



## Segunda Ley de la Termodinámica

### 4.1 Introducción a la Segunda Ley

La primera ley establece que la energía se conserva, sin embargo, no asegura que el proceso ocurra en la realidad.

1. Cuando un cuerpo caliente y otro frío se ponen en contacto no ocurre que el primero se pone más caliente y el segundo más frío.
2. El hielo se derrite y el agua se enfría. Pero no hay formación de hielo con el calentamiento del agua.
3. Se puede transformar trabajo en calor por fricción pero no se puede producir trabajo directamente del calor de fricción.
4. Se puede calentar un fluido agitándolo, pero no se puede mover el agitador calentando el fluido.
5. La caída de energía potencial de un río se traduce en disipación de calor al ambiente. Pero calentando el agua, el río no va a remontar la montaña

$$\dot{Q} + \sum_k \dot{m}_e \left( \frac{1}{2} V^2 + gz + h \right)_e - \dot{W} - \sum_k \dot{m}_s \left( \frac{1}{2} V^2 + gz + h \right)_s = \left( \frac{dU}{dt} \right)_{vc}$$

$$\dot{Q} + \sum_k \dot{m}_e (gz)_e - \sum_k \dot{m}_s (gz)_s = 0 \Rightarrow Q = -mg\Delta z < 0$$



Si bien no estamos violando la primera ley, esta no restringe nuestra capacidad de convertir trabajo en calor o calor en trabajo, especifica únicamente que la energía debe conservarse durante el proceso.

La realidad es que, aunque podamos convertir una pequeña cantidad de trabajo en calor, no se ha podido hallar un procedimiento que convierta por completo una cantidad dada de calor en trabajo.

La segunda ley de la termodinámica se ocupa de este problema y aunque su contenido pueda parecer esotérico o abstracto, su aplicación ha demostrado ser extremadamente práctico.

## 4.2 Procesos Reversibles e Irreversibles

Un **proceso reversible**, es aquel proceso que puede invertirse sin dejar huella en los alrededores. Tanto el sistema como sus alrededores regresan a sus condiciones iniciales al final del proceso inverso. Esto será cierto si el intercambio de Q y W neto es cero para el proceso completo.

Son procesos idealizados o ficticios pero son fáciles de analizar ya que pasan por estados de equilibrio. Estos procesos sirven como modelos ideales con los cuales comparar.

En cambio los **procesos reversibles** son aquellos que una vez ocurridos no pueden invertirse por sí solos de modo instantáneo y regresar al sistema y sus alrededores a su estado inicial.

- Fricción
- Expansión súbita
- Mezcla de fluidos
- Transferencia de calor por diferencia finita de temperatura
- Resistencia eléctrica
- Deformación inelástica de sólidos
- Reacción química

Los factores que causan la irreversibilidad de un proceso se llaman Irreversibilidades y están asociados a la generación de entropía en el sistema.

## 4.3 Entropía

Es una función de estado que está asociada al desorden molecular. Es proporcional al número de configuraciones posibles de las moléculas del sistema. De la termodinámica clásica:  $S = k \ln \Omega$  donde k es la constante de Boltzmann y  $\Omega$  es la integral configuracional del sistema.

$$[S] = \text{kJ}/\text{K}$$

$$[s] = \text{kJ}/\text{K.kg}$$

Se puede demostrar a partir de la **Desigualdad de Clausius** que el cambio de entropía de un sistema cerrado que sufre un **proceso reversible** viene dado por:

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} \quad [4.1]$$

Por lo que, en forma diferencial:  $dS_{12} = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$  [4.2]

## 4.4 Cálculo de la Entropía

### 4.4.1 Uso de Tablas Termodinámicas

Al igual de las propiedades energéticas antes definidas la entropía es una función de estado, por lo cual un valor de la misma puede ser obtenido en tablas al especificar dos propiedades intensivas independientes entre sí. Estando claros que dicho valor absoluto es válido para el estado de referencia empleado en dicha tabla.

Vapor sobrecalentado:  $s = f(T, P)$

Saturación:  $s = s_f(1 - x) + s_g x$

Líquido comprimido:  $s \cong s_{f@T}$

### 4.4.2 Uso de Relaciones Fundamentales de la termodinámica

1era RF:

$$TdS = dU + PdV \quad [4.3]$$

$$\Rightarrow Tds = du + Pdv \quad \Rightarrow ds = \frac{du}{T} + \frac{P}{T} dv$$

2da RF:

$$TdS = dH - VdP \quad [4.4]$$

$$\Rightarrow Tds = dh - vdP \quad \Rightarrow ds = \frac{dh}{T} - \frac{v}{T} dP$$

### Modelo de Gas Ideal

Si el fluido de trabajo es un gas de comportamiento ideal del cual ya se conoce como calcular:  $Pv = RT$ ,  $du = C_v dT$ ,  $dh = C_p dT$ ; las ecuaciones de arriba pueden modificarse a:

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{P}{T} dv = C_v(T) \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \Rightarrow \Delta s_{12} = \int_1^2 C_v(T) \frac{dT}{T} + R \ln \left( \frac{v_2}{v_1} \right) \quad [4.5]$$

$$ds = \frac{dh}{T} - \frac{v}{T} dP = C_p(T) \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \Rightarrow \Delta s_{12} = \int_1^2 C_p(T) \frac{dT}{T} - R \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right) \quad [4.6]$$

Al integrar las mismas se debe tener en cuenta que los calores específicos de un gas ideal dependen de la temperatura, por lo cual los mismos no deben tomarse a priori como constantes.

## Modelo de Sustancia Incompresible

Al introducir este modelo se consideró que el volumen del fluido incompresible es constante y que el calor específico depende únicamente de la temperatura. De acuerdo con lo anterior el cambio en la entropía de una sustancia incompresible puede determinarse a partir de la primera relación fundamental, como:

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{P}{T} dv = C(T) \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta s = \int_1^2 C(T) \frac{dT}{T} \quad [4.7]$$

$$\text{para } C = \text{cte} \Rightarrow \Delta s_{12} = C(T) \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad [4.7a]$$

## 4.5 Segunda Ley sistema Cerrado

En general se cumple la Desigualdad de Clausius la cual expresa que para cualquier proceso real:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad [4.8]$$

Que en forma de igualdad puede describirse para un sistema cerrado, como:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} + \sigma = 0 \quad [4.9]$$

Donde  $\sigma$  representa la irreversibilidad o la entropía generada en el sistema durante el proceso, y la cual:

$$\sigma \equiv \begin{cases} 0 \rightarrow \text{reversible} \\ > 0 \rightarrow \text{irreversible} \end{cases}$$

Lo anterior puede interpretarse como que *la entropía de un sistema que pasa por procesos reales (irreversibles) siempre aumenta y en el límite cuando el sistema es aislado permanece constante.*

Si se expande la integral cíclica en integrales definidas, se puede demostrar que para un **sistema cerrado** por el enunciado matemático de la **Segunda Ley de la Termodinámica**:

$$\Delta S_{12} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \sigma \quad [4.10]$$

### Observaciones:

1. El cambio de entropía de un sistema cerrado es igual a la transferencia de entropía solo en procesos reversibles

2. La entropía se transfiere solo con **Calor**
3. La transferencia de entropía en sistemas **adiabáticos es cero**
4. El signo de la transferencia de entropía es el mismo de la transferencia de calor.
5. Durante los procesos irreversibles se crea entropía producto de la presencia de irreversibilidades

#### 4.5.1 Evaluación del cambio de entropía para procesos reversibles

Para sistemas reversibles, al ser la irreversibilidad nula, el cambio de entropía será igual a la ecuación [4.1]:

$$\Delta S_{12} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} \quad [4.10a]$$

Dependiendo del tipo de proceso analizado, la integral será igual a:

**Sistema Aislado:** Cerrado + adiabático:  $Q = 0 \Rightarrow \Delta S_{12} = S_2 - S_1 = \sigma_{12}$  [4.10b]

*La entropía de un sistema aislado siempre aumenta durante un proceso o en el límite reversible permanece constante:*

$$\Delta S_{12} = S_2 - S_1 = 0 \Rightarrow S_2 = S_1$$

*Por lo tanto, el proceso será **isentrópico**.*

**Proceso Isotérmico Reversible:**  $\Delta S_{12} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_{12}}{T}$  [4.10c]

## 4.6 Segunda Ley para Sistemas Abiertos

Como la *entropía de un sistema es aislado permanece constante:*

$$\Delta S_{12} = S_2 - S_1 = \sigma_{12} \geq 0 \quad [4.10a]$$

Se puede aprovechar esa condición para extrapolar la Segunda Ley a sistemas **abiertos, adiabáticos o no:**

$$\Delta S_{total} = \sum_i \Delta S_i = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \dots \quad [4.11]$$

Como es aislado:  $\Delta S_{total} \geq 0$  o  $\Delta S_{total} = \sigma_{total} \geq 0$

Si consideramos que **el universo es un sistema aislado** podemos decir que:

$$\Delta S_{Universo} = \sum_i \Delta S_i \geq 0 \quad [4.12]$$

y por tanto:

$$\Delta S_{Universo} = \sigma_{Universo} = \Delta S_{Sistema} + \Delta S_{Alrededor} \geq 0 \quad [4.13]$$

Donde:  $\sigma \equiv \begin{cases} 0 \rightarrow \text{Reversible} \\ > 0 \rightarrow \text{Posible} \\ < 0 \rightarrow \text{Im posible} \end{cases}$

Como todo proceso real es irreversible entonces la entropía está creciendo continuamente. Y esta conclusión es válida para sistemas abiertos o cerrados.

Para **Sistemas Abiertos** solo habría que incluir que con la masa también se transfiere entropía, por tanto, en término de flujos:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{vc} = \int \frac{\delta \dot{Q}}{T} + \sum_k \dot{m}_e s_e - \sum_k \dot{m}_s s_s + \dot{\sigma} \quad [4.14]$$

#### 4.6.1 Balances de Entropía en Estado Estacionario

Para un sistema o volumen de control (VC) que opera en estado estacionario, las propiedades dentro del mismo no varían con el tiempo. En dicho caso la masa contenida dentro del VC, los flujos másicos, de energía y de entropía que atraviesan sus fronteras son constantes con el tiempo. De esta forma los términos de acumulación en los respectivos balances se anulan, en el caso del balance de entropía:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{vc} = 0 = \int \frac{\delta \dot{Q}}{T} + \sum_k \dot{m}_e s_e - \sum_k \dot{m}_s s_s + \dot{\sigma} \quad [4.15]$$

**Por ejemplo**, para una turbina adiabática de una entrada y una salida, el balance de 2da Ley queda:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{vc} = 0 \Rightarrow \int \frac{\delta \dot{Q}}{T} + \sum_k \dot{m}_e s_e - \sum_k \dot{m}_s s_s + \dot{\sigma} = 0$$

$$\dot{\sigma} = \dot{m}(s_s - s_e) > 0$$

Aquí se puede ver que la irreversibilidad generada en el sistema es responsable del aumento en la entropía de la corriente.

Si la turbina además de **adiabática** se considera **reversible**, se demuestra que la misma se comporta como **isentrópica**:

$$\dot{\sigma} = 0 \Rightarrow s_s = s_e$$

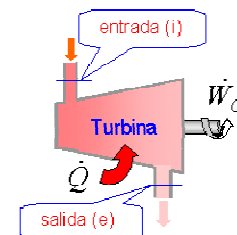


Fig. 1. Una turbina produce trabajo a expensas de la entalpía. El cambio en EC y EP no es alto.

#### 4.6.2 Balances Entropía en Estado No Estacionario

En estos sistemas las propiedades dentro del volumen de control varían con el tiempo y quizás con la posición. En cuyo caso se tendría que resolver un sistema de ecuaciones diferenciales acoplados, constituidos por la ecuación 4 y los respectivos balances de masa y de energía.

En caso de corresponder la suposición de sistema uniforme la ecuación anterior podrán integrarse separadamente para obtener:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{12}}{T} + \sum_k m_e s_e - \sum_k m_s s_s + \sigma_{12} \quad [4.16]$$

**Por ejemplo**, para el llenado de un tanque al que se le suministra calor desde una fuente a temperatura constante, el balance de 2da Ley queda:

$$S_2 - S_1 = m_2 s_2 - m_1 s_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{12}}{T} + m_e s_e + \sigma_{12}$$

La entropía generada durante el proceso de llenado será luego:

$$\sigma_{12} = m_2 s_2 - m_1 s_1 - \frac{Q_{12}}{T} - (m_2 - m_1) s_e$$

Reagrupando:

$$\sigma_{12} = m_2 (s_2 - s_e) - m_1 (s_1 - s_e) - \frac{Q_{12}}{T}$$

Si el fluido de trabajo se comporta, p.ej., como una **sustancia compresible**, el cambio de entropía se calculará según dicho modelo:

$$\sigma_{12} = m_2 C \ln\left(\frac{T_2}{T_e}\right) - m_1 C \ln\left(\frac{T_1}{T_e}\right) - \frac{Q_{12}}{T}$$



**Tabla Resumen – Primera y Segunda Ley**

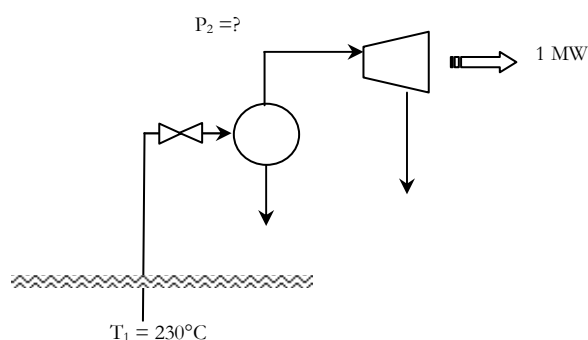
Tipo de Sistema	Balances	
<b>Abierto No Estacionario No Uniforme</b>	<b>BM:</b>	$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{vc} = \sum_k \dot{m}_e - \sum_k \dot{m}_s$
	<b>BE:</b>	$\left(\frac{dU}{dt}\right)_{vc} = \dot{Q} + \sum_k \dot{m}_e \left(\frac{1}{2}V^2 + gz + h\right)_e - \dot{W} - \sum_k \dot{m}_s \left(\frac{1}{2}V^2 + gz + h\right)_s$
	<b>BS:</b>	$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{vc} = \int \frac{\dot{Q}}{T} + \sum_k \dot{m}_e s_e - \sum_k \dot{m}_s s_s + \dot{\sigma}$
<b>Abierto No Estacionario Uniforme</b>	<b>BM:</b>	$\sum_k m_e - \sum_k m_s = m_2 - m_1$
	<b>BE:</b>	$Q_{12} + \sum_k m_e \left(\frac{1}{2}V^2 + gz + h\right)_e - W_{12} - \sum_k m_s \left(\frac{1}{2}V^2 + gz + h\right)_s = U_2 - U_1 = m_2 u_2 - m_1 u_1$
	<b>BS:</b>	$\int_1^2 \frac{Q_{12}}{T} + \sum_k m_e s_e - W_{if} - \sum_k m_s s_s = S_2 - S_1 = m_2 s_2 - m_1 s_1$
<b>Abierto Estacionario</b>	<b>BM:</b>	$\sum_k \dot{m}_e - \sum_k \dot{m}_s = 0 \Rightarrow \sum_k \dot{m}_e = \sum_k \dot{m}_s$
	<b>BE:</b>	$\dot{Q} + \sum_k \dot{m}_e \left(\frac{1}{2}V^2 + gz + h\right)_e - \dot{W} - \sum_k \dot{m}_s \left(\frac{1}{2}V^2 + gz + h\right)_s = 0$
	<b>BS:</b>	$\int \frac{\dot{Q}}{T} + \sum_k \dot{m}_e s_e - \sum_k \dot{m}_s s_s + \dot{\sigma} = 0$
<b>Cerrado</b>	<b>BM:</b>	$\sum_k m_e = \sum_k m_s \Rightarrow m_2 = m_1 = cte$
	<b>BE:</b>	$Q_{12} - W_{12} = U_2 - U_1 = m_2 u_2 - m_1 u_1$
	<b>BS:</b>	$\int_1^2 \frac{Q_{12}}{T} + \sigma_{12} = S_2 - S_1 = m_2 s_2 - m_1 s_1$

## 4.7 Problemas Propuestos

► **4.1** Es posible encontrar en la naturaleza yacimientos (manantiales) de agua líquida a altas temperaturas. Se está estudiando la posibilidad de usar una de estas fuentes geotermales para producir trabajo útil. Considere una fuente de agua a  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la cual se lleva a la superficie y se hace pasar por una válvula de expansión con la finalidad de vaporizar parte de ella. El vapor, a alta presión y temperatura se utilizaría para producir  $1\text{ MW}$  de trabajo en una turbina que descarga a  $8\text{ kPa}$ .

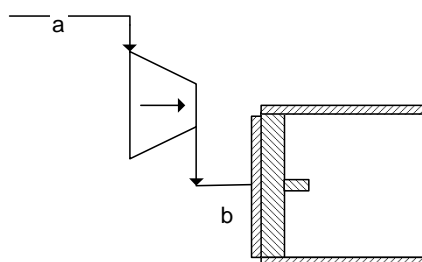
► **4.2** Como ingeniero a cargo del diseño Ud. debe responder las siguientes preguntas:

- ¿Cuál es el caudal mínimo de agua estimado que se necesitaría? (Considere todos los equipos ideales, reversibles y que el agua de desecho se retorna al lugar de origen a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
- Escriba una ecuación (**No lo calcule**) que permita hallar la presión óptima de operación del separador. Aclare muy bien de donde saldrían todos y cada uno de los términos en dicha ecuación.
- Observe que cuanto mayor es la presión en el separador, menor cantidad de vapor se produce, pero esta está a mayor entalpía; similarmente, a menor presión se produce más vapor, pero con menor entalpía.



► **4.3** Se va a utilizar vapor agua de baja presión a  $0,8\text{ MPa}$  y  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  para llenar un tanque aislado térmicamente. El émbolo del pistón es móvil y adiabático, y requiere de una presión de  $4,0\text{ MPa}$  para moverse. Se utiliza entonces un compresor adiabático para aumentar la presión de vapor a  $4,0\text{ MPa}$ , como se indica en la figura. Si el tanque está inicialmente vacío y el compresor opera con una eficiencia del  $70\%$ , para un volumen final del tanque de  $0,3\text{ m}^3$ , calcule:

- Trabajo realizado por el compresor ( $W_c$ )
- Temperatura final del tanque ( $T_2$ )
- Cambio de entropía del universo debido al proceso ( $\Delta S_{\text{univ}}$ )

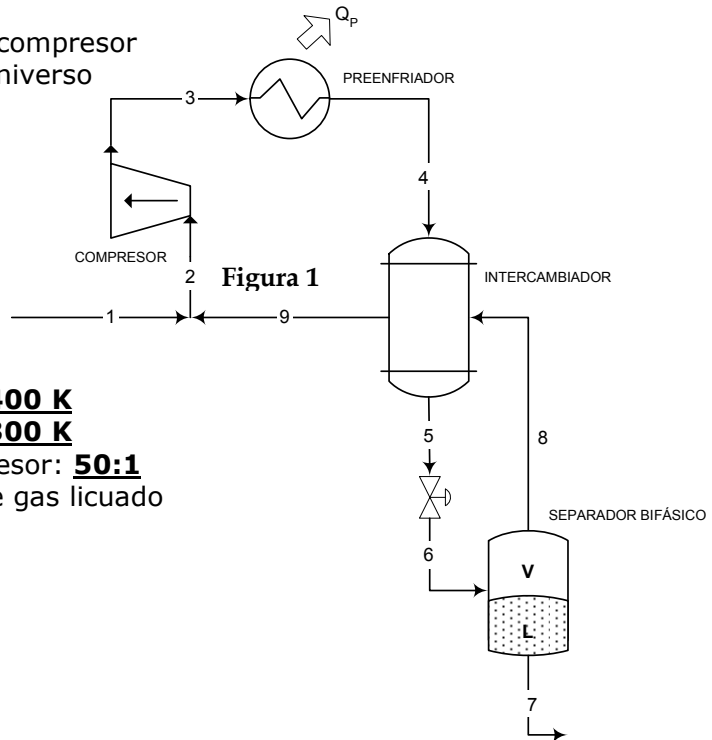


► **4.4** Se comprime Freón 12 desde vapor saturado a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta una presión de  $0,8\text{ MPa}$  en un proceso de flujo estacionario.

- Hallar la temperatura de salida mínima posible si el proceso es adiabático  
Hallar el Trabajo Mínimo
- Considere que la temperatura final real es de  $11,3\text{ }^{\circ}\text{C}$  más alta que la temperatura mínima. ¿En qué porcentaje aumenta el trabajo de eje?

► **4.5** Dada las tendencias mundiales de endurecimiento de las regulaciones ambientales sobre emisiones de gases contaminantes, la compañía donde usted trabaja ha decidido implementar un proceso de fabricación de gas natural licuado, para utilizarlo como combustible alternativo a la gasolina. En la figura 1, se muestra un esquema del proceso. Por la corriente 1, se alimenta al proceso gas natural a  $300\text{ K}$  y  $100\text{ kPa}$ . Esta corriente se mezcla con gas no condensado (corriente 9) a  $295\text{ K}$  y se introduce en un compresor multi-etapa con enfriamiento. El gas comprimido se introduce a un pre-enfriador, y de ahí pasa a un intercambiador de calor en el cual se enfría poniéndose en contacto con el vapor no condensado proveniente del separador. Posteriormente se expande en una válvula y la mezcla líquido-vapor resultante entra a un separador adiabático, extrayéndose el gas licuado a  $100\text{ kPa}$  por la corriente 7. Suponga que el gas natural tiene las mismas propiedades que el **metano**

- Eficiencia isentrópica del compresor
- Cambio de entropía del universo



Temperatura de la corriente 3: **400 K**  
 Temperatura de la corriente 4: **300 K**  
 Relación de presiones del compresor: **50:1**  
 Se desean producir **50 ton/d** de gas licuado

► **4.6** Un cilindro pistón contiene aire a  $400\text{ K}$ ,  $100\text{ kPa}$  y ocupa un volumen de  $100\text{ L}$ . El aire se expande hasta un estado final de  $300\text{ K}$  y  $200\text{ kPa}$ , mediante la adición calor de una fuente a  $400\text{ K}$ . El trabajo hecho por el aire es el 70% del que habría habido si el proceso entre los dos estados hubiera sido reversible y politrópico. Calcule el cambio total de entropía debido al proceso.

