

Existencia teórica de un estado termodinámico estacionario con producción y destrucción simultánea de entropía

Theoretical existence of a stationary thermodynamic state with simultaneous production and destruction of entropy

Belandria José Iraides

Universidad de Los Andes, Facultad de Ingeniería

Ingeniería Química

Mérida 5101, Venezuela

joseiraidess@ula.ve

Resumen

Un análisis termodinámico sugiere la existencia teórica de un estado estacionario en el cual simultáneamente se produce y destruye entropía. Se demuestra que bajo esta configuración estos procesos superan la eficiencia de las operaciones reversibles convencionales. Tal comportamiento es impredecible en la termodinámica clásica y se puede detectar en sistemas cerrados o abiertos de cualquier tipo.

Palabras clave: producción, destrucción, entropía.

Abstract

A thermodynamic analysis suggests the theoretical existence of a steady state in which entropy is simultaneously produced and destroyed. It is demonstrated that under this configuration these processes surpass the efficiency of conventional reversible operations. Such a behavior is unpredictable in classical thermodynamics and can be detected in closed or open systems of any type.

Key words: production, destruction, entropy.

1 Introducción

La producción y destrucción simultánea de entropía en sistemas cerrados (Belandria JI, 1995 y 2005) conduce a un comportamiento inusual de los procesos de la naturaleza produciendo una mayor cantidad de trabajo que las operaciones reversibles conocidas. Similarmente, su incorporación en ciclos generan máquinas que superan la eficiencia del ciclo de Carnot equivalente (Belandria JI, 1977). Los estudios mencionados se han realizado operando los sistemas en situaciones irreversibles en los cuales la variación de la entropía total del universo es mayor que cero. Sin embargo, las deducciones teóricas insinúan la posibilidad de alcanzar un estado estacionario con producción y destrucción simultánea de entropía en el cual la entropía total del universo se mantiene constante. Tal estado estacionario se puede manifestar en cualquier sistema cerrado o abierto.

En concordancia con estas ideas, este artículo es una extensión de los trabajos anteriores y analiza el comportamiento de un sistema en estado estacionario operando con producción y destrucción simultánea de entropía.

2 Modelo

Conviene señalar que el presente análisis termodinámico se puede realizar en cualquier configuración de sistema, abierto o cerrado. Sin embargo, para facilitar el estudio consideremos un sistema cerrado constituido por una sustancia pura monofásica que sufre una transformación isotérmica a la temperatura T . El sistema recibe una cierta cantidad de calor Q de los alrededores que se encuentran a una temperatura constante T_a y realiza un trabajo W . Se asume que el calor recibido por el sistema Q es positivo y que el trabajo W realizado por el sistema es también positivo. Se considera que la diferencia de temperatura entre el sistema y los alrededores es finita y T_a es mayor que T , por lo cual el proceso indicado es irreversible.

3 Resultados y Discusión

La formulación global de la segunda ley de la termodinámica señala que la variación de la entropía total del universo ΔS_u es mayor o igual que cero. El valor cero se alcanza en procesos irreversibles, mientras que las transiciones irreversibles presentan un

valor mayor que cero. Considerando un universo integrado por un sistema y sus alrededores resulta

$$\Delta S_u = \Delta S + \Delta S_a \quad (1)$$

donde ΔS y ΔS_a simbolizan la variación de entropía del sistema y la variación de entropía de los alrededores, respectivamente.

Utilizando la formulación local de la segunda ley de la termodinámica (Prigogine I, 1967) para estimar ΔS en el sistema cerrado propuesto, tenemos

$$\Delta S = \int \delta Q / T + \Delta S_i \quad (2)$$

El termino ΔS_i representa la producción de entropía debido a las irreversibilidades internas del sistema y puede ser mayor o igual que cero en la termodinámica tradicional. Es cero para casos reversibles y mayor que cero para situaciones irreversibles.

La variación de entropía para los alrededores del modelo planteado constituido por un reservorio de calor a temperatura constante T_a es

$$\Delta S_a = \int \delta Q_a / T_a \quad (3)$$

Aquí Q_a es el calor transferido de los alrededores al sistema y por lo tanto $Q_a = - Q$. Introduciendo las Ecs. 2 y 3 en Ec. 1 e integrando considerando T y T_a constantes se obtiene

$$\Delta S_u = \Delta S_i + Q (1 / T - 1 / T_a) \geq 0 \quad (4)$$

La expresión $Q (1 / T - 1 / T_a)$ es la producción de entropía asociada con la transferencia de calor de los alrededores al sistema la cual siempre es positiva y se indica con el símbolo ΔS_c para simplificar notación. Con esta nomenclatura la Ec. 4 queda

$$\Delta S_u = \Delta S_i + \Delta S_c \geq 0 \quad (5)$$

Analizando la Ec. 5 puede observarse que ésta se cumple en 2 situaciones diferentes. Una situación representa el caso cuando $\Delta S_i \geq 0$ y $\Delta S_c \geq 0$ que coincide con la visión prevista por la termodinámica clásica. Y otra situación corresponde a un contexto, no previsto convencionalmente, en el cual $\Delta S_i \leq 0$ y $\Delta S_c \geq 0$, pero $\Delta S_i \leq \Delta S_c$. En los dos casos considerados $\Delta S_u \geq 0$ y se cumple la segunda ley de la termodinámica, sugiriendo la posibilidad de existencia de ambos escenarios (Belandria JI, 2005).

Con relación a este artículo, estudiaré el comportamiento termodinámico cuando ΔS_u es igual a cero, en cuyas circunstancias se observan también 2 alternativas. La primera es una configuración en la cual $\Delta S_i = 0$, $\Delta S_c = 0$ y $\Delta S_u = 0$. Este estado coincide con el estado de equilibrio que alcanzan todos los procesos reversibles convencionales en sistemas cerrados (Prigogine, 1967). La segunda posibilidad representa un contexto en el cual $\Delta S_i = -\Delta S_c \neq 0$ y $\Delta S_u = 0$. En este escenario la producción de entropía

ΔS_c es positiva y la producción de entropía ΔS_i es negativa, pero numéricamente iguales, y en consecuencia la variación de la entropía total del universo ΔS_u es igual a cero. Como ΔS_c es un número finito mayor que cero, entonces la diferencia de temperaturas entre los alrededores y el sistema debe ser finito, y por lo tanto no se alcanza un verdadero estado de equilibrio sino un estado estacionario con gradientes en las variables termodinámicas. La presencia de un estado estacionario de esta naturaleza con producción y destrucción de entropía es imprevisible en la termodinámica clásica y sugiere la posibilidad teórica de alcanzar un estado estacionario en el cual la entropía interna se produce y destruye simultáneamente en dos regiones diferentes del universo. Bajo estas condiciones coexisten simultáneamente el orden y el desorden y la disipación energética tiende a un mínimo. En consecuencia, el sistema realiza una mayor cantidad de trabajo que una transformación reversible como se explicará a continuación.

Para estimar el trabajo W realizado por el sistema operando con producción y destrucción simultánea de entropía se combina la Ec.2 con la primera ley de la termodinámica aplicada al sistema cerrado propuesto $\Delta U = Q - W$. Después de integrar la Ec.2 y sustituir resulta

$$\Delta S_i = \Delta S - (\Delta U / T + W / T) \quad (6)$$

Ahora, como $\Delta S_u = 0$, las Ecs. 4 y 5 señalan que $\Delta S_i = -\Delta S_c = - Q (1 / T - 1 / T_a)$. Sustituyendo esta equivalencia en la Ec. 6 y arreglando se obtiene

$$W = (T \Delta S - \Delta U) + Q (1 - T / T_a) \quad (7)$$

La expresión $(T \Delta S - \Delta U)$ representa el trabajo reversible $W_{rev} = \int P dV$ realizado por el sistema para el mismo cambio de estado que la transición irreversible. Por lo tanto, la Ec. 7 conduce a la siguiente consecuencia

$$W = W_{rev} + Q (1 - T / T_a) \quad (8)$$

La Ec. 8 señala que el trabajo realizado por el sistema bajo condiciones de producción y destrucción simultánea de entropía es mayor que el trabajo reversible para el mismo cambio de estado. Para entender las causas de este comportamientos es posible demostrar que la expresión $Q (1 - T / T_a)$ es equivalente a $- T \Delta S_i$, o sea que la Ec. 8 es equivalente a

$$W = W_{rev} - T \Delta S_i \quad (9)$$

Esta relación muestra que el exceso de trabajo realizado por el sistema respecto a la condición reversible puede atribuirse a la destrucción de la entropía del sistema ΔS_i . La Ec. 9 indica que si la

entropía se produce ΔS_i es positivo y el trabajo realizado por la operación irreversible es menor que el trabajo reversible como ocurre en la transformaciones termodinámicas típicas. En cambio, si la entropía se destruye en el sistema ΔS_i es negativo y el trabajo realizado por el sistema irreversible es mayor que el reversible como sucede en la situación examinada en este trabajo. Esta es una implicación extraordinaria bajo los esquemas de la termodinámica conocida.

3 Conclusiones

Según estas consideraciones, la segunda ley de la termodinámica insinúa la posibilidad de alcanzar un estado estacionario en el cual la entropía puede crearse y destruirse simultáneamente, conduciendo a una operación más eficiente que la correspondiente transformación reversible para el mismo cambio de

estado. Esta configuración representa la posibilidad de existencia teórica de un nuevo estado estacionario en el campo de la termodinámica, imprevisto bajo el enfoque clásico.

4 Referencias

- Belandria JI, 1995, An exceptional theoretical process with internal entropy coupling, *Journal of Chemical Education*, Vol. 72, pp.116-118.
- Belandria JI, 1997, *Termodinámica: Historia -Leyes y Reflexiones*, Codepre, Universidad de los Andes, Mérida.
- Belandria JI, 2005, Positive and negative entropy production in an ideal gas expansion, *Europhysics Letters*, Vol. 70, N° 4, pp. 446-451.
- Prigogine I, 1967, *Thermodynamics of irreversible processes*, Interscience Publishers, New York.