

## Clase 21 Termodinámica Irreversible:

Para incluir en el formalismo de la termodinámica procesos irreversibles debemos recordar una definición de la variación de la entropía que mencionamos cuando estudiamos los postulados.

$$dS = d_e S + d_i S,$$

donde  $d_e S$  representa el cambio de entropía debido a intercambios de energía y partículas con el exterior, que podemos escribir como en el caso de equilibrio como:

$$d_e S = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \sum \frac{\mu_i}{T} dN_i = \frac{dQ}{T},$$

mientras que  $d_i S$  a la producción de entropía por procesos irreversibles en el interior del sistema. Si consideramos el corolario de la desigualdad de Clausius  $dS \geq \frac{dQ}{T}$  llegamos a la conclusión que:

$$d_i S \geq 0 \left\{ \begin{array}{l} d_e S = 0 \text{ y } d_i S \geq 0 \text{ sistema aislado} \\ d_e S = \frac{dU + PdV}{T} \text{ y } d_i S \geq 0 \text{ sistema cerrado} \\ d_e S = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \sum \frac{\mu_k}{T} dN_k \text{ y } d_i S \geq 0 \text{ sistema abierto} \end{array} \right.$$

Recordemos el principio maximal para S: "en el estado de equilibrio, los valores que toman los parámetros extensivos en ausencia de ligaduras internas son aquellos que maximizan la entropía respecto de un conjunto de estados ligados". Esto quería decir que si tenemos un sistema compuesto con  $U, V, N$  constantes (sistema aislado), el estado de equilibrio para estos valores corresponde a  $S(U, V, N)$  sin ligaduras y esta es máxima.

Por su parte la 2da. ley establece que "la S de un sistema aislado siempre  $dS \geq 0$ ".

En ambos enunciados tenemos un sistema aislado, donde la condición de equilibrio corresponde a  $dS = 0$ , mientras que durante la evolución hacia el equilibrio se cumple  $dS > 0$ . Así, al enunciado de la segunda ley podemos reformularlo en forma más general, sin restringirnos a un sistema aislado:

"La S producida por los procesos irreversibles en el interior de un sistema cumple  $d_i S \geq 0$ ."

### Observaciones:

-Si el proceso es reversible volvemos a nuestro formalismo.

-Nuestra formulación es independiente de las ligaduras del sistema con el exterior.

-El enunciado es más fuerte, ya que establece que si nuestro sistema lo dividimos en subsistemas, para cada uno de ellos  $d_i S^n \geq 0$ , es decir, excluye la posibilidad de que para una parte del sistema  $d_i S^I \geq 0$  y para otra  $d_i S^{II} \leq 0$ , de modo que se cumpla  $d_i S = d_i S^I + d_i S^{II} \geq 0$ .

Pensemos un ejemplo, un sistema aislado dividido en dos subsistemas separados por una pared diatérmica, rígida e impermeable, los subsistemas están a diferentes temperaturas ¿Cómo explicamos que la producción de entropía  $d_i S^I > 0$  en el caso del subsistema que se enfría?

Debemos considerar que el subsistema que se enfría  $d_e S = \frac{dQ}{T_2} < 0$  y  $dS = d_e S + d_i S < 0$ .

### Producción de entropía:

$P = \frac{d_i S}{dt} \geq 0$ , al alcanzar el equilibrio se cumple la igualdad, es decir, en el equilibrio la producción de entropía alcanza el mínimo valor posible, 0.

### Sistemas discretos:

Podemos pensar en sistemas macroscópicos en contacto, en la frontera de los cuales ocurre la producción de entropía debido al flujo irreversible de calor o materia. Este caso asumimos que el interior de los sistemas en contacto está en equilibrio.

Intercambio de calor: dos cuerpos en contacto a diferente temperatura, aislados como un todo del exterior, y permitimos en la superficie de contacto el flujo de calor.

En este caso, tenemos un sistema aislado:  $\left\{ \begin{array}{l} dU = 0 \\ dV = 0 \\ d_e N_k = 0. \end{array} \right.$

$$d_e S = \frac{dU + PdV - \sum \mu_k d_e N_k}{T} = 0 \quad \text{y} \quad d_i S = \frac{dU_2}{T_2} + \frac{dU_1}{T_1} = \frac{dQ}{T_2} - \frac{dQ}{T_1} = dQ \Delta \left( \frac{1}{T} \right)$$

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{dQ}{dt} \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \text{ donde } \Delta\left(\frac{1}{T}\right) = 0 \Rightarrow \frac{d_i S}{dt} = 0$$

Es decir, la producción de entropía se anula cuando se igualan las temperaturas. Llamamos fuerza generalizada a  $\Delta\left(\frac{1}{T}\right)$  y flujo a la corriente calórica  $I_q = \frac{dQ}{dt} = J_q \text{Area}$ . Esto último se relaciona con la ley de Fourier  $J_q = -\kappa \nabla(T)$

Reacción Química, en este caso tenemos un sistema cerrado:  $\begin{cases} dU \neq 0 \\ dV \neq 0 \\ d_e N_k = 0, \text{ no intercambia con el exterior.} \end{cases}$

$$dS = \frac{dU + PdV - \sum \mu_k d_i N_k}{T}$$

donde  $d_e S = \frac{dU + PdV - \sum \mu_k d_e N_k}{T} = \frac{dU + PdV}{T}$  y  $d_i S = -\frac{1}{T} \sum \mu_k d_i N_k = -\frac{1}{T} \sum \mu_k v_k d\xi = \frac{A}{T} d\xi$

De esta forma, la producción de entropía es producto de la reacción química que evoluciona hacia el equilibrio:  $\frac{d_i S}{dt} = \frac{A}{T} \frac{d\xi}{dt} = \frac{A}{T} v$ , con  $v$  la velocidad de la reacción en todo el volumen. En el equilibrio  $A=0$  y  $\frac{d_i S}{dt} = 0$ . Llamaremos fuerza generalizada  $\frac{A}{T}$  y flujo a la velocidad de la reacción  $v$ .

Intercambio de materia entre 2 subsistemas de un sistema cerrado:  $\begin{cases} dU \neq 0 \\ dV \neq 0 \\ d_e N_k = 0, \text{ no intercambia c/ exterior.} \end{cases}$

$$d_e S = \frac{dU + PdV - \sum \mu_k d_e N_k}{T} = \frac{dU + PdV}{T}$$

Supongamos que la pared que separa los dos compartimientos es permeable al componente  $k$  y que denotamos a los compartimientos con I y II

$$d_i S = -\frac{1}{T} \sum \mu_k^n d_i N^n = -\frac{\mu_k^I d_i N_k^I}{T} - \frac{\mu_k^{II} d_i N_k^{II}}{T}$$

Dado que el sistema es cerrado  $dN_k^I + d_i N_k^{II} = 0$  esto implica:  $d_i N_k^I = -d_i N_k^{II}$

$$\frac{d_i S}{dt} = -\left(\frac{\mu_k^{II}}{T} - \frac{\mu_k^I}{T}\right) \frac{d_i N_k^{II}}{dt}$$

Nuevamente la producción de entropía se anula cuando  $-\left(\frac{\mu_k^{II}}{T} - \frac{\mu_k^I}{T}\right) = 0$ , siendo en este caso la fuerza generalizada  $-\Delta\left(\frac{\mu_k}{T}\right)$  y el flujo la velocidad de pasaje de la componente  $k$  a través de la interfase,  $v = \frac{d_i N_k}{dt}$ . Observar que cuando actúan más de una fuerza generalizada se deben considerar los efectos cruzados. Antes de ver cómo tratarlos, introduciremos el caso de sistemas continuos.

### Sistemas Continuos

Aproximación de equilibrio local: asignamos a cada elemento de volumen una temperatura y otras variables termodinámicas, asumiendo la validez del formalismo de la termodinámica en forma local. Así, definimos a

las variables intensivas  $\begin{cases} T(r, t) \\ P(r, t) \\ \mu(r, t) \end{cases}$  y a las extensivas como densidades:  $\begin{cases} u(r, t) \\ s(r, t) \\ n_k = \frac{N_k}{V} \end{cases}$

Como consideramos elementos de volumen podemos escribir:  $ds = \frac{du - \sum \mu_k dn_k}{T}$  y definir la densidad de producción de entropía,  $d_i s$ , como:

$$\sigma = \frac{d_i S}{dt} \geq 0 \text{ y a partir de esta } P = \frac{d_i S}{dt} = \int \sigma dV$$

Como en el caso discreto, nuestro problema se centra en encontrar expresiones para  $\sigma$  en función de flujos y fuerzas generalizadas. Aclaración: los resultados que siguen pueden ser reescritos para sistemas discretos reemplazando gradientes por deltas y donde corresponda integrales por sumatorias. Si consideramos la variación de la entropía podemos escribir:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt} = -\oint J_s \cdot dA + \int \sigma dV,$$

donde  $J_s$  es la densidad de corriente entrópica y  $dA$  es el diferencial de área de la superficie de nuestro sistema. Esta expresión se puede reescribir usando el teorema de la divergencia:

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot J_s = \sigma$$

Las expresiones para  $\sigma$  y  $J_s$  se hallan usando ecuaciones de continuidad para  $n_k$  y  $u$ . Como las coordenadas no dependen del tiempo las derivadas temporales total y parcial son iguales.

Ecuación de continuidad para el número de moles de la componente k:

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = \frac{\partial_e n_k}{\partial t} + \frac{\partial_i n_k}{\partial t}$$

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = -\nabla \cdot (J_{n_k}) + \sum_j \nu_{kj} v_j,$$

donde  $J_{n_k}$  es la densidad de corriente de partículas hacia el exterior de la componente k,  $\nu_{kj}$  son los coeficientes estequiométricos de la reacción j y  $v_j = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$  la velocidad por unidad de volumen de la reacción j. La expresión incluye la posibilidad de reacciones químicas acopladas, en las clases anteriores vimos el caso de difusión sin reacciones químicas:  $\frac{\partial n_k}{\partial t} = -\nabla \cdot (J_{n_k})$

Ecuación de continuidad para la energía y la entropía:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial e_c}{\partial t} = -\nabla \cdot J_u,$$

donde  $J_u = \sum_k \frac{\partial u}{\partial n_k} J_{n_k} + J_q$  es el flujo de energía interna relacionado a la difusión de partículas y transferencia de calor, mientras que  $\frac{\partial e_c}{\partial t}$  es la variación de energía cinética por disipación.

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k \frac{\partial n_k}{\partial t} = -\nabla \cdot J_s + \sigma$$

Reemplazando los balances de  $n_k$  y  $u$ , despreciando la disipación ( $\frac{\partial e_c}{\partial t} = 0$ ):

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} (-\nabla \cdot J_u) - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k (-\nabla \cdot (J_{n_k}) + \nu_k v)$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T} \nabla \cdot J_u + \frac{1}{T} \sum_k \mu_k \nabla \cdot J_{n_k} - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k \nu_k v$$

usando  $\nabla \cdot (ab) = a \nabla \cdot (b) + b \cdot \nabla(a)$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \left( -\nabla \cdot \left( \frac{J_u}{T} \right) + J_u \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \right) + \left( \nabla \cdot \left( \sum_k \mu_k \frac{J_{n_k}}{T} \right) - \sum_k J_{n_k} \cdot \nabla \left( \frac{\mu_k}{T} \right) \right) + \frac{A}{T} v$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \frac{1}{T} J_u - \sum_k \frac{\mu_k}{T} J_{n_k} \right) = J_u \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \sum_k J_{n_k} \cdot \nabla \left( \frac{\mu_k}{T} \right) + \frac{A}{T} v$$

Con la corriente entrópica:  $J_s = \frac{1}{T} J_u - \sum_k \frac{\mu_k}{T} J_{n_k}$

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot J_s = \sum_\alpha J_\alpha \cdot F_\alpha = \sigma,$$

Así, la producción de entropía está determinada por los flujos  $J_\alpha$  de las magnitudes conservadas y llamamos fuerzas generalizadas o afinidades a las  $F_\alpha$  relacionadas con las correspondientes gradientes

Proceso	Flujo	Fuerza generalizada	Leyes fenomenológicas
Flujo de energía	$J_u$	$\nabla \left( \frac{1}{T} \right)$	
Conducción de calor	$J_q$	$\nabla \left( \frac{1}{T} \right)$	Ley de Fourier
Difusión	$J_{n_k}$	$-\nabla \left( \frac{\mu_k}{T} \right)$	$J_{n_k} = -D \nabla(n_k)$ Ley de Fick
Conducción eléctrica	$J_e$	$-\frac{\nabla(\phi)}{T} = \frac{E}{T}$	$J_e = \sigma_c E$ Ley de Ohm
Reacciones químicas	$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$	$\frac{A}{T}$	

## Régimen lineal:

Sabemos que en condiciones de equilibrio las fuerzas generalizadas y los flujos se anulan. Si estamos apartados del equilibrio débilmente, podemos aproximar a los flujos como funciones lineales de las fuerzas:

$$J_i = \sum_j L_{ij} F_j,$$

con  $L_{ij}$  los coeficientes fenomenológicos de Onsager. La relación admite la existencia de efectos cruzados, por ejemplo, los efectos termo-mecánicos que se producen como consecuencia del acoplamiento de un flujo térmico y un flujo de partículas:

$$J_u = L_{uu} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + L_{un} \left( -\nabla \left( \frac{\mu}{T} \right) \right)$$

$$J_{nk} = L_{nu} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + L_{nn} \left( -\nabla \left( \frac{\mu}{T} \right) \right)$$

La densidad de producción de entropía se puede escribir:  $\sigma = \sum_{ij} L_{ij} F_i F_j \geq 0$ .

En el ejemplo:  $\sigma = J_u \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + J_n \cdot \left( -\nabla \left( \frac{\mu}{T} \right) \right) = L_{uu} \nabla \left( \frac{1}{T} \right)^2 + (L_{un} + L_{nu}) \left( -\nabla \left( \frac{\mu}{T} \right) \right) \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + L_{nn} \left( -\nabla \left( \frac{\mu}{T} \right) \right)^2$

Cabe aclarar que la interferencia de efectos es solo posible cuando ocurren en la misma región para cumplir que la producción de entropía sea siempre positiva, es decir, nuestra formulación es local en contraposición de la termodinámica de equilibrio que es global. Además, las expresiones anteriores son válidas en la proximidad del equilibrio, la fenomenología de sistemas alejados del equilibrio es más compleja.

## Relaciones de Reciprocidad de Onsager

Si un flujo  $J_i$  es influenciado por una fuerza  $F_j$ , entonces el flujo  $J_j$  es influenciado por  $F_i$  con el mismo coeficiente:  $L_{ij} = L_{ji}$ .

Aplicando a nuestro ejemplo:  $\sigma = L_{uu} \nabla \left( \frac{1}{T} \right)^2 + 2L_{un} \left( -\nabla \left( \frac{\mu}{T} \right) \right) \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + L_{nn} \left( -\nabla \left( \frac{\mu}{T} \right) \right)^2$

## Principio de Simetría de Curie

Procesos irreversibles con distinto carácter tensorial no se acoplan. Consideremos un sistema en el cual ocurre una reacción química y a la vez un flujo calórico.

$$\sigma = J_q \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + v \frac{A}{T}$$

Si consideremos que se acoplan:  $J_q = L_{qq} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + L_{qR} \frac{A}{T}$     y     $v = L_{Rq} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + L_{RR} \frac{A}{T}$

Si fijamos  $\nabla \left( \frac{1}{T} \right) = 0$ , llegamos a que  $J_q = L_{qR} \frac{A}{T}$ , pero el principio de simetría elimina esta inconsistencia en la igualdad de un vector con un escalar, y una afinidad debido a su carácter isotrópico y escalar no puede generar un flujo de calor o materia que es direccional y anisotrópico.