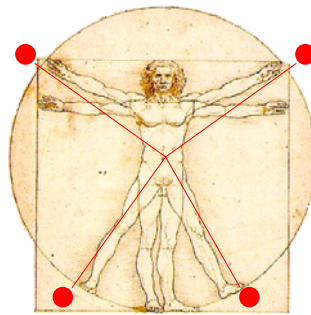


TECNOLOGÍ@ y DESARROLLO

Revista de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente

VOLUMEN I. AÑO 2004

SEPARATA



IRREVERSIBILIDADES INTERNAS Y EXTERNAS EN EL TEOREMA O
DESIGUALDAD DE CLAUSIUS.

Fernando Arranz Merino, Antonio Gamboa Suárez, Yolanda Burón Fernández,
Esther Rincón Rincón



UNIVERSIDAD ALFONSO X EL SABIO
Escuela Politécnica Superior

Villanueva de la Cañada (Madrid)

© Del texto: Fernando Arranz Merino, Antonio Gamboa Suárez, Yolanda Burón Fernández, Esther Rincón Rincón
Febrero, 2004

http://www.uax.es/publicaciones/archivos/TECTIN04_001.pdf

© De la edición: *Revista Tecnol@ y desarrollo*
Escuela Politécnica Superior.
Universidad Alfonso X el Sabio.
28691, Villanueva de la Cañada (Madrid).
ISSN: 1696-8085
Editor: Julio Merino García tecnologia@uax.es

No está permitida la reproducción total o parcial de este artículo, ni su almacenamiento o transmisión ya sea electrónico, químico, mecánico, por fotocopia u otros métodos, sin permiso previo por escrito de la revista.

Tecnol@ y desarrollo. ISSN 1696-8085. Vol.I. 2004.

IRREVERSIBILIDADES INTERNAS Y EXTERNAS EN EL TEOREMA O DESIGUALDAD DE CLAUSIUS.

Fernando Arranz Merino^a, Antonio Gamboa Suárez^b, Yolanda Burón Fernández^c, Esther Rincón Rincón^a

^aDr Ing. Industrial, ^bIng. Químico, ^cIng. Industrial

Departamento de Tecnología Industrial, Escuela Politécnica Superior, Universidad Alfonso X el Sabio.
Avda. De la Universidad nº1, Villanueva de la Cañada, 28691 Madrid. España. Tlf.:918109758, email:
farranz@uax.es

RESUMEN: En el presente artículo se hace una demostración del teorema o desigualdad de Clausius distinguiendo claramente entre irreversibilidades internas debidas a fuerzas disipativas y externas debidas a diferencias finitas de temperaturas entre sistema y entorno. Como corolario se añade y demuestra la expresión del teorema para las temperaturas de los focos en lugar de la temperatura del sistema. Estos conceptos de tipo de irreversibilidad y temperaturas de foco y sistema aparecen ordenados en forma de tabla en el apartado final.

PALABRAS CLAVE: teorema de Clausius, irreversibilidades internas, irreversibilidades externas.

ABSTRACT: This paper provides a proof for the Clausius' theorem or inequality, clearly distinguishing between inner irreversibility because of the dissipative energy and outer irreversibility because of a finite temperature gap from system to environment. An inequality expression is added, using reservoir temperature instead of system temperature. This set of concepts as irreversibility type and reservoir temperature or system temperature is showed in an arranged way in a table at the ending section.

KEY-WORDS: Clausius' theorem, inner irreversibility, outer irreversibility

1. Introducción

El teorema de Clausius es de importancia capital en termodinámica. Los libros de texto no aclaran, en general, en sus demostraciones si la temperatura que aparece es la del sistema o la del entorno y no suelen diferenciar su aplicación cuando se tienen en cuenta las irreversibilidades externas y cuando no se tienen en cuenta.

En el presente artículo se plantea una demostración del teorema de Clausius en la que se distinguen irreversibilidades internas y externas. Las internas pueden provenir de las fuerzas disipativas de origen viscoso, mientras que las externas se deben a una

http://www.uax.es/publicaciones/archivos/TECTIN04_001.pdf

diferencia finita entre la temperatura del sistema y del foco o entorno con el que se intercambia calor. Esta notación es la que se utiliza de forma generalizada y la que se usará en este artículo, puesto que las fuerzas disipativas viscosas actúan entre las moléculas del propio sistema estudiado son llamadas irreversibilidades internas, mientras que la temperatura del foco o entorno con el que el sistema intercambia calor provoca una irreversibilidad en el proceso que no se debe a algo que ocurra entre las propias moléculas del sistema estudiado y por eso son llamadas externas.

Aguilar hace una demostración utilizando las temperaturas de los focos aunque luego emplea la ecuación obtenida como si la temperatura fuera la del sistema y no se hacen referencias a los distintos tipos de irreversibilidad. Sherwin demuestra el teorema de Clausius para un ciclo de Carnot que modifica incluyendo irreversibilidades internas en los procesos adiabáticos, pero no generaliza la demostración ni contempla las irreversibilidades externas. Biel demuestra el teorema como Aguilar, exclusivamente con las temperaturas de los focos o entorno pero no con las del sistema. Cengel expone una demostración con las temperaturas del sistema, no contemplando las irreversibilidades externas aunque sí puntualiza que la igualdad se da tanto para procesos reversibles como para los que son simplemente endorreversibles, arrojando un poco más de luz que en los casos anteriores. Jones hace una demostración de la igualdad de Clausius a partir del ciclo de Carnot y para cualquier proceso reversible y por tanto utilizando las temperaturas del sistema, posteriormente enuncia la desigualdad pero no la demuestra y por supuesto, no separa entre irreversibilidad externa e interna. Rusell demuestra el teorema para procesos sin irreversibilidades externas e indica que es válido con generalidad aunque no justifica por qué es válido a pesar de que las irreversibilidades externas existieran. Zemansky exclusivamente utiliza la igualdad de Clausius válida para procesos reversibles además clasifica las irreversibilidades según su origen : mecánico y térmico, considerando mecánicas externas las que se dan en procesos cuasiestáticos e internas si son procesos no cuasiestáticos y considerando térmicas externas si el salto de temperaturas finito es del sistema con el entorno e internas cuando es entre dos partes del sistema a diferentes temperaturas.

2. Planteamiento

Se utilizará para el razonamiento un intercambio de calor con un número discreto de focos, en lugar de una variación continua. Se considera un sistema cerrado homogéneo que evoluciona hasta completar un ciclo, intercambiando calor con diferentes focos a medida que cambia también su temperatura, e intercambiando asimismo trabajo con el entorno.

2.1 Teorema de Clausius para irreversibilidades internas.

El enunciado para un proceso discreto como el de la Figura 2.1 se puede expresar como sigue

$$\sum_i \frac{Q_i|_{sistema}}{T_{si}} \leq 0 \quad (\text{ec. 2.1})$$

y para un proceso continuo, dividiendo en procesos infinitesimales, por la definición de integral de Riemann se puede expresar según

$$\oint \frac{\delta Q|_{sistema}}{T} \leq 0 \quad (\text{ec. 2.2})$$

Donde $\delta Q|_{sistema}$ es el calor, visto por el sistema en cuanto a signo, que se intercambia cuando el sistema está a la temperatura T . Sea la máquina cíclica inicial (*MCI*) de la Figura 2.1, donde se representa la evolución de la temperatura del sistema $T_{S1}, T_{S2}, \dots, T_{Sn}$, a medida que se desarrollan los procesos que componen el ciclo y se van intercambiando los calores Q_1, Q_2, \dots, Q_n con diferentes focos que tienen una temperatura distinta de la del sistema en tan solo un diferencial y por tanto sin irreversibilidades de tipo térmico. Si Q_1 es entrante al sistema y por tanto positivo, la temperatura del foco debe ser $T_{S1} + dT$, mientras que si Q_1 es saliente del sistema y por tanto negativo, la temperatura del foco debe ser $T_{S1} - dT$. W_{MCI} representa el trabajo neto intercambiado con el entorno cuando el sistema realiza el ciclo completo.

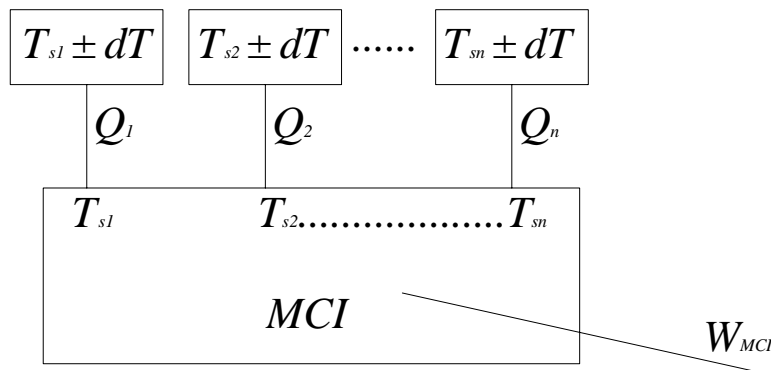


Figura 2.1 Máquina cíclica inicial (*MCI*) sin irreversibilidades externas.

Pueden sustituirse los focos $T_{si} \pm dT$ por el evaporador, caldera o condensador de unas máquinas de Carnot que funcionan entre esas temperaturas y otro foco a T_0 , quedando la Figura 2.2, sin que ello afecte al funcionamiento de *MCI*.

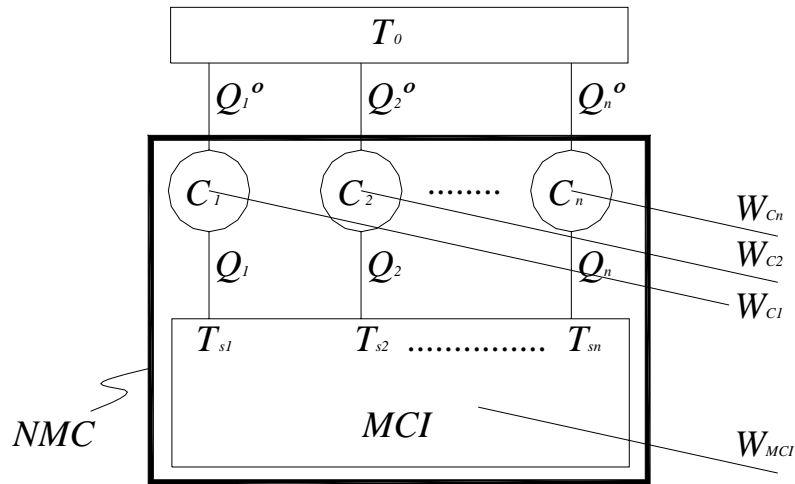


Figura 2.2 Nueva máquina cíclica (*NMC*) sin irreversibilidades externas.

Considerando una nueva máquina cíclica (*NMC*) que incluye la máquina cíclica inicial (*MCI*) y todas la máquinas de Carnot (C_1, C_2, \dots, C_n), se puede aplicar el segundo principio según el enunciado de Kelvin-Planck.

$$\text{Máquina cíclica monoterma} \rightarrow W_{neto} \leq 0$$

Como todas las máquinas son cíclicas, cada cierto tiempo cada una de ellas habrá realizado un número entero de ciclos y para el conjunto entonces $\Delta U = 0$ y por el primer principio de la termodinámica $Q_{neto} = W_{neto}$, por tanto se puede poner

$$\sum_i Q_i^0 \Big|_{NMC} \leq 0 \quad (\text{ec. 2.3})$$

Donde $Q_i^0 \Big|_{NMC}$ es el calor Q_i^0 visto en cuanto a signo desde la *NMC*. Pero $Q_i^0 \Big|_{NMC} = Q_i^0 \Big|_{C_i}$, y para un ciclo de Carnot se puede relacionar el cociente entre calores y entre temperaturas de los focos, que en este caso, despreciando los infinitésimos de orden superior es también la relación con la temperatura del sistema según

$$\frac{Q_i^0|_{C_i}}{Q_i|_{C_i}} = -\frac{T_0}{T_{S_i} \pm dT} = -\frac{T_0}{T_{S_i}} \quad (\text{ec. 2.4})$$

y sustituyendo en la (ec. 2.3) se obtiene la (ec. 2.5)

$$\sum_i -T_0 \frac{Q_i|_{C_i}}{T_{S_i}} \leq 0 \quad (\text{ec. 2.5})$$

Para expresarlo en función del calor visto desde la *MCI* hay que tener en cuenta que $Q_i|_{C_i} = -Q_i|_{MCI}$, quedando

$$\sum_i T_0 \frac{Q_i|_{MCI}}{T_{S_i}} \leq 0 \quad (\text{ec. 2.6})$$

y como $T_0 > 0$ puesto que las temperaturas deben expresarse en escala absoluta, queda la (ec. 2.1) como se pretendía demostrar. Así se ha obtenido la expresión para el sistema *MCI* utilizando como paso intermedio una desigualdad válida para *NMC*.

Ejemplo 1. Sea una máquina térmica como la de la Figura 2.3 funcionando como motor, y cuyo fluido motor es agua, a la que corresponde un ciclo en el diagrama *P-v* como el representado en la Figura 2.4.

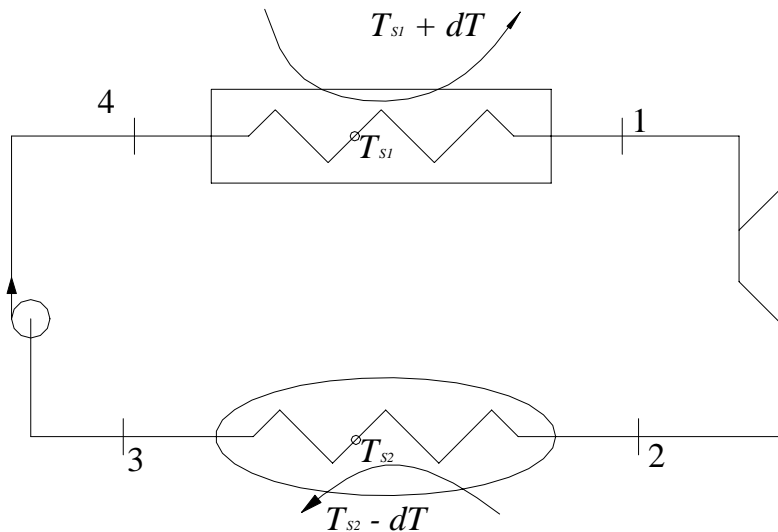


Figura 2.3 Máquina térmica sin irreversibilidades externas.

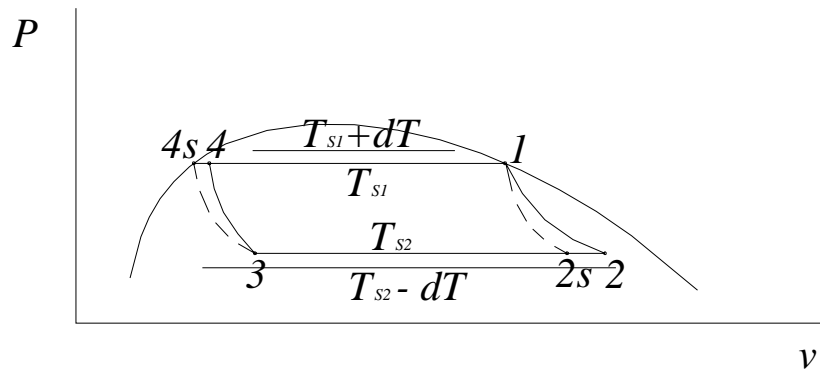


Figura 2.4 Diagrama para ciclo sin irreversibilidades externas.

Donde la expansión en turbina (1 a 2) se supone con un rendimiento adiabático menor que uno y la compresión en bomba o compresor (3 a 4) también se supone con un rendimiento adiabático menor que uno. En ambos casos será entonces proceso adiabático no reversible.

Si por ejemplo $P_1 = 1000$ kPa y $P_2 = 100$ kPa, entonces $T_{s1} = 453,1$ K y $T_{s2} = 372,8$ K y los rendimientos adiabáticos de expansión y compresión son 0,95, los calores intercambiados teniendo en cuenta las irreversibilidades: $q_{4-1} = 2013$ [kJ/kg] y $q_{2-3} = -1678$ [kJ/kg], por tanto sustituyendo en la (ec. 2.1):

$$\frac{q_{4-1}}{T_{s1}} + \frac{q_{2-3}}{T_{s2}} = -0,058 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]$$

Si la expansión y compresión fueran adiabáticas reversibles, entonces $q_{4s-1} = 2015$ [kJ/kg] y $q_{2s-3} = -1658$ [kJ/kg], por tanto sustituyendo en la (ec. 2.1):

$$\frac{q_{4s-1}}{T_{s1}} + \frac{q_{2s-3}}{T_{s2}} = 0$$

2.2 Teorema de Clausius para irreversibilidades externas

Cuando intervienen focos cuyas temperaturas tienen diferencias finitas con las del sistema, como ocurre en las máquinas térmicas reales, se puede enunciar según la (ec. 2.7).

$$\sum_i \frac{Q_i|_{sistema}}{T_{Fi}} \leq 0 \quad (\text{ec. 2.7})$$

y para un proceso continuo se puede expresar según la (ec. 2.8)

$$\oint \frac{\delta Q|_{sistema}}{T_F} \leq 0 \quad (\text{ec. 2.8})$$

Donde $\delta Q|_{sistema}$ es el calor visto por el sistema en cuanto a signo, que se intercambia con un foco que está a la temperatura T_F .

Sea la máquina cíclica inicial (*MCI*) de la Figura 2.5 donde ahora aparecen irreversibilidades externas debidas a los saltos finitos de las temperaturas entre el sistema y los focos. Esta máquina cíclica se puede transformar en una nueva máquina cíclica (*NMC*) monoterma incluyendo máquinas de Carnot que funcionen entre los focos previos y otro nuevo T_0 según la Figura 2.6, donde las máquinas de Carnot funcionan de manera que los focos T_{Fi} no sean ya fuentes o sumideros de calor sino que cedan tanto calor por un lado como reciben por otro, es decir $Q_1'|_{Fi} = -Q_1|_{Fi}$, entonces se puede poner por aplicación del segundo principio según enunciado de Kelvin-Planck la (ec. 2.9)

$$\sum_i Q_i^0|_{NMC} \leq 0 \quad (\text{ec. 2.9})$$

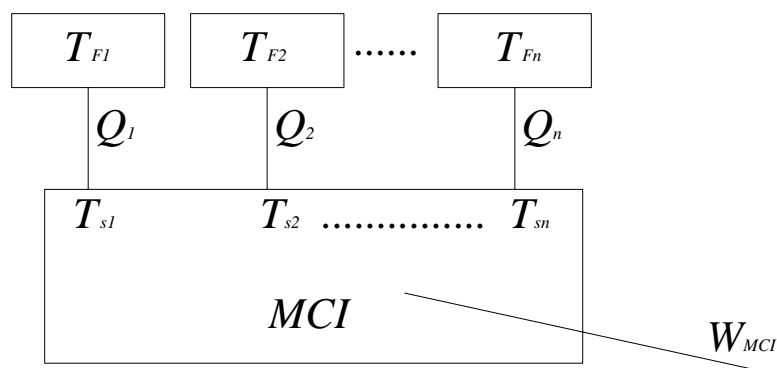


Figura 2.5 Máquina cíclica inicial con irreversibilidades externas

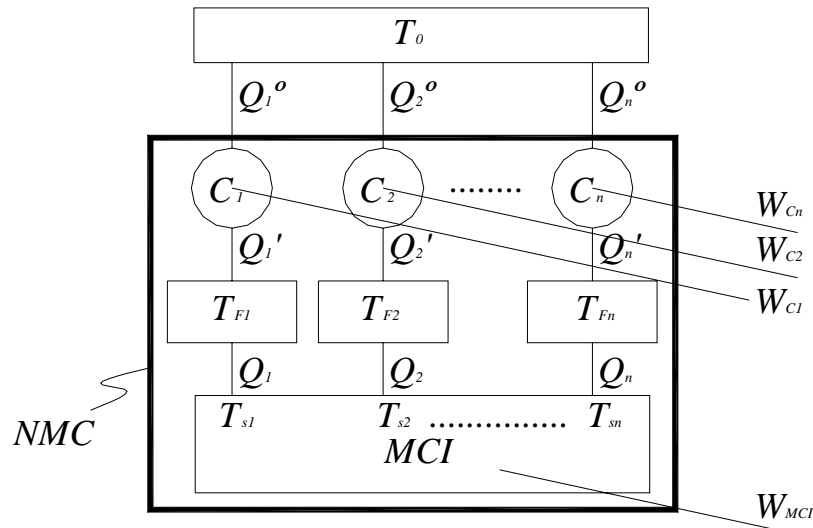


Figura 2.6 Nueva máquina cíclica con irreversibilidades externas.

Donde $Q_i^0|_{NMC}$ es el calor Q_i^0 visto en cuanto a signo desde *NMC*. Pero $Q_i^0|_{NMC} = Q_i^0|_{Ci}$ y para un ciclo de Carnot, se puede relacionar el cociente entre calores y entre temperaturas según la (ec. 2.10).

$$\frac{Q_i^0|_{Ci}}{Q_i'|_{Ci}} = -\frac{T_0}{T_{Fi}} \quad (\text{ec. 2.10})$$

y sustituyendo en la (ec. 2.9) se obtiene la (ec. 2.11)

$$\sum_i -T_0 \frac{Q_i'|_{Ci}}{T_{Fi}} \leq 0 \quad (\text{ec. 2.11})$$

Para expresarlo en función del calor visto desde *MCI*, que es el sistema objeto del estudio, hay que tener en cuenta que $Q_i'|_{Ci} = -Q_i'|_{Fi} = Q_i|_{Fi} = -Q_i|_{MCI}$, donde el módulo es siempre el mismo pero el signo depende desde que sistema se este evaluando el calor, máquina de Carnot *i*-ésima (*Ci*), Foco (*Fi*) o máquina cíclica inicial (*MCI*), quedando la (ec. 2.12).

$$\sum_i T_0 \frac{Q_i|_{MCI}}{T_{Fi}} \leq 0 \quad (\text{ec. 2.12})$$

y como $T_0 > 0$ entonces queda la (ec. 2.7) que se pretendía demostrar.

Ejemplo 2. Sea una máquina térmica como la representada en la Figura 2.7 funcionando como motor y cuyo fluido motor es agua, a la que corresponde un diagrama P - v como el representado en la Figura 2.8.

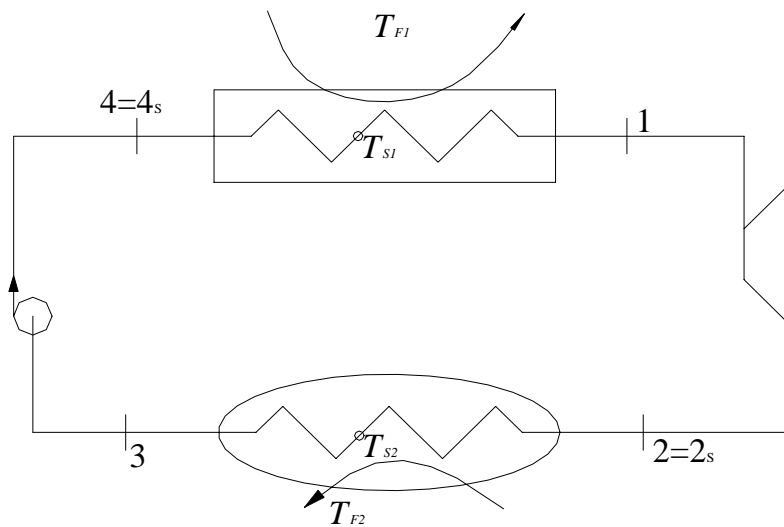


Figura 2.7 Máquina térmica con irreversibilidades externas

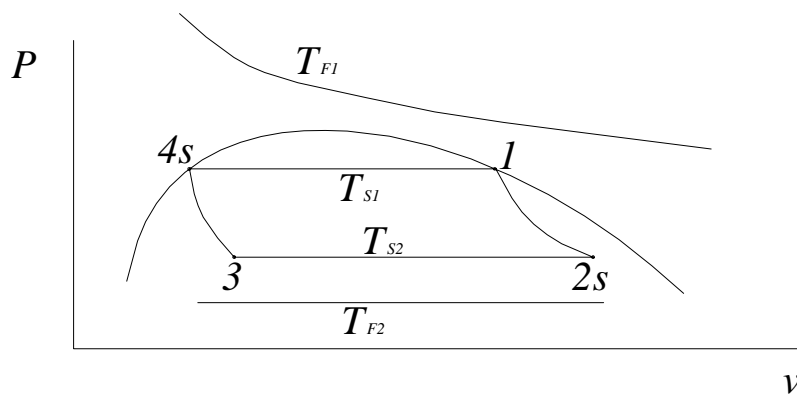


Figura 2.8 Diagrama para ciclo con irreversibilidades externas.

Donde la expansión en turbina y la compresión en bomba o compresor se suponen con rendimiento adiabático unidad, es decir, el ciclo es endorreversible, sin fenómenos disipativos por fuerzas viscosas u otras causas de irreversibilidad interna. Las irreversibilidades existentes provienen del salto finito entre las temperaturas de los focos y las del sistema en los dispositivos de intercambio de calor, caldera y condensador.

Si por ejemplo $P_1 = 1000$ kPa y $P_2 = 100$ kPa, entonces $T_{S1} = 453,1$ K y $T_{S2} = 372,8$ K. Sea el foco caliente el producto de la combustión de gas con aire que baña exteriormente la tubería de la caldera, por ejemplo $T_{F1} = 1000$ K y sea el foco frío el aire ambiente que refrigera la tubería del condensador, por ejemplo $T_{F2} = 300$ K. Los calores intercambiados son (utilizando tablas de agua) $q_{4s-1} = 2015$ [kJ/kg] y $q_{2s-3} = -1658$ [kJ/kg] y sustituyendo en la (ec. 2.6):

$$\frac{q_{4s-1}}{T_{F1}} + \frac{q_{2s-3}}{T_{F2}} = -3,512 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]$$

2.3 Irreversibilidades internas y externas.

La (ec. 2.1) relaciona $Q_i|_{\text{sistema}}$ visto desde el sistema sin que influya que haya o no un salto finito de temperaturas ente foco y sistema, y T_{Si} la temperatura del sistema e independiente de la temperatura que tengan los focos. La (ec. 2.1) tiene por tanto validez general, tanto si existe salto finito de temperaturas entre sistema y entorno como si no existe.

Por otra parte se puede demostrar la (ec. 2.6) a partir de la (ec. 2.1) puesto que

$$\frac{Q_i|_{\text{sistema}}}{T_{Si}} \geq \frac{Q_i|_{\text{sistema}}}{T_{Fi}} \quad (\text{ec. 2.13})$$

Se pueden analizar las dos posibilidades:

Sea $T_{Fi} > T_{Si}$ entonces el calor es entrante al sistema (mayor que cero) y por tanto la (ec. 2.13) se cumple. Para la caldera del ejemplo 2 se tiene:

$$\frac{2015 \left[\frac{kJ}{kg} \right]}{453,1K} > \frac{2015 \left[\frac{kJ}{kg} \right]}{1000K}$$

Sea $T_{Fi} < T_{Si}$ entonces el calor es saliente del sistema (menor que cero) y teniendo en cuenta el signo, de nuevo la (ec. 2.13) se cumple. Para el condensador del ejemplo 2 se tiene:

$$\frac{-1658 \left[\frac{kJ}{kg} \right]}{372,8K} > \frac{-1658 \left[\frac{kJ}{kg} \right]}{300K}$$

En caso de existir exclusivamente irreversibilidades internas se cumple $\sum_i (Q_i|_{sistema} / T_{Si}) < 0$, si además existen irreversibilidades externas y se sustituye T_{Si} por T_{Fi} cada término del sumatorio es un valor menor teniendo en cuenta su signo y por tanto es inmediato deducir $\sum_i (Q_i|_{sistema} / T_{Fi}) < 0$. Las igualdades se dan para procesos sin irreversibilidades.

3. Conclusiones

Las irreversibilidades internas y externas deben estudiarse separadamente en el teorema de Clausius y además es necesario distinguir en forma clara si en la expresión se utilizan las temperaturas del sistema (T_{Si}) o del entorno o focos con que el sistema intercambia calor (T_{Fi}).

Las expresiones de igualdad se verifican para procesos endorreversibles para la (ec. 2.1) y reversibles para la (ec.2.7), es decir en este segundo caso se exige que no haya irreversibilidades internas ni externas.

Una presentación ordenada y completa de las relaciones entre los anteriores conceptos aparece en la tabla 3.1.

	Procesos endorreversibles. (Sin fenómenos disipativos)	Procesos con irreversibilidades internas
Procesos sin irreversibilidades externas ($T_{Fi} = T_{Si} \pm dT$)	$\sum_i \frac{Q_i _{sistema}}{T_{Si}} = \sum_i \frac{Q_i _{sistema}}{T_{Fi}} = 0$	$\sum_i \frac{Q_i _{sistema}}{T_{Si}} = \sum_i \frac{Q_i _{sistema}}{T_{Fi}} < 0$
Procesos con irreversibilidades externas. ($T_{Fi} = T_{Si} \pm \Delta T$)	$\sum_i \frac{Q_i _{sistema}}{T_{Si}} = 0$ $\sum_i \frac{Q_i _{sistema}}{T_{Fi}} < 0$	$\sum_i \frac{Q_i _{sistema}}{T_{Si}} < 0$ $\sum_i \frac{Q_i _{sistema}}{T_{Fi}} < 0$ $\sum_i \frac{Q_i _{sistema}}{T_{Si}} > \sum_i \frac{Q_i _{sistema}}{T_{Fi}}$

Tabla 3.1. Expresiones de igualdad y desigualdad de Clausius según tipo de irreversibilidades.

4 Bibliografía:

- Aguilar Peris, J. (1989): Curso de Termodinámica. Alhambra Longman. pp. 166.
- Biel Gayé, J. (1998): Formalismo y métodos de la Termodinámica. Reverté. pp. 60.
- Cengel, Y.A. (1995): Termodinámica. Mc Graw Hill. pp. 296.
- Jones, J.B.; Dugan, R.E. (1997): Ingeniería Termodinámica. Prentice Hall. pp. 328.
- Rusell, L.D.K ; Adebisi, G.A. (1997): Termodinámica clásica. Addison Wesley Iberoamericana. pp. 279.
- Sherwin, K. (1995): Introducción a la Termodinámica. Addison Wesley Iberoamericana. pp. 148
- Zemansky, M.W.; Dittman, R.H. (1981): Calor y Termodinámica. Mc. Graw Hill. 6º ed. pp 170-173 y pp. 192.