

Producción de entropía y ley de enfriamiento de Newton

Entropy production and Newton's cooling law

Daniel Barragán¹

RESUMEN

Para un sistema con una fuente interna de generación de calor se analizan, en el marco de la termodinámica de los procesos irreversibles, las ecuaciones evolutivas que describen la transferencia de calor según la ley de enfriamiento de Newton. A partir del balance de flujo de entropía se muestra que la generación de entropía no es mínima en el estado estacionario descrito por la ley de enfriamiento de Newton. Igualmente, se discute cómo realizar el balance de flujos en el sistema, su conexión con los parámetros de control y su futura aplicación a procesos de optimización basados en la segunda ley de la termodinámica.

Palabras clave: mínima producción de entropía, ley de enfriamiento de Newton, termodinámica lineal de los procesos irreversibles.

ABSTRACT

The thermodynamic theory of irreversible processes was applied to studying heat exchange described by Newton's cooling law. It is shown that the steady states described by Newton's law are not states having minimum entropy production; it is then proved that Newton's law is not a consequence of a linear relationship between fluxes and thermodynamic forces. Systems are often constrained and heat exchange can be optimised if entropy production is minimised according to the second law.

Keywords: minimum entropy production, Newton's cooling law, linear irreversible thermodynamics.

Recibido: julio 9 de 2008

Aceptado: mayo 29 de 2009

Introducción

La segunda ley de la termodinámica postula que todo proceso natural o industrial genera entropía (Van Rysselberghe, 1963). Es común encontrar en la industria procesos que transforman la materia y la energía para obtener determinado producto con beneficios similares. Sin embargo estos diversos procesos no generan cantidades similares de entropía, debido a que la *disipación termodinámica* no necesariamente es la misma. Lo anterior lleva a postular la existencia de procesos que cumplan con el objetivo de entregar al entorno el producto requerido en la cantidad demandada, con mínima generación de entropía (Kjelstrup et al., 2006). Así, la segunda ley postula que procesos con máxima eficiencia energética tienen lugar en estados donde la generación de entropía es mínima. Los procesos idealmente reversibles tienen generación interna de entropía igual a cero; en estos procesos se maximizan los beneficios y se minimizan los gastos, como lo muestra claramente el teorema de Gouy-Stodola:

$$w_{perdido} = w_{real} - w_{ideal} = T^{entorno} \left(d_i S / dt \right)$$

Al minimizar la generación interna de entropía se minimiza la cantidad de trabajo perdido (Salamon et al., 2001; Kjelstrup et al., 2006).

Con el propósito de diseñar procesos con mínima *disipación termodinámica* o mínima generación de entropía se han propuesto varias metodologías de optimización termodinámica, entre ellas el diseño de procesos inspirados en la naturaleza que minimizan la destrucción de energía a través de la búsqueda de relaciones glo-

bales entre fuerzas y flujos, y el control óptimo de las restricciones impuestas al sistema (Bejan, 1996; Kjelstrup et al., 2006). El *teorema de Prigogine, de la mínima producción de entropía*, postula que cuando un proceso es gobernado por leyes evolutivas que garantizan la validez de relaciones lineales entre fuerzas y flujos, y el cumplimiento de las relaciones de reciprocidad de Onsager (1931a; 1931b), la evolución lleva el sistema a estados estacionarios con mínima disipación termodinámica (Prigogine et al., 1971; 1998; Ross et al., 1987; 1998). Algunas interpretaciones erróneas de la termodinámica de los procesos irreversibles, del régimen lineal y del teorema de Prigogine (Danielewicz-Ferchmin et al., 2000; Sabater, 2006), han llevado a divulgar el teorema de la mínima producción de entropía como un principio de la naturaleza que gobierna la evolución de los sistemas naturales.

En este trabajo se muestran situaciones específicas, en las que ecuaciones evolutivas deducidas a partir de relaciones lineales entre fuerzas llevan al sistema a estados de noequilibrio donde el teorema de Prigogine no es válido.

La ley de enfriamiento de Newton y la ley de conducción de calor de Fourier se utilizan en el estudio de los procesos de transferencia de calor (Incropera et al., 1990; Bejan, 2006). En la enseñanza de cursos básicos de físico-química, termodinámica o fenómenos de transporte se usan estas leyes para determinar propiedades de transporte, tales como coeficientes de conductividad térmica y coeficientes convectivos de transferencia de calor de diferentes clases de sistemas, como son gases, sólidos, líquidos y soluciones (Barragán et al., 2002; Shoemaker et al., 2003). Las ecuaciones evolutivas de Newton y Fourier se usan para calcular los coeficientes de transporte en el estado estacionario del proceso de transferencia. Igualmente, se aplican en el transitorio del proceso para

¹ Químico y Ph.D., en Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Colombia. Profesor, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C., y Medellín. dabarragana@bt.unal.edu.co

determinar las constantes de tiempo, los tiempos de relajación y las velocidades iniciales de transferencia. Todos estos parámetros permiten caracterizar el sistema y su interacción con el entorno.

Este trabajo tiene como propósito llamar la atención sobre la relación que existe entre la cinética de un proceso y la termodinámica del mismo, tomando como caso particular el transporte de calor. Primero se analiza si al describir la evolución temporal de un proceso con la ley de enfriamiento de Newton, el estado estacionario al que llegue este es un estado de noequilibrio con mínima generación de entropía; igualmente, se analiza si la ley de enfriamiento de Newton es consecuencia de asumir una relación lineal entre fuerzas y flujos. En segundo lugar, se deduce una expresión, basada en la ley de enfriamiento de Newton, que permite describir la transferencia de calor entre fases fluidas separadas por una pared. Las conclusiones a las que se llega en este trabajo se tendrán en cuenta en el estudio de la optimización termodinámica de un proceso químico termoactivado con intercambiadores de calor, que será presentado en un trabajo siguiente.

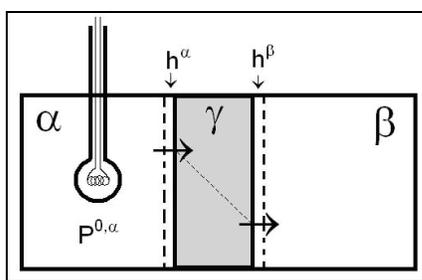


Figura 1. Esquema del sistema estudiado.

Los subsistemas fluidos α y β están separados por la pared sólida γ de espesor d y área A . En α una resistencia eléctrica disipa una potencia estacionaria $P^{0,\alpha}$. β se mantiene a temperatura constante de los alrededores, de este modo las flechas indican la dirección del transporte de calor. h^α es para el coeficiente convectivo de transferencia de calor en la interfase $\alpha\gamma$, mientras que h^β lo es para la interfase $\gamma\beta$. La línea punteada en γ representa el perfil estacionario espacial de distribución de temperatura según la Ley de Fourier para la conducción de calor, donde en el punto medio se estima el valor $\bar{T}^\gamma = \frac{T^\alpha + T^\beta}{2}$.

Flujo de entropía y ecuaciones evolutivas

La Figura 1 muestra un esquema del sistema de interés. α es la fase fluida en la que tiene lugar un proceso que libera o absorbe calor, ya sea una reacción química, un cambio de fase, una mezcla o un calentamiento eléctrico. Para este trabajo se considera, sin pérdida de generalidad, que en α se encuentra una fuente de calor que disipa una potencia estacionaria $P^{0,\alpha}$. α interactúa térmicamente con β , que también es una fase fluida que desempeña el papel de sumidero o alrededores a temperatura constante. Entre α y β se encuentra γ , que es una pared sólida, rígida y diatérmica de espesor d y conductividad térmica k^γ . En las fases α y β no hay gradientes de temperatura, así que en la figura las líneas punteadas indican la interfase o zona de transferencia de calor, señaladas por flechas con h^α y h^β . Asumiremos que las propiedades de transporte de γ , comparadas con las de α y β , garantizan estado estacionario de conducción de calor.

Análisis centrado en α

El flujo de entalpía en el sistema α de la Figura 1 se debe a la potencia $P^{0,\alpha}$ disipada en el interior y a la transferida hacia β , así:

$$\frac{dH^\alpha}{dt} = P^{0,\alpha} - \Phi^\alpha, \quad (1)$$

donde Φ^α se define según la Ley de enfriamiento de Newton como

$$\Phi^\alpha = h^\alpha A (T^\alpha - T^\beta). \quad (2)$$

En la ecuación (2), h^α es el coeficiente de transferencia de calor cuya magnitud depende de la geometría y conductividad térmica de las interfases involucradas. Esto se aprecia en la definición de la resistencia térmica total, $R_{total} = \frac{1}{h_{total}} = \frac{1}{h^\alpha} + \frac{d}{k^\gamma} + \frac{1}{h^\beta}$, donde d es el espesor de la interfase y k la conductividad térmica de la pared.

Para resolver la ecuación (1) se usa la primera ley de la termodinámica para relacionar el cambio de la entalpía del sistema con los cambios en la temperatura, como se muestra en la ecuación (3):

$$\frac{dT^\alpha}{dt} = \frac{1}{m^\alpha c_p^\alpha} \left(\frac{dH^\alpha}{dt} \right), \quad (3)$$

donde c_p^α es la capacidad calorífica específica. La solución analítica de la ecuación (1) es una expresión para los cambios de temperatura en α en función del tiempo:

$$T^\alpha(t) = T^\beta + \frac{P^{0,\alpha}}{h^\alpha A} - \left[\frac{P^{0,\alpha}}{h^\alpha A} - (T_0^\alpha - T^\beta) \right] e^{-\varepsilon^\alpha t}. \quad (4)$$

En la ecuación (4), $\varepsilon^\alpha = \frac{h^\alpha A}{m^\alpha c_p^\alpha}$ define la velocidad efectiva de aumento o decaimiento de la temperatura del sistema. Es usual encontrar que ε^α se reescribe en función de dos cantidades muy útiles en el análisis de procesos transitorios de transferencia de calor: $\varepsilon^\alpha t = Bi^\alpha Fo^\alpha$, donde $Bi^\alpha = \frac{h^\alpha L^\alpha}{k^\alpha}$ es el número de Biot y

$Fo^\alpha = \frac{k^\alpha}{m^\alpha c_p^\alpha (L^\alpha)^2} t$ es el número de Fourier, con $L^\alpha = \frac{V^\alpha}{A^\alpha}$. El número de Biot se lee como una cantidad que expresa la relación entre el calor transferido a través de la interfase con el calor conducido a través del sistema y se considera como una medida de la resistencia relativa al flujo térmico; así, a valores grandes del número de Biot la resistencia es al interior del sistema, mientras que a valores pequeños la resistencia es en la interfase (Incropera et al., 1990).

A la ecuación (4) se le puede realizar el siguiente análisis cinético:

a. Si $T_0^\alpha = T^\beta$,

la evolución del sistema hacia el estacionario viene dada por la siguiente ecuación,

$$T^\alpha(t) = T^\beta + \frac{P^{0,\alpha}}{h^\alpha A} \left(1 - e^{-\varepsilon^\alpha t} \right), \quad (5)$$

quedando el estado estacionario, $T_{ee}^\alpha = \lim_{t \rightarrow \infty} T^\alpha(t)$, determinado por

$$T_{ee}^\alpha = T^\beta + \frac{P^{0,\alpha}}{h^\alpha A} \quad (6)$$

b. Si $T_0^\alpha > T^\beta$ y $P^{0,\alpha} = 0$,

el sistema evoluciona hacia el equilibrio según la ecuación (7):

$$T^\alpha(t) = T^\beta + (T_0^\alpha - T^\beta)e^{-\alpha t} \quad (7)$$

c. Velocidades iniciales: de enfriamiento, que viene dada por la ecuación (8):

$$\left. \frac{dT^\alpha(t)}{dt} \right|_{t=0} = \frac{h^\alpha A}{m^\alpha c_p^\alpha} (T^\beta - T_0^\alpha), \quad (8)$$

y de calentamiento por la ecuación (9):

$$\left. \frac{dT^\alpha(t)}{dt} \right|_{t=0} = \frac{P^{0,\alpha}}{m^\alpha c_p^\alpha} \quad (9)$$

Las ecuaciones (8) y (9) son de gran utilidad como método alternativo y directo para estimar propiedades termodinámicas y de transporte de sustancias.

Análisis termodinámico del estado estacionario

La ecuación (7) de la ley de enfriamiento de Newton describe la evolución temporal del sistema hacia el estado de equilibrio termodinámico, caracterizado por el valor extremo de los potenciales termodinámicos entropía, entalpía y energía interna.

A continuación se analiza el estado estacionario de la ecuación (6). Primero se realiza el balance de flujo de entropía en el sistema de la Figura 1, a presión constante y en ausencia de trabajo $P-V$, obteniéndose:

$$\frac{dS_{total}}{dt} = \frac{P^{0,\alpha}}{T^\alpha} - \frac{d_i Q^\alpha}{T^\alpha dt} + \Phi^\gamma \nabla(T^{-1}) + \frac{d_f Q^\gamma}{T^\beta dt} - \frac{d Q^\beta}{T^\beta dt} \quad (10)$$

Los dos primeros términos a la derecha de la ecuación (10) son el balance para el sistema α , el tercero es la generación de entropía por conducción de calor a través de γ , y los dos últimos son el balance para β . En el estado estacionario los flujos internos de entropía (generación interna de entropía) se igualan con los flujos externos de entropía, así

$$\frac{P^{0,\alpha}}{T^\alpha} - \frac{d_i Q^\alpha}{T^\alpha dt} + \Phi^\gamma \nabla(T^{-1}) + \frac{d_f Q^\gamma}{T^\beta dt} = \frac{d Q^\beta}{T^\beta dt} \text{ o simplemente } \frac{d_i S}{dt} = -\frac{d_e S}{dt} \quad (11)$$

Por simplicidad y sin pérdida de generalidad, se continúa el análisis termodinámico centrado en el sistema α con sumidero en β , entonces se reduce la ecuación (11) a:

$$\frac{d_i S^{\alpha,\gamma}}{dt} = \frac{P^{0,\alpha}}{T^\alpha} - \frac{d_i Q^\alpha}{T^\alpha dt} + \frac{d_f Q^\gamma}{T^\beta dt}, \quad (12)$$

donde $-\frac{d_i Q^\alpha}{dt} = \frac{d_f Q^\beta}{dt} = \Phi$. Si Φ viene dado por la ecuación (2), la ecuación (12) queda como

$$\frac{d_i S^{\alpha,\gamma}}{dt} = \frac{P^{0,\alpha}}{T^\alpha} - h^\alpha A \frac{(T^\alpha - T^\beta)^2}{T^\alpha T^\beta}. \quad (13)$$

Los estados estacionarios de la ecuación (13) se logran haciendo $\frac{\partial \left(\frac{d_i S^{\alpha,\gamma}}{dt} \right)}{\partial T^\alpha} = 0$, obteniendo

$$T_{ee}^\alpha = (T^\beta)^2 \sqrt{T^\beta + \frac{P^{0,\alpha}}{h^\alpha A}} \quad (14)$$

El estado estacionario de la ecuación (14) corresponde a un mínimo al comprobar que $\frac{\partial^2 \left(\frac{d_i S^{\alpha,\gamma}}{dt} \right)}{(\partial T^\alpha)^2} \Big|_{T_{ee}^\alpha} > 0$.

El estado estacionario descrito por la ecuación (14), estado de mínima generación de entropía, es diferente del estado estacionario descrito por la ley de enfriamiento de Newton con la ecuación (6).

Análisis en el régimen lineal

En esta sección se considera que la potencia térmica Φ transferida desde α hacia γ en la ecuación (1) no viene dada por la ley de enfriamiento de Newton, sino por una correspondencia lineal con la fuerza termodinámica (Prigogine et ál., 1998), es decir:

$$\Phi = L_q \left(\frac{1}{T^\beta} - \frac{1}{T^\alpha} \right), \quad (15)$$

donde L_q es el coeficiente fenomenológico de Onsager. Entonces, de las ecuaciones (1) y (3) se obtiene:

$$m^\alpha c_p^\alpha \frac{dT^\alpha}{dt} = P^{0,\alpha} - L_q \left(\frac{1}{T^\beta} - \frac{1}{T^\alpha} \right), \quad (16)$$

que al reescribir queda de la siguiente forma:

$$\frac{T^\alpha dT^\alpha}{T^\alpha \left(P^{0,\alpha} - \frac{L_q}{T^\beta} \right) + L_q} = \frac{dt}{m^\alpha c_p^\alpha} \quad (17)$$

La ecuación (17) tiene solución analítica, la cual, escrita de manera implícita, queda como:

$$T^\alpha(t) = \frac{T^\beta}{\chi} \left(-1 + \left[1 + \chi T_0^\alpha T^\beta \right] e^{\frac{\chi}{T^\beta} (T^\alpha(t) - T_0^\alpha)} e^{-\frac{\chi^2 L_q}{(T^\beta)^2 m^\alpha c_p^\alpha} t} \right) \quad (18)$$

donde $\chi = \frac{T^\beta P^{0,\alpha} - L_q}{L_q}$. La ecuación (18) no es de fácil manejo, pero es la que gobierna la evolución temporal del sistema, ya sea hacia un estado de noequilibrio o hacia el estado de equilibrio termodinámico.

El estado estacionario al que lleva la ecuación (18), $T_{ee}^\alpha = \lim_{t \rightarrow \infty} T^\alpha(t)$, es:

$$T_{ee}^\alpha = \frac{T^\beta}{1 - \left(T^\beta P^{0,\alpha} / L_q \right)} \quad (19)$$

Según el teorema de Prigogine, el estado estacionario de la ecuación (19) debe corresponder a un estado de mínima producción de entropía. Para verificar esto se reemplaza la ecuación (15) en la (12), obteniéndose que el flujo de entropía queda dado por:

$$\frac{d_i S^{\alpha,\gamma}}{dt} = \frac{P^{0,\alpha}}{T^\alpha} - L_q \frac{(T^\alpha - T^\beta)^2}{(T^\alpha T^\beta)^2} \quad (20)$$

Los estados estacionarios de la ecuación (20) se obtienen haciendo $\frac{\partial \left(\frac{d_i S^{\alpha,\gamma}}{dt} \right)}{\partial T^\alpha} = 0$, encontrándose que la solución es la misma dada por la ecuación (19), siendo este estado un mínimo.

Después de llevar a cabo este análisis se observa que la ley de enfriamiento de Newton no es consecuencia del régimen lineal de la termodinámica de los procesos irreversibles.

Análisis centrado en γ

El flujo de entalpía para γ en la figura 1 se determina por la potencia térmica transferida desde α y por la potencia transferida hacia β ; así, tenemos:

$$\frac{dH^\gamma}{dt} = \Phi^\alpha - \Phi^\beta \quad (21)$$

Si Φ^α y Φ^β vienen dados por la ley de enfriamiento de Newton, ecuación (2), y teniendo en cuenta la ecuación (3), de la ecuación (21) se obtiene:

$$\frac{d\bar{T}^\gamma}{(h^\alpha T^\alpha - h^\beta T^\beta) - \bar{T}^\gamma h^{\alpha,\beta}} = \frac{A}{m^\gamma c_p^\gamma} dt \quad (22)$$

donde $\bar{T}^\gamma = \frac{T^\alpha + T^\beta}{2}$, h^α y h^β son los coeficientes convectivos de transferencia de calor de los sistemas α y β con el sistema γ y $h^{\alpha,\beta} = h^\alpha + h^\beta$.

La ecuación (22) tiene la siguiente solución analítica:

$$\bar{T}^\gamma(t) = T^\alpha \frac{h^\alpha}{h^{\alpha,\beta}} (1 - e^{-\varepsilon^{\alpha,\beta} t}) + T^\beta \frac{h^\beta}{h^{\alpha,\beta}} (1 - e^{-\varepsilon^{\alpha,\beta} t}) + \bar{T}_0^\gamma e^{-\varepsilon^{\alpha,\beta} t} \quad (23)$$

donde $\varepsilon^{\alpha,\beta} = \frac{h^{\alpha,\beta} A}{m^\gamma c_p^\gamma}$. Al reemplazar en (23) la ecuación (4) para T^α , se obtiene la siguiente expresión:

$$\bar{T}^\gamma(t) = \frac{\bar{T}_0^\gamma h^{\alpha,\beta} e^{-\varepsilon^{\alpha,\beta} t} + \frac{P^{0,\alpha}}{A} \left(1 - e^{-\varepsilon^{\alpha,\beta} t} - e^{-\varepsilon^\alpha t} + e^{-(\varepsilon^{\alpha,\beta} + \varepsilon^\alpha) t} \right) + (1 - e^{-\varepsilon^{\alpha,\beta} t}) (T_0^\alpha h^\alpha e^{-\varepsilon^\alpha t} + T^\beta h^\beta)}{h^{\alpha,\beta} - h^\alpha (1 - e^{-\varepsilon^{\alpha,\beta} t}) + h^\alpha e^{-\varepsilon^\alpha t} (1 - e^{-\varepsilon^{\alpha,\beta} t})} \quad (24)$$

La ecuación (24) predice el estado estacionario, $\bar{T}_{ee}^\gamma = \lim_{t \rightarrow \infty} \bar{T}^\gamma(t)$, como:

$$T_{ee}^\gamma = T^\beta + \frac{P^{0,\alpha}}{Ah^\beta} \quad (25)$$

De la ecuación (24), si $P^{0,\alpha} = 0$, se obtiene:

$$\bar{T}^\gamma(t) = \frac{\bar{T}_0^\gamma h^{\alpha,\beta} e^{-\varepsilon^{\alpha,\beta} t} + (T_0^\alpha h^\alpha e^{-\varepsilon^\alpha t} + T^\beta h^\beta) (1 - e^{-\varepsilon^{\alpha,\beta} t})}{h^{\alpha,\beta} - h^\alpha (1 - e^{-\varepsilon^{\alpha,\beta} t}) + h^\alpha e^{-\varepsilon^\alpha t} (1 - e^{-\varepsilon^{\alpha,\beta} t})} \quad (26)$$

Finalmente, de la ecuación (26) se puede evaluar la velocidad inicial de enfriamiento, así:

$$\left. \frac{d\bar{T}^\gamma}{dt} \right|_{t=0} = \frac{A}{m^\gamma c_p^\gamma} (T^\beta h^\alpha - T_0^\alpha h^\beta) \quad (27)$$

Resultados y discusión

En la sección anterior se mostró que la ley de enfriamiento de Newton no es consecuencia de una relación lineal entre las fuerzas y flujos termodinámicos asociados al proceso de transferencia de calor. En el dominio de la termodinámica lineal de los procesos irreversibles (TLPI), donde el teorema de Prigogine de los estados estacionarios de noequilibrio con mínima producción de entropía es válido, la evolución temporal de un sistema como el ilustrado en la figura 1 se describe por la ecuación (18). Algunos autores ubican la ley de enfriamiento de Newton en la TLPI al realizar en la ecuación (15) la siguiente aproximación, $h^\alpha = \frac{L_q}{T^\alpha T^\beta} = \text{constante}$;

aproximación que se considera define lo que se denomina *cerca del equilibrio* (Bejan, 2006; Prigogine et ál., 1998). Al realizar esta aproximación la ecuación (15) se transforma en la (2), pero esta aproximación lleva a encontrar un estado estacionario, ecuación (14), de mínima producción de entropía que no coincide con el estado estacionario, ecuación (6), que predice la ley de enfriamiento de Newton. Es decir, que si bien la ley de enfriamiento de Newton describe experimentalmente la evolución temporal de sistemas en los que tienen lugar procesos de transferencia de calor –ecuaciones (5) a (9)– no existe un potencial termodinámico que caracterice dicho proceso evolutivo. Lo anterior deriva en una conclusión sencilla, que los procesos de transferencia de calor descritos por la ley de enfriamiento de Newton o por la ley de conducción de calor de Fourier son objeto de optimización termodinámica en la búsqueda de encontrar estados de operación con mínima producción de entropía. La optimización termodinámica de los procesos de transferencia de calor que tienen lugar en un sistema como el de la figura 1 se debe llevar a cabo con la ecuación (10), para esto usualmente se estudia el sistema en estado estacionario y postulando relaciones lineales entre fuerzas y flujos. Además siempre es necesario imponer al sistema restricciones de operaciones, como pueden ser que los estados inicial y final siempre sean los mismos, que la cantidad de calor que se transporta sea la misma, que la pared de intercambio esté en estado estacionario de conducción, que las especificaciones de alguno o varios de los subsistemas α , β ó γ sean siempre las mismas, etc. Lo importante es tener claridad sobre cómo hay que realizar los balances de flujos en el sistema para que la descripción de la ecuación (10) sea lo suficientemente rigurosa en función de todos los posibles parámetros de control; por ejemplo, para el sistema de la figura 1 tenemos: propiedades físico-químicas de los fluidos α y β , coeficientes de transferencia de calor h^α y h^β , dimensiones y conductividad térmica de γ y temperatura del sumidero β .

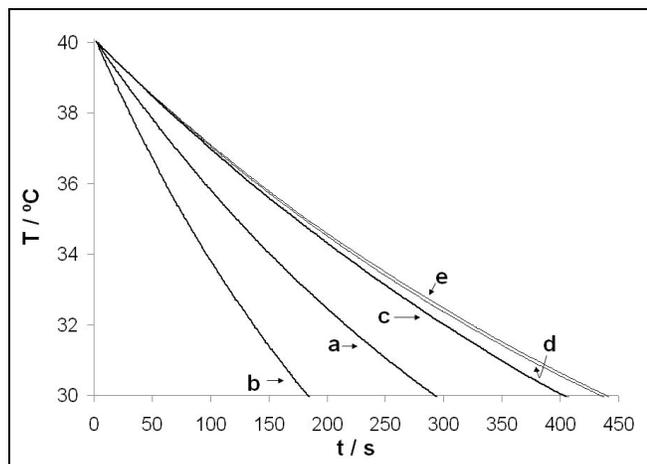


Figura 2. Curvas de enfriamiento para β con diversos subsistemas α . β es aire con convección forzada a 18 °C. α es 50 gramos de: a. aceite de maíz, b. etanol al 70%, c. solución de sacarosa al 20%, d. solución de NaCl al 10%, y e. agua. γ es una pared de vidrio de 2 mm de espesor, diámetro interno de 35 mm y altura de 80 mm. La medida de temperatura se realizó con un circuito LM35DZ conectado a una interfaz IEEE-GPIB a través de un multímetro HP de alta precisión.

En la sección anterior se realizó el balance de flujos en dos partes del sistema, una centrada en α –ecuaciones (1) a (9)–, y otra en γ –ecuaciones (21) a (27)–. Para estudiar la evolución del sistema en función de los parámetros de control con el análisis centrado en α , es necesario restringir al sistema a que la conductividad térmica de γ sea grande, comparada con la de los fluidos, y que el espesor de la pared sea pequeño; además que h^α y h^β difieran en varios órdenes de magnitud. Simplemente a modo de ilustración, ver la figura 2 y las especificaciones en la leyenda. Los parámetros de control que gobiernan la tendencia de los datos de la figura 2 se pueden analizar satisfactoriamente con las ecuaciones (1) a (9).

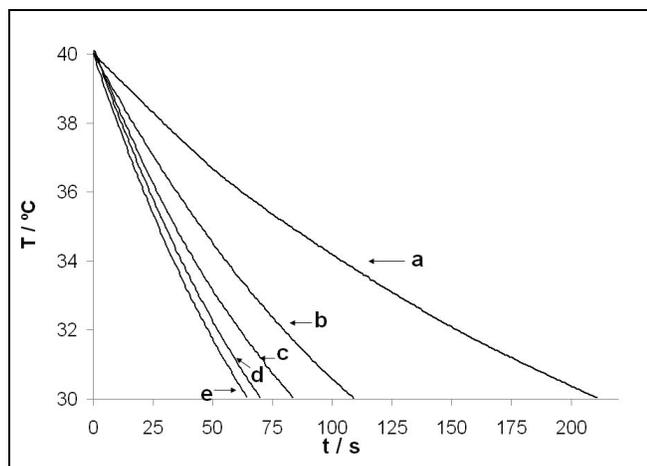


Figura 3. Curvas de enfriamiento para α con varios subsistemas β . α es 50 gramos de agua. β a 18°C es: a. aceite de maíz, b. etanol al 70%, c. solución de sacarosa al 20%, d. solución de NaCl al 10%, y e. agua. γ es una pared de vidrio de 2 mm de espesor, diámetro interno de 35 mm y altura de 80 mm. La medida de temperatura se realizó con un circuito LM35DZ conectado a una interfaz IEEE-GPIB a través de un multímetro HP de alta precisión. En β se garantizó el control de temperatura y agitación.

Sin embargo, si alguna de las restricciones anteriores no se puede imponer, por ejemplo, que en el sistema h^α y h^β se tengan magnitudes comparables, entonces el balance de flujos centrado en γ es más adecuado para estudiar el efecto de los parámetros de control en la evolución del sistema. Nuevamente, a modo de ilustración, ver la figura 3 y las especificaciones en la leyenda. Las ecuaciones (21) a (27) permiten planear experimentos y analizar datos en función de los coeficientes de transferencia de calor en las interfaces fluido-pared.

Conclusiones

La ley de enfriamiento de Newton, la que gobierna la evolución temporal de los procesos de transferencia de calor, ya sea hacia el equilibrio termodinámico o hacia estados de noequilibrio, no es una consecuencia de la termodinámica lineal de los procesos irreversibles. Esto se demostró al encontrar soluciones exactas a los flujos de entropía para un sistema que como producto de un calentamiento evoluciona a un estado estacionario. Por consiguiente, procesos de transferencia de calor descritos por la ley de Newton o por la ley de Fourier son objeto de optimización termodinámica en la búsqueda de estados de noequilibrio con mínima producción de entropía.

Agradecimientos

A la Dinain-Universidad Nacional de Colombia, por la financiación del proyecto 20601002443, y a la Dirección de Investigaciones de la Universidad Nacional de Colombia en Bogotá por la financiación a mi grupo de investigación Calorimetría y termodinámica de los procesos irreversibles, clasificado por Colciencias en la categoría A.

Bibliografía

- Barragán, D., Suárez, M. F., Hernández, G., Físicoquímica Experimental: Procesos de Transporte y Cinética Química., Colección Notas de Clase, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2002, pp. 44-48.
- Bejan, A., Entropy generation minimization., The method of thermodynamic optimization of finite-size systems and finite-time processes., CRC Press, New York, 1996.
- Bejan, A., Advanced engineering thermodynamics., 3th Edition, John Wiley, Hoboken-New Jersey, 2006, pp. 656-665
- Danielewicz-Ferchmin, I., Ferchmin, A. R., A check of Prigogine's theorem of minimum entropy production in a rod in a nonequilibrium stationary state., American Journal of Physics, Vol. 68, No. 10, 2000, pp. 962-965 (Críticas a este trabajo fueron dadas por: Palfy-Muhoray, P., American Journal of Physics., Vol. 69, No. 7, 2001, pp. 825-826 y Hoover, W. G., American Journal of Physics., Vol. 70, 2002, pp. 452.)
- Shoemaker, D. P., Garland, C. W., Nibler, J. W., Experiments in Physical Chemistry, 7th Edition, McGraw-Hill, 2003, pp.183-184.
- Incropera, F. P., De Witt, D. P., Introduction to heat transfer., 2nd Edition, John Wiley, New York, 1990, pp. 13-20, 80-86, 226-236.
- Kjelstrup, S., Bedeaux, D., Johannessen, E., Elements of Irreversible Thermodynamics for Engineers., 2nd Edition, Tapir Academic Press, Trondheim-Norway, 2006.
- Onsager, L., Reciprocal relations in irreversible processes I., Physical Review, Vol. 37, 1931 a, pp. 405-426.

- Onsager, L., Reciprocal relations in irreversible processes II., *Physical Review*, Vol. 38, 1931b, pp. 2265-2279.
- Prigogine, I., Glansdorff, P., *Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations.*, Wiley-Interscience, New York, 1971, pp. 34-38.
- Prigogine, I., Kondepudi, D., *Modern Thermodynamics: From heat engines to dissipative structures.*, John Wiley, England, 1998, pp. 92-94, 385-426.
- Ross, J., Hunt, K. L. C., Hunt, P. M., Dissipation in steady states of chemical systems and deviations from minimum entropy production., *Physica A*, Vol. 147, No. 1-2, 1987, pp. 48-60.
- Ross, J., Hunt, K. L. C., Hunt, P. M., Deviations from minimum entropy production at steady states of reacting chemical systems arbitrarily close to equilibrium., *Physica A*, Vol. 154, 1988, pp. 207-211.
- Sabater, B., Are organisms committed to lower their rates of entropy production? Possible relevance to evolution of the Prigogine theorem and the ergodic hypothesis., *Biosystems*, Vol. 83, 2006, pp. 10-17.
- Salamon, P., Hoffmann, K. H., Schubert, S., Berry, R. S., Andresen, B. What conditions make minimum entropy production equivalent to maximum power production?., *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, Vol. 26, 2001, pp. 73-83.
- Van Rysselberghe, P., *Thermodynamics of irreversible Processes*, Hermann, Paris, 1963, pp. 29-31.