Clase 22 Estados Estacionarios

Principio de mínima producción de entropía:

Si se mantiene un estado fuera de equilibrio mediante flujos de energía o materia no se podrá alcanzar el estado de equilibrio. **En el régimen lineal todos los sistemas evolucionan hacia un estado estacionario donde la producción de entropía es constante y alcanza su mínimo valor.**

Demostración: si tenemos n fuerzas generalizadas y fijamos $k < n$ de ellas, se debe cumplir:

$$d\sigma = d\left(\sum_{ij} L_{ij} \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j\right) = 0$$

$$d\sigma = \sum_{j=k+1}^n \sum_{i=1}^n L_{ij} \mathbf{F}_i d\mathbf{F}_j + \sum_{j=1}^n \sum_{i=k+1}^n L_{ij} \mathbf{F}_j d\mathbf{F}_i = 2 \sum_{j=1}^n \sum_{i=k+1}^n L_{ij} \mathbf{F}_j d\mathbf{F}_i = 0$$

Donde usamos las relaciones de reciprocidad de Onsager $L_{ij} = L_{ji}$.

$$\sum_{j=1}^n L_{ij} \mathbf{F}_j = \vec{0} \Rightarrow \mathbf{J}_i = \vec{0} \text{ con } i > k$$

El estado estacionario es el estado de mínima producción de entropía en el cual los flujos de las fuerzas generalizadas no fijadas son cero.

Ejemplo: consideremos el caso termo-mecánico, si ambas fuerzas generalizadas son paralelas:

$$\sigma = \frac{d_i S}{dt} = \mathbf{J}_u \cdot \mathbf{F}_u + \mathbf{J}_n \cdot \mathbf{F}_n = \mathbf{J}_u \cdot \nabla \left(\frac{1}{T}\right) + \mathbf{J}_n \cdot \left(-\nabla \left(\frac{\mu}{T}\right)\right)$$

$$\mathbf{J}_u = L_{uu} \nabla \left(\frac{1}{T}\right) + L_{un} \left(-\nabla \left(\frac{\mu}{T}\right)\right) \quad \mathbf{J}_n = L_{nu} \nabla \left(\frac{1}{T}\right) + L_{nn} \left(-\nabla \left(\frac{\mu}{T}\right)\right)$$

Si fijamos $\mathbf{F}_u = \nabla \left(\frac{1}{T}\right)$, con un reservorio adecuado, la condición de mínimo implica:

$$d\sigma = d\left(L_{uu} \left(\nabla \left(\frac{1}{T}\right)\right)^2 + 2L_{un} \nabla \left(\frac{1}{T}\right) \left(-\nabla \left(\frac{\mu}{T}\right)\right) + L_{nn} \left(-\nabla \left(\frac{\mu}{T}\right)\right)^2\right) = 0$$

$$d\sigma = \left(2L_{un} \nabla \left(\frac{1}{T}\right) + 2L_{nn} \left(-\nabla \left(\frac{\mu}{T}\right)\right)\right) d\left(-\nabla \left(\frac{\mu}{T}\right)\right) = 0$$

$$L_{un} \nabla \left(\frac{1}{T}\right) + L_{nn} \left(-\nabla \left(\frac{\mu}{T}\right)\right) = 0 \Rightarrow \mathbf{J}_n = 0$$

Apliquemos las ideas: supongamos que tenemos un contenedor cerrado de paredes rígidas dividido en dos compartimientos por una pared rígida, inmóvil y diatérmica. Los compartimientos contienen el mismo gas, pero con diferente número de moles y a diferente temperatura, que cumplen:

$$\Delta T \ll T_1 = T, \quad N_1 - N_2 \ll N_1 \text{ y } N_2 \quad \text{y} \quad \Delta N_T = \Delta N_1 + \Delta N_2 = 0.$$

Si hacemos varios orificios capilares, el gas pasará en forma irreversible de uno de los compartimientos hacia el otro. La producción de entropía ocurrirá en los capilares y dado el pequeño apartamiento del equilibrio, asumimos un régimen lineal.

Debido a que es un caso discreto no tenemos gradientes y debemos reemplazarlos en las ecuaciones anteriores por deltas, y a las densidades de corriente por corrientes:

$$P = I_u \Delta \left(\frac{1}{T}\right) + I_n \Delta \left(-\frac{\mu}{T}\right) \quad (1)$$

$$I_u = L_{uu} \Delta \left(\frac{1}{T}\right) - L_{un} \Delta \left(\frac{\mu}{T}\right) \quad (2) \quad I_n = L_{nu} \Delta \left(\frac{1}{T}\right) - L_{nn} \Delta \left(\frac{\mu}{T}\right) \quad (3)$$

$$L_{un} = L_{un} \text{ por Reciprocidad de Onsager}$$

$$P = L_{uu} \left(\Delta \left(\frac{1}{T} \right) \right)^2 + 2L_{un} \Delta \left(-\frac{\mu}{T} \right) \Delta \left(\frac{1}{T} \right) + L_{nn} \left(-\Delta \left(\frac{\mu}{T} \right) \right)^2$$

Efecto Knudsen: fijamos $\Delta \left(\frac{1}{T} \right) = cte.$, el flujo de partículas a través de los orificios $I_n=0$.

$$L_{nu} \Delta \left(\frac{1}{T} \right) = L_{nn} \Delta \left(\frac{\mu}{T} \right) \quad (4)$$

Usando Gibbs Duhem $d \left(\frac{\mu}{T} \right) = u d \left(\frac{1}{T} \right) + v d \left(\frac{P}{T} \right)$ considerando apartamientos pequeños:

$$\Delta \left(\frac{\mu}{T} \right) = u \Delta \left(\frac{1}{T} \right) + v \Delta \left(\frac{P}{T} \right) = u \Delta \left(\frac{1}{T} \right) + v P \Delta \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{v}{T} \Delta(P) = h \Delta \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{v}{T} \Delta(P) \quad (5)$$

En la última igualdad usamos $h = u + pv$.

$$L_{nu} \Delta \left(\frac{1}{T} \right) = L_{nn} \left(h \Delta \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{v}{T} \Delta P \right) \Rightarrow -\frac{\left(\frac{L_{nu}}{L_{nn}} - h \right)}{T^2} \Delta T = \frac{v}{T} \Delta P$$

$$\left. \frac{\Delta P}{\Delta T} \right|_{J_n=0} = \frac{\left(h - \frac{L_{nu}}{L_{nn}} \right)}{vT} \quad (5)$$

Si el tamaño de los orificios es mucho menor al camino libre medio de las partículas del gas, todas las que lleguen al orificio lo atravesaran sin interferencia de otras partículas.

El número de partículas que llegan al orificio es proporcional a $\frac{P}{\sqrt{T}}$ (como demostrarán en la practica 6 problema 2) y dado que $I_n = 0 \Rightarrow \frac{P}{\sqrt{T}} = \frac{P_2}{\sqrt{T_2}}$ llegamos a la ecuación de Knudsen.

Despejando la presión $P = P_2 \sqrt{\frac{T}{T_2}}$ llegamos a la expresión del cambio de presión debido a una pequeña diferencia de T sin transporte neto de partículas en función de P y T.

$$\left. \frac{\Delta P}{\Delta T} \right|_{J_n=0} \approx \left. \frac{dP}{dT} \right|_{J_n=0} = \left. \frac{d \left(P_2 \left(\sqrt{\frac{T}{T_2}} \right) \right)}{dT} \right|_{J_n=0} = \frac{P_2}{2\sqrt{T_2}T} = \frac{P}{2T}$$

Reemplazando en 5 obtenemos: $\left(h - \frac{L_{nu}}{L_{nn}} \right) = \frac{Pv}{2}$

Para un un gas ideal monoatómico: $PV = NRT \Rightarrow Pv = RT$, $u = \frac{3}{2}RT$ y $h = \frac{3}{2}RT + pv = \frac{5}{2}RT$

$$\frac{L_{nu}}{L_{nn}} = h - \frac{Pv}{2} = \frac{5RT}{2} - \frac{RT}{2} = 2RT$$

Reemplazando en (3), usando 5 y que $\Delta \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{\Delta(T)}{T^2}$ llegamos a:

$$I_n = -\frac{L_{nn}2R}{T} \Delta(T) + L_{nn} \frac{h}{T^2} \Delta(T) - L_{nn} \frac{v}{T} \Delta P = -\frac{L_{nn}2R}{T} \Delta(T) + L_{nn} \frac{5R}{2T} \Delta(T) - L_{nn} \frac{v}{T} \Delta P$$

$$I_n = L_{nn} \frac{R}{2T} \Delta T - L_{nn} \frac{v}{T} \Delta P$$

La diferencia de temperatura produce un flujo de partículas que lleva a una diferencia de presión y está a una contracorriente de partículas. Cuando ambas corrientes se igualan (I_n) se alcanza el estado estacionario y las variables del sistema son independientes del tiempo. Notar que la corriente térmica se mantiene y que se tiene una producción de entropía no nula.

$$P = I_u \Delta \left(\frac{1}{T} \right) + I_n \Delta \left(-\frac{\mu}{T} \right) = I_u \Delta \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{I_q}{T^2} \Delta T > 0,$$

donde usamos que en el estado estacionario: $I_u = \frac{\partial u}{\partial n} I_n + I_q = I_q$. Así, se debe entregar calor al extremo caliente y sacar del frio para mantener $\Delta T = cte$. Esto implica que el medio gana entropía.

Caso isotérmico, $\Delta T = 0$, desacoplamos las fuerzas en (1) con Gibbs-Duhem y definimos $I_T = I_u - hI_n$:

$$P = I_T \Delta \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{v}{T} I_n \Delta(p)$$

De 2 y 3 llego $I_u = L_{un} \Delta \left(-\frac{\mu}{T} \right)$ $I_n = L_{nn} \Delta \left(-\frac{\mu}{T} \right)$

$$\left. \frac{I_u}{I_n} \right|_{\Delta T=0} = \frac{L_{un}}{L_{nn}} = 2RT \quad y \quad \left. \frac{I_T}{I_n} \right|_{\Delta T=0} = -\frac{RT}{2} = Q^*$$

La corriente térmica se opone a la corriente de partículas de modo de mantener las condiciones isotérmicas.

Difusión en condiciones isotérmicas en el régimen lineal

La densidad de producción de entropía $\sigma = \mathbf{J}_n \cdot \mathbf{F}_n = \mathbf{J}_n \cdot \left(-\nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) \right)$ con $\mathbf{J}_n = L_{nn} \left(-\nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) \right) = -\frac{L_{nn}}{T} \nabla(\mu)$

Para relacionar esta expresión con la ley de Fick $\mathbf{J}_n = -D\nabla n$ debemos relacionar n con μ .

Para una solución ideal $\mu(p, T, x) = \mu(p, T) + N_a k_B T \ln(x) = \mu(p, T) + N_a k_B T \ln \left(\frac{n}{n_{tot}} \right)$

$$\begin{aligned} \nabla(\mu) &= \frac{N_a k_B T n_{tot}}{n} \frac{\nabla(n)}{n_{tot}} = \frac{N_a k_B}{n} \nabla(n) \\ \mathbf{J}_n &= -\frac{L_{nn} N_a k_B}{n} \nabla(n) = -D \nabla(n) \quad \rightarrow \quad \frac{Dn}{N_a k_B} = L_{nn} \end{aligned}$$

Flujos de dos especies de moléculas en condiciones isotérmicas, 1 es el soluto y 2 el solvente:

$$\sigma = -\sum_k \mathbf{J}_{nk} \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) = -\frac{\mathbf{J}_{n1}}{T} \nabla(\mu_1) - \frac{\mathbf{J}_{n2}}{T} \nabla(\mu_2)$$

La relación de Gibb-Duhem nos indica la relación entre potenciales químicos:

$$n_1 d \left(\frac{\mu_1}{T} \right) = u d \left(\frac{1}{T} \right) + v d \left(\frac{P}{T} \right) - n_2 d \left(\frac{\mu_2}{T} \right)$$

A T y P constantes: $n_1 d \left(\frac{\mu_1}{T} \right) + n_2 d \left(\frac{\mu_2}{T} \right) = 0 \Rightarrow n_1 d(\mu_1) + n_2 d(\mu_2) = 0$

Usando que para una dirección arbitraria $d(\mu_i) = \nabla(\mu_i) \cdot d\mathbf{r}$

$$n_1 \nabla(\mu_1) \cdot d\mathbf{r} + n_2 \nabla(\mu_2) \cdot d\mathbf{r} = (n_1 \nabla(\mu_1) + n_2 \nabla(\mu_2)) \cdot d\mathbf{r} = 0$$

$$n_1 \nabla(\mu_1) + n_2 \nabla(\mu_2) = 0 \quad \text{para que se cumpla para todo } d\mathbf{r}$$

Este último resultado indica que las fuerzas generalizadas no son independientes. De esta forma podemos escribir la densidad de producción de entropía:

$$\sigma = -\frac{\mathbf{J}_{n1}}{T} \cdot \nabla(\mu_1) - \frac{\mathbf{J}_{n2}}{T} \cdot \nabla(\mu_2) = -\frac{1}{T} \left(\mathbf{J}_{n1} - \frac{n_1}{n_2} \mathbf{J}_{n2} \right) \cdot \nabla(\mu_1)$$

Asumiendo que los flujos de materia no afectan el volumen del sistema $\mathbf{J}_{n1} v_1 + \mathbf{J}_{n2} v_2 = 0$

Los volúmenes molares cumplen: $\mathbf{J}_{n2} = -\frac{\mathbf{J}_{n1} v_1}{v_2}$

Reemplazando en (6): $\sigma = -\frac{1}{T} \left(1 + \frac{v_1 n_1}{v_2 n_2} \right) \mathbf{J}_{n1} \cdot \nabla(\mu_1)$

$$\mathbf{J}_{n1} = -\frac{L_{11}}{T} \left(1 + \frac{v_1 n_1}{v_2 n_2} \right) \nabla(\mu_1) = -\frac{L_{11}}{T} \left(1 + \frac{v_1 n_1}{v_2 n_2} \right) \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \nabla(n_1) = -D_1 \nabla(n_1),$$

Obteniendo la relación entre el coeficiente fenomenológico L_{11} y el de difusión de la especie 1, D_1 :

$$\frac{L_{11}}{T} \left(1 + \frac{v_1 n_1}{v_2 n_2} \right) \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} = D_1$$

Usando el potencial químico de un gas ideal y considerando solución diluida de modo que $x_1 = \frac{n_1}{n_t} \approx \frac{n_1}{n_2}$

$$L_{11} = \frac{D_1 n_1}{N_a k_B},$$

Hemos reducido el flujo de 2 componentes al caso de un único componente.

Tres especies fluyendo:

$$\sigma = -\frac{J_{n1}}{T} \cdot \nabla(\mu_1) - \frac{J_{n2}}{T} \cdot \nabla(\mu_2) - \frac{J_{n3}}{T} \cdot \nabla(\mu_3)$$

Con el mismo razonamiento, usando Gibbs Duhem: $n_1 d\left(\frac{\mu_1}{T}\right) = ud\left(\frac{1}{T}\right) + vd\left(\frac{P}{T}\right) - n_2 d\left(\frac{\mu_2}{T}\right) - n_3 d\left(\frac{\mu_3}{T}\right)$

A T y P constantes: $n_1 d\left(\frac{\mu_1}{T}\right) + n_2 d\left(\frac{\mu_2}{T}\right) + n_3 d\left(\frac{\mu_3}{T}\right) = 0$

$$n_1 d(\mu_1) + n_2 d(\mu_2) + n_3 d(\mu_3) = 0$$

Usando que para una dirección arbitraria $d(\mu_i) = \nabla(\mu_i) \cdot d\mathbf{r}$

$$n_1 \nabla(\mu_1) \cdot d\mathbf{r} + n_2 \nabla(\mu_2) \cdot d\mathbf{r} + n_3 \nabla(\mu_3) \cdot d\mathbf{r} = (n_1 \nabla(\mu_1) + n_2 \nabla(\mu_2) + n_3 \nabla(\mu_3)) \cdot d\mathbf{r} = 0$$

$$n_1 \nabla(\mu_1) + n_2 \nabla(\mu_2) + n_3 \nabla(\mu_3) = 0$$

Considerando nuevamente que los flujos de materia no alteran el volumen:

$$J_{n1}v_1 + J_{n2}v_2 + J_{n3}v_3 = 0$$

Considerando la especie 3 como el solvente podemos eliminar su flujo y gradiente de la densidad de producción de entropía:

$$\sigma = \frac{J_{n1}}{T} \cdot \mathbf{F}_1 + -\frac{J_{n2}}{T} \cdot \mathbf{F}_2,$$

donde $\mathbf{F}_1 = -\frac{1}{T} \left(1 + \frac{v_1 n_1}{v_3 n_3}\right) \nabla(\mu_1) - \frac{1}{T} \left(\frac{v_1 n_2}{v_3 n_3}\right) \nabla(\mu_2)$ $\mathbf{F}_2 = -\frac{1}{T} \left(1 + \frac{v_2 n_2}{v_3 n_3}\right) \nabla(\mu_2) - \frac{1}{T} \left(\frac{v_2 n_1}{v_3 n_3}\right) \nabla(\mu_1)$

$$J_{n1} = L_{11}\mathbf{F}_1 + L_{12}\mathbf{F}_2 \quad , \quad J_{n2} = L_{12}\mathbf{F}_1 + L_{22}\mathbf{F}_2 \quad (1)$$

Bajo condiciones de difusión de varias especies, la ley de Fick generalizada es:

$$J_{ni} = -\sum_k D_{ik} \nabla n_k$$

$$J_{n1} = -(D_{11}\nabla n_1 + D_{12}\nabla n_2) \quad J_{n2} = -(D_{12}\nabla n_1 + D_{22}\nabla n_2)$$

Observar que si fijamos $J_{n2} = \mathbf{0}$ y tenemos J_{n1} debido a ∇n_1 estas ecuaciones obligan a que se produzca un ∇n_2 de modo que tengamos flujos de 2 debido a esos gradientes en ambas direcciones con igual magnitud:

$$D_{12}\nabla n_1 = -D_{22}\nabla n_2$$

Para simplificar las cuentas, supondremos el flujo difusivo en una única dirección, z podemos reemplazar los gradientes por derivadas en z y reescribirlos en función de n:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial z} = \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \frac{\partial n_1}{\partial z} + \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} \frac{\partial n_2}{\partial z} \quad \frac{\partial \mu_2}{\partial z} = \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} \frac{\partial n_1}{\partial z} + \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} \frac{\partial n_2}{\partial z}$$

Reemplazar estas expresiones en las fuerzas generalizadas y a partir de esto en los flujos, para luego comparar coeficientes, en la misma forma que el caso anterior, aunque con muchas más cuentas.

$$L_{11} = \frac{dD_{11} - bD_{12}}{ad - bc} \quad L_{12} = \frac{aD_{12} - cD_{11}}{ad - bc} \quad L_{21} = \frac{dD_{21} - bD_{22}}{ad - bc} \quad L_{22} = \frac{aD_{22} - cD_{21}}{ad - bc}$$

Con

$$a = \left(1 + \frac{v_1 n_1}{v_3 n_3}\right) \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} + \left(1 + \frac{v_1 n_2}{v_3 n_3}\right) \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} \quad b = \left(1 + \frac{v_2 n_2}{v_3 n_3}\right) \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} + \left(1 + \frac{v_2 n_1}{v_3 n_3}\right) \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}$$

$$c = \left(1 + \frac{v_1 n_1}{v_3 n_3}\right) \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} + \left(1 + \frac{v_1 n_2}{v_3 n_3}\right) \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} \quad d = \left(1 + \frac{v_2 n_2}{v_3 n_3}\right) \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} + \left(1 + \frac{v_2 n_1}{v_3 n_3}\right) \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2}$$

Desde estas deducciones se puede comprobar experimentalmente la reciprocidad de Onsager $L_{21} = L_{12}$, esto es, $dD_{21} - bD_{22} = aD_{12} - cD_{11}$.