

CAPITULO 15. SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA Y ENTROPIA.

La primera ley de la termodinámica es la ley de conservación de la energía generalizada para incluir el calor como una forma de transferencia de energía. Esta ley sólo afirma que un aumento en algunas de las formas de energía debe estar acompañado por una disminución en alguna otra forma de la misma. La primera ley no produce ninguna restricción sobre los tipos de conversiones de energía que pueden ocurrir. Además no hace distinción entre el trabajo y el calor. De acuerdo con la primera ley, la energía interna de un sistema se puede incrementar ya sea agregando calor o realizando un trabajo sobre el sistema. Pero existe una diferencia muy importante entre el trabajo y el calor que no se evidencia de la primera ley. Por ejemplo, es posible convertir completamente el trabajo en calor, pero en la práctica, es imposible convertir completamente el calor en trabajo sin modificar los alrededores.

La segunda ley de la termodinámica establece cuales procesos de la naturaleza pueden ocurrir o no. De todos los procesos permitidos por la primera ley, solo ciertos tipos de conversión de energía pueden ocurrir. Los siguientes son algunos procesos compatibles con la primera ley de la termodinámica, pero que se cumplen en un orden gobernado por la segunda ley. 1) Cuando dos objetos que están a diferente temperatura se ponen en contacto térmico entre sí, el calor fluye del objeto más cálido al más frío, pero nunca del más frío al más cálido. 2) La sal se disuelve espontáneamente en el agua, pero la extracción de la sal del agua requiere alguna influencia externa. 3) Cuando se deja caer una pelota de goma al piso, rebota hasta detenerse, pero el proceso inverso nunca ocurre. Todos estos son ejemplos de procesos *irreversibles*, es decir procesos que ocurren naturalmente en una sola dirección. Ninguno de estos procesos ocurre en el orden temporal opuesto. Si lo hicieran, violarían la segunda ley de la termodinámica. La naturaleza unidireccional de los procesos termodinámicos establece una dirección del tiempo.

La segunda ley de la termodinámica, que se puede enunciar de diferentes formas equivalentes, tiene muchas aplicaciones prácticas. Desde el punto de vista de la ingeniería, tal vez la más importante es en relación con la eficiencia limitada de las máquinas térmicas. Expresada en forma simple, la segunda ley afirma que no es posible construir una máquina capaz de convertir por completo, de manera continua, la energía térmica en otras formas de energía.

15.1. MAQUINAS TERMICAS.

15.1.1 Máquina térmica.

Una *máquina térmica* es un dispositivo que convierte energía térmica en otras formas útiles de energía, como la energía eléctrica y/o mecánica. De manera explícita, una máquina térmica es un dispositivo que hace que una sustancia de trabajo recorra un proceso cíclico durante el cual 1) se absorbe calor de una fuente a alta temperatura, 2) la máquina realiza un trabajo y 3) libera calor a una fuente a temperatura más baja.

Por ejemplo, en un motor de gasolina, 1) el combustible que se quema en la cámara de combustión es el depósito de alta temperatura, 2) se realiza trabajo mecánico sobre el pistón y 3) la energía de desecho sale por el tubo de escape. O en un proceso característico para producir electricidad en una planta de potencia, el carbón o algún otro tipo de combustible se quema y el calor generado se usa para producir vapor de agua. El vapor se dirige hacia las aspas de una turbina, poniéndola a girar. Posteriormente, la energía asociada a dicha rotación se usa para mover un generador eléctrico.

Como se menciono antes, una máquina térmica transporta alguna sustancia de trabajo a través de un proceso cíclico, definido como aquel en el que la sustancia regresa a su estado inicial. Como ejemplo de un proceso cíclico, considérese la operación de una máquina de vapor en la cual la sustancia de trabajo es el agua. El agua se lleva a través de un ciclo en el que primero se convierte a vapor en una caldera y después de expande contra un pistón. Después que el vapor se condensa con agua fría, se regresa a la caldera y el proceso se repite.

En la operación de cualquier máquina térmica, se extrae una cierta cantidad de calor de una fuente a alta temperatura, se hace algún trabajo mecánico y se libera otra cantidad de calor a una fuente a temperatura más baja. Resulta útil representar en forma esquemática una máquina térmica como se muestra en la figura 15.1. La máquina, representada por el círculo en el centro del diagrama, absorbe cierta cantidad de calor Q_C (el subíndice C se refiere a caliente) tomado de la fuente a temperatura más alta. Hace un trabajo W y libera calor Q_F (el subíndice F se refiere a frío) a la fuente de temperatura más baja. Debido a que la sustancia de trabajo se lleva a través de un ciclo, su energía interna inicial y final es la misma, por lo que la variación de energía interna es cero, es

decir $\Delta U = 0$. Entonces, de la primera ley de la termodinámica se tiene que “**el trabajo neto W realizado por la máquina es igual al calor neto que fluye hacia la misma**”. De la figura 15.1, el calor neto es $Q_{neto} = Q_C - Q_F$, por lo tanto el trabajo es:

$$W = Q_C - Q_F \quad (15.1)$$

donde Q_C y Q_F se toman como cantidades positivas. Si la sustancia de trabajo es un gas, el trabajo neto realizado en un proceso cíclico es igual al área encerrada por la curva que representa a tal proceso en el diagrama PV .

15.1.2 Eficiencia térmica.

La eficiencia térmica, e (o simplemente eficiencia), de una máquina térmica se define como la razón entre el trabajo neto realizado y el calor absorbido durante un ciclo, se escribe de la forma:

$$e = \frac{W}{Q_C} = \frac{Q_C - Q_F}{Q_C} = 1 - \frac{Q_F}{Q_C} \quad (15.2)$$

Se puede pensar en la eficiencia como la razón de lo que se obtiene (trabajo mecánico) a lo que se paga por (energía). Este resultado muestra que una máquina térmica tiene una eficiencia de 100% ($e = 1$) sólo si $Q_F = 0$, es decir, si no se libera calor a la fuente fría. En otras palabras, una máquina térmica con una eficiencia perfecta deberá convertir toda la energía calórica absorbida Q_C en trabajo mecánico. La segunda ley de la termodinámica, que enseguida analizamos, establece que esto es imposible.

15.2. SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA.

Existen diferentes formas de enunciar la segunda ley de la termodinámica, pero en su versión más simple, establece que “**el calor jamás fluye espontáneamente de un objeto frío a un objeto caliente**”.

15.2.1 Forma de Kelvin – Planck de la segunda ley de la termodinámica.

En la práctica, se encuentra que todas las máquinas térmicas sólo convierten una pequeña fracción del calor absorbido en trabajo mecánico. Por ejemplo un buen motor de un automóvil tiene una eficiencia aproximada de 20% y los motores diesel tienen una eficiencia en el rango de 35% a 40%. En base a este hecho, el enunciado de Kelvin – Planck de la segunda ley de la termodinámica es el siguiente:

“es imposible construir una máquina térmica que, operando en un ciclo, no tenga otro efecto que absorber la energía térmica de una fuente y realizar la misma cantidad de trabajo”.

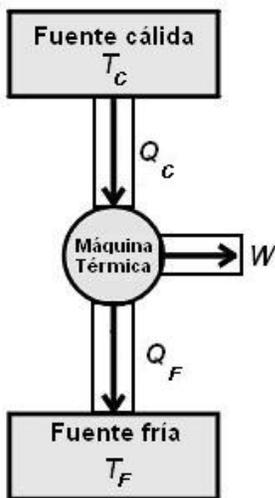


Figura 15.1 Representación esquemática de una máquina térmica.

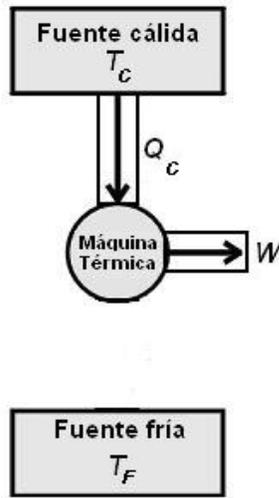


Figura 15.2 Representación esquemática de una máquina térmica imposible de construir.

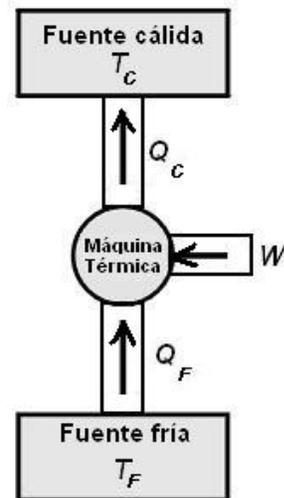


Figura 15.3 Representación esquemática de un refrigerador.

Esto es equivalente a afirmar que “*es imposible construir una máquina de movimiento perpetuo (móvil perpetuo) de segunda clase*”, es decir, una máquina que pudiera violar la segunda ley de la termodinámica. (Una máquina de movimiento perpetuo de primera clase es aquella que puede violar la primera ley de la termodinámica (conservación de la energía), también es imposible construir una máquina de este tipo). La figura 15.2 es un diagrama esquemático de una máquina térmica perfecta imposible de construir.

Un refrigerador es una máquina térmica que opera en sentido inverso, como se muestra de manera esquemática en la figura 15.3. La máquina absorbe calor Q_F de la fuente fría y entrega calor Q_C a la fuente cálida. Esto sólo puede ser posible si se hace trabajo sobre el refrigerador. De la primera ley, se ve que el calor cedido a la fuente caliente debe ser igual a la suma del trabajo realizado y el calor absorbido de la fuente fría. Por lo tanto, se ve que el refrigerador transfiere calor del cuerpo más frío a un cuerpo más cálido (la cocina).

15.2.2 Enunciado de Clausius de la segunda ley de la termodinámica.

Resulta deseable construir un refrigerador que pueda realizar su proceso con el mínimo de trabajo. Si se pudiera construir uno donde el proceso de refrigeración se realice sin ningún trabajo, se tendría un refrigerador perfecto. Esto es imposible, porque se violaría la segunda ley de la termodinámica, que es el enunciado de Clausius de la segunda ley (Rudolf Clausius, alemán, 1822-1888):

“es imposible construir una máquina cíclica, que no tenga otro efecto que transferir calor continuamente de un cuerpo hacia otro, que se encuentre a una temperatura más elevada”.

En términos sencillos, *el calor no puede fluir espontáneamente de un objeto frío a otro cálido*. Este enunciado de la segunda ley establece la dirección del flujo de calor entre dos objetos a diferentes temperaturas. El calor sólo fluirá del cuerpo más frío al más cálido si se hace trabajo sobre el sistema.

Aparentemente los enunciados de Kelvin – Planck y de Clausius de la segunda ley no están relacionados, pero son equivalentes en todos sus aspectos. Se puede demostrar (pero aquí no lo hacemos) que si un enunciado es falso, el otro también lo es.

Ejemplo 15.1 a) Calcular la eficiencia de una máquina que usa 2000 J de calor durante la fase de combustión y pierde 1500 J por escape y por fricción. b) Si otra máquina tiene una eficiencia de 20% y pierde 3000 J de calor por fricción, calcular el trabajo que realiza.

Solución: a) la eficiencia de una máquina esta dada por la ecuación 15.2.

$$e = 1 - \frac{Q_F}{Q_C} = 1 - \frac{1500}{2000} = 0.25 \text{ ó } 25\%.$$

b) usando la ecuación 15.2 en la forma $e = \frac{W}{Q_C} = 1 - \frac{Q_F}{Q_C}$ se calcula Q_C y después se despeja W .

$$\frac{Q_F}{Q_C} = 1 - e \Rightarrow Q_C = \frac{Q_F}{1 - e} = \frac{3000J}{1 - 0.2} = 3750J$$

$$e = \frac{W}{Q_C} \Rightarrow W = eQ_C = 0.2 \times 3750J = 750J$$

15.3 PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES.

Los procesos reales se producen en una dirección preferente. Es así como el calor fluye en forma espontánea de un cuerpo más cálido a otro más frío, pero el proceso inverso sólo se puede lograr con alguna influencia externa. Cuando un bloque desliza sobre una superficie, finalmente se detendrá. La energía mecánica del bloque se transforma en energía interna del bloque y de la superficie. Estos procesos unidireccionales se llaman *procesos irreversibles*. En general, un proceso es irreversible si el sistema y sus alrededores no pueden regresar a su estado inicial.

Por el contrario, un proceso es *reversible* si su dirección puede invertirse en cualquier punto mediante un cambio infinitesimal en las condiciones externas. Una transformación reversible se realiza mediante una sucesión de estados de equilibrio del sistema con su entorno y es posible devolver al sistema y su entorno al estado inicial por el mismo camino. Reversibilidad y equilibrio son, por tanto, equivalentes. Si un proceso real se produce en forma cuasiestática, es decir lo suficientemente lento como para que cada estado se desvíe en forma infinitesimal del equilibrio, se puede considerar reversible. En los procesos reversibles, el sistema nunca se desplaza más que diferencialmente de su equi-

librio interno o de su equilibrio con su entorno. Si una transformación no cumple estas condiciones es irreversible.

En la realidad, las transformaciones reversibles no existen, ya que no es posible eliminar por completo efectos disipativos, como la fricción, que produzcan calor o efectos que tiendan a perturbar el equilibrio, como la conducción de calor por diferencias de temperatura. Por lo tanto no debe sorprender que los procesos en la naturaleza sean irreversibles. El concepto de proceso reversible es de especial importancia para establecer el límite teórico de la eficiencia de las máquinas térmicas.

15.4 MÁQUINA DE CARNOT.

El ciclo de Carnot (Sadi Carnot, francés, 1796 – 1832), es de gran importancia desde el punto de vista práctico como teórico. Carnot demostró que una máquina térmica que operara en un ciclo ideal reversible entre dos fuentes de calor, sería la máquina más eficiente posible. Una máquina ideal de este tipo, llamada *máquina de Carnot*, establece un límite superior en la eficiencia de todas las máquinas. Esto significa que el trabajo neto realizado por una sustancia de trabajo llevada a través de un ciclo de Carnot, es el máximo posible para una cantidad dada de calor suministrado a la sustancia de trabajo. El teorema de Carnot se enuncia de la siguiente forma:

“ninguna máquina térmica real que opera entre dos fuentes de calor, puede ser más eficiente que una máquina de Carnot, operando entre las dos mismas fuentes”.

Para describir el ciclo de Carnot, se debe suponer que la sustancia que trabaja entre las temperaturas T_C y T_F es un gas ideal contenido en un cilindro con un émbolo móvil en un extremo. Las paredes del cilindro y del émbolo no son conductores térmicos, por lo que no hay pérdida de calor al ambiente. El ciclo de Carnot es un proceso cíclico reversible que utiliza un gas ideal, que consta de dos procesos isotérmicos y de dos procesos adiabáticos, como se muestra en la figura 15.4, donde se indican los cuatro pasos del ciclo.

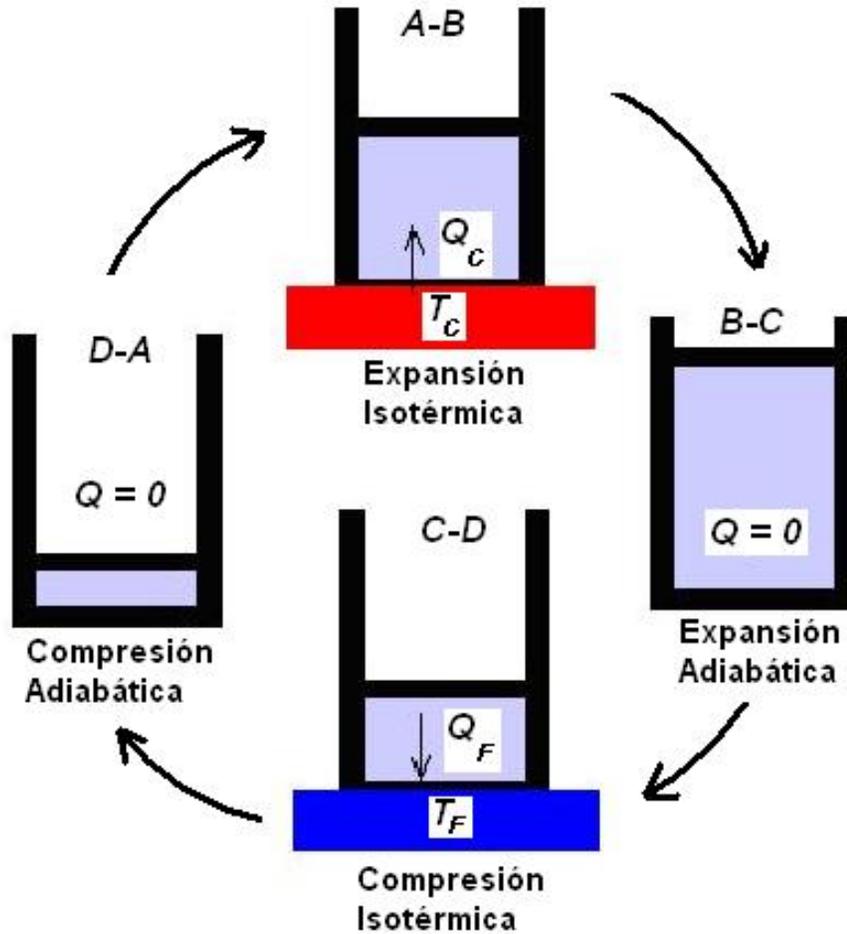


Figura 15.4 Diagrama esquemático del ciclo de Carnot.

La representación gráfica del ciclo de Carnot en un diagrama PV se muestra en la figura 15.5, donde:

1. El proceso A-B es una expansión isotérmica a la temperatura T_C , donde el gas se pone en contacto térmico con una fuente de calor a esa T_C . Durante el proceso, el gas absorbe calor Q_C de la fuente desde la base del cilindro y realiza trabajo W_{AB} al subir el émbolo.
2. En el proceso B-C, la base del cilindro se reemplaza por una pared térmicamente no conductora y el gas se expande adiabáticamente. Durante el proceso la temperatura baja de T_C a T_F y el gas realiza trabajo W_{BC} al elevar el émbolo.

3. En el proceso C-D el gas se coloca en contacto térmico con una fuente de calor a temperatura T_F y se comprime isotérmicamente a una temperatura T_F . Durante el proceso, el gas libera calor Q_F a la fuente y el trabajo realizado sobre el gas por un agente externo es W_{CD} .
4. En el proceso final D-A, la base del cilindro se reemplaza por una pared térmicamente no conductora y el gas se comprime adiabáticamente. La temperatura del gas aumenta de T_F a T_C y el trabajo realizado sobre el gas por un agente externo es W_{DA} .

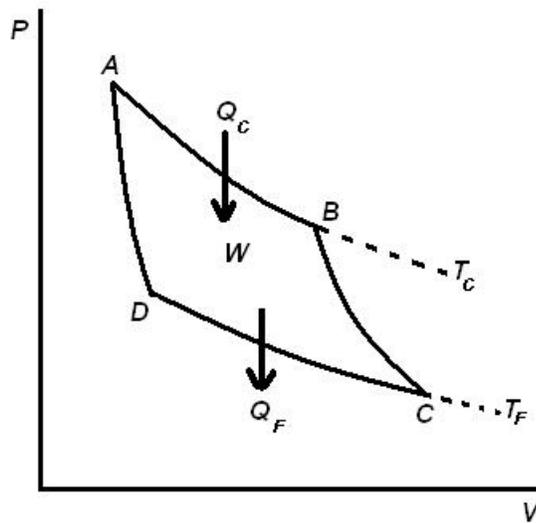


Figura 15.5 Diagrama PV del ciclo de Carnot.

Ejemplo 15.2. Calcular la eficiencia de una máquina térmica que opera usando un gas ideal en un ciclo de Carnot.

Solución: Durante la expansión isotérmica A-B en la figura 15.5, como la temperatura no cambia, la energía interna permanece constante. Por la primera ley, en este proceso el trabajo W_{AB} realizado por el gas es igual al calor absorbido Q_{Cal} (en este ejemplo Q_{Cal} y T_{Cal} representan el calor y la temperatura de la fuente cálida). Calculando el trabajo, se obtiene:

$$W_{AB} = nRT_{Cal} \ln \frac{V_B}{V_A} = Q_{Cal}$$

Cap. 15. Segunda ley de la termodinámica

De la misma forma, el calor Q_F liberado a la fuente fría durante el proceso de compresión isotérmica C-D es igual al valor absoluto del trabajo W_{CD} :

$$W_{CD} = nRT_F \ln \frac{V_C}{V_D} = Q_F$$

Dividiendo estas dos expresiones, se obtiene:

$$\frac{Q_F}{Q_{Cal}} = \frac{T_F}{T_{Cal}} \frac{\ln(V_C/V_D)}{\ln(V_B/V_A)}$$

Para cualquier proceso adiabático cuasiestático reversible, la temperatura y el volumen se relacionan por la ecuación $TV^{\gamma-1} = \text{constante}$.

Aplicando este resultado a los procesos adiabáticos B-C y D-A, se obtiene:

$$T_{Cal} V_B^{\gamma-1} = T_F V_C^{\gamma-1}$$

$$T_{Cal} V_A^{\gamma-1} = T_F V_D^{\gamma-1}$$

Dividiendo estas ecuaciones, se obtiene:

$$\left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

Este resultado se reemplaza en la ecuación de Q_F/Q_{Cal} , al hacerlo se simplifican los términos logarítmicos, resultado:

$$\frac{Q_F}{Q_{Cal}} = \frac{T_F}{T_{Cal}}$$

Ahora se puede calcular la eficiencia de la máquina térmica de Carnot:

$$e = 1 - \frac{Q_F}{Q_{Cal}} = 1 - \frac{T_F}{T_{Cal}}$$

15.4.1 Eficiencia de una máquina de Carnot.

El trabajo neto realizado en el proceso cíclico reversible de Carnot es igual al área encerrada por la trayectoria $ABCD$ en el diagrama PV de la figura 15.5. Este trabajo neto es igual al calor neto transferido al sistema, $Q_C - Q_F$, ya que el cambio de energía interna es cero. Además la eficiencia térmica de una máquina está dada por la ecuación 15.2:

$$e = \frac{W}{Q_C} = 1 - \frac{Q_F}{Q_C}$$

En el ejemplo 15.2 se demostró que para un ciclo de Carnot, la razón de los calores Q_F/Q_C es:

$$\frac{Q_F}{Q_C} = \frac{T_F}{T_C} \quad (15.3)$$

Por lo tanto, la eficiencia térmica e_C de una máquina de Carnot, está dada por la expresión:

$$e_C = 1 - \frac{T_F}{T_C} \quad (15.4)$$

De acuerdo con este resultado, ***todas las máquinas de Carnot que operen entre las dos mismas temperaturas de manera reversible tienen la misma eficiencia. A partir del ciclo de Carnot, se tiene que la eficiencia de cualquier máquina reversible que opere en un ciclo entre dos temperaturas, es mayor que la eficiencia de cualquier máquina irreversible (real) que opere entre las dos mismas temperaturas.***

De acuerdo a este resultado, la eficiencia es cero si $T_C = T_F$. La eficiencia aumenta a medida que T_F disminuye y aumenta T_C . La eficiencia sólo puede ser igual a 100% si $T_F = 0$. No es posible tener una fuente fría con esa tempe-

ratura, por lo que la eficiencia es siempre menor que la unidad. En la mayoría de los casos prácticos, la fuente fría se encuentra a temperatura ambiente. Por lo tanto, se intenta aumentar la eficiencia elevando la temperatura de la fuente cálida. Todas las máquinas reales son menos eficientes que una máquina de Carnot, ya que siempre están presentes dificultades prácticas como la fricción y las pérdidas de calor por conducción.

Ejemplo 15.3. Una máquina de vapor tiene una caldera que opera a 500 K. El calor transforma el agua en vapor, el cual mueve un pistón. La temperatura de escape es la del aire exterior, de unos 300 K. Calcular la eficiencia térmica de esta máquina de vapor.

Solución: la eficiencia térmica máxima de una máquina que opere entre esas dos temperaturas, es la de Carnot:

$$e_c = 1 - \frac{T_F}{T_C} = 1 - \frac{300}{500} = 0.4 \text{ ó } 40\%$$

Ejemplo 15.4. La máxima eficiencia teórica de un motor de gasolina basada en un ciclo de Carnot, es de 30%. Si el motor libera sus gases a la atmósfera, a 300 K, calcular la temperatura del cilindro inmediatamente después de la combustión. Si la máquina absorbe 850 J de calor de la fuente de calor en cada ciclo, calcular el trabajo que puede realizar en cada ciclo.

Solución: usando la eficiencia de Carnot para encontrar T_C :

$$e_c = 1 - \frac{T_F}{T_C} \Rightarrow T_C = \frac{T_F}{1 - e_c}$$
$$T_C = \frac{300}{1 - 0.3} = 429K$$

Para calcular el trabajo se puede usar la ecuación:

$$e_c = \frac{W}{Q_C} \Rightarrow W = e_c Q_C = 0.3 \times 850 = 255J$$

15.5 ESCALA DE TEMPERATURA ABSOLUTA.

El ciclo de Carnot proporciona una forma de definir una escala de temperaturas que sea independiente de las propiedades del material. La ecuación 15.3 dice que la razón de los calores depende sólo de la temperatura de las dos fuentes. La razón de las dos temperaturas, T_F/T_C , se puede obtener operando una máquina térmica reversible en un ciclo de Carnot entre esas dos temperaturas y midiendo los calores Q_C y Q_F . Es posible determinar la escala de temperatura con referencia a la temperatura de algún punto fijo. La escala de temperatura absoluta o *Kelvin*, se define escogiendo 273.16 K como la temperatura absoluta del punto triple del agua.

La temperatura de cualquier sustancia, se puede obtener de la siguiente manera: 1) se hace que la sustancia recorra un ciclo de Carnot, 2) se mide el calor Q absorbido o liberado por el sistema a cierta temperatura T , 3) se mide el calor Q_3 absorbido o liberado por el sistema cuando se encuentra a la temperatura del punto triple del agua. De la ecuación 15.3 y con este procedimiento, se encuentra que la temperatura desconocida está dada por:

$$T = 273.16K \frac{Q}{Q_3} \quad (15.5)$$

La escala de temperatura absoluta es idéntica a la escala de temperatura de un gas ideal y es independiente de las propiedades del material de trabajo. Por lo tanto puede aplicarse a temperaturas muy bajas. Con esta escala, se define el *cero absoluto como la temperatura de una fuente en la cual una máquina de Carnot no liberará calor alguno*.

15.6 BOMBAS DE CALOR Y REFRIGERADORES.

Una bomba de calor es un dispositivo mecánico usado en la calefacción y refrigeración de casas y edificios. En el modo de calentamiento, un fluido en circulación absorbe calor del exterior y lo libera en el interior de la estructura. Por lo general, el fluido en circulación se encuentra en la forma de vapor a baja presión en el embobinado de la unidad exterior de la estructura, donde ab-

sorbe calor, ya sea del aire o del suelo. El gas se comprime y entra hacia la estructura como vapor caliente a alta presión. En la unidad interior, el gas se condensa en líquido y libera su energía interna almacenada. Cuando la bomba de calor se usa como aire acondicionado, el ciclo anterior se opera en forma inversa.

La figura 15.3 representa también un diagrama esquemático de una bomba de calor, funcionando en su modo de calefacción. La temperatura externa es T_F , temperatura interna es T_C y el calor absorbido por el aire en circulación es Q_F . El compresor realiza trabajo W sobre el fluido y el calor transferido de la bomba de calor (donde dice máquina térmica en la figura 15.3) hacia el interior de la construcción es Q_C .

La eficiencia de una bomba de calor se describe en términos de un número llamado coeficiente de rendimiento, CR , que se define como la razón del calor transferido hacia la fuente de calor y el trabajo realizado para transferir ese calor, en la forma:

$$CR = \frac{\text{calor transferido}}{\text{trabajo realizado}} = \frac{Q_C}{W} \quad (15.6)$$

Normalmente el CR de una bomba de calor es del orden de 4, es decir, el calor transferido hacia la casa es aproximadamente cuatro veces mayor que el trabajo que hace el motor en la bomba de calor. Pero a medida que disminuye la temperatura exterior, se le hace más difícil a la bomba extraer suficiente calor del aire y el CR disminuye hasta valores menores que uno, y es más pequeño mientras menor es la temperatura exterior.

Un refrigerador trabaja en forma parecida a una bomba de calor, donde éste enfría su interior bombeando el calor de los compartimentos para los productos hacia el aire exterior más caliente (figura 15.3). Es un dispositivo cuya finalidad es extraer calor de una fuente fría y cederlo a una fuente caliente. Esto se consigue si se hace trabajo para hacer circular la sustancia refrigerante. En un sistema de refrigeración típico, el motor del compresor (ubicado en su parte inferior) introduce la sustancia refrigerante, en estado gaseoso a alta presión, a través de tubos externos ubicados en la zona posterior (condensador). El gas cede una cantidad de calor Q_C al ambiente, que es la fuente de alta temperatura

y se enfría hasta licuarse. Al llegar a la parte superior, el fluido caliente aún y a alta presión pasa a los tubos de baja presión, a través de una válvula. Estos tubos están en el interior. Ahí el líquido se evapora, absorbiendo del interior, la fuente fría, una cantidad de calor Q_F . Luego el fluido regresa al compresor y el ciclo se reinicia. Se extrae calor para enfriar los alimentos y compensar el calor absorbido por las paredes o la entrada de aire ambiental cada vez que se abre la puerta. Para especificar la calidad del refrigerador se define el coeficiente de rendimiento, CR , como la razón entre el calor absorbido desde la fuente fría y el trabajo hecho por la máquina térmica, en la forma:

$$CR = \frac{\text{calor absorbido}}{\text{trabajo realizado}} = \frac{Q_F}{W} \quad (15.7)$$

Un refrigerador eficiente es aquel que remueve la mayor cantidad de calor de la fuente fría con la menor cantidad de trabajo. Por lo tanto, un buen refrigerador debe tener un coeficiente de rendimiento alto, normalmente de 5 o 6. Un refrigerador imposible tendría un coeficiente de rendimiento infinito.

15.7 ENTROPIA.

El concepto de temperatura está comprendido en la ley cero de la termodinámica y el de energía interna en la primera ley. Tanto la temperatura como la energía interna son funciones de estado. Es decir se pueden utilizar para describir el estado de un sistema. Otra función de estado, relacionada con la segunda ley de la termodinámica, es la función *entropía*.

Para un proceso reversible cuasiestático entre dos estados de equilibrio, si dQ es el calor absorbido o liberado por el sistema durante algún intervalo pequeño de la trayectoria, *el cambio de entropía, dS , entre dos estados de equilibrio está dado por el calor transferido, dQ , dividido entre la temperatura absoluta T del sistema, en ese intervalo.* Es decir:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (15.8)$$

La unidad de medida de la entropía en el SI es J/K. Cuando el sistema absorbe calor, dQ es positivo y la entropía aumenta. Cuando el sistema libera calor, dQ es negativo y la entropía disminuye. La ecuación 15.8 no define la entropía, sino el cambio de entropía.

Al mirar las bellezas de la naturaleza, es fácil reconocer que los eventos de los procesos naturales tienen entre sí un gran factor común. Por ejemplo, el espacio entre los árboles en un bosque es al azar. Si se encuentra un bosque donde todos los árboles están igualmente espaciados, es muy probable que se concluya que el bosque fue plantado por la mano del hombre. De manera similar, las hojas caen al suelo en forma aleatoria. Es muy poco probable encontrar hojas que hayan caído en líneas perfectamente derechas o en montones perfectos. Se pueden expresar estos resultados diciendo que ***un arreglo desordenado es más probable que uno ordenado, si se dejan actuar las leyes de la naturaleza sin interferencia.***

En mecánica estadística, el comportamiento de una sustancia se describe en términos del comportamiento estadístico de los átomos y moléculas de una sustancia. Uno de los principales resultados de este tratamiento es que:

“los sistemas aislados tienden al desorden y la entropía es una medida de ese desorden”

Por ejemplo, si todas las moléculas de gas en el aire de una habitación se movieran juntas en filas, este sería un estado muy ordenado, pero el más improbable. Si se pudieran ver las moléculas, se observaría que se mueven azarosamente en todas las direcciones, encontrándose unas con otras, cambiando sus velocidades después de chocar, moviéndose unas más rápidas que otras. Este es un estado muy desordenado y el más probable.

Todos los estados físicos tienden al estado más probable y ese siempre es el que tiende a aumentar el desorden. Debido a que la entropía es una medida del desorden, una forma alternativa de expresar esto, y otra forma de establecer la segunda ley de la termodinámica es:

“la entropía del Universo crece en todos los procesos naturales”.

Para calcular el cambio de entropía en un proceso finito, se debe reconocer que en el caso general T no es constante. Si dQ es el calor transferido cuando el sistema se encuentra a una temperatura T , entonces el cambio de entropía en un proceso reversible cualquiera entre un estado inicial y un estado final es:

$$\Delta S = \int_i^f dS = \int_i^f \frac{dQ}{T} \quad (15.9)$$

El cambio de entropía de un sistema para ir de un estado inicial a otro final tiene el mismo valor para todas las trayectorias que conectan a los estados. Es decir:

“el cambio en la entropía de un sistema sólo depende de las propiedades de los estados de equilibrio inicial y final”.

En el caso de un proceso reversible y adiabático, no se transfiere calor entre el sistema y sus alrededores, y por lo tanto, en este caso $\Delta S = 0$. Como no hay cambio en la entropía, un proceso adiabático también se conoce como un proceso isentrópico (de igual entropía).

En un ciclo de Carnot, la máquina absorbe calor Q_C de la fuente a alta temperatura T_C y libera calor Q_F la fuente de baja temperatura T_F . Entonces, el cambio total de la entropía en un ciclo es:

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

El signo negativo en el segundo término representa el hecho de que el calor Q_F es liberado por el sistema. Como en el ejemplo 15.2 se demostró que para un ciclo de Carnot se cumple la relación:

$$\frac{Q_F}{Q_C} = \frac{T_F}{T_C}$$

combinando estas dos últimas ecuaciones, se encuentra que el cambio total de entropía para una máquina que opera en un ciclo de Carnot es cero, es decir:

$$\Delta S = 0$$

En general, como la entropía es una función de estado, y sólo depende de las propiedades de cierto estado de equilibrio, se concluye que para cualquier ciclo reversible, $\Delta S = 0$. Otra propiedad importante de la entropía es:

“la entropía del Universo permanece constante en los procesos reversibles”.

15.7.1 Entropía en un proceso reversible de un gas ideal.

Como caso especial, se describirá como calcular el cambio de entropía de un gas ideal en un proceso reversible cuasiestático en el cual se absorbe calor de una fuente. En este proceso, se lleva un gas desde un estado inicial T_i, V_i hasta un estado final T_f, V_f . De acuerdo con la primera ley:

$$dQ = dU + dW = dU + pdV$$

Como para un gas ideal, $dU = nC_V dT$ y $p = nRT/V$, se puede expresar el calor transferido como:

$$dQ = nC_V dT + nRT \frac{dV}{V}$$

Ahora, dividiendo cada término entre T , se puede escribir:

$$\frac{dQ}{T} = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Suponiendo que C_V es constante, se puede integrar la ecuación anterior desde estado inicial T_i, V_i hasta el estado final T_f, V_f , se obtiene:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T} = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (15.10)$$

Esta expresión muestra que ΔS depende sólo de los estados inicial y final y que es independiente de la trayectoria reversible. Además ΔS puede ser negativo o positivo dependiendo de cuando el gas absorbe o libera calor durante el proceso. Por último, para un proceso cíclico (donde $T_i = T_f$ y $V_i = V_f$) se tiene que $\Delta S = 0$.

Ejemplo 15.5 Una sustancia sólida con un calor latente de fusión L_f se funde a una temperatura T_m . Calcular el cambio de entropía cuando se funden m gramos de la sustancia. Hacer el cálculo si se funden 0.3 kg de plomo a 327°C , de calor de fusión 24.5 kJ/kg.

Solución: suponer que el proceso de fusión se produce lentamente en forma reversible. En este caso es posible considerar constante la temperatura T_m . Como el calor latente de fusión es $Q = mL_f$, reemplazando en la ecuación 15.7, se obtiene:

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_m} \int dQ = \frac{Q}{T_m} = \frac{mL_f}{T_m}$$

Con los valores numéricos:

$$\Delta S = \frac{0.3\text{kg} \times 24.5 \times 10^3 \text{ J / kg}}{600\text{K}} = 12.25 \text{ J / K}$$

15.7.2 Entropía en la conducción de calor.

Considerar la transferencia de calor Q , desde una fuente caliente a la temperatura T_C hacia una fuente fría que está a la temperatura T_F . Como la fuente fría absorbe el calor Q , su entropía aumenta en Q/T_F . Al mismo tiempo, la fuente caliente pierde el calor Q , y su entropía disminuye en Q/T_C . El aumento en la entropía de la fuente fría es mayor que la disminución de la entropía en la fuente caliente, ya que T_F es menor que T_C . Por lo tanto, el cambio total en la entropía del sistema es mayor que cero y su valor es:

$$\Delta S = \frac{Q}{T_F} - \frac{Q}{T_C} > 0 \quad (15.11)$$

Ejemplo 15.6 Una fuente fría está a 2° C y una fuente caliente a 127° C. Demostrar que es imposible que una pequeña cantidad de energía calórica, por ejemplo de 10 J, pueda ser transferida desde la fuente fría a la fuente caliente sin disminuir la entropía y en consecuencia violar la segunda ley de la termodinámica.

Solución: se supone que durante la transferencia de calor, las dos fuentes no cambian su temperatura. El cambio en la entropía de la fuente caliente es:

$$\Delta S_C = \frac{Q}{T_C} = \frac{10J}{400K} = 0.025J / K$$

La fuente fría pierde calor y su cambio de entropía es:

$$\Delta S_F = \frac{Q}{T_F} = \frac{-10J}{275K} = -0.036J / K$$

El cambio total de entropía es:

$$\Delta S = \Delta S_C + \Delta S_F = 0.025 - 0.036 = -0.011 J/K$$

Esto es una contradicción al concepto de que la entropía del universo siempre aumenta en los procesos naturales. Es decir, *la transferencia espontánea de calor de un objeto frío a un objeto caliente no puede ocurrir nunca jamás.*

15.7.3 Entropía en una expansión libre.

Considerar un gas ideal en un envase aislado que ocupa inicialmente un volumen V_i a la temperatura inicial T_i , en un espacio separado por una división (membrana) de otra parte del mismo envase, donde hay otro espacio vacío, como se muestra en la figura 15.6. En forma repentina se rompe la membrana, de modo que el gas se expande irreversiblemente hacia la región vacía, hasta ocupar un volumen final V_f . Se calculará el cambio de entropía del gas.

Es evidente que el proceso no es reversible ni cuasiestático. El trabajo realizado por el gas contra el vacío es cero y como el envase está aislado, no hay transferencia de calor durante la expansión, es decir $W = 0$ y $Q = 0$. De la primera ley, se observa que el cambio en la energía interna es cero, por lo tanto $U_i = U_f$. Como el gas es ideal, U depende sólo de la temperatura, por lo que se puede concluir que $T_i = T_f$.

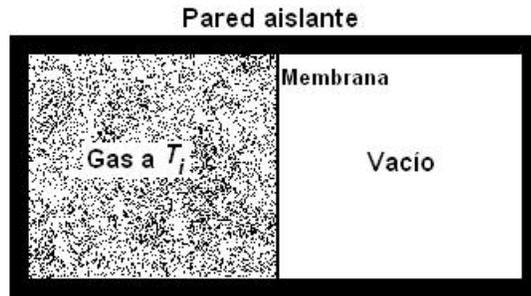


Figura 15.6. Expansión libre de un gas dentro de un envase aislado.

Como el proceso es irreversible, no se puede usar directamente la ecuación 15.8 para calcular el cambio de entropía. Para hacer su cálculo, hay que imaginar un proceso reversible entre los mismos estados inicial y final. Uno simple que se puede elegir, es una expansión isotérmica reversible en la cual el gas empuja lentamente a un émbolo. Ya que T es constante en ese proceso, de la ecuación 15.9 se obtiene:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dQ$$

Pero la integral de dQ es simplemente el trabajo realizado por el gas durante la expansión isotérmica desde V_i hasta V_f , que está dado por la ecuación 13.8. Usando ese resultado, se encuentra que:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (15.12)$$

Como $V_f > V_i$, se concluye que ΔS es positivo y tanto la entropía como el desorden del gas aumentan por efecto de la expansión adiabática. Estos resultados también se pueden obtener de la ecuación 15.10, observando que $T_i = T_f$, por lo tanto $\ln T_f/T_i = \ln 1 = 0$.

Ejemplo 15.7. Calcular el cambio de entropía de 2 moles de un gas ideal que realiza una expansión libre al triple de su volumen original.

Solución: aplicando la ecuación 15.12, con $n = 2$ moles y $V_f = 3V_i$,

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = 2 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J/molK} \times \ln 3 = 18.3 \text{ J/K}$$

15.7.4 Entropía en la transferencia de calor irreversible.

Una sustancia de masa m_1 , calor específico c_1 y temperatura inicial T_1 se pone en contacto térmico con una segunda sustancia de masa m_2 , calor específico c_2 y temperatura inicial T_2 , con $T_2 > T_1$. Las dos sustancias están contenidas en una caja aislante de tal manera que no se pierde calor hacia el ambiente. Se permite que el sistema alcance el equilibrio térmico y se quiere calcular el cambio de entropía del sistema. Por la conservación de la energía, la cantidad de calor Q_1 que pierde una sustancia debe ser igual al calor Q_2 que gana la otra sustancia, entonces:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_f} \frac{dQ_1}{T} + \int_{T_2}^{T_f} \frac{dQ_2}{T}$$

donde T_f es la temperatura final de equilibrio del sistema, que se debe calcular. Esta T_f se calcula sabiendo que $Q_1 = -Q_2$ y como por definición $Q = mc\Delta T$ para cada sustancia, se obtiene:

$$m_1 c_1 (T_f - T_1) = -m_2 c_2 (T_f - T_2)$$

Despejando T_f se tiene:

$$T_f = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

Ahora, integrando la expresión de ΔS , se obtiene:

$$\Delta S = m_1 c_1 \ln \frac{T_f}{T_1} + m_2 c_2 \ln \frac{T_f}{T_2} \quad (15.13)$$

En esta ecuación, uno de los términos es positivo y el otro negativo, pero el término positivo siempre es mayor que el término negativo, dando por resultado un valor positivo de ΔS . Entonces la entropía siempre aumenta en los procesos irreversibles.

La ecuación 15.13 es válida cuando las dos sustancias que se ponen en contacto térmico entre sí, no se mezclan. Si las sustancias son líquidos y se mezclan, el resultado sólo se aplica si los líquidos son idénticos, como en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 15.8. Un kilo de agua a 0°C se mezcla con una cantidad igual de agua a 100°C . Después de que se alcanza el equilibrio, la mezcla tiene una temperatura uniforme de 50°C . Calcular el cambio de entropía del sistema.

Solución: el cambio de entropía se puede calcular con la ecuación 15.13, usando los valores $m_1 = m_2 = 1\text{kg}$, $c_1 = c_2 = 4186 \text{ J/(kgK)}$, $T_1 = 273\text{K}$, $T_2 = 373\text{K}$, $T_f = 323\text{K}$.

$$\Delta S = m_1 c_1 \ln \frac{T_f}{T_1} + m_2 c_2 \ln \frac{T_f}{T_2}$$

$$\Delta S = 1\text{kg} \times 4186 \text{ J/kgK} \ln \frac{323}{273} + 1\text{kg} \times 4186 \text{ J/kgK} \ln \frac{323}{373}$$

$$\Delta S = 704 \text{ J/K} - 602 \text{ J/K} = 102 \text{ J/K}$$

El resultado de este proceso irreversible es que el aumento en la entropía del agua fría es mayor que la disminución de la entropía del agua caliente.

Los casos descritos muestran que el cambio en la entropía de un sistema siempre es positivo para un proceso irreversible. En general, la entropía total y el desorden siempre aumentan en los procesos irreversibles. De estas consideraciones, se puede enunciar la segunda ley de la termodinámica como sigue:

“la entropía total de un sistema aislado que efectúa un cambio no puede disminuir”

Además, si el proceso es irreversible, la entropía total de un sistema aislado siempre aumenta. Por otra parte, en un proceso reversible, la entropía total de un sistema aislado permanece constante. Cuando se trabaja con cuerpos interactuando que no están aislados, se debe recordar que el sistema se refiere a los cuerpos y sus alrededores. Cuando dos sustancias interactúan en un proceso irreversible, el aumento de la entropía de una parte del sistema es mayor que la disminución de la entropía de la otra parte. Por lo tanto, se puede concluir que:

“el cambio en la entropía del Universo debe ser mayor que cero para un proceso irreversible e igual a cero para un proceso reversible”

En el fin, la entropía del Universo deberá alcanzar un valor máximo. En este punto, el Universo se encontrará en un estado de temperatura y densidad uniforme. Todos los procesos físicos, químicos y biológicos terminarán, ya que un estado de desorden perfecto significa que no hay energía disponible para hacer trabajo. Este tenebroso estado de cosas se conoce como la ***“muerte del calor”*** del Universo.

PROBLEMAS.

- 15.1 Una máquina térmica absorbe 360 J de calor y realiza un trabajo de 25 J en cada ciclo. Calcular: a) la eficiencia de la máquina, b) el calor liberado en cada ciclo. R: a) 6.94%, b) 335 J.
- 15.2 Una máquina térmica realiza 200 J de trabajo en cada ciclo y tiene una eficiencia de 30%. Para cada ciclo de la operación calcular: a) el calor que absorbe, b) el calor que se libera.
- 15.3 Una máquina térmica tiene una potencia de salida de 5 kW y una eficiencia de 25%. Si la máquina libera 8000 J de calor en cada ciclo, calcular: a) el calor absorbido en cada ciclo, b) el tiempo que tarda en completar cada ciclo.
- 15.4 Una máquina térmica trabaja con una eficiencia de 32% durante el verano, cuando el agua de mar usada para enfriamiento está a 20° C. La planta utiliza vapor a 350° C para accionar las turbinas. Suponiendo que la eficiencia de la planta cambia en la misma proporción que la eficiencia ideal ¿Cuál es la eficiencia de la planta en invierno cuando el agua de mar se encuentra a 10° C? R: 33%.
- 15.5 Una central eléctrica nuclear genera 1200 MW y tiene una eficiencia de 30 %. Si se utilizara un río cuyo caudal es 10^6 kg/s para liberar el exceso de energía térmica, ¿en cuánto variaría la temperatura promedio del río? R: 0.95 K.
- 15.6 El calor absorbido por una máquina es el triple del trabajo que realiza. a) ¿Cuál es su eficiencia térmica?, b) ¿que fracción del calor absorbido se libera a la fuente fría? R: a) 33.3%, b) 66.7%.
- 15.7 Una máquina con una eficiencia de 20% se utiliza para acelerar un tren desde el reposo hasta 5 m/s. Se sabe que una máquina ideal (de Carnot) con los mismos depósitos fríos y caliente aceleraría el mismo tren desde el reposo hasta una velocidad de 6.5 m/s empleando la misma cantidad de combustible. Si la máquina emplea aire a 300 K como un depósito frío, encuentre la temperatura del vapor que sirve como depósito caliente. R: 175° C.

- 15.8 Una máquina absorbe 1600 J de una fuente caliente y libera 1000 J a la fuente fría en cada ciclo. Calcular: a) la eficiencia de la máquina, b) el trabajo que realiza en cada ciclo, c) la potencia de salida de la máquina si cada ciclo dura 0.3s. R: a) 37.5%, b) 600 J, c) 2 kW.
- 15.9 Una máquina térmica opera entre dos fuentes a temperaturas de 20° C y de 300° C. Calcular la máxima eficiencia de esta máquina.
- 15.10 La eficiencia de una máquina de Carnot es 30%. La máquina absorbe 800 J de calor por ciclo de una fuente caliente a 500 K. Calcular: a) el calor liberado por ciclo, b) la temperatura de la fuente fría. R: a) 560 J, b) 350 K.
- 15.11 Una máquina de Carnot tiene una potencia de salida de 150 kW. La máquina opera entre dos fuentes a temperaturas de 20° C y de 500° C. Calcular: a) la energía calórica que absorbe por hora, b) la energía calórica que pierde por hora.
- 15.12 Se ha propuesto construir una central de energía que haga uso del gradiente vertical de temperatura del océano, que opere entre la temperatura de la superficie, de 20° C, y otra a una profundidad de cerca de 1 km, de 5° C. a) Calcular la eficiencia de esa central. b) Si la potencia de salida de la central es 75 MW, calcular la energía térmica que se extrae del océano por hora. c) De acuerdo al resultado de a), ¿piensa que es posible esta central de energía? R: a) 5.1%, b) 5.3×10^{12} J.
- 15.13 Una máquina térmica opera en un ciclo de Carnot entre 80° C y 350° C. Absorbe 20000 J de calor de la fuente caliente por cada ciclo de 1 s de duración. Calcular: a) la máxima potencia de salida de esta máquina, b) el calor liberado en cada ciclo.
- 15.14 Una de las máquinas más eficientes que se han construido opera entre 430° C y 1870° C, con una eficiencia de 42%. Calcular: a) su eficiencia teórica máxima, b) su potencia de salida, si absorbe 1.4×10^5 J de calor cada segundo. R: a) 67.2%, b) 58.8 kW.
- 15.15 Un gas ideal se lleva a través de un ciclo de Carnot. La expansión isotérmica se produce a 250° C y la compresión isotérmica se produce a

50° C. Si el gas absorbe 1200 J de calor durante la expansión isotérmica, calcular: a) el calor liberado en cada ciclo a la fuente fría, b) el trabajo neto realizado por el gas en cada ciclo. R: a) 741 J, b) 459 J.

- 15.16 El motor de un automóvil, opera con el ciclo mostrado en la figura 15.7, llamado ciclo de Otto idealizado. En un cilindro del motor, justo después de la combustión (estado B), el gas está confinado a un volumen de 50 cm³ y su presión es de 3x10⁶ Pa. En el proceso adiabático BC, el émbolo se mueve hacia fuera a un volumen final de 300 cm³ mientras el gas se expande sin perder calor. En el proceso CD el volumen permanece constante y la presión descende, de modo que en D es la mitad que en C. El proceso DA también es adiabático. Si la mezcla aire - gasolina pulverizada se comporta como gas ideal de $c_v=5/2R$ y $\gamma = 1.4$, calcular a) las siguiente razones de presión: P_B/P_A , P_C/P_B , P_D/P_C y P_A/P_D , b) las siguiente razones de temperatura T_B/T_A , T_C/T_B , T_D/T_C y T_A/T_D , c) la eficiencia del ciclo.

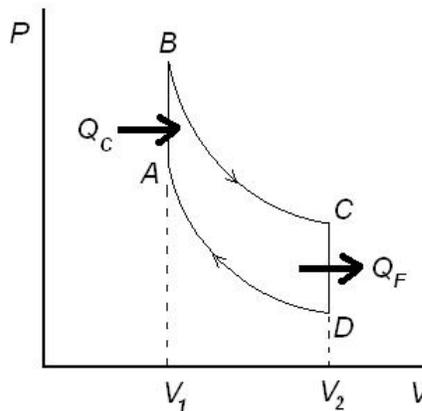


Figura 15.7. Problema 15.16

- 15.17 Dos máquinas térmicas tienen eficiencias e_1 y e_2 . Las dos operan de tal forma que el calor que libera la que tiene eficiencia e_1 es el calor de entrada de la que tiene eficiencia e_2 . Demuestre que la eficiencia total está dada por $e = e_1 + e_2 - e_1e_2$.
- 15.18 Cierta refrigeradora que tiene un coeficiente de rendimiento igual a 5 y en cada ciclo absorbe 140 J de calor del depósito frío. Calcular: a) el trabajo hecho sobre la sustancia refrigerante en cada ciclo, b) el calor liberado hacia el depósito caliente (ambiente).

Cap. 15. Segunda ley de la termodinámica

- 15.19 Calcular el coeficiente de rendimiento de un refrigerador que opera con una eficiencia de Carnot entre las temperaturas -3°C y 27°C . R: 9.
- 15.20 Calcular el coeficiente de rendimiento de una bomba de calor que lleva calor del exterior a -3°C hacia el interior de una casa a 22°C .
- 15.21 Calcular el trabajo que se requiere, usando un refrigerador ideal de Carnot, para remover 1 J de energía calórica de helio a 4 K y liberarla al medio ambiente de una habitación a 20°C . R: 72.2 J.
- 15.22 Un refrigerador ideal es equivalente a una máquina de Carnot que opera a la inversa, donde el calor Q_F se absorbe de una fuente fría y el calor Q_C se libera a una fuente caliente. a) Demuestre que el trabajo que se debe realizar para que funcione el refrigerador es $W = \frac{T_C - T_F}{T_F} Q$.
b) Demuestre que el coeficiente de rendimiento del refrigerador ideal es $CR = \frac{T_F}{T_C - T_F}$.
- 15.23 Calcular el cambio de entropía cuando un mol de plata (108 g) se funde a 961°C .
- 15.24 Calcular el cambio de entropía cuando: a) se funde 1.5 kg de hielo a 1 atm, b) se condensa 1.5 kg de vapor a 1 atm.
- 15.25 Una congeladora hermética tiene una temperatura inicial de 25°C y una presión de 1 atm. El aire se enfría después hasta -18°C . Calcular el cambio de entropía si: a) el volumen se mantiene constante, b) la presión se mantuviera en 1 atm durante todo el enfriamiento. Analizar los resultados y comparar.
- 15.26 Una herradura de hierro de 0.5 kg se saca de un horno a 1000°C y se sumerge en 4 kg de agua a 10°C . Calcular el cambio de entropía total si no se pierde calor al ambiente. R: 735.4 J/K.
- 15.27 Un trozo de aluminio de 100 g a una temperatura de 125°C se coloca en $\frac{1}{2}$ lt de agua a 25°C . Calcular el aumento de entropía del sistema cuando se alcanza el equilibrio. R: 28 J/K.

- 15.28 Una avalancha de nieve con una masa de 100 kg, desliza colina abajo una distancia vertical de 200 m. Calcular el cambio en la entropía si el aire de la montaña está a -3°C . R: 7260 J/K.
- 15.29 Calcular la disminución en la entropía de 1 mol de helio, que se enfría a 1 atm desde una temperatura ambiente de 293 K hasta una temperatura final de 4 K (c_p del helio es 21 J/mol K).
- 15.30 Calcular el cambio de entropía cuando 250 g de agua se calientan desde 20°C hasta 80°C . R: 195 J/K.
- 15.31 Un envase contiene 500 g de hielo a 0°C . Calcular el cambio de entropía del hielo al descongelarse completamente.
- 15.32 Calcular el cambio de entropía cuando un mol de gas ideal monoatómico se calienta cuasiestáticamente a volumen constante, de 300 K a 400 K. R: 3.6 J/K.
- 15.33 Calcular el cambio de entropía cuando un kg de mercurio, que está al inicio a -100°C se calienta lentamente hasta 100°C . El calor de fusión del mercurio es 1.17×10^4 J/kg, su temperatura de fusión es -39°C y el calor específico es 138 J/kg $^{\circ}\text{C}$.
- 15.34 Un mol de gas ideal monoatómico se lleva a través del siguiente ciclo: una expansión isotérmica AB desde el punto A(10lt, 5atm) hasta el punto B(50lt, 1atm), una compresión isobárica BC desde el punto B(50lt, 1atm) hasta el punto C(10lt, 1atm) y un aumento de presión isocoro CA desde el punto C(10lt, 1atm) hasta el punto A(10lt, 5atm). a) Dibujar el ciclo ABCA en el diagrama PV. Calcular: b) el trabajo neto realizado por el gas, c) el calor agregado al gas, d) el calor liberado por el gas, e) la eficiencia del ciclo, f) el cambio de entropía del ciclo. R: b) 4100 J, c) 14200 J, d) 10100 J, e) 28.8 %.
- 15.35 Las superficies del Sol y de la Tierra están aproximadamente a 5700°C y 20°C , respectivamente. Calcular el cambio de entropía cuando se transfieren 1000 J de energía térmica desde el Sol a la Tierra.

- 15.36 Calcular los cambios de entropía del gas para cada etapa del ciclo de la figura 15.7 y para el ciclo completo. Analizar los resultados.
- 15.37 Un auto de 1500 kg que se mueve a 20 m/s choca contra una pared de concreto. Si la temperatura del aire es 20° C, calcular el cambio de entropía. R: 1020 J/K.
- 15.38 Un recipiente térmicamente aislado de 2 litros está dividido en dos partes iguales (figura 15.6). El lado izquierdo contiene 0.044 moles de hidrógeno y el derecho 0.044 moles oxígeno, ambos a temperatura ambiente y presión atmosférica. Calcular el cambio de entropía al eliminar la división y dejar que los gases se mezclen. R: 507 J/K.
- 15.39 Un recipiente térmicamente aislado, de 4.2 litros está dividido en dos partes, una el doble que la otra, como muestra la figura 15.8. El lado izquierdo contiene hidrógeno y el derecho oxígeno, ambos a temperatura a 0° C y presión atmosférica. Calcular el cambio de entropía al eliminar la división y dejar que los gases se mezclen. R: 43.7 J/K.

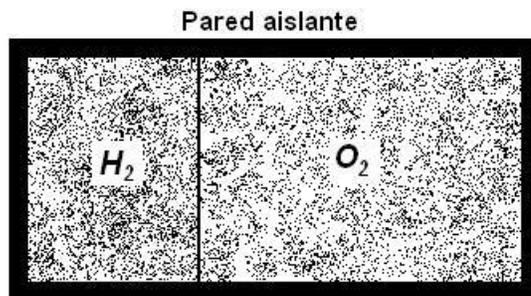


Figura 15.8. Problema 15.39

- 15.40 Si fluyen 3200 J de calor de una fuente de calor a 500 K a otra fuente de 300 K, a través de una varilla de metal conductora, calcular la variación de la entropía de a) la fuente caliente, b) la fuente fría, c) la varilla de metal, d) total.
- 15.41 Un bloque de 2 kg que se mueve con una rapidez inicial de 5 m/s se desliza sobre una mesa rugosa, hasta detenerse por la fricción. Suponiendo que el aire y la mesa están a la temperatura de 20° C, calcular la variación de la entropía. R: 0.085 J/K.

- 15.42 Un bloque de hielo de 6 kg a 0°C se deja caer en un lago a 27°C . Justamente después de que se haya fundido todo el hielo y justamente antes de que el agua del lago se haya calentado, calcular la variación de la entropía de: a) el hielo, b) el lago, c) total. R: a) 7340 J/K, b) -6680 J/K, c) 660 J/K.
- 15.43 Una máquina térmica cíclica opera entre dos fuentes a temperaturas de 300 K y de 500 K. En cada ciclo, la máquina absorbe 700 J de calor de la fuente caliente y realiza un trabajo de 160 J. Calcular la variación de entropía en cada ciclo para: a) cada fuente, b) la máquina, c) total.
- 15.44 Si se mezclan 200 g de agua a 20°C con 300 g de agua a 75°C , calcular: a) la temperatura final de equilibrio de la mezcla, b) la variación de entropía del sistema. R: a) 53°C , b) 7.34 J/K.
- 15.45 Un cubo de hielo de 18 gr a 0°C se calienta hasta que se convierte en vapor. Calcular: a) el aumento de entropía, b) la energía que se requiere para vaporizar el cubo de hielo.
- 15.46 Una máquina opera en un ciclo entre las temperaturas 100°C y 180°C y emite 20000 J de calor por ciclo mientras realiza 1500 J de trabajo por ciclo. Compare la eficiencia de esta máquina con la de una máquina reversible que opera entre las mismas temperaturas. R: 0.4 veces su valor.