

## 1.6. Programa de Termodinámica de Procesos Irreversibles

Con este programa concluye la presencia de la - Termología en los estudios del segundo ciclo de Físicas. Básicamente corresponde al que bajo el mismo título hemos desarrollado en los últimos tres años. Sin otra base que la introducción a los procesos irreversibles del programa de Termología, esta asignatura ha de suministrar los fundamentos y las aplicaciones de una teoría que va más allá del equilibrio termodinámico.

El formalismo seguido es el propio de una teoría de campos, lo cual no excluye que al estudio de los sistemas discontinuos -de indudable interés biológico- se dediquen unas cuantas lecciones. En cuanto al punto de vista adoptado se ha preferido el de Onsager, Prigogine, De Groot, Mazur, etc. por haberse revelado enormemente fructífero en las aplicaciones y aun siendo conscientes de su mayor debilidad formal.

El programa se ha estructurado de acuerdo con el esquema siguiente:

### A. Teoría de campos y termodinámica

- a) Introducción
- b) Conceptos fundamentales de las teorías de campos
- c) Termodinámica de los medios continuos
- d) Teoría de la estabilidad

### B. Aplicaciones

- a) Procesos isotérmicos
- b) Procesos no isoterms

c) Otros procesos

C. Sistemas discontinuos

D. Descripción Variacional de la termodinámica

Puesto que la preparación con que llegan los -- alumnos a esta asignatura es muy variada se ha incluido en A.b) una revisión de los conceptos fundamentales de las teorías de campos. Dentro de la teoría de la estabilidad, se ha seguido la línea trazada por la escuela de Bruselas, muy en especial por Glansdorff y Prigogine. Por razones pedagógicas se han agrupado las aplicaciones en procesos isotérmicos y no isoterms, dejando aparte aquellos otros que no obedecen a una de estas categorías.

La descripción variacional de la termodinámica constituye una excepción a las normas metodológicas seguidas para la elaboración de los programas, pues se trata de un tema especializado dentro de los procesos irreversibles. No obstante, su inclusión está justificada por ser el quinto curso un año en el que el alumno puede iniciar su especialización con vistas al tercer ciclo.

A continuación damos el programa detallado por lecciones:

A. Teoría de campos y termodinámica

a) Introducción

Lección 1.- Bases históricas de la termodinámica de -- procesos irreversibles.- Desarrollo sistemático de la

teoría.- Grandes escuelas en TPI.- Hipótesis fundamentales. (1),(3),(4),(5),(21)

b) Conceptos fundamentales de las teorías de campos

Lección 2.- Deformación.- Continuidad.- Movimiento.- Descripción material y descripción espacial: variables de Lagrange y de Euler.- La masa y la ecuación de continuidad. (6),(7),(8),(9)

Lección 3.- Medios continuos multicomponentes.- Ecuaciones generales de un balance. Balances locales y stanciales.- Balances de masa. Generalización a la difusión y las reacciones químicas.- Balances de carga. -- (1),(5),(6),(11)

Lección 4.- La ecuación del movimiento.- Principio de Cauchy. Tensor de esfuerzos.- Balances de ímpetu. Tensor de presiones.- El equilibrio mecánico. (1),(5),(6) (11),(18)

Lección 5.- Balances de momento angular.- Balances de energía cinética.- Balances de energía potencial. (1),(6),(11)

c) Termodinámica de los medios contínuos

Lección 6.- Forma local de la primera ley.- Forma local de la segunda ley.- Hipótesis del equilibrio local. Relación de Gibbs. (1),(2),(5),(6),(10),(11),(18)

Lección 7.- Conservación de la energía y balances de energía interna. Flujo de calor.- Balances de entropía y producción de entropía. Flujos y fuerzas generalizados. (1),(2),(5),(6),(10),(11)

Lección 8.- Ecuaciones constitutivas lineales o leyes fenomenológicas.- Condiciones impuestas a los coeficientes fenomenológicos.- Sistemas anisótropos.- Principio de Curie.- Sistema isótropo (1),(5),(6),(10),(11)(18),(20)

Lección 9.- Relaciones recíprocas de Onsager y de Onsager-Casimir.- Sistema isótropo y sistema anisótropo.- Ejemplos de leyes fenomenológicas y de aplicación de las relaciones de Onsager.- Ecuaciones diferenciales de la termohidrodinámica. (1),(5),(6),(11)

Lección 10.- Estados estacionarios de no equilibrio.- Estados estacionarios con mínima producción de entropía. Conducción térmica. Conducción térmica, difusión, reacciones químicas y efectos cruzados.- Estados estacionarios sin mínima producción de entropía. (1),(2),(10),(11)

#### d) Teoría de la estabilidad

Lección 11.- Estabilidad del equilibrio.- Criterio de Gibbs-Duhem.- Formas explícitas de las condiciones de estabilidad.- Separación de fases en las mezclas binarias.- Estabilidad de las reacciones químicas.- Limitación de la teoría de Gibbs-Duhem. (5),(11),(12).

Lección 12.- Teoría general de la estabilidad.- Estabilidad y balance entrópico.- Condiciones de estabilidad termodinámica. (11),(12),(15),(16a)

Lección 13.- Estabilidad termo e hidrodinámica de los sistemas fuera del equilibrio.- Definición de la estabilidad. Funciones de Liapounoff.- Estabilidad de los

sistemas disipativos.- Teoremas de moderación y principio de Le Châtelier-Braun. (11),(12),(13),(14),(15), (16a)

Lección 14.- Condiciones globales de estabilidad.- La variación segunda de la entropía como función de Liapunoff.- Estabilidad en los sistemas con efectos convectivos.- Estabilidad termodinámica y estabilidad hidrodinámica por separado. (11),(12),(15),(16a)

Lección 15.- Forma explícita de las condiciones de estabilidad fuera del equilibrio.- Estabilidad térmica. Producción de entropía de exceso.- Teorema de Helmholtz de los fluidos viscosos.- Reacciones químicas. (11), - (12)

Lección 16.- Balances de exceso.- Balance de entropía de exceso.- Forma explícita del criterio de estabilidad en sistemas puramente disipativos.- Estabilidad y termodinámica lineal. (10),(11),(12),(15)

Lección 17.- Estabilidad y producción de entropía.- Estabilidad y equilibrio.- Comparación con el método del balance entrópico.- Estabilidad hidrotermodinámica. (11),(12)

Lección 18.- Ecuaciones de perturbación.- Condiciones de estabilidad en una capa de fluido.- Inestabilidad de Bénard y producción de entropía.- Interpretación -- termodinámica y estructura disipativa. (11),(12),(15), (16b)

## B. Aplicaciones

### a) Procesos isotérmicos

Lección 19.- Conducción eléctrica.- Números de transporte.- Movilidades y conductividad.- Teoría fenomenológica.- Disolución de un solo electrolito. (1),(2), (17),(18),(19),(22)

Lección 20.- Difusión en gases y disoluciones de no -- electrolitos.- Leyes de Fick.- Cambio del sistema de referencia.- Teoría fenomenológica.- Difusión y estabilidad.- Relaciones entre los coeficientes de difusión de sistemas multicomponentes. (1),(17),(18),(19)

Lección 21.- Difusión en disoluciones de electrolitos.- Teoría fenomenológica.- Potencial de difusión. Coeficiente de difusión para una disolución de un solo electrolito. (1),(17),(24)

Lección 22.- Difusión y sedimentación en sistemas fluidos arbitrarios.- Equilibrio de sedimentación.- Relación entre coeficientes de difusión y sedimentación.- Potencial de sedimentación. (1),(17),(18),(24)

### b) Procesos no isoterms

Lección 23.- Ecuaciones fundamentales.- Calores de -- transporte.- Entropías transportadas.- Estado estacionario.-, Conductividad térmica.- Ecuación general de la conducción del calor. (1),(2),(10),(17),(18)

Lección 24.- Efectos termoeléctricos.- Ecuaciones fundamentales.- Conducción del calor y efecto Thomson.- Efecto Seebeck.- Efecto Peltier.- Relaciones de Thomson. (1),(2),(10),(17),(22),(23),(24)

Lección 25.- Difusión térmica en gases y disoluciones de no electrolitos.- Efectos Soret y Dufour.- Descripción fenomenológica.- Valores experimentales del factor de difusión térmica. (1),(2),(10),(17),(18),(19),(22)

Lección 26.- Difusión térmica en disoluciones de electrolitos.- Estado estacionario.- Valores experimentales.- Potencial de difusión térmica. (1),(2),(17),(18)

c) Otros procesos

Lección 27.- Flujo viscoso.- Viscosidad tangencial y viscosidad de volumen.- Viscosidad química.- Sistemas en rotación. (1),(2),(17),(18),(19),(22)

Lección 28.- Materia en un campo electromagnético I.- Leyes básicas.- Ecuaciones de la materia.- Balances de masa y carga.- Balance de ímpetu. (1),(17)

Lección 29.- Materia en un campo electromagnético II.- Balance de energía.- Balance de entropía.- Función de disipación.- Condiciones de equilibrio.- Ley de Ohm generalizada. (1),(17)

Lección 30.- Efectos galvanomagnéticos y termomagnéticos.- Clásificación de los efectos.- Relaciones entre los efectos. (1),(17),(23)

Lección 31.- Procesos en sistemas anisótropos.- Balances y ecuaciones fenomenológicas.- Conducción eléctrica.- Polarización eléctrica.- Conducción del calor. (1),(5),(17)

### C. Sistemas discontinuos

Lección 32.- Introducción.- Balance de masa.- Balance de energía.- Balance de entropía.- Función de disipación.- Ecuaciones fenomenológicas y relaciones de reciprocidad de Onsager. (1),(2),(10),(17),(20),(22),(24)

Lección 33.- Efectos electrocinéticos. Permeación. Electroósmosis.- Descripción fenomenológica.- Relación de Saxén. (1),(2),(10),(17),(22),(24)

Lección 34.- Procesos de membrana en sistemas isotermos.- Potencial de membrana.- Sistemas no isotermos. (1),(17),(20),(24)

Lección 35.- Efectos termomecánicos.- Descripción empírica.- Termoósmosis.- Efecto Knudsen. Efecto mecanocalórico.- Descripción fenomenológica.- Ejemplos experimentales. (1),(2),(10),(17)

### D. Descripción variacional de la termodinámica

Lección 36.- Principios variacionales.- Definiciones.- Ecuaciones de Euler-Lagrange. Diversos casos de interés.- Condiciones de contorno naturales. (5),(25),(26)(27),(28),(29),(30)

Lección 37.- Métodos variacionales directos de resolución de ecuaciones diferenciales.- Método de las diferencias finitas.- Método de Rayleigh-Ritz.- Método de Kantorovitch.- Método de Galerkin. (5),(25),(26),(27),(28),(29),(30)

Lección 38.- Ventajas de las formulaciones basadas en



un principio variacional.- Problema inverso: obtención de un principio variacional a partir de una ecuación o sistema de ecuaciones diferenciales.- Extensión de la noción de principio variacional. Principios cuasivariacionales y restringidos. Ejemplos. (5),(6),(25),(26)

Lección 39.- Principio de mínima disipación de energía de Onsager.- Funciones potencial.- Formas locales del principio. Representaciones diversas.- Forma global -- del principio.- Formas especiales para sistemas estacionarios. (6)

Lección 40.- Principio integral de Gyarmati.- Deducción de la ecuación de Fourier.- Formulación del principio integral.- Deducción de las ecuaciones de Fick de la difusión isoterma.- Deducción de la ecuación general del movimiento de la hidrodinámica. (6)

Lección 41.- El potencial local de Glansdorff-Prigogine.- El potencial local de la conducción térmica. Casos estacionario y no estacionario. (5),(10),(11),(12)(26),(27)

Lección 42.- Expresión general del potencial local. Estado estacionario.- Expresión general para un estado no estacionario.- El potencial local de exceso. (5),(11)

Lección 43.- Aplicaciones del potencial local.- Circulación plana de Poiseuille.- El potencial local de exceso asociado a la estabilidad hidrodinámica.- El problema de Bénard. (11),(26),(27)

Lección 44.- Principio de Lebon-Lambermont.- Conducción del calor en un medio isótropo. Leyes fenomenológicas

lineales. Idem cuasilineales y no lineales.- Fenómenos disipativos. (5),(31)

Lección 45.- Procesos convectivos. Densidad langragiana .- Estado estacionario.- Estado no estacionario.- Algunos casos particulares: fluido incompresible y principio de Helmholtz-Rayleigh. (5),(31)

Lección 46.- Aplicaciones numéricas.- Método variacional autoconsistente.- Equivalencia entre los métodos - autoconsistente y de Galerkin. El método de iteración.- Conducción estacionaria del calor en una placa. (5), (11)

### Bibliografía

- (1) S.R. de Groot and P. Mazur, Non Equilibrium Thermodynamics, - - North-Holland, Amsterdam, 1969.
- (2) S.R. de Groot, Termodinámica de los procesos irreversibles, Alhambra, Madrid, 1968.
- (3) J. Meixner, TIP has Many Faces, en IUTAM Symposium Vienna 1966, Springer-Verlag, Viena, - 1968.
- (4) C. Truesdell, Thermodynamics for Beginners, en - - IUTAM Symposium Vienna 1966, Sprin-- ger-Verlag, Viena, 1968.
- (5) G. Lebon, Thermodynamique des Phenomenes Irreversibles, Cahiers de Mécanique mathématique, Université de Liege, 1971.
- (6) I. Gyarmati, Non-Equilibrium Thermodynamics, Sprin ger-Verlag, Berlin, 1970.
- (7) C. Truesdell and R.A. Toupin, The Classical Field Theories en Hand- buch der Physik, III/1, Springer-Ver- lag, Berlin, 1960.

- (8) L.I. Sedov, A Course in Continuum Mechanics, vol. I, Wolters-Noordhoff, Gronigen, 1971.
- (9) P. Germain, Cours de Mécanique des Milieux Continus, Masson, Paris, 1973.
- (10) I. Prigogine, Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, Wiley, Nueva York, 1967.
- (11) P. Glandorff and I. Prigogine, Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations, Wiley-Interscience, Londres, 1971.
- (12) G. Nicolis, Stability and Dissipative Structures in Open Systems far from Equilibrium, en Advances in Chemical Physics, vol. XIX, Wiley-Interscience, Londres, 1971.
- (13) F. Gantmacher, Lectures in Analytical Mechanics, Mir, Moscú, 1970.
- (14) R. Rosen, Dynamical System Theory in Biology, vol. I, Wiley-Interscience, Londres, 1970.
- (15) J.S. Turner, Non-Equilibrium Thermodynamics, Dissipative Structures and Biological Order, en Lecture Notes in Physics - nº 28, Springer-Verlag, Berlin, 1974.
- (16a) I. Prigogine and R. Lefever, Stability and Self-Organization in Open Systems
- (16b) G. Nicolis, Dissipative Instabilities, Structure and Evolution, ambos en Advances in Chemical Physics, vol. XXIX, Londres, 1975.
- (17) R. Haase, Thermodynamics of Irreversible Processes, Addison-Wesley, Reading, 1969.
- (18) D.D. Fitts, Nonequilibrium Thermodynamics, McGraw-Hill, Nueva York, 1962.
- (19) K.G. Denbigh, The Thermodynamics of the Steady State, Methuen, Londres, 1965.
- (20) H.J.M. Hanley, Transport Phenomena in Fluids, Marcel Dekker, Nueva York, 1969.

- (21) J. Meixner and  
H.G. Reik, Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, en Handbuch der Physik, III/2,  
Springer-Verlag, Berlin, 1959.
- (22) P. Van Rysselberghe, Thermodynamics of Irreversible Processes, Hermann, Paris, 1963.
- (23) H.B. Callen, Thermodynamics, Wiley, Nueva York, 1960.
- (24) A. Katchalsky and  
P.F. Curran, Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics, Harvard Univ. Press, Cambridge, 1967.
- (25) B.A. Finlayson, The Method of Weighted Residuals and Variational Principles, Academic Press, Nueva York, 1972.
- (26) R.R. Schechter, The Variational Methods in Engineering, McGraw-Hill, Nueva York, 1967.
- (27) R.J. Donnelly, R. Herman  
and I. Prigogine, Non-Equilibrium Thermodynamics, Variational Techniques and Stability, University of Chicago Press, Chicago, 1966.
- (28) L.V. Kantorovitch  
and V.I. Krylov, Approximate Methods of Higher Analysis, Noordhoff, Groningen, 1964.
- (29) I.M. Gelfand and  
S.V. Fomin, Calculus of Variations, Prentice-Hall, Englewood Cliff, 1963.
- (30) S.G. Mikhlin, Variational Methods in Mathematical Physics, MacMillan, Nueva York, 1964.
- (31) G. Lebon and  
J. Lambermont J. Chem. Phys. 59, 2929 (1973)

Professor:	<i>Dr. J. Casas V.</i>
curs	: <i>1983-84</i>
Vist i plau,	
Signat:	
Data:	<i>Cap de Departament Termologia</i>