

**ANÁLISIS DE LA PRODUCCIÓN DE ENTROPIA EN UNA MÁQUINA TERMICA OPERADA CON UN SISTEMA QUÍMICO NO-LINEAL****ANALYSIS OF ENTROPY PRODUCTION IN A THERMAL ENGINE POWERED BY A NONLINEAR CHEMICAL SYSTEM**

J. Villanueva-Marroquín y D. Barragán*

*Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia
Cra 30 # 45-03, Bogotá, Colombia.*

Recibido 30 de Junio 2008; Aceptado 3 de Marzo 2009

Resumen

Con el propósito de minimizar la velocidad de producción de entropía -dissipación termodinámica- durante un proceso químico, la segunda ley de la termodinámica se aplica al estudio de una máquina térmica sujeta a procesos isotérmicos de expansión-compresión. Se determina la magnitud del coeficiente global de transferencia de calor ($W m^{-2} K^{-1}$) del pistón que minimiza la dissipación termodinámica cuando éste es conducido por la reacción química $A \rightarrow B$, representada en régimen oscilatorio por el modelo termocinético de Sal'nikov.

Palabras clave: optimización basada en la segunda ley la termodinámica, velocidad de producción de entropía, dissipación termodinámica, modelo de Sal'nikov, oscilador termocinético.

Abstract

Second law optimization is applied to study a thermal engine driven by a thermokinetic oscillator. The Sal'nikov model is used to modeling the net process $A \rightarrow B$, which for given values of the control parameters exhibits nonlinear behavior like oscillations in temperature and concentrations. Constant of global heat transfer in $W m^{-2} K^{-1}$ for the engine which minimizes the rate of entropy production during transformation is obtained after numerical evaluation.

Keywords: second law optimization, rate of entropy production, thermodynamic dissipation, Sal'nikov model, thermokinetic oscillator

1. Introducción

El estudio de la eficiencia de procesos basándose en la segunda ley de la termodinámica se lleva a cabo con los métodos de la termodinámica de los procesos irreversibles. La transformación de la materia y el aprovechamiento de la energía disponible, ya sea en la industria o en sistemas biológicos, tienen lugar en dispositivos que funcionan con determinada eficiencia según las restricciones impuestas por los parámetros de control, la interacción con el entorno y la naturaleza del sistema (Kjeslstrup S, 2006). Al considerar procesos reversibles la termodinámica clásica de los estados de equilibrio permite determinar sin ambigüedad la eficiencia de un dispositivo. Dicho de otra manera, bajo la presunción de que la producción interna de entropía es cero (la debida a la naturaleza irreversible de un proceso), se determina la mínima cantidad de energía que se requiere suministrar a un dispositivo para que

producto de una determinada transformación se obtenga el máximo beneficio (Denbigh, 1956). La termodinámica de los procesos irreversibles, (TPI), es la única teoría que permite deducir y describir correctamente ecuaciones fenomenológicas de los procesos de transporte, permitiendo analizar el acople entre procesos de diferente naturaleza (Kjelstrup-Ratkje, 1988; 1995). A partir de un riguroso análisis termodinámico de un sistema, de sus variables, de las restricciones y de la interacción con el entorno, la TPI permite deducir ecuaciones para el cálculo de la velocidad de producción de entropía asociada a la irreversibilidad de los procesos, permitiendo verificar de esta manera la validez de los análisis realizados y la consistencia de las ecuaciones fenomenológicas deducidas. La optimización de procesos según la segunda ley de la termodinámica tiene por objetivo minimizar la velocidad de producción de entropía asociada, para esto es necesario encontrar como contribuye a ésta

* Autor para la correspondencia. E-mail: dabarraganra@bt.unal.edu.co, dabarraganra@gmail.com
Fax (+57-1) 3165220

cada proceso irreversible presente en el sistema (Salamon, 2002). Dependiendo del enfoque que se dé al problema durante el estudio de la optimización se habla de producción de entropía, de destrucción de exergía, de trabajo perdido, de calor no compensado, de disipación o de la relación entre ellas (Bejan, 2002 y 2006; Sato N, 2004). Para llevar a cabo un adecuado estudio de optimización hay que tener presente que no siempre minimizar alguna de las cantidades antes mencionadas implica necesariamente maximizar los beneficios o la eficiencia, ya que esto depende de las restricciones impuestas al sistema (Bejan, 1996; Salamon, 2001).

En este trabajo se deduce una expresión matemática para cuantificar la velocidad de producción de entropía de un dispositivo que interacciona con el entorno intercambiando calor y trabajo mecánico (*presión-volumen*). El dispositivo es un reactor con pared móvil – pistón –, al interior del cual tiene lugar la reacción $A \rightarrow C$. El dispositivo intercambia calor y trabajo con el entorno debido a la exotermicidad de la reacción y a que ésta ocurre en fase gaseosa desplazando la pared móvil. Estos procesos energéticos están restringidos por la magnitud del coeficiente global de transferencia de calor del dispositivo provocando diferencias en la temperatura del sistema con respecto al entorno. Para modelar la reacción $A \rightarrow B$ se adopta como esquema de reacción el propuesto por Sal'nikov, el cual tiene como característica principal introducir una instabilidad en el sistema como consecuencia de la variación no-lineal de la temperatura (Delgado, 1994; Gray, 1988 a y b). Esta inestabilidad hace que el sistema exhiba oscilaciones en la concentración y en la temperatura durante el transcurso de la reacción, lo cual resulta interesante desde el punto de vista práctico al contar con un dispositivo que interacciona periódicamente con el entorno sin requerimientos energéticos adicionales a los del proceso en sí. El estudio se realiza imponiendo como restricción la transformación total de una cantidad dada A en C , para ciertos valores de los parámetros fisicoquímicos como son: constantes cinéticas, energía de activación y entalpía de reacción. Determinar la magnitud del coeficiente global de transferencia de calor que minimiza la velocidad de producción de entropía en el dispositivo, bajo las restricciones impuestas, es el objetivo principal del presente trabajo.

2. El modelo termocinético de Sal'nikov

La combustión de hidrocarburos a altas temperaturas y la dinámica termocinética no-lineal asociada, es un área de extensa investigación por ser la fuente de energía para el funcionamiento de máquinas de combustible. Para ciertas magnitudes de los parámetros de control durante la combustión se observan oscilaciones en la presión (frente de llama fría) y el “golpeteo”, que es aquel sonido asociado a

una máquina de combustión que tiene consecuencias nocivas en el funcionamiento mecánico de la celda de combustión (Griffiths, 2002). El siguiente esquema de reacción propuesto por Sal'nikov, es considerado como el primer modelo sencillo que describe lo que sucede durante un proceso de combustión (Gray, 1988 Griffiths, 2002 y las referencias citadas allí):



El modelo de Sal'nikov, Ec. (1), describe mediante dos pasos consecutivos elementales de reacción la transformación no-isotérmica del reactivo A en el producto C , a través del intermediario de reacción B . El modelo considera que el paso (1.1) es independiente de la temperatura con energía de activación igual a cero, mientras que el paso (1.2) es térmicamente activado. A partir de la ley de acción de masas se establecen las ecuaciones cinéticas para el balance de masa del modelo de Sal'nikov en sistema cerrado

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A \quad (2.1)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A - k_2 B \quad (2.2)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2 B \quad (2.3)$$

donde las letras A , B y C indican de manera simplificada la concentración molar de las respectivas especies. Despues de integrar la Ec. (2.1) y reemplazar el resultado en la Ec. (2.2) obtenemos la Ec. (3):

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A_0 e^{-k_1 t} - k_2 B \quad (3)$$

donde A_0 es para la concentración molar inicial del reactivo A . Por tratarse de un sistema cerrado las concentraciones de los reactivos y productos exhiben comportamiento monotónico de acuerdo a lo demandado por la segunda ley de la termodinámica, Ecs. (2.1) y (2.3), mientras que los intermediarios de reacción pueden mostrar comportamientos complejos, los cuales pueden ser oscilatorios. La Ec. (3) puede tener soluciones no triviales, dependiendo de cómo varíe la constante cinética k_2 en función de la temperatura y del tiempo.

Balance energético a volumen constante. Considerando que la transformación de A en C tiene lugar en un reactor idealizado a volumen constante como el de la Fig. 1.a, es decir mezcla de reacción homogénea en fase líquida, agitación constante y ausencia de procesos disipativos relacionadas con fricción; el balance de energía involucra dos procesos de diferente naturaleza, uno es el intercambio de calor entre sistema-alrededores y el otro la reacción química.

La Ec. (4) muestra el respectivo balance de energía, donde el primer término de la derecha de la ecuación corresponde a la *ley de enfriamiento de*

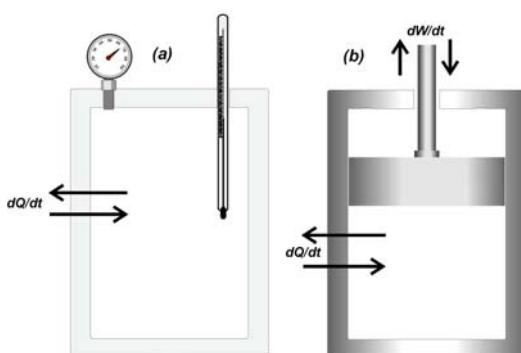


Fig. 1. Esquema de reactor para el estudio de la reacción termocinética de Sal'nikov. (a) reactor a volumen constante; la interacción con el entorno es únicamente a través del intercambio de calor, (b) reactor cilíndrico con pistón; la interacción con el entorno se da por intercambio de calor y trabajo.

Newton para la transferencia de calor, mientras que el segundo término a la derecha de la ecuación corresponde a la exotermicidad del proceso químico (Bejan, 2006).

$$VC_p \frac{dT}{dt} = -K_d S(T - T^*) + k_2 B \Delta_r H \quad (4)$$

En la anterior ecuación ρ es para la densidad de la mezcla de reacción (se supone permanece constante e independiente de la temperatura), C_p es la capacidad calorífica molar, K_d es la constante global de transferencia de calor en $W m^{-2} K^{-1}$, S es para la superficie del reactor, $\Delta_r H$ la entalpía de reacción, V es para el volumen del reactor, T^* es la temperatura del entorno y k_2 es la constante cinética de la Ec. (1.2). La dependencia de k_2 con la temperatura se asume según el modelo de Arrhenius, $k_2 = Z \exp(-E_{a,2}/RT)$, donde Z es el factor de frecuencia, el cual se asume queda determinado a partir de la magnitud de k_2 a la temperatura del entorno, así: $Z = k_{2,0} \exp(E_{a,2}/RT^*)$, donde $k_{2,0}$ es k_2 a la temperatura T^* .

Las Ecs. (3) y (4) establecen el modelo termocinético de Sal'nikov, con los siguientes parámetros de control: las constantes cinéticas k_1 y $k_{2,0}$, concentración inicial de A (A_0), entalpía de reacción $\Delta_r H$, temperatura del entorno T^* y la constante global de transferencia de calor K_d . Para facilitar la solución numérica, las Ecs. (3) y (4) se expresan en variable reducida de la siguiente manera (ver Apéndice)

$$\frac{d\beta}{d\tau} = e^{-\tau} - u_1 e^{-\frac{P}{\theta}} \beta \quad (5.1)$$

$$\frac{d\theta}{d\tau} = -u_2 (\theta - 1) + u_3 e^{-\frac{P}{\theta}} \beta \quad (5.2)$$

Al sistema de Ecs. (5) se llegó al reemplazar en las Ecs. (3) y (4) el siguiente conjunto de variables adimensionales: $\beta = B / A_0$, $\theta = T / T_0$, $\tau = k_1 t$; donde A_0 indica la concentración molar inicial de

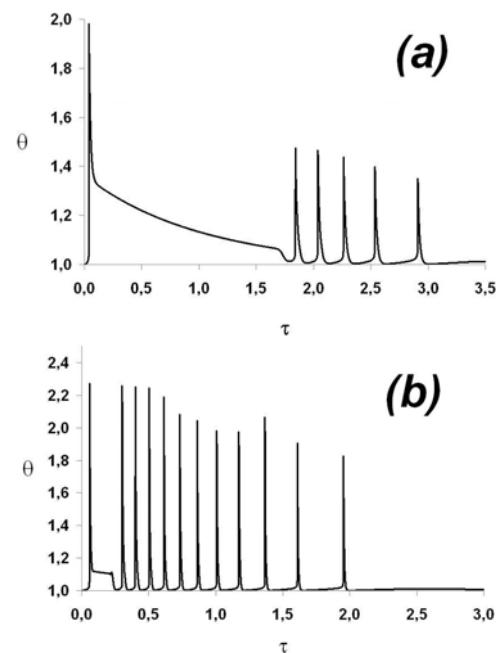


Fig. 2. Comportamiento oscilatorio de la temperatura en función del tiempo para el modelo termocinético de Sal'nikov, para dos diferentes valores de la constante global de transferencia de calor, después de resolver las Ecs. (5) con los siguientes parámetros: $k_1 = 0.4 s^{-1}$, $k_{2,0} = 0.5 s^{-1}$, $E_{a,2} = 166 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r H = 400 \text{ kJ mol}^{-1}$, $S = 0.05 \text{ m}^2$, $V = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, $C_p = 150 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$, $A_0 = 3.0 \text{ mol m}^{-3}$, $T_0 = T^0 = 298.15 \text{ K}$ (a) $K_d = 90 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, (b) $K_d = 250 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

la sustancia A , B la concentración molar de B , T_0 la temperatura inicial del sistema (la cual puede ser igual o diferente a la temperatura del entorno T^*). La Fig. 2 muestra el comportamiento oscilatorio de la temperatura para dos diferentes valores del coeficiente global de transferencia de calor, al integrar numérica de las Ecs. (5) utilizando la subrutina DLSODE para el método de Gear (Hindmarsh, 1972).

Balance energético a volumen variable. Ahora se considera que la reacción $A \rightarrow C$ tiene lugar en fase gaseosa y en un reactor cerrado, idealizado y cilíndrico con pared móvil (pistón) de masa m_p y radio r_p , como el que se muestra en la Fig. 1.b. Para el balance de energía, adicional a la transferencia de calor y la exotermicidad de la reacción, debemos tener en cuenta el intercambio de trabajo entre sistema y alrededores que se da a través de la pared móvil (pistón) cuando la fase gaseosa experimenta cambios en la composición y en la temperatura, cantidad que aparece en el tercer término al lado derecho de la Ec. (6):

$$n_{A_0} \bar{C}_p \frac{dT}{dt} = -K_d S(T - T^*) + k_2 B \Delta_r H - P \frac{dV}{dt} \quad (6)$$

donde \bar{C}_p es para la capacidad calorífica molar, n_{A_0} es para la cantidad inicial de sustancia A en moles,

$n_{A_0} = n_A + n_B + n_C = \text{cte}$; P^* es la presión de oposición dada por el pistón al sistema, $P^* = m_p g / \pi r_p^2$. Estrictamente $P^* = \frac{m_p g}{\pi r_p^2} + P^0$,

donde P^0 es la presión del entorno, solo que en los cálculos se ajusta la m_p para tener en cuenta la presión del entorno y así evitar arrastrar en las operaciones matemáticas una constante adicional. Si la fase gaseosa es ideal, el volumen del sistema viene dado por $V = n_{A_0} RT / P^*$, así que el cambio del volumen en el tiempo se expresa en función de los cambios de temperatura de la siguiente manera

$$\frac{dV}{dt} = \frac{n_{A_0} R}{P^*} \frac{dT}{dt} \quad (7)$$

Reemplazando la Ec. (7) en (6), se obtiene el balance de energía para el dispositivo mostrado en la Fig. 1.b,

$$n_{A_0} (\bar{C}_p + R) \frac{dT}{dt} = -K_a S(T - T^*) + k_2 B A_r H \quad (7)$$

El sistema de Ecs. (2.3), (3), (7) y (8) definen el modelo de Sal'nikov en fase gaseosa cuando el volumen del sistema es variable. Para facilitar la solución numérica de las ecuaciones anteriores, éstas se expresan en variable reducida de la siguiente manera (ver Apéndice):

$$\frac{dy}{d\tau} = u_1 e^{-\frac{P}{\theta}} \beta \quad (9.1)$$

$$\frac{d\beta}{d\tau} = e^{-\tau} - u_1 e^{-\frac{P}{\theta}} \beta \quad (9.2)$$

$$\frac{d\theta}{d\tau} = -u_4 \delta(\theta - 1) + u_5 e^{-\frac{P}{\theta}} \beta \quad (9.3)$$

$$\frac{d\varphi}{d\tau} = u_6 \frac{d\theta}{d\tau} \quad (9.4)$$

Al sistema de Ecs. (9) se llega a través del siguiente conjunto de variables adimensionales: $\gamma = C / A_0$, $\beta = B / A_0$, $\theta = T / T_0$, $\tau = k_1 t$, $\varphi = V / \pi r_p^3$, $d = S / \pi r_p^2$. La Fig. 3 muestra el resultado de las Ecs. (9), después de integración numérica utilizando la subrutina DLSODE para el método de Gear (Hindmarsh, 1972), para el comportamiento oscilatorio de la temperatura y del producto de reacción para dados valores de los parámetros de control.

3. Análisis termodinámico

Al final de cualquier proceso químico se tiene que la materia prima ha sido transformada en productos, los cuales usualmente se entregan al usuario en las condiciones de su entorno. Con esta consideración la primera ley de la termodinámica permite evaluar el cambio energético del proceso, durante el tiempo de operación del mismo, así (Eu, 1988; 1999)

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\delta Q}{dt} - P \frac{dV}{dt} + \frac{\delta W}{dt} \quad (10)$$

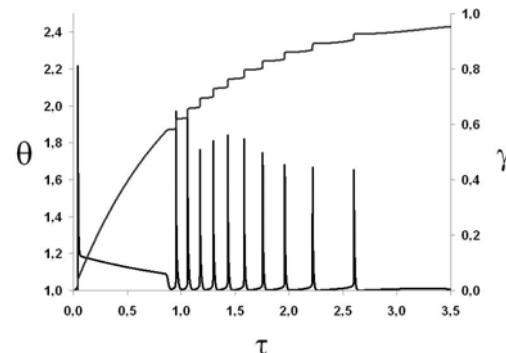


Fig. 3. Comportamiento oscilatorio de la temperatura (θ) y del producto $C(\gamma)$ en función del tiempo, para el modelo termocinético de Sal'nikov después de resolver las Ecs. (9) con los siguientes parámetros: $k_1 = 0.4 \text{ s}^{-1}$, $k_{2,0} = 0.5 \text{ s}^{-1}$, $E_{a,2} = 166 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H = 400 \text{ kJ mol}^{-1}$, $K_d = 2500 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, $S = 0.05 \text{ m}^2$, $m = 125 \text{ kg}$, $V = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, $C_p = 30.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $A_0 = 3.0 \text{ mol m}^{-3}$, $P^* = 746.6 \times 10^{-2} \text{ atm}$, $T_0 = T^0 = 298.15 \text{ K}$.

Cada uno de los términos de la Ec. (10) se pueden leer de la siguiente manera: $\delta Q / dt$ es la potencia térmica involucrada durante la transformación de la materia, $P \frac{dV}{dt}$ es la potencia mecánica de expansión-compresión que tiene lugar entre sistema y el entorno durante el proceso y, $\delta W / dt$ es el trabajo proporcionado al sistema para llevar a cabo la transformación de la materia durante el proceso. Esta última cantidad es mínima cuando se logra suministrar la mínima cantidad de energía para llevar a cabo la transformación, sin modificación alguna del entorno. Siguiendo este postulado la Ec. (10) se puede escribir teniendo en cuenta el entorno del sistema, de la siguiente manera:

$$\frac{dE}{dt} = -\left(\frac{\delta Q}{dt} \right)^* - P \frac{dV}{dt} + \frac{\delta W}{dt} \quad (11)$$

Ahora, la Segunda Ley de la Termodinámica postula que el cambio en la entropía de la materia prima durante el proceso más el cambio en la entropía del entorno debe satisfacer la siguiente desigualdad

$$dS + dS^* \geq 0 \quad (12)$$

donde la igualdad se cumple para un proceso termodinámicamente reversible y la desigualdad para uno irreversible. Como el proceso transforma irreversiblemente la materia, el balance entropía para esta se describe mediante la siguiente ecuación (Eu, 2002; Sato, 2004)

$$dS = d_i S + d_f S \quad (13)$$

donde $d_i S$ es la contribución positiva al cambio en la entropía del sistema debido a la naturaleza irreversible de la transformación y $d_f S$ es el intercambio de entropía entre el sistema y el entorno. Del postulado asumido para la Ec. (11) es claro que $d_f S + dS^* = 0$, por consiguiente la Ec. (12) se escribe del siguiente modo,

$$dS + dS^* = d_i S \quad (14)$$

Si se expresa el cambio por unidad de tiempo durante el proceso, entonces de la Ec. (14) se obtiene:

$$\frac{dS}{dt} + \left(\frac{dS^*}{dt} \right)^* = \frac{d_i S}{dt} \quad (15)$$

Al reemplazar la Ec. (15) en (11), se llega a que:

$$\frac{\delta W}{dt} = \frac{dE}{dt} + P \cdot \frac{dV}{dt} - T \cdot \frac{dS}{dt} + T \cdot \frac{d_i S}{dt} \quad (16)$$

La Ec. (16) muestra claramente que la cantidad $d_i S/dt$, velocidad de producción de entropía debido a la naturaleza irreversible del proceso (o velocidad de producción interna de entropía), contribuye positivamente al trabajo que hay que suministrar por unidad de tiempo para llevar a cabo la transformación de la materia prima. De otro modo, la Ec. (16) dice que cuando el proceso es reversible, $d_i S/dt=0$ y $\delta W/dt$ es mínima (Denbigh K G, 1956; Kjelstrup S, 2006).

En este trabajo se muestra que a partir del adecuado planteamiento termodinámico del proceso, es posible encontrar una expresión para $d_i S/dt$ en función de parámetros fisicoquímicos del proceso y de los que caracterizan el reactor. De esa manera es posible explorar las condiciones de operación, de modo que sin modificar el objetivo final del proceso, la transformación de la materia prima, se logre disminuir la cantidad adicional de trabajo que hay que suministrar por unidad de tiempo, como secuencia la irreversibilidad termodinámica de la transformación. En este trabajo se denomina a la función $d_i S/dt$ como *dissipación termodinámica*, significando con esto el trabajo extra que demanda el proceso irreversible y es disipado o perdido por el sistema (Barragán, 2001; Eu, 2002)).

Gas ideal en un pistón. Como estrategia para deducir la expresión general de la función *dissipación termodinámica*, se comparan entre si el proceso de expansión reversible y el de expansión irreversible, teniendo presente que la entropía es función de estado y que el proceso que interesa analizar tiene por objetivo transformar la materia entre determinados estados inicial y final.

La Fig. 4 muestra los subsistemas s_1 y s_2 separados por una pared móvil diatérmica (pistón). El sistema total está rodeado de una pared rígida diatérmica y se encuentra sumergido en un termostato. Los subsistemas s_1 y s_2 son gases ideales con las siguientes restricciones iniciales: $T_{s_1} = T_{s_2}$, $V_{s_1} = V_{s_2}$, $P_{s_1} > P_{s_2}$. Adicionalmente se considera que el único proceso irreversible que tiene lugar en el sistema es el de expansión-compresión, de esta manera se descarta fricción entre paredes. De la primera ley de la termodinámica el balance de energía para el sistema de la Fig. 4, es

$$\begin{aligned} dE_{s_1+s_2} &= dE_{s_1} + dE_{s_2} \\ &= (\delta Q_{s_1} + \delta W_{s_1}) + (\delta Q_{s_2} + \delta W_{s_2}) \end{aligned} \quad (17)$$

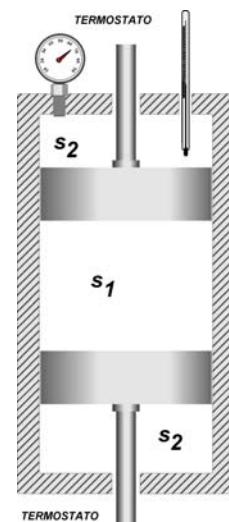


Fig. 4. Esquema del sistema utilizado para el análisis termodinámico de la función *dissipación termodinámica*, Ec. (25). El subsistema s_1 interacciona con s_2 a través de pared móvil (pistón) bajo condiciones isotérmicas.

Teniendo presente que para gases ideales bajo condiciones isotérmicas se cumple que $dE = 0$ (Sato, 2004), y que bajo las restricciones impuestas $dV_{s_1} = -dV_{s_2}$, se obtiene de la Ec. (17) que:

$$\delta Q_{s_1} = -\delta W_{s_1} = P_{s_1} dV_{s_1} \quad (18.1)$$

$$\delta Q_{s_2} = -\delta W_{s_2} = -P_{s_2} dV_{s_2} \quad (18.2)$$

si el proceso es reversible.

Ahora, de la segunda ley de la termodinámica el balance de entropía para el sistema de la Fig. 4 es,

$$dS_{s_1+s_2} = dS_{s_1} + dS_{s_2} \quad (19)$$

Al reemplazar las Ecs. (18) en (19), se obtiene la expresión que muestra como calcular el cambio de entropía durante un proceso de expansión-compresión reversible para un sistema con gases ideales, Ec. (20)

$$dS_{s_1+s_2} = \frac{dV_{s_1}}{T^*} (P_{s_1} - P_{s_2}) \quad (20)$$

donde T^* es la temperatura del termostato (entorno).

Ahora, si a diferencia de la consideración de reversibilidad realizada para llegar al sistema de Ecs. (18), el proceso de expansión-compresión es irreversible, entonces hay que tener en cuenta que el sistema se expande o comprime contra la presión del entorno, así se obtiene de la Ec. (17)

$$\delta Q_{s_1} = -\delta W_{s_1} = P_{s_2} dV_{s_1} \quad (21.1)$$

$$\delta Q_{s_2} = -\delta W_{s_2} = -P_{s_1} dV_{s_2} \quad (21.2)$$

Después de reemplazar las Ecs. (21) en (14), teniendo en cuenta la Ec. (19), se llega a la expresión para el cálculo de los cambios de entropía en el sistema cuando tienen lugar procesos irreversibles de expansión-compresión de gases ideales, Ec. (22)

$$dS_{s_1+s_2} = \frac{dV_{s_1}}{T} (P_{s_1} - P_{s_2}) + d_i S \quad (22)$$

Las Ecs. (20) y (22) cuantifican el mismo cambio de entropía para procesos de diferente naturaleza termodinámica, bajo las restricciones de idénticos estados inicial y final (obviamente el proceso fisicoquímico es el mismo). De esta manera al igualar (20) y (22) se obtiene la expresión para el cálculo de la producción entropía debida a la naturaleza irreversible de la transformación

$$d_i S = 2 \frac{dV_{s_1}}{T} (P_{s_1} - P_{s_2}) \quad (23)$$

La Ec. (23) siempre es una cantidad positiva ya se trate de un proceso de expansión o de compresión. Finalmente la velocidad de producción de entropía, *disipación termodinámica*, viene dada a partir de la Ec. (23) por

$$\frac{d_i S}{dt} = 2 \left(\frac{P_{s_1} - P_{s_2}}{T} \right) \frac{dV_{s_1}}{dt} \quad (24)$$

Sin pérdida de generalidad se considera que el subsistema s_2 es el entorno, el cual siempre estará a T^* y P^* constantes, de este modo finalmente la Ec. (24) queda como:

$$T^* \frac{d_i S}{dt} = 2 (P_{s_1} - P^*) \frac{dV_{s_1}}{dt} \quad (25)$$

siendo s_1 el sistema objeto de estudio. La Ec. (25) constituye la ecuación general de trabajo para el cálculo de la función *disipación* durante un proceso irreversible de expansión isotérmica.

Modelo termocinético de Sal'nikov en un pistón. Hasta el momento se ha mostrado que la cinética del modelo de Sal'nikov se puede seguir a través del sistema de Ecs. (2) y (3), y que los cambios en la temperatura del sistema debidos al proceso y a la interacción con el entorno vienen descritos por las Ecs. (4) ó (8). También en la sección anterior se mostro cómo se dedujo la Ec. (25) para la *disipación termodinámica* asociada a procesos isotérmicos irreversibles de expansión-compresión, cuando el sistema es un gas ideal. No es posible deducir una ecuación como la (25) para un proceso no-isotérmico de expansión-compresión, así que para utilizar la Ec. (25) en el estudio del modelo de Sal'nikov se considera que éste sucede en una secuencia finita de pseudo-estados de equilibrio, a través de los cuales el sistema continuamente se equilibra térmicamente con un termostato que cambia de temperatura al ritmo que lo hace el sistema. Esta es una situación hipotética que tiene por objetivo utilizar la Ec. (25) para poder evaluar de manera sencilla la *disipación* en el reactor bajo condiciones no-isotérmicas.

La forma como se lleva a cabo la secuencia de pseudo-estados de equilibrio durante el proceso no-isotérmico se ilustra en la Fig. 5 y se explica de la siguiente manera. En un instante de tiempo, t_0 , el sistema se encuentra en equilibrio, $P_0 = P^*$, con un volumen V_0 y temperatura T_0 , en este instante de tiempo la temperatura cambia de T_0 a T_1 y la presión

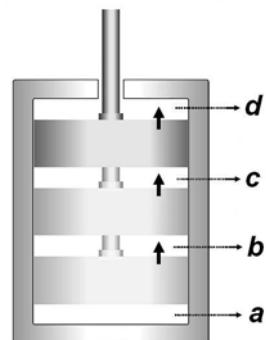


Fig. 5. Esquema propuesto para discretizar la Ec. (25) en secuencia finita de etapas isotérmicas. En cada etapa el sistema experimenta un cambio en la temperatura según el modelo de Sal'nikov, a continuación el sistema cambia de presión y experimenta el proceso isotérmico de expansión-compresión. a. $t_0, T_0, V_0, P_{gas} = P^*$, b. $T_1, \left(P_{gas} = \frac{nRT_1}{V_0} \right) \xrightarrow{t_1=t_0+\Delta t} T_1, V_1, P_{gas} = P^*$, c. $T_2, \left(P_{gas} = \frac{nRT_2}{V_1} \right) \xrightarrow{t_2=t_0+\Delta t} T_2, V_2, P_{gas} = P^*$, d. $T_i, \left(P_{gas} = \frac{nRT_i}{V_{i-1}} \right) \xrightarrow{t_i=t_0+\Delta t} T_i, V_i, P_{gas} = P^*$.

cambia a $P_i = nRT_i / V_0$; a continuación en el intervalo de tiempo del proceso, $t_i = t_0 + \Delta t$, el sistema se expande o comprime isotérmicamente (T_i constante) hasta que se logra el equilibrio $P_i = P^*$ con $V_i = nRT_i / P^*$. Este análisis se repite cada vez que cambie la temperatura del sistema, evaluando para cada intervalo de tiempo la *disipación termodinámica* según la Ec. (25).

4. Resultados y discusión

En las figs. 2 y 3 se muestra la dinámica oscillatoria del modelo de Sal'nikov. Mientras la reacción avanza hacia la transformación total del reactivo *A* en el producto *C*, la concentración del intermediario de reacción *B* y la temperatura del sistema presentan variaciones periódicas en su magnitud. Cuando la reacción de Sal'nikov tiene lugar en un reactor como el ilustrado en la Fig. 1.a, la única interacción con el entorno es el flujo de calor a través de las paredes, cuya magnitud es esencialmente determinada por la constante global de transferencia de calor, K_d . La constante K_d está directamente relacionada con la geometría del reactor y con las propiedades fisicoquímicas del material. En la Fig. 2 se aprecia que al aumentar la magnitud de K_d disminuye el tiempo de reacción y aumenta el número de oscilaciones la variación en la temperatura que experimenta el sistema durante el avance de la reacción. De los diferentes parámetros de control que se tienen para el modelo de Sal'nikov, concentración,

constantes cinéticas, entalpía de reacción, energía de activación, temperatura; la constante K_d , como parámetro de diseño de un proceso, es tal vez la de mayor relevancia y la que se encuentra más al alcance del experimentador. Para establecer el valor de K_d que contribuye a minimizar la magnitud de la *disipación termodinámica*, de modo que, como lo muestra la Ec. (16), se minimice el costo y se maximice el beneficio del proceso, se hace uso del formalismo termodinámico que llevó a la Ec. (25). De la Ec. (5) no se puede evaluar directamente la *disipación termodinámica* debido a que los dos pasos elementales del modelo de Sal'nikov se plantearon cinéticamente en una dirección, haciendo que la afinidad termodinámica sea infinita (Ross J, 1988; Barragán D, 2001; Sato N, 2004). Así que si se considera que en un dispositivo como el que se muestra en la Fig. 1.b, el cual contiene un gas ideal, tienen lugar cambios en la temperatura según la dinámica de las Ecs. (5), entonces podremos evaluar indirectamente la *disipación termodinámica* del modelo de Sal'nikov según la Ec. (25). Una vez que el proceso está completo, $A \rightarrow C$, para dados valores de los parámetros de control, ver Fig. 2, la magnitud de la *disipación termodinámica* se calcula como el valor promedio, $\langle \sigma \rangle$, a lo largo de la trayectoria en el tiempo del proceso, τ_R , según la Ec. (26) (Barragán, 2001 y 2006; Eu, 2002)

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{\tau_R} \int_0^{\tau_R} T \left(\frac{d_i S}{dt} \right) dt \quad (24)$$

La Fig. 6 muestra como varía la *disipación termodinámica* promedio para el modelo de Sal'nikov, cuando bajo las restricciones dadas en la Fig. 2 se varía la magnitud de la constante global de transferencia de calor. El intervalo evaluado para K_d es aquel en el cual el modelo exhibe comportamiento oscilatorio, por fuera de éste el comportamiento del sistema es monotónico con un incremento constante en la temperatura. Lo interesante de estudiar el modelo en este intervalo es la variación periódica de expansión-compresión que experimenta el sistema a lo largo del proceso. En la Fig. 6 se aprecia un mínimo claramente definido alrededor de $44 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, el cual significa el diseño más adecuado para llevar a cabo la reacción de Sal'nikov con la *mínima disipación termodinámica promedio*, dadas ciertas restricciones en los parámetros de control.

Si un dispositivo como el de la Fig. 1.b, en lugar de un gas ideal contiene el modelo de Sal'nikov en fase gaseosa descrito por el sistema de Ecs. (9), la dependencia de la *disipación termodinámica promedio* en función de la constante global de transferencia de calor tiene la forma mostrada en la Fig. 7.

Los valores dados a los parámetros de control son los de la Fig. 3, con el propósito de poder comparar directamente con los resultados mostrados en la Fig. 6. En estas condiciones es el proceso es el mismo, y al igual que en la Fig. 6 se aprecia un mínimo claramente definido alrededor de 710 W m^{-2} .

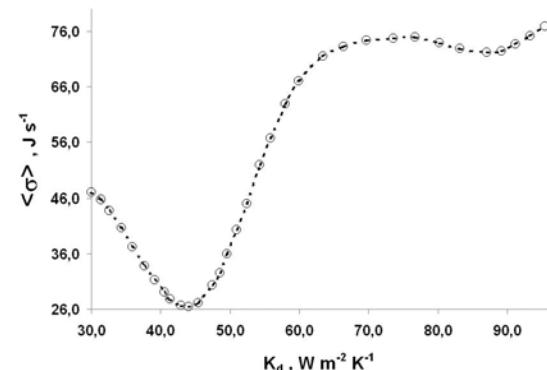


Fig. 6. Variación de la *disipación termodinámica promedio* en función de la constante global de transferencia de calor, cuando el modelo termocinético de Sal'nikov, Ecs. (5) se resuelve en un reactor del tipo mostrado en la Fig. 1.(a).

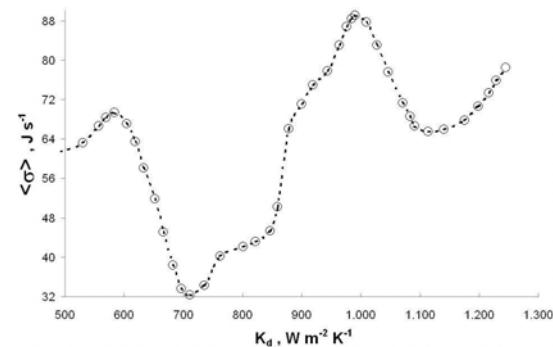


Fig. 7. Variación de la *disipación termodinámica promedio* en función de la constante global de transferencia de calor, cuando el modelo termocinético de Sal'nikov, Ecs. (9) se resuelve en un reactor del tipo mostrado en la Fig. 1.(b).

K^{-1} . El intervalo de K_d donde se observa el comportamiento oscilatorio del modelo de Sal'nikov en fase gaseosa se da a magnitudes mayores, comparado con el de fase líquida de la Fig. 6. La diferencia en magnitudes para K_d se atribuye directamente a las propiedades fisicoquímicas del reactor que se requieren para llevar a cabo el proceso en una u otra fase, y la diferencia en la magnitud de la *disipación termodinámica promedio* en el mínimo, 26 y 32 J s^{-1} , se atribuye directamente a la diferencia en los cambios en temperatura que experimenta el sistema en una u otra fase a esos valores de K_d , como se aprecia al comparar las Figs. 2 y 3.

Conclusiones

Utilizando un ejemplo sencillo, pero de interés tanto teórico como práctico como es el modelo termocinético de Sal'nikov, se aplica la segunda ley de la termodinámica para deducir una expresión que permite cuantificar la velocidad de producción de entropía debida a procesos irreversibles, cantidad que denominamos *disipación termodinámica*. La *disipación termodinámica* no se puede evaluar

directamente en la cinética del modelo, Ecs. (2) y (3), debido a que la afinidad termodinámica en el modelo es infinita, pero ésta si se podría evaluar directamente en el balance energético (Ross J, 2005). En este trabajo se propone evaluar la *disipación termodinámica* en una máquina térmica como lo es un pistón (figs. 1.b, 4 y 5) para lo cual se dedujo, bajo la rigurosidad de la segunda ley de la termodinámica, la Ec. (25) para procesos isotérmicos de expansión-compresión (ver Delgado E J, 1996, para una aproximación diferente al problema). La Ec. (25) se aplica para el estudio de un proceso no-isotérmico, bajo la suposición de una secuencia de pseudo-estados de equilibrio cada uno a temperatura diferente, permitiendo encontrar numéricamente, sin ambigüedad, la magnitud del parámetro K_d que minimiza la *disipación termodinámica* en el sistema de interés. Los resultados anteriores se pueden ampliar al considerar variaciones en otros parámetros de control, como son las concentraciones, la temperatura inicial y la del entorno, la densidad del sistema, la capacidad calorífica, etc.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional de Colombia por la financiación de los proyectos DIB-803770, DIB-803734 y DINAIN 20601002443. Agradecemos a Miguel A. Montero-Páez por el diseño de las figuras.

Referencias

- Barragán, D., Robles, E. (2006). Termodinámica de los procesos irreversibles de un metabolismo. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias* 30, 419-434.
- Barragán, D., Eu, B. C. (2001). Irreversible thermodynamics of neural networks: calortropy production in logic operations. *Journal of Physical Chemistry* 105B, 7104-7114.
- Bejan, A. (1996). Models of power plants that generate minimum entropy while operating at maximum power. *American Journal of Physics* 64, 1054-1059.
- Bejan, A. (2002). Fundamentals of exergy analysis, entropy generation minimization, and the generation of flow architecture. *International Journal of Energy Research* 26, 545-565.
- Bejan, A. (2006). *Advanced Engineering Thermodynamics*. 3rd Ed., Wiley.
- Delgado, E. J. (1994) Complex dynamics in a simple exothermic reaction model. *Latin American Applied Research* 24, 109-115.
- Delgado, E. J. (1996). A thermal engine driven by a thermokinetic oscillator. *Journal of Physical Chemistry* 100, 11144-11147.
- Denbigh, K. G. (1956). The second-law efficiency of chemical processes. *Chemical Engineering Science* 6, 1-9.
- Eu, B. C. (1988). Entropy for irreversible processes. *Chemical Physics Letters* 143, 65-70.
- Eu, B. C. (1999). Generalized thermodynamics of global irreversible processes in a finite macroscopic system. *Journal of Physical Chemistry* 103B, 8583-8594.
- Eu, B. C. (2002). *Generalized Thermodynamics: Thermodynamics of Irreversible Processes and Generalized Hydrodynamics*. Kluwer Academic Press, Dordrecht, Netherlands.
- Gray, B. F., Roberts, M. J (1988a). Analysis of chemical kinetic systems over the entire parameter space I. The Sal'nikov thermokinetic oscillator. *Proceedings of the Royal Society* 416A, 391-402.
- Gray, B. F., Roberts, M. J. (1988b). An asymptotic analysis of the Sal'nikov thermokinetic oscillator. *Proceedings of the Royal Society* 416A, 425-441.
- Griffiths, J. F., Whitaker, B. J. (2002). Thermokinetic interactions leading to knock during homogeneous charge compression ignition. *Combustion and Flame* 131, 386-399.
- Hindmarsh, A. C. (1972). *Livermore Solver for Ordinary Differential Equations*. Technical Report No. UCID-3001, Lawrence Laboratory, Livermore, CA.
- Kjelstrup-Ratkje, S., Førland, K. S., Førland, T. (1988). *Irreversible thermodynamics: Theory and applications*. John Wiley, Great Britain.
- Kjelstrup-Ratkje, S., De Swaan-Arons, J. (1995). Denbigh revisited: Reducing lost work in chemical processes. *Chemical Engineering Science* 50, 1551-1560.
- Kjelstrup, S., Bedeaux, D., Johannessen, E. (2006). *Elements of irreversible thermodynamics for engineers*. 2nd Edition, Tapir Academic Press, Trondheim, Norway.
- Ross, J., Irvin, B. R. (1988). Calculation of the rate of entropy production for a model chemical reaction. *Journal of Chemical Physics* 89, 1064-1068.
- Ross, J., Vlad, M. O. (2005). Exact solutions for the entropy production rate of several irreversible processes. *Journal of Physical Chemistry* 109A, 10607-10612.
- Salamon, P., Hoffmann, K. H., Schubert, S., Berry, R. S., Andresen, B. (2001). What Conditions Make Minimum Entropy Production Equivalent to Maximum Power Production? *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics* 26, 73-83.
- Salamon, P., Nulton, J. D., Siracusa, G., Limon, A., Bedeaux, D., Kjelstrup, S. (2002). A simple example of control to minimize entropy production. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics* 27, 45-55.
- Sato, N. (2004). *Chemical energy and exergy: An introduction to chemicals thermodynamics for engineers*. Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands.

