

Un enfoque alternativo para desarrollar la aplicación del principio de incremento de la entropía en los cursos de grado de Termodinámica

Taulamet, María J.^{a,b}, Mariani Néstor J.^{a,b}, Keegan, Sergio D.^a

^a Dpto. de Ing. Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata

^b CINDECA-CONICET-CIC-UNLP

javier.mariani@ing.unlp.edu.ar

Resumen

Entropía suele ser un tópico de una relativa dificultad para el abordaje en los cursos de grado de termodinámica en las carreras de ingeniería. En particular, interesa transmitir el concepto de direccionalidad de los procesos. Con esta finalidad se apela al principio de incremento de entropía, que establece que el cambio de entropía de un sistema aislado siempre debe ser mayor o igual a cero. Los únicos procesos factibles son aquellos en los cuales el cambio de entropía del sistema aislado es positivo, a la vez que, un valor negativo indica un proceso imposible. Un sistema y el medio ambiente pueden concebirse como un sistema total aislado, por lo tanto, la suma de los cambios de entropía de cada parte debe resultar positiva. No obstante, podría presentarse la situación en la cual se cumpla esta premisa y el cambio de entropía del sistema corresponda a un proceso no factible. La cuestión radica en el planteo que se hace para obtener la entropía de cada una de las partes del sistema total aislado, es decir, del sistema propiamente y del medio ambiente. A los fines del cálculo cada parte debiera ser concebida como un “sistema ficticio aislado”, de esa forma, el cambio de entropía debería ser necesariamente positivo o nulo. En este trabajo se demuestra a través de un ejemplo la aplicación de esta metodología de cálculo que, en nuestro conocimiento, no es la que se emplea en los libros de texto de uso extendido.

Palabras clave: incremento de la entropía, segundo principio de la termodinámica, direccionalidad de los procesos.

INTRODUCCIÓN

Resulta habitual que los alumnos en los cursos de grado de Termodinámica en las carreras de Ingeniería enfrenten dificultades para comprender el concepto de entropía en el contexto de la eficiencia energética de los procesos y en la determinación de la direccionalidad de los procesos que pueden ocurrir en el universo. En general, puede afirmarse que los únicos procesos factibles son aquellos en los cuales el cambio de la entropía de un sistema aislado es mayor o igual a cero, este enunciado es conocido en los libros de texto (e.g. [1], [2]) como “principio de incremento de la entropía”. Haciendo uso del hecho de que la entropía es una función de estado extensiva y dado que el universo *per se* resulta un sistema aislado, si se toma al universo como la suma del sistema más el ambiente se tiene que:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}}$$

y se cumple que:

$$\Delta S_{\text{aislado}} = \Delta S_{\text{universo}} \begin{cases} > 0 \text{ procesos irreversibles} \\ = 0 \text{ procesos reversibles} \\ < 0 \text{ procesos imposibles} \end{cases}$$

Resulta esencial que la metodología propuesta para la determinación del cambio de entropía del universo respete el principio de incremento de la entropía para todos los procesos que ocurren. Se demuestra a través de un ejemplo que la metodología propuesta en los libros de texto de uso extendido (e.g. [1], [2]) puede conducir a conclusiones erróneas y se propone una metodología alternativa.

OBJETIVOS

En este trabajo se propone una metodología alternativa a la planteada en los libros de texto de uso extendido para la evaluación del cambio de entropía del universo, la cual permite analizar inequívocamente la direccionalidad y factibilidad de los procesos.

PLANTEO DE LA PROBLEMÁTICA

Se hará el planteo del problema a partir de un ejemplo. Para esto se considera un sistema cerrado ($n=0,025$ kmol de un gas ideal) que sufre una compresión isotérmica desde condiciones iniciales de $P_1=1$ atm y $T_{\text{iso}}=600$ K hasta $P_2=12$ atm consumiendo un trabajo de

250 kJ y transfiriendo calor al medio ambiente que se encuentra a $T_{amb}=300$ K. En este contexto se calcula el cambio de entropía del universo, que se considera compuesto por los subsistemas cilindro-pistón, interfase y ambiente (Fig. 1). En el presente trabajo las energías calor Q y trabajo W , se expresan en valores absolutos.

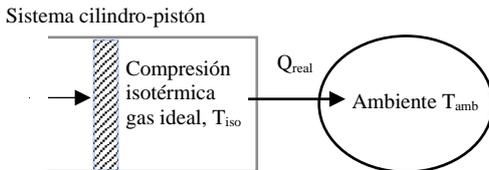


Figura 1. Representación del universo compuesto por los subsistemas cilindro-pistón, interfase y el ambiente

$$\Delta U = 0 \Rightarrow |Q_{real}| = |W_{real}| = 250 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{sistema} = n \cdot \left(-R \ln \frac{P_2}{P_1} \right) = -0.517 \text{ kJ/K}$$

$$Q_{amb} = |Q_{real}| = 250 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{amb} = \frac{Q_{amb}}{T_{amb}} = 0.833 \text{ kJ/K}$$

La metodología de cálculo del cambio de entropía propuesta en los libros de texto (e.g., [1], [2]), entre otros, hace uso del hecho de que al ser esta una función extensiva, el cambio de entropía total resulta de la contribución de cada uno de los subsistemas, esto es:

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{amb} = -0.517 + 0.833 = 0.317 \text{ kJ/K}$$

Ahora, si la compresión isotérmica del gas ideal hubiese sido reversible:

$$\Delta U = 0 \Rightarrow Q_{rev} = W_{rev}$$

$$|W_{rev}| = \left| \int_{V_1}^{V_2} P dV \right| = \left| nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \right| = 309.9 \text{ kJ}$$

El W_{real} resulta menor en valor absoluto que el W_{rev} . Esto claramente no puede ser, dado que la energía requerida por una compresión reversible siempre debe ser menor que la correspondiente a una compresión real, por ende, el proceso no es posible. Por esta razón deberíamos esperar que el cambio de entropía del universo sea negativo de acuerdo con el "principio de incremento de la entropía". Sin embargo, resulta positivo.

Metodología de cálculo propuesta para el cambio de entropía del Universo

Sabido es que el cambio de entropía de un sistema cerrado y aislado sólo puede ser mayor o igual a cero, a la vez que el cambio de entropía del universo cuantifica la suma total de las irreversibilidades que surgen de la interacción de todos los subsistemas.

La cuestión radica en la forma en la que se calcula el cambio de entropía de cada subsistema. La propuesta es que la misma se calcule, no de una forma aislada, sino de una forma integrada al universo, de manera tal de constituir un sistema cerrado y aislado. Reconociendo como subsistemas al cilindro-pistón, a la interfase entre el cilindro-pistón y el ambiente y al ambiente propiamente. La metodología propuesta de cálculo del cambio de entropía del universo es computar el aporte que hace cada subsistema al incremento de entropía del universo, como se detalla a continuación.

Cambio de entropía del Universo debido únicamente al subsistema cilindro-pistón

Se considera entonces un universo ficticio, compuesto por el subsistema cilindro-pistón en contacto con el ambiente a través de un proceso reversible. Al ser este un sistema aislado el cambio de entropía de este universo ficticio solo puede ser mayor o igual a cero. En caso de ser mayor que cero, solo puede deberse al subsistema, ya que hemos considerado que el subsistema interactúa en forma completamente reversible con el ambiente libre de irreversibilidades.

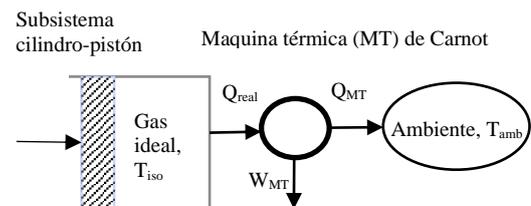


Figura 2. Representación del subsistema cilindro-pistón interactuando en forma reversible con el ambiente

De la Fig. 2 el cambio de entropía del universo ficticio debido únicamente al subsistema cilindro-pistón,

$\Delta S_{u_{sub \text{ cil-piston}}}$, resulta:

$$\Delta S_{u_{sub \text{ cil-piston}}} = \Delta S_{cil-piston} + \Delta S_{amb} + \Delta S_{MT \text{ Carnot}}$$

$$\text{donde } \Delta S_{cil-piston} = -\frac{Q_{rev}}{T_{iso}} \text{ y } \Delta S_{amb} = \frac{Q_{MT}}{T_{amb}}$$

Considerando que el cambio de entropía de la máquina térmica ($\Delta S_{MT \text{ Carnot}}$) es nulo, resulta:

$$\Delta S_{\text{sub cil-piston}} = -\frac{Q_{\text{rev}}}{T_{\text{iso}}} + \frac{Q_{\text{MT}}}{T_{\text{amb}}}$$

Para la máquina térmica de Carnot: $\frac{Q_{\text{real}}}{T_{\text{iso}}} = \frac{Q_{\text{MT}}}{T_{\text{amb}}}$

$$\Delta S_{\text{sub cil-piston}} = \frac{Q_{\text{real}}}{T_{\text{iso}}} - \frac{Q_{\text{rev}}}{T_{\text{iso}}} = \frac{250}{600} - \frac{309.9}{600} = -0.1 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

En este punto, ya se puede afirmar a partir del principio de incremento de la entropía, que no es un proceso factible.

Cambio de entropía del universo debido solo a la interfase entre el cilindro-pistón y el ambiente

Se toma como subsistema la interfase existente entre el cilindro-pistón y el ambiente. Consideremos entonces un universo ficticio, compuesto por el subsistema interfase en contacto con el ambiente a través de un proceso reversible. La interfase recibe calor por medio de una bomba de calor reversible (Fig. 3).

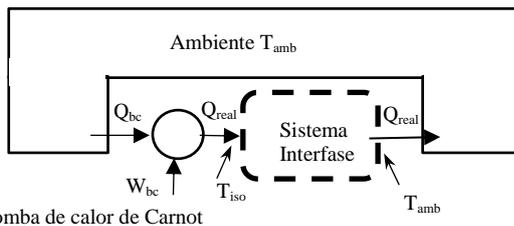


Figura 3. Representación del subsistema interfase cilindro-pistón y el ambiente recibiendo calor

Considerando que el cambio de entropía de la bomba de calor y de la interfase propiamente son nulos se tiene que el cambio de entropía del universo ficticio debido solo al subsistema interfase ($\Delta S_{\text{sub interfase}}$) se calcula como:

$$\Delta S_{\text{sub interfase}} = -\frac{Q_{\text{bc}}}{T_{\text{amb}}} + \frac{Q_{\text{real}}}{T_{\text{amb}}}$$

De la bomba de calor se tiene que: $\frac{Q_{\text{real}}}{T_{\text{iso}}} = \frac{Q_{\text{bc}}}{T_{\text{amb}}}$

$$\Delta S_{\text{sub interfase}} = \frac{Q_{\text{real}}}{T_{\text{amb}}} \left(1 - \frac{T_{\text{amb}}}{T_{\text{iso}}}\right) = \frac{250}{300} \left(1 - \frac{300}{600}\right) = 0.417 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

El cambio total de la entropía del universo se computa como la suma del aporte que cada subsistema

hace al universo. El subsistema cilindro-pistón por un lado, el de la interfase por otro y el ambiente por otro, que se considera libre de irreversibilidades por lo que su aporte a la entropía del universo es siempre cero.

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{universo}} &= \Delta S_{\text{sub cilindro-pistón}} + \Delta S_{\text{sub interfase}} \\ &= -0.1 + 0.417 = 0.317 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} \end{aligned}$$

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Al observar los resultados obtenidos en el ejemplo se concluye que tanto la metodología planteada en los libros de texto de uso extendido como la propuesta en este trabajo permiten computar apropiadamente la variación de la entropía del universo. La diferencia radica en que la forma propuesta en este trabajo permite, adicionalmente, discernir si los procesos involucrados en cada uno de los subsistemas del ejemplo resultan o no viables en base al principio de incremento de la entropía.

El problema de la metodología más extendida surge a partir del cómputo del cambio de entropía de cada subsistema en forma aislada y a su posterior suma para obtener el cambio de entropía del universo. En el ejemplo propuesto al ser el cambio de entropía de la interfase mucho mayor en términos absolutos que el del cilindro-pistón, se enmascara el hecho que uno de los procesos (*i.e.*, la compresión) no es viable.

Cabe aclarar que posiblemente, en una parte importante de los casos que se presentan en la práctica la metodología más extendida posibilite obtener conclusiones correctas. No obstante, ejemplos como el planteado no pueden descartarse, razón por la cual resulta más apropiada la metodología propuesta en este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

Moran M. J., Howard N., Shapiro H. N., Boettner D. D., Margaret M. B. Fundamentals of Engineering Thermodynamics, 9th ed. John Wiley & Sons, Inc. (2018).

Cengel Y. A., Boles M. A., Kanoglu M. Thermodynamics: An Engineering Approach, 9th ed., McGraw-Hill Education (2018).