

COMENTARIOS SOBRE EL CALCULO DE LA VARIACION DE ENTROPIA DEL MEDIO

M.B.Rebollo Paz, A.H.Buep y M. Barón*.

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Pabellón I, Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires.

En los cursos introductorios de Termodinámica, el cálculo de la variación de entropía del medio (ΔS_M) en procesos irreversibles es uno de los problemas que con frecuencia presentan cierta dificultad.

En este trabajo se discute el cálculo de la variación de entropía del medio cuando éste no se puede considerar como una fuente de calor a temperatura constante. Aún en estos casos se concluye que el cálculo de ΔS_M se puede aproximar en primer orden al cálculo de la variación de entropía de una fuente.

INTRODUCCION

Cuando un sistema no aislado evoluciona pasando de un estado de equilibrio a otro, el cálculo de la variación de entropía del universo (ΔS_U) implica tanto el cálculo de la variación de entropía del sistema (ΔS_S) como la del medio que lo rodea (ΔS_M).

Si se conocen los estados inicial y final del sistema y dado que la entropía es una función de estado, el cálculo de ΔS_S puede hacerse eligiendo algún proceso reversible que permita una evolución entre dichos estados.

Cuando el sistema evoluciona reversiblemente, ΔS_M no se obtiene en forma independiente sino que se toma como igual a $-\Delta S_S$, en cambio si la evolución es irreversible ΔS_M debe ser calculada en cada caso particular. De esta manera, si en una evolución irreversible el sistema sólo intercambia calor con una fuente ideal de temperatura¹ a T_M^0 , ΔS_M se calcula como $-Q_S/T_M^0$, en donde Q_S es el calor intercambiado por el sistema. Pero si el sistema intercambia calor y/o trabajo con el medio durante la evolución irreversible, es difícil de aceptar siempre a este último como una fuente de calor a temperatura constante. Entonces existen en la literatura²⁻⁴ diferentes enfoques para poder justificar que ΔS_M se pueda calcular como $-Q_S/T_M^0$.

Como la forma más directa de imaginar al medio que rodea a un sistema es identificarlo con la atmósfera terrestre, en este trabajo se ha tomado al mismo como un gas en la aproximación de ideal, que interactúa con un sistema que, para facilitar los cálculos es también un gas ideal. Con esta aproximación se hace un cálculo exacto de ΔS_S y ΔS_M para distintos ejemplos típicos y se demuestra que la expresión $-Q_S/T_M^0$ es válida a primer orden para calcular ΔS_M .

* Investigador CONICET

DISCUSION

Consideremos los siguientes tres casos para calcular ΔS_M :

- El sistema sólo intercambia calor con el medio.
- El sistema sólo intercambia trabajo con el medio.
- El sistema intercambia calor y trabajo con el medio.

En lo que sigue se asumirá, como es usual, la existencia de un universo cerrado de tal manera que $\Delta U_U = 0$. En todos los casos, tanto el sistema como el medio serán considerados gases ideales de iguales características separados por una pared móvil, de tal manera que sólo puede haber trabajo de volumen.

En los cálculos siguientes n y N serán los números de moles presentes en el sistema y en el medio respectivamente. Los estados inicial y final estarán indicados como "o" y "f", P , T y V serán presión, volumen y temperatura respectivamente.

Caso a (el sistema sólo intercambia calor con el medio)

Los valores iniciales de presión, volumen y temperatura para el sistema y el medio son respectivamente, P_S^0 , V_S^0 , T_S^0 y P_M^0 , V_M^0 , T_M^0 . Aquí consideramos que la pared que separa al sistema del medio es diatérmica y permanece trabada en una posición fija. En consecuencia no hay trabajo de volumen ($W_S = 0$).

Si las temperaturas iniciales del sistema y el medio son diferentes, habrá calor intercambiado entre ellos. En el estado final, después que se llegó al equilibrio, las temperaturas serán las mismas ($T_S^f = T_M^f = T^f$). Dado que la energía del universo no cambia se cumple que $\Delta U_M = -\Delta U_S$; por lo tanto, como se está trabajando con gases ideales e idénticas características se tiene que:

$$N c_v (T_M^f - T_M^0) = -n c_v (T_S^f - T_S^0) \quad (1)$$

que lleva a encontrar la temperatura final:

$$T_S^f = \frac{T_M^0 [1 + (n T_S^0) / (N T_M^0)]}{(1 + n/N)} \quad (2)$$

Esta temperatura final es la misma para el sistema y el medio. Como en este caso no hay cambio en volumen $V_M^f = V_M^0$. Usando que P_M/T_M es constante, la presión final del medio queda dada por la expresión:

$$P_M^f = \frac{P_M^0 [1 + (n T_S^0) / (N T_M^0)]}{(1 + n/N)} \quad (3)$$

De esta manera los estados inicial y final del medio se conocen y, como la entropía es una función de estado, su cambio puede ser calculado eligiendo cualquier proceso reversible que conecte esos estados. En el presente caso este proceso puede ser una transformación a volumen constante. Entonces se tiene:

$$\Delta S_M = N c_v \ln \frac{T_M^f}{T_M^0} = N c_v \ln \frac{[1 + (n T_S^0) / (N T_M^0)]}{(1 + n/N)} \quad (4)$$

Como $n \ll N$, un desarrollo en serie de la última ecuación conduce, en primer orden, a:

$$\Delta S_M \approx - \frac{n c_v (T_M^0 - T_S^0)}{T_M^0} \approx - \frac{\Delta U_S}{T_M^0} = - \frac{Q_S}{T_M^0} \quad (5)$$

en donde ΔU_S se obtiene considerando que la temperatura T_M^0 es igual a T_S^f .

Así se ve que la ecuación (5) es la expresión usualmente encontrada para calcular ΔS_M cuando el medio es considerado como una fuente de calor a la temperatura T_M^0 .

Caso b (el sistema sólo intercambia trabajo con el medio)

El sistema está separado del medio por una pared adiabática que, trabada en un comienzo, puede moverse sin rozamiento. Las condiciones

iniciales son las mismas que en el Caso a. Cuando la pared es destrabada, el sistema evoluciona hasta una posición de equilibrio en la cual las presiones son iguales a ambos lados. Usando la ecuación (1), la ecuación de gases ideales y la condición que el volumen total es constante, la presión de equilibrio tiene la expresión:

$$P_M^f = P_S^f = P^f = \frac{P_M^0 [1 + (n T_S^0) / (N T_M^0)]}{[1 + (n T_S^0 P_M^0) / (N T_M^0 P_S^0)]} \quad (6)$$

Como la pared es adiabática, sólo la presión final puede conocerse; las otras dos variables (T_S^f y V_S^f) no se conocen en el estado final. En consecuencia, en este caso el cambio en entropía del universo no puede calcularse exactamente. Si $n \ll N$ se tiene que $P_M^f \approx P_M^0$ y existe una manera aproximada de solucionar el problema si se considera que el sistema no nota ningún cambio en la presión del medio. Es, luego, posible considerar que el sistema evoluciona contra una presión exterior constante igual a P_M^0 , en cuyo caso el trabajo realizado es igual a $W_S = P_M^0 (V_M^0 - V_S^0)$.

Usando ahora la primera ley para el sistema y recordando que el calor intercambiado es cero, la temperatura y el volumen final del sistema quedan dados por las siguientes expresiones:

$$T_S^f = \frac{T_S^0}{\gamma} \left[1 + \frac{P_M^0}{P_S^0} (\gamma - 1) \right] \quad (7)$$

$$V_S^f = \frac{V_S^0 P_S^0}{\gamma P_M^0} \left[1 + \frac{P_M^0}{P_S^0} (\gamma - 1) \right] \quad (8)$$

en donde $\gamma = c_p / c_v$.

Las correspondientes expresiones para el medio se obtienen usando $\Delta U_M = -\Delta U_S$ y la ecuación de estado del gas ideal:

$$T_M^f = T_M^0 \left[1 + \frac{n T_S^0}{N T_M^0} \frac{\gamma - 1}{\gamma} \left(1 - \frac{P_M^0}{P_S^0} \right) \right] \quad (9)$$

$$V_M^f = V_M^0 \left\{ 1 + \frac{n T_S^0 P_M^0}{N T_M^0 P_S^0} \left[1 - \frac{P_S^0}{\gamma P_M^0} \left(1 + \frac{P_M^0}{P_S^0} (\gamma - 1) \right) \right] \right\} \quad (10)$$

Finalmente ΔS_M se calcula, como es usual, eligiendo un camino reversible con una parte a volumen constante y otra a presión constante:

$$\begin{aligned} \Delta S_M &= N c_v \ln \frac{T^A}{T_M^0} + N c_p \ln \frac{T_M^f}{T^A} = \\ &= N c_v \ln \frac{\left[1 + (n T_S^0) / (N T_M^0) \right]}{\left[1 + (n T_S^0 P_M^0) / (N T_M^0 P_S^0) \right]} + \\ &\quad + N c_p \ln \left\{ 1 + \frac{n T_S^0 P_M^0}{N T_M^0 P_S^0} \left[1 - \frac{P_S^0}{\gamma P_M^0} \left(1 + \frac{P_M^0}{P_S^0} (\gamma - 1) \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (11)$$

donde T^A es la temperatura donde los caminos a P y V constante se cruzan.

Si se hace la misma aproximación que en el Caso a ($n \ll N$), el desarrollo en serie de la ecuación [11] muestra que:

$$\begin{aligned} \Delta S_M &= c_v n \frac{T_S^0}{T_M^0} - c_v n \frac{T_S^0 P_M^0}{T_M^0 P_S^0} + c_p n \frac{T_S^0 P_M^0}{T_M^0 P_S^0} - \\ &\quad - c_p n \frac{T_S^0}{\gamma T_M^0} - c_p n \frac{T_S^0 P_M^0}{T_M^0 P_S^0} \frac{\gamma - 1}{\gamma} = 0 \end{aligned} \quad (12)$$

si los términos de órdenes más altos son despreciables frente al cambio de entropía del sistema. Como resultado, es equivalente calcular ΔS_M como $-Q_S T_M^0$ porque $Q_S = 0$.

Caso c (el sistema intercambia calor y trabajo con

el medio)

Como se indicó al comienzo, en este caso el sistema intercambia calor y trabajo con el medio. Al igual que en el Caso a la pared móvil es diatérmica y puede moverse sin fricción. Las condiciones iniciales son las mismas que en los casos anteriores.

Cuando el pistón (o pared) es destrabado, se mueve hasta una posición donde las presiones y temperaturas son iguales. Dado que en un gas ideal (como se considera aquí) la energía interna depende sólo de la temperatura y además la temperatura final es la misma para el sistema y el medio, entonces la expresión para T^f es igual a la encontrada en el Caso a. Por otra parte, la presión final se expresa como en el Caso b porque en el estado final es la misma en ambas partes. De acuerdo con esto último, el volumen final del medio se expresa como:

$$V_M^f = (V_S^0 + V_M^0) / (1 + n/N) \quad (13)$$

El valor exacto de ΔS_M , que se calcula eligiendo un camino reversible con una parte a volumen constante y otra a presión constante, está dado por:

$$\begin{aligned} \Delta S_M &= N c_v \ln \frac{T^A}{T_M^0} + N c_p \ln \frac{T_M^f}{T^A} = \\ &= N c_v \ln \frac{\left[1 + (n T_S^0) / (N T_M^0) \right]}{\left[1 + (n T_S^0 P_M^0) / (N T_M^0 P_S^0) \right]} + \\ &\quad + N c_p \ln \left[\left(1 + \frac{n T_S^0 P_M^0}{N T_M^0 P_S^0} \right) / (1 + n/N) \right] \end{aligned} \quad (14)$$

en donde T^A corresponde al punto de intersección de los caminos a V y P constantes.

Usando las mismas hipótesis que en los casos previos ($n \ll N$) un desarrollo en serie conduce a:

$$\begin{aligned} \Delta S_M &= - \frac{n c_v (T_M^0 - T_S^0)}{T_M^0} + \frac{P_M^0 V_S^0}{T_M^0} - \\ &\quad - \frac{P_S^f V_S^f}{T_S^f} = - \frac{\Delta U_S + W_S}{T_M^0} = - \frac{Q_S}{T_M^0} \end{aligned} \quad (15)$$

en donde P_S^f y T_S^f fueron considerados iguales a P_M^0 y T_M^0 .

Otra vez se ve que en primera aproximación, el medio puede considerarse como una fuente de calor a temperatura constante.

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos cuando la discusión anterior se aplica a ejemplos numéricos. Allí puede verse que las diferencias entre los valores de ΔS_M calculados con las ecuaciones exactas y aproximadas son despreciables.

CASO	$\Delta S_M(\text{exacto})^b$ cal/K	$\Delta S_M(\text{aprox.})^c$ cal/K	ΔS_s cal/K
a	1.9869	1.987	-1.5225
b	-3.7×10^{-5}	0	0.2688
c	1.6558	1.657	-1.602

Tabla I: Valores exactos y aproximados del cambio de entropía del medio^a.

^a las condiciones iniciales usadas en los valores calculados son las siguientes: $n=1$ mol, $N=10^5$ mol, $P_S^0=2$ atm, $P_M^0=1$ atm, $T_S^0=500$ K, $T_M^0=300$ K.

^b calculada con las fórmulas (4), (11) y (14).

^c calculada como $-Q_S/T_M^0$.

CONCLUSIONES

El tratamiento usado para obtener la variación de entropía del universo (ΔS_U) cuando el medio no se puede identificar con una fuente de calor a

temperatura constante, muestra que ΔS_M puede ser calculada como $-Q_S/T_M^0$ más términos de órdenes superiores en n/N , los que son siempre despreciables cuando son comparados con $-Q_S/T_M^0$ y/o ΔS_s . Por lo tanto, el medio puede considerarse como una fuente de calor a temperatura constante como confirman los valores mostrados en la Tabla 1. Las diferencias mayores (del orden de 0.1%) entre los valores exactos y aproximados se encuentran cuando el sistema intercambia calor y trabajo con el medio. Por otra parte, cuando la evolución es adiabática ($Q_S=0$) resulta que ΔS_M no es nula no obstante su valor sea despreciable cuando se lo compara con ΔS_s .

Finalmente podemos decir que cuando la relación n/N es mucho más chica que la usada en los ejemplos mostrados aquí, las diferencias entre los valores de las variaciones de entropía del medio calculados de manera exacta y aproximada decrecen apreciablemente.

REFERENCIAS

1. R.Clausius, *Theorie Mecanique de la Chaleur* (Eugène Lacroix, Editeur, Paris, 1868), pp. 149-150.
2. R.H.Wright, *J.Chem. Educ.* 18, 263-269 (1941).
3. S.Glasstone, *Textbook of Physical Chemistry* (D.Van Nostrand Company Inc., New York, 2nd. ed. 1951), pp. 227-229.
4. P.W.Atkins, *Physical Chemistry* (Oxford University Press, Oxford, 1978), pp. 131-137.

