

ENTROPÍA: Un breve esbozo

Por José Joaquín Rojas Diéguez, jjrojas@url.edu.gt

RESUMEN

La entropía es un concepto fascinante, cuyas implicaciones y aplicaciones no se limitan al ámbito técnico y científico. El presente documento persigue la exposición sintética de algunos de los aspectos más relevantes de una temática que ha sido objeto de innumerables estudios. Se trata de una aproximación, que de ninguna manera pretende ser exhaustiva pero que nos describe entre otras cosas, la definición de la tercera ley termodinámica, la cual en la mayoría de los textos modernos no aparece, por su aplicación restrictiva a las sustancias cristalinas puras en el cero absoluto.

DESCRIPTORES

Entropía. Primera Ley Termodinámica. Segunda Ley Termodinámica. Tercera Ley Termodinámica. Desorden. Reversibilidad. Espontaneidad. Calidad de la energía.

ABSTRACT

Entropy is a fascinating concept, which implications and applications are not limited to technical and scientific fields. This article looks for a synthetic presentation of some of the most relevant aspects on this concept, object of innumerable studies. It is an approximation to theme, not pretending to be exhaustive but trying to describe among other things, Third Thermodynamics Law which in most cases is not included on text due to its restrictive application to crystal substances in absolute zero temperature.

KEYWORDS

Entropy. First Thermodynamics Law. Second Thermodynamics Law. Third Thermodynamics Law. Disorder. Reversibility. Spontaneity. Quality of energy.

ENTROPIA

1. Concepto de entropía

La palabra entropía se deriva del vocablo griego trope, que quiere decir transformación. La entropía es una función termodinámica que se designa por la letra S. El físico alemán Rudolph Clausius descubrió la función S en 1854 y la denominó contenido de la transformación (Verwandlinginhalt)¹. Posteriormente, en 1865², el mismo Clausius la renombró como entropía. Las conclusiones de Clausius se basaron en el estudio que hizo sobre el trabajo del ingeniero francés Sadi Carnot, quien en 1824 publicó “La potencia motriz del fuego”³, una investigación sobre los principios que regían la transformación de la energía térmica (calor) en energía mecánica (trabajo). De aquí el nombre que Clausius le dio a la función S.

La entropía es un concepto complejo, “sin ningún análogo físico sencillo”⁴. Hougen et. al. sugieren que el concepto físico de la entropía puede formularse como:

“La entropía es una propiedad intrínseca de la materia caracterizada porque su valor se incrementa al crecer la ineficacia de la energía total del sistema”⁵.

Afirmar que se trata de una propiedad intrínseca de la materia implica que su valor depende únicamente de la naturaleza de la materia considerada, sin importar su posición externa o su movimiento con respecto a otros cuerpos. Así, por ejemplo, la entropía de un cilindro que contiene aire a 25 °C y 500 kPa es la misma, independientemente de que el cilindro se encuentre ubicado en la planta baja o en el último piso de un rascacielos.

Obsérvese que se requiere definir el estado en que se encuentra la materia (condiciones de temperatura y presión) para cuantificar la magnitud de la entropía. Esto se explica con más detalle cuando se mencionan las características de la entropía entendida como una magnitud termodinámica.

Otro aspecto de vital importancia en la definición de entropía que brindan Hougen et. al. es el hecho de que la entropía expresa una medida de la mayor o menor capacidad de la energía térmica de un sistema para su conversión en energía mecánica; en otras palabras, la entropía permite cuantificar la reducción de la calidad de la energía, en el sentido de que es degradada a una forma más dispersa y caótica, la energía térmica. Esto puede ilustrarse al considerar un sistema aislado en el que se produce la caída de un objeto sobre una placa, dado que como resultado del impacto parte de la energía potencial inicial del objeto se convierte en calor, degradándose entonces a una forma menos eficaz, con el consecuente incremento de la entropía del sistema.

Es aquí donde la entropía encuentra una de sus más relevantes aplicaciones prácticas: en el estudio de las máquinas térmicas (centrales de vapor y motores de combustión interna), los refrigeradores y la expresión cuantitativa del grado de degradación de la energía en dichos dispositivos; y en el cálculo de las eficiencias isentrópicas de compresores, bombas,

toberas, turbinas y otros equipos de amplia utilización en ingeniería, que permiten medir el desempeño de dichos aparatos al compararlos contra un proceso ideal.

2. La entropía y la Segunda Ley de la Termodinámica

A semejanza de la temperatura que se introduce a partir de la Ley Cero de la Termodinámica y la energía cuya definición se establece a partir de la Primera Ley, la definición de entropía se obtiene partiendo de la Segunda Ley.

La primera ley emplea la energía para identificar los cambios que pueden efectuarse (aquellos en los que la energía total del sistema más sus alrededores permanece constante). La segunda ley se vale de la entropía para establecer cuales de estos cambios son naturales y espontáneos.

Se entiende por espontáneos aquellos procesos que están impulsados por una fuerza directora, que es la que tiende a que el proceso tenga lugar. Así por ejemplo, un cuerpo caliente se enfría hasta alcanzar la temperatura de sus alrededores como consecuencia del diferencial finito de temperatura existente, pero no se calienta espontáneamente a expensas de los alrededores; un gas se expande y llena el volumen disponible, producto de la diferencia de concentración del gas en el espacio, pero no se contrae espontáneamente.

Dichos procesos espontáneos no están equilibrados y son irreversibles (los procesos irreversibles son aquellos que una vez que han ocurrido, no pueden invertirse por si solos de modo espontáneo y regresar al sistema a su estado inicial).

Clausius lo expresó en su famosa sentencia: “la energía del universo es constante; la entropía tiende a lograr un valor máximo”⁶. Dado que todos los procesos naturales son espontáneos, éstos deben producirse con aumento de entropía, y, por consiguiente, la suma total de entropía del universo debe crecer continuamente. El estudio de esta afirmación ha conducido a diversos estudios filosóficos y religiosos como, por ejemplo, la idea del astrónomo y físico británico Sir Arthur Eddington de que “la entropía es la flecha del tiempo”⁶ (para un sistema aislado, $dS/dt > 0$, lo que implica que la segunda ley no es simétrica con respecto al tiempo, sino que considera la dirección en la cual éste aumenta) o la interpretación del fin del mundo como una lenta y progresiva muerte térmica² (la entropía del universo está en continuo aumento, por consiguiente cada vez hay más energía inservible para convertirla en trabajo, al final no habrá energía disponible para producir trabajo, la entropía del universo alcanzará un máximo y todos los procesos, incluso la vida, cesarán).

Esta temática ha sido abordada inclusive por escritores de ciencia-ficción como el estadounidense Isaac Asimov en su obra “The Last Question”¹.



Figura 1: La entropía del universo está en continuo aumento.

3. La entropía, una propiedad termodinámica

Para entender la entropía es necesario referirse a sus características como una magnitud termodinámica. La entropía es una propiedad extensiva, es decir, depende del tamaño o extensión del sistema. En el sistema internacional (SI) sus unidades son el kJ/K (a veces denominado UE⁸); las unidades respectivas en el sistema inglés son el Btu/R. Otras unidades empleadas son las cal/K, que algunos autores^{8 y 9} denominan unidad entrópica (ue) o gibbs⁹.

Matemáticamente, la entropía se define por la ecuación diferencial:

$$dS = \delta Q_{\text{rev}}/T \quad (\text{I})$$

donde se observa que δQ_{rev} no es una diferencial exacta, pero dS si lo es.

Si se integra la ecuación (I) entre dos estados 1 y 2 se tiene

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int \delta Q_{\text{rev}}/T \quad (\text{II})$$

y ΔS tendrá el mismo valor independientemente de si el cambio entre los estados 1 y 2, se realiza a través de un proceso reversible o un proceso irreversible, puesto que hay un solo valor posible de Q_{rev} y T es una función de estado, es decir, una propiedad en el sentido termodinámico de la palabra.

De aquí que la entropía también es una función de estado, y como tal no se ve afectada por el tipo de proceso a través del cual se va de un estado 1 a un estado 2; se concluye entonces que su valor es independiente de la historia del sistema. Sin embargo, la integral de $\delta Q_{\text{rev}}/T$ da el cambio de entropía solamente para procesos reversibles.

En el caso de procesos irreversibles, para el cálculo de ΔS se debe definir un camino reversible adecuado que tenga el mismo estado final que el proceso real y la ecuación (II) se aplica a lo largo de este camino reversible.

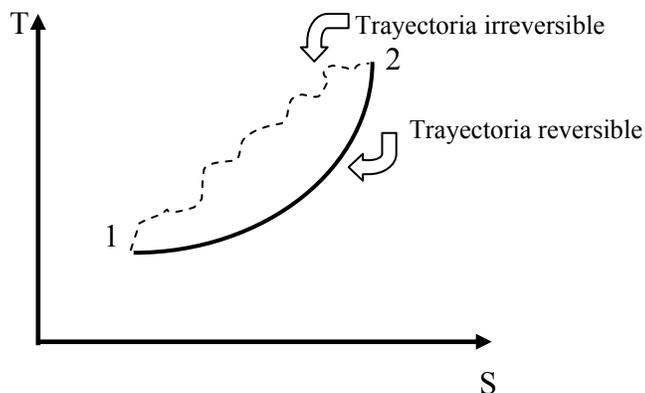


Figura 2: El cambio de entropía entre dos estados, 1 y 2, es el mismo independientemente del camino seguido.

El cambio de entropía de una sustancia puede expresarse en términos de otras propiedades:

$$TdS = dU + PdV \quad (\text{III})$$

$$TdS = dH - VdP \quad (\text{IV})$$

Las ecuaciones (III) y (IV) suelen considerarse como dos de las cuatro ecuaciones fundamentales de la termodinámica⁶; a la ecuación (III) se le denomina ecuación de Gibbs o primera ecuación TdS ¹⁰, y a la ecuación (IV) segunda ecuación TdS .

Dado que estas relaciones son complicadas y poca prácticas para usarse en cálculos manuales, la entropía puede calcularse a partir de las entropías específicas, por unidad de masa, o bien, en unidad molar, de la siguiente manera:

$$\Delta S = m(s_2 - s_1) \quad (\text{V})$$

$$\Delta S = n(\hat{s}_2 - \hat{s}_1) \quad (\text{VI})$$

donde s_i representa la entropía específica en base másica; m la cantidad de masa; \hat{s}_i la entropía específica en base molar y n el número de moles.

Los valores de las entropías específicas se encuentran tabulados para diferentes sustancias puras como el agua o los refrigerantes que se utilizan más comúnmente en los sistemas de refrigeración comercial. Los valores que aparecen en estas tablas se dan con respecto a un estado de referencia arbitrario. Pero esto no interesa, dado que al igual que en el caso de la energía, no se han definido los valores de la entropía en si misma, sino el valor del cambio en la entropía.

Estos valores pueden obtenerse también a partir de diagramas termodinámicos que son gráficos en los que se representan la temperatura, la presión, el volumen, la entalpía y la entropía de una sustancia (aunque no se incluyan datos de todas estas variables, la denominación se conserva). Los diagramas más comunes en los que se incluyen valores de la entropía son el diagrama T-s y el h-s denominado diagrama de Mollier.

Para un sistema aislado, cualquier proceso que se efectuó dentro del mismo será necesariamente adiabático, y por consiguiente $Q = 0$. Asimismo, si el proceso es reversible

$$dS = 0 \quad \text{y} \quad \Delta S = 0 \quad (\text{VII})$$

Sin embargo, todos los procesos reales tienen algún grado de irreversibilidad, lo que implica que para un sistema aislado que experimenta un proceso irreversible

$$dS > 0 \quad \text{y} \quad \Delta S > 0 \quad (\text{VIII})$$

A partir de lo expuesto se concluye que:

La entropía de un sistema aislado aumenta por cualquier cambio natural que tenga lugar en él.

Cuando ocurre un proceso espontáneo en un sistema aislado, la entropía alcanza un valor máximo en el equilibrio. En otras palabras, los procesos dejan de llevarse a cabo cuando el valor de la entropía es máximo. Por ejemplo, si dos partes de un sistema aislado están a diferentes temperaturas, el calor fluirá desde la parte caliente a la fría hasta que ambas temperaturas se iguallen y la entropía del sistema alcance su valor máximo

En el sentido termodinámico el universo es un sistema aislado, por tanto, la entropía del universo está creciendo continuamente, como ya se mencionó anteriormente. De esto se sigue que, a diferencia de la energía, la entropía no es una propiedad conservativa. Por tanto, puede hablarse de entropía generada o creada durante un proceso. Dicha generación de entropía se debe por completo a la presencia de irreversibilidades en el proceso.

La afirmación de que la entropía del universo crece continuamente es un tema recurrente en el presente documento, dado que es una de las principales conclusiones que se obtienen a partir de la segunda ley de la termodinámica.

Sin embargo, cuando se calcula el cambio de entropía de un sistema el valor que se obtiene puede ser negativo, es decir, una disminución en la entropía del sistema, así por ejemplo, en el proceso espontáneo de oxidación de un clavo o el enfriamiento de una taza de café, se produce una disminución en la entropía del sistema, no obstante, la entropía de los alrededores aumenta en una cantidad suficiente para compensar la disminución de entropía del sistema y sobrepasarla, obteniéndose al final un aumento neto de la entropía del universo.

4. Entropía y desorden

Hasta el momento, solo se ha abordado el concepto de entropía desde el enfoque de la termodinámica clásica, que se limita al estudio de los aspectos macroscópicos. En seguida se planteará el concepto desde la perspectiva microscópica de la materia, que es el objeto de estudio de la termodinámica estadística. Sin embargo, dicha temática se tratará solo superficialmente.

En los cambios espontáneos hay un incremento en el desorden. La entropía es una medida del desorden molecular o aleatoriedad molecular (incertidumbre en las posiciones de las moléculas en cualquier instante).

A cada estado macroscópico corresponde un gran número de posibles estados microscópicos o configuraciones moleculares, es decir, las diferentes formas de ordenación de las moléculas entre los niveles moleculares. La entropía de un sistema se relaciona con el número total de estados microscópicos posibles de ese sistema (la probabilidad termodinámica p) mediante el principio de Boltzmann:

$$S = k \ln p \quad (\text{IX})$$

donde $k = 1.3806 \times 10^{-23}$ J/K es la constante de Boltzmann y se obtiene a partir del cociente R/N_0 , siendo R la constante universal de los gases y N_0 el número de Avogadro..

La relación entre entropía y probabilidad fue establecida por primera vez por el físico austriaco Ludwig Boltzmann a finales del siglo XIX. La ecuación (IX) está escrita en su lápida en Viena¹. Boltzmann introdujo la hipótesis de que los procesos espontáneos se dan porque el estado final es más probable que el estado inicial. Así por ejemplo, dos gases se difunden uno en el otro cuando la llave de paso entre los recipientes que los contienen se abre, porque en cualquier momento posterior la condición de mezcla es más probable que la condición sin mezclado.

Es de notar que *no* es imposible que la condición sin mezcla advertida inicialmente se vuelva a presentar, pero la probabilidad es tan baja que esto nunca ha sido observado. En el movimiento browniano, donde solamente unas pocas partículas se observan con un

ultramicroscopio, se encuentra a veces que diminutas partículas se mueven de una región de baja concentración a una de alta concentración, pero la termodinámica se ocupa solamente del estudio del comportamiento de grandes cantidades de partículas y en esas condiciones la probabilidad de un cambio contrario a la segunda ley de la termodinámica es despreciable.

La entropía de un sistema aumenta siempre que la aleatoriedad molecular del sistema se incrementa y el desorden molecular de un sistema aislado aumenta siempre que se somete a un proceso. De aquí se concluye que:

La entropía de una sustancia es más baja en la fase sólida y más alta en la fase gaseosa, en concordancia con la tercera ley de la termodinámica, que se trata posteriormente.

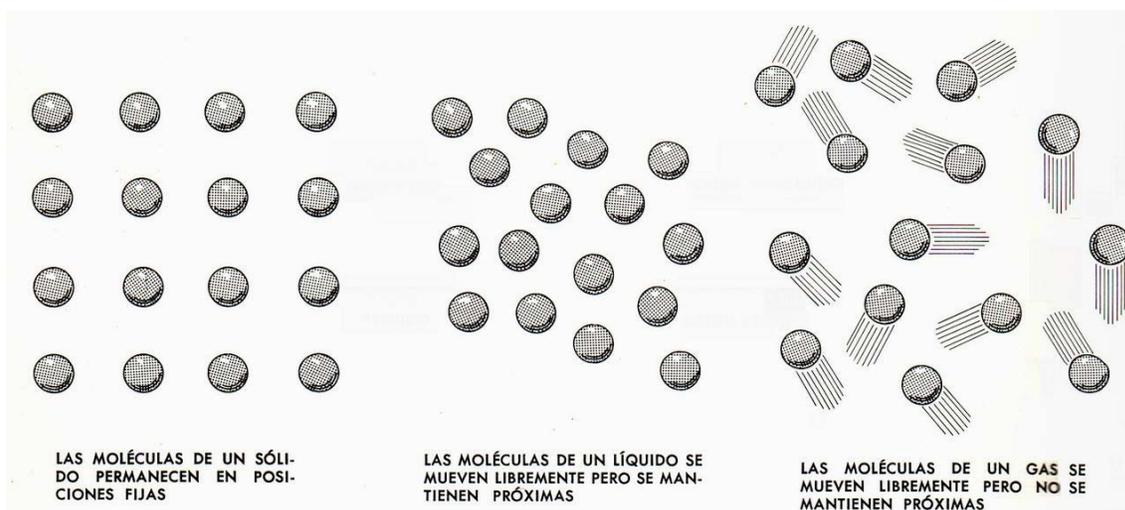


Figura 3: Una masa de una sustancia con sus moléculas regularmente ordenadas formando un cristal tiene **entropía** mucho menor que la misma sustancia en forma de gas con sus moléculas libres y en pleno desorden.

Aunque la entropía de un sistema termodinámico puede calcularse a partir de propiedades moleculares, la entropía no es una propiedad molecular. La entropía solo tiene sentido para un gran conjunto de moléculas. Las moléculas individuales no tienen entropía.

La entropía del universo, que puede ser considerado un sistema aislado esta creciendo continuamente, conclusión que ya se obtuvo desde el punto de vista macroscópico. La progresiva tendencia de la naturaleza hacia el desorden ha sido considerada por muchos estudiosos como uno de los fundamentos de la naturaleza irreversible del tiempo¹².

Entender la entropía como una medida del desorden de los procesos naturales es fácil, si se analizan ejemplos prácticos: una casa abandonada se deteriora, las máquinas que no reciben mantenimiento se convierten en chatarra, los seres vivos envejecen, etc. En el caso concreto de los sistemas vivos, la etapa del desarrollo de los mismos puede, a primera vista, considerarse como una evidente contradicción de la segunda ley de la termodinámica, dado que en dicha etapa pareciera que estos sistemas se tornan espontáneamente más y no menos organizados; sin embargo, el análisis completo debe incluir a los alrededores, y aunque en

este caso en concreto, la entropía del sistema disminuye, la de los alrededores aumenta, obteniéndose un aumento neto de la entropía del universo, como consecuencia de que los sistemas vivos adquieren su alto grado de organización a expensas de su entorno. A pesar de lo anteriormente expuesto, a la larga todos los sistemas vivos tienden a deteriorarse y como resultado de ese deterioro finalmente mueren.

5. Entropía y la Tercera Ley de la Termodinámica

La tercera ley de la termodinámica se estableció a raíz de las investigaciones del químico estadounidense Theodore William Richards quien en 1902 propuso la idea en la cual se basa la tercera ley¹¹, mientras realizaba experimentos para determinar el valor del cambio de energía libre de Gibbs para varias reacciones químicas.

El químico-físico alemán Walter Hermann Nernst en 1906 planteó la primera formulación de la tercera ley^{5 y 6}, conocida como el teorema del calor de Nernst, el cual establece que el cambio de entropía que acompaña a una transformación entre fases condensadas en equilibrio se aproxima a cero a medida que la temperatura tiende a cero. Nernst creyó que este teorema se aplicaba a cualquier proceso, pero poco tiempo después se estableció que no era así.

El físico alemán Max Karl Planck en 1913 sugirió que el valor de la entropía en el cero absoluto es cero para toda sustancia pura perfectamente cristalina⁶, postulado que ha sido avalado por otros investigadores⁸. El desarrollo y aplicación de la tercera ley a problemas químicos se debe al químico-físico estadounidense Gilbert Newton Lewis y sus colaboradores.

La asociación de la entropía con la probabilidad de un sistema sugiere que el valor más bajo de la entropía será el de una sustancia cristalina pura en el cero absoluto de temperatura, es decir, el grado más grande de orden está representado por un cristal perfecto a 0 K. Para un cristal perfecto en el cero absoluto hay solamente un estado microscópico posible (se trata de una sustancia libre de distribuciones al azar) y, por tanto, p en la ecuación (IX) es la unidad, y el valor de S es entonces cero.

La entropía de un cristal imperfecto, con un desorden más grande, será más grande que cero en el cero absoluto. Esto se comprende si se considera que cualquier cristal impuro tiene por lo menos la entropía de mezcla en el cero absoluto, y esta entropía no puede ser cero, y que algunas sustancias químicamente puras no cumplen el requisito de ordenamiento cristalino perfecto en el cero absoluto. Como ejemplos pueden citarse el monóxido de carbono y el óxido nítrico, en cuyos cristales la orientación de algunas moléculas es distinta de la de otras. Asimismo, en una solución líquida en el cero absoluto existe más de una configuración molecular posible, y por ende, p en la ecuación (IX) es diferente de la unidad, y el valor de S es entonces distinto de cero.

La tercera ley no tiene la generalidad que caracteriza a las otras leyes, dado que se refiere a la entropía de una clase especial de sustancias: las cristalinas puras en el cero absoluto. Pero, a diferencia de la segunda ley que permite medir variaciones de entropía, la tercera

ley proporciona un punto de referencia absoluto para el cálculo de la entropía. Cuando ésta se establece respecto de dicho punto se denomina entropía absoluta. Valores de estas entropías absolutas a 25 °C pueden encontrarse tabulados en la literatura para la mayoría de los elementos y una gran cantidad de compuestos, y son de gran utilidad para el análisis termodinámico de las reacciones químicas.

6. La entropía más allá de la Termodinámica

El empleo de la entropía no está limitado a la termodinámica. En la vida diaria pueden encontrarse innumerables ejemplos de la entropía. El desorden de una habitación u oficina, el clásico juego infantil del teléfono descompuesto, la reducción de calidad que se observa en cualquier proceso de copiado a partir de un original (copias de obras artísticas, de DVDs., de libros, la clonación, etc.) son muestras palpables de la influencia de la entropía.

Se han escrito artículos e incluso libros de la aplicación de la entropía en campos no técnicos¹⁰. Al principio del documento se comentaba sobre las implicaciones de orden filosófico y religioso que conlleva dicho concepto.

En la actualidad se habla por ejemplo de la entropía de las organizaciones en el ámbito de la administración¹³ y de la entropía de la información en aplicaciones relacionadas al mundo de la informática¹⁴.

CONCLUSIÓN

Aunque a semejanza de la temperatura y la energía, la entropía se asocia a una ley termodinámica específica, su uso no es tan habitual, y es un concepto menos tangible. No obstante, es de vital importancia y amplia aplicación en la ingeniería, en la ciencia y en otros campos. Para entender que es la entropía es necesario considerar tres aspectos clave: desorden, degradación de la energía e irreversibilidad.

La entropía puede resumirse como una medida del desorden de un sistema, es decir, una cuantificación de la energía desorganizada o de la reducción de la energía disponible para efectuar trabajo. Asimismo, brinda un parámetro cuantitativo de las irreversibilidades asociadas a un proceso.

CRÉDITOS DE LAS FIGURAS:

Figura No. 1: Miles Chamberlain, J. Y Nicholson, T. D. “Planetas, Estrellas y Espacio”. Clute, S. A. México, 1965.

Figura No. 2: Rojas Diéguez, J. J.

Figura No. 3: McCormick, J. “Átomos, Energía y Máquinas”. Clute, S. A. México, 1965.

BIBLIOGRAFÍA

1. Levine, Ira N. (1982). "Fisicoquímica". Editorial Mc Graw-Hill Latinoamericana, S.A. Bogota. Pág. 54, 62, 66, 537.
2. Enciclopedia Salvat (1972). Salvat Editores, S.A. Barcelona. Pág. 784 y 1214.
3. "El calor liberado" (1970). Mente Sagaz. Editorial Planctón, S. A. Barcelona. Pág. 810 y 811.
4. Morris, J. G. (1976) . "Fisicoquímica para biólogos". Editorial Reverté, S. A. España. Pág. 178.
5. Hougen, O. A., Watson, K. M. Y Ragatz, R. A. (1964). "Principios de los Procesos Químicos – Parte II. Termodinámica". Editorial Reverté, S. A. Madrid. Pág. 13-14.
6. Castellan, Gilbert W. (1987). "Fisicoquímica". 2da. Edición, Addison-Wesley Iberoamericana, S.A. Pág. 173 a 178, 222 y 223.
7. Barrow, Gordon M. (1975). "Química Física". Editorial Reverté, S. A. España. Pág. 185.
8. Maron, Samuel H. y Lando, Jerome B. (1978). "Fisicoquímica Fundamental". Editorial Limusa, S. A. México, D. F. Pág. 380.
9. Metz, Clyde R. (1977). "Teoría y Problemas de Fisicoquímica". Libros McGraw-Hill de México, S. A. de C. V. México, Pág. 66.
10. Cengel, Yunus A. y Boles, Michel A. (2003). "Termodinámica". McGraw-Hill/Interamericana Editores, S A. de C. V. México, D. F. Pág. 311 a 314.
11. Daniels, Farrington y Alberty, Robert A. (1963). "Physical Chemistry". 2nd edition. John Wiley & Sons, Inc. New York. Pag. 96, 558 y 559.
12. Fagg, Lawrence W. (2003). "Entropy". Encyclopedia of Science and Religion. Ed. J. Wentzel Vrede van Huyssteen. Vol. 1. Macmillan Reference New York. Pág. 265-266.
13. Bostick, John y Manasco, Britton. (2006). "In search of operational excellency in IT". En: www.dbadirect.com
14. "Information theory" (2005). En: <http://cscs.umich.edu/~crshalizi/notebooks/information-theory.html>

ROJAS DIEGUEZ, JOSÉ JOAQUÍN

Ingeniero Químico Industrial graduado de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Rafael Landívar. Laboró durante un año y medio como jefe de producción de una empresa farmacéutica y durante 8 años en la administración de la Universidad Rafael Landívar. Docente desde hace 6 años, ha impartido cursos de Estadística, Química, Matemática, Fisicoquímica, Mecánica de Fluidos, Termodinámica y Simulación y Optimización de Procesos Químicos en las Universidades Rafael Landívar y Mariano Gálvez.