

Capítulo 10

Termodinámica de la evolución

Equilibrio local

La Termodinámica del equilibrio estudia las consecuencias del equilibrio y la estabilidad de los sistemas de muchos grados de libertad sometidos a unas leyes de conservación de algunos de ellos y a una ley de degradación de la información sobre el resto de ellos (debido a la imposibilidad del aislamiento perfecto). Con estas leyes generales y las propiedades constitutivas del equilibrio de la materia de que se trate, se pueden determinar los incrementos de las funciones de estado entre dos estados de equilibrio (y si se sabe el trabajo o el calor intercambiado con el exterior se puede calcular el otro), y estudiar evoluciones ideales límite, llamadas cuasiestáticas, que no son más que una sucesión de estados de equilibrio.

La Termodinámica de la evolución estudia los estados de no equilibrio de los sistemas de muchos grados de libertad y su evolución temporal, considerando el sistema como un medio continuo en el que localmente existe equilibrio termodinámico y puede hablarse de las variables de equilibrio (como la temperatura, la presión y los potenciales químicos), que, aunque uniformes a escala local, serán ya variables de campo (dependientes de la posición, \vec{r} , y el tiempo, t) para el sistema; es decir, será $T(\vec{r}, t)$, $p(\vec{r}, t)$ y $\mu_i(\vec{r}, t)$. Además de los datos de la Termodinámica del equilibrio, se precisa conocer las propiedades constitutivas de transporte para la materia que integra el sistema y las condiciones iniciales y de contorno.

Conviene recordar aquí que la teoría de la evolución de Darwin (1888), donde se postula que los seres vivos evolucionan hacia estructuras cada vez más ordenadas, no está reñida con la evolución termodinámica, formulada por Clausius (1860), donde se reconoce que todo sistema (vivo o muerto) aislado evoluciona hacia estados cada vez más desordenados: la entropía de un sistema aislado siempre aumenta con el tiempo hasta alcanzar un estado cuya entropía tiene un valor máximo para todo tipo de desplazamiento virtual compatible con las condiciones de contorno.

En realidad, de lo que se trata es de estudiar el sistema con un tiempo característico del observador que es del mismo orden que uno de los tiempos característicos naturales del sistema, y no como en la Termodinámica del equilibrio en que el tiempo del observador estaba muy alejado de los tiempos naturales (era mucho mayor y se consideraba el equilibrio ya alcanzado, o era mucho menor y se consideraba el equilibrio congelado).

Fuerzas y flujos

La existencia de un estado de no equilibrio y la tendencia hacia el equilibrio implican la existencia de fuerzas de equilibrado y de flujos de redistribución de energía, impulso y especies químicas. La Termodinámica del equilibrio enseña que si en un sistema aislado se libera la separación entre dos subsistemas 1 y 2 con diferente temperatura $T_1 > T_2$, la evolución ha de cumplir que $dS = dS_1 + dS_2 = dU_1/T_1 + dU_2/T_2 = (1/T_1 - 1/T_2)dU_1 > 0$ (ya que $dU_1 + dU_2 = 0$), con las dos consecuencias siguientes:

- $T_1 > T_2 \Rightarrow dU_1 < 0$, es decir, el calor fluye de la parte más caliente a la más fría.
- $dS = 0 \Rightarrow T_1 = T_2$; es decir, la temperatura se uniformiza en el equilibrio.

Pues bien, lo que se desea ahora es determinar la velocidad del flujo $dU_1/dt = -dU_2/dt$ en función de $T_1 - T_2$ y las relaciones generales que es de esperar existan entre las propiedades constitutivas de transporte.

Si se considera como sistema un pequeño volumen de control de masa constante que sigue al fluido en su movimiento (si lo hubiere¹), el balance para cualquier magnitud aditiva Φ será:

$$\frac{d\Phi}{dt} = \dot{P}_\Phi - \nabla \cdot \vec{J}_\Phi \quad (10.1)$$

acumulación local = producción local + flujo neto entrante

donde $\dot{P}_\Phi = dP_\Phi / dt$ se considera dato y \vec{J}_Φ es el flujo de Φ por unidad de área y de tiempo. Para magnitudes conservativas, como la energía o las cantidades de cada sustancia (salvo que haya reacciones químicas), no habrá término de producción local, mientras que para la entropía sí lo habrá: $\dot{P}_S = \dot{S}_{gen} = dS / dt + \nabla \cdot \vec{J}_S$. Al igual que en la Termodinámica del equilibrio se obtenía una relación entre las variaciones de entropía y las variaciones de las variables extensivas que definían el sistema ($dS = (1/T)dU - (p/T)dV + \sum(\mu_i/T)dn_i$), lo que se desea en la Termodinámica de la evolución es relacionar esta producción local de entropía con los flujos de las magnitudes conservativas, $\dot{S}_{gen} = f(\vec{J}_S)$.

Producción de entropía

La ecuación de Gibbs en forma entrópica puede ponerse como:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \sum \frac{\mu_i}{T}dn_i = \sum F_\Phi d\Phi \quad (10.2)$$

siendo Φ cualquiera de las magnitudes conservativas aditivas (U, V, n_i) y F_Φ , definido por esta ecuación, su fuerza de escape correspondiente (p.e. $F_U = 1/T$ sería la fuerza de escape de la energía interna U). Para la variación temporal y el flujo asociado, tomando simbólicamente el gradiente temporal y el gradiente espacial de (10.2), se tendrá:

1. Se va a tratar aquí de modo global lo que se desarrolla en detalle en el Cap. 5 y que conduce a las ecuaciones (5.26-34), y por consistencia se debería usar aquí también el operador D de la derivada convectiva, pero creemos que no es necesario.

$$\frac{dS}{dt} = \sum F_{\Phi} \frac{d\Phi}{dt} \quad \text{y} \quad \vec{J}_S = \sum F_{\Phi} \vec{J}_{\Phi} \quad (10.3)$$

que va a proporcionar la relación buscada entre la producción de entropía y los flujos de magnitudes conservativas, esto es:

$$\dot{S}_{gen} = \nabla \cdot \vec{J}_S + dS/dt = \sum \nabla F_{\Phi} \cdot \vec{J}_{\Phi} + \sum F_{\Phi} \nabla \cdot \vec{J}_{\Phi} + \sum F_{\Phi} \frac{d\Phi}{dt} = \sum \nabla F_{\Phi} \cdot \vec{J}_{\Phi} \quad (10.4)$$

ya que $d\Phi/dt + \nabla \cdot \vec{J}_{\Phi} = 0$ para todas las magnitudes conservativas. Por otra parte, conviene recordar que para un sistema aislado la producción total de entropía del universo será la suma de las producciones en cada volumen elemental del sistema (universo).

Se desea ahora relacionar los flujos con las fuerzas que lo originan; es decir, buscar las funciones f_i tal que: $\vec{J}_{\Phi,i} = f_i(\nabla F_{\Phi,1}, \nabla F_{\Phi,2}, \dots, \nabla F_{\Phi,j})$. Para ello se van a seguir dos caminos, uno macroscópico, basado en leyes fenomenológicas de amplio campo de aplicación (p.e. válidas para cualquier estado de la materia), y otro microscópico basado en la teoría cinética de los gases ideales, cuya validez será mucho más restringida (sólo para sustancias en fase gaseosa a bajas presiones).

Leyes fenomenológicas de transporte

Para un volumen de control unitario elemental, considerando por separado cada efecto, los resultados experimentales han permitido establecer las siguientes leyes empíricas para las ecuaciones constitutivas de la evolución (algo así como las ecuaciones de estado empíricas para el equilibrio; la teoría cinética de gases es capaz de deducirlas todas para ese modelo simplificado):

Conducción de calor. En 1822 Fourier estableció que el flujo de energía térmica por unidad de área y de tiempo debido a un gradiente de temperatura ∇T es proporcional a dicho gradiente cambiado de signo $\vec{J} = \vec{q} = -k\nabla T$, y el factor de proporcionalidad k (llamado conductividad térmica) varía normalmente de $10^{-2} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ a $10^2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ según el material y ligeramente con la temperatura (y en mucho menor grado con la presión). Por otra parte, la producción de entropía específica en un sistema debida a la recepción de un calor dq a una temperatura T y la cesión de ese mismo calor (estado estacionario) a una temperatura $T+dT$ será $ds_{gen} = dq/T - dq/(T+dT) = dqdT/T^2$, de donde se deduce que la fuerza de escape del calor, definida por (10.2) o bien por (10.4), es $F=1/T$; como ya se indicó antes, y por tanto:

$$\dot{S}_{gen} = \nabla F \cdot \vec{J} = \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \cdot \vec{q} = kT^2 \left[\nabla \left(\frac{1}{T} \right) \right]^2 \quad \text{con} \quad \vec{q} = -k\nabla T = kT^2 \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \quad (10.5)$$

donde se ha usado la identidad $-\nabla T = T^2 \nabla(1/T)$.

Difusión de especies. En 1855 Fick estableció que el flujo neto $\vec{J} = c_i \vec{v}_{di}$ de una especie i (donde \vec{v}_{di} es su velocidad de difusión, Cap. 11) debido a un gradiente de concentración ∇c_i es proporcional a dicho gradiente cambiado de signo, $\vec{J} = c_i \vec{v}_{di} = -D_i \nabla c_i$, y el factor de

proporcionalidad D_i (llamado difusividad) depende de la especie i , de las otras especies j , y ligeramente de la temperatura (y en mucho menor grado de la presión). Por tanto, y como ya se ha visto que la fuerza de escape de la cantidad de sustancia i es $F = -\mu_i / T$, se tendrá:

$$\dot{s}_{gen} = \nabla F \cdot \vec{J} = \nabla \left(\frac{-\mu_i}{T} \right) \cdot c_i \vec{v}_{di} = \frac{c_i D_i}{R} \left[\nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \right]^2 \quad \text{con} \quad c_i \vec{v}_{di} = -D_i \nabla c_i = -\frac{c_i D_i}{R} \nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \quad (10.6)$$

donde se ha usado la relación $\nabla \mu_i = \nabla(c_i)/c_i$ que se puede deducir de (7.8) o (7.9) y (7.1).

Conducción eléctrica. En 1827 Ohm estableció que el flujo de carga eléctrica por unidad de área es proporcional al gradiente de potencial eléctrico ∇V , $\vec{J} = \vec{j} = -\sigma \nabla V$, y el factor de proporcionalidad σ (a σ se le llama conductividad eléctrica y a $\rho = 1/\sigma$ resistividad eléctrica) varía enormemente según el material (p.e. $\sigma = 5.10^7 \text{ m}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$ para la plata, $\sigma = 2,5.10^{-16} \text{ m}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$ para los materiales cerámicos y $\sigma = 2,5.10^{-14} \text{ m}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$ para el aire) y ligeramente con la temperatura (y en mucho menor grado de la presión), excepto en los semiconductores intrínsecos, donde pequeñas variaciones de temperatura producen enormes variaciones de conductividad eléctrica. En realidad la Ley de Ohm suele aplicarse a la relación entre la intensidad total (j por el área) debida a una diferencia de potencial ΔV (∇V por una longitud). Esta corriente eléctrica siempre puede considerarse asociada a un flujo de partículas cargadas (iones o electrones) y basta sustituir en la formulación anterior μ_i por $\mu_i + q_i V_i$ para su estudio, siendo q_i la carga eléctrica molar y V_i el potencial eléctrico de la fase i . Por analogía con el caso anterior, la fuerza de escape será $F = -V / T$ y por tanto:

$$\dot{s}_{gen} = \nabla F \cdot \vec{J} = \nabla \left(\frac{-V}{T} \right) \cdot \vec{j} = \sigma T \left[\nabla \left(\frac{V}{T} \right) \right]^2 \quad \text{con} \quad \vec{j} = -\sigma \nabla V = -\sigma T \nabla \left(\frac{V}{T} \right) \quad (10.7)$$

Difusión de impulso. En 1687 Newton estableció que el flujo de cantidad de movimiento por unidad de área $\vec{J} = \vec{\tau}'$ (esfuerzo viscoso) debido a un gradiente de velocidad transversal v_T en una corriente fluida unidimensional y estacionaria, es proporcional a dicho gradiente, $\vec{J} = \vec{\tau}' = -\mu \nabla v_T$, y el factor de proporcionalidad μ se llama viscosidad dinámica ($\nu = \mu/\rho$ se llama viscosidad cinemática). Por analogía:

$$\dot{s}_{gen} = \nabla F \cdot \vec{J} = \nabla \left(\frac{-v_T}{T} \right) \cdot \vec{\tau}' = \mu T \left[\nabla \left(\frac{v_T}{T} \right) \right]^2 \quad \text{con} \quad \vec{\tau}' = -\mu \nabla v_T = -\mu T \nabla \left(\frac{v_T}{T} \right) \quad (10.8)$$

La expresión general de la generación de entropía por unidad de volumen, en coordenadas cartesianas, es $\dot{s}_{gen} = (\mu/T) \{ 2[(\partial u/\partial x)^2 + (\partial v/\partial y)^2 + (\partial w/\partial z)^2] + (\partial u/\partial y + \partial v/\partial x)^2 + (\partial v/\partial z + \partial w/\partial y)^2 + (\partial w/\partial x + \partial u/\partial z)^2 - (2/3)(\nabla \cdot \vec{v})^2 \}$, siendo (u, v, w) las componentes de la velocidad.

Velocidad de reacción química. En 1889 Arrhenius estableció una relación entre la velocidad de una reacción química y las variables de estado del sistema reactante (composición, temperatura y presión). Este es un caso muy diferente a los anteriores porque no se trata de una ecuación de transporte espacial sino de evolución temporal, y además, no se ha encontrado una relación lineal entre la velocidad de reacción $d\xi/dT$ y la afinidad A , que es la fuerza que la genera, como se ha visto en el Cap. 9. La ley de Arrhenius es:

$$\frac{d\xi}{dt} = B_a \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \prod_{i=1}^C c_i^{\nu_i} \quad (10.9)$$

donde c_i son las concentraciones de las C especies reactantes, ν_i unos coeficientes empíricos que para reacciones elementales coinciden con los estequiométricos, E_a la energía de activación y B_a el llamado factor preexponencial (E_a y B_a dependen fuertemente de las especies reactantes, y a veces B_a también de la temperatura). En el Cap. 16 puede verse un estudio más en detalle.

Se han establecido otras leyes fenomenológicas de transporte de masa a través de medios porosos (Ley de D'Arcy, $\vec{v} = -k\nabla p$, siendo ∇p el gradiente de presión, \vec{v} la velocidad de percolación del fluido y k una constante que depende del medio y su porosidad), en presencia de campos eléctricos, etc.

Además de estos flujos propios o principales (así llamados por ser debidos a gradientes de sus fuerzas respectivas) existen flujos cruzados (flujos de una magnitud conservativa debidos al gradiente de alguna fuerza que no sea la de escape de esa propia magnitud). Por ejemplo, si se mantiene un gradiente de temperatura en una mezcla, además del flujo de energía térmica se producirá un flujo de especies hasta que se establezca un gradiente adverso de concentración que equilibre el flujo de especies (se llama efecto Soret-1879). Análogamente, si en una mezcla existe un gradiente de concentración (impuesto por las condiciones de contorno), aparecerá un flujo de calor que, si no se acepta en el contorno, dará origen a un gradiente térmico que lo contrarreste (efecto Dufour-1873).

Llamando $L_{ij} \equiv \partial \vec{J}_i / \partial \nabla F_j$ a los coeficientes de transporte en el caso general, se puede escribir:

$$\vec{J}_i = \sum_j L_{ij} \nabla F_j \quad \text{o bien} \quad \begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} & \dots \\ L_{21} & L_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \nabla F_1 \\ \nabla F_2 \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (10.10)$$

que sirve de definición de los L_{ij} . Existe una gran variedad de fenómenos de transporte acoplados, entre los que sobresalen la termodifusión ya mencionada (efectos Soret y Dufour), la termoelectricidad y la electrocinética. Al igual que cuando se consideraron las reacciones químicas acopladas, aunque la producción total de entropía ha de ser positiva, el acoplamiento puede permitir que ocurran procesos con disminución de entropía (flujo de calor en contra del gradiente térmico, difusión en contra del gradiente de concentración, etc). Un ejemplo importantísimo en biología es el de bombeo inverso (transporte activo) de iones en las membranas de las células de los seres vivos, que permite mantener dentro de ellas una baja concentración de Na^+ (15 mol/m^3) y una alta de K^+ (150 mol/m^3) aun cuando en el líquido extracelular la de Na^+ sea alta (150 mol/m^3) y la de K^+ baja (5 mol/m^3), a costa de la hidrólisis del trifosfato de adenosina (ATP), que es también la fuente de exergía para la contracción muscular y la síntesis de proteínas.

De la misma manera que la Termodinámica del equilibrio impone restricciones a los valores posibles de los coeficientes de estado (p.e. $c_p > 0$, $\gamma > 1$), la Termodinámica de la evolución

impone ciertas restricciones y ligaduras a estos coeficientes lineales de transporte (p.e. $k>0$, $D_i>0$) y otros que se verán a continuación. Todo ello es consecuencia de la ley del aumento de la entropía en un sistema aislado, en cualquier evolución real.

Relaciones de Onsager

Debido al hecho de que las leyes físicas microscópicas son simétricas respecto a la dirección del tiempo (el movimiento es simétrico si se cambia t por $-t$ y el campo magnético H por $-H$), la teoría cinética demuestra que los coeficientes lineales de transporte verifican la relación de reciprocidad:

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (10.11)$$

llamada de Onsager (Premio Nobel de Química en 1976), que fue quien la propuso en 1931 motivado por el estudio de los fenómenos termoeléctricos. Además, por el principio de las simetrías de Curie, no puede existir acoplamiento entre fuerzas de distinto orden tensorial, así que p.e. no pueden estar acoplados el flujo de calor y la reacción química, pero sí el flujo de calor y el flujo de especies. Es decir, si fuese $\vec{q} = L_{11}\nabla(1/T) + L_{12}(A/T)$ y $\dot{\xi} = L_{21}\nabla(1/T) + L_{22}(A/T)$, L_{11} debería ser un tensor de orden cero (en general, par), mientras que L_{12} debería ser de orden impar, que es imposible, luego $L_{12} = L_{21} = 0$.

Por otra parte, como la producción total de entropía ha de ser positiva en toda evolución:

$$\dot{S}_{gen} = \sum_i \vec{J}_i \cdot \nabla F_i = \sum_i \left(\sum_j L_{ij} \nabla F_j \right) \cdot \nabla F_i = \begin{bmatrix} \nabla F_1 & \nabla F_2 & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} & \dots \\ L_{21} & L_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \nabla F_1 \\ \nabla F_2 \\ \vdots \end{bmatrix} \geq 0 \quad (10.12)$$

se deduce que la matriz $[L]$ es definida positiva. Para dos fuerzas será $L_{11} \geq 0$, $L_{22} \geq 0$ y $L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21} \geq 0$; nótese que esta última relación limita el valor de los coeficientes de acoplamiento cruzados.

En resumen, los coeficientes lineales de transporte están sujetos a estas tres ligaduras:

- relaciones de reciprocidad de Onsager
- principio de exclusión de Curie
- aumento de entropía del universo.

Estado estacionario: mínima producción de entropía

Estacionario significa que ninguna magnitud ϕ varía con el tiempo, es decir, $\partial\phi/\partial t = 0$ (normalmente, si las condiciones de contorno aplicadas son estacionarias, el sistema acaba alcanzando un estado estacionario, aunque a veces se desestabiliza y lo que se alcanza es un movimiento periódico o incluso caótico). En general, la variación de entropía de un sistema será $dS/dt = \int (\dot{q}/T) dA + \dot{S}_{gen}$, siendo \dot{q} el calor que recibe a la temperatura T en el elemento dA de frontera. Se sabe que siempre $\dot{S}_{gen} \geq 0$, pero dS/dt puede ser mayor, igual, o menor que cero si el sistema evacúa al exterior más entropía de la que produce.

En el caso estacionario $dS/dt=0$ y por tanto el sistema necesita el exterior para "vivir" (exceptuando el estado estacionario trivial del equilibrio termodinámico en que $\dot{S}_{gen}=0$).

Es fácil ver que en cualquier evolución natural la velocidad de generación de entropía ha de ir disminuyendo, es decir, $dS_{gen}/dt \leq 0$ (con $S_{gen} \geq 0$, por supuesto). En efecto, aplicando (10.1) a la entropía de un sistema aislado se obtiene que $dS_{gen}/dt = d^2S/dt^2 \leq 0$, que no es más que la condición de máximo de entropía en el equilibrio (en la Fig. 10.1 se puede apreciar intuitivamente todo esto).

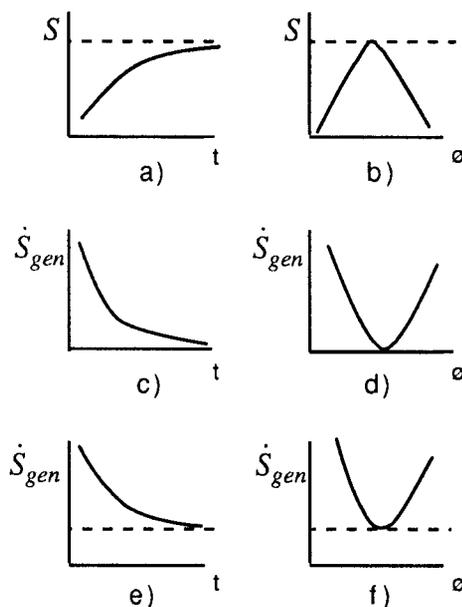


Fig. 10.1. Variación de entropía en función del tiempo (a) y de una variable auxiliar (b) para un sistema aislado. Velocidad de producción de entropía en función del tiempo (c) y de una variable auxiliar (d) para un sistema aislado (tiende al estado de equilibrio). Velocidad de producción de entropía en función del tiempo (e) y de una variable auxiliar (f) para un sistema abierto que tiende a un estado estacionario. La variable auxiliar es una medida del desequilibrio, como p.e. el gradiente de temperatura.

Se va a demostrar ahora que, en las proximidades de un estado estacionario, la producción de entropía es mínima (Prigogine 1945) si: a) las ecuaciones constitutivas son lineales, b) los coeficientes de flujo son independientes de la magnitud de la fuerza, c) los coeficientes recíprocos son iguales.

Para ello se analiza, con ayuda de (10.12), la variación de \dot{S}_{gen} con una fuerza ∇F_i , manteniendo constante el resto:

$$\frac{\partial \dot{S}_{gen}}{\partial \nabla F_i} = \frac{\partial}{\partial \nabla F_i} \sum_i \left[\nabla F_i \left(\sum_j L_{ij} \nabla F_j \right) \right] = 2 \sum_j L_{ij} \nabla F_j = 2 \vec{J}_i \quad (= 0 \text{ en el estado estacionario}) \tag{10.13}$$

ya que en el estado estacionario no habrá flujo de la variable sin ligadura, por ser incompatible con las condiciones de contorno; p.e., si se trata de la termodifusión en un sistema en el que se fuerza un gradiente de temperatura fijo, aparecerá un flujo de calor

debido al ∇T y un flujo de especies también debido al ∇T (efecto Soret), generándose un gradiente de concentración que irá creciendo hasta compensar el ∇T cuando se alcance el régimen estacionario, cesando entonces el flujo de especies. Lo mismo ocurre cuando se fijan varias fuerzas y el resto se deja libre: los flujos conjugados de las fuerzas no fijadas se anulan en el estado estacionario.

Estructuras disipativas

Cuando las fuerzas son muy grandes y las relaciones $\vec{J}_i = \sum L_{ij} \nabla F_j$ dejan de ser lineales, puede llegarse a una situación en la que la producción de entropía sea tan grande que el estado estacionario anterior deja de ser estable y aparezcan modos con disminución de entropía, es decir, aumento de orden². Estos modos pueden ser:

- oscilaciones periódicas temporales (p.e. ritmos y relojes biológicos)
- oscilaciones periódicas espaciales (p.e. celdas de Bénard)

y en conjunto se llaman estructuras disipativas (Prigogine 1964). Aunque no es válido aquí el teorema de la mínima producción de entropía, el sistema se bifurca a esta configuración ordenada para generar menos entropía de la que generaría si continuase en la extrapolación lineal.

Para que aparezcan estructuras disipativas en una reacción química deben darse una serie de condiciones: el grado de avance de la reacción debe estar muy lejos del equilibrio, en el mecanismo de la reacción debe haber pasos autocatalíticos, y debe haber dos estados estacionarios posibles (sistema biestable). Por ejemplo, un reactor catalítico con dos reactivos X e Y podría oscilar al añadir un tercer reactivo Z que diese $Z+X=Y$ y $Z+Y=X$.

El ejemplo más estudiado de estructura disipativa es el problema de Bénard: cuando un fluido (líquido o gas) de viscosidad μ , densidad ρ y coeficiente de dilatación térmica α , encerrado en un paralelepípedo $a.b.c$ (con $a \ll b \ll c$), dispuesto horizontalmente, se somete a una diferencia de temperatura ΔT entre sus paredes horizontales, el estado estacionario con el fluido en reposo se desestabiliza si ∇T va en el sentido de la gravedad y el número de Rayleigh $Ra \equiv \alpha g \Delta T a^3 / (\mu k) > 1707$, apareciendo un movimiento convectivo en forma de rollos horizontales paralelos al lado menor (b) y de anchura (longitud de onda) $\lambda \approx 2,2a$. Si se sigue aumentando ΔT , los rollos empiezan a corrugarse y cada vez se complica más la estructura.

Otro caso aún más espectacular de estructura disipativa se alcanza cuando en el problema anterior se utiliza un líquido y se deja al aire su superficie superior, quedando acoplada la convección termogravitatoria con la convección termocapilar, desarrollándose una estructura muy regular de células hexagonales.

Como ejemplo de estructuración temporal suele citarse el modelo de presa-depredador de Lotka-Volterra (1923), en el que se supone que la reproducción de la especie presa X es $dX = k_1 X - k_2 XY$ y la de la especie depredadora Y como $dY = k_2 XY - k_3 Y$. La solución estacionaria es $X_{est} = k_3/k_2$ e $Y_{est} = k_1/k_2$, pero si las poblaciones iniciales no son precisamente esas, la

2. Prigogine, I. y Stengers, I., "Order out of chaos", Bantam Books, 1984.

solución conduce a una oscilación periódica. Si $X_{inicial}=X_{est}+\delta X_o$, la solución es $X=X_{est}+\delta X_o \text{sen}[2\pi(t/T)+\phi]$ siendo el periodo $T=2\pi(k_1k_3)^{-1/2}$. Aunque esta evolución oscilatoria temporal resulta muy intuitiva, en los sistemas físicos disipativos es más corriente hacia un ciclo límite, de amplitud y periodo independientes de las condiciones iniciales.

Tal vez la estructura disipativa temporal más estudiada sea la reacción de Belousov-Zhabotinskii (1964), que es una oxidación-reducción en la que la concentración de iones Ce^{3+} y Ce^{4+} (que actúa de catalizador) van variando periódicamente tanto espacial como temporalmente³.

Se ha llegado aquí en esta sucinta exposición de las estructuras disipativas a una de las fronteras actuales más activas de la Termodinámica. Como ya se dijo antes, para avanzar en el conocimiento de los sistemas en evolución puede seguirse otro camino, y así se va a recurrir al modelo microscópico conocido como Teoría cinética de gases. En este salto desde el estudio macroscópico de estructuras disipativas al estudio microscópico de la evolución de un gas ideal (lo más desestructurado que imaginar se pueda), parece oportuno recordar que la palabra gas tiene el mismo origen griego que la palabra caos, que en este sentido debe entenderse como una 'aleatoriedad determinista'. Aleatoriedad se refiere al comportamiento irregular e impredecible en su detalle, mientras que determinista se refiere a que la aleatoriedad es predecible a partir de las condiciones iniciales y de contorno (es decir, el nivel de ruido interior depende muy poco del ruido exterior).

Pero antes de la la Teoría cinética de gases se va a estudiar un ejemplo particularmente importante del acoplamiento entre fuerzas y flujos: los fenómenos termoeléctricos (también se han desarrollado teorías para los acoplamientos termodifusivos, los termocinéticos, electrocinéticos y otros).

Sistemas termoeléctricos: flujo de calor y de electricidad en un conductor

Como una aplicación particular de la Termodinámica de los procesos irreversibles se va a estudiar con más detalle el acoplamiento entre el flujo de energía térmica y el de energía eléctrica en los sistemas termoeléctricos, ya que, además de su enorme interés teórico, estos sistemas tienen aplicación en la conversión de energía (calentamiento, enfriamiento y producción de potencia termoeléctrica), y son los más utilizados en termometría industrial (termopares).

Como caso particular de la conducción de calor (ley de Fourier), si se aplica un gradiente de temperatura en un conductor de sección A aparece un flujo de calor $\dot{q} = -k\nabla T = -k dT/dx$ con generación de entropía. La fuerza de escape de esta energía interna se ha visto antes que es $1/T$ (definido por $dS=(1/T)dU$), su flujo conjugado \dot{q} ($\dot{q}=(dU/dt)/dA$), y el coeficiente de transporte L ($L=\partial J/\partial \nabla F = \partial \dot{q}/\partial \nabla(1/T)$). En este caso la generación de entropía en un elemento de conductor dx es debida a que el calor que entra a una temperatura sale a otra más baja. En concreto:

3. Epstein, I.R., "Spiral waves in chemistry and biology", Science 252, p 67, 1991. Puede encontrarse una más amplia revisión en Field, R.J. y Burger, M. (eds.), "Oscillations and travelling waves in chemical systems", Wiley, 1985.

$$\dot{s}_{gen} = \frac{kA\nabla T}{T} - \frac{kA\nabla T}{T + \nabla T dx} = -kA dx T^2 \left[\nabla \left(\frac{1}{T} \right) \right]^2 \longrightarrow \begin{cases} F_1 = 1/T \\ J_1 = -kA dx \nabla T \\ L_{11} = -kA dx T^2 \end{cases} \quad (10.14)$$

donde los subíndices se han introducido para referencia posterior.

Si en lugar de un gradiente de temperatura se aplica un gradiente de potencial $\nabla \mathcal{E}$, aparece un flujo de carga eléctrica (ley de Ohm) de intensidad $I = -\sigma A \nabla \mathcal{E}$ que genera entropía por disipación de toda la energía $I \nabla \mathcal{E} dx$ a la temperatura T . Análogamente al caso anterior se definen la fuerza, el flujo y el coeficiente correspondiente:

$$\dot{s}_{gen} = \frac{\sigma A \nabla \mathcal{E}}{T} \nabla \mathcal{E} dx = \sigma A dx T \left[\nabla \left(\frac{\mathcal{E}}{T} \right) \right]^2 \longrightarrow \begin{cases} F_2 = \mathcal{E} / T \\ J_2 = \sigma A dx \nabla \mathcal{E} \\ L_{22} = \sigma A dx T \end{cases} \quad (10.15)$$

Este efecto se denomina, como es sabido, efecto Joule.

En el caso de que el conductor esté sometido a la vez a un gradiente térmico y un gradiente eléctrico, se tendrá $J_1 = L_{11} \nabla F_1 + L_{12} \nabla F_2$ y $J_2 = L_{21} \nabla F_1 + L_{22} \nabla F_2$, es decir:

$$\left. \begin{aligned} \vec{q} &= -kA dx T^2 \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + L_{12} \nabla \left(\frac{\mathcal{E}}{T} \right) \\ \vec{i} &= L_{21} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \sigma A dx T \nabla \left(\frac{\mathcal{E}}{T} \right) \end{aligned} \right\} \quad (10.16)$$

de donde se deduce la relación:

$$\left. \frac{\nabla \left(\frac{\mathcal{E}}{T} \right)}{\nabla \left(\frac{1}{T} \right)} \right|_{\vec{i}=0} = -\frac{L_{21}}{L_{22}} = -\frac{L_{12}}{L_{22}} = -\frac{\vec{q}}{\vec{i}} \Big|_{\nabla T=0} = \mathcal{E} - T \frac{d\mathcal{E}}{dT} \Big|_{\vec{i}=0} \quad (10.17)$$

Al coeficiente definido por:

$$\alpha \equiv -\frac{d\mathcal{E}}{dT} \Big|_{\vec{i}=0} \quad (10.18)$$

se le llama coeficiente termoeléctrico, depende del material y de la temperatura, y gobierna todos los efectos termoeléctricos que se estudian a continuación. Las conclusiones que se han establecido hasta aquí son:

1. Si en un conductor adiabático ($q=0$) se impone un ∇E , aparecerá un ∇T dado por la primera de (10.16), y una i dada por la segunda de (10.16).
2. Si en un conductor en circuito abierto ($i=0$) se impone un ∇T , aparecerá un ∇E dado por la segunda de (10.16) y un q dado por la primera de (10.16).
3. Existe una relación entre $q/i|_{\nabla T=0}$ y $dE/dT|_{i=0}$, que es: $-q/i|_{\nabla T=0} = E + \alpha T$.

Efecto Seebeck

Cuando dos conductores (metales o semiconductores) distintos, A y B, se conectan formando un circuito y las dos uniones se mantienen a diferente temperatura, aparecen una serie de flujos que, aunque descubiertos cada uno de ellos independientemente, fueron estudiados en su conjunto ya por Kelvin (W. Thomson) en 1847. El efecto Seebeck (1821) es la aparición de una fuerza electromotriz (f.e.m.) debida al gradiente de temperatura impuesto entre las uniones (que si no se equilibrara eléctricamente, daría lugar a un flujo de electrones). Si se mantiene una unión a temperatura fija T_o , la variación de la fuerza electromotriz en circuito abierto, con la T de la otra unión será (ver Fig. 10.2 para la nomenclatura):

$$E_{AB} = E_A - E_B = -\int_{T_c}^{T_o} \alpha_C dT - \int_{T_o}^T \alpha_B dT - \int_T^{T_o} \alpha_A dT - \int_{T_o}^{T_c} \alpha_C dT = \int_{T_o}^T (\alpha_A - \alpha_B) dT \quad (10.19)$$

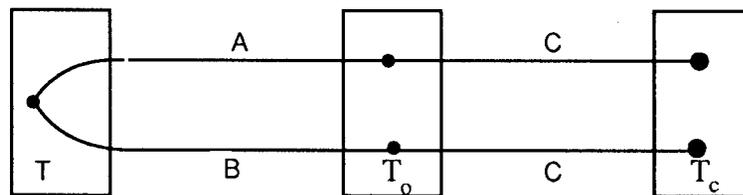


Fig. 10.2. Circuito termoeléctrico. Los conductores activos son el A y el B (el C no influye) y los focos térmicos activos son T y T_o (T_c no influye). En C se conecta un volúmetro en circuito abierto para medir el efecto Seebeck (termopar), o una fuente eléctrica para generar flujos de calor (efectos Peltier y Thomson).

Por tanto, la f.e.m. depende de los materiales A y B (es muy sensible a impurezas) y de las temperaturas T y T_o , con valores típicos de 10^{-6} V/K para los metales y 10^{-4} V/K para los semiconductores. Normalmente los datos se presentan en forma de polinomio de segundo orden o tabla de valores de $E_{AB}(T)$ para cada sustancia A respecto a una sustancia B de referencia (platino) y una temperatura de referencia dada (T_o , que suele ser la del punto de hielo o la del punto triple del agua y que suele llamarse temperatura de la unión fría), por lo que en general habrá que calcular:

$$E_{AB}(T, T_o) = E_{A,Pl}(T, T_{tr}) - E_{A,Pl}(T_o, T_{tr}) - E_{B,Pl}(T, T_{tr}) + E_{B,Pl}(T_o, T_{tr}) \quad (10.20)$$

donde los cuatro valores del segundo miembro se obtienen directamente de los datos. A veces ya se dispone de los datos de un termopar concreto $E_{A,Pl}(T, T_{tr})$ y entonces basta corregir por la T_o de interés, la cual ha de medirse con un termómetro auxiliar (los termopares sólo miden diferencias), utilizándose normalmente uno de resistencia o de circuito integrado. Si a un termopar se le añade un termómetro absoluto en la unión de

referencia, y las funciones de calibrado apropiadas (ley parabólica), la salida da directamente la temperatura absoluta en la punta del termopar.

Es importante hacer notar que α_A varía mucho con las impurezas y los tratamientos, y por tanto, la respuesta de los termopares variará con el tiempo de funcionamiento. Por ello, no conviene que haya fuertes ∇T a lo largo de los hilos (se puede evitar con fundas conductoras). La Fig. 10.2 sirve también para explicar la utilidad de los llamados hilos compensadores: si la separación entre la muestra y el aparato de medida (donde se mide también la temperatura de referencia) es grande, puede ser conveniente utilizar hilo calibrado sólo desde la muestra hasta un punto intermedio (en la Fig. 10.2 ahora sería T_c el punto de referencia y T_o el intermedio), y desde éste hasta el punto de medida utilizar hilo termoeléctrico de bajas prestaciones (para cada termopar el suyo), ya que si la diferencia $T_c - T_o$ no es muy grande, los errores serán pequeños (pero pueden ser significativos si no se usa cable compensador y se usa simplemente hilo de cobre).

Efectos Thomson y Peltier

Cuando en un conductor existe un gradiente de temperatura aparece un flujo longitudinal de calor (efecto Fourier), pero al añadir un gradiente de potencial eléctrico, además de aparecer una corriente eléctrica según la ley de Ohm, se necesita transmitir calor transversalmente si se quiere mantener el perfil de temperaturas anterior. Dejando aparte el término disipativo $i^2R = i \nabla \mathcal{E} A dx$ (efecto Joule), el calor a transmitir transversalmente será:

$$\dot{q}_T = \frac{d\dot{q}}{dx} = \frac{d\dot{q}|_{\nabla T=0}}{dx} = -\frac{id(\mathcal{E} + \alpha T)}{dx} - i \frac{d\mathcal{E}}{dT} \frac{dT}{dx} - i\alpha \frac{dT}{dx} - iT \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dx} = -iT \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dx} \quad (10.21)$$

ya que el \dot{q} por efecto Fourier no varía con x , y $d\mathcal{E}/dT = \alpha$. Este flujo transversal es reversible, es decir, cambia de signo al hacerlo la diferencia de potencial aplicada (el calor por efecto Joule va siempre hacia afuera) y se llama efecto Thomson (1847).

Un caso especial del efecto Thomson es el efecto Peltier (1821), que se refiere al calor transmitido transversalmente en una unión de dos conductores, en donde tiene lugar un salto brusco de α . De modo análogo al caso anterior, se tendrá:

$$\begin{aligned} \dot{q}_T = \Delta \dot{q} = \dot{q}_A - \dot{q}_B &= -i(\mathcal{E}_A + \alpha_A T) + i(\mathcal{E}_B + \alpha_B T) = \\ &= -i \left[\int_{T_o}^T (\alpha_A - \alpha_B) dT + (\alpha_A - \alpha_B) T \right] = -iT(\alpha_A - \alpha_B) \end{aligned} \quad (10.22)$$

ya que el salto de temperatura a través de la unión será nulo (no se considera resistencia térmica de contacto) al igual que el efecto Joule en la unión. Obviamente, el efecto Peltier es reversible como el efecto Thomson. El efecto Peltier tiene aplicación práctica en los refrigeradores y bombas termoeléctricas, cada vez más usados para el control térmico fino de sensores y equipo de metrología.

Teoría cinética de gases

En lo que resta de este capítulo se van a presentar unas nociones elementales de Termodinámica microscópica, es decir, de modelos microscópicos que sirven para predecir el comportamiento macroscópico de la materia, tanto en el estado de equilibrio como en la evolución temporal.

El modelo más sencillo es el de la teoría cinética de gases ideales (TCG), cuyas hipótesis básicas son: a) el número de partículas N en los sistemas de interés es enorme (en 1 mm^3 de aire en condiciones normales $N \approx 3 \cdot 10^{16}$), b) la distancia interpartícula es mucho mayor que su tamaño (≈ 10 veces su diámetro, en condiciones normales), c) las fuerzas de interacción entre partículas es de corto alcance (del orden de su diámetro) y por tanto siguen trayectorias rectilíneas entre choques, d) los choques son elásticos (no hay variación de niveles energéticos intramoleculares, ni disociación ni ionización).

En el estado de equilibrio, las N partículas se repartirán uniformemente en el volumen V (máxima entropía) dando una densidad de partículas $n=N/V=cte$, y sus velocidades tendrán direcciones uniformemente repartidas en los 4π estereorradianes del espacio (máxima entropía), aunque sus módulos no pueden estar uniformemente repartidos de 0 a ∞ porque la energía cinética $E_c = \int (1/2)m_i v_i^2 N_i dv_i$ ha de ser finita, siendo N_i el número de partículas con velocidad comprendida entre v_i y v_i+dv_i y m_i su masa molecular (más adelante se ve cuál es la distribución de velocidades de máxima entropía).

Colisiones con una pared

Dentro de la TCG, considerando un sistema en equilibrio, el número de choques contra una pared, por unidad de área dA y de tiempo dt , será la integral extendida a todos los ángulos sólidos $\int \text{sen}\theta \cdot d\theta \cdot d\phi / (4\pi)$ del número de partículas que se mueve en esa dirección en ese momento y llegan a alcanzar dA (se supone que las pérdidas por colisiones serán compensadas por las ganancias); llamando $n(v)$ al número de partículas por unidad de volumen con velocidad entre v y $v+dv$, la cantidad anterior será el número de partículas contenidas en el cilindro oblicuo cuya generatriz tenga la dirección (θ, ϕ) y longitud $v dt$ (que es $\int dn \cdot v dr \cdot dA \cos\theta$). Es decir, el flujo j de partículas por unidad de tiempo y de área si no hubiera pared sería:

$$j = \iiint_{|v| \theta \phi} \frac{\text{sen}\theta \, d\theta \, d\phi}{4\pi} \cdot \frac{dn v \cos\theta \, dt \, dA}{dA \, dt} = \frac{1}{4} n \langle v \rangle \quad (10.23)$$

Esto puede tener aplicación para estimar la velocidad de efusión (ver más abajo), que, como se puede ver, será proporcional a la densidad y a una velocidad característica molecular. También se puede relacionar este flujo con la presión, la cual desde el punto de vista cinético será la fuerza por unidad de área que equilibre la variación de cantidad de movimiento de las partículas en sus choques con las paredes. Por tanto:

$$p = \iiint_{|v| \theta \phi} \frac{\text{sen}\theta \, d\theta \, d\phi}{4\pi} \cdot \frac{dn v \cos\theta \, dt \, dA}{dA \, dt} \cdot 2mv \cos\theta = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle \quad (10.24)$$

es decir, la presión cinética de un gas ideal es un tercio de la densidad de partículas por la masa molecular y por el cuadrado de la velocidad cuadrática media, lo cual se podía haber deducido más intuitivamente suponiendo que, de las n partículas por unidad de volumen, $n/6$ se mueven hacia una pared, a una velocidad v (el número de choques por unidad de área y de tiempo será $vn/6$), intercambiando cada una un impulso $2mv$, luego $p=(n/6).v.2mv$.

Por otra parte, teniendo en cuenta la ecuación de estado de los gases ideales $p=nkT$, siendo n el número de partículas por unidad de volumen y k la constante de Boltzman, se deduce una interpretación muy interesante para la temperatura de un gas ideal:

$$T = \frac{2}{3k} \left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle \quad (10.25)$$

es decir, salvo una constante multiplicativa, la temperatura es la energía cinética media de las partículas.

Un corolario de este resultado es la ley de Graham de la efusión: en una mezcla de gases ideales a temperatura constante, como las energías cinéticas han de ser iguales, a más masa menos velocidad; posteriormente se verá que $\langle v \rangle = (8kT/(\pi m))^{1/2}$, y, como $p=nkT$, el flujo molecular será $j=p/(2\pi kmT)^{1/2}$. La aplicación más conocida es la concentración de uranio fisionable (U^{235}) por efusión del gas UF_6 entre recipientes a distinta presión y temperatura a través de paredes porosas (el tamaño de poro ha de ser menor que el camino libre medio para que no se genere flujo hidrodinámico). Es interesante notar que, un mismo gas, estaría en equilibrio de efusión entre dos recipientes si $p_2/p_1=(T_2/T_1)^{1/2}$. También es fácil ver que el gas que sale por efusión no está en equilibrio termodinámico (su distribución de velocidades no es maxwelliana, sino que salen las más rápidas).

Como la energía cinética de un gas de partículas puntuales es $E_c=(3/2)kT$, corresponderá $(1/2)kT$ a cada grado de libertad de translación. A finales del XIX se pensó que podría existir un principio de equipartición de la energía de tal forma que en el equilibrio cada grado de libertad contribuyese con $(1/2)kT$ a la energía interna del sistema. Aunque se comprueba que no es verdad, porque cada grado de libertad tiene una temperatura característica diferente (de modo que para temperaturas menores se puede considerar que no está ocupado y para temperaturas mayores sí), si se sabe qué grados de libertad g están ya ocupados y cuáles no, esta hipótesis conduce a resultados prácticos muy aproximados para el cálculo de capacidades térmicas. En efecto, en este caso, $u=(g/2)kT$, luego $c_v=(g/2)k$ y $c_p=c_v+k$, y finalmente $\gamma=(g+2)/g$. Para gases monoatómicos con $g=3$ (tres grados de translación) $\gamma=5/3$; para diatómicos con $g=5$ (tres de translación y dos de rotación) $\gamma=7/5$; para sólidos con $g=6$ (tres de rotación y tres de vibración) $c_v=3R$, que es la aproximación de Dulong y Petit.

Distribución de velocidades moleculares

Podría pensarse que en el estado de equilibrio macroscópico todas las velocidades moleculares deberían ser iguales (y aleatoriamente distribuidas en dirección), pero ese no sería un estado de máxima entropía. En el equilibrio, la distribución de probabilidad de la componente vectorial v_x habrá de ser gaussiana, pero lo que interesa es saber cómo será la

distribución de módulos v de velocidad vectorial \vec{v} . Sea $p(v)$ la probabilidad de que una partícula tenga una velocidad cuyo módulo esté comprendido entre v y $v+dv$; queremos encontrar el número de partículas $n(v)$ en esas condiciones, que será $n(v)=p(v).4\pi v^2 dv$, ya que hay que considerar todas las partículas en el espacio tridimensional de los vectores velocidad. El planteamiento del problema es encontrar $p(v)$ en el estado de equilibrio, es decir, tal que la entropía $S=\int -p \ln p .4\pi v^2 dv$ = máxima, sujeto a las ligaduras de normalización $\int p .4\pi v^2 dv=1$ y constancia de la energía interna $\int p .(1/2)mv^2 .4\pi v^2 dv=(3/2)kT$. Como se sabe, basta maximizar una combinación lineal de las tres integrales anteriores, y derivando respecto a p se llega a:

$$\int_0^\infty (-\ln p - 1 + \lambda + \mu v^2) 4\pi v^2 dv = 0 \tag{10.26}$$

siendo λ y μ los multiplicadores de Lagrange. Como debe verificarse esa igualdad para todo dv , el integrando ha de ser nulo, luego $p=\exp(-1+\lambda+\mu v^2)$, y ahora hay que calcular λ y μ de:

$$\left. \begin{aligned} 4\pi e^{-1+\lambda} \int_0^\infty v^2 e^{\mu v^2} dv = 1 &= 4\pi e^{-1+\lambda} \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{-\mu^3}} \\ 4\pi e^{-1+\lambda} \int_0^\infty v^4 e^{\mu v^2} dv = \frac{3kT}{m} &= 4\pi e^{-1+\lambda} \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{-\mu^5}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} -\mu &= \frac{m}{2kT} \\ e^{-1+\lambda} &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \end{aligned} \right\} \tag{10.27}$$

(ver Apéndice 2) y por tanto la solución, deducida por Maxwell en 1859, será:

$$\begin{aligned} n(v) = p(v) 4\pi v^2 dv &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{v}{v_m}\right)^2 e^{-(v/v_m)^2} d\frac{v}{v_m} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{E_c}{kT}} e^{-\frac{E_c}{kT}} d\frac{E_c}{kT} \end{aligned} \tag{10.28}$$

siendo v_m la velocidad más probable (el máximo en la Fig. 10.3). Es fácil demostrar que:

$$\left. \begin{aligned} v_m &= \sqrt{\frac{2kT}{m}} \\ \langle v \rangle &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 1,13v_m \\ \sqrt{\langle v^2 \rangle} &= \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 1,22v_m \end{aligned} \right\} \tag{10.29}$$

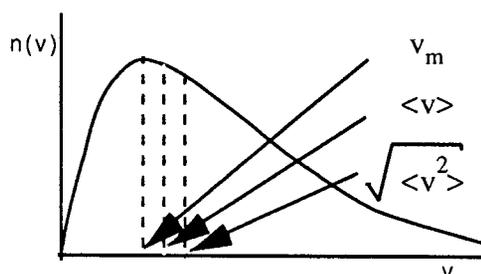


Fig. 10.3. Distribución de velocidades moleculares (de Maxwell) en el estado de equilibrio de un gas ideal.

Utilizando haces moleculares de plata (obtenidos calentando plata en un horno para aumentar su presión de vapor) Stern consiguió en 1920 comprobar experimentalmente esta ley de velocidades moleculares, mediante el montaje esquematizado en la Fig. 10.4.

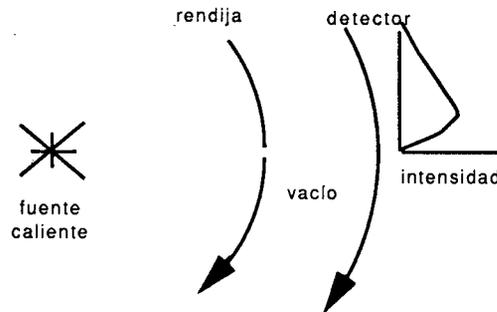


Fig. 10.4. Esquema de la instalación usada por Stern para medir la distribución de velocidades moleculares; el cilindro con la rendija y el cilindro con el detector giran síncronos alrededor de la fuente de átomos de plata (un hilo de platino bañado de plata y puesto al rojo).

Recorrido libre medio

El recorrido libre medio λ será el cociente entre la velocidad media $\langle v \rangle$ y la frecuencia media de colisiones, que será proporcional a la densidad de partículas n a la sección eficaz de choque σ y a la velocidad relativa media (que es $2^{1/2}\langle v \rangle$). Con el modelo de esferas rígidas no interactivas, la sección eficaz es $\sigma = \pi d^2$, siendo d el diámetro molecular; por tanto:

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{n\sigma \langle v_{relativa} \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} \quad (10.30)$$

Por ejemplo, para el aire a presión y temperatura normales $\lambda = 10^{-7}$ m (unas mil veces el diámetro molecular y unas cien veces la distancia media interpartícula); esto, con la velocidad media, proporciona un tiempo medio entre colisiones del orden de 10^{-10} s.

Se desea ahora determinar cuál es la probabilidad $p(x)$ de que una partícula se mueva una distancia x sin chocar con las demás. Para ello habrá de ser $S = -\int k p \ln p dx = \text{máxima}$ sujeto a las ligaduras de normalización $\int p dx = 1$ y de recorrido libre medio conocido $\int p x dx = \lambda$. El resultado es una exponencial decreciente, $p(x) = \exp(-x/\lambda)$.

Coficiente generalizado de transporte

El número de colisiones con una pared es idéntico al del flujo de partículas que la atravesaría si no hubiera pared propiamente dicha. Dicho flujo de partículas llevará asociado el flujo de las magnitudes aditivas atribuibles a esas partículas (masa, impulso, energía, carga, etc). Sea ϕ una de esas magnitudes. Como se considera nula la velocidad macroscópica media, el flujo neto de partículas es nulo, y para que exista un flujo neto deberá haber un $\nabla \phi$. Por otra parte, este estudio sólo valdrá para calcular el transporte entre dos choques, es decir, a lo largo de un recorrido libre medio. Si además se considera que los gradientes son pequeños y no modifican la ley de velocidades, los flujos por cada lado serán en general $j = (1/4)n\langle v \rangle (\phi \pm \nabla \phi \cdot \lambda/2)$ y por tanto el flujo neto:

$$\vec{j}_{neto} = \sqrt{\frac{k}{4\pi^3 d^4}} \sqrt{\frac{T}{m}} \nabla \Phi \quad (10.31)$$

donde se observa que el coeficiente generalizado de transporte es proporcional a la raíz de la temperatura e inversamente proporcional a la masa molecular. Ahora se hace aplicación a los flujos de más interés.

Flujo de energía térmica (transmisión de calor por conducción en gases ideales en reposo): $\phi = u = (g/2)kT$, siendo u la energía interna y g el número de grados de libertad, de tal manera que $c_v = (g/2)R$. Por tanto, al compararlo con la ley de Fourier $q = -k_{térmica} \nabla T$, se obtiene:

$$\vec{q} = \sqrt{\frac{k}{4\pi^3 d^4}} \sqrt{\frac{T}{m}} \frac{g}{2} k \nabla T = \sqrt{\frac{k^3}{4\pi^3 d^4}} \sqrt{\frac{g^2 T}{m}} \nabla T = -k_{térmica} \nabla T \quad (10.32)$$

que enseña que la conductividad térmica de los gases no depende de la presión, es proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura, inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa molecular y proporcional a la capacidad térmica molar (p.e. $k_{térmica} = 0,02 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ para el aire en condiciones normales, que coincide con el valor experimental, que es difícil de medir por culpa de la convección).

Flujo de cantidad de movimiento (transmisión de fuerza por viscosidad). En este caso, $\phi = m v_T$, siendo v_T la velocidad transversal, así que al compararlo con la ley de Newton $\vec{\tau}' = -\mu \nabla v_T$, se obtiene:

$$\vec{\tau}' = \sqrt{\frac{k}{4\pi^3 d^4}} \sqrt{\frac{T}{m}} m \nabla v_T = \sqrt{\frac{k^3}{4\pi^3 d^4}} \sqrt{mT} \nabla v_T = -\mu \nabla v_T \quad (10.33)$$

siendo μ el coeficiente de viscosidad dinámica, que, como se ve, para gases ideales no depende de la presión y es proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura y de la masa molecular (p.e. $\mu = 30 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ para el aire en condiciones normales, que es el doble del valor experimental). Nótese que, aunque el orden de magnitud es aceptable, los resultados no son muy buenos; en particular este análisis predice un número de Prandtl $Pr = \mu c_p / k_{térmica}$ constante e igual a γ , cuando en realidad para los gases ideales es $Pr \approx 0,7$. A pesar de todo esto, la medida de μ permite calcular con una buena aproximación los diámetros moleculares, d .

Flujo de especies (difusión de concentración). En este caso, $\phi = x_i = n_i/n$, así que al compararlo con la ley de Fick $\vec{j} = -D_i \nabla n_i$, donde D_i es el coeficiente de difusión de la especie i en la mezcla, se obtiene:

$$\vec{j} = \sqrt{\frac{k}{4\pi^3 d^4}} \sqrt{\frac{T}{m}} \frac{\nabla n_i}{n} = \sqrt{\frac{k^3}{4\pi^3 d^4}} \sqrt{\frac{T^3}{mp}} \nabla n_i = -D_i \nabla n_i \quad (10.34)$$

que enseña que el coeficiente de difusión aumenta relativamente rápido con la temperatura y disminuye un poco con la presión. Esto predice un número de Schmidt $Sc = \nu / D_i = \mu / (\rho D_i)$ igual a la unidad, cuando en realidad para gases ideales es $Sc \approx 1,5$.

De forma análoga se haría con el transporte de carga por el gas de electrones en los metales, obteniéndose la conductividad en función de los parámetros atómicos; en particular, se llega a la ley de Lorentz que compara la conductividad electrónica con la conductividad térmica: $k_{\text{térmica}}/(\sigma_{\text{eléctric}}T) = \pi^2 k^2 / (3e^3)$ para temperaturas superiores a la de superconductividad eléctrica.

Si en lugar del modelo molecular de esferas rígidas no interactivas moviéndose a una velocidad uniforme (la media), se utiliza el modelo de Chapman-Enskog⁴, el acuerdo con los datos experimentales es muy bueno (~1%); este último modelo también se limita a colisiones binarias, pero en lugar de esferas rígidas, considera partículas débilmente interactivas (con un potencial de fuerzas de Lennard-Jones), y en lugar de una velocidad uniforme, tiene en cuenta la distribución de velocidades de Maxwell. Con este modelo se puede deducir un coeficiente de compresibilidad generalizado, los flujos termodifusivos cruzados (efectos Soret y Dufour), etc. A modo de ejemplo, con este modelo se llega a la siguiente expresión entre flujos de especies y fuerzas causantes (ley de Fick generalizada):

$$\sum_j \left(\frac{\vec{j}_j}{y_i} - \frac{\vec{j}_i}{y_j} \right) \frac{x_i x_j}{D_{ij}} = \underbrace{-\rho \nabla x_i}_{\text{fuerza química}} + \underbrace{(y_i - x_i) \nabla p}_{\text{fuerza barotrópica}} + \underbrace{\frac{\rho^2}{p} \sum_j y_i y_j (\vec{f}_i - \vec{f}_j)}_{\text{fuerza másica}} + \underbrace{\sum_j \frac{x_i x_j}{D_{ij}} \left(\frac{\alpha_j}{y_j} - \frac{\alpha_i}{y_i} \right) \frac{\nabla T}{T}}_{\text{fuerza térmica}} \quad (10.35)$$

siendo D_{ij} el coeficiente de difusión binaria de i en j , y α_i el coeficiente de difusión térmica de la especie i .

RECAPITULACION

1. Se analiza qué propiedades determinan el estado de equilibrio de un sistema y qué propiedades determinan la velocidad de una evolución.
2. Se definen las fuerzas y los flujos y se deduce su contribución a la producción de entropía.
3. Se presentan varias relaciones fenomenológicas de transporte que relacionan las fuerzas y los flujos, y las relaciones de reciprocidad en los acoplamientos disipativos.
4. Se analiza el estado de evolución estacionaria y la aparición de estructuras disipativas lejos del equilibrio.
5. Se aborda el estudio microscópico de la teoría cinética de gases ideales, deduciendo la distribución de velocidades microscópicas y los coeficientes de transporte.
6. Como ejemplo de acoplamiento entre procesos disipativos se analizan los fenómenos termoeléctricos y se razonan sus aplicaciones prácticas.

4. Chapman, S. y Cowling, T.G., "The mathematical theory of non-uniform gases", Cambridge Univ. Press, 1953.