

La entropía, concepto macroscópico (reversible) (*)

Por FELIX SORIANO SANTANDREU

Doctor Ingeniero de Caminos,
Canales y Puertos.

Profesor de la ETS de Arquitectura de Madrid

En el trabajo, aun reconociendo que la entropía es una variable de la misma naturaleza que las que pudiéramos llamar primarias, como por ejemplo el volumen, se llega a ella, en este primer estudio, para transformaciones reversibles en sistemas con "n" variables independientes, a partir, y sin otras hipótesis, del enunciado del segundo principio de la termodinámica de Clausius.

El objetivo final deseable es el de llegar, también sin más postulados que el ya citado, a la conocida expresión general:

$$dS = d_e S + d_i S \quad [1]$$

que engloba a su vez al denominado Principio de Aumento de la Entropía. En este primer trabajo se llegará a que en el caso reversible es:

$$dS = \frac{d'Q}{T} \quad [2]$$

y se plantearán las dificultades que conlleva el que con sólo el enunciado de Clausius pueda establecerse, en forma convincente, [2] anunciándose que por su extensión ha de posponerse a un próximo trabajo.

JUSTIFICACION E INTRODUCCION

No es frecuente, pensamos que desgraciadamente, el autoexcluirnos del conocimiento de esta fuente de energía, que un ingeniero de Caminos se interese por cuestiones de termodinámica. El que nuestro caso no sea ése se debe a que seguimos con interés las explicaciones del gran profesor e ingeniero doctor Goicolea, favorecido porque en el Plan 1957 la termodinámica tenía la extensión debida, y, además, ya profesor de Física en la ETS de Arquitectura de Madrid, hemos tenido la suerte de ser dirigidos por el profesor Castaños, profundo conocedor, además de cualquier rama de la ciencia, de la Termodinámica.

Creemos que la mayor dificultad que entraña la comprensión, macroscópicamente hablando, de la Entropía es debida a que en la mayor parte

de los libros queda como «flotando» su concepto, como si fuera un ente extraño. Nosotros coincidimos con aquellos que sostienen que es preciso hacer notar desde los primeros conceptos que la Entropía es una variable extensiva del sistema a estudio.

Este pequeño trabajo, que dividiremos en dos, está encaminado a justificar que es posible considerarla así. La idea es utilizar concepciones clásicas acompañadas de un aparato matemático al mismo nivel (denominados «técnico» en los textos de Zemansky).

Leyendo el libro (desgraciadamente agotado) de don Francisco Morán *Apuntes de termodinámica de la atmósfera* y en concreto la parte dedicada al Segundo Principio y Entropía, cuya forma de introducción, si se trata de sistemas con dos variables independientes, es de gran ingenio, se nos ocurrió que de poder establecer una generalización a sistemas cuyos estados de equilibrio dependieran de un número cualquiera de variables independientes, sería posible llegar

(*) Se admiten comentarios sobre el presente artículo que podrán remitirse a la Redacción de esta Revista hasta el 30 de septiembre de 1983.

al concepto de entropía, en principio para sistemas cerrados, con gran generalidad y sin ningún postulado accesorio (existencia de hipersuperficies adiabáticas, aumento de la Entropía de todo sistema aislado, etc.) que no sea uno de los enunciados clásicos del Segundo Principio.

Sea por tanto lo que sigue una contribución a un enlace entre dos formas de enfocar la termodinámica: los postulados de Kelvin-Planck, Clausius y análogos (que afirman una imposibilidad) y aquel que introduce la variable Entropía con una serie de propiedades axiomáticas (todo ello con relación al Segundo Principio).

1. LA VARIACION DE ENTROPIA EN TRANSFORMACIONES REVERSIBLES

Como en este trabajo vamos a utilizar como único postulado el enunciado de Clausius del Segundo Principio, que recordaremos que puede expresarse:

«Es imposible que *espontáneamente* ceda energía en forma de calor un sistema a otro cuya temperatura sea mayor».

En la mayoría de los libros con algún nivel en termodinámica puede verse que entre este enunciado y el de Kelvin-Planck existe una total equivalencia con carácter general y que a su vez, en base a cualquiera de los dos, es posible concluir con certeza y generalidad que «el rendimiento de cualquier máquina de Carnot que opere entre temperaturas empíricas θ_a y θ_b , solamente depende de la temperatura de ambos focos», es decir:

$$\eta = \eta(\theta_a, \theta_b) \quad [1.1]$$

Basándonos en lo anterior, vamos a proceder a establecer la generalización que en la introducción se ha anunciado, y cuya principal dificultad estriba en que cuando se trata de una «diferencial inexacta» de un número superior a dos variables no siempre existe denominador (o factor) integrante.

Sea un sistema termodinámico cuyos estados de equilibrio (debe entenderse termodinámico) dependen de «n» variables indepen-

dientes $x_1, x_2, \dots, x_n$, de las cuales no queremos discernir, en principio, su naturaleza por no sernos preciso. Si denominamos, como es costumbre en quien esto suscribe, «calor elemental» a un intercambio, del sistema, de una pequeña cantidad de calor, y lo expresamos por $d'Q$, tendremos que, por intermedio de las variables independientes del sistema, se podrá escribir:

$$d'Q = q_1(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 - q_2(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_2 + \dots + q_n(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_n \quad [1.2]$$

Habría que encontrar un denominador integrante, que sea solamente función de la temperatura del sistema, es decir, tal que, en transformaciones reversibles infinitesimales se verifique:

$$ds = \frac{d'Q}{T(\theta)} \quad [1.3]$$

Para lograrlo vamos a someter al sistema a una transformación reversible en la cual mantengamos constantes n-2 variables, por ejemplo: $x_2 = x_2^0; x_3 = x_3^0; \dots; x_{n-1} = x_{n-1}^0$, permaneciendo como variables en la transformación; x_1 y x_n (es obvio que podrían ser cualesquiera dos). El calor elemental se escribirá, para dicha transformación:

$$d'Q_{1n} = q_1(x_1, x_2^0, \dots, x_{n-1}^0, x_n) dx_1 + q_2(x_1, x_2^0, \dots, x_{n-1}^0, x_n) dx_n \quad [1.4]$$

Como [1.4] es una función solamente de dos variables, siempre será posible encontrar un denominador integrante D_{1n} tal que:

$$d\sigma_{1n} = \frac{d'Q_{1n}}{D_{1n}} \quad [1.5]$$

Y en consecuencia, $d'Q_{1n} = 0$, es decir: $d\sigma_{1n} = 0$, o bien $\sigma_{1n} = C^{te}$ será la expresión de las transformaciones adiabáticas reversibles en las que además se mantienen constantes las variables $x_2, x_3, \dots, x_{n-1}$.

Como, en general, en lugar de x_1 y x_n sólo puede efectuarse lo anterior con cualesquiera dos de entre las n variables. Si designamos a estas dos con la notación genérica x_i y x_j , donde $i, j = 1, 2, 3, 4, 5, \dots, n$. La condición [1.5] se expresará:

$$d\sigma_{ij} = \frac{d'Q_{ij}}{D_{ij}} \quad [1.6]$$

Y la ecuación de las adiabáticas reversibles, que, además, mantienen la constancia de las x_k distintas de x_i y x_j , será:

$$\sigma_{ij} = C^{ia} \quad [1.7]$$

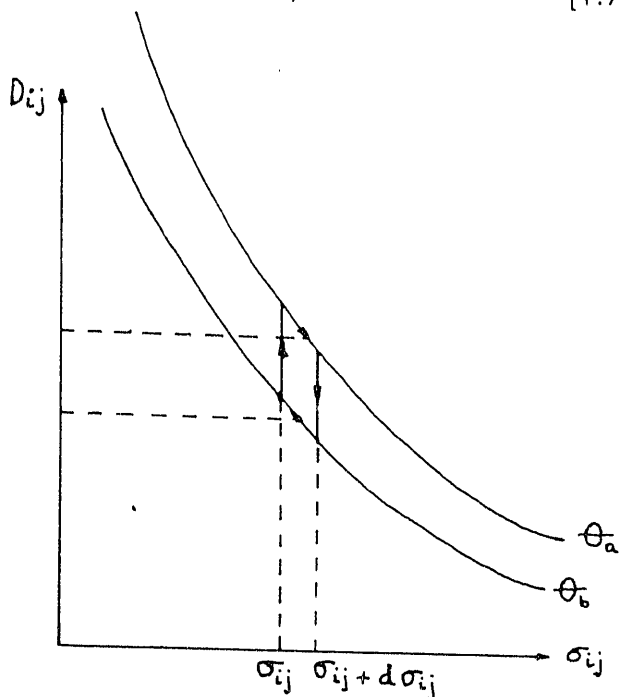


Figura 1.

Si en un diagrama binario $D_{ij} - \sigma_{ij}$ (ver figura 1) y teniendo en cuenta que al disponerse de dos grados de libertad (variables x_i y x_j) podemos obligar a que el sistema verifique una condición más, representamos un ciclo de Carnot infinitesimal entre las isothermas θ_a y θ_b , con las adiabáticas muy próximas σ_{ij} y $\sigma_{ij} + d\sigma_{ij}$. Que son alternativamente la otra condición a que las dos libertades que se dejan permitir sea sometido el sistema.

Si $\theta_a > \theta_b$ y como en este diagrama el calor vendrá representado por el área entre la curva, Γ «figurativa» de la transformación reversible adicional, y σ_{ij} (por ejemplo, para una isoterma):

$$Q_{\theta_a} = \int_{\Gamma=\theta_a} D_{ij} d\sigma_{ij} \quad [1.8]$$

El rendimiento del ciclo infinitesimal de Carnot, descrito y representado en la figura, será:

$$\eta = \eta(\theta_a, \theta_b) = 1 - \frac{d'Q_b}{d'Q_a} = 1 - \frac{D_{ij}(\sigma_{ij}, \theta_b) d\sigma_{ij}}{D_{ij}(\sigma_{ij}, \theta_a) d\sigma_{ij}} \quad [1.9]$$

Donde conviene reiterar una vez más que las x_k con $k \neq i, k \neq j$ se mantienen fijas, habiéndose sustituido x_i y x_j por σ_{ij} y θ .

Y como n es sólo función de las temperaturas de los focos, coincidentes con las del sistema en base a la reversibilidad de la transformación, tendremos que forzosamente habrá de tener D_{ij} la forma:

$$D_{ij}(\sigma_{ij}, \theta) = \Gamma_{ij} T_{ij}(\theta) \quad [1.10]$$

con lo cual el rendimiento quedará:

$$\begin{aligned} \eta &= \eta(\theta_a, \theta_b) = \\ &= 1 - \frac{\Gamma_{ij}(\sigma_{ij}) T_{ij}(\theta_b) d\sigma_{ij}}{\Gamma_{ij}(\sigma_{ij}) T_{ij}(\theta_a) d\sigma_{ij}} = 1 - \frac{T_{ij}(\theta_b)}{T_{ij}(\theta_a)} \end{aligned}$$

y al suceder que cualquiera que sean i y j el rendimiento η es el mismo y dependiente sólo de θ_a y θ_b , si consideramos los pares de valores, que de 1 a n pueden tomar i y j , excepto $i = j$, tendremos que la función $T_{ij}(\theta)$ es independiente de los subíndices (ver apéndice) y constituye una única función de la temperatura θ .

$$T = T(\theta) \quad [1.11]$$

con lo cual:

$$D_{ij} = \Gamma_{ij}(\sigma_{ij}) T(\theta)$$

que permite escribir

$$d\sigma_{ij} = \frac{d'Q_{ij}}{\Gamma_{ij}(\sigma_{ij}) T(\theta)}$$

De donde, si pasamos $\Gamma_{ij}(\sigma_{ij})$ al primer miembro, podemos definir dS_{ij} como:

$$dS_{ij} = \Gamma_{ij}(\sigma_{ij}) d\sigma_{ij} = \frac{d'Q_{ij}}{T(\theta)}$$

La existencia de dS_{ij} como diferencial exacta (para dos variables independientes) conlleva que al expresarse:

$$\begin{aligned} dS_{ij} &= \frac{q_i(x_i, x_j, x_k^0)}{T(\theta)} dx_i + \\ &+ \frac{q_j(x_i, x_j, x_k^0)}{T(\theta)} dx_j \end{aligned}$$

se cumpla el teorema de Schwartz

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{q_i}{T} \right)}{\partial x_j} \right]_{x_1, x_2^0} = \left[\frac{\partial \left(\frac{q_j}{T} \right)}{\partial x_i} \right]_{x_1, x_2^0} \quad [1.12]$$

Representando el subíndice k, como hemos indicado anteriormente, todos los números naturales del uno al n excepto los valores que tomen i y j.

Para todos los pares de valores que pueden tomar i y j, y que lógicamente son $\binom{n}{2}$, tendremos otras tantas expresiones del tipo [1.12].

Por otra parte que la fórmula [1.2], que representa el calor elemental en una transformación pequeña, admita como denominador integrante a $T(\theta)$, llevará a que en

$$\frac{d'Q}{T(\theta)} = \frac{q_1 (x_1 x_2 \dots x_n)}{T(\theta)} dx_1 + \frac{q_2 (x_1 x_2 \dots x_n)}{T(\theta)} dx_2 + \dots + \frac{q_n (x_1 x_2 \dots x_n)}{T(\theta)} dx_n$$

se verifique la igualdad de las $\binom{n}{2}$ derivadas cru-

zadas, para cada dos variables manteniendo las demás constantes, es decir:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{q_i}{T(\theta)} \right)}{\partial x_j} \right]_{x_1, x_2, \dots, x_n \text{ (excepto } x_i)} = \left[\frac{\partial \left(\frac{q_j}{T(\theta)} \right)}{\partial x_i} \right]_{x_1, x_2, \dots, x_n \text{ (excepto } x_j)} \quad [1.13]$$

cosa que las $\binom{n}{2}$ ecuaciones [1.12] garantizan al ser idénticas a las $\binom{n}{2}$ ecuaciones [1.13] con solamente salvar la diferencia de notación (realmente es igual indicar la constancia de una x_n cualquiera con el supraíndice x_n^0 que indicarla como subíndice del paréntesis).

En consecuencia, $T = T(\theta)$ es denominador integrante del calor elemental $d'Q$ cualquiera que sea el número de variables independientes y es independiente del sistema elegido.

Sabido es ya como, a causa de tener que ser el rendimiento de la máquina de Carnot menor que la unidad (puede llegarse a partir del enunciado de Clausius exclusivamente) se establece que $T(\theta) > 0$ por lo que se la denomina temperatura absoluta.

Sabido es, por otra parte, que la graduación (fijando convencionalmente la temperatura del punto triple del agua) nos lleva a la escala Kelvin con ello tendremos:

$$dS = \frac{d'Q}{T} \quad [1.14]$$

Donde S es la variable Entropía y T es la temperatura Kelvin (proporcional a la temperatura absoluta).

Con ello se ha llegado a la definición de dos nuevas propiedades de los sistemas la Entropía y la temperatura que no depende de la sustancia.

Es evidente que en el caso reversible, que es el único tratado hasta ahora, basta fijarse en [1.14] para aseverar la extensividad de la Entropía al serlo el calor elemental y la temperatura ser única.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DEL DESEQUILIBRIO EN LA VARIACION DE ENTROPIA

Si fuera posible, en una forma convincente, justificar atendiendo a procedimientos macroscópicos, que la Entropía es extensiva (o mejor, aditiva) en un sistema que esté en desequilibrio, esta afirmación nos llevaría a asegurar el carácter de ésta como variable de estado aún en evoluciones irreversibles (al adoptar el valor suma). Supuesto lo anterior, si se logra «formalizar» un fraccionamiento del sistema de carácter macroscópico (análogo al realizado en «Física Estadística» de Landau), adecuado que divida a éste en subsistemas cuyas temperaturas sean «sensiblemente» iguales (fraccionamiento no forzosamente en zonas volumétricas) será posible establecer lo siguiente (ver figura 2):

La figura 2 representa un sistema cualquiera en situación de desequilibrio con el fracciona-

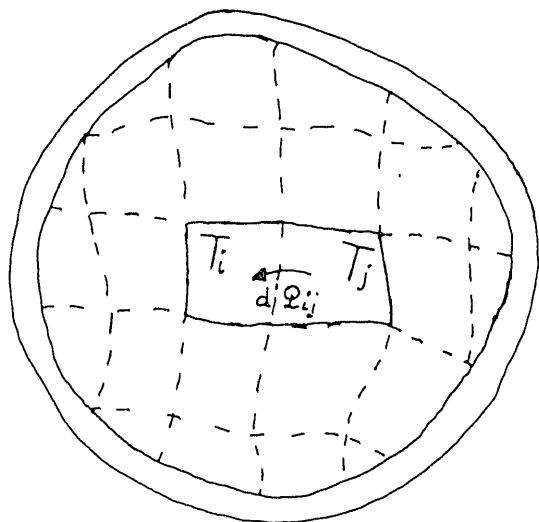


Figura 2

miendo ideal mencionado, que aunque aparezca en volumen no es preciso que sea así ni esto va a ser utilizado. El sistema está aislado térmicamente (no intercambia calor en ningún momento con el medio exterior).

Los intercambios de calor elemental entre dos subsistemas cualesquiera a temperaturas «sensibles» T_i y T_j serán de la forma $d'Q_{ij}$, que irá de (j) a (i) si es $T_i > T_j$ (enunciado de Clausius).

En consecuencia, la variación diferencial de Entropía, por este hecho solamente, será:

$$dS(i+j) = \frac{d'Q_{ji}}{T_i} - \frac{d'Q_{ij}}{T_j} > 0 \quad [2.1]$$

Como, admitida la extensividad, la variación de Entropía del sistema total aislado es la suma de variaciones del tipo [2.1], ha de concluirse que para todo sistema aislado, en el cual se produce una transformación irreversible, la diferencial de Entropía es:

$$dS = \sum dS(i+j) < 0 \quad [2.2]$$

El caso en que el sistema aislado evolucione en forma reversible ($ds=0$) y los sistemas no aislados pero que están desequilibrados serán objeto también de tratamiento en la continuación a este trabajo y que creemos es factible su solución dado el carácter tan general de la fórmula [1.14] en cuanto a número de variables y, sobre todo, al no hacerse distinción del carácter de las mismas, a excepción de la tempera-

tura. No obstante, va a ser preciso puntualizar muy claramente la idea de reversibilidad y de equilibrio, aunque para ello se imponga dar alguna definición, que no postulado equivalente a las ya conocidas.

Obvio es decir que en ninguna forma al hablar de irreversibilidad en términos generales nos referimos al caso trivial de que los estados inicial y final son de equilibrio. Este caso está perfectamente resuelto en varios textos, hasta para tres variables independientes, que sería fácilmente extensible a más (pues ya sabemos que la barrera de dificultad se encuentra entre dos y tres variables).

APENDICE

Aunque es prácticamente obvio que $T_{ij}(\theta)$ es sustituible por una única $T(\theta)$, cualquiera que sean el par de subíndices i y j que correspondan, parece conveniente establecer una justificación algo más detallada y convincente.

Si formamos la función auxiliar

$$\varphi(\theta_a, \theta_b) = 1 - \eta(\theta_a, \theta_b)$$

al igual que η no puede llevar implícitas ninguna de las variables fijadas x_k^0 , pues bastaría cambiarlas, cosa que hacemos al tomar los distintos valores x_i y x_j , para que sin cambiar los niveles térmicos variase el rendimiento.

Por tanto, al plantear:

$$\begin{aligned} \varphi(\theta_a, \theta_b) &= \frac{T_{12}(\theta_b, x_3^0 \dots x_n^0)}{T_{12}(\theta_b, x_3^0 \dots x_n^0)} = \\ &= \frac{T_{13}(\theta_b, x_2^0 x_4^0 \dots x_n^0)}{T_{13}(\theta_a, x_2^0 x_4^0 \dots x_n^0)} = \dots = \\ &= \frac{T_{n-1,n}(\theta_b, x_1^0 x_2^0 \dots x_{n-2}^0)}{T_{n-1,n}(\theta_a, x_1^0 x_2^0 \dots x_{n-2}^0)} \end{aligned} \quad [A.1]$$

obligaría a que, por ejemplo, si es $i=1$ y $j=2$

$$T_{12}(\theta, x_3^0, x_4^0, \dots, x_n^0) = K_{12} \Phi_{12}(x_3^0, x_4^0, \dots, x_n^0) T(\theta)$$

pero como

$$\Gamma_{12} = \Gamma_{12}(\sigma_{12}, x_3^0, x_4^0, \dots, x_n^0)$$

podemos incluir en Γ_{12} las Φ_{12} y constante pura K_{12} con lo que $T_{12}(\theta) = T(\theta)$.

Al proceder de igual manera con $T_{13}, T_{14}, \dots, T_{n-1, n}$ y tener que verificarse (A.1), sucederá:

$$T_{ij}(\theta) = T(\theta) \quad [A.2]$$

Donde la facilidad para adoptar $T(\theta)$ o $KT(\theta)$, siendo K una constante pura (que no lleva implícita ninguna x_k^0) no hace sino favorecer la adopción de la escala Kelvin.

BIBLIOGRAFIA

(por orden de influencia en el trabajo)

- MORAN SAMANIEGO, F.: «Termodinámica de la atmósfera». Servicio Meteorológico.
CASTANS CAMARGO, M.: «Apuntes de termodinámica». ETS de Arquitectura, Madrid.
ZEMANSKY, M. W.: «Calor y termodinámica». Aguilar.
LANDAU y LIFTSHITZ: «Física estadística». Reverté.
PRIGIGINE, I.: «Introducción a la termodinámica de los procesos irreversibles». S. C.

Artículos de «American Journal of Physics»

- SEARS, F. W.: «Modified Form of Caratheodory's Second Axiom». 1966.
ZEMANSKY, M. W.: «Kelvin and Caratheodory A Reconciliation». 1966.

No deben ser omitidos, a pesar de no haberse publicado, por la influencia en el autor, los apuntes del profesor Goicolea correspondientes al curso 1967-68 de Termodinámica que se repartieron a los alumnos de la ETS de Ingenieros de Caminos de Madrid.