

VARIACIONES DE ENTROPIA Y ENERGIA EN EL UNIVERSO

Dr. LUIS A. ROMO S.

La Termodinámica es una ciencia totalizadora de la experiencia en cuanto tiene relación a las transformaciones físicas y químicas que están en continua realización en este Planeta y en el Universo en general.

No existe transformación física que no involucre cambios de estado termodinámico y por ende cambios de contenido energético, problemas que por su naturaleza intrínseca son de directa incumbencia de la Termodinámica.

Un problema trascendental es el referente a las variaciones de entropía en el Universo, una vez que Clausius estableció en 1852 que "el contenido energético del Universo es constante y que la entropía tiende hacia un valor máximo" por lo que presumiblemente el contenido de energía útil del Universo está en continua decadencia, mientras que el contenido de energía inútil está en continuo aumento.

Este célebre pronunciamiento fue hecho por Clausius muy anteriormente a las contribuciones de Boltzmann y principalmente a la formulación, a principios de este Siglo, de las teorías cuántica y relativista.

El pronunciamiento de Clausius parece lo suficientemente atractivo porque guarda una cierta coincidencia con el determinismo fatalista de creer y sostener que el día del juicio se acerca a causa de que a medida que aumenta la entropía, de hecho disminuye la energía útil del Universo hasta que eventualmente al reducirse esta energía a cero, sucumbirá.

La dilucidación del problema planteado requiere necesariamente de ciertas puntualizaciones referentes a los criterios termodinámicos que deben utilizarse para definir el estado de equilibrio en cuanto se refiere a un sistema que se somete a una transformación irreversible o reversible.

Con estos antecedentes surge la preocupación de no saber si el Universo es cerrado y finito en el que en tal caso la entropía aumenta constantemente como acontece en los cambios espontáneos en los sistemas cerrados algunos de ellos ideados para la investigación fisicoquímica. Esta afirmación no es extrapolable a un sistema multigaláctico en el que evidentemente tienen lugar efectos relativísticos pronunciados.

Si se considera las transformaciones nucleares que se efectúan continuamente en el sol, el principio de conservación de energía se afecta por el continuo intercambio de masa y energía. Igualmente, la teoría cuántica sugiere que el Universo está en continua expansión por lo que evidentemente el enunciado de Clausius no se aplica a un sistema de esta clase.

2.— Formulación del Principio de Clausius

Como una consecuencia del análisis de una transformación cíclica reversible se establece que

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (1)$$

La expresión que define un cambio infinitesimal de entropía dS , según Clausius, es

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (2)$$

donde dS es una diferencial completa por lo que se deduce que la entropía es una función de estado. Cuando un cambio infinitesimal de contenido calorífico, $\delta Q = 0$, se establece que la transformación es adiabática y que cuando es reversible es isoentrópica por ser $dS = 0$.

Acorde con la Primera Ley de la Termodinámica, un cambio infinitesimal de energía interna depende del cambio de contenido calorífico y de la realización de trabajo; o sea que

$$dU = \delta Q - \delta L \quad (3)$$

Si se considera que $\delta Q_{\text{rev}} = TdS$ y $\delta L = dL = PdV$, la otra forma de la ecuación es

$$dU = TdS - PdV \quad (4)$$

Cuando un sistema está constituido por las fases α y β a las temperaturas T^α y T^β , separadas por una pared adiabática de tal modo que $T^\alpha > T^\beta$, la entropía del sistema es:

$$S_A = S_A^\alpha + S_A^\beta \quad (5)$$

Si se reemplaza la pared adiabática por una diatérmica de hecho el calor fluye de la fase α hacia la fase β con el resultado de que T^α y T^β tienden a igualarse hasta que se establezca en el sistema equilibrio térmico; es decir que $T^\alpha = T^\beta$. En el estado final, la entropía del sistema es:

$$S_B = S_B^\alpha + S_B^\beta \quad (6)$$

En el caso que la transformación adiabática sea irreversible de hecho $S_A \neq S_B$ y por ser el sistema cerrado de hecho $\delta Q = 0$ por lo que la ecuación 2 no es aplicable a este caso. Una solución a esta situación paradójica depende de la aplicación del Principio de Clausius.

Asumiremos que el intercambio de calor entre las fases α y β es mucho más lento que el necesario para el equilibrio térmico dentro de una fase, por lo que se afirma que en el curso de la transformación irreversible cada fase mantiene un estado de equilibrio interno no obstante de que no existe equilibrio entre las dos fases.

Un cambio de entropía para el sistema se define, después de introducir una pared adiabática entre α y β , mediante una ecuación de la forma 5. Pero si fluye una cantidad infinitesimal de calor de α a β ; ésto es

$$-\delta Q^\alpha = \delta Q^\beta \quad (7)$$

se podría considerar que la temperatura de las fases α y β separadamente permanece constante. Además, si no se realiza trabajo externo, $dV = 0$ por lo que

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha \quad (8) \quad dU^\beta = T^\beta dS^\beta \quad (8a)$$

Por otro lado, se aprecia que

$$dS^\alpha = \frac{\delta Q^\alpha}{T} \quad (9) \quad \text{y} \quad dS^\beta = \frac{\delta Q^\beta}{T} \quad (9a)$$

Estas ecuaciones demuestran que se aplica la ecuación 2 en tanto y cuanto la fase, sea ésta α o β se encuentre en equilibrio interno, reconociendo de que al fin no es necesario que el flujo de calor sea reversible. El cambio infinitesimal total de entropía debido a la transformación irreversible es

$$dS_i = dS^\alpha + dS^\beta \quad (10)$$

Operando con las ecuaciones 9 y 9a, se tiene:

$$dS_i = dQ_i \left[\frac{1}{T^\beta} - \frac{1}{T^\alpha} \right] \quad (11)$$

Pero, acorde con la desigualdad de temperaturas entre α y β se establece que

$$dS_i \geq 0 \quad (12)$$

que simboliza el Principio de Clausius que afirma que el cambio de entropía causado por una transformación irreversible de transferencia de calor es única y exclusivamente positivo, o en el caso límite igual a cero. Esta desigualdad se aplica por igual a toda clase de procesos de intercambio incluyendo procesos de disipación por lo que es completamente general y válida para toda transformación irreversible.

En sistemas que no sean cerrados se debe considerar el intercambio de calor con el medio ambiente, recordando que en el sistema las fases α y β están a diferentes temperaturas; por consiguiente, el calor absorbido del medio ambiente es

$$Q = Q^\alpha + Q^\beta \quad (13)$$

Y si el incremento de entropía debido a este hecho es dS_α , se tiene:

$$dS = dS_\alpha + dS_i \quad (14)$$

Operando con las ecuaciones 2 y 11 resulta que

$$dS = \frac{\delta Q^\alpha}{T^\alpha} + \frac{\delta Q^\beta}{T^\beta} + dQ_i \left(\frac{1}{T^\beta} - \frac{1}{T^\alpha} \right) \quad (15)$$

Para simplificar el tratamiento, si se asume que $\delta Q^\alpha = \delta Q^\beta = \frac{1}{x} \delta Q$ y se introduce la temperatura efectiva T , de hecho resulta que

$$x = \frac{T^\alpha + T^\beta}{T} \quad (16)$$

y si se define $\delta Q'$ por

$$\delta Q' = x \delta Q_i \frac{T^\alpha - T^\beta}{T^\alpha T^\beta} \quad (17)$$

se aprecia que la ecuación 14 se reduce a

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T} \quad (18)$$

En esta ecuación, Clausius reconoció que $\delta Q'$ representa un cambio infinitesimal en el contenido de calor no compensado. Este hecho que fue reconocido posteriormente por Duhem y Fermi es importante dentro de la Teoría de procesos irreversibles.

Partiendo de las ecuaciones 12, 14 y 18 se demuestra que

$$\delta Q' \geq 0 \quad (19)$$

Finalmente, operando con las ecuaciones 18 y 19 se establece la desigualdad de Clausius que es

$$\delta Q \leq T dS \quad (20)$$

que en el caso de reversibilidad define a la entropía en concordancia con la ecuación 2.

Para una transformación adiabática, conforme indica la ecuación 14, $dS = dS_i$ y a partir de la ecuación 12, se tiene:

$$dS \geq 0 \quad (21)$$

que indica, acorde con el Principio de Clausius, que la entropía de un sistema aislado adiabáticamente jamás disminuye. En el caso límite en el que se efectúa una transformación reversible, $dS = 0$.

3.- Criterios de Equilibrio

Se afirma que un sistema aislado está en equilibrio cuando los cambios de estado se reducen a cero, siendo evidente que cualquier cambio que se produzca es unidireccional y por lo tanto irreversible. En tal situación, el sistema alcanza su estado final asintóticamente mediante una fuerza de empuje que se origina en la diferencia que existe entre los valores de una variable de intensidad; por ejemplo, $T^\alpha > T^\beta$; $P^\alpha > P^\beta$, etc.

Si se considera que el curso de una reacción se mide en relación a los cambios infinitesimales de concentración dn_i , se tiene:

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (22)$$

donde ν_i es el coeficiente estequiométrico y ξ es la función de avance de la reacción. Se advierte que ξ no es una variable de estado, una vez que su valor de equilibrio se determina completamente por las variables que definen el equilibrio, según sea la naturaleza del sistema.

Cuando una transformación incluye la transferencia de masa se define el cambio que se produce en una de las funciones termodinámicas: U, H, A, G, etc. mediante las siguientes ecuaciones:

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (23)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (23a)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (23b)$$

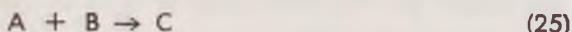
$$dA = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (23c)$$

Los potenciales químicos μ_i se definen a continuación partiendo de estas ecuaciones:

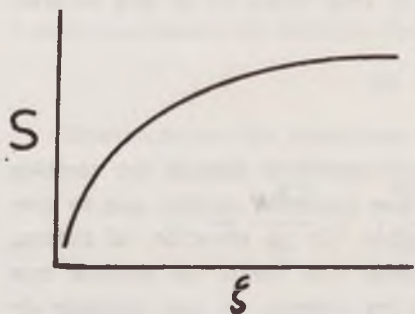
$$\begin{aligned} \mu_i &= \left[\frac{\partial U}{\partial n_i} \right]_{S, V, n_j} = \left[\frac{\partial H}{\partial n_i} \right]_{S, P, n_j} = \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j} = \left[\frac{\partial A}{\partial n_i} \right]_{T, V, n_j} \\ &= -T \left[\frac{\partial S}{\partial n_i} \right]_{U, V, n_j} = -T \left[\frac{\partial S}{\partial n_i} \right]_{H, P, n_j} \end{aligned} \quad (24)$$

a.— Criterios de Equilibrio Mediante Variables Extensivas.

Para dilucidar el problema, haremos referencia a una transformación en ambiente aislado, ésta es

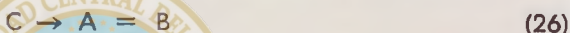


donde A y B reaccionan para formar el compuesto C. Si se analiza la marcha de esta reacción en función de S y ξ se aprecia, tal como indica la curva de la figura adjunta, que la formación de C se efectúa continuamente en la medida que aumenta la entropía del sistema. Al fin se alcanza un estado en el que a una cierta relación de composición entre A, B y C, el incremento de entropía disminuirá hasta volverse constante.



Relación entre S y ξ

Al respecto, vale que enfatice el hecho de que si se realiza la reacción



que de hecho aumenta la entropía en función de ξ en forma idéntica a la indicada por la curva de la figura adjunta. Así se deduce que en los dos casos se logra un estado de equilibrio cuando la entropía del sistema alcanza asintóticamente un valor máximo.

Se aprecia que es evidente que en la transformación (25) se mantienen constantes la energía interna U y el volumen V del sistema; por consiguiente:

$$TdS = \mu_C dn_C - \mu_B dn_B - \mu_A dn_A \quad (U \text{ y } V \text{ constantes}) \quad (27)$$

En virtud de que se forma el producto C a expensas de la disminución de A y B en función del tiempo, se determina que el cambio de entropía está relacionado a la función ξ mediante la ecuación.

$$TdS = Ad\xi \quad (U \text{ y } V \text{ constantes}) \quad (28)$$

donde A es la función de afinidad del sistema reaccionante que se define mediante la ecuación:

$$A = T \left[\frac{\partial S}{\partial \xi} \right]_{U, V} \quad (29)$$

Se afirma que un sistema está en el estado de equilibrio cuando $A = 0$.

Mediante el uso de la función de entropía, acorde con la ecuación 12, se tiene:

$$\Sigma dS_i > 0 \quad (U \text{ y } V \text{ constantes}) \quad (30)$$

que se aplica a un sistema aislado y que señala que el estado de equilibrio corresponde al máximo contenido de entropía del sistema.

Los criterios para definir el estado de equilibrio de un sistema se expresan también mediante las funciones termodinámicas extensivas U , H , A y G . Con este antecedente, consideraremos los siguientes casos:

(a) Cuando se mantienen constantes en un sistema la entropía y la energía interna, la función termodinámica apropiada para definir el estado de equilibrio de un sistema que se somete a una transformación espontánea y por tanto irreversible, es

$$dU_{(S, V)} < 0 \quad (31)$$

Cuando la transformación es reversible se aprecia que $dU_{(S, V)} = 0$.

(b) En el caso que en un sistema se mantengan constantes las variables S y P , la función termodinámica que se aplica para definir el equilibrio cuando se realiza una transformación espontánea es

$$dH_{(S, P)} < 0 \quad (32)$$

Cuando la transformación es reversible, en el estado de equilibrio, $dH_{(S, P)} = 0$.

(c) En sistemas abiertos, sirven más comunmente de criterios de equilibrio las funciones de energía libre de Helmholtz y de Gibbs, A y G , respectivamente.

ÁREA HISTÓRICA
DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL

(1) Cuando se mantienen constantes la presión y la temperatura, se afirma que una transformación es irreversible cuando

$$dG_{(P, T)} < 0 \quad (33)$$

En el caso límite, $dG_{(P, T)} = 0$ que caracteriza a un sistema que alcanza equilibrio por camino reversible y

(2) Cuando un sistema se somete a una transformación espontánea a temperatura y volumen constantes, se define el estado de equilibrio mediante la desigualdad

$$dA_{(U, V)} < 0 \quad (34)$$

En el caso límite la transformación es reversible, siendo $dA_{(U, V)} = 0$.

b.— Criterios de Equilibrio Mediante Variables Intensivas.—

(1) Haremos referencia a un sistema constituido por las fases α y β cuyo volumen es constante que están separadas por una pared diatérmica, rígida e impermeable a la transferencia de masa. En tal caso, se tiene:

$$dU^\alpha + dU^\beta = T^\alpha dS^\alpha + T^\beta dS^\beta \quad (35)$$

o sea que

$$dS = dS^\alpha + dS^\beta = \frac{dU^\alpha}{T^\alpha} + \frac{dU^\beta}{T^\beta} \quad (36)$$

Pero, si se considera que la energía interna del sistema es constante, lo que significa que $dU^\alpha + dU^\beta = 0$, la otra forma de la ecuación 36 es:

$$dS = \left[\frac{1}{T^\beta} - \frac{1}{T^\alpha} \right] dU^\beta \quad (37)$$

En el estado de equilibrio, $dS = 0$, condición que se satisface cuando

$$T^\alpha = T^\beta \quad (38)$$

que define el equilibrio térmico del sistema.

(2) Para definir el equilibrio mecánico, haremos referencia al mismo sistema cerrado manteniendo a temperatura y volumen constante, siendo la energía libre de Helmholtz que caracteriza al sistema en el estado de equilibrio:

$$dA = dA^\alpha + dA^\beta = 0 \quad (39)$$

Si se considera que se producen cambios infinitesimales de volumen en las dos fases, se tiene:

$$dA^\alpha = -p^\alpha dV^\alpha \quad (40)$$

$$dA^\beta = -p^\beta dV^\beta \quad (40a)$$

Pero como el volumen total del sistema es constante por ser $dV^\alpha + dV^\beta = 0$, el criterio de equilibrio mecánico es

$$(p^\alpha - p^\beta) dV^\beta = 0 \quad (41)$$

que se satisface únicamente cuando

$$p^\alpha = p^\beta \quad (42)$$

que es válida cuando las dos fases están separadas por una pared rígida.

(3) En el sistema en referencia mantenido a temperatura constante puede producirse transferencia de masa, dn_i de la fase α hacia la β , siendo el cambio infinitesimal de energía libre de Helmholtz

$$dA = -\sum P dV + (\mu_1^\alpha - \mu_1^\beta) dn_1^\beta \quad (43)$$

en vista de que $dn_1^\alpha + dn_1^\beta = 0$. La presión es constante por lo que $\sum P dV = dL$ que representa el trabajo total efectuado por el sistema. En tal caso, la otra forma de la ecuación 43 es

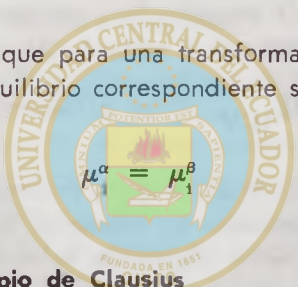
$$dA = -dL + (\mu_1^\alpha - \mu_1^\beta) dn_1^\beta \quad (44)$$

Pero se sabe que $dA \leq -dL$ por lo que de hecho resulta que

$$(\mu_1^\alpha - \mu_1^\beta) dn_1^\beta \leq 0 \quad (45)$$

Se observa que el signo de dn_1^β es opuesto al de la diferencia entre los potenciales químicos $(\mu_1^\alpha - \mu_1^\beta)$ por lo que si el signo de dn_1^β es negativo de hecho se produce la transferencia de masa de α hacia β y viceversa; por consiguiente, el potencial químico de la sustancia i en la fase α debe ser mayor que en la fase β . Justamente así se establece que una sustancia fluye siempre de una región de potencial químico alto hacia una de potencial químico bajo.

Se aprecia finalmente que para una transformación reversible, $dA = -dL$ por lo que el estado de equilibrio correspondiente se define mediante la igualdad:



$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta \quad (46)$$

4.— Limitaciones del Principio de Clausius

ÁREA HISTÓRICA
DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL

Una transformación es espontánea considerada de modo completamente general cuando

$$\sum v_i \mu_i < 0 \quad (47)$$

En cambio, la condición necesaria para que un sistema alcance reversiblemente el estado de equilibrio es

$$\sum v_i \mu_i = 0 \quad (48)$$

Se observa que las ecuaciones 47 y 48 definen el estado de equilibrio del sistema bajo la condición de que sean constantes para los sistemas:

$P, T, n_j; V, T, n_j; S, V, n_j; S, P, n_j; H, P, n_j$ y U, V, n_j .

Si se particulariza la aplicación de la ecuación 47 a un sistema en el que tanto la energía interna como el volumen son constantes, lo cual equivale a afirmar que es un sistema cerrado, se tiene:

$$\sum \nu_i \mu_i = -T \left[\frac{\partial S}{\partial \xi} \right]_{U, V} < 0 \quad (49)$$

Se aprecia que la variación de la función de afinidad de un sistema isocórico en el que la temperatura es constante, diferenciada con respecto a la función de avance, es:

$$- \left[\frac{\partial A}{\partial \xi} \right]_{T, V} d\xi = T \left[\frac{\partial S}{\partial \xi} \right]_{U, V} d\xi \quad (50)$$

Pues, si U y V son constantes se puede lograr la integración de línea de la ecuación 50, cambiando la restricción T, V en la de U, V; o sea que el término de la izquierda de la ecuación 50 se reduce a lo siguiente:

$$- \left[\left[\frac{\partial A}{\partial \xi} \right]_{U, V} + S \left[\frac{\partial T}{\partial \xi} \right]_{U, V} \right] d\xi \quad (51)$$

Transponiendo términos en la ecuación 50 y realizando la integración de línea, sujeta a la restricción señalada por la ecuación 51, se tiene:

$$[A_2 - A_1]_{U, V} = - [(TS)_2 - (TS)_1]_{U, V} \quad (52)$$

Queda claro que esta ecuación se aplica únicamente cuando en el curso de una transformación la temperatura es constante; por consiguiente, se puede afirmar que el trabajo hipotético disponible se vuelve interesantemente indisponible. Sabemos que de otro modo el trabajo perdido se evalúa operando directamente con la ecuación 50.

La condición accesoria necesaria para que un sistema con las características puntualizadas (ecuación 49) alcance el estado estable es:

$$\sum \nu_i \left[\frac{\partial \mu_i}{\partial \xi} \right]_{U, V} > 0 \quad (53)$$

Así si un sistema satisface la ecuación 49 de hecho se tiene que la ecuación (53) es equivalente a

$$\left[\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2} \right]_{U, V} < 0 \quad (54)$$

La entropía de un sistema aislado reaccionante no tiende al máximo por lo que es correcto afirmar que una transformación en sistema adiabático procede en la dirección de señalar localmente un aumento de entropía.

Finalmente, una vez que ni el producto TS aumenta en el proceso de avance de una transformación ni tampoco un incremento de este producto mide la pérdida de trabajo, es difícil apreciar por qué el criterio particular de espontaneidad de una transformación que se define mediante la ecuación

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{U, V} > 0 \quad (55)$$

deba preferirse al criterio señalado por la ecuación 47 que por cierto es más general en su contenido y aplicación.

5.— Reflexiones de contorno

Por los razonamientos termodinámicos que quedan hechos es preciso que previo a calificar de correcto o incorrecto el pronunciamiento de Clausius, se resuelva el problema crucial de si el Universo es realmente un sistema cerrado en el que la entropía aumenta continuamente, tal como acontece con los cambios espontáneos en sistemas convencionalmente cerrados con los que se hace investigación en los laboratorios de Termodinámica.

En un sistema cerrado es factible por lo que se realizan cambios de composición química, ya sea parcial o totalmente por lo que $\sum \mu_i dn_i$ es el trabajo realizado por el sistema cuando $dV = 0$. Si dicho cambio se produce en un sistema abierto en el que hay transferencia simultánea de masa y energía, la noción de contenido calorífico es ambigua y el término TdS no represente calor y los demás términos en la ecuación de dU no significan en rigor trabajo. Justamente por los problemas de confusión conceptual que tienen vigencia en muchos círculos es que es indispensable puntualizar las condiciones específicas que rigen la definición de los criterios de equilibrio termodinámico.

El aislamiento térmico que caracteriza a un sistema cerrado, tal como se supone que es el Universo, no excluye las interacciones eléctricas, magnéticas y gravitacionales entre el sistema y el medio ambiente, más naturalmente aquellas que son propias de las transformaciones de masa en energía.

La afirmación de que el Universo es cerrado y finito que tuvo validez incuestionable hasta fines del Siglo XIX crea una situación paradójica por cuanto es evidente que no es ilógico afirmar que algo al ser finito puede no tener límites de origen y fin. Por ejemplo, una circunferencia es finita porque delimita a un círculo de radio finito, pero la línea que la demarca es sin fin porque no tiene origen demaricable. El otro ejemplo es una esfera que tiene superficie determinable y finita, pero sin ningún límite de origen y fin. Estas observaciones sugieren que la acepción que se atribuye a un concepto se identifica siempre con la heredad cultural de la civilización; pues así es como cuando se habla de un espacio finito se lo considera así cuando su volumen es finito y en

el caso del Universo, finito y cerrado. Hacer referencia al Universo como si fuera un sistema aislado no tendría sentido; pues de éso nada se sabría aún si es que quedara alguien para que haga referencias después de que se esfume la vida de la faz de este Planeta.

En vista de los enormes avances de la Ciencia, particularmente de la Astrofísica, parece que la afirmación de que el Universo es un sistema cerrado y finito tuvo su validez hasta hace poco tiempo. En la actualidad, el Principio de Clausius pierde su jerarquía epistémica y surge el problema filosófico que aguarda solución hasta cuando se sepa si en la realidad el Universo es un sistema cerrado y finito o más evidentemente un sistema en continua expansión. Ojalá que mediante el avance del conocimiento científico se logre eliminar la dicotomía que separa a las teorías cuántica y relativista para que eventualmente alcancemos la más armoniosa comprensión de los fenómenos que se efectúan en nuestro Planeta, el sistema solar y el Universo en general.



ÁREA HISTÓRICA
DEL CENTRO DE INFORMACIÓN INTEGRAL