

Entropía y procesos reversibles

Mariano Franco, 1^o cuat. 2019

Uno de los problemas típicos para ejercitar las ideas de la segunda ley de la termodinámica es calcular el cambio de entropía total que se produce al elevar la temperatura de 1kg de agua líquida desde 0°C (273K) hasta 100°C (373K), manteniendo al agua en contacto con una fuente térmica (a $T_f = 373\text{K}$).

Antes de hacer algún cálculo notemos que: como el agua absorbe calor Q su entropía deberá aumentar, mientras que la entropía de la fuente deberá disminuir ya que es quien entrega el calor en cuestión.

Dado que para la fuente térmica todo el proceso ocurre a temperatura constante, su cambio de entropía es $\Delta S_f = -Q/T_f$. Este calor, absorbido por el agua, es simplemente

$$Q = m C \Delta T = 1\text{kg} \cdot 1 \frac{\text{cal}}{\text{g K}} (373 - 273)\text{K} = 100\text{kcal} \quad (1)$$

Por lo tanto, la variación de entropía para la fuente térmica vale $\Delta S_f = -268,1\text{cal/K}$.

A su vez, el cambio de entropía del agua lo calculamos considerando que cuando absorbe una cantidad de calor $\delta Q = m C dT$ su temperatura varía (por lo que el cambio de entropía no es simplemente Q/T). Entonces, en este caso tenemos que calcular lo siguiente:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{agua}} &= \int_{273\text{K}}^{373\text{K}} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \int_{273\text{K}}^{373\text{K}} \frac{m C dT}{T} \\ \Delta S_{\text{agua}} &= m C \ln \left(\frac{373}{273} \right) = 312,1 \frac{\text{cal}}{\text{K}} \end{aligned} \quad (2)$$

Con esto, el cambio total de entropía del sistema agua-fuente (nuestro universo, en este caso) resulta

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{agua}} + \Delta S_{\text{fuente}} = 44 \frac{\text{cal}}{\text{K}} > 0 \quad (3)$$

Entonces, este proceso es irreversible: el cambio total de entropía es mayor a cero.

Podemos ver qué ocurre si hacemos el mismo proceso pero en dos etapas: primero se eleva la temperatura del agua hasta 50°C (323K) en contacto con una fuente térmica a esa temperatura; luego se usa una segunda fuente térmica a 373K para alcanzar la temperatura final.

El calor que absorbe el agua es el mismo, y también el cambio de entropía (ya que es una función de estado, independiente del proceso que lleve al agua de su estado inicial a su estado final):

$$\Delta S_{agua} = \int_{273K}^{323K} \frac{dQ_1}{T} + \int_{323K}^{373K} \frac{dQ_2}{T} = \int_{273K}^{373K} \frac{dQ}{T} \quad (4)$$

Lo que se modifica al hacer el proceso en dos etapas es el cambio de entropía total. Ahora hay dos fuentes térmicas que ceden calor, por lo tanto debemos calcular el cambio de entropía que se produce en cada una de ellas.

Debido a que el proceso total se dividió en dos mitades iguales ($0^\circ\text{C} \rightarrow 50^\circ\text{C}$ y $50^\circ\text{C} \rightarrow 100^\circ\text{C}$), las dos fuentes entregan la misma cantidad de calor, que es justo la mitad del calor que calculamos antes: $Q_1 = Q_2 = -Q/2 = -50\text{kcal}$.

El cambio de entropía que producen las fuentes es:

$$\Delta S_{fuentes} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = -288,8 \frac{\text{cal}}{\text{K}} \quad (5)$$

Aquí se ve la única diferencia entre los dos procesos: ahora la variación de entropía de las fuentes es más chica que en el caso anterior. Esto se debe a que cada fuente tuvo que entregar menos calor.

Finalmente, en este nuevo proceso el cambio total de entropía resulta:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{agua} + \Delta S_{f1} + \Delta S_{f2} = 23,2 \frac{\text{cal}}{\text{K}} > 0 \quad (6)$$

Volvió a dar positivo, el proceso sigue siendo irreversible. Pero lo que debemos observar es que el cambio total de entropía es casi la mitad de lo que se obtuvo en el primer caso. Entonces uno se pregunta qué pasa si dividimos el proceso en tres etapas, luego en cuatro, y luego el motivo de esta nota: qué pasa si dividimos el proceso en $N \rightarrow \infty$ etapas. Hagamos esto último (pero sin tomar el límite a infinito; luego vemos qué pasa).

Ahora tenemos N fuentes: la primera a temperatura $T_1 = T_i + \Delta T$, la segunda a $T_2 = T_i + 2\Delta T$...y la última a temperatura $T_N = T_i + N\Delta T = T_f$, donde T_i y T_f son las temperatura inicial y final del agua.

Lo que estamos diciendo aquí es que la temperatura de la fuente n -ésima es $T_n = T_i + n\Delta T$ y que entre dos fuentes térmicas sucesivas la diferencia de temperaturas es $\Delta T = (T_f - T_i)/N$: este es el incremento de temperatura que irá tomando el agua al pasar de una fuente térmica a la siguiente. Por lo tanto, cada fuente entrega la misma cantidad de calor: $\delta Q = -m C \Delta T$.

El cambio de entropía de las fuentes ahora es:

$$\Delta S_{fuentes} = \sum_{n=1}^N \frac{\delta Q}{T_n} = - \sum_{n=1}^N \frac{m C \Delta T}{T_i + n\Delta T} \quad (7)$$

y el cambio total de entropía es:

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{univ} &= \Delta S_{agua} + \Delta S_{fuentes} \\
 \Delta S_{univ} &= m C \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) - \sum_{n=1}^N \frac{m C \Delta T}{T_i + n \Delta T} \\
 \Delta S_{univ} &= m C \left[\ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) - \sum_{n=1}^N \frac{\Delta T}{T_i + n \Delta T} \right]
 \end{aligned} \tag{8}$$

Llegado a este punto hay que mirar un poco el resultado que obtuvimos y convencerse de que se hace cada vez mas chico, tan chico que puede valer cero. ¿Y cuándo ocurre esto? Cuando tomamos el límite de $N \rightarrow \infty$ (y en consecuencia $\Delta T = (T_f - T_i)/N \rightarrow 0$):

$$-m C \sum_{n=1}^N \frac{\Delta T}{T_i + n \Delta T} \longrightarrow -m C \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = -\Delta S_{agua} \tag{9}$$

Físicamente esto significa que si hay una cantidad infinita de fuentes, la diferencia de temperatura entre dos fuente sucesivas tiende a cero, con lo cual el agua sufre una variación infinitesimal entre dos estados consecutivos. Si este es el caso, podemos decir que al agua (que es el silencioso testigo de este ejemplo, en general hablaríamos del sistema físico) va pasando por sucesivos estados de equilibrio o que sufre un proceso cuasi-estático. Y en consecuencia el proceso en cuestión resulta reversible, ya que en tal caso obtuvimos que la variación de entropía del sistema físico es igual y opuesta que la variación de entropía del entorno.

Para concluir algo, diremos que un proceso es reversible cuando: el enunciado del ejercicio me lo dice; o cuando el sistema físico en cuestión va pasando por sucesivos estados de equilibrio termodinámico (que es cuando valen las ecuaciones de estado que vinculan, por ejemplo, p , V y T). Que pase por sucesivos estados de equilibrio significa que los cambios hechos son tan pequeños que el sistema físico alcanza el equilibrio rápidamente, o bien que la evolución es cuasi-estática.

La primera ley de la termodinámica declara que la energía del universo es constante; la segunda, que esa energía propende de la incomunicación, al desorden, aunque la cantidad total no decrece. Esa gradual desintegración de las fuerzas que componen el universo es la entropía. Una vez alcanzado el máximo de entropía, una vez igualadas las diversas temperaturas, una vez excluida (o compensada) toda acción de un cuerpo sobre otro, el mundo será un fortuito concurso de átomos. En el centro profundo de las estrellas, ese difícil y mortal equilibrio ha sido logrado. A fuerza de intercambios el universo entero lo alcanzará, y estará tibio y muerto. La luz se va perdiendo en calor; el universo, minuto a minuto, se hace invisible. Se hace más liviano también. Alguna vez, ya no será más que calor: Calor equilibrado, inmóvil, igual. Entonces habrá muerto.
 JLB - Historia de la eternidad.