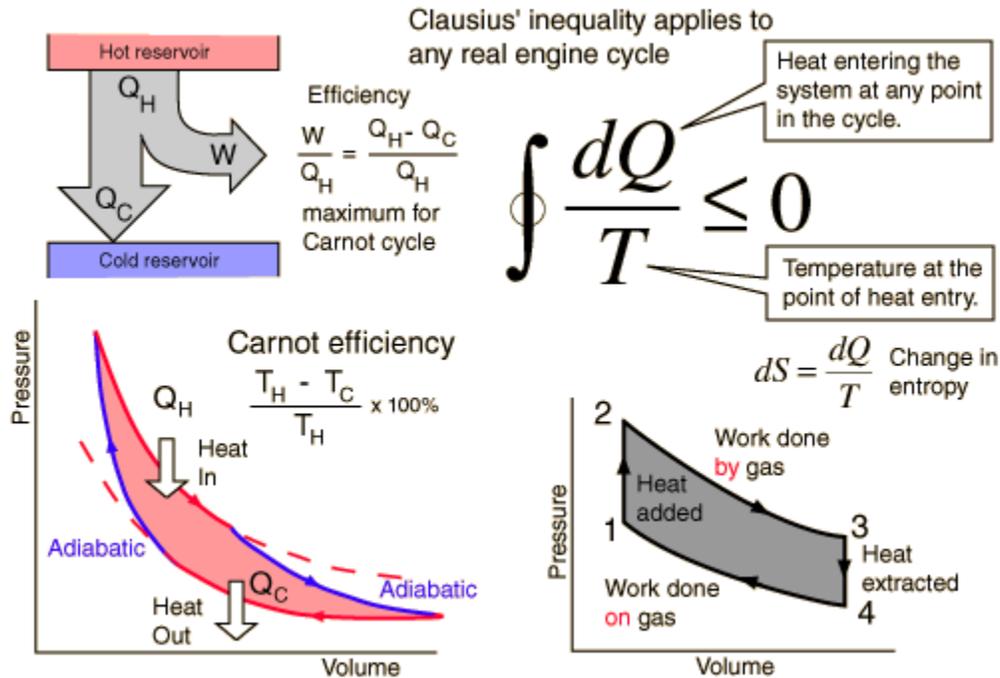


# El Teorema y la Desigualdad de Clausius



La igualdad anterior representa el Teorema de Clausius y sólo se aplica al ciclo ideal o ciclo Carnot. Puesto que la integral representa el cambio neto en la entropía en un ciclo completo, al ciclo de motor más eficiente se le atribuye un cambio de entropía cero.

La desigualdad de Clausius se aplica a cualquier motor de ciclo real y supone para el ciclo un cambio negativo de la entropía. Es decir, la entropía dada al medio ambiente durante el ciclo, es más grande que la entropía transferida por el calor del foco caliente al motor. En el motor térmico simplificado, donde se añade todo el calor  $Q_H$  a la temperatura  $T_H$ , entonces para completar el ciclo se añade al sistema una cantidad de entropía  $\Delta S = Q_H/T_H$ , que se obtiene del medio ambiente. En general, la temperatura del motor será menor que  $T_H$  al menos durante la parte del tiempo en que se está añadiendo calor, y cualquier diferencia de temperatura supone un proceso irreversible. En cualquier proceso irreversible se crea un exceso de entropía, y por tanto se debe arrojar mas calor al foco frío, para deshacerse de esta entropía. Esto deja menos energía para realizar trabajo.

Editado de:

<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/thermo/clausius.html>

## Definición y cálculo de la variación de la entropía para algunos procesos

Editado por RMAER [ricjustosierra@yahoo.com] de:

Levine, I. N. (1996) *Fisicoquímica*, 4 Ed. Vol. I. McGraw-Hill: España.

$$dS \equiv \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad \text{sistema cerrado, proceso reversible}$$

El cambio de entropía entre los estados 1 y 2 es igual a la integral

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad \text{sistema cerrado, proceso reversible}$$

Recordar que el calor se modela matemáticamente con una diferencial inexacta

Clausius descubrió la función de estado  $S$  en 1854 y la denominó capacidad de transformación (*Verwandlungsinhalt*). Después la renombró como entropía, de la palabra griega *trope* (transformación), ya que  $S$  está relacionada con la transformación de calor en trabajo.

La entropía es una función de estado extensiva. Para comprobarlo, imaginemos un sistema en equilibrio dividido en dos partes. Cada parte, por supuesto, está a la misma temperatura  $T$ . Supongamos que las partes 1 y 2 reciben, respectivamente, los calores  $dq_1$  y  $dq_2$  en un proceso reversible. Se deduce que las variaciones de la entropía en las dos partes son  $dS_1 = dq_1/T$  y  $dS_2 = dq_2/T$ . Pero el cambio de entropía total para todo el sistema será

$$dS = dq/T = (dq_1 + dq_2)/T = dq_1/T + dq_2/T = dS_1 + dS_2$$

Integrando se obtiene  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$ . Por tanto,  $S = S_1 + S_2$ , y  $S$  es extensiva.  
Consecuencias:

- 1 La experiencia nos enseña que es imposible convertir completamente calor en trabajo en un proceso cíclico. Esta afirmación constituye el enunciado Kelvin-Planck del segundo principio.
- 2 Partiendo de 1, probamos que el rendimiento de cualquier máquina térmica que opere mediante un ciclo (reversible) de Carnot es independiente de la naturaleza de la sustancia de trabajo y depende sólo de la temperatura de las fuentes de calor:  $e_{\text{rev}} = -w/q_C = 1 + q_F/q_C = f(\tau_F, \tau_C)$ .
- 3 Usamos un gas perfecto como sustancia de trabajo en un ciclo de Carnot y escala de temperaturas del gas ideal para obtener  $e_{\text{rev}} = 1 - T_F/T_C$ . Esta ecuación se cumple, según 2, para cualquier sistema como sustancia de trabajo. Igualando la última expresión con la del párrafo 2, se obtiene  $q_F/T_F + q_C/T_C = 0$  para cualquier sistema que experimente un ciclo de Carnot.

## CÁLCULO DE VARIACIONES DE ENTROPIA

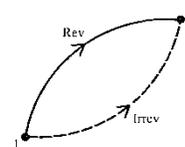


FIGURA 3.6  
Caminos reversible e irreversible para ir del estado 1 al estado 2. Como  $S$  es una función de estado,  $\Delta S$  es la misma para cada camino.

La variación de entropía al ir del estado 1 al estado 2 viene dada por la Ecuación (3.21):  $\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dq_{\text{rev}}/T$ , donde  $T$  es la temperatura absoluta. Para un proceso reversible, podemos aplicar (3.21) directamente para calcular  $\Delta S$ . En un proceso irreversible  $pr$ , no podemos integrar  $dq_{pr}/T$  para obtener  $\Delta S$  porque  $dS$  es igual a  $dq/T$  sólo en procesos reversibles. En un proceso irreversible,  $dS$  no es necesariamente igual a  $dq_{\text{irrev}}/T$ . Sin embargo,  $S$  es una función de estado, y por tanto  $\Delta S$  depende sólo de los estados inicial y final. Podemos, por consiguiente, calcular  $\Delta S$  para un proceso irreversible entre el estado 1 y el estado 2 ideando un proceso reversible que vaya de 1 a 2. Calculamos entonces  $\Delta S$  para este proceso reversible de 1 a 2, y esta es la misma que  $\Delta S$  para el cambio irreversible de 1 a 2 (Fig. 3.6).

En resumen, para calcular  $\Delta S$  en un proceso cualquiera, hay que (a) identificar los estados inicial y final 1 y 2; (b) idear un camino *reversible* conveniente de 1 a 2; (c) calcular  $\Delta S$  a partir de  $\Delta S = \int_1^2 dq_{\text{rev}}/T$ .

Calcularemos  $\Delta S$  para algunos procesos típicos. Como anteriormente, observe que *todas las funciones de estado se refieren al sistema*, y  $\Delta S$  significa  $\Delta S_{\text{sist}}$ . La Ecuación (3.21) proporciona  $\Delta S_{\text{sist}}$  y no incluye cualquier otro cambio que pudiera haber en la entropía del entorno.

1. **Proceso cíclico.** Como  $S$  es una función de estado,  $\Delta S = 0$  en todo proceso cíclico.
2. **Proceso adiabático reversible.** En este caso,  $dq_{\text{rev}} = 0$ ; por tanto,

$$\Delta S = 0 \quad \text{proceso adiabático reversible} \quad (3.23)$$

Dos de las cuatro etapas de un ciclo de Carnot son procesos adiabáticos reversibles.

3. **Cambio de fase reversible a  $T$  y  $P$  constantes.** A  $T$  constante, (3.21) da lo siguiente:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dq_{\text{rev}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad (3.24)$$

$q_{\text{rev}}$  es el calor latente de la transición. Al ser  $P$  constante,  $q_{\text{rev}} = q_p = \Delta H$  [Ec. (2.46)]; por consiguiente,

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad \text{cambio de fase reversible a } T \text{ y } P \text{ constante} \quad (3.25)$$

Como  $\Delta H/T = q_p$  es positivo para la fusión de los sólidos y la vaporización de los líquidos,  $\Delta S$  es positivo en dichos procesos.

**Proceso isotérmico reversible.**  $T$  es constante y  $\Delta S = \int_1^2 T^{-1} dq_{\text{rev}} = T^{-1} \int_1^2 dq_{\text{rev}} = q_{\text{rev}}/T$ . Por tanto,

$$\Delta S = q_{\text{rev}}/T \quad \text{proceso isotérmico reversible} \quad (3.27)$$

Los ejemplos incluyen un cambio de fase reversible (caso 3 en esta lista) y dos de las cuatro etapas del ciclo de Carnot.

**Cambio de estado reversible de un gas ideal.** De la primera ley y la Sección 2.8, tenemos para un proceso reversible en un gas perfecto:

$$dq_{\text{rev}} = dU - dw_{\text{rev}} = C_v dT + P dV = C_v dT + nRT dV/V \quad (3.28)$$

$$dS = dq_{\text{rev}}/T = C_v dT/T + nR dV/V$$

$$\Delta S = \int_1^2 C_v(T) \frac{dT}{T} + nR \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v(T)}{T} dT + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{gas ideal} \quad (3.29)$$

Si  $T_2 > T_1$ , la primera integral es positiva, de modo que si se aumenta la temperatura de un gas ideal, aumenta su entropía. Si  $V_2 > V_1$ , el segundo término es positivo, por lo que el aumento de volumen de un gas ideal aumenta su entropía. Si el cambio de temperatura no es muy grande, puede ser una buena aproximación tomar  $C_v$  como constante, en cuyo caso  $\Delta S \approx C_v \ln(T_2/T_1) + nR \ln(V_2/V_1)$ . Un error cometido a veces por los estudiantes al usar (3.29) es escribir  $\ln(V_2/V_1) = \ln(P_1/P_2)$ , olvidando que  $T$  está cambiando. La expresión correcta es  $\ln(V_2/V_1) = \ln(P_1 T_2 / P_2 T_1)$ .

**Cambio de estado irreversible de un gas ideal.** Supongamos que  $n$  moles de un gas ideal a  $P_1$ ,  $V_1$  y  $T_1$  pasan irreversiblemente al estado a  $P_2$ ,  $V_2$  y  $T_2$ . Podemos fácilmente diseñar un proceso reversible para llevar a cabo el mismo cambio de estado. Por ejemplo, (a) sumergimos el gas (encerrado en un cilindro con un pistón sin fricción) en un baño grande a temperatura constante  $T_1$  y variamos la presión sobre el pistón infinitamente despacio hasta que el gas alcance el volumen  $V_2$ ; (b) luego se retira el gas del baño manteniendo el volumen  $V_2$  constante, y calentamos o enfriamos reversiblemente hasta que alcance la temperatura  $T_2$ . Como  $S$  es una función de estado,  $\Delta S$  para este cambio reversible del estado 1 al estado 2 es la misma que  $\Delta S$  para el cambio irreversible del estado 1 al estado 2, aunque  $q$  no es necesariamente igual para los dos procesos. Por tanto, la Ecuación (3.29) proporciona  $\Delta S$  para un cambio irreversible. Obsérvese que el valor del miembro de la derecha de (3.29) depende sólo de  $T_2$ ,  $V_2$ , y de  $T_1$ ,  $V_1$ , las funciones de estado de los estados inicial y final.

**Calentamiento a presión constante.** Supongamos primero que el calentamiento se lleva a cabo de forma *reversible*. A presión constante (y sin que ocurra un cambio de fase),  $dq_{\text{rev}} = dq_p = C_p dT$  [Ec. (2.51)]. La relación  $\Delta S = \int_1^2 dq_{\text{rev}}/T$  [Ec. (3.21)] se transforma en

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad P \text{ constante; sin cambio de fase} \quad (3.30)$$

Si  $C_p$  es esencialmente constante en el intervalo de temperaturas, entonces  $\Delta S = C_p \ln (T_2/T_1)$ .

**Resumen.** Para calcular  $\Delta S \equiv S_2 - S_1$ , ideamos un camino reversible del estado 1 al estado 2 y usamos  $\Delta S = \int_1^2 (1/T) dq_{\text{rev}}$ . Si  $T$  es constante, entonces  $\Delta S = q_{\text{rev}}/T$ . Si  $T$  no es constante, usamos una expresión de  $dq_{\text{rev}}$  para obtener la integral; por ejemplo  $dq_{\text{rev}} = C_p dT$  para un proceso a presión constante, o  $dq_{\text{rev}} = dU - dw_{\text{rev}} = C_v dT + (nRT/V) dV$  para un gas ideal.

## ENTROPIA, REVERSIBILIDAD E IRREVERSIBILIDAD

En la Sección 3.4 hemos calculado  $\Delta S$  del *sistema* para varios procesos. En esta sección estudiaremos el cambio total de entropía que ocurre en un proceso; es decir, examinaremos la suma de las variaciones de entropía en el sistema y en el entorno:  $\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{ent}}$ . Llamaremos a esta suma variación de entropía del universo:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{ent}} \quad (3.34)*$$

donde el subíndice univ indica universo. Aquí universo se refiere al sistema más las partes del entorno que pueden interactuar con el sistema. En la Sección 3.8 se analizará si las conclusiones de esta sección respecto a  $\Delta S_{\text{univ}}$  pueden aplicarse al universo entero en un sentido cósmico. Trataremos por separado los  $\Delta S_{\text{univ}}$  para procesos reversibles e irreversibles.

**Procesos reversibles.** En un proceso reversible, cualquier flujo de calor entre el sistema y el entorno ocurre a través de una diferencia de temperatura infinitesimal; si ésta fuera finita, el flujo sería irreversible. Sea  $dq_{\text{rev}}$  el flujo de calor del entorno hacia el sistema durante una parte infinitesimal del proceso reversible. El correspondiente flujo hacia el entorno es  $-dq_{\text{rev}}$ . Tenemos

$$dS_{\text{univ}} = dS_{\text{sist}} + dS_{\text{ent}} = \frac{dq_{\text{rev}}}{T_{\text{sist}}} + \frac{-dq_{\text{rev}}}{T_{\text{ent}}} = \frac{dq_{\text{rev}}}{T_{\text{sist}}} - \frac{dq_{\text{rev}}}{T_{\text{sist}}} = 0$$

e integrando,

$$\Delta S_{\text{univ}} = 0 \quad \text{proceso reversible} \quad (3.35)$$