

Segunda Ley de la Termodinámica

1. Semántica

En el tema anterior hemos discutido y analizado los cambios de energía de un sistema en base a sus transferencias de energía (en forma de calor y trabajo) desde y hacia el entorno. Sin embargo, nos acecha la siguiente pregunta: desde un punto de vista energético, qué determina que un proceso tenga lugar o no, y en qué dirección ocurre espontáneamente?

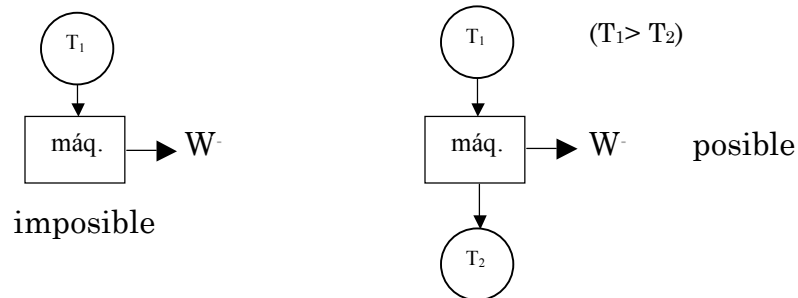
La Segunda Ley de la Termodinámica es uno de los postulados empíricos más fascinantes de toda la ciencia. Ésta es aplicable directamente a la mayoría de los procesos fisicoquímicos, aunque muchos han tratado de aplicarla en campos tan disímiles como la biología de la evolución y la teoría económica. Históricamente, la Segunda Ley nació de la búsqueda de una función de estado que describiera la tendencia de todos los procesos a cambiar en alguna dirección específica. Por ejemplo, el agua siempre fluye de mayor a menor presión, las rocas fracturadas siempre ruedan de un potencial gravitatorio alto a uno más bajo, las sales disueltas siempre difunden de soluciones más concentradas a menos concentradas y el calor fluye siempre de alta a baja temperatura.

Todos los procesos naturales son unidireccionales, y la Segunda Ley expresa esa tendencia. La Primera ley de la Termodinámica no dice nada respecto de la **direccionalidad** en los procesos. Sólo exige que la energía del universo permanezca constante antes y después del proceso, por lo que la Primera Ley se cumple cualquiera sea la dirección de la transformación. El “actor principal” de la Segunda Ley es una nueva función de estado denominada **entropía** por Clausius (del griego “transformación”), que mide la tendencia al flujo espontáneo de calor, y que, al ser combinada con la Primera Ley, permite obtener una serie de poderosas expresiones cuantitativas que describen la dirección espontánea de las reacciones químicas y procesos físicos.

Esta tendencia **unidireccional** de los procesos naturales se expresa mediante la Segunda Ley, que posee varias definiciones. Gran parte de las definiciones clásicas tienen que ver con la eficiencia de máquinas térmicas ideales o reales, ya que fueron postuladas durante el siglo XIX, en plena revolución industrial.

- La más popular es la definición de Clausius:

“Es imposible para un sistema, operando en un ciclo y conectado a una sola fuente térmica, producir trabajo sobre el ambiente”.



- Otra definición rompe con el mito de la “máquina 100% eficiente”. Cada máquina pierde inevitablemente energía durante la conversión de calor en trabajo, la cual se disipa y no está disponible para ser convertida:

El calor no puede ser extraído de un determinado cuerpo y ser transformado enteramente en trabajo.

Como habíamos visto con anterioridad, el trabajo máximo que podía lograrse en un sistema es trabajo **reversible**; sin embargo, la reversibilidad es característica de los sistemas ideales, y no se logra en los sistemas reales. Por ende, el trabajo real es siempre menor al trabajo reversible. De la misma forma, el calor real es siempre menor al calor reversible (calor máximo). Los procesos irreversibles (reales) causan una “degradación” de la energía (hay menos disponibilidad de efectuar trabajo).

- Un enfoque completamente distinto de la Segunda Ley fue enunciado en el Siglo XX, mediante la aplicación de la Mecánica Estadística a la Termodinámica. Usando un enfoque molecular en vez de macroscópico, Boltzmann y otros demostraron la relación existente entre la dirección espontánea de los procesos y la probabilidad:

Cuando un sistema evoluciona en libertad cambiará, generalmente, hacia una condición de máxima probabilidad.

Dicho enunciado permite hacer la conexión entre (i) la energía distribuida a escala molecular y atómica, y la (ii) energía distribuida a escala macroscópica. Se ha demostrado que este postulado es equivalente a los dos mencionados anteriormente.

2. Entropía

Nuestro siguiente paso consiste en expresar matemáticamente la Segunda Ley de la Termodinámica y definir una nueva función de estado, la **entropía**, que expresará la tendencia al flujo espontáneo de calor. En todos los cursos de Fisicoquímica surge la pregunta: ¿Qué es la entropía? El estudiante rara vez considera satisfactoria la explicación del profesor acerca de este concepto, ya que tiende a pensar en la entropía como un concepto palpable físicamente (ejemplo: “desorden”). La dificultad surge por dos razones. Primero, debe admitirse que la entropía es algo menos palpable que una cantidad de trabajo o calor. Segundo, la pregunta es vaga en sí misma.

Para evitar tales tribulaciones, en una primera aproximación cambiaremos la pregunta qué es la entropía? por la pregunta ¿cómo cambia la entropía bajo determinadas circunstancias? Si sabemos cómo se comporta la entropía como función de estado, sabremos algo acerca de lo que “es”. Más adelante relacionaremos la entropía con la “aleatoriedad” en una distribución de partículas, que corresponde a la definición estadística. En Termodinámica clásica, la entropía está definida por la siguiente ecuación diferencial:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad (30)$$

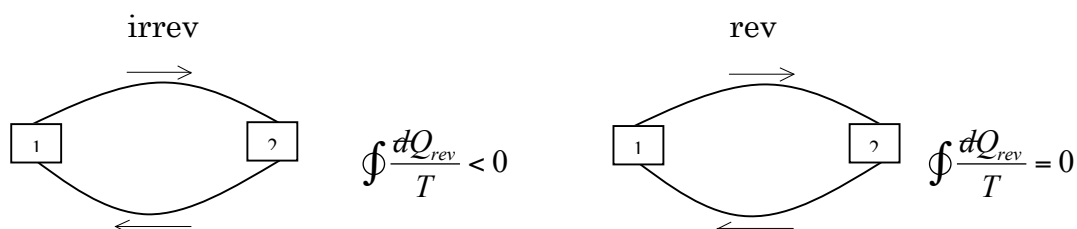
La **entropía** S es una función de estado definida por la razón entre el calor y la temperatura, en **condiciones reversibles**, es decir, ideales. Integrando a través de un ciclo reversible, la entropía es siempre cero:

$$\oint dS = \oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0 \quad (31)$$

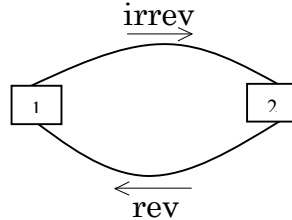
Por otra parte, para procesos cíclicos en **condiciones irreversibles** (o reales):

$$\oint dS = \oint \frac{dQ_{rev}}{T} < 0 \quad (32)$$

Tenemos entonces que para un ciclo irreversible, la integral de línea en trayectoria cerrada es menor que para un ciclo reversible:



Tales diferencias pueden expresarse mediante la desigualdad de Clausius, una de las consecuencias más importantes y útiles de la Segunda Ley. Consideremos el proceso cíclico anterior, con una etapa reversible y otra irreversible:



$$\oint \frac{dQ_{\text{ciclo}}}{T} = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T} + \int_2^1 \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} < 0 \Rightarrow \int_1^2 \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T} - \int_2^1 dS < 0$$

$$\int_1^2 dS > \int_2^1 \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T} \Rightarrow dS > \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T}$$

$$dS > \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T} \quad \text{Desigualdad de Clausius}$$

“Cualquier proceso natural (irreversible) se efectúa con un aumento en la entropía del sistema”

Esta relación tiene gran importancia, ya que nos permitirá determinar la dirección de los procesos espontáneos. Podemos escribir ahora una forma más general de la **Segunda Ley de la Termodinámica**, válida **para sistemas aislados (OJO!)**:

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (33)$$

Por ende:

- procesos reversibles (ideales): $dS_{\text{total}} = 0$
- procesos irreversibles (reales): $dS_{\text{total}} > 0$ (generan entropía!)

$$dS_{\text{total}} = dS_{\text{sistema}} + dS_{\text{ambiente}} \quad (34)$$

Formas de calcular la entropía:

- de una transformación química, a $T = \text{cte.}$: $\Delta S^\circ = \sum S^\circ_{\text{final}} - \sum S^\circ_{\text{inicial}}$
- de una transformación física, a $T = \text{cte.}$: $\Delta S^\circ = Q_{\text{rev}}/T$

Unidades de la entropía S: [Joule/mol/K]

Clausius resumió entonces la Primera y Segunda Ley en la siguiente frase:

“La energía del Universo es constante y la entropía tiende a un máximo”

La Segunda Ley de la Termodinámica y la Desigualdad de Clausius han sido usadas con frecuencia para interpretar la entropía como una medida del desorden y la aleatoriedad. El ejemplo clásico consiste en dos gases que se mezclan en condiciones adiabáticas a $V = \text{cte.}$ Después de mezclarse en forma espontánea, el sistema está más “desordenado” que antes (ha ganado entropía, o energía por el hecho que el estado de desorden es el estado de máxima probabilidad para ese caso). Sin embargo, existen numerosos procesos geológicos espontáneos que muestran, contrariamente, un incremento en el “orden”, y que tienden a confundir la aplicación del concepto de “aumento de entropía o desorden de los procesos naturales” (“todos los procesos generan S”):

- Los magmas cristalizan espontáneamente, incrementando su ordenamiento molecular.
- El agua se congela espontáneamente a bajas temperaturas, aumentando su orden.
- El Sistema Solar evolucionó espontáneamente a partir de una nebulosa desornada a un sistema planetario ordenado.
- La evolución de la Tierra y sus organismos puede considerarse como un proceso de ordenamiento de moléculas y átomos libre a estructuras más complejas y ordenadas.

Por ende, tomar literalmente la segunda ley en términos de orden/desorden y asociar aumento o conservación de entropía ($dS \geq 0$) a TODOS los procesos naturales llevará inevitablemente a conclusiones erróneas. Esto tiene que ver con la definición del los límites del sistema. Todos los procesos anteriores son reales, irreversibles, e intercambian entropía con el ambiente (son sistemas cerrados y/o abiertos), por lo que la Segunda Ley no puede ser aplicada directamente a partir de su definición, que es para sistema aislados (eq. 33). En todos los casos anteriores, los sistemas han perdido energía (perdido entropía) por el hecho de no ser perfectamente aislados.

3. Variaciones de Entropía

Recordando la Primera Ley, tenemos:

$$dU = dQ_{rev} + dW = dQ_{rev} - pdV$$

$$dQ_{rev} = dU + pdV \quad , \text{ y dividiendo por } T$$

$$dQ_{rev}/T = (1/T)dU + (p/T)dV$$

$$dS = (1/T)dU + (p/T)dV \quad (35)$$

La ecuación (35) relaciona la variación en la entropía dS con variaciones en la energía y volumen, dU y dV , y con la presión y temperatura del sistema. Según esta expresión, la entropía puede variar de dos formas independientes: variando la energía interna o el volumen. A $V=cte$ ($dV=0$), la entropía aumenta, y si $U = cte$ ($dU=0$), un aumento de volumen conlleva un aumento de entropía.

Variación con la Temperatura y el Volumen

Debido a la dificultad de medir la energía del sistema, expresaremos la entropía en función de T y V , o de T y p . Si consideramos la entropía como dependiente de la temperatura y el volumen, $S = S(T, V)$, su diferencial total será:

$$dS = (\partial S / \partial T)_V dT + (\partial S / \partial V)_T dV \quad (36)$$

Queremos obtener una expresión simple para $(\partial S / \partial T)_V$. Si se expresa dU en términos de dT y dV :

$$dU = (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV$$

$$dU = C_v dT + (\partial U / \partial V)_T dV \quad , \text{ reemplazando en (35)}$$

$$dS = (1/T) [(\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV] + (p/T)dV$$

$$dS = (1/T) (\partial U / \partial T)_V dT + (1/T) [(\partial U / \partial V)_T + p] dV \quad (37)$$

Comparando (37) con (36):

$$(\partial S / \partial T)_V = (1/T) (\partial U / \partial T)_v$$

$$\boxed{(\partial S / \partial T)_V = C_v / T} \quad (38)$$

Ahora queremos obtener una expresión simple para $(\partial S / \partial V)_T$:

$$(\partial S / \partial V)_T = (1/T) [(\partial U / \partial V)_T + p] \quad , \text{ despejando } (\partial U / \partial V)_T$$

$$(\partial U / \partial V)_T = T(\partial S / \partial V)_T - p \quad , \text{ derivando con respecto a } T \text{ a } V = \text{cte}$$

$$(\partial^2 U / \partial V \partial T) = (\partial S / \partial V)_T + T(\partial^2 S / \partial V \partial T) - (\partial p / \partial T)_V \quad (39)$$

Diferenciando $C_v = (\partial U / \partial T)_v = T(\partial S / \partial T)_V$, con respecto a V con $T = \text{cte}$:

$$(\partial^2 U / \partial T \partial V) = 0 + T(\partial^2 S / \partial T \partial V) \quad (40)$$

Igualando las ecs. (39) y (40):

$$(\partial^2 U / \partial V \partial T) = (\partial^2 U / \partial T \partial V)$$

$$(\partial S / \partial V)_T + T(\partial^2 S / \partial V \partial T) - (\partial p / \partial T)_V = T(\partial^2 S / \partial T \partial V)$$

$$\boxed{(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_v} \quad (41)$$

Ahora podemos escribir una expression simplificada para $S=S(T,V)$:

$$\boxed{dS = (C_v / T) dT + (\partial p / \partial T)_V dV} \quad (42)$$

Para un Gas Ideal, $pV = nRT$, y $(\partial p / \partial T)_v = nR/V$

$$dS = (C_v / T) dT + (nR / V) dV \quad (43)$$

Si integramos (43) considerando que $C_v = \text{cte}$ en el intervalo de temperatura, tenemos:

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV$$

$$\Delta S = C_v \ln(T_2/T_1) + nR \ln(V_2/V_1) \quad (44)$$

De la ec. (44) podemos deducir que $\Delta S = 0$ sólo si T y V son constantes.

Variación con la Temperatura y la Presión

Si consideramos la entropía como dependiente de la temperatura y la presión, $S = S(T, p)$, su diferencial total será:

$$dS = (\partial S / \partial T)_p dT + (\partial S / \partial p)_T dp \quad (45)$$

En condiciones reversibles:

$$dU = TdS - pdV \quad (46)$$

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dH - pdV - Vdp = dU \quad (47)$$

Iguando (46) y (47):

$$dH - pdV - Vdp = TdS - pdV$$

$$dH = TdS - Vdp \quad (48)$$

Despejando dS :

$$dS = (1/T)dH - (V/T)dp$$

, y reemplazando dH por su diferencial total:

$$dS = (1/T) [(\partial H / \partial T)_p dT + (\partial H / \partial p)_T dp] - (V/T)dp$$

$$dS = (1/T) (\partial H / \partial T)_p dT + (1/T) [(\partial H / \partial p)_T - V]dp \quad (49)$$

Comparando (49) con (45):

$$(\partial S / \partial T)_p = (1 / T) (\partial H / \partial T)_p = (C_p / T) \quad , \text{ ya que } C_p = (\partial H / \partial T)_p = T (\partial S / \partial T)_p$$

$$(\partial S / \partial p)_T = (1 / T) [(\partial H / \partial p)_T - V]$$

Despejando ahora $(\partial H / \partial p)_T$:

$$(\partial H / \partial p)_T = T(\partial S / \partial p)_T + V \quad , \text{ ahora derivamos con respecto a } T$$

$$(\partial^2 H / \partial p \partial T) = (\partial S / \partial p)_T + T(\partial^2 S / \partial p \partial T) + (\partial V / \partial T)_p \quad (50)$$

Derivando luego C_p con respecto a p :

$$(\partial C_p / \partial T) = (\partial^2 H / \partial T \partial p) = T(\partial^2 S / \partial T \partial p) \quad (51)$$

Iguando (50) y (51):

$$T(\partial^2 S / \partial T \partial p) = (\partial S / \partial p)_T + T(\partial^2 S / \partial p \partial T) + (\partial V / \partial T)_p$$

$$\boxed{(\partial S / \partial p)_T = - (\partial V / \partial T)_p} \quad (52)$$

Entonces, ahora tenemos las expresiones para definir la entropía en función de T y p :

$$dS = (\partial S / \partial T)_p dT + (\partial S / \partial p)_T dp$$

$$\boxed{dS = (C_p / T) dT - (\partial V / \partial T)_p dp} \quad (53)$$

Para un Gas Ideal, $pV = nRT$, y $(\partial p / \partial T)_v = nR / V$

$$dS = (C_p / T) dT - (nR / p) dp \quad (54)$$

Si integramos (54) considerando que $C_p = cte$ en el intervalo de temperatura, tenemos:

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT - nR \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{p} dp$$

$$\Delta S = C_p \ln(T_2/T_1) - nR \ln(p_2/p_1) \quad (55)$$

5. La Segunda Ley: Adiábata del Manto Terrestre

Deseamos encontrar una expresión que nos permita calcular la estructura térmica de la Tierra, es decir, encontrar una función del tipo $T = T(z)$, sin tener que recurrir a resolver la ecuación de conducción del calor. Para ello utilizaremos expresiones derivadas de la Segunda Ley de la Termodinámica. Para ello, tenemos que definir primero el **coeficiente de expansión térmica** α , el cual expresa cuanto varía el volumen de un sólido al calentarse a presión constante:

$$\alpha = (1/V_0)(\partial V/\partial T)_p \quad (56)$$

Donde V_0 es el volumen inicial y $(\partial V/\partial T)_p$ el cambio en volumen. La variación de la entropía con la temperatura y la presión es (ec. 53):

$$dS = (C_p/T)dT - (\partial V/\partial T)_p dp$$

Reemplazando (56) en (53):

$$dS = (C_p/T)dT - \alpha V_0 dp \quad (57)$$

Sin embargo, ya que la densidad de la corteza varía (por ejemplo, entre la corteza continental, oceánica y el manto), debemos expresar (57) en función de la densidad ρ . Si $\rho = (1/V)$, masa unitaria por simplicidad, $V = (1/\rho)$, entonces (57) es equivalente a:

$$dS = (C_p/T)dT - (\alpha/\rho) dp \quad (58)$$

Los gradientes de un sistema en convección, como es el caso del manto terrestre, son cercanos a adiabáticos (sistema aislado cuyos límites permiten realizar trabajo, pero el sistema está cerrado a la transferencia de masa y calor). Si consideramos condiciones adiabáticas ($dQ = 0$), entonces $dS = 0$:

$$(dT/dp) = (\alpha T)/(\rho C_p) \quad (59)$$

Combinando (59) con la presión litostática $(dp/dz) = \rho g$ (con z = profundidad y g = aceleración de gravedad), tenemos:

$$(dT/dz) = (\alpha g T)/C_p \quad (60)$$

Los valores típicos para tales constantes en el manto **superior** son aproximadamente:

$$\alpha = 3 \times 10^{-5} \text{ [K}^{-1}\text{]}$$

$$C_p = 1 \text{ [kJ/kg/K]}$$

$$T \approx 1573 \text{ [K]}$$

$$g = 10 \text{ [m/s}^2\text{]}$$

Reemplazando las constantes, se tiene que el gradiente geotérmico del manto es del orden de $5 \times 10^{-4} \text{ K/m}$ ($0.5 \text{ }^\circ\text{C/km}$):

$$dT/dz = 0.5 \text{ K/km}$$

Adiábata del manto (= gradiente geotérmico del manto)

Línea gruesa gris ($\sim 0.5^\circ\text{C}/\text{km}$)

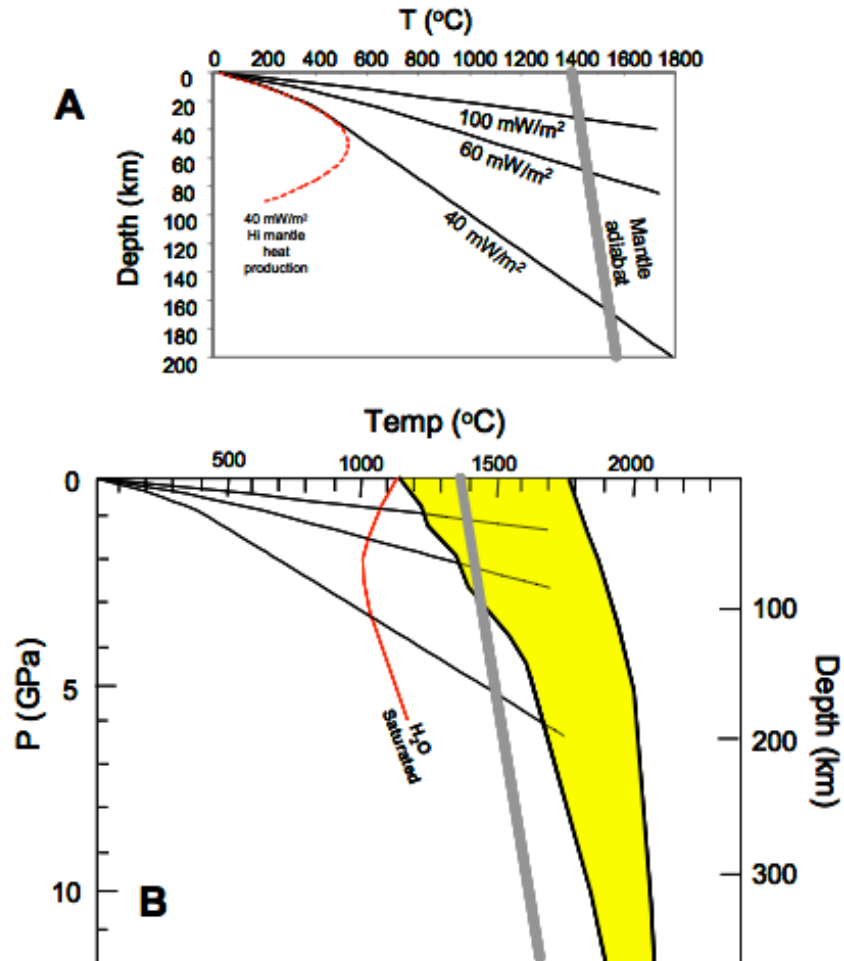


Figure 3-15. a) Various conductive geotherms constrained by the temperature and measured heat flows at the surface of the Earth and by various estimates of the amount of heat production, *A*, in the crust and mantle. All models assume a 30 km thick crust with a constant heat production term of $8 \times 10^{-7} \text{ W/m}^3$. For three of the geotherms (black lines), the mantle has a very small heat production ($2 \times 10^{-9} \text{ W/m}^3$). The red dashed curved geotherm represents a 40 mW/m^2 surface heat flow constraint and $8 \times 10^{-7} \text{ W/m}^3$ heat production in the mantle. Mantle adiabat (thick gray line) represents the temperature profile of a vigorously convecting mantle. b) Dry peridotite solidus and liquidus is shown bounding the region of coexisting solid and melt (yellow). The H_2O -saturated solidus is given by the red curve.