

Figura 12 (a) Ciclo reversible superpuesto en una familia de isothermas. (b) Las isothermas están unidas por líneas adiabáticas, formando un conjunto de ciclos de Carnot que aproxima al ciclo dado. (c) a y b son dos puntos arbitrarios en el ciclo, y 1 y 2 son trayectorias reversibles que los unen.

o, en el límite de las diferencias de temperatura infinitesimales entre las isothermas de la figura 12b,

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0, \quad (22)$$

donde \oint indica que la integral es evaluada para una travesía completa del ciclo, comenzando y terminando en el mismo punto arbitrario del ciclo. (Téngase en cuenta que

dQ en la ecuación 22 no es una diferencial exacta, como ya hemos indicado previamente en conexión con la ecuación 31 del capítulo 25. Es decir, no existe una función Q , de la que dQ sea la diferencial. Usamos aquí dQ para significar una cantidad de calor pequeña, no como una diferencial verdadera. En el caso de la figura 12b, dQ significa la pequeña cantidad de calor que entra o sale del sistema a lo largo de un elemento corto de la trayectoria.)

Como ya lo hemos visto en la sección 8-1 en el caso de la energía potencial, si la integral de una variable alrededor de cualquier trayectoria cerrada en un sistema de coordenadas es cero, entonces el valor de esa variable en un punto depende únicamente de las coordenadas del punto y no depende en absoluto de la trayectoria por la que se ha llegado a ese punto. Esta variable se llama *variable de estado*, significando que tiene un valor únicamente característico del estado del sistema, sin importar cómo se llegó a ese estado. La ecuación 22 es una integral de éstas, y por lo tanto dQ/T debe ser un cambio diferencial en una variable de estado. Llamamos a esta nueva variable la *entropía* S , de modo que

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (23)$$

y entonces la ecuación 22 se convierte en

$$\oint dS = 0. \quad (24)$$

La unidad SI para la entropía es J/K.

El punto esencial en las ecuaciones 22 a 24 es que, si bien dQ no es una diferencial exacta, dQ/T sí lo es. La energía potencial gravitatoria U_g , la energía interna E_{int} , la presión p , y la temperatura T son otras variables de estado, y las ecuaciones de la forma $\oint dX = 0$ son válidas para cada una de ellas, donde X se reemplaza por el símbolo apropiado. El calor Q y el trabajo W no son variables de estado; sabemos que, en general $\oint dQ \neq 0$ y $\oint dW \neq 0$, como podemos demostrarlo fácilmente en el caso especial de un ciclo de Carnot.

La propiedad de una variable de estado expresada por $\oint dX = 0$ puede expresarse también diciendo que $\int dX$ entre dos estados de equilibrio cualesquiera tiene el mismo valor para todas las trayectorias (reversibles) que unen a esos estados. Demostremos esto para la variable de estado entropía. Podemos escribir la ecuación 24 (véase la Fig. 12c) como:

$$\int_{\text{tray 1}}^b dS + \int_b^a dS = 0, \quad (25)$$

donde a y b son puntos arbitrarios y 1 y 2 describen las trayectorias que unen a esos puntos. Puesto que el ciclo es reversible, podemos recorrer la trayectoria 2 en la dirección opuesta (esto es, de a a b en lugar de b a a), en cuyo caso podemos escribir la ecuación 25 como:

$$\int_{\text{tray } i}^b dS - \int_{\text{tray } 2}^b dS = 0$$

o sea

$$\int_a^b dS = \int_a^b dS. \quad (26)$$

Nótese que para cambiar el orden de los límites en la segunda integral de la ecuación 25 se requiere que cambiemos también el signo de la integral. Esto da la ecuación 26, la cual nos dice que la cantidad $\int_a^b dS$ entre dos estados de equilibrio cualesquiera del sistema, tales como a y b , es independiente de la trayectoria que une a esos estados, ya que 1 y 2 son trayectorias completamente arbitrarias.

Recordemos nuestra exposición casi idéntica en la sección 8-1, donde introdujimos el concepto de fuerza conservativa.

El cambio en la entropía entre dos estados i y f cualesquiera es entonces

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_f - S_i = \int_i^f dS \\ &= \int_i^f \frac{dQ}{T} \quad (\text{proceso reversible}), \end{aligned} \quad (27)$$

donde la integral se evalúa sobre *cualquier trayectoria reversible* que una a estos dos estados.

Problema muestra 5 Un trozo de hielo cuya masa m es de 235 g se funde (reversiblemente) a agua, permaneciendo la temperatura a 0°C durante el proceso. ¿Cuál es el cambio de entropía del cubo de hielo? El calor de fusión del hielo es de 333 kJ/kg.

Solución Fundir el hielo reversiblemente significa que debemos poner al hielo en contacto con un depósito térmico cuya temperatura supere los 0°C en una cantidad diferencial únicamente, fundiéndose por lo tanto sólo una pequeña cantidad del hielo. (Si después bajamos la temperatura del depósito en la misma cantidad diferencial, el hielo fundido se congelará; entonces el proceso es reversible.) Para un proceso reversible así, podemos usar la ecuación 27, o, puesto que la temperatura es constante,

$$S_{\text{agua}} - S_{\text{hielo}} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int dQ = \frac{Q}{T}.$$

Aquí dQ significa los pequeños elementos de energía térmica que entran al hielo desde el depósito térmico, y el total de todos estos elementos es precisamente el calor total absorbido por el hielo, o sea

$$Q = mL = (0.235 \text{ kg})(333 \text{ kJ/kg}) = 7.83 \times 10^4 \text{ J}.$$

Entonces

$$S_{\text{agua}} - S_{\text{hielo}} = \frac{Q}{T} = \frac{7.83 \times 10^4 \text{ J}}{273 \text{ K}} = 287 \text{ J/K}.$$

La respuesta anterior completa nuestro análisis del cambio de entropía del *sistema*, pero llevemos el problema un poco más

allá y consideremos también el cambio de entropía del entorno. En este caso, el entorno es el depósito térmico del que se extrae el calor necesario para fundir al hielo. Cada unidad térmica que entra al hielo debe haber salido del depósito, siendo la temperatura la misma tanto del hielo como del depósito. Por lo tanto, el cambio de entropía del depósito es igual en magnitud pero opuesto en signo al del hielo, o sea

$$\Delta S_{\text{depósito}} = -287 \text{ J/K}.$$

El cambio de entropía para el hielo + el depósito, considerados juntos, es entonces cero. Esto es cierto para cualquier proceso *reversible*, porque cualquier incremento de calor $+dQ$ que entre al sistema debe originarse de un incremento igual $-dQ$ que salga del depósito.

En la práctica, la fusión del hielo es más bien irreversible, como cuando ponemos un cubo de hielo en un vaso de agua a la temperatura ambiente. La diferencia de temperatura entre el hielo y el depósito (el agua) en este caso no es una cantidad diferencial sino que es de alrededor de 20°C. El proceso sólo opera en una dirección (el hielo se funde) y no puede ser invertido en ninguna etapa haciendo sólo un cambio diferencial en la temperatura del agua. No podemos emplear la ecuación 27 en tal caso, y los cálculos de este problema no son válidos. En la sección siguiente veremos cómo manejar un cálculo de este tipo.

26-7 ENTROPÍA: PROCESOS IRREVERSIBLES

La ecuación 27 describe el cálculo del cambio en entropía para un proceso reversible. Sin embargo, no existen en la naturaleza procesos absolutamente reversibles. La fricción y las transferencias de calor no deseadas están siempre presentes, y rara vez podemos llevar a cabo procesos reales en pasos infinitesimales. Por lo tanto, todo proceso termodinámico es hasta cierto punto irreversible.

Para calcular el cambio de entropía para un proceso irreversible, tomamos ventaja del hecho de que *la entropía es un estado variable*. La diferencia en entropía entre los estados i y f es independiente de la trayectoria que elijamos de i a f . Aun cuando la naturaleza puede elegir una trayectoria irreversible entre i y f para el proceso real, nosotros podemos elegir para el cálculo cualquier trayectoria reversible conveniente.

Para hallar el cambio de entropía para una trayectoria irreversible entre dos estados de equilibrio, debe hallarse el proceso reversible que une a los mismos estados, y calcularse el cambio de entropía usando la ecuación 27.

Consideremos dos ejemplos.

1. Expansión libre. Como en la sección 25-6 (véase la figura 14 del capítulo 25), hagamos que un gas ideal duplique su volumen expandiéndose en un espacio vacío. No se efectúa ningún trabajo contra el vacío, de modo que

$W = 0$, y el gas está confinado en un recipiente aislante, por lo que $Q = 0$. De la primera ley, debemos por lo tanto tener $\Delta E_{\text{int}} = 0$. Para un gas ideal, cuya energía interna depende únicamente de la temperatura, se deduce que $T_i = T_f$.

La expansión libre es ciertamente irreversible, porque perdemos el control del sistema una vez que hemos abierto la válvula que separa los dos compartimentos. Existe una diferencia de entropía entre los estados inicial y final, pero no podemos calcularlo usando la ecuación 27, que se aplica únicamente a los procesos reversibles. Claramente, la ecuación 27 no debe ser empleada en forma directa, porque la temperatura no está definida para los pasos intermedios no en equilibrio a través de los cuales evoluciona el sistema una vez que el gas comienza a fluir. Además, $Q = 0$, lo cual presenta una dificultad más para emplear la ecuación 27.

Para hallar el cambio de entropía elegimos una trayectoria reversible de i a f para la cual podamos hacer este cálculo. Una elección conveniente es una expansión isotérmica que sufriese un gas ideal del mismo punto inicial (p_i, V_i, T_i) al mismo punto final (p_f, V_f, T_f). Representa un procedimiento muy diferente al de una expansión libre, pero une al mismo par de estados en equilibrio. De la ecuación 27, podemos tener entonces

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dQ = \frac{Q}{T} = \frac{-W}{T},$$

donde la última etapa puede llevarse a cabo porque $\Delta E_{\text{int}} = 0$ en un proceso isotérmico, y por lo tanto $-W = Q$. Usando la ecuación 27 del capítulo 23 para W , obtenemos

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{-W}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \\ &= nR \ln 2. \end{aligned} \quad (28)$$

Esto es igual al cambio de entropía para la expansión libre irreversible. Nótese que ΔS es positivo para el sistema.

Puesto que en la expansión libre no existe transferencia de energía de ninguna clase al entorno, el cambio de entropía del entorno es cero. Así, la entropía total del sistema + el entorno aumenta durante una expansión libre.

2. Transferencia de calor irreversible. La figura 13a muestra dos bloques cuyas temperaturas iniciales son T_1 y T_2 . Para simplificar, suponemos que los bloques tienen la misma masa m y el mismo calor específico c . Quitamos la barrera aislante que separa a los bloques y los ponemos en contacto térmico, como se muestra en la figura 13b. Finalmente, llegan a la temperatura de equilibrio común T_e . Al igual que en la expansión libre, este proceso es totalmente irreversible, porque perdemos el control una vez que hayamos colocado a los bloques en contacto térmico entre sí.

Para hallar el cambio de entropía en este proceso irreversible elegimos una vez más una trayectoria reversible

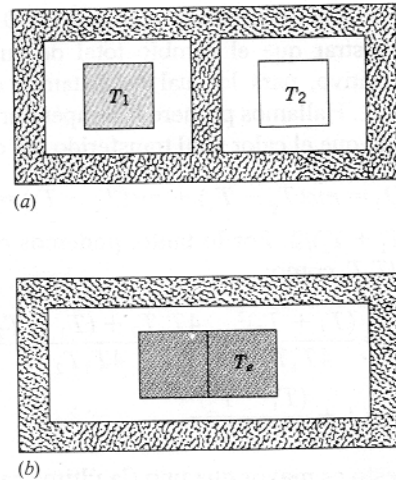


Figura 13 (a) El estado inicial: dos bloques están a temperaturas diferentes en recintos aislados individuales. (b) El estado final: la pared aislante entre los bloques se retira, y se permite que lleguen al equilibrio a la temperatura intermedia T_e .

que nos conduzca al mismo estado final. Consideremos primero el bloque 1 a la temperatura inicial T_1 . (Suponemos que ésta es la temperatura inicial más baja.) Imaginemos una serie de depósitos térmicos a las temperaturas $T_1, T_1 + dT, T_1 + 2dT, \dots, T_e - dT, T_e$. Comenzamos con el bloque 1 en contacto con el primer depósito, y luego lo movemos al siguiente hasta recorrer la secuencia. En cada etapa, entra al bloque una cantidad infinitesimal de calor dQ . El proceso es claramente reversible; en cualquier punto podemos mover el bloque de regreso a la etapa más baja anterior, y fluirá la misma cantidad de calor dQ del bloque de regreso hacia el depósito. Cada transferencia reversible de calor dQ puede expresarse como $mc dT$, pudiendo entonces emplear la ecuación 27 para hallar el cambio de entropía para el bloque 1:

$$\Delta S_1 = \int_i^f \frac{dQ}{T} = mc \int_{T_1}^{T_e} \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_e}{T_1}. \quad (29)$$

De manera similar podemos construir una serie descendente de depósitos para el bloque 2 entre las temperaturas T_2 y T_e , y hallamos el cambio de entropía para el bloque 2:

$$\Delta S_2 = mc \int_{T_2}^{T_e} \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_e}{T_2}. \quad (30)$$

El cambio total de la entropía es

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = mc \ln \frac{T_e}{T_1} + mc \ln \frac{T_e}{T_2} \\ &= mc \ln \frac{T_e^2}{T_1 T_2}. \end{aligned} \quad (31)$$

Si T_1 es la temperatura más baja, entonces $\Delta S_1 > 0$ y $\Delta S_2 < 0$. Podemos demostrar que el cambio total de entropía ΔS es siempre positivo, para lo cual necesitamos demostrar que $T_e^2/T_1T_2 > 1$. Hallamos primero la temperatura de equilibrio exigiendo que el calor total transferido sea cero:

$$Q_1 + Q_2 = mc(T_e - T_1) + mc(T_e - T_2) = 0,$$

o sea $T_e = (T_1 + T_2)/2$. Por lo tanto, podemos escribir la cantidad T_e^2/T_1T_2 como:

$$\begin{aligned} \frac{T_e^2}{T_1T_2} &= \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1T_2} = \frac{4T_1T_2 + (T_1 - T_2)^2}{4T_1T_2} \\ &= 1 + \frac{(T_1 - T_2)^2}{4T_1T_2}. \end{aligned}$$

Claramente, esto es mayor que uno (la última cantidad es siempre positiva), de modo que el logaritmo de la ecuación 31 es mayor que cero, y el cambio de entropía es positivo.

El hecho de colocar a los dos bloques en contacto térmico no produce ningún cambio en absoluto en el entorno, de modo que $\Delta S = 0$ para el entorno. Por lo tanto, la entropía total del sistema + el entorno aumenta en esta transferencia de calor irreversible.

26-8 ENTROPÍA Y LA SEGUNDA LEY

Ahora estamos listos para expresar la segunda ley en su forma más general en términos de entropía:

En cualquier proceso termodinámico pasa de un estado de equilibrio a otro, la entropía del sistema + el entorno o bien permanece sin cambio o bien aumenta.

Para los procesos reversibles, como vimos en la sección 26-6, la entropía permanece sin cambio. Como pudimos ver en el caso del problema muestra 5, el cambio de la entropía del sistema era positivo y el del entorno era negativo y de igual magnitud, así que el total era cero.

Para los procesos irreversibles, (es decir, para todos los procesos naturales), la entropía total del sistema + el entorno debe aumentar. Es posible que la entropía del sistema disminuya, pero la entropía del entorno siempre muestra un aumento de mayor magnitud, de modo que el cambio total en la entropía es siempre positivo. *Ningún proceso natural puede mostrar jamás una disminución en la entropía total del sistema + el entorno.*

Como era el caso para las leyes cero y primera, está implícito en esta forma de la segunda ley un enunciado acerca de la existencia y utilidad de una nueva variable termodinámica, en este caso la entropía.

La segunda ley, al igual que las leyes cero y primera, es una generalización de la experiencia. No puede ser de-

mostrada, pero podemos confirmarla en una variedad de circunstancias. Podemos demostrar que es consistente con la observación, en cuanto que prohíbe procesos que pudieran parecer satisfacer a todas las demás leyes conocidas, pero que no son observados. Consideremos este enunciado de la segunda ley respecto a alguno de los principios que ya hemos establecido en este capítulo.

Compresión libre

Imaginemos llevar a cabo la expansión libre con una división removible que separe a las dos mitades del recipiente. Cuando quitamos la división, las moléculas del gas que se movían originalmente hacia la derecha en la figura 14 del capítulo 25 no encuentran una división con la cual chocar, y por lo tanto se diseminan en la mitad del recipiente antes vacía, chocando finalmente contra la pared más lejana. Cuando rebotan de esa pared, no todas encuentran su camino de regreso a la otra mitad, porque posiblemente chocan con otras moléculas que encuentran en su camino. Al final, las colisiones tienden a hacer que los movimientos de las moléculas sucedan al azar, y llenen todo el recipiente.

¿Qué nos impide encontrar todas las moléculas de regreso en la mitad del recipiente un tiempo más tarde? Podríamos llamar a este proceso compresión libre, el inverso de la expansión libre. La ecuación 28 muestra que una compresión libre, en la que $V_f < V_i$, tendría un cambio negativo en la entropía del sistema (sin ningún cambio en la entropía del entorno, como en la expansión libre). Esta aseveración de la segunda ley en términos de entropía prohíbe entonces la compresión libre, y por lo tanto es poco probable que podamos hallar a todo el aire precipitándose al lado opuesto del salón en que estamos sentados. (En la siguiente sección damos otra interpretación de este suceso que nunca se presenta.)

La forma Kelvin-Planck de la segunda ley

A causa de que todas las máquinas operan en ciclos, el cambio de la entropía del sistema (la sustancia de operación) debe ser cero para un ciclo completo de operación. En una máquina perfecta, el entorno (véase la Fig. 3a) libera el calor Q a la temperatura T , y su cambio de entropía es Q/T , una cantidad negativa. Por lo tanto, el cambio total de la entropía del sistema + el entorno es negativo en una máquina perfecta. La existencia de una máquina perfecta violaría entonces el enunciado de la entropía de la segunda ley.

La forma Clausius de la segunda ley

En un refrigerador perfecto, el sistema nuevamente no tiene un cambio de entropía en un ciclo completo, sino

que el entorno libera el calor $-Q$ a la temperatura T_L y absorbe el calor Q a la temperatura T_H . Por lo tanto, el cambio total en la entropía del entorno es

$$\Delta S = \frac{Q}{T_H} - \frac{Q}{T_L} = Q \left(\frac{1}{T_H} - \frac{1}{T_L} \right).$$

Como $T_H > T_L$, este cambio de entropía es negativo. Entonces, un refrigerador perfecto violaría el enunciado de la entropía de la segunda ley.

La flecha del tiempo

Es el cambio en la entropía el que nos proporciona en última instancia la respuesta a por qué los sistemas evolucionarán naturalmente en una dirección con el tiempo y no en la otra: los sistemas evolucionan siempre en el tiempo de modo que la entropía total del sistema + el entorno aumenta. Si observamos a un sistema en el que la entropía parece disminuir, podemos estar seguros de que en alguna parte existe un cambio en la entropía del entorno lo suficientemente grande como para hacer positivo el cambio total de la entropía.

Problema muestra 6 Un trozo de hielo de masa $m_i = 0.012$ kg está inicialmente a la temperatura $T_i = -15^\circ\text{C}$. Se le deja caer en un recipiente aislado de capacidad calorífica despreciable que contiene una masa $m_w = 0.056$ kg de agua a la temperatura $T_w = 23^\circ\text{C}$. El sistema llega al equilibrio a la temperatura T_e . Calcule el cambio total de la entropía del sistema + el entorno. Utilice las capacidades térmicas específicas y el calor de fusión siguientes: $c_i = 2220$ J/kg · K, $c_w = 4190$ J/kg · K, $L = 333$ kJ/kg.

Solución Echar el hielo al agua es claramente un proceso irreversible; no se hace en etapas infinitesimales, y no podemos regresar al sistema a su estado original invirtiendo el proceso. Para calcular el cambio en la entropía del sistema, debemos primero hallar la temperatura de equilibrio final. Para hacerlo, suponemos que la temperatura final es mayor de 0°C y que todo el hielo se funde, convirtiéndose finalmente en agua a la temperatura de equilibrio. Más adelante, podemos comprobar si esta hipótesis es consistente. Exigiendo que el calor total transferido entre todos los objetos sea cero, podemos hallar la temperatura de equilibrio:

$$m_i c_i (0^\circ\text{C} - T_i) + m_i L + m_i c_w (T_e - 0^\circ\text{C}) + m_w c_w (T_e - T_w) = 0,$$

e insertando los valores dados y resolviendo hallamos

$$T_e = 276.6 \text{ K} = 3.5^\circ\text{C}.$$

Esto es ciertamente consistente con que todo el hielo se funda. (Si, por otra parte, hubiéramos obtenido una temperatura final de 0°C o más baja, sospecharíamos que nuestra hipótesis original era incorrecta, y cambiaríamos la solución en consecuencia.)

Ahora podemos hallar los cambio en la entropía. Primero para el hielo, separamos el procedimiento en tres etapas: el calenta-

miento del hielo a 0°C , la fusión del hielo, y por último el calentamiento del agua resultante a T_e . Usamos la ecuación 29 para el cambio de entropía (reversible) asociado con un cambio en la temperatura y usamos el resultado del problema muestra 5 para el cambio de la entropía en la fusión. El resultado del cambio de entropía ΔS_i para el hielo es

$$\begin{aligned} \Delta S_i &= m_i c_i \ln \frac{273 \text{ K}}{T_i} + \frac{m_i L}{273 \text{ K}} + m_i c_w \ln \frac{T_e}{273 \text{ K}} \\ &= (0.012 \text{ kg})(2220 \text{ J/kg} \cdot \text{K}) \ln \frac{273 \text{ K}}{258 \text{ K}} \\ &\quad + \frac{(0.012 \text{ kg})(333 \text{ kJ/kg})}{273 \text{ K}} \\ &\quad + (0.012 \text{ kg})(4190 \text{ J/kg} \cdot \text{K}) \ln \frac{276.6 \text{ K}}{273 \text{ K}} \\ &= 16.7 \text{ J/K}. \end{aligned}$$

Para el agua, obtenemos similarmente su cambio de entropía (reversible):

$$\begin{aligned} \Delta S_w &= m_w c_w \ln \frac{T_e}{T_w} = (0.056 \text{ kg})(4190 \text{ J/kg} \cdot \text{K}) \ln \frac{276.6 \text{ K}}{296 \text{ K}} \\ &= -15.9 \text{ J/K}. \end{aligned}$$

El cambio de entropía del entorno es cero, puesto que todo el procedimiento tiene lugar en un recipiente aislado. El cambio total de la entropía del sistema más el entorno es, por lo tanto:

$$\Delta S = \Delta S_i + \Delta S_w = 16.7 \text{ J/K} + (-15.9 \text{ J/K}) = 0.8 \text{ J/K},$$

y éste es claramente positivo, como lo exige la segunda ley.

26-9 ENTROPÍA Y PROBABILIDAD

La entropía es una variable macroscópica, asociada con el estado general de un sistema y calculable a partir de cantidades macroscópicas asociadas con su estado general. Hemos visto que todas las variables macroscópicas en la termodinámica tienen una cantidad microscópica correspondiente (como temperatura, una cantidad macroscópica, y energía cinética molecular media, una cantidad microscópica). Si hacemos ciertas suposiciones respecto a las propiedades microscópicas del sistema, usualmente podemos hallar una manera de relacionar las cantidades macroscópicas y microscópicas. En el caso de la temperatura de un gas, estas suposiciones incluyen un modelo mecánico de las moléculas y sus interacciones, junto con una distribución estadística de las energías moleculares. Por lo tanto, nos gustaría considerar el cálculo microscópico de la entropía de un sistema.

La cantidad microscópica relacionada con la entropía es la probabilidad relativa de diferentes maneras de distribuir las moléculas del sistema. Consideremos primeramente algunas aplicaciones cualitativas de esta relación:

1. Expansión libre. En una expansión libre se permite que las moléculas de gas confinadas a una mitad de una

caja llenen toda la ésta. Consideremos a toda la caja en sus dos circunstancias: primero, en el instante en que la división se retira y todas las moléculas ocupan una mitad de la caja, y segundo, cuando las moléculas llenan toda la caja. La primera condición es un estado de probabilidad muy baja; dejado en libertad, sería muy poco probable que el sistema se distribuyera por sí mismo de esta manera. La segunda condición es más bien de alta probabilidad. Podemos considerar que las moléculas en expansión libre se mueven de una condición de probabilidad baja a otra de probabilidad alta. Es decir, dadas todas las maneras posibles de distribuir las moléculas al azar dentro de la caja, un gran número de esas maneras posibles muestra una distribución más bien uniforme de las moléculas, mientras que un número muy pequeño muestra una distribución no uniforme. Por ejemplo, consideremos una caja con 10 moléculas únicamente y evaluemos el número de maneras en que un número n determinado se encuentra en la mitad izquierda de la caja en cualquier instante. Puesto que, en este esquema, cada molécula tiene dos ubicaciones posibles en la caja (mitad izquierda o mitad derecha), el número total de maneras en que podemos distribuir a las moléculas, con dos alternativas para cada una, es $2^{10} = 1024$. De estas 1024 maneras, en sólo una hallaremos a todas las moléculas en la mitad izquierda ($n = 10$), mientras que puede demostrarse que existen 252 maneras de tener una distribución uniforme ($n = 5$). Al aumentar el número de moléculas, la probabilidad relativa de una distribución uniforme aumenta de manera muy acusada. Con 100 moléculas existe todavía una sola manera de distribuir las moléculas a todas en la mitad izquierda, pero existen unas 10^{29} maneras de distribuir las moléculas igualmente entre las dos mitades. La expansión libre, en la cual existe un aumento en entropía, puede ser entonces considerada microscópicamente como una transformación de un estado de muy baja probabilidad a un estado de muy alta probabilidad.

2. Conducción de calor. En este ejemplo dos cuerpos de temperaturas diferentes T_1 y T_2 alcanzan una temperatura intermedia uniforme T_c cuando entran en contacto. Este caso es similar a la expansión libre, excepto que hacemos la distribución por velocidad en lugar de hacerlo por posición. De nuevo, consideraremos a todo el sistema en dos circunstancias: justo después del contacto, con las moléculas “calientes” (las que se mueven más rápidamente) en un lado y las moléculas “frías” (que se mueven más despacio) en el otro, y mucho después, cuando la distribución de las velocidades entre las dos mitades es uniforme. Una vez más, la distribución separada (moléculas rápidas en un lado, moléculas lentas en el otro) es un estado de baja probabilidad y la distribución uniforme es un estado de alta probabilidad. Al entrar en contacto, el sistema evoluciona espontáneamente de un estado de baja probabilidad a otro de alta probabilidad.

3. Una taza de café revuelto. Supongamos que meneamos una taza de café y luego retiramos la cucharilla. Con el tiempo, la circulación del líquido cesa, y la viscosidad hace que la energía del fluido en rotación se disipe como energía interna de las moléculas. En el estado inicial, existe un movimiento ordenado del café en rotación. En el estado de equilibrio final existe un movimiento molecular al azar. Una vez más, la circulación ordenada de las moléculas es un estado de baja probabilidad, mientras que el movimiento desordenado al azar es un estado de alta probabilidad. En este proceso natural, el sistema ha pasado de un estado de baja probabilidad a un estado de alta probabilidad.

En los tres casos anteriores, el sistema ha pasado espontáneamente de un estado de baja probabilidad a otro de alta probabilidad. Las tres situaciones son procesos naturales irreversibles que se caracterizan por un aumento en la entropía del sistema. Por lo tanto, es razonable concluir que existe una relación cuantitativa entre la probabilidad y la entropía. Esta relación, que fue propuesta por Boltzmann, es

$$S = k \ln P. \quad (32)$$

Aquí k es la constante de Boltzmann, y S es la entropía del sistema. P , para definirla vagamente, es el número de ordenamientos moleculares diferentes que corresponden al mismo estado macroscópico. Si, por ejemplo, las circunstancias son tan especiales que únicamente es posible un ordenamiento, entonces $P = 1$ y $S (= k \ln P) = 0$, y tenemos un estado completamente ordenado. Los valores de P más grandes, como el que corresponde a la distribución más uniforme de las moléculas en el recipiente, dan valores de entropía más grandes. Cuando decimos que el estado A de un sistema es más probable que el estado B , queremos decir simplemente que el estado A tiene el valor de P más grande.

Se ha dicho también que un aumento en la entropía es una medida del aumento en el desorden de un sistema, y entonces la entropía es, en efecto, una medida del desorden. El término “desorden” no tiene una definición matemática precisa, sino que se relaciona cualitativamente con la probabilidad. Un estado de desorden bajo es un estado en el que las componentes de un sistema han sido distribuidas cuidadosamente, como colocando a todas las moléculas con velocidades bajas en una parte de un sistema. Un estado de desorden alto es un estado al azar en el que no ha ocurrido ninguna distribución. El aumento en la entropía de un sistema en los procesos naturales puede entonces considerarse también como un aumento en el nivel de desorden del sistema. Los procesos naturales tienden a hacer al universo más desordenado.*

* Para una relación de intentos de violar la segunda ley, incluyendo al diablo de Maxwell y un diseño de una máquina térmica perfecta en la que la sustancia de operación es una molécula de un gas, véase, “Demons, Engines, and the Second Law”, por Charles H. Bennet, *Scientific American*, noviembre de 1987, pág. 108.

La segunda ley de la termodinámica nos dice que, si un sistema aislado experimenta un proceso espontáneo, su estado final será uno en el que la entropía (y también P) es máxima. Existe siempre (en principio) la posibilidad de que, debido a una fluctuación estadística, pueda ocurrir algún otro estado, incluso un estado cuya entropía sea más baja que la del estado inicial. En sistemas con un número de partículas muy pequeño, tales fluctuaciones del comportamiento promedio existen, en efecto, siendo un buen ejemplo el movimiento browniano (sección 24-5). En sistemas macroscópicos, sin embargo, la probabilidad de que la entropía crezca realmente en un proceso espontáneo resulta ser increíblemente pequeña. Entonces, podemos predecir con completa seguridad que (1) las moléculas del aire del salón *no* se agruparán

espontáneamente en un lado, (2) un vaso de agua a la temperatura ambiente no se separará espontáneamente en cubos de hielo y agua más templada, y (3) el café no comenzará a girar espontáneamente en la taza. Cada uno de estos procesos puede conservar energía, siendo entonces consistente con la primera ley. Sin embargo, no podremos observarlos, ¡aunque nos quedemos esperando un tiempo tan largo como la edad actual del universo! Se ha dicho que los cálculos de las probabilidades de tales eventos le dan un significado operativo a la palabra “nunca”. El área de aplicación de la segunda ley de la termodinámica es tan amplia y la posibilidad de que la naturaleza la contradiga es tan pequeña que cuenta con la distinción de ser una de las leyes más útiles y generales de toda la ciencia.

PREGUNTAS

1. ¿Es el ser humano una máquina térmica? Explique.
2. ¿No podríamos igualmente definir la eficiencia de una máquina como $e = |W|/|Q_{out}|$ en lugar de $e = |W|/|Q_{in}|$? ¿Por qué no podemos?
3. Las eficiencias de las plantas de potencia nuclear son menores que las de las plantas de combustibles fósiles. ¿Por qué?
4. ¿Puede una cantidad dada de energía mecánica ser convertida completamente en energía térmica? De ser así, dé un ejemplo.
5. Un inventor sugirió que una casa podría calentarse de la manera siguiente. Un sistema que se asemeje a un refrigerador extrae calor de la Tierra y lo descarga en la casa. El inventor afirmó que el calor abastecido a la casa podía sobrepasar al trabajo efectuado por la máquina del sistema. ¿Usted qué opina?
6. Comente la aseveración: “Una máquina térmica convierte movimiento mecánico desordenado en movimiento mecánico organizado”.
7. ¿Es posible el concepto de que una máquina térmica opere entre el agua de la superficie templada de un mar tropical y el agua más fría bajo la superficie? ¿Es práctica la idea? (Véase “Solar Sea Power”, por Clarence Zener, *Physics Today*, enero de 1973, pág. 48).
8. Dé una explicación cualitativa de cómo producen energía interna las fuerzas de fricción entre superficies móviles. ¿Por qué no ocurre el procedimiento inverso (que la energía interna produzca un movimiento relativo de esas superficies)?
9. ¿Son reversibles alguno de los fenómenos siguientes: (a) la rotura de una botella de refresco vacía; (b) el mezclado de un coctel; (c) dar cuerda a un reloj; (d) fundir un cubo de hielo en un vaso de té helado; (e) quemar un leño; (f) ponchar una llanta de automóvil; (g) calentar eléctricamente un bloque de metal con aislamiento; (h) expandir isotérmicamente un gas no ideal contra un émbolo; (i) terminar la “Sinfonía Inconclusa”; (j) escribir este libro?
10. Dé algunos ejemplos de procesos irreversibles en la naturaleza.
11. ¿Existen procesos naturales que sean reversibles?
12. ¿Podemos calcular el trabajo efectuado durante un proceso irreversible en términos de un área en un diagrama pV ? ¿Se efectúa algún trabajo?
13. Si una máquina Carnot es independiente de la sustancia de operación, entonces las máquinas reales serían similarmente independientes, hasta un cierto punto. Entonces, ¿por qué para las máquinas reales nos preocupa tanto hallar combustibles apropiados como el carbón, la gasolina, o un material fisionable? ¿Por qué no usar piedras como combustible?
14. ¿En qué condiciones sería una máquina térmica ideal 100% eficiente?
15. ¿Qué factores reducen la eficiencia de una máquina térmica de su valor ideal?
16. Se desea incrementar la eficiencia de una máquina Carnot tanto como sea posible. Podemos hacerlo aumentando T_H a cierta cantidad, manteniendo a T_L constante, o disminuyendo T_L en la misma cantidad y manteniendo a T_H constante. ¿Cuál elegiría usted?
17. Explique por qué una habitación puede calentarse dejando abierta la puerta de un horno, pero no puede enfriarse dejando abierta la puerta de un refrigerador de cocina.
18. ¿Por qué obtenemos menos kilometraje de la gasolina de nuestro automóvil en invierno que en verano?
19. De vez en cuando los inventores pretenden haber perfeccionado un aparato que efectúe un trabajo útil pero que no consuma combustible (o muy poco). ¿Qué piensa usted que es lo más verosímil en tales casos: (a) los inventores tienen razón, (b) los inventores están equivocados en sus mediciones, o (c) los inventores son unos charlatanes?

- ¿Piensa usted que tal pretensión debería ser examinada a fondo por una mesa de científicos e ingenieros? En su opinión, ¿se justificaría el tiempo y el esfuerzo?
20. Hemos visto que las máquinas reales desechan siempre cantidades sustanciales de calor a sus depósitos de baja temperatura. Parece vergonzoso desperdiciar esta energía calorífica. ¿Por qué no usar este calor para mover una segunda máquina, sirviendo el depósito de baja temperatura de la primera máquina como depósito de alta temperatura de la segunda?
 21. Dé ejemplos en los que la entropía de un sistema disminuye y explique por qué no se viola la segunda ley de la termodinámica.
 22. ¿Violan los seres vivos la segunda ley de la termodinámica? Por ejemplo, cuando un pollito sale de un huevo se vuelve cada vez más ordenado y organizado. Sin embargo, el aumento de la entropía requiere desorden y decadencia. ¿Está disminuyendo realmente la entropía del pollito mientras crece?
 23. Dos recipientes de gases a diferentes temperaturas están aislados del entorno y separados entre sí por una división que permite un intercambio de calor. ¿Qué tendría que pasar si la entropía fuese a disminuir? ¿Aumentar? ¿Qué es más probable que pase?
 24. ¿Existe un cambio de entropía en los movimientos mecánicos puros?
 25. Demuestre que la entropía total crece cuando el trabajo se convierte en calor por la fricción entre superficies deslizantes. Describa el aumento de desorden.
 26. Del Sol a la Tierra fluye energía calorífica. Demuestre que la entropía del sistema Tierra-Sol aumenta durante este proceso.
 27. ¿Es cierto que la energía calorífica del universo está siendo poco a poco cada vez menos disponible? De ser así, ¿por qué?
 28. Considere una caja que contiene un número de moléculas muy pequeño, digamos cinco. Puede suceder a veces, por azar, que todas estas moléculas se hallen en la mitad izquierda de la caja, estando completamente vacía la mitad derecha. Esto es precisamente el inverso de la expansión libre, un proceso que hemos declarado ser *irreversible*. ¿Cuál es su explicación?
 29. Una banda de hule se siente más caliente que su entorno inmediatamente después de haber sido estirada con rapidez; resulta marcadamente más fría cuando se deja que se contraiga súbitamente. También, una banda de hule que soporte una carga se contrae al calentarse. Explique estas observaciones usando el hecho de que las moléculas de hule constan de cadenas largas de átomos entrelazados y estrechamente unidos con una orientación al azar.
 30. ¿Qué cambio en la entropía ocurre, en caso de que suceda, cuando los 52 naipes de una baraja quedan barajados de un modo particular? ¿Es apropiado en este caso el concepto de entropía? De ser así, explique cómo podría uno obtener un enfriamiento útil llevando a cabo este proceso adiabáticamente.
 31. Comente la siguiente opinión de Panofsky y Phillips: “Desde el punto de vista de la física formal existe únicamente un concepto que es asimétrico en el tiempo, a saber, la entropía. Pero esto hace que sea razonable suponer que la segunda ley de la termodinámica puede ser empleada para cerciorarse del sentido del tiempo de manera independiente de cualquier marco de referencia; es decir, tomaremos como dirección positiva del tiempo aquella que sea de un desorden estadísticamente creciente, o de entropía creciente.” (Véase, a este respecto, “The Arrow of Time”, por David Layzer, *Scientific American*, diciembre de 1975, pág. 56.)
 32. Explique la frase: “Los rayos cósmicos *disminuyen* continuamente la entropía de la Tierra sobre la que inciden.” ¿Por qué no contradice esto a la segunda ley de la termodinámica?
 33. Cuando ponemos naipes juntos en una baraja o ladrillos juntos para construir una casa, por ejemplo, aumentamos el orden del mundo físico. ¿Viola esto la segunda ley de la termodinámica? Explique.
 34. ¿Podemos emplear la termodinámica terrestre, que se sabe se aplica a cuerpos circunscritos y aislados, para todo el universo? De ser así, ¿está el universo limitado y de qué está aislado el universo?
 35. La temperatura y la presión son ejemplos de propiedades *intensivas* de un sistema, siendo sus valores para cualquier muestra del sistema independientes del tamaño de la muestra. Sin embargo, la entropía, al igual que la energía interna, es una propiedad *extensiva*, siendo su valor para cualquier muestra de un sistema proporcional al tamaño de la muestra. Comente.
 36. La primera, segunda, y tercera leyes de la termodinámica pueden parafrasearse, respectivamente, como sigue: (1) Uno no puede ganar. (2) Ni siquiera puede uno empatar. (3) Uno no puede salirse del juego. Explique en qué sentido son permisibles estas frases comparativas.

PROBLEMAS

Sección 26-2 Máquinas térmicas y la segunda ley

1. Una máquina térmica absorbe 52.4 kJ de calor y descarga 36.2 kJ de calor en cada ciclo. Calcule (a) la eficiencia y (b) el trabajo efectuado por la máquina por ciclo.
2. Un motor de automóvil desarrolla 8.18 kJ de trabajo por ciclo. (a) Antes de una afinación, la eficiencia es del 25.0%. Calcule, por ciclo, el calor absorbido de la combustión del combustible y el calor descargado a la atmósfera. (b) Después de una afinación, la eficiencia es del 31.0%. ¿Cuáles son los nuevos valores de las cantidades calculadas en (a)?
3. Calcule la eficiencia de una planta de potencia por combustible fósil que consume 382 toneladas métricas de car-

bón cada hora para producir trabajo útil a razón de 755 MW. El calor de combustión del carbón es de 28.0 MJ/kg.

4. Dos moles de un gas ideal monoatómico se hacen pasar por el ciclo mostrado en la figura 14. El proceso bc es una expansión adiabática reversible. También, $p_b = 10.4$ atm, $V_b = 1.22$ m³, y $V_c = 9.13$ m³. Calcule (a) el calor añadido al gas, (b) el calor que sale del gas, (c) el trabajo neto efectuado por el gas, y (d) la eficiencia del ciclo.

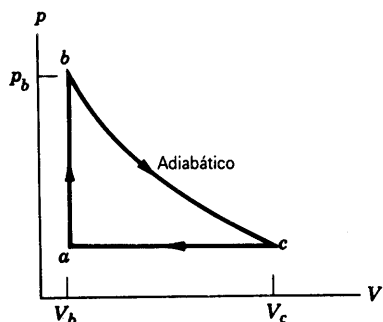


Figura 14 Problema 4.

5. Un mol de un gas monoatómico ideal inicialmente a un volumen de 10 L y una temperatura de 300 K se calienta a volumen constante a la temperatura de 600 K, se deja expandir isotérmicamente a su presión inicial, y finalmente se comprime isobáricamente (es decir, a presión constante) a su volumen, presión, y temperatura originales. (a) Calcule la entrada de calor al sistema durante un ciclo. (b) ¿Cuál es el trabajo neto efectuado por el gas durante un ciclo? (c) ¿Cuál es la eficiencia de este ciclo?
6. Un motor de combustión interna de gasolina puede ser aproximado por el ciclo mostrado en la figura 15. Suponga un gas diatómico ideal y use una relación de compresión de 4:1 ($V_a = 4V_d$). Suponga que $p_b = 3p_a$. (a) Determine la presión y la temperatura en cada uno de los vértices del diagrama pV en términos de p_a y de T_a . (b) Calcule la eficiencia del ciclo.
7. La máquina A, comparada con la máquina B, produce, por ciclo, cinco veces el trabajo pero recibe el triple y descarga el doble de calor. Determine la eficiencia de cada máquina.

Sección 26-3 Refrigeradores y la segunda ley

8. Un refrigerador efectúa 153 J de trabajo para transferir 568 J de calor desde su compartimento frío. (a) Calcule el coeficiente de rendimiento del refrigerador. (b) ¿Cuánto calor es descargado a la cocina?
9. Para hacer hielo, un congelador extrae 185 kJ de calor a -12.0°C . El congelador tiene un coeficiente de rendimiento de 5.70. La temperatura ambiente es 26.0°C . (a) ¿Cuánto calor fue abastecido a la habitación? (b) ¿Cuánto trabajo se requirió para hacer funcionar el congelador?

Sección 26-4 El ciclo de Carnot

10. Cuánto trabajo debe efectuarse para extraer 10.0 J de calor (a) de un depósito a 7°C y transferirlo a otro a 27°C por

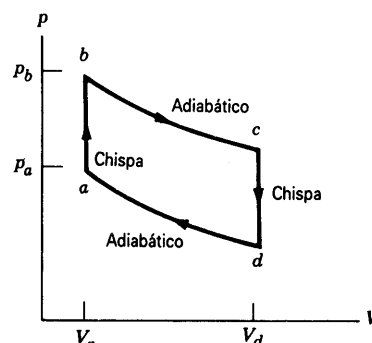


Figura 15 Problema 6.

medio de un refrigerador usando un ciclo de Carnot; (b) de uno a -73°C a otro a 27°C ; (c) de uno a -173°C a otro a 27°C ; y (d) de uno a -223°C a otro a 27°C ?

11. En un ciclo de Carnot, la expansión isotérmica de un gas ideal tiene lugar a 412 K y la compresión isotérmica a 297 K. Durante la expansión se transfieren al gas 2090 J de energía calorífica. Determine (a) el trabajo llevado a cabo por el gas durante la expansión isotérmica, (b) el calor rechazado por el gas durante la compresión isotérmica, y (c) el trabajo efectuado sobre el gas durante la compresión isotérmica.
12. Una máquina de Carnot tiene una eficiencia de 22%. Opera entre depósitos de calor cuya temperatura difiere en 75°C . Halle las temperaturas de los depósitos.
13. Para el ciclo de Carnot ilustrado en la figura 7, demuestre que el trabajo efectuado por el gas durante el proceso bc (etapa 2) tiene el mismo valor absoluto que el trabajo efectuado sobre el gas durante el proceso da (etapa 4).
14. Un aparato que licua helio está en un laboratorio a 296 K. El helio en el aparato está a 4.0 K. Si se transfieren 150 mJ de calor del helio, halle la cantidad mínima de calor abastecido al laboratorio.
15. Un acondicionador de aire toma aire de una habitación a 70°F y lo transfiere al exterior, el cual está a 95°F . ¿Cuántos joules de calor se transfieren de la habitación por cada joule de energía eléctrica necesaria para hacer funcionar al refrigerador?
16. Un inventor pretende haber creado una bomba de calor que extrae calor de un lago a 3.0°C y abastece calor a razón de 20 kW a un edificio a 35°C , empleando únicamente 1.9 kW de potencia eléctrica. ¿Cómo juzga usted esta pretensión?
17. (a) Una máquina Carnot opera entre un depósito caliente a 322 K y un depósito frío a 258 K. Si absorbe 568 J de calor por ciclo del depósito caliente, ¿cuánto trabajo por ciclo abastece? (b) Si la misma máquina, trabajando en sentido inverso, funciona como un refrigerador entre los mismos dos depósitos, ¿cuánto trabajo por ciclo debe ser suministrado para transferir 1230 J de calor del depósito frío?
18. Se usa una bomba de calor para calentar un edificio. La temperatura del exterior es de -5.0°C y la temperatura dentro del edificio debe mantenerse a 22°C . El coeficiente

de rendimiento es 3.8, y la bomba suministra 7.6 MJ de calor al edificio cada hora. ¿A qué razón debe efectuarse trabajo para hacer funcionar la bomba?

19. Si un ciclo de Carnot se recorre en sentido inverso, tenemos un refrigerador ideal. Se absorbe una cantidad de calor $|Q_L|$ a la temperatura T_L más baja y se suministra una cantidad de calor $|Q_H|$ a la temperatura T_H más alta. La diferencia es el trabajo W que debe ser abastecido para hacer funcionar al refrigerador. (a) Demuestre que

$$|W| = |Q_L| \frac{T_H - T_L}{T_L}.$$

(b) El coeficiente de rendimiento K de un refrigerador se define como la razón del calor extraído de la fuente fría al trabajo necesario para hacer funcionar al refrigerador. Demuestre que, idealmente,

$$K = \frac{T_L}{T_H - T_L}.$$

(c) En un refrigerador mecánico el serpentín de baja temperatura está a una temperatura de -13°C y el gas comprimido en el condensador tiene una temperatura de 25°C . Halle el coeficiente teórico de rendimiento.

20. El motor de un refrigerador tiene una potencia de salida de 210 W. El compartimiento de congelar está a -3.0°C y el aire exterior está a 26°C . Suponiendo que la eficiencia sea el 85% de la ideal, calcule la cantidad de calor que puede ser extraído del compartimiento de congelar en 15 min.
21. Demuestre que la eficiencia de una máquina térmica reversible ideal se relaciona con el coeficiente de rendimiento del refrigerador reversible obtenido al hacer marchar el motor en reversa según la relación $e = 1/(K + 1)$.
22. (a) En una máquina térmica de Carnot de dos tiempos, se absorbe una cantidad de calor $|Q_1|$ a una temperatura T_1 , se efectúa un trabajo $|W_1|$, y se descarga una cantidad de calor $|Q_2|$ a una temperatura más baja T_2 durante el primer tiempo. El segundo tiempo absorbe el calor cargado por el primero, efectúa el trabajo $|W_2|$, y descarga una cantidad de calor $|Q_3|$ a la temperatura T_3 más baja. Demuestre que la eficiencia de la combinación es $(T_1 - T_3)/T_1$. (b) Una combinación mercurio-turbina de vapor aspira vapor de mercurio saturado de una caldera a 469°C y lo descarga para calentar una caldera de vapor a 238°C . La turbina de vapor recibe el vapor a esta temperatura y lo descarga a un condensador a 37.8°C . Calcule la eficiencia máxima de la combinación.
23. Una máquina de Carnot trabaja entre las temperaturas T_1 y T_2 . Impulsa a un refrigerador de Carnot que trabaja entre dos temperaturas diferentes T_3 y T_4 (véase la Fig. 16). Halle la razón $|Q_3|/|Q_1|$ en términos de las cuatro temperaturas.
24. Un inventor pretende haber inventado cuatro máquinas, cada una de las cuales opera entre depósitos de calor a 400 y 300 K. Los datos de cada máquina, por ciclo de operación, son como sigue: Máquina A: $Q_{in} = 200 \text{ J}$, $Q_{out} = -175 \text{ J}$, $W = 40 \text{ J}$; máquina B: $Q_{in} = 500 \text{ J}$, $Q_{out} = -200 \text{ J}$, $W = 400 \text{ J}$; máquina C: $Q_{in} = 600 \text{ J}$, $Q_{out} = -200 \text{ J}$, $W = 400 \text{ J}$; máquina D: $Q_{in} = 100 \text{ J}$, $Q_{out} = -90 \text{ J}$, $W = 10 \text{ J}$. ¿Qué

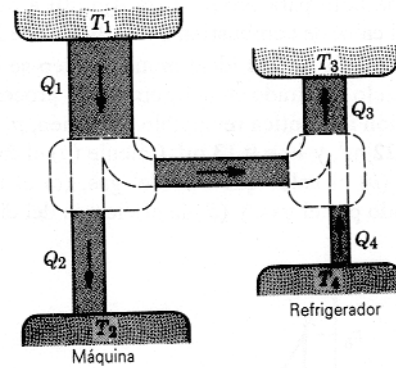


Figura 16 Problema 23.

ley, de la termodinámica la primera o la segunda viola cada máquina?

25. En una locomotora de vapor, entra a los cilindros vapor a una presión de caldera de 16.0 atm, se expande adiabáticamente a 5.60 veces su volumen original, y luego escapa a la atmósfera. Calcule (a) la presión del vapor después de la expansión y (b) la mayor eficiencia posible de la máquina.
26. (a) Trace con precisión un ciclo de Carnot en un diagrama pV para un mol de un gas ideal. El punto a (véase la Fig. 7) corresponde a $p = 1.00 \text{ atm}$, $T = 300 \text{ K}$, y el punto b corresponde a 0.500 atm , $T = 300 \text{ K}$; considere que el depósito de baja temperatura está a 100 K . Sea $\gamma = 1.67$. (b) Calcule gráficamente el trabajo efectuado en este ciclo. (c) Calcule el trabajo analíticamente.
27. Un mol de un gas monoatómico ideal se emplea como la sustancia en una máquina que opera según el ciclo mostrado en la figura 17. Calcule (a) el trabajo efectuado por la máquina por ciclo, (b) el calor añadido por ciclo durante la carrera de expansión abc , y (c) la eficiencia de la máquina. (d) ¿Cuál es la eficiencia Carnot de una máquina que opera entre las temperaturas más alta y más baja presentes en el ciclo? ¿Cómo se compara ésta con la eficiencia calculada en (c)? Suponga que $p_1 = 2p_0$, $V_1 = 2V_0$, $p_0 = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$, y $V_0 = 0.0225 \text{ m}^3$.

Sección 26-6 Entropía: procesos reversibles

28. En la figura 12c, supongamos que el cambio en la entropía del sistema al pasar del estado a al estado b a lo largo de

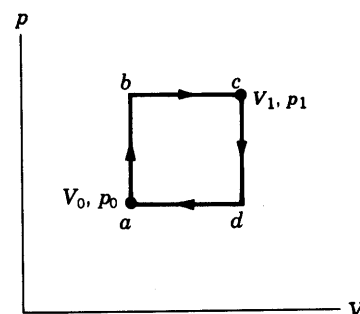


Figura 17 Problema 27.

la trayectoria 1 es $+0.60 \text{ J/K}$. ¿Cuál es el cambio de la entropía al pasar (a) del estado a al estado b a lo largo de la trayectoria 2 y (b) del estado b al estado a a lo largo de la trayectoria 2?

29. Un gas ideal experimenta una expansión isotérmica reversible a 132°C . La entropía del gas aumenta en 46.2 J/K . ¿Cuánto calor fue absorbido?
30. Se hace que cuatro moles de un gas ideal se expandan de un volumen V_1 a un volumen $V_2 = 3.45V_1$. (a) Si la expansión es isotérmica a la temperatura $T = 410 \text{ K}$, halle el trabajo efectuado sobre el gas al expandirse. (b) Halle el cambio en la entropía, de haber alguno. (c) Si la expansión fuese reversiblemente adiabática en lugar de isotérmica, ¿cuál es el cambio en la entropía?
31. (a) Demuestre que un ciclo de Carnot, graficado sobre un diagrama de temperatura versus contra entropía (TS), es un rectángulo. Para el ciclo de Carnot mostrado en la figura 18, calcule (b) el calor que entra y (c) el trabajo efectuado sobre el sistema.

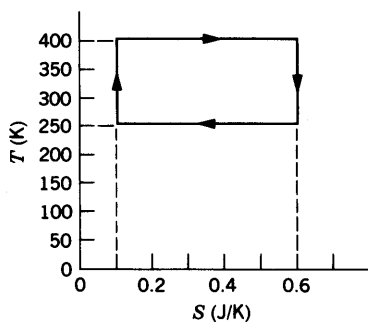


Figura 18 Problema 31.

32. Halle (a) el calor absorbido y (b) el cambio en entropía de un bloque de cobre de 1.22 kg cuya temperatura aumenta reversiblemente de 25.0 hasta 105°C .
33. A temperaturas muy bajas, el calor específico molar de muchos sólidos es (aproximadamente) proporcional a T^3 ; es decir, $C_v = AT^3$, donde A depende de la sustancia en particular. Para el aluminio, $A = 3.15 \times 10^{-5} \text{ J/mol} \cdot \text{K}^4$. Halle el cambio de entropía de 4.8 mol de aluminio cuando su temperatura se eleva de 5.0 a 10 K .
34. Puede transferirse calor del agua a 0°C , a la presión atmosférica, sin provocar que el agua se congele, si se hace con poca agitación del agua. Suponga que el agua se enfría a -5.0°C antes de que el hielo comience a formarse. Halle el cambio en entropía que ocurre durante la congelación súbita de 1.0 g de agua que tiene lugar entonces.
35. Un objeto de capacidad calorífica constante C se calienta de una temperatura inicial T_i a una temperatura final T_f al ponerse en contacto con un depósito a T_f . Represente el proceso en una gráfica de C/T contra T y demuestre gráficamente que el cambio total ΔS en la entropía (objeto + depósito) es positivo y (b) demuestre cómo el uso de depósitos a temperaturas intermedias permite que el proceso se lleve a cabo de una manera que haga a ΔS tan pequeña como se desee.

36. Se hace que un mol de un gas monoatómico ideal recorra el ciclo mostrado en la figura 19. (a) ¿Cuánto trabajo se efectúa sobre el gas al expandirlo de a a c a lo largo de la trayectoria abc ? (b) ¿Cuál es el cambio en la energía interna y en la entropía al pasar de b a c ? (c) ¿Cuál es el cambio en la energía interna y en la entropía al pasar por un ciclo completo? Exprese todas las respuestas en términos de la presión p_0 y del volumen V_0 en el punto a del diagrama.

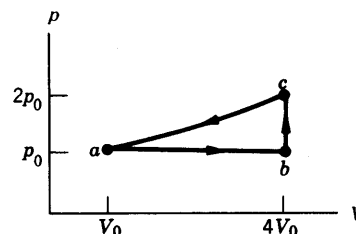


Figura 19 Problema 36.

Sección 26-7 Entropía: procesos irreversibles

37. Un gas ideal experimenta una expansión isotérmica a 77°C , aumentando su volumen de 1.3 a 3.4 L . El cambio de entropía del gas es de 24 J/K . ¿Cuántos moles de gas están presentes?
38. Suponga que se trasfiere la misma cantidad de energía calorífica, digamos 260 J , por conducción de un depósito térmico a una temperatura de 400 K a otro depósito, cuya temperatura es (a) 100 K ; (b) 200 K ; (c) 300 K , y (d) 360 K . Calcule los cambios en la entropía y explique la tendencia.
39. Una barra de latón está en contacto térmico con un depósito de calor a 130°C en un extremo y un depósito de calor a 24.0°C en el otro extremo. (a) Calcule el cambio total en la entropía que surge del proceso de conducción de 1200 J de calor a través de la barra. (b) ¿Cambia la entropía de la barra durante el proceso?
40. Se hace que un mol de un gas diatómico ideal recorra el ciclo mostrado en el diagrama pV de la figura 20 donde $V_2 = 3V_1$. Determine, en términos de p_1 , V_1 , T_1 , y R : (a) p_2 , p_3 , y T_3 y (b) W , Q , ΔE_{int} , y ΔS para los tres procesos.

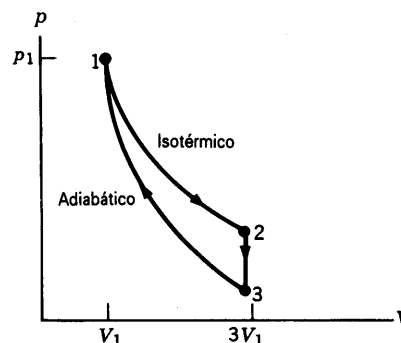


Figura 20 Problema 40.

41. Un mol de un gas monoatómico ideal es llevado de un estado inicial de presión p_0 y volumen V_0 a un estado final de presión $2p_0$ y volumen $2V_0$ por dos procesos diferentes. (I) Se expande isotérmicamente hasta que su volumen se duplica, y luego se aumenta su presión a volumen constante hasta el estado final. (II) Se le comprime isotérmicamente hasta que su presión se duplica, y luego se aumenta su volumen a presión constante hasta el estado final. Muestre la trayectoria de cada proceso en un diagrama pV . Calcule para cada proceso, en términos de p_0 y de V_0 : (a) el calor absorbido por el gas en cada parte del proceso; (b) el trabajo efectuado sobre el gas en cada parte del proceso; (c) el cambio en la energía interna del gas, $E_{\text{int},f} - E_{\text{int},i}$; y (d) el cambio en la entropía del gas, $S_f - S_i$.

Sección 26-8 Entropía y la segunda ley

42. Un bloque de cobre de 50.0 g que tiene una temperatura de 400 K se sitúa en una caja aislante con un bloque de plomo de 100 g que tiene una temperatura de 200 K. (a) ¿Cuál es la temperatura de equilibrio de este sistema de dos bloques? (b) ¿Cuál es el cambio en la energía interna del sistema de los dos bloques al cambiar de la condición inicial a la condición de equilibrio? (c) ¿Cuál es el cambio en la entropía del sistema de los dos bloques? (Véase la tabla 1 en el capítulo 25.)
43. Una mezcla de 1.78 kg de agua y 262 g de hielo a 0°C se lleva, en un proceso reversible, a un estado final de equilibrio donde la relación agua/hielo, por masa, es de 1:1 a 0°C . (a) Calcule el cambio de entropía del sistema durante el proceso. (b) El sistema es luego regresado al primer estado de equilibrio, pero de un modo irreversible (haciendo uso de un quemador Bunsen, por ejemplo). Calcule el cambio de entropía del sistema durante este proceso. (c) Demuestre que su respuesta es consistente con la segunda ley de la termodinámica.
44. En un experimento de calor específico se mezclan 196 g de aluminio a 107°C con 52.3 g de agua a 18.6°C . (a) Calcule la temperatura de equilibrio. Halle el cambio de entropía de (b) el aluminio y (c) el agua. (d) Calcule el cambio de entropía del sistema. (Sugerencia: Véanse las Ec. 29 y 30).
45. Un cubo de hielo de 12.6 g a -10.0°C se coloca en un lago cuya temperatura es de $+15.0^\circ\text{C}$. Calcule el cambio en la entropía del sistema cuando el cubo de hielo llegue al equilibrio térmico con el lago. (Sugerencia: ¿Afectará el cubo de hielo la temperatura del lago?)