quad (105)$$

valido únicamente para un proceso reversible. Podemos integrar esta expresión alrededor de la trayectoria cerrada en el ciclo tal que

$$\oint du = \oint T dS - \oint dW \quad (106)$$

donde  $du$  es una diferencial exacta y su integral alrededor de un superficie cerrada es cero,

$$0 = \oint T dS - \oint dW \quad (107)$$

es decir que el trabajo realizado por el ciclo representado por el término  $\oint dW$  es igual con  $\oint T dS$  que es el área delimitada por el contorno cerrado en el plano  $T - S$ . Esta área representa la diferencia entre el calor absorbido ( $\int T dS$  a alta temperatura) y el calor expelido ( $\int T dS$  a baja temperatura). Encontrar el trabajo

realizado a través de la evaluación de  $\oint TdS$  es una alternativa para calcular el trabajo en ciclo reversible de  $\oint PdV$ . Finalmente, aunque hemos realizado la discusión en términos de entropía  $S$ , todos los argumentos anteriores son válidos para la entropía específica  $s$ , el trabajo del ciclo reversible por unidad masa  $\oint Tds$ .

### 3.13. El ciclo Brayton en coordenadas $T - s$

El ciclo Brayton tiene dos ramas reversibles adiabáticas (esto es, isentrópicas) y dos ramas reversibles con transferencia de calor a presión constante. Para un gas ideal, los cambios en la entalpía específica están relacionados a los cambios en la temperatura por  $dh = c_p dT$ , así que la forma del ciclo en el diagrama  $h - s$  es la

misma que el plano  $T - s$  con un factor de escala de  $c_p$  entre estas. Al combinar la Primera Ley y la Segunda Ley, que relaciona los cambios de entalpía, entropía y presión tal que

$$dh = Tds + \frac{dP}{\rho} \quad (108)$$

En la curva de presión constante  $dP = 0$  y  $dh = Tds$ . La cantidad requerida es la derivada de la temperatura  $T$  con respecto a  $s$  a presión constante  $(\partial T / \partial s)_p$ .

Con base en las dos leyes combinadas, Primera y Segunda) y la relación  $dh$  y  $dT$ , esto es

$$\left( \frac{\partial T}{\partial s} \right)_p = \frac{T}{c_p} \quad (109)$$

La derivada es la pendiente de la rama a presión constante del ciclo Brayton en el diagrama  $T - s$ . Para un gas ideal la pendiente es positiva y directamente proporcional a  $T$ .

Podemos graficar el ciclo Brayton en un diagrama  $h - s$ . Esto tiene ventajas ya que los cambios en la entalpía muestran directamente el trabajo del compresor y la turbina y la entrada y salida de calor. La pendiente de la rama a presión constante en el plano  $h - s$  es  $(\partial h / \partial s)_p = T$ .

Observamos que la semejanza en las formas de los planos de los ciclos  $T - s$  y  $h - s$  es verdad para los gases ideales solamente. Mientras que en ciclos bifásicos, las formas parecen absolutamente diferentes en estos dos planos cuando el medio no es un gas ideal.

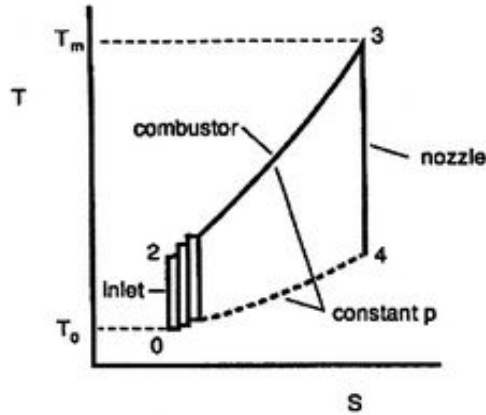


Figura 24. El ciclo ideal de Brayton.

Trazando el **ciclo Brayton** en coordenadas  $T - s$  permite **evaluar su eficiencia** y da pie a las relaciones entre la eficiencia del ciclo de Carnot y la eficiencia de otros ciclos. Como se muestra en a la **Figura 24**, uno puede descomponer el **ciclo Brayton** en pequeños **ciclos de Carnot**. La  **$i$ -ésima** eficiencia del ciclo de Carnot

$$\eta_{Ci} = 1 - \left( \frac{T_{low,i}}{T_{high,i}} \right) \quad (110)$$

donde la **temperatura indicada como baja** es la temperatura a la que se expelen calor para un elemento del ciclo y la **temperatura indicada como alta** es la absorción de calor del elemento del ciclo. La parte más alta y la parte más baja de las curvas del **ciclo Brayton** son a presión constante. Por lo tanto todos los elementos del **ciclo de Carnot** presentan la misma razón de presión, esto es

$$\frac{P(T_{high})}{P(T_{low})} = PR = \text{constante} \quad (111)$$

Con base en las **relaciones isentrópicas** para un gas ideal, sabemos que la razón de presión  $PR$  y la razón de temperaturas  $TR$  está relacionado por

$$PR^{(\gamma-1)/\gamma} = TR \quad (112)$$

Las razones de temperatura  $(T_{low,i} / T_{high,i})$  para el elemento de ciclo  $i$  son por tanto la misma y cada elemento de ciclo tiene la misma eficiencia térmica. Sólo necesitamos encontrar la razón de temperatura a través de los ciclos para **determinar la eficiencia**. Sabemos que la razón de temperatura del primer elemento de ciclo es la razón de la temperatura de salida del compresor y la temperatura a la entrada de la máquina,  $T_2/T_0$  en la **Figura 24**. Si la **eficiencia de cada elemento** del ciclo tiene este valor, la eficiencia de todo el **ciclo Brayton** (compuesto por ciclos elementales) debe tener este valor

$$\eta_{\text{Brayton}} = 1 - \frac{T_{\text{inlet}}}{T_{\text{compresor exit}}} \quad (113)$$

Esta discusión gráfica demuestra que la eficiencia de cualquier otro ciclo termodinámico que funciona entre estas temperaturas máximas y mínimas tiene una eficiencia menor que la de un ciclo de Carnot.

### 3.14. La irreversibilidad, el cambio de la entropía y la pérdida de trabajo

Consideremos un sistema en contacto con un reservorio de calor durante un proceso reversible. Si hay **calor absorbido**  $Q$  por el reservorio a temperatura  $T$ , **el cambio en el reservorio está dado por**  $\Delta S = Q/T$ . En general, el proceso reversible está acompañado por **intercambio de calor** que ocurre a diferentes temperaturas. Para analizar esto, podemos visualizar un esquema de reservorios de calor a diferentes temperaturas, así que durante una porción infinitesimal del ciclo no existirá ninguna transferencia sobre una diferencia finita de temperatura.

Durante cualquier porción de diferencias, el calor  $dQ_{\text{rev}}$  será transferido entre el sistema y uno de los reservorios el cual está a una temperatura. Si  $dQ_{\text{rev}}$  es absorbido por el sistema, el cambio de la entropía del sistema es

$$dS_{\text{sistema}} = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad (114)$$

mientras que el cambio de entropía del reservorio está dada por

$$dS_{\text{reservorio}} = -\frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad (115)$$

El cambio total de entropía del sistema y los alrededores

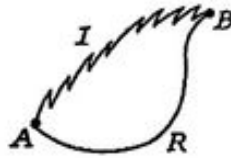
$$dS_{\text{Total}} = dS_{\text{sistema}} + dS_{\text{reservorio}} = 0 \quad (116)$$

Esto es cierto si existe una cantidad de calor expelida por el sistema.

*La conclusión* es que para un proceso reversible, no ocurren cambios en la entropía total producida o generada, esto es, la entropía del sistema más la entropía de los alrededores es

$$\Delta S_{\text{Total}} = 0 \quad (117)$$

Ahora hagamos el mismo análisis pero para un **proceso irreversible** que considera al sistema en los mismos estados propuestos para el proceso reversible. Esto se muestra esquemáticamente en la **Figura 25** , con  $R$  denotando la trayectoria reversible y con  $I$  para la trayectoria irreversible entre los estados  $A$  y  $B$  . En el proceso reversible, el sistema recibe calor  $dQ$  y realiza trabajo  $dW$  .



**Figura 25.** Cambio reversible (R) y cambio irreversible (I) entre los estados A y B.

El **cambio en la energía interna** para el proceso irreversible está dada por

$$dU = dQ - dW \quad (118)$$

que es siempre valida con base en la Primera Ley.

Para el **proceso reversible es**

$$dU = TdS - dW_{rev} \quad (119)$$

Tratándose de un **ciclo termodinámico**, el cambio de la energía interna entre los dos procesos es el mismo. Igualando las ecuaciones anteriores escribimos

$$dQ_{real} - dW_{real} = TdS - dW_{rev} \quad (120)$$

donde el subíndice  $real$  se refiere al **proceso real que es irreversible**. El cambio de entropía asociado con el cambio de estado es

$$dS = \frac{dQ_{real}}{T} + \frac{1}{T} [dW_{rev} - dW_{real}] \quad (121)$$

Es claro que si el proceso es irreversible, obtenemos menos trabajo que para un proceso reversible, tal que  $dW_{real} < dW_{rev}$  , así que para un **proceso irreversible**

$$dS > \frac{dQ_{real}}{T} \quad (122)$$

Note que no existe el signo de igualdad entre el cambio de entropía  $dS$  y la cantidad  $dQ/T$  para un proceso irreversible. **La igualdad sólo se aplica para**

### procesos reversibles.

El cambio en **la entropía** para cualquier proceso que incluye la transformación entre el estado inicial  $a$  y el estado inicial  $b$  es por tanto

$$\Delta S = S_b - S_a \geq \int_a^b \frac{dQ_{\text{real}}}{T} \quad (123)$$

donde  $dQ_{\text{real}}$  es el intercambio de calor real del proceso. La igualdad sólo aplica para un proceso reversible

La diferencia entre  $dW_{\text{rev}} - dW_{\text{real}}$  representa el trabajo que se pudo haber obtenido, pero que no fue así. Éste refiere comúnmente como **trabajo perdido** y se denota mediante

$$dW_{\text{lost}} = [dW_{\text{rev}} - dW_{\text{real}}] \quad (124)$$

De esta manera podemos escribir

$$dS = \frac{dQ_{\text{real}}}{T} + \frac{dW_{\text{lost}}}{T} \quad (125)$$

**La ecuación 125**, muestra que la entropía de un sistema se puede alterar de dos maneras: (i) **a través del intercambio de calor** y (ii) **a través de las irreversibilidades**.

Para aplicar la **Segunda Ley de la Termodinámica** consideramos el cambio total de entropía (sistema más alrededores). Si los alrededores son un reservorio a temperatura  $T$  con el que el sistema intercambia calor,

$$dS_{\text{reservorio}} (= dS_{\text{alrededores}}) = -\frac{dQ_{\text{real}}}{T} \quad (126)$$

El **cambio total de entropía** es por tanto

$$dS_{\text{total}} = dS_{\text{sistema}} + dS_{\text{alrededores}} = \left( \frac{dQ_{\text{real}}}{T} + \frac{dW_{\text{lost}}}{T} \right) - \frac{dQ_{\text{real}}}{T} \quad (127)$$

así

$$dS_{\text{total}} = \frac{dW_{\text{lost}}}{T} \geq 0 \quad (128)$$

donde la cantidad  $dW_{\text{lost}} / T$  es la entropía generada por la irreversibilidad. Más aún, podemos indicar para el sistema

$$\begin{aligned} dS_{\text{sistema}} &= dS_{\text{transferencia de calor}} + dS_{\text{generada debido a las irreversibilidades}} \\ dS_{\text{sistema}} &= dS_{TC} + dS_{Gen} \end{aligned} \quad (129)$$

El trabajo perdido también se llama **disipación** y se denota por  $d\Phi$ . Utilizando

esta notación, el cambio de entropía infinitesimal del sistema es entonces

$$dS_{\text{sistema}} = dS_{TC} + \frac{d\Phi}{T} \quad (130)$$

o bien

$$TdS_{\text{sistema}} = dQ + d\Phi \quad (131)$$

Podemos escribir la razón de entropía por **unidad de tiempo**

$$\frac{dS}{dt} = \dot{S} = \left( \dot{S}_{TC} \right) + \left( \dot{S}_{Gen} \right) \quad (132)$$

La **entropía del sistema**  $S$  se afecta por dos factores, **el flujo de calor**  $Q$  y la **adición de entropía que entra al sistema**  $dS_{Gen}$  debido a la irreversibilidad. Esta adición de entropía es cero cuando el proceso es reversible y siempre es positivo cuando el proceso es irreversible. Así, uno puede decir que el sistema desarrolla fuentes que generan entropía durante un proceso irreversible. **La Segunda Ley** afirma que los **sumideros** de entropía son imposibles en la naturaleza, que es una manera gráfica de decir que  $dS_{Gen}$  y  $\dot{S}_{Gen}$  son *positivas definidas* (siempre mayores que cero) y cero es el caso especial para un proceso reversible.

El término

$$\begin{aligned} \dot{S}_{TC} &= \frac{1}{T} \frac{dQ}{dt} \\ &= \frac{\dot{Q}}{T} \end{aligned} \quad (133)$$

el cuál se asocia con la transferencia de calor hacia el sistema, se puede interpretar como **flujo de entropía**. La frontera es traspasada por el calor y el cociente de este flujo del calor con la temperatura se puede definir como flujo de la entropía.

Para el **flujo de entropía** no hay restricciones en el signo asociado a esta cantidad, podemos decir que este flujo entra y contribuye al aumento de entropía del sistema, mientras que si sale disminuye la entropía del sistema.

Durante un proceso reversible, únicamente este flujo es el que afecta la entropía del sistema.

### 3.15. Entropía y energía no disponible (disponibilidad)

Consideremos un sistema que consiste de un reservorio de calor a temperatura  $T_2$  en los alrededores (que es la atmósfera) a temperatura  $T_0$ . Los alrededores son

equivalentes al segundo reservorio a la temperatura  $T_0$  . Para una cantidad de calor  $Q$  transferido desde el reservorio, el máximo trabajo  $W_{\max}$  que se puede realizar es  $Q$  veces la eficiencia térmica del **ciclo de Carnot** que opera entre estas dos temperaturas tal que

$$W_{\max} = Q \left( 1 - \frac{T_0}{T_2} \right) \quad (134)$$

Recordando la **Segunda Ley de la Termodinámica**, en un ciclo sólo una parte de la transferencia de calor se transforma en trabajo, en otras palabras sólo parte de la energía calorífica está **disponible** para transformarse en trabajo.

Supongamos que transferimos la misma cantidad de calor desde un reservorio directamente a otro reservorio a la temperatura  $T_1 < T_2$  . La máxima cantidad de **trabajo disponible** a partir de la cantidad de calor  $Q$  , antes de la transferencia de calor hacia el reservorio a temperatura  $T_1$  está dada por

$$W_{\max, T_2, T_0} = Q \left( 1 - \frac{T_0}{T_2} \right) \quad (135)$$

que es el máximo trabajo entre  $T_2$  y  $T_0$  .

La **máxima cantidad de trabajo** disponible después de la transferencia de calor del reservorio a  $T_1$  es

$$W_{\max, T_1, T_0} = Q \left( 1 - \frac{T_0}{T_1} \right) \quad (136)$$

que es el máximo trabajo entre  $T_1$  y  $T_0$  .

Existe una cantidad de energía  $E'$  que se pudo haber convertido en trabajo antes del proceso de transferencia de calor irreversible

$$E' = Q \left[ \left( 1 - \frac{T_0}{T_2} \right) - \left( 1 - \frac{T_0}{T_1} \right) \right] = Q \left[ \frac{T_0}{T_1} - \frac{T_0}{T_2} \right] \quad (137)$$

o bien

$$E' = T_0 \left[ \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} \right] \quad (138)$$

Sin embargo,  $Q/T_1$  es la entropía ganada en el reservorio a  $T_1$  , mientras que  $(-Q/T_2)$  es la disminución de entropía en el reservorio a  $T_2$  . La cantidad de energía  $E'$  que se pudo haber convertido en trabajo (pero que ahora no puede ser)



se puede escribir en términos del cambio de entropía y la temperatura de los alrededores como

$$\begin{aligned} E' &= T_0 \left( \Delta S_{\text{reservorio a } T_1} + \Delta S_{\text{reservorio a } T_2} \right) \\ &= T_0 \Delta S_{\text{proceso de transferencia de calor irreversible}} \end{aligned} \quad (139)$$

donde  $E'$  es el **trabajo perdido** o energía que no está disponible para realizar trabajo.

Esta situación descrita es un caso especial de un principio importante concerniente al **cambio de entropía**, la irreversibilidad y la pérdida de capacidad de realizar trabajo.

Ahora lo desarrollaremos esta idea de manera más general. Consideremos un sistema arbitrario que experimenta un cambio de estado irreversible, que transfiere calor a los alrededores (por ejemplo a la atmósfera) y que se pueden asumir a temperatura constante  $T_0$ . El **cambio en la energía interna del sistema** durante el cambio de estado es

$$\Delta U = Q - W \quad (140)$$

El **cambio de entropía de los alrededores** es (con  $Q$  la transferencia de calor hacia el sistema)

$$\Delta S_{\text{alrededores}} = -\frac{Q}{T_0} \quad (141)$$

Ahora consideremos restaurar el sistema al estado inicial mediante un proceso reversible. Para hacer esto, necesitamos hacer trabajo  $W_{rev}$  sobre el sistema y extraer desde el sistema la cantidad de calor  $Q_{rev}$ . El **cambio en la energía interna** es,

$$\Delta U = -Q_{rev} + W_{rev} \quad (142)$$

En este proceso reversible, la entropía de los alrededores cambia una cantidad

$$\Delta S_{\text{alrededores}} = \frac{Q_{rev}}{T} \quad (143)$$

Para los cambios combinados (el cambio de estado irreversible y el cambio reversible para regresar al estado inicial), **el cambio de la energía interna es cero** porque la energía es una **función de estado**

$$\Delta U_{rev} + \Delta U = 0 = Q - W + (-Q_{rev} + W_{rev}) \quad (144)$$

así que

$$Q_{rev} - Q = W_{rev} - W \quad (145)$$

Para el sistema, el **cambio total de la entropía** para el proceso combinado es cero, porque la entropía es una función del estado,

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{sistema, proceso combinado}} &= \Delta S_{\text{Proceso irreversible}} + \Delta S_{\text{Proceso reversible}} \\ \Delta S_{\text{sistema, proceso combinado}} &= 0 \end{aligned} \quad (146)$$

El **cambio total de entropía** se refleja solamente en el cambio de la entropía de los alrededores:

$$\Delta S_{\text{total}} = \frac{Q_{\text{rev}} - Q}{T_0} \quad (147)$$

Pero sabemos que el **cambio de entropía total**, para el sistema más los alrededores esta dado por

$$\Delta S_{\text{total}} = \left[ \Delta S_{\text{Proceso irreversible}} + \overset{?0}{\Delta S_{\text{Proceso reversible}}} \right]_{\text{Sistema y alrededores}} \quad (148)$$

El **cambio total de la entropía** se asocia solamente al proceso irreversible y se relaciona con el trabajo en los dos procesos

$$\Delta S_{\text{total}} = \frac{W_{\text{rev}} - W}{T_0} \quad (149)$$

La cantidad  $W_{\text{rev}} - W$  representa el trabajo extra requerido para restablecer el sistema a su estado original. Es claro que si el proceso fuera reversible, no necesitaríamos un trabajo extra para realizar esto. Dicha cantidad representa de **trabajo no disponible debido a la irreversibilidad**. La cantidad  $W_{\text{rev}}$  también se puede interpretar como el trabajo que el sistema debería realizar si el proceso original fuera reversible. Desde cualesquiera estas perspectivas, podemos identificar la cantidad  $(W_{\text{rev}} - W)$  como la cantidad denotada anteriormente como  $E'$ , representando el trabajo perdido. El trabajo perdido en un proceso irreversible se puede relacionar al cambio total de entropía (sistema más alrededores) con respecto a la temperatura de los alrededores mediante

$$\text{Trabajo perdido} = W_{\text{rev}} - W = T_0 \Delta S_{\text{total}} \quad (150)$$

Para resumir los resultados de los argumentos antedichos para los procesos en donde el calor se puede transferir con los alrededores temperatura  $T_0$  :

1.  $W_{\text{rev}} - W$  representa la diferencia entre el trabajo que obtuvimos realmente y el trabajo que sería realizado durante un cambio reversible de estado. Es el trabajo adicional que sería necesario restaurar el sistema a su estado inicial.
2. Para un **proceso reversible**  $W_{\text{rev}} = W$  ;  $\Delta S_{\text{total}} = 0$

3. Para un proceso irreversible  $W_{rev} > W$  ;  $\Delta S_{total} > 0$
4.  $(W_{rev} - W) = E' = T_0 \Delta S_{total}$  es la **energía no disponible** para realizar trabajo durante un proceso reversible.

### 3.16. Algunos comentarios sobre entropía y procesos reversibles e irreversibles

#### 3.16.1. La entropía

**La entropía** es una propiedad termodinámica que mide el grado de restricciones que se han removido de un sistema y comúnmente se asocia al grado de orden que se ha perdido entre un estado y otro. Es una propiedad extensiva, es decir, la entropía de un sistema complejo es la suma de las entropías de las partes. Nos referimos al **cambio de entropía** entre dos estados como

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} \quad (151)$$

#### 3.16.2. La transferencia de entropía

Considerando un ciclo  $(1 \rightarrow 2 \rightarrow 1)$  donde uno de los procesos es irreversible  $(1 \rightarrow 2)$  y el otro es reversible podemos escribir  $(2 \rightarrow 1)$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (152)$$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \frac{dQ_{rev}}{T} \leq 0$$

e identificando el **cambio de entropía** escribimos

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \leq S_2 - S_1 \quad (153)$$

<del>14243</del>	<del>14243</del>
Transferencia de	entropía
Entropía	(Propiedad
(No es una propiedad	Termodinámica)
Termodinámica)	

$$\underbrace{\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}}_{\substack{\text{Transferencia de} \\ \text{Entropía} \\ \text{(No es una propiedad} \\ \text{Termodinámica)}}} \leq \underbrace{S_2 - S_1}_{\substack{\text{Cambio de} \\ \text{entropía} \\ \text{(Propiedad} \\ \text{Termodinámica)}}$$


---

La transferencia de entropía depende de la trayectoria y no es una propiedad termodinámica.

### 3.16.3. *La generación de entropía*

La **Segunda Ley de la Termodinámica** para un proceso como lo indica la ecuación anterior, establece que *-algebraicamente-* la entropía nunca excede el cambio de entropía. El signo que indica el signo de desigualdad en dicha ecuación es que la **generación de entropía o producción de entropía** es una cantidad que nunca es negativa

$$S_{gen} = S_2 - S_1 - \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \geq 0 \quad (154)$$

### 3.16.4. **Procesos reversibles e irreversibles**

Los procesos se pueden clasificar en reversibles e irreversibles. El concepto de proceso reversible nos permite reconocer, evaluar y reducir las irreversibilidades en procesos reales en la ingeniería.

**Consideremos un sistema aislado.** La Segunda Ley nos dice que cualquier proceso que redujera la entropía del sistema aislado es imposible. Supongamos que un proceso ocurre dentro del sistema aislado y que llamaremos en dirección **hacia adelante**. Si el cambio en el estado del sistema es tal que la entropía aumenta para el proceso que llamamos hacia adelante, entonces para el proceso **hacia atrás** (es decir, para el cambio en reversa hacia el estado inicial) la entropía disminuiría. Este proceso en reversa es imposible para el sistema aislado, y por lo tanto decimos que el proceso hacia adelante **es irreversible**.

Si ocurre un proceso, sin embargo, en el cual la entropía no cambia (**proceso isentrópico**) por el proceso hacia adelante, entonces también el proceso hacia atrás permanece sin cambios. Tal proceso puede ir en cualquier dirección sin violar La Segunda Ley. Los procesos de este tipo se llaman reversibles. La idea fundamental de un proceso reversible es que **no produce entropía**.

**La entropía se produce en procesos irreversibles.** Todos los procesos verdaderos (con la posible excepción de flujo de corriente en superconductores)

presentan cierta medida irreversible, aunque muchos procesos se pueden analizar adecuadamente si se asume que son reversibles. Algunos procesos que son claramente irreversibles son: **la mezcla de dos gases, la combustión espontánea, la fricción, y de la transferencia de la energía como calor de un cuerpo con mayor temperatura hacia un cuerpo con menor temperatura.**

El reconocimiento de las irreversibilidades en un proceso verdadero es especialmente importante en la ingeniería. La irreversibilidad, o alejarse de la condición ideal de la reversibilidad, refleja un aumento en la cantidad de energía no organizada a expensas de energía mejor organizada. La energía organizada (tal como el de un peso levantado) se pone fácilmente en uso práctico; la energía desorganizada (tal como los movimientos al azar de las moléculas en un gas) requiere forzar o restringir antes de que pueda ser utilizada con eficacia. El ingeniero se esfuerza constantemente en reducir las irreversibilidades de los sistemas para obtener un funcionamiento mejor de estos.

### 3.16.5. Ejemplos de procesos reversibles e irreversibles

Los procesos que se idealizan generalmente como reversibles incluyen:

- Movimiento sin fricción
- Compresión o expansión restringida
- Transferencia de energía como calor debido diferencia infinitesimal de la temperatura
- Corriente eléctrica a través de una resistencia cero
- Reacción química restringida
- Mezcla de dos muestras de la misma sustancia en el mismo estado

Los procesos que son irreversibles incluyen:

- Movimiento con fricción
- Expansión libre
- Transferencia de energía como calor debido la diferencia significativa de temperatura
- Corriente eléctrica a través de una resistencia diferente a cero
- Reacción química espontánea
- Mezcla de materia de diversa composición o estado

### 3.17. La Segunda Ley para sistemas abiertos

La entropía generada en un volumen de control para un sistema abierto desde un tiempo  $t$  hasta un tiempo  $\Delta t$  la podemos representar como:

$$\Delta S_{gen} = S_{(t+\Delta t)} - S_{(t)} - \frac{\dot{Q}_i}{T_i} \Delta t + \left( \dot{m} s \right)_{salida} \Delta t - \left( \dot{m} s \right)_{entrada} \Delta t \quad (155)$$

donde  $S_{(t)}$  y  $S_{(t+\Delta t)}$  es la entropía del sistema en el tiempo  $t$  y  $\Delta t$  respectivamente,  $\dot{Q}_i/T_i$  es la transferencia de entropía debido a la transferencia de calor del  $i$ -ésimo reservorio de calor,  $\left(\dot{m}s\right)_{salida}$  y  $\left(\dot{m}s\right)_{entrada}$  son los flujos másicos de entrada y salida acompañados con su razón de entropía.

Tomando el límite  $\Delta t \rightarrow 0$ , y considerando la existencia de cualquier número de reservorios con transferencia de calor ( $i$ ) y flujos másicos de entrada y salida sobre la superficie de control, podemos escribir

$$\underbrace{\dot{S}_{gen}}_{\text{Razón de generación de entropía}} = \underbrace{\frac{dS}{dt}}_{\text{Razón de acumulación de entropía en el volumen de control}} - \underbrace{\sum_i \frac{\dot{Q}_i}{T_i}}_{\text{Razón de transferencia de entropía por la transferencia de calor}} + \underbrace{\sum_{salida} \dot{m}s - \sum_{entrada} \dot{m}s}_{\text{Flujo neto de entropía del volumen de control debido al flujo másico}} \geq 0$$

$$\dot{S}_{gen} = \frac{dS}{dt} - \sum_i \frac{\dot{Q}_i}{T_i} + \sum_{salida} \dot{m}s - \sum_{entrada} \dot{m}s \geq 0 \quad (156)$$

Razón de generación de entropía	Razón de acumulación de entropía en el volumen de control	Razón de transferencia de entropía por la transferencia de calor	Flujo neto de entropía del volumen de control debido al flujo másico
---------------------------------	---	--	--

Observemos que la transferencia de trabajo es la interacción de energía que no está acompañada de la transferencia de entropía. Otra manera de escribir la ecuación antedicha es

$$\dot{S}_{gen} = \int_V \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} dV + \int_A \frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} dA + \int_A \rho s \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dA \geq 0 \quad (157)$$

donde  $V$  es el volumen de control ocupado por el sistema abierto,  $A$  es el área de la superficie de control,  $\mathbf{q}$  es vector del flujo de calor,  $\mathbf{v}$  es el vector de velocidad,  $\mathbf{n}$  es el vector unitario normal y local a la superficie  $A$ .

Con base en el teorema de la divergencia

$$\int_V \nabla \cdot \mathbf{F} dV = \int_A \mathbf{F} \cdot \mathbf{n} dA \quad (158)$$

y considerando la ecuación de continuidad para un fluido incompresible podemos

escribir

$$s_{gen}''' = \rho \frac{Ds}{Dt} + \nabla \cdot \left( \frac{1}{T} \mathbf{q} \right) \geq 0 \quad (159)$$

donde aparece la derivada temporal total de la entropía y la divergencia del flujo de calor.

Recordemos que el operador  $D/Dt(\Omega)$  representa toda la variación por unidad de tiempo de una determinada propiedad del fluido  $\Omega$  siguiendo a la partícula fluida, tal que

$$\frac{D}{Dt}(\Omega) \equiv \frac{\partial(\Omega)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla(\Omega) \quad (160)$$

El primer término del lado derecho representa la variación de la propiedad en un punto fijo del espacio y por ello se la denomina **derivada local**, mientras que el segundo término de la derecha representa la variación de la propiedad asociado al cambio de posición de la partícula fluida, y se la denomina **derivada convectiva**.

Además, recordemos que la divergencia de un campo mide la tendencia de dicho campo vectorial a originarse en o a converger hacia ciertos puntos. La divergencia de un campo vectorial es un campo escalar, y se define como el flujo **del campo vectorial por unidad de volumen**:

$$div\mathbf{F} = \nabla \cdot \mathbf{F} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \oint_A \mathbf{F} \cdot d\mathbf{A} \quad (161)$$

donde  $A$  representa una superficie cerrada que se reduce a un punto en el límite  $\Delta V \rightarrow 0$ .

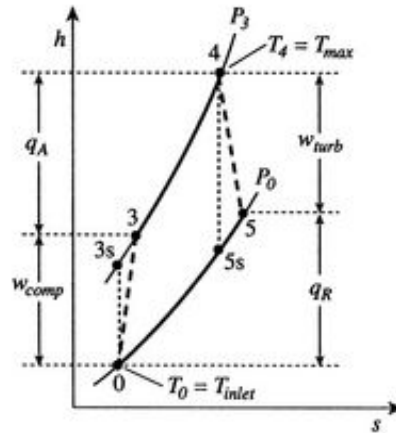
### 3.18. Efecto del desvío del comportamiento ideal, (comportamiento real del ciclo)

Para finalizar este capítulo, con la idea de mejorar las estimaciones del comportamiento termodinámico consideraremos los efectos de las irreversibilidades y no sólo el comportamiento ideal. Como ejemplo utilizaremos el **ciclo de Brayton** donde identificamos las principales fuentes de irreversibilidad que son:

- Pérdidas (producción de la entropía) en el compresor y la turbina.
- Disminución de la presión de estancamiento de la cámara de combustión.
- Transferencia de calor por aislamiento deficiente.

Para ser más puntuales, aquí solamente consideramos la irreversibilidad en el compresor y en la turbina. Debido a estas irreversibilidades, necesitamos más trabajo,  $\Delta h_{compresor}$  (los cambios en la energía cinética desde la entrada hasta la

salida del compresor se desprecian), para operar el compresor en la situación ideal, también conseguimos menos trabajo  $\Delta h_{turbina}$  de la turbina. Pero, ¿Cómo se puede deducir en la **Figura 26** que el trabajo neto de la máquina térmica es menor que en el ciclo con componentes ideales?



**Figura 26.** Ciclo de turbina de gas (Brayton) que muestra el efecto del alejamiento del comportamiento ideal en el compresor y la turbina.

Para desarrollar una descripción cuantitativa del efecto de este alejamiento del comportamiento reversible, consideramos un gas perfecto con calor específico constante y despreciamos la energía cinética a la entrada y a la salida tanto en la turbina como en el compresor. Definimos **la eficiencia adiabática de la turbina como**

$$\eta_{turbina} = \frac{w_{turbina}^{real}}{w_{turbina}^{ideal}} = \frac{h_4 - h_5}{h_4 - h_{5s}} \quad (162)$$

donde  $w_{turbina}^{real}$  y  $w_{turbina}^{ideal}$  presentan la misma relación de presiones. Análogamente para el compresor, la eficiencia adiabática es

$$\eta_{compresor} = \frac{w_{compresor}^{ideal}}{w_{compresor}^{real}} = \frac{h_{3s} - h_0}{h_3 - h_0} \quad (163)$$

para la misma relación de presiones. Observamos que para la turbina que el cociente es el trabajo real entregado dividido por el trabajo ideal, mientras que para el compresor el cociente es el trabajo ideal demandado dividido por el trabajo real requerido. Éstas no son eficiencias térmicas, sino **miden el grado con el cual la compresión y la expansión se acercan a los procesos ideales.**

Ahora deseamos encontrar **el trabajo neto realizado en el ciclo y la eficiencia.** El trabajo neto es dado por la diferencia entre el calor recibido y el expelido o bien por el trabajo del compresor y la turbina, donde tomamos en cuenta la convención



que el calor recibido es positivo y calor expelido es negativo y el trabajo realizado es positivo y el trabajo absorbido es negativo.

$$\text{Trabajo neto} = \left( \begin{array}{l} \underbrace{q_A}_{\text{Calor entrando}} - \underbrace{q_R}_{\text{Calor saliendo}} = (h_4 - h_3) - (h_5 - h_0) \\ W_{\text{turbina}} - W_{\text{compresor}} = (h_4 - h_5) - (h_3 - h_0) \end{array} \right) \quad (164)$$

La **eficiencia térmica** es

$$\eta_{th} = \frac{\text{Trabajo neto}}{\text{Calor de entrada}} \quad (165)$$

Necesitamos calcular  $T_3$  y  $T_5$

De la definición de  $\eta_{\text{compresor}}$

$$T_3 - T_0 = \frac{(T_{3s} - T_0)}{\eta_{\text{compresor}}} = T_0 \frac{(T_{3s}/T_0 - 1)}{\eta_{\text{compresor}}} \quad (166)$$

con

$T_{3s}/T_0 =$  Razón de temperatura isentrópica

$$T_{3s}/T_0 = \left( \frac{P_{\text{salida}}}{P_{\text{entrada}}} \right)_{\text{compresor}}^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \Pi_{\text{compresor}}^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (167, 168)$$

$$T_3 = T_0 \frac{\Pi_{\text{compresor}}^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1}{\eta_{\text{compresor}}} + T_0$$

Similarmente, por la definición

$$\eta_{\text{turbina}} = \frac{W_{\text{turbina}}^{\text{real}}}{W_{\text{turbina}}^{\text{ideal}}} \quad (169)$$

podemos encontrar  $T_5$

$$T_4 - T_5 = \eta_{\text{turbina}} (T_4 - T_{5s}) = \eta_{\text{turbina}} T_4 \left( 1 - \frac{T_{5s}}{T_4} \right) = \eta_{\text{turbina}} T_4 \left( 1 - \Pi_{\text{turbina}}^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right) \quad (170)$$

$$T_5 = T_4 \left[ 1 - \eta_{\text{turbina}} \left( 1 - \Pi_{\text{turbina}}^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right) \right] \quad (171)$$

La **eficiencia térmica** se obtiene mediante

$$\eta_{th} = 1 + \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_5 - T_0}{T_4 - T_3} \quad (172)$$

Considerando

$$\Pi_{compresor} = \frac{1}{\Pi_{turbina}} = \Pi \quad (173)$$

y

$$\pi_s = \Pi^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (174)$$

la razón de temperatura del **ciclo isentrópico**, podemos escribir

$$\eta_{th} = 1 - \frac{T_4 \left[ 1 - \eta_{turbina} \left( 1 - \frac{1}{\pi_s} \right) \right] - T_0}{T_4 - T_0 \left[ \frac{1}{\eta_{compresor}} (\pi_s - 1) \right] + 1} \quad (175)$$

o bien

$$\eta_{th} = \frac{\left[ 1 - \frac{1}{\pi_s} \right] T_4 \left[ \eta_{compresor} \eta_{turbina} \frac{T_4}{T_0} - \pi_s \right]}{1 + \eta_{compresor} \left[ \frac{T_4}{T_0} - 1 \right] - \pi_s} \quad (176)$$

Existen varios parámetros **no-dimensionales** que aparecen en esta expresión para la **eficiencia térmica**.

### 3.18.1. Parámetros que reflejan elección en el diseño

Relación de presiones del ciclo

$$\pi_s = \Pi^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (177)$$

máxima temperatura de entrada en la turbina

$$\frac{T_4}{T_0} \quad (178)$$

### 3.18.2. Parámetros que reflejan la capacidad de diseñar y llevar a cabo componentes eficientes

La **eficiencia adiabática** del compresor

$$\eta_{compresor} \quad (179)$$

la **eficiencia adiabática** del la turbina.

$$\eta_{turbina} \quad (180)$$

Además de la eficiencia, necesitamos examinar la **cantidad de razón de trabajo**

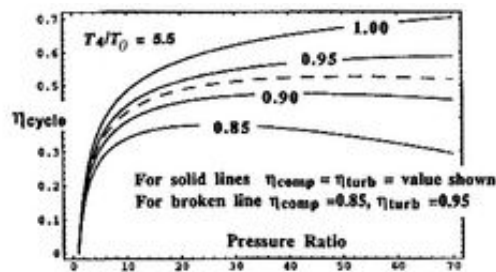
neto

$$\dot{W}_{neto} = \dot{W}_{turbina} - \dot{W}_{compresor} \quad (181)$$

rescribiendo en forma adimensional

$$\frac{\dot{W}_{neto}}{m c_p T_0} = (\pi_s - 1) \left[ \frac{\eta_{turbina} \frac{T_4}{T_0}}{\pi_s} - \frac{1}{\eta_{compresor}} \right] \quad (182)$$

En la **Figura 27** se muestra el comportamiento de la potencia y la eficiencia adimensionales para una turbina no-ideal de gas.



**Figura 27.** Potencia y eficiencia adimensionales para una turbina no-ideal de gas.

Para cualesquiera  $\eta_{compresor}$  ,  $\eta_{turbina} \neq 1$  , la óptima relación de compresión ( $\Pi$ ) para **la máxima eficiencia térmica**  $\eta_{th}$  no es la más alta que se pueda lograr, como en el ciclo **ideal de Brayton**. El análisis es demasiado idealizado en este sentido. La eficiencia más alta también ocurre más cerca al cociente de la relación de presión para la máxima potencia que en el caso de un ciclo ideal. Escoger esto como un criterio de diseño por lo tanto no conducirá a deducir la disminución de la eficiencia comparada con el ciclo ideal.

Existe una alta sensibilidad en la eficiencia de los componentes. Por ejemplo para  $\eta_{compresor}$  ,  $\eta_{turbina} = 0.85$  , **la eficiencia del ciclo es dos tercios de la del valor ideal.**

La potencia máxima ocurre a un valor de  $\pi_s$  o relación de presión  $\Pi$  menor que para el máximo de  $\eta$ .

La **máxima potencia y la máxima eficiencia** dependen fuertemente de la **máxima razón de temperaturas**  $T_4/T_0$  .

En las **Figuras 28 y 29** se muestra un diagrama, en términos de  $h-s$  y  $P-v$  , de un **ciclo Brayton** con compresor y turbina no ideales.

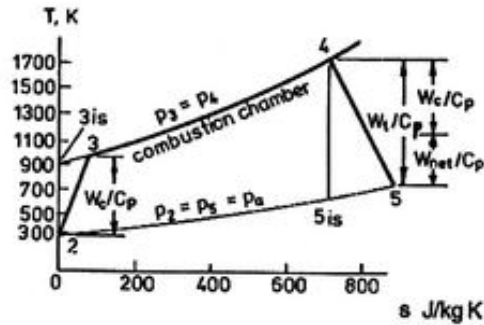


Figura 28. Diagrama T - s de un ciclo ideal de Brayton.

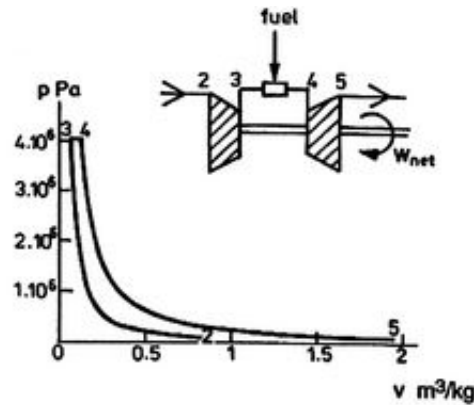


Figura 29. Diagrama P - v de un ciclo ideal de Brayton.

En estos diagramas la relación de compresión es 40 ,  $T_0 = 288\text{ K}$  ,  $T_4 = 1700\text{ K}$  , y las eficiencias del compresor y la turbina son 0.9 .

### 3.19. Eficiencia de ciclos por Segunda Ley de la Termodinámica

En las secciones anteriores se definió la eficiencia térmica así como el coeficiente de funcionamiento (*coefficient of performance, cop*) como una medida del desempeño de los dispositivos. Ya que estos son definidos con base en la primera ley se conocen como **eficiencias por primera ley**  $\eta_1$  . Sin embargo esta eficiencia no hace referencia al máximo desempeño posible.

Como ejemplo considere dos máquinas térmicas, ambas con la eficiencia térmica

$$\eta_{thermal} = \frac{\text{Trabajo neto}}{\text{Calor de entrada}} \quad (183)$$

del 30%, pero la máquina térmica A opera con una fuente a 600 K , mientras que la B opera a 1000 K y ambas ocupan la temperatura atmosférica para desechar

calor a 300 K . A primera vista ambas convierten la misma fracción de calor en trabajo. Sin embargo observemos que

$$\begin{aligned}\eta_{rev,A} &= 1 - \frac{300}{600} = 50\% \\ \eta_{rev,B} &= 1 - \frac{300}{1000} = 70\%\end{aligned}\tag{184, 185}$$

Ahora es evidente que la máquina térmica *B* tiene un potencial de trabajo más grande que la máquina *A* . Es decir que la máquina *B* se desempeña pobremente ante la máquina, aun cuando ambas tienen la misma eficiencia térmica.

Para medir el desempeño de los dispositivos definimos la **eficiencia de segunda ley**  $\eta_{II}$  como la relación entre la eficiencia térmica real y la eficiencia térmica máxima posible (reversible) tal que,

$$\eta_{II} = \frac{\eta_{th}}{\eta_{rev}}\tag{186}$$

Con base en esta definición, las **eficiencias por segunda ley de los dos sistemas** anteriores están dados por

$$\begin{aligned}\eta_{II,A} &= \frac{30\%}{50\%} = 60\% \\ \eta_{II,B} &= \frac{30\%}{70\%} = 43\%\end{aligned}\tag{187, 188}$$

Esto es, la máquina térmica *A* convierte 60% del potencial del trabajo disponible en trabajo útil. Esta proporción es de sólo el 43% para la máquina térmica *B* .

La eficiencia de segunda ley también puede expresarse como **la relación entre el trabajo útil y la salida de trabajo máximo posible (reversible)**, tal que

$$\eta_{II} = \frac{W_{util}}{W_{rev}}\tag{189}$$

para dispositivos productores de trabajo. Esta última definición es más general porque puede aplicarse tanto a procesos (como turbinas) como a ciclos. Es importante notar que la eficiencia por segunda ley está comprendida entre los valores 0 y 1 , es decir no puede exceder el 100%.

También es posible definir una eficiencia para dispositivos no cíclicos (como compresores) y cíclicos (como refrigeradores o bombas de calor), que trabajan con la entrada de trabajo, así podemos escribir

$$\eta_{II} = \frac{W_{rev}}{W_{util}} \quad (190)$$

Para dispositivos cíclicos como refrigeradores y bombas de calor podemos expresar la eficiencia por **segunda ley** como

$$\eta_{II} = \frac{COP}{COP_{rev}} \quad (191)$$

Las definiciones anteriores para **la eficiencia por segunda ley** no se aplican a dispositivos que no están destinados a producir o consumir trabajo. Por tanto es necesaria una definición más general. Sin embargo no hay un acuerdo en una definición general de eficiencia por segunda ley, por lo que se pueden encontrar diferentes definiciones para el mismo dispositivo. La eficiencia por segunda ley está ideada para servir como medida de aproximación a la operación reversible, por ello su valor debe cambiar de cero en el peor de los casos (destrucción completa de exergía) a la unidad en el mejor de los casos (sin destrucción de exergía), así podemos definir

$$\eta_{II} = \frac{\text{Exergía recuperada}}{\text{Exergía suministrada}} = 1 - \frac{\text{Exergía destruida}}{\text{Exergía suministrada}} \quad (192)$$

Es importante tener en mente que de acuerdo con la **segunda ley** se establece un límite termodinámico para la transformación de la energía y que cada mecanismo de transformación representa una destrucción de exergía debido a los efectos disipativos de las irreversibilidades.

## Conclusiones

Como hemos visto hasta ahora, la **Segunda Ley de la Termodinámica** hace referencia a la espontaneidad de los procesos que ocurren de manera natural, es decir, esta ley indica la dirección en la que ocurren las **transformaciones energéticas**. Nos referimos a **espontaneidad** a aquellos procesos donde se tiene un cambio de estado de un mayor potencial a un menor potencial como la transferencia de calor de los cuerpos a temperatura más alta a aquellos de temperatura más baja, una caída de agua, entre otros.

La Segunda Ley tiene su origen en la observación como se indica en los enunciados de Kelvin-Planck o Clausius tal que es imposible construir una máquina térmica **cíclica** que transforme calor en trabajo sin aumentar la energía termodinámica del ambiente. Debido a esto podemos concluir que el rendimiento energético de una **máquina térmica cíclica** que convierte calor en trabajo siempre será menor a la unidad y ésta estará más próxima a la unidad cuanto mayor sea el rendimiento energético de la misma. Es decir, **mientras mayor sea**

**el rendimiento energético** de una máquina térmica, **menor será el impacto en el ambiente**, y viceversa.

Como consecuencia de la Segunda Ley aparece la propiedad termodinámica **entropía**. Esta una magnitud mide la parte de la energía que no puede utilizarse para producir un trabajo. Muchos autores se refieren a esta propiedad como el grado de **desorden** que poseen los sistemas; sin embargo lo correcto es referirse a ella como la remoción de una restricción del sistema y el grado **desorganización** del sistema. Se debe notar que la entropía es una carencia de organización de un sistema aislado que nunca disminuye ante procesos inducidos.

En los siguientes capítulos llevaremos a cabo la aplicación de la Primera y Segunda leyes de la termodinámica que nos permiten estimar el comportamiento físico diversos sistemas. Dichos principios son aplicados a sistemas de conversión de energía.