

ENTROPÍA

La segunda ley de la termodinámica a menudo conduce a expresiones que involucran desigualdades. Un motor térmico irreversible (caso realista), por ejemplo, es menos eficiente que uno reversible que opera entre los mismos dos depósitos de energía térmica. Asimismo, un frigorífico irreversible o una bomba de calor tienen un coeficiente de rendimiento (COP) más bajo que uno reversible que opera entre los mismos límites de temperatura. Otra desigualdad importante que tiene importantes consecuencias en termodinámica es la desigualdad de Clausius. Fue establecido por primera vez por el físico alemán RJE Clausius (1822-1888), uno de los fundadores de la termodinámica, y se expresa en 1865 como:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Es decir, la integral cerrada de $\delta Q / T$ es siempre menor o igual que a cero. Esta desigualdad es válida para todos los ciclos, reversibles o irreversibles. El símbolo \oint (símbolo integral con un círculo en el medio) se utiliza para indicar que la integración se realizará durante todo el ciclo. Se puede considerar que cualquier transferencia de calor hacia o desde un sistema consiste en cantidades diferenciales de transferencia de calor. Entonces, la integral cíclica de $\delta Q/T$ puede verse como la suma de todas estas cantidades diferenciales de transferencia de calor dividida por la temperatura en el límite. Para demostrar la validez de la desigualdad de Clausius, considere un sistema conectado a un depósito de energía térmica a una temperatura termodinámica constante (es decir, absoluta) de T_R a través de un dispositivo cíclico reversible. El dispositivo cíclico recibe calor δQ_R del depósito y suministra calor δQ al sistema cuya temperatura en esa parte del límite es T (una variable) mientras

produce trabajo δW_{rev} . El sistema produce trabajo δW_{sis} como resultado de esta transferencia de calor. Al aplicar el balance de energía al sistema combinado identificado por líneas discontinuas se obtiene:

$$\delta W_C = \delta Q_R - dE_C$$

Donde δW_C es el trabajo total del sistema combinado ($\delta W_{\text{rev}} + \delta W_{\text{sis}}$) y dE_C es el cambio en la energía total del sistema combinado. Considerando que el dispositivo cíclico es reversible, se determina con respecto al sistema (positivo si al sistema y negativo si es del sistema) y el signo de δQ_R se determina con respecto al dispositivo cíclico reversible. La relación anterior se convierte en:

$$W_C = T_R \oint \delta Q/T$$

Por lo tanto, concluimos que la igualdad en la desigualdad de Clausius es válida para ciclos total o simplemente reversibles internamente y la desigualdad para los irreversibles. Para desarrollar una relación para la definición de entropía, se toman en cuenta estas ecuaciones. Aquí tenemos una cantidad cuya integral cíclica es cero. Pensemos por un momento qué tipos de cantidades pueden tener esta característica. Sabemos que la integral cíclica de trabajo no es cero (es bueno que no lo sea, de lo contrario, los motores térmicos que funcionan en un ciclo como las centrales eléctricas de vapor producirían energía neta cero). Tampoco lo es la integral cíclica del calor. La entropía es esa propiedad que tienen los sistemas que no permite el aprovechamiento reversible de la energía en mayor o menor medida (Çengel & Boles, 2009).

Referencia:
Çengel, Y. A., & Boles, M. A. (2009). Termodinámica (M. Á. T. Castellanos (ed.); Sexta). McGraw-Hill.