

ENTROPIA

La segunda ley de la termodinámica conduce a la definición de una nueva propiedad llamada entropía, que es una medida cuantitativa del desorden microscópico de un sistema. La definición parte de la desigualdad de Clausius, dada por

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (\text{kJ/K})$$

donde la igualdad se cumple para procesos interna y totalmente reversibles y la desigualdad en procesos reversibles. Cualquier cantidad cuya integral cíclica sea cero es una propiedad, y la entropía se define como

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{Int rev}} \quad (\text{kJ/K})$$

el cambio de entropía durante un proceso se obtiene integrando esta relación

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{Int rev}} \quad (\text{kJ/K})$$

en general, no es fácil de efectuar esta integración porque se requiere conocer a Q como función de T. En el caso especial de un proceso isotérmico internamente reversible, esta integración puede efectuarse con facilidad y producir

$$\Delta S = \frac{Q}{T_0} \quad (\text{kJ/K})$$

La parte de la desigualdad en la desigualdad de Clausius combinada con la definición de entropía produce una desigualdad que se conoce como el principio del incremento de entropía:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

O

$$\Delta S_{\text{aislado}} \geq 0$$

O

$$S_{\text{gen}} = \Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{alr}} \geq 0$$

De modo que el cambio de entropía total durante un proceso es positivo (en procesos reales) o cero (en procesos reversibles). El cambio de entropía total en un proceso es la cantidad de entropía generada durante ese proceso (S_{gen}) y es igual a la suma del cambio de entropía del sistema y de los alrededores. La entropía de un sistema (sistema cerrado o volumen de control) o de sus alrededores puede disminuir durante un proceso, pero la suma de estas dos nunca se reduce.

El cambio de la entropía es ocasionado por la transferencia de calor, el flujo de masa y las irreversibilidades. La transferencia de calor hacia un sistema aumenta la entropía y la transferencia de calor desde un sistema la reduce. El efecto de las irreversibilidades siempre es aumentar la entropía.

El principio del incremento de la entropía en un sistema cerrado se expresa como

$$S_{gen} = \Delta S_{total} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{alr} \geq 0$$

donde $S_{sis} = S_2 - S_1 = m (S_2 - S_1)$

$$\Delta S_{alr} = \sum \frac{Q_R}{T}$$

Cuando el sistema sólo intercambia calor con sus alrededores a la temperatura T_{alr} en la cantidad Q_{alr} , el cambio de entropía de los alrededores viene a ser $\Delta S_{alr} = Q_{alr} / T_{alr}$.

El principio del incremento de la entropía en un volumen de control que intercambia calor con varios depósitos de energía térmica a temperaturas T_R y relaciones \dot{Q}_R se expresa del modo siguiente:

1 Forma general:

$$\dot{S}_{gen} = \sum \dot{m}_s s_s - \sum \dot{m}_e s_e + \frac{dS_{vc}}{dt} + \sum \frac{\dot{Q}_R}{T_R} \quad (\text{kW/K})$$

2 Proceso de flujo uniforme:

$$S_{gen} = (m_2 s_2 - m_1 s_1)_{vc} + \sum m_s s_s - \sum m_e s_e + \sum \frac{Q_R}{T_R} \geq 0 \quad (\text{kJ/K})$$

3 Proceso de flujo permanente:

$$\dot{S}_{\text{gen}} = \sum \dot{m}_s s_s - \sum \dot{m}_e s_e + \sum \frac{\dot{Q}_R}{T_R} \geq 0 \quad (\text{kW/K})$$

En un dispositivo de flujo permanente de una sola corriente que intercambia calor sólo con sus alrededores, la ecuación anterior se reduce a

$$\dot{S}_{\text{gen}} = \dot{m} (s_s - s_e) + \frac{\dot{Q}_{\text{alr}}}{T_{\text{alr}}} \geq 0 \quad (\text{kW/K})$$

$$s_{\text{gen}} = s_s - s_e + \frac{q_{\text{alr}}}{T_{\text{alr}}} \geq 0 \quad \text{KJ/(kg K)}$$

En las relaciones anteriores \dot{S}_{gen} es la relación de generación de entropía durante el proceso. La igualdad en estas relaciones se aplica a procesos reversibles y las desigualdad a irreversibles.

El valor de ΔS_{total} o ΔS_{gen} puede utilizarse para determinar si un proceso es reversible, irreversible o imposible.

$$S_{\text{gen}} = \Delta S_{\text{total}} \begin{cases} > 0 & \text{proceso irreversible} \\ = 0 & \text{proceso reversible} \\ < 0 & \text{proceso imposible} \end{cases}$$

La tercera ley de la termodinámica establece que la entropía de una sustancia cristalina pura a la temperatura del cero absoluto es cero. Esta ley brinda un punto de referencia absoluto para la determinación de la entropía. La entropía determinada en este punto se denomina entropía absoluta.

La entropía es una propiedad y puede expresarse en términos de propiedades más familiares por medio de la relaciones $T ds$, expresada como

$$T ds = du + P dv$$

y

$$T ds = dh - v dP$$

Estas dos relaciones tienen muchos empleos en la termodinámica y sirven como el punto de partida en el desarrollo de las relaciones de cambio de entropía para procesos. El usar con éxito las relaciones $T ds$ depende de la disponibilidad de relaciones de propiedades. Dichas relaciones no existen para una sustancia pura general, pero se disponen para sustancias incompresibles (sólidos y líquidos) y gases ideales.

El cambio de entropía y las relaciones isentrópicas para un proceso pueden resumirse como sigue:

1 Sustancias puras:

Cualquier proceso:	$\Delta s = s_2 - s_1$	$[\text{kJ} / (\text{kg K})]$
Proceso Isentrópico:	$s_2 = s_1$	

2 Sustancias incomprensibles:

Cualquier proceso:	$s_2 - s_1 =$
--------------------	---------------