



Universidad de Chile  
Facultad de ciencias  
Departamento de Física

# Termodinámica de procesos fuera del equilibrio

Felipe Moreno M.\*

## Resumen

Veremos algunas consideraciones sobre procesos que ocurren fuera del estado de equilibrio en un sistema termodinámico. Para que nuestras consideraciones sean válidas, es necesario que el sistema no se aleje demasiado del estado de equilibrio. Dejamos de lado entonces los procesos cuasi-estáticos para pasar al estudio de los procesos irreversibles. Definiremos las cantidades necesarias para el tratamiento de procesos irreversibles y al final se mostrará uno de los teoremas fundamentales de este tipo de procesos.

## 1. Procesos irreversibles

### 1.1. Introducción

Los procesos irreversibles se hacen presentes en numerosos fenómenos naturales. En realidad, la idea de un proceso reversible es sólo una idealización ya que todo proceso es irreversible a nivel macroscópico. Siendo este el caso, el estudio de este tipo de procesos se hace muy importante para la termodinámica.

---

\*E-mail: [fmoreno@zeth.ciencias.uchile.cl](mailto:fmoreno@zeth.ciencias.uchile.cl)

La naturaleza de un proceso irreversible tiene relación con la cantidad de calor que no puede convertirse en trabajo. El aumento de entropía en un proceso irreversible tiene directa relación con este hecho, ya que la cantidad de entropía producida en un proceso, multiplicada por la temperatura a la que el proceso se realiza, nos da la cantidad de calor “perdido” es decir, la cantidad de calor que no puede ser transformado en trabajo.

La bien conocida ecuación  $dU = dQ + dW$  trata de establecer la relación entre las dos formas fundamentales de transmitir energía (calor y trabajo). Sabemos que la transformación de trabajo en calor se puede hacer íntegramente pero que no es posible transformar una cantidad de calor íntegramente en trabajo, se dice entonces que este proceso necesita compensación. Utilizando estas cualidades podemos definir el concepto de proceso irreversible.

## 1.2. Definición de proceso irreversible

Un proceso irreversible es aquél en que tras pasar del estado inicial al estado final es imposible volver al estado inicial sin producir algún cambio en el entorno. Se dice entonces que el retorno al estado inicial necesita compensación. Claramente un proceso reversible será entonces aquél en que no se necesite compensación para volver al estado inicial. Es evidente que un proceso cuasi-estático siempre será reversible ya que en todo momento el sistema se encuentra en estados de equilibrio.

Para relacionar este hecho con el concepto de entropía, supongamos que tenemos un sistema separado del exterior mediante paredes diatérmicas que está dividido en dos subsistemas separados también por una pared diatérmica. Estos subsistemas 1 y 2 son mantenidos a temperaturas diferentes  $T_1$  y  $T_2$  respectivamente (ver figura 1). Efectuamos el siguiente proceso en el sistema: Hacemos fluir una cantidad de calor  $dQ_1$  dentro del sistema 1, éste a su vez hace fluir una cantidad de calor  $dQ_{12}$  en el sistema 2, y éste último devuelve una cantidad de calor  $dQ_2$  al exterior. Escribiremos el cambio de entropía total del sistema.

Para el subsistema 1 se tiene:

$$dS_1 = \frac{dQ_1}{T_1} - \frac{dQ_{12}}{T_1}$$

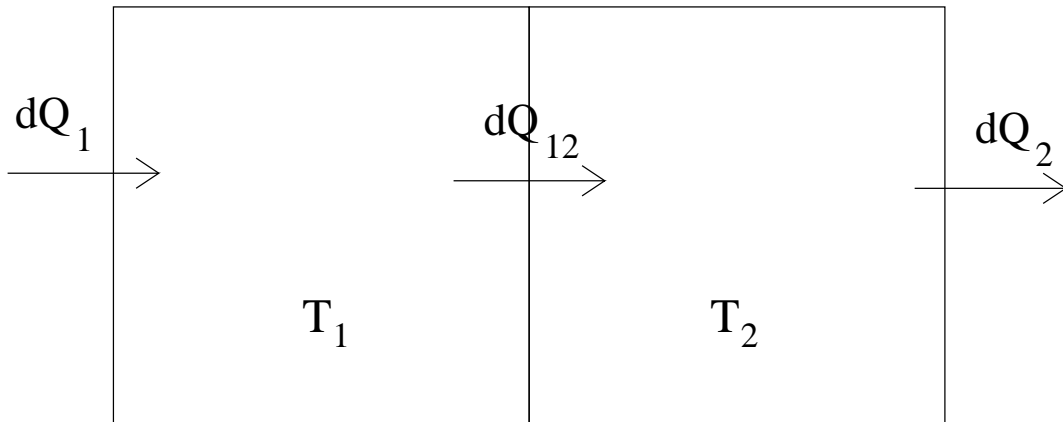


Figura 1: Dos subsistemas fuera del equilibrio

Y para el subsistema 2:

$$dS_2 = \frac{dQ_{12}}{T_2} - \frac{dQ_2}{T_2}$$

Por lo tanto:

$$dS_{\text{total}} = dS_1 + dS_2 = \frac{dQ_1}{T_1} - \frac{dQ_2}{T_2} + dQ_{12} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Para nuestro análisis, sólo nos interesa el cambio de entropía ocurrido debido al flujo irreversible de calor dentro del sistema y no la interacción del sistema con el exterior, es decir, lo que nos interesa es el tercer término de esta ecuación:

$$dS = dQ_{12} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = dQ_{12} \left( \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

El término de la derecha es siempre positivo, ya que si  $T_1 > T_2$ ,  $dQ_{12} > 0$  y si  $T_1 < T_2$ ,  $dQ_{12} < 0$ , lo que hace que el producto sea siempre mayor que cero. De esto podemos obtener que:

$$dS > 0$$

Esto nos indica que en un proceso irreversible aumenta la entropía del sistema, es decir, existe una producción de entropía. Si agregamos el caso en que  $T_1 = T_2$  (equilibrio térmico), obtenemos esta relación:

$$dS \geq 0,$$

donde la igualdad corresponde a un proceso reversible.

Podemos entonces escribir la tasa de producción de entropía de la forma:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dQ}{dt} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{dU}{dt} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Pasaremos ahora a generalizar este resultado.

## 2. Afinidades y flujos

Se definirán aquí dos cantidades que se utilizarán para describir procesos irreversibles. Una de ellas describe la “fuerza” que produce cambios en el sistema, la cual no tiene porqué ser una fuerza real sino puramente formal, y la otra cantidad es la que describe la respuesta a esta fuerza. Veremos primero como definir estas cantidades en sistemas discretos y haremos una pequeña mención a lo que pasa en sistemas continuos.

Consideremos un sistema cerrado compuesto por dos subsistemas. Un parámetro extensivo tiene valores  $X_k$  y  $X'_k$  en los dos subsistemas. La condición de ser un sistema cerrado exige que:

$$X_k + X'_k = X_k^0 = \text{constante}$$

Si ambos valores no se matienen fijos, la condición de equilibrio se cumplirá cuando los valores de  $X_k$  y  $X'_k$  anulen la cantidad:

$$\mathcal{F}_k = \left( \frac{\partial S}{\partial X_k} \right)_{X_k^0} = \left( \frac{\partial(S + S')}{\partial X_k} \right)_{X_k^0} = \frac{\partial S}{\partial X_k} - \frac{\partial S'}{\partial X'_k} = F_k - F'_k$$

Es decir si  $\mathcal{F}$  es cero, el sistema se encuentra en equilibrio, pero si  $\mathcal{F}$  no es cero, un proceso irreversible ocurre, llevando al sistema a un estado de equilibrio. La cantidad  $\mathcal{F}$  que es una diferencia entre parámetros intensivos en la representación de entropía, actúa como una fuerza generalizada que produce cambios en el sistema. Estas fuerzas generalizadas, son llamadas también *afinidades*.

Ahora caracterizaremos la respuesta a esta fuerza mediante la tasa de cambio del parámetro extensivo  $X_k$ . El *flujo*  $J_k$  es definido por:

$$J_k = \frac{dX_k}{dt}$$

El flujo se anula si la afinidad se anula, y una afinidad no-nula conduce a un flujo no-nulo. Esta relación entre afinidades y flujos es lo que caracteriza a los procesos irreversibles.

La relación entre afinidades y flujos puede ser vista más claramente calculando la tasa de cambio de la entropía en función del tiempo, lo que antes llamamos tasa de producción de entropía. Sabemos que la cantidad  $dS = dS(X_1, X_2, \dots, X_n)$  puede ser expresada de la siguiente forma:

$$dS = \sum_k \frac{\partial S}{\partial X_k} dX_k$$

Y dividiendo a ambos lados por el diferencial de tiempo  $dt$  obtenemos:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_k \frac{\partial S}{\partial X_k} \frac{dX_k}{dt}$$

Lo que utilizando las definiciones de afinidad y flujo es equivalente a:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_k \mathcal{F}_k J_k$$

Es decir, *la producción de entropía es la sumatoria de todos los flujos por la afinidad correspondiente.*

Si por ejemplo escogemos como parámetro extensivo la energía interna  $U$ , tenemos que la afinidad es:

$$\mathcal{F}_k = \frac{\partial S}{\partial U} - \frac{\partial S'}{\partial U'} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T'}$$

Y el flujo:

$$J = \frac{dU}{dt}$$

Obteniendo:

$$dS = \frac{dU}{dt} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$$

Resultado similar al obtenido anteriormente.

Para un sistema continuo, por ejemplo una barra metálica con un gradiente de temperatura, no es tan fácil aplicar los conceptos antes mencionados. Se puede demostrar que la tasa de producción de entropía por unidad de tiempo y unidad de volumen ( $\sigma$ ) para un sistema continuo es igual a:

$$\sigma = \sum_k \nabla F_k J_k$$

Es decir, a diferencia del caso discreto donde la afinidad se definía tomando las diferencias de los parámetros intensivos en la representación de entropía, en este caso la afinidad se define tomando el gradiente de los parámetros intensivos en la representación de entropía.

### 3. El teorema de Onsager

Suponemos que tenemos un sistema en el cual mientras ocurre un proceso irreversible, los valores de los flujos sólo dependen del valor de las afinidades en ese instante. Como sabemos que el flujo se anula cuando la afinidad se anula, podemos expandir el flujo  $J_k$  en una serie de Taylor sin términos constantes:

$$J_k = \sum_j \left( \frac{\partial J_k}{\partial \mathcal{F}_j} \right)_0 \mathcal{F}_j + \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j \left( \frac{\partial^2 J_k}{\partial \mathcal{F}_i \partial \mathcal{F}_j} \right)_0 \mathcal{F}_i \mathcal{F}_j + \dots$$

Supondremos el caso en que las afinidades son muy pequeñas. Esto se daría por ejemplo en nuestro caso anterior si las temperaturas son muy cercanas. En este tipo de procesos, se entiende que el sistema sólo se desvía ligeramente del equilibrio. En este caso decimos que el sistema es lineal y podemos despreciar los términos de segundo orden y superiores de la serie.

Si además definimos:

$$L_{jk} = \left( \frac{\partial J_k}{\partial \mathcal{F}_j} \right)_0$$

Tenemos que el flujo se puede escribir de la siguiente forma:

$$J_k = \sum_j L_{jk} \mathcal{F}_j$$

Estamos en condiciones de enunciar el teorema de Onsager. El teorema de Onsager, es simplemente una relación de reciprocidad entre los coeficientes de la ecuación anterior, llamados coeficientes cinéticos:

$$L_{jk} = L_{kj}$$

Lo cual quiere decir que si el flujo correspondiente al proceso irreversible  $j$  está influenciado por la afinidad  $k$  (fuerza impulsora del proceso irreversible  $k$ ) entonces el flujo correspondiente al proceso irreversible  $k$  está influenciado de igual manera por la afinidad del proceso irreversible  $j$ , es decir,  $\mathcal{F}_j$ .

## Referencias

1. Herbert B. Callen, *Thermodynamics*, Wiley, New York, 1960.
2. William C. Reynolds, *Thermodynamics*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1965.
3. Michel A. Saad, *Thermodynamics for engineers*, Prentice Hall, New Jersey, 1966.
4. A. Katchalsky and Peter F. Curran, *Nonequilibrium thermodynamics in biophysics*, Harvard University Press, Cambridge, 1965.
5. Mark W. Zemansky, *Heat and thermodynamics*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1943.
6. Kenneth S. Pitzer and Leo Brewer, *Thermodynamics*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1961.