

✓ SOBRE LA TERMODINAMICA DE PROCESOS QUIMICOS

por

✓ Sara María Teresa de la Selva Monroy

Tesis para optar por el grado de ✓ Doctora en Ciencias
(Física)

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

✓ División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Departamento de Física

Ciudad de México - Junio - 1986 ✓

Esta tesis fue presentada y aprobada el día miércoles 11 de Junio de 1986 en la sala Cuicacalli de la unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana. El Jurado calificador estuvo integrado por los siguientes profesores:

Presidente: Dr. Leopoldo García-Colín Scherer.

Departamento de Física de la Universidad Autónoma
Metropolitana--Iztapalapa.

Vocales: Dr. Magdaleno Medina-Noyola.

Departamento de Física del Centro de Investigación
Estudios Avanzados del Instituto Politécnico
Nacional.

Dr. Rosalio F. Rodríguez.

Instituto de Investigaciones en Materiales de
Universidad Nacional Autónoma de México.

Dra. Rosa María Velasco Belmont.

Departamento de Física de la Universidad Autónoma
Metropolitana--Iztapalapa

Secretario: Dr. Eduardo Piña Garza.

Departamento de Física de la Universidad Autónoma
Metropolitana--Iztapalapa.

A M G D.

A Mi Madre.

A la Memoria de mi Padre.

A mi querido amigo y maestro, el Sr. Dr. Don Leopoldo García Colín,
director de la presente tesis, con agradecimiento por su ayuda y guía
en mi formación como científica.

A mi querido amigo y maestro el Sr. Dr. Don Eduardo Piña Garza, con
agradecimiento por todas sus enseñanzas.

A mis queridos amigos y colegas,

M. en C. Miguel Angel Zendejas,

Dr. Doña Rosa María Velasco y M. en C. Juan Ruben Varela H,

Fís. Jesús Arturo Martiniano Robles-Domínguez,

Dr. Luis Mier y Terán,

Dr. Jose Luis del Río Correa,

A todos ellos con quienes he compartido la apasionante aventura de
hacer ciencia.

SOBRE LA TERMODINAMICA DE PROCESOS QUIMICOS

Contenido.

I)	Introducción.	pag. 2
II)	Termostática.	pag. 5
III)	Termodinámica Lineal.	
	a) Equilibrio Químico Local.	pag. 11
	b) Teoría Clásica de Fluctuaciones Hidrodinámicas.	pag. 18
IV)	Termodinámica Extendida.	
	a) Deducción de la Ley de Acción de Masas.	pag. 24
	b) Cálculo de Fluctuaciones Hidrodinámicas.	pag. 34
V)	Conclusiones y Comentarios.	pag. 40
VI)	Referencias.	pag. 43
VII)	Apéndices.	pag. 47

Capitulo I

INTRODUCCION

El tema de la presente tesis es el alegato y demostración de que las reacciones químicas en tanto que procesos irreversibles no-lineales, requieren para su descripción fenomenológica completa de la llamada termodinámica irreversible extendida. ⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾ El problema que se planteó y el que esta tesis resuelve se puede formular con la pregunta ¿Existe una descripción termodinámica que exhiba una consistencia a todos órdenes de desarrollo con la ley cinética de acción de masas (LCAM)?

La idea detrás de la proposición que aquí se presenta es que las reacciones químicas requieren para su descripción de un espacio de variables termodinámicas "extendido" en el sentido de que los flujos de calor, materia, ímpetu y la velocidad de reacción misma son elevados a la categoría de variables independientes a la par con la energía interna el volumen y los números de moles de las especies constituyentes del sistema considerado. La tesis se ha probado de la siguiente forma. Primero, haciendo ver que los postulados de la termodinámica extendida dan cabida a la LCAM como relación flujo-fuerza sin necesidad de linealización. ⁽²⁾⁽³⁾ Tal afirmación no puede hacerse dentro del marco de la termodinámica irreversible lineal fundamentada por Onsager; ⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾ su nombre lo dice, las reacciones químicas sólo son tomadas en cuenta como relaciones flujo -fuerza en una régimen linealizado. Y segundo, haciendo ver que el cálculo de las funciones de correlación temporales de las fluctuaciones en los flujos hidrodinámicos, la ve-

locidad de reacción considerada como uno de ellos, es realizable a partir de la termodinámica extendida y de la generalización de Einstein a la fórmula de Boltzmann que relaciona probabilidad con entropía. El método produce funciones de correlación de fluctuaciones no gaussianas que se reducen en el límite adecuado a las funciones de correlación habituales obtenidas a partir de la termohidrodinámica fluctuante clásica.⁽¹⁾⁽¹¹⁾ Se obtiene además una función de correlación de la energía interna con términos adicionales que son relevantes en el caso de procesos que al igual que las reacciones químicas requieran de un espacio extendido. Un corolario final es la obtención de la fórmula de Green y Kubo para el coeficiente de transporte químico obtenida originalmente por Yamamoto.⁽¹²⁾

La tesis está organizada de modo que los antecedentes del problema planteado están tratados en los capítulos II y III en donde se han puesto de relieve las limitaciones de la termodinámica química clásica y las sugerencias que ofrece para resolverlo. En el capítulo II se repasan muy brevemente los conceptos de la termostática química relevantes a la presente tesis; en particular se hace hincapié en que ya desde el tratamiento de las reacciones químicas en equilibrio es menester un espacio extendido, si bien de naturaleza diferente al mencionado anteriormente. Se hace ver que la consistencia entre termostática y LCAM estriba en su coincidencia en la predicción de la constante de equilibrio; la LCAM se introduce en el apéndice A.⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾ En el capítulo III, se aborda el tema de la termodinámica irreversible lineal. En una primera parte se da una descripción breve de sus postulados y se destaca el hecho de que sólo en el régimen lineal puede la LCAM ser incorporada en la termodinámica de Onsager. En una segunda

parte se hace una presentación sucinta del método de Fox y Uhlenbeck⁽¹⁰⁾ para el cálculo de las funciones de correlación de fluctuaciones en flujos hidrodinámicos. Por último en el capítulo IV se hace una breve introducción a la termodinámica extendida⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ seguida de las publicaciones mismas en las que se han dado a conocer los resultados aquí presentados.⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾

Capitulo II

EQUILIBRIO QUIMICO.

Se define en termostática clásica⁽¹⁰⁾ el estado de equilibrio de un sistema aislado como aquél en el que no ocurren cambios con celeridad medible en las propiedades del sistema.

Cuando ocurren una ó más reacciones químicas el experimento muestra que esta definición es ambigua. En efecto, la introducción de un catalizador suele desencadenar cambios medibles en la composición que hasta ése momento era constante. Esto muestra que en el estado inicial, aunque no ocurrían cambios detectables en las propiedades del sistema, no era un estado de equilibrio termodinámico. Para un sistema químico dado, existen casi siempre, multitud de estados cuyas propiedades permanecen fijas en el tiempo pero que no son de equilibrio. Tales estados suelen denominarse congelados. Para sistemas en los que ocurren reacciones químicas se requiere precisar la definición de equilibrio como aquel estado único, dados el volumen V y la energía interna U al que llega el sistema en presencia de un catalizador.

La necesidad de un catalizador proviene de que las reacciones químicas son procesos caracterizados por barreras energéticas internas que permiten la existencia de composiciones congeladas. La función del catalizador es proporcionar un mecanismo que evite la ba-

rrera.

Para sistemas en donde ocurre una reacción química, el número de especies químicas independientes N_i es el siguiente:

$N_i = N^\circ \text{ de especies} - N^\circ \text{ de equilibrios realizados} - N^\circ \text{ de ecuaciones condicionales.}$ Por ejemplo, en el sistema solución acuosa de sal común, se realiza el equilibrio $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ (\text{solv}) + \text{Cl}^- (\text{solv})$ en condiciones de neutralidad eléctrica, $N_{\text{Na}^+} = N_{\text{Cl}^-}$. Por tanto en este caso $N_i = 4 - 1 - 1 = 2$. Otro ejemplo es la mezcla gaseosa de H_2 , O_2 y H_2O ; si la temperatura, la presión o el catalizador son tales que se realiza el equilibrio $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$, $N_i = 3 - 1$. Si por el contrario las condiciones de temperatura, presión y catalizador son tales que la reacción está congelada entonces $N_i = 3$.

La existencia de estados estáticos de no-equilibrio que se da en los sistemas químicos tiene como consecuencia dos hechos. El primero es que una descripción termodinámica fundamentada en la función entropía $S = S(E, V, N_i)$ en el caso de estar realizado el equilibrio químico si bien es correcta, es inútil si lo que queremos es información sobre las condiciones del equilibrio químico. Esto ocurre porque no se está tomando en cuenta explícitamente a la reacción. El segundo es que si el sistema está en condiciones tales que los cambios en sus variables U y V ocurren en estado congelado, es posible realizar una descripción termodinámica fundamentada en $S = S(E, V, N_{i,j})$.

Si se quiere obtener información sobre el equilibrio químico es preciso utilizar el espacio de variables $\{E, V, N_{i,j}\}$, esto es, considerar a las concentraciones de todas las especies como independientes e introducir a posteriori la condición de la reacción. Modernamente se afirma que, aún en termostática, la descripción termodinámica adecua-

da para reacciones químicas requiere de un espacio extendido. (1) Sea a manera de ejemplo la reacción elemental



en una fase y supóngase que la única coordenada de trabajo es el volumen. La ecuación fundamental de la termostática para dicho sistema es la siguiente,

$$TdS - pdV + \sum \mu_i dN_i = dU \quad (2.2)$$

en donde T es la temperatura absoluta y μ es el potencial químico. La condición general del equilibrio está dada por $\delta U \geq 0$ junto con las condiciones secundarias $\delta S = 0$, $\delta V = 0$. Por tanto (2.2) se convierte en

$$\mu_A \delta N_A + \mu_B \delta N_B + \mu_Y \delta N_Y + \mu_Z \delta N_Z \geq 0 \quad (2.3)$$

Nótese que ahora, debido a la existencia de la reacción no se tiene necesariamente que $\delta N_i = 0$ para toda i como ocurre en un sistema aislado e inerte, sino las condiciones siguientes que toman en cuenta explícitamente a la reacción

$$\begin{aligned} \delta N_A / \nu_A + \delta N_Y / \nu_Y &= 0; & \delta N_A / \nu_A + \delta N_Z / \nu_Z &= 0; \\ \delta N_B / \nu_B + \delta N_Y / \nu_Y &= 0; & \delta N_B / \nu_B + \delta N_Z / \nu_Z &= 0; \end{aligned} \quad (2.4a)$$

en donde $\delta N_{\text{reactivo}} = \delta N_{\text{producto}}$. La eliminación de δN_A y δN_B en (2.3) con el uso de (2.4a) conduce a

$$[-\nu_A \mu_A / 2 - \nu_B \mu_B / 2 + \nu_Y \mu_Y] \delta N_Y / \nu_Y + [-\nu_A \mu_A / 2 - \nu_B \mu_B / 2 + \nu_Z \mu_Z] \delta N_Z / \nu_Z \geq 0$$

Además de (2.4a) la regla de las proporciones fijas de Dalton proporciona la igualdad siguiente,

$$\delta N_Y / \nu_Y = \delta N_Z / \nu_Z \quad (2.4b)$$

la que permite escribir la condición de equilibrio como

$$\left(\sum \bar{\nu}_i \mu_i \right) \delta N_Z / \nu_Z \geq 0 \quad (2.5)$$

en donde $\bar{\nu}_i = \nu_i$ si el índice i califica a un producto y $\bar{\nu}_i = -\nu_i$ si i califica a un reactante. En vista de que el cambio $\delta N \geq 0$ esto es, es

arbitrario, la expresión anterior sólo puede cumplirse en el equilibrio cuando

$$A \equiv -\sum_i \bar{V}_i \mu_i \equiv \Delta G = 0 \quad (2.6)$$

en donde G representa a la función de Gibbs. La cantidad $-\sum_i \bar{V}_i \mu_i$ suele llamarse afinidad química, A. Se ha llegado así, utilizando el espacio de coordenadas $\{E, V, N_{i,m}\}$ a las dos metas esenciales de la termostática, a saber, dada una reacción y la forma del potencial químico de los reactivos, primero predecir la composición del sistema en equilibrio como función de la temperatura y la presión. Esta información está contenida en la constante de equilibrio que se deduce de la ecuación (2.6) y en las ecuaciones de Van't Hoff y de Planck-Van Laar que expresan respectivamente la relación de la constante de equilibrio con el calor de reacción y con el cambio de volumen inherentes a la reacción, y segundo, predecir, dependiendo del signo de la afinidad si el sistema en una composición dada está en equilibrio y si la reacción ocurrirá o no:

$A=0$ implica equilibrio,

$A < 0$ implica que la reacción ocurrirá

$A > 0$ implica que la reacción no ocurrirá.

La utilización del espacio $\{E, V, N_{i,m}\}$ y la regla de Dalton permiten escribir el cambio de entropía entre dos estados con reacción congelada en cada uno, de la siguiente manera⁽⁷⁾

$$TdS = dU + pdV + Ad\xi \quad (2.8)$$

en donde se ha utilizado la definición de grado de avance, $d\xi = \sum_i \bar{V}_i^{-1} dN_i$ implícita en (2.4a,b). La expresión (2.8) constituye la primera extensión de la entropía, aunque no fue llamada así por Th. de Donder. Vale la pena señalar que el término $Ad\xi$ en (2.8) no constituye una

pareja de coordenadas de trabajo que correspondiese a la realización de un "trabajo químico" en forma análoga a la pareja presión-volumen, ó campo magnético-magnetización, etc. La razón es doble y es inmediata.⁽¹⁹⁾⁽¹⁸⁾ Primero, ni la afinidad ni la extensión de la reacción pueden ser fijadas en forma directa desde el exterior del sistema. El grado de avance puede ser modificado sólo a través de cambios en la temperatura, la presión ó el catalizador, y segundo, el valor del término $Ad\xi$ en el equilibrio es siempre cero. El grado de avance en el equilibrio químico es un parámetro interno y la representación $S(E, V, \xi)$ en que ξ es tomada como variable independiente fundamenta una termostática de estados químicamente congelados.⁽¹⁰⁾ Así, la idea de extensión del espacio termodinámico no es la mera inclusión de términos de trabajo necesarios al hacerse más y más complejo un sistema. Surge entonces la pregunta ¿Cuál es la interpretación del término $Ad\xi$? Th. de Donder⁽¹⁰⁾ mostró que se trata de un término de producción de entropía. Esto puede verse de la manera siguiente.

La substitución de la primera ley en (2.8) lleva a escribir el cambio de entropía como⁽⁷⁾⁽¹⁹⁾⁽¹⁰⁾

$$dS = dQ/T + (A/T)d\xi \quad (2.9)$$

Notamos inmediatamente que se cumple la propiedad de la entropía de que su incremento se deba a dos términos, asociados el uno a interacción del sistema con sus alrededores dado por $T^{-1}dQ \geq 0$ y el otro a un proceso interno dado por $T^{-1}Ad\xi$. Se satisface también que el término asociado al proceso interno sea siempre positivo, en efecto $T^{-1}Ad\xi > 0$ siempre. Por lo tanto se trata de un término de producción de entropía y puede ser identificado con el calor no compensado de Clausius debido a la ocurrencia de la reacción.

Desde el punto de vista de la meta propuesta en este trabajo se han mostrado hasta aquí dos hechos importantes. El primero es que la ley cinética de acción de masas (LCAM) no es una relación empírica desconectada de la termostática pues la consecuencia que se deriva de ella en el equilibrio, a saber la constante de equilibrio dada en (A1.3) para una reacción elemental, ha quedado plenamente tomada en cuenta al ser predicha a partir de (2.6). El segundo es que se ha mostrado que ésto sólo puede lograrse mediante una "extensión" del espacio de variables termodinámicas. Complicaciones ulteriores en reacciones elementales como gases reales, fases condensadas, reacciones electroquímicas, pueden ser tratadas dentro de lo expuesto en el apéndice A excepto por modificaciones en el potencial químico mediante el uso de fugacidades y actividades.

La descripción propiamente termodinámica de las reacciones químicas en tanto que procesos espontáneos, en particular la relación entre la ley de acción de masas y la termodinámica irreversible lineal será descrita en la siguiente sección.

Capitulo III

a) EQUILIBRIO QUIMICO LOCAL.

La ampliación de los conceptos termostáticos para describir los estados de no equilibrio por los que transcurre un sistema durante un proceso espontáneo, se realiza mediante la adopción de algún postulado sobre la existencia y la definición de la entropía fuera de equilibrio. La justificación del postulado será a posteriori, según que las predicciones derivadas de él coincidan o nó con el experimento.

El punto de partida tradicional consiste en imaginar al sistema fuera de equilibrio como dividido en celdillas tan pequeñas que pueden ser ubicadas con un vector de posición pero lo bastante grandes como para contener suficientes partículas a modo de que sea razonable definir la temperatura y presión de una celdilla. Se supone que para cada celdilla existe una función que juega el papel de una entropía fuera de equilibrio, la que en algún límite que represente al equilibrio, se reduzca a la entropía. En general tal función dependerá de las propiedades de la propia celdilla y de su vecindad; esto es, si designamos a la entropía fuera de equilibrio con la letra η y utilizamos cantidades específicas,

$$\eta(\vec{r}, t) = \eta(e(\vec{r}, t), v(\vec{r}, t), C(\vec{r}, t); \text{flujos de } e, C, M\vec{u}, \dots)$$

en donde \vec{u} representa la velocidad hidrodinámica.

La hipótesis más sencilla es la empleada en la termodinámica irreversible lineal (TIL) consistente en suponer que la entropía de no equilibrio depende únicamente de las propiedades de la propia celdilla y de la misma manera que depende la entropía (de equilibrio) de ellas.

Brevemente, esta hipótesis llamada del equilibrio local consiste en suponer que $\eta(\vec{r}, t) = s(r, t)$ y que

$$Tds = du(\vec{r}, t) + \sum_i Y_i dx_i(\vec{r}, t) - \sum_i^N \mu_i dC_i(\vec{r}, t) \quad (3a.1)$$

en donde $Y_i dx_i$ representa a los términos de trabajo y N al número total de especies. Desde el punto de vista de lo discutido en el capítulo II, se utiliza en TIL el espacio de variables incrementado (u, v, C_i) al igual que en termostática. Las diferenciales ds , du y dv en el caso de trabajo y expansión, representan una primera aproximación a los incrementos que tienen lugar en la entropía, la energía interna y el volumen específico respectivamente, al transcurrir el tiempo y ó al cambiar el punto. Por tanto se está suponiendo válida la ecuación $Tds/dt = du/dt + pdv/dt - \sum_i^N \mu_i dC_i/dt$ (3a.2)

en donde $d/dt = \partial/\partial t + \vec{u} \cdot \text{grad}$, denota la derivada material.

Por otra parte, las derivadas temporales de la energía interna y de las fracciones masa, obedecen ecuaciones de balance que son consecuencia, la primera, del principio de conservación de la energía total y la segunda de la conservación de la masa total. Dichas ecuaciones son las siguientes

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} = -\text{div}(\rho u \vec{u} + \vec{q}) + \pi \text{div} \vec{u} + \underline{\underline{J}}^s : (\text{grad} \vec{u})^s + \sum_k \vec{L}_k \cdot \vec{F}_k \quad (3a.3)$$

$$\frac{\partial \rho C_k}{\partial t} = -\text{div}(\rho C_k \vec{u} + \vec{L}_k) \pm \sum_{i=1}^N \nu_{ki} M_k J_i(\vec{r}, t) \quad (3a.4)$$

aquí \vec{q} designa al flujo de calor, \vec{L}_k el de difusión, π la traza del tensor de esfuerzos y $\underline{\underline{J}}^s$ la parte simétrica sin traza del mismo tensor. En la ecuación para la energía interna se han ignorado contribuciones eléctricas y magnéticas por no ser de interés inmediato en este trabajo. En las ecuaciones (3a.3) y (3a.4) se expresa el hecho de que

tanto u como C son cantidades no conservadas puesto que sus respectivos términos de fuente son no nulos. En particular, la velocidad de la reacción interviene en el término de fuente ó de sumidero $\pm \sum_{k=1}^N \nu_k \mu_k J_k$ (\vec{r}, t) según se trate en C_k de la fracción masa de un producto ó de un reactivo. La substitución de las ecuaciones de balance (3a.3) y (3a.4) en (3a.2) conduce a la ecuación

$$\frac{\partial S_s}{\partial t} = -\text{div} \left[\rho s \vec{u} + T^{-1} \vec{q} - \sum_k^N \mu_k T^{-1} \vec{L}_k \right] - \pi \text{div} \vec{u} - \underline{J}^s : \underline{g} \text{grad} \vec{u} + \vec{q} \cdot \underline{g} \text{grad} T^{-1} + T^{-1} \sum_k^N \vec{L}_k \cdot (T^{-1} \vec{E}_k - \underline{g} \text{grad} \mu_k T^{-1}) + \sum_i^R \frac{A_i}{T} J_i \quad (3a.5)$$

que no es otra cosa que una ecuación de balance para la entropía específica, cuyo flujo por unidad de área y de tiempo está dado por

$$\vec{J}_{s, \text{total}} = \rho s \vec{u} + T^{-1} \vec{q} - \sum_k^N \mu_k T^{-1} \vec{L}_k \quad (3a.6)$$

y cuya fuente esta dada por

$$\sigma = -T^{-1} \pi \text{div} \vec{u} - T^{-1} \underline{J}^s : (\underline{g} \text{grad} \vec{u})^s + \vec{q} \cdot \underline{g} \text{grad} T^{-1} + \sum_k^N \vec{L}_k \cdot (T^{-1} \vec{E}_k - \underline{g} \text{grad} \mu_k T^{-1}) + \sum_i^R T^{-1} A_i J_i \quad (3a.7)$$

Un segundo postulado de la TIL es que la producción de entropía local σ por unidad de masa y unidad de tiempo sea semipositiva definida. Con este postulado se vé que la ecuación de balance implica que la entropía total del sistema está dada por dos términos, el primero debido al intercambio de calor y ó material con los alrededores y el segundo debido a la creación interna de entropía en coincidencia con la termostática; en efecto, se halla que

$$dS = -dt \left(T^{-1} (\vec{q} - \sum_k^N \mu_k \vec{J}_k) \cdot d\vec{a} + dt \int \sigma dV \right) \equiv d_{\text{ext}} S + d_{\text{int}} S \quad ; \quad d_{\text{int}} S \geq 0 \quad (3a.8)$$

Lo nuevo ahora es que se cuenta con una expresión explícita para la producción de entropía en términos de los procesos espontáneos que tengan lugar dentro del sistema. Los postulados de equilibrio local y de $\sigma \geq 0$ predicen que J y A son del mismo signo como en efecto

sucede.

Cuando ocurre un proceso irreversible en el sistema y el gradiente asociado a él es pequeño respecto de la unidad, los flujos y los gradientes que aparecen en (3a.7) obedecen a las relaciones de causa y efecto siguientes,

$$\vec{q} = -\lambda \text{ grad} T \quad (\text{Fourier}) \quad (3a.9)$$

$$\vec{J} = -\alpha \text{ grad} \mu; \quad (\text{Hartley-Fick})$$

$$\vec{J}_s = -2 \kappa (\text{grad} \vec{u}) \quad (\text{Navier-Newton})$$

$$\Pi = -\xi \text{ div} \vec{u}$$

en donde λ es la conductividad térmica, α el coeficiente de difusión, κ la viscosidad cortante y ξ la viscosidad volumétrica. Es necesario subrayar que las ecuaciones (3a.9) son resultados empíricos extratermodinámicos. Así, en (3a.7) aparece en cada término asociado a los procesos de transmisión de calor, de transporte de materia, de transporte de impetu, un flujo multiplicado por su fuerza termodinámica. A la luz de las ecuaciones (3a.9) y de los postulados de equilibrio local y de producción local de entropía semipositiva definida, J y A/T aparecen como una pareja flujo-fuerza. Surge entonces la pregunta: ¿Cuál la relación que las conecta? La respuesta la da la LCAM como puede verse por la ecuación (A.9).

Es preciso subrayar que hasta aquí sólo se ha mostrado que una reacción química elemental es un proceso irreversible (productor de entropía) con flujo termodinámico J y con fuerza causante A . De hecho, en teoría cinética de gases se ha mostrado que para una reacción con coeficientes estequiométricos iguales a la unidad, la ec. (A.9) es consistente con un término de creación de entropía de la forma JA/T .⁽¹¹⁾⁽¹³⁾ Está todavía por verse si la LCAM representada por (A.9) es consisten-

te con el esquema de la TIL creado por Onsager.⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾ Para contestar esto se discutirán en lo que sigue aunque de forma somera, los postulados tercero y cuarto, que con los ya mencionados constituyen la TIL.⁽⁷⁾⁽⁸⁾ Con ellos en 1931 Onsager formuló el primero y hasta hace poco años el único esquema termodinámico de procesos irreversibles que unifica y sistematiza una multitud de resultados empíricos que antes de Onsager aparecían completamente desconectados entre sí.⁽⁶⁾ Tal evidencia experimental se puede ahora resumir como sigue. Aplicada una fuerza termodinámica a un sistema, se establecen en él no sólo el flujo asociado según (3a.9) sino otros flujos además. Por ejemplo, una diferencia de temperatura entre dos partes de un conductor genera un flujo eléctrico. Más aún la componente del flujo de calor en una dirección dada en cualquier cristal anisotrópico es generada no sólo por la correspondiente componente del gradT sino también por las otras componentes independientes del gradT. Así, si se llama F_i a las componentes escalares de los flujos y f_i a las de las fuerzas en (3a.9) ocurre que $F_i = (f_1, \dots, f_n)$, con $i=1, \dots, n$. Asociados a estos fenómenos llamados de interferencia termodinámica, se conocían relaciones experimentales diversas, como por ejemplo el calor generado por una diferencia de potencial eléctrico es igual y de signo contrario a la razón del potencial eléctrico generado por una T a la misma T , ó bien en el caso de un cristal anisotrópico, se encuentra que se cumplen las igualdades $q_y (\partial T / \partial x)^{-1} = q_x (\partial T / \partial y)^{-1}$, $q_z (\partial T / \partial y)^{-1} = q_y (\partial T / \partial z)^{-1}$, etc.

La proposición de Onsager se puede resumir así. Sean los flujos J_i independientes entre sí causados por las X_i fuerzas independientes, en términos de los cuales se conoce la producción de entropía,

$$\sigma = \sum J_i X_i \quad (3a.10)$$

Tanto los J_i como las X_i no son necesariamente los mostrados en (3a.9) ó en (3a.7); pueden ser cualesquiera otros en términos de los cuales haya podido expresarse σ para el proceso considerado. Se postula que J_i y X_i están relacionados linealmente, esto es, que satisfacen las ecuaciones,

$$J_i = L_{i1}X_1 + L_{i2}X_2 + \dots + L_{iN}X_N, \quad i=1, \dots, N \quad (3a.11)$$

en donde $L_{ij} = (\partial J_i / \partial X_j)_{X_k \neq X_j = 0}$

En el postulado (3a.11) se toma en cuenta el principio de simetría de Curie según el cual las fuerzas macroscópicas no pueden tener mas elementos de simetría que los efectos que ellas producen y viceversa. Por ejemplo la causa escalar A/T no puede dar lugar al vector \vec{q} . Así, en (3a.11) ocurre que varios L_{ij} pueden ser cero. Nótese que en el postulado (3a.11) se está implicando que la función $J_i = J_i(X_1, \dots, X_N)$ se ha desarrollado en serie de Taylor en torno al punto de equilibrio $X_i = 0$ y en el caso en que $X_i \ll 1$ necesariamente, puesto que se han descartado los términos de segundo orden y superiores. Por tanto, en el caso químico, la ecuación (A.9) queda fuera del esquema de la TIL excepto en la aproximación $A \ll RT$, esto es,

$$J = k_b \prod_i C_i^{v_i} A/RT = l_{rr} A/T \quad (3a.12)$$

En el espíritu del mismo tercer postulado, la velocidad de la reacción elemental, J deberá ser ocasionada también por la otra fuerza escalar existente a saber $\text{div} \vec{u}$,

$$J = l_{rr} A/T - (l_{rv}/T) \text{div} \vec{u} \quad (3a.13)$$

y a su vez el flujo escalar Π deberá ser causado por la fuerza A/T ,

$$\Pi = - l_{vv} \text{div} \vec{u} / T - l_{vr} A/T \quad (3a.14)$$

La evaluación de los coeficientes λ_{uv} , λ_{vr} y λ_{rv} es realizable mediante mediciones de atenuación de ultrasonido.⁽¹⁴⁾

El cuarto postulado es la afirmación

$$L_{ij} = L_{ji} \quad \text{ó} \quad \left(\frac{\partial J_i}{\partial X_j} \right)_{X_{k \neq j} = 0} = \left(\frac{\partial J_j}{\partial X_i} \right)_{X_{k \neq i} = 0} \quad (3a.15)$$

para flujos J_i y fuerzas X_i adecuadamente escogidos. Es preciso advertir que no cualquier selección de J 's y de X 's que satisfagan (3a.10) y (3a.11) satisficará (3a.15), pero siempre se podrán construir nuevos flujos que satisfagan (3a.10), (3a.11) y (3a.15). Con una selección particular de flujos y fuerzas, que define lo que se entiende por "adecuados" Onsager demostró la igualdad (3a.15) para cualquier proceso irreversible lineal en base a una hipótesis sobre fluctuaciones y al principio de reversibilidad microscópica. En el apéndice B se presenta, por su importancia histórica la discusión de la necesidad de aplicar el balanceo detallado para poder demostrar la relación de reciprocidad (3a.15) al caso del sistema triangular de reacciones paralelas, seguida de la demostración general de (3a.15) que éste caso particular inspiró a Onsager. En el caso de los procesos escalares representados por (3a.13) y (3a.14) se supone que la relación de reciprocidad se realiza con los coeficientes $\lambda_{rv} = -\lambda_{vr}$. El signo menos se debe a la distinta paridad frente al tiempo entre J y $\text{div} \vec{u}$ y entre Π y ΔT . Sin embargo, no está probada esta relación dado que la fuerza $\text{div} \vec{u}$ y el flujo Π no satisfacen la definición de "flujo y fuerza adecuada" de Onsager (ver comentario final en el apéndice B).

Por lo que se refiere al tema central de esta tesis, hasta el momento se ha hecho ver que la LCAM puede ser incluida dentro de la TIL sólo en su aproximación lineal y desde luego al igual que en termostática con el espacio de variables $(e, v, C_{(i)})$.

b) TEORIA CLASICA DE FLUCTUACIONES.

En esta sección se hace una presentación del método de Fox y Uhlenbeck⁽¹⁰⁾ para el cálculo de funciones de correlación a dos instantes diferentes de tiempo, de las fluctuaciones en flujos hidrodinámicos. El método no se aparta de la hipótesis de equilibrio local ni de la teoría de fluctuaciones de Einstein. Con él se complementa el esquema de la TIL, así como con la teoría de fluctuaciones de Einstein se complementa la termostática permitiendo el cálculo de funciones de correlación estáticas. Un resumen breve de las ideas que inspiraron este método y un análisis detallado de él se presentan a continuación.

La necesidad de describir cuantitativamente el movimiento de las partículas Brownianas condujo a la proposición de Langevin de que para ello la segunda ley de Newton debería ser modificada a modo de contener explícitamente una fuerza caótica. Más tarde, gracias al trabajo de Einstein⁽¹⁵⁾, se comprende que dicha fuerza representa parte de la acción de las moléculas del fluido sobre la partícula. La muy conocida ecuación de Langevin es la siguiente,⁽¹⁶⁾

$$Mdu/dt = -\gamma u + \tilde{f}(t) \quad (3b.1)$$

en donde $-\gamma u$ representa una fuerza sistemática de fricción proporcional a la velocidad u con constante γ , y $\tilde{f}(t)$ la fuerza fluctuante que además se supone Gaussiana y estacionaria.

A partir de este modelo la velocidad de la partícula resulta ser un proceso estocástico estacionario, gaussiano y markoviano⁽¹⁷⁾ el

cual al ser promediado conduce a la ecuación de Newton,

$$M d\langle u \rangle / dt = -\gamma \langle u \rangle \quad (3b.2)$$

Se obtiene además el llamado teorema de fluctuación-disipación, que relaciona a la fuerza fluctuante, a través de su correlación media cuadrada, con la constante disipativa γ :

$$\langle \tilde{f}(t) \tilde{f}(t') \rangle = 2kT\gamma \delta(t-t') \quad (3b.3)$$

Inspirados en el modelo del movimiento Browniano, Onsager y Machlup,⁽¹⁸⁾ para demostrar que las fluctuaciones en las variables termodinámicas $\alpha_i = A_i(t) - A_i^{(0)}$ constituyen un proceso estacionario gaussiano y markoviano propusieron que la ecuación de regresión lineal de fluctuaciones

$$\dot{\alpha}_i = -l_{ij} g_{jk} \alpha_k \quad (3b.4)$$

obtenida a partir de (3a.11) (B2.3) y (B2.2) se modificara estocásticamente convirtiéndola en un análogo de la ecuación de Langevin,

$$\dot{\alpha}_i = -l_{ij} g_{jk} \alpha_k + \tilde{f}_i(t) \quad (3b.5)$$

Onsager y Machlup al hacer su demostración supusieron que las fluctuaciones son todas de la misma paridad en el tiempo, lo que limitaba la aplicabilidad de su método. Más tarde, Fox y Uhlenbeck⁽¹⁹⁾ demostraron que sin este requisito, la sola hipótesis de que constituyan un proceso estocástico estacionario, gaussiano y markoviano conduce a una expresión del teorema de fluctuación-disipación, a partir del cual es posible calcular las funciones de correlación de flujos fluctuantes. El método de Fox y Uhlenbeck es pues aplicable a sistemas que obedezcan ecuaciones lineales que contengan variables de distinta paridad en el tiempo, siendo el caso más destacado las ecuaciones linealizadas de la hidrodinámica. La adición de términos fluctuantes a dichas ecuaciones y su asociación con las fluctuaciones en los flujos como fue sugerido por Landau y Lifschitz,⁽⁹⁾ permite, una vez

conocida la expresión del teorema de fluctuación-disipación el cálculo de las funciones de correlación.

Con el objeto de precisar las ideas introducidas en esta sección y porque con este método se calculó la correlación en la velocidad de de reacción química:

$$\langle J(\vec{r}, t) J(\vec{r}', t') \rangle = 2\lambda_{rr} kT \delta(t-t') \delta(r-r'), \quad (3b.6)$$

se presenta a continuación su demostración precedida de la obtención de (3b.3) y de su generalización al caso de variables termodinámicas fluctuantes pares. Los cálculos particulares que conducen a la expresión (3b.6) se encuentran en las pags.5 a 13 de la ref.4.

En la ecuación (3b.1) la fuerza fluctuante es gaussiana y estacionaria, por lo tanto satisface las propiedades siguientes

$$\langle f(t) \rangle = 0 \quad \text{y} \quad \langle \tilde{f}(t_1) \tilde{f}(t_2) \rangle = 2Q \delta(t_1 - t_2) \quad (3b.7)$$

en general las $f(t)$ son funciones no sólo del tiempo sino de todas las coordenadas generalizadas del baño. Se busca identificar a la constante Q en términos de las propiedades del sistema partícula-fluido. El promedio $\langle \dots \rangle$ está tomado sobre un ensemble de partículas Brownianas que al instante inicial todas comenzaron con velocidad igual $u=0$. Se demuestra que la distribución de probabilidad condicional para u resulta ser

$$P_1(u_1 | u, t) = \left\{ \sqrt{\frac{Q}{M}} \left[1 - \exp\left(-\frac{\gamma t}{M}\right) \right] \right\} e^{-\frac{1}{2} \frac{\gamma M (u - u_0 e^{-\frac{\gamma t}{M}})^2}{Q(1 - \exp(-\frac{\gamma t}{M}))}} \quad (3b.8)$$

en donde t es el intervalo de tiempo $t_1 - t_0$, y que el proceso es markoviano. En virtud de que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P_1(u_1 | u, t) = W_1(u) \quad (3b.9)$$

en donde $W_1(u)$ es la probabilidad de que transcurrido t , el valor de u se encuentre entre u y $u+du$; de (3b.8) se obtiene que

$$w_1(u) = \left(\frac{\gamma M}{2\pi Q}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{\gamma M u^2}{2Q}\right] \quad (3b.10)$$

Se supone ahora que por el hecho de estar la partícula suspendida en un fluido en equilibrio, su velocidad debe satisfacer la distribución de velocidades moleculares de Maxwell,

$$w_1(u) = \left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{Mu^2}{2kT}\right] \quad (3b.11)$$

y que por lo tanto $Q = \gamma kT$ como ya lo había calculado Einstein⁽¹⁵⁾ por otro camino. Con la identificación de la constante Q , la correlación (3b.7) se convierte en el prototipo del teorema de fluctuación-disipación (3b.3),

$$\langle \tilde{f}(t_1) \tilde{f}(t_2) \rangle = 2kT \gamma \delta(t_2 - t_1)$$

La generalización de Onsager y Machlup⁽¹⁶⁾ para fluctuaciones termodinámicas pares se puede obtener siguiendo el mismo esquema lógico que condujo a (3b.3).⁽¹⁰⁾ Así, en las ecuaciones (3b.5) escritas ahora como

$$\dot{\alpha}_i(t) = -kL_{ij}E_{jk}\alpha_k(t) + \tilde{f}_i(t) \quad (3b.12)$$

con $L_{ij} > 0$, las fuerzas fluctuantes cumplen con la propiedad

$$\langle \tilde{f}_i(t) \tilde{f}_j(t_1) \rangle = 2Q_{ij}(t - t_1) \quad (3b.13)$$

en donde Q_{ij} es necesariamente simétrica y positiva definida. Se demuestra ahora que la función de probabilidad condicional asociada es

$$P_1(\underline{\alpha}_1 | \underline{\alpha}_0, t) = \left[\frac{\text{Det } V}{(2\pi)^n} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} k^{-1} (\underline{\alpha}_1 - \langle \underline{\alpha}_1 \rangle)^T V (\underline{\alpha}_1 - \langle \underline{\alpha}_1 \rangle) \right\} \quad (3b.14)$$

en donde

$$k^{-1} V = \left[k(M^{-1} - e^{-Gt} M^{-1} e^{-\frac{1}{2}Gt}) \right]^{-1}$$

y en donde M está definida por

$$2Q = GM^{-1} + M^{-1}G^T$$

siendo $G = kLE$.

En el límite $t \rightarrow \infty$, P_1 se convierte en

$$W_1(\underline{\alpha}) = \left(\frac{\text{Det } M}{(2\pi)^n}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{1}{2} \underline{\alpha}^T M \underline{\alpha}\right\} \quad (3b.15)$$

La hipótesis física que juega el papel de (3b.11) en el caso Browniano, es ahora,

$$W_1(\underline{\alpha}) = \left(\frac{\text{Det } M}{(2\pi)^n}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{1}{2} \underline{\alpha}^T E \underline{\alpha}\right\}$$

expresión obtenida a partir de las ecuaciones (B2.4) y (B2.1) esta última reescrita como

$$S(t) = S_0 - \frac{1}{2} k \alpha_i(t) E_{ij} \alpha_j(t) \quad (3b.16)$$

y que conduce a la identificación $M_{ij} = E_{ij}$, a partir de la cual se encuentra el teorema de fluctuación-disipación,

$$\langle \tilde{f}(t_1) \tilde{f}(t_2) \rangle = [GE^{-1} + E^{-1}G^*] \delta(t_2 - t_1) \quad (3b.17)$$

$$\text{ó} \quad \langle \hat{f}(t_1) \hat{f}(t_2) \rangle = 2kL_{ij} \delta(t_2 - t_1) \quad (3b.18)$$

donde se ha supuesto $L_{ij} = L_{ji}$.

Fox y Uhlenbeck⁽¹⁰⁾ demuestran que si el proceso estocástico que describe las fluctuaciones es estacionario, gaussiano y markoviano y si se supone la relación de Einstein-Boltzmann y el desarrollo en serie de Taylor cerca del equilibrio de la entropía $S=S(a_i)$, hasta términos cuadráticos, entonces las fluctuaciones en promedio obedecen la ecuación,

$$d/dt \langle a_i \rangle^* = -kL_{ik} E_{kj} \langle a_j \rangle^* \quad (3b.19)$$

en donde 'a' denota fluctuaciones de cantidades de paridad arbitraria, que ahora se puede interpretar como el promedio de la ec. (3b.12) en la que aparecerán las a's en vez de las α . Así, la regresión promedio de fluctuaciones deja de ser un postulado para convertirse en consecuencia de la hipótesis de que las a_i son procesos estacionarios gaussianos y markovianos. Si se repite ahora el razonamiento que llevó de (3b.12) a (3b.17) se obtendrá una ecuación idéntica a (3b.17) pero

generalizada en el sentido de que se ha probado válida para a 's que no están restringidas a una paridad par en el tiempo.

La esencia del método de Fox y Uhlenbeck, una vez demostrada⁽¹⁰⁾ la ecuación (3b.19) es la identificación de las ecuaciones hidrodinámicas linealizadas (ó cualesquiera otras que describan la evolución del sistema al equilibrio) como casos particulares de ella. Esta identificación es posible después de redefinir a las variables (fluctuaciones) a modo de que las ecuaciones tomen la forma (3b.19); las variables redefinidas constituyen las a_i del sistema en cuestión. La matriz $G = kL_{ij} E_{jk}$ se halla por un lado, de simple inspección del sistema de ecuaciones, lo que proporciona la matriz L_{ij} , y por otro, de la expresión para S en la representación de las a_i , ec.(3b.16),^{que} permite la identificación de E_{jk} , con lo que de inmediato se conoce, el miembro derecho de (3b.17) y la expresión del teorema de fluctuación-disipación. Las funciones de correlación de los flujos fluctuantes se obtienen por el sencillo expediente de identificar a las fuerzas fluctuantes $\tilde{f}_i(t)$. Esto se lleva a cabo modificando estocásticamente a las ecuaciones en las a_i 's mediante la adición de dichas fuerzas, regresándolas a las variables originales e interpretando los términos en las $\tilde{f}_i(t)$ como las contribuciones fluctuantes a los flujos, ó lo que es lo mismo comparándolas con las ecuaciones fluctuantes de Landau y Lifschitz.⁽⁹⁾ Los cálculos pertinentes a la presente tesis se encuentran en las pags.5 a 13 de la ref.4. Por lo dicho hasta aquí, es evidente que de principio sólo en el régimen linealizado de la LCAM se puede obtener el segundo momento de las fluctuaciones en la velocidad de la reacción con el uso de la teoría clásica de la hidrodinámica fluctuante.

Capítulo IV

a) TERMODINAMICA IRREVERSIBLE EXTENDIDA.

Desde el punto de vista de la búsqueda de un esquema termodinámico que contenga a la LCAM, dada por la ec. (A.9) los capítulos anteriores señalan una pista a seguir, un hecho que constituye una limitación y un requisito que satisfacer.

En lo que se refiere a la pista, ya se vió en el capítulo II la necesidad de extender el espacio de estados mediante la inclusión de las concentraciones de todas las especies reaccionantes para obtener información sobre el equilibrio químico. También se advirtió, en el capítulo III, al mencionar la definición de una entropía fuera de equilibrio, η , que la TIL no supone ninguna posible dependencia de η con gradientes ó con flujos y que se limita a identificarla con la entropía de equilibrio localmente. En cuanto a la limitación, en el capítulo III se estableció que siendo la LCAM una relación flujo-fuerza no lineal, solo tendrá cabida en el esquema de Onsager en forma aproximada. Todo lo cual parece apuntar a una extensión, de algún tipo, del espacio termodinámico para contestar a la pregunta planteada en esta tesis. Respecto del requisito, habrá que convenir que cualquier proposición que se haga tendrá que reproducir cerca del equilibrio ó en algún límite concretamente especificado la expresión de la fuente de entropía (ec. (3a.8)), dar cabida a las ecuaciones fenomenológicas (3a.11) que representan la evidencia experimental, proporcionar la manera de calcular al menos los segundos momentos de

las fluctuaciones en los flujos hidrodinámicos, la velocidad de reacción entre ellos, y predecir nuevos resultados para poder ser considerada como una teoría termodinámica alternativa.

La idea de extender el espacio de estados añadiendo a las variables v y C_i flujos, conocida ahora como termodinámica irreversible extendida (TIE)⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁹⁾, tuvo su inicio dentro de un contexto diferente y con metas diferentes a los de esta tesis.

En 1949, Grad⁽³⁰⁾ propuso un método para la solución de la ecuación de Boltzmann, que consiste en el desarrollo de la función de distribución en términos de sus trece primeros momentos. Para el caso de un fluido monatómico el método produce la siguiente solución,

$$f = f_{eq} \left\{ 1 + p_{ij} \cdot c_i \cdot c_j (2pRT)^{-1} - q_i \cdot c_i (pRT)^{-1} \left[1 - (c^2/5RT) \right] \right\} \quad (4a.1)$$

Aquí c_i designa la velocidad relativa de la partícula definida como la diferencia entre su velocidad y la velocidad hidrodinámica, p_{ij} a las componentes del tensor \hat{J} y f_{eq} la distribución de Maxwell local. Se ve de esta expresión que el estado del sistema queda definido por las variables $(\hat{U}, \rho, T, p_{ij}, \vec{q})$ en donde los flujos han sido elevados a la categoría de variables independientes. Sin embargo el establecimiento de la relación entre el método de Grad y la TIE como tal tuvo lugar varios años después.⁽³¹⁾

Por otra parte, Kohlrausch en 1863 y J.C. Maxwell en (1867), habían sugerido que para materiales viscoelásticos se sustituyera a la ecuación de Navier-Newton (3a.9) por la siguiente ecuación,

$$d\hat{J}/dt = \hat{\sigma}_v(\hat{J}) - k_v(\text{grad}\hat{u}) \quad (4a.2)$$

Años más tarde el deseo de corregir el hecho de que la sustitución

las fluctuaciones en los flujos hidrodinámicos, la velocidad de reacción entre ellos, y predecir nuevos resultados para poder ser considerada como una teoría termodinámica alternativa.

La idea de extender el espacio de estados añadiendo a las variables v y C_i flujos, conocida ahora como termodinámica irreversible extendida (TIE)⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁹⁾, tuvo su inicio dentro de un contexto diferente y con metas diferentes a los de esta tesis.

En 1949, Grad⁽²⁰⁾ propuso un método para la solución de la ecuación de Boltzmann, que consiste en el desarrollo de la función de distribución en términos de sus trece primeros momentos. Para el caso de un fluido monatómico el método produce la siguiente solución,

$$f = f_{eq} \left\{ 1 + P_{ij} \cdot C_i C_j (2pRT)^{-1} - q_i \cdot C_i (pRT)^{-1} \left[1 - (C^2/5RT) \right] \right\} \quad (4a.1)$$

Aquí c_i designa la velocidad relativa de la partícula definida como la diferencia entre su velocidad y la velocidad hidrodinámica, P_{ij} a las componentes del tensor \hat{J} y f_{eq} la distribución de Maxwell local. Se ve de esta expresión que el estado del sistema queda definido por las variables $(\bar{u}, \rho, T, P_{ij}, \vec{q})$ en donde los flujos han sido elevados a la categoría de variables independientes. Sin embargo el establecimiento de la relación entre el método de Grad y la TIE como tal tuvo lugar varios años después.⁽³¹⁾

Por otra parte, Kohlrausch en 1863 y J.C. Maxwell en (1867), habían sugerido que para materiales viscoelásticos se sustituyera a la ecuación de Navier-Newton (3a.9) por la siguiente ecuación,

$$d\hat{J}/dt = \Theta_v(\hat{J}) - k_v(\text{grad}\bar{u}) \quad (4a.2)$$

Años más tarde el deseo de corregir el hecho de que la sustitu-

ción de la ley de Fourier (3a.9), en la ecuación de balance de la energía interna (3a.3) produce una ecuación parabólica para la conducción del calor,

$$\rho C_v dT/dt = -\lambda \operatorname{div} \operatorname{grad} T \quad (4a.3)$$

a la que le falta el término en segunda derivada temporal para poder dar lugar a una velocidad de propagación finita, llevo a la proposición de sustituir la ley de Fourier por una ecuación de la forma

$$\dot{\vec{q}} = \Theta_q [\vec{q} + \lambda \operatorname{grad} T] \quad (4a.4)$$

La introducción de (4a.4) en la ecuación de balance de la energía interna produce una ecuación de propagación hiperbólica,

$$\rho \frac{C_v}{\lambda} |\Theta_q| \ddot{T} - \frac{\rho C_v}{\lambda} \dot{T} = \operatorname{div} \operatorname{grad} T \quad (4a.5)$$

Las ecuaciones (4a.2) y (4a.4) y otras que se han propuesto o derivado para otros flujos se conocen como ecuaciones de Maxwell-Cattaneo-Vernotte y constituyen ecuaciones de regresión de los flujos a su estado estacionario caracterizado por $\dot{\vec{q}}=0$ ó por $\Theta_q \rightarrow 0$ y por el cumplimiento de las ecuaciones (3a.9) o (3a.11). El tiempo de relajamiento asociado es $\Theta_q = -\tau_q$. Por ejemplo, es inmediato que para una fluctuación $\tilde{\vec{q}} = \vec{q}(t) - \vec{q}_0$, la solución de (4a.4) es

$$\tilde{\vec{q}}(t) = \vec{q}_0 \exp[-t/\tau_q] \quad (4a.6)$$

Después de Cattaneo y Vernotte muchos otros investigadores ⁽³²⁾⁽³⁶⁾ han propuesto el uso e investigado las consecuencias de este tipo de ecuaciones para generalizar la hidrodinámica. Sin embargo la TIE propiamente dicha comenzó cuando en 1967 Müller ⁽³⁷⁾ consideró por primera vez una relación de Gibbs en la que figuran el flujo de calor y el tensor de esfuerzos como variables independientes. Posteriormente gracias al trabajo de diversos grupos de investigadores que han sis-

tematizado⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ y deducido la TIE de la teoría cinética⁽¹⁸⁾ y de la teoría de operadores de proyección⁽¹⁹⁾ ha quedado establecida como una termodinámica mas general que la clásica, adecuada para la descripción de materiales que quedan fuera de la descripción de la TIL en tanto que a partir de ~~partir~~ de la extensión del espacio termodinámico produce no sólo las ecuaciones de Maxwell-Cattaneo-Vernotte sino otras más generales correspondientes a funciones de memoria mas allá de la instantánea.⁽¹⁷⁾⁽³⁶⁾⁽³⁹⁻⁴¹⁾ En el trabajo correspondiente a la presente tesis se amplía la aplicabilidad de la TIE al mostrarse que es la termodinámica propia de las reacciones químicas. A continuación se ilustra esta afirmación y se señalan las limitaciones de la TIE utilizando como ejemplo el uso de un flujo escalar correspondiente a la velocidad de una reacción elemental y uno vectorial, el flujo de calor, como variables rápidas en un fluido uniforme y en ausencia de procesos viscosos. El tratamiento de las fluctuaciones y la obtención de la expresión de Yamamoto⁽¹¹⁾ se presentan en la segunda parte de este capítulo.

El primer postulado de la TIE aplicado al sistema propuesto, pide la existencia de un función escalar continua y diferenciable de las variables lentas y de las rápidas a saber, la densidad de energía interna, $e(r, t)$, el volumen específico $v=v(r, t)$ y las fracciones masa $C_i(\vec{r}, t)$, mas el subconjunto de variables rápidas formado por la velocidad de la reacción elemental $J(r, t)$ y el flujo de calor $\vec{q}(r, t)$. El conjunto de todas las variables define el espacio \mathcal{G} y especifica el estado de la partícula fluída. Esto es $\eta = \eta(e, v, C_i; J, \vec{q})$, así en contraste con (3a.1) ahora se tiene que

$$d\eta = \pi^{-1} de + P \pi^{-1} dv - \sum_i m_i \pi^{-1} dc_i + \left(\frac{\partial \eta}{\partial J} \right)_{e, v, C_i, \vec{q}} dJ + \left(\frac{\partial \eta}{\partial \vec{q}} \right)_{e, v, C_i, J} \cdot d\vec{q} \quad (4a.7)$$

Cada uno de los términos que, aparecen en la ec. (4a.7) debe satisfacer los requisitos tensoriales pertinentes a su propiedad de pertenecer al espacio \mathcal{G} con el objeto de dar lugar a una $d\eta$ escalar. Así la derivada $\partial\eta/\partial J$ es una función de todos los invariantes escalares que se puedan construir con las variables que subtienden al espacio y $\partial\eta/\partial\vec{q}$ es un vector en tal espacio. Como se quiere que esta teoría se reduzca a la TIL cuando el conjunto de las variables rápidas sea irrelevante para describir el estado del sistema, suponemos que cada una de estas cantidades es susceptible de desarrollo en torno al estado de equilibrio local caracterizado por $e, v,$ y C_i . Los resultados de estas expansiones son

$$\pi^{-1} = T^{-1} + (\partial\pi^{-1}/\partial J)J + (\partial\pi^{-1}/\partial\vec{q}) \cdot d\vec{q} + \frac{1}{2!} (\partial^2\pi^{-1}/\partial J^2) J^2 + \frac{1}{2!} (\partial^2\pi^{-1}/\partial\vec{q}^2) \vec{q}^2 + \dots$$

$$P\pi^{-1} = P T^{-1} + (\partial P\pi^{-1}/\partial J)J + (\partial P\pi^{-1}/\partial\vec{q}) \cdot d\vec{q} + \frac{1}{2!} (\partial^2 P\pi^{-1}/\partial J^2) J^2 + \frac{1}{2!} (\partial^2 P\pi^{-1}/\partial\vec{q}^2) \vec{q}^2 + \dots$$

$$m_i \pi^{-1} = \mu_i T^{-1} + (\partial m_i \pi^{-1}/\partial J)J + (\partial m_i \pi^{-1}/\partial\vec{q}) \cdot d\vec{q} + \frac{1}{2!} (\partial^2 m_i \pi^{-1}/\partial J^2) J^2 + \frac{1}{2!} (\partial^2 m_i \pi^{-1}/\partial\vec{q}^2) \vec{q}^2 + \dots$$

$$(\partial\eta/\partial J) = T^{-1} v \omega J + \dots$$

$$(\partial\eta/\partial\vec{q}) = T^{-1} v \vec{\alpha} = T^{-1} v \alpha_0 \cdot \vec{q} \quad (4a.8)$$

Aquí los coeficientes del desarrollo, ω y α , son funciones de las variables escalares lentas. La propiedad de la igualdad de las segundas derivadas cruzadas de η , convierte a las segundas derivadas en,

$$\left(\frac{\partial^2\pi^{-1}}{\partial J^2}\right) J^2 = v \left(\frac{\partial\omega}{\partial e} T^{-1}\right) J^2; \quad \frac{\partial^2 P\pi^{-1}}{\partial J^2} J^2 = \frac{\partial\omega}{\partial v} T^{-1} J^2; \quad \frac{\partial m_i \pi^{-1}}{\partial J^2} J^2 = \frac{\partial\omega}{\partial C_i} T^{-1} J^2;$$

$$\frac{\partial^2\pi^{-1}}{\partial\vec{q}^2} \vec{q}^2 = \frac{\partial v \alpha_0 T^{-1}}{\partial e} \vec{q}^2 \quad (4a.9)$$

Al acercarse el sistema al equilibrio local los flujos, como variables independientes se anulan, las derivadas $(\partial\eta/\partial\vec{q})$ y $(\partial\eta/\partial J)$ tien-

den a cero y η se reduce a la entropía específica dada por (3a.1). En la aproximación lineal la ecuación (4a.7) se convierte en

$$T d\eta = du + pdv - \sum_i \mu_i/M_i dC_i + T^{-1} \sum_i v_i \vec{q}_i \cdot d\vec{q}_i + T^{-1} \sum_i v_i J_i dJ_i \quad (4a.10)$$

El segundo postulado de la TIE requiere que la función η satisfaga una ecuación de balance:

$$\rho d\eta/dt + \text{div} \vec{J}_\eta = \sigma_\eta \quad (4a.11)$$

en donde \vec{J}_η y σ_η son un vector y un escalar definidos en el espacio \mathcal{G} . Nótese que siendo \vec{J}_η un vector, sólo podrá ser construido con los vectores pertenecientes al espacio \mathcal{G} . Por lo tanto en este ejemplo sencillo, su expresión más general está dada por

$$\vec{J}_\eta = \beta \vec{q} \quad (4a.12)$$

en donde claramente β es función de todos los invariantes escalares en \mathcal{G} . Teniendo en mente que \vec{J}_η tiene que reducirse al flujo de entropía ordinario de la TIL cuando las variables dejan de ser pertinentes para la descripción del estado, podemos escribir la ec. (4a.12) como

$$\vec{J}_\eta = T^{-1} \vec{q} + \beta (\text{invariantes escalares}) \vec{q} \quad (4a.13)$$

Ahora bien, el primer término del miembro izquierdo de la ecuación (4a.11) se puede conocer a partir de la ec. (4a.10) y el uso de las ecuaciones de balance de energía interna y de especies químicas, que en ausencia de procesos viscosos y difusivos se leen como,

$$du/dt = -\vec{q} \cdot \text{div} \vec{q} - pdv/dt \quad (4a.14)$$

$$dC_i/dt = \sum_j \nu_{ij} J_j(\vec{r}, t) \quad (4a.15)$$

El segundo término del miembro izquierdo de (4a.11) se construye de inmediato a partir de (4a.13), de manera que la ecuación (4a.11) proporciona una expresión para la producción de entropía generalizada σ_η . El resultado del algebra indicada es,

$$\sigma_j = \vec{q} [T \dot{\alpha}_j \vec{q} + \text{grad} T^{-1} + \text{grad} \beta_j] + J [A T^{-1} + T \dot{\omega} j] + \beta_j \text{div} \vec{q} \quad (4a.16)$$

en donde se utilizó la definición de la afinidad química dada en la ec. (2.6).

Por otro lado, η es una función escalar de todas las variables que definen al espacio \mathcal{G} . Su forma más general es la siguiente,

$$\sigma_j = \mathcal{P}'(\text{inv. esc.}) + \vec{X}_j \cdot \vec{q} \quad (4a.17)$$

en donde \mathcal{P}' es una función de todos los invariantes escalares y en donde la \vec{X}_j , al igual que se argumentó para \vec{J}_j debe ser de la forma

$$\vec{X}_j = \xi_j \vec{q} \quad (4a.18)$$

Nótese que las dos expresiones para la fuente σ_j deben ser equivalentes, sin embargo a pesar de tener la J la misma jerarquía que la variable \vec{q} , no aparece como factor multiplicativo en (4a.17) a la vez que en (4a.16) aparece un término no factorizado ni en \vec{q} ni en J . Esta falla se elimina por la siguiente razón. Las cantidades β_j y \mathcal{P}' por ser funciones de todos los invariantes escalares lo son también del escalar J , así, pueden ser reescritos de la siguiente forma,

$$\beta_j = \beta'_j J$$

$$\mathcal{P}'(\text{inv. esc.}) = J \mathcal{P}(J, \text{otros inv. esc.}) \quad (4a.19)$$

Se sustituye ahora (4a.19) en las ecuaciones para la σ_j e igualan los coeficientes correspondientes en J y en \vec{q} , con lo que se obtienen finalmente las ecuaciones de evolución de las variables rápidas. El resultado final se lee como sigue,

$$T \dot{\alpha}_j \vec{q} = \xi_j \vec{q} - \text{grad} T^{-1} - \text{grad} \beta'_j J \quad (4a.20)$$

$$T \dot{\omega} j = -A T^{-1} - \beta'_j \text{div} \vec{q} + \mathcal{P}(J, \text{otros inv. esc.}) \quad (4a.21)$$

Estas ecuaciones, lo mismo que las ec. (3.13), (3.14) y (3.15) de la ref.3 son el núcleo de esta tesis. Son las ecuaciones de evolución que para las variables rápidas producen los postulados de la TIE; e-

llas forman un sistema completo, lineal en el caso homogéneo ($d/dt = \partial/\partial t$), que puede en principio ser resuelto si todos los coeficientes que aparecen en él pueden ser conocidos a partir del experimento o de una teoría microscópica. Estas ecuaciones son del tipo de Maxwell-Cattaneo en las que las cantidades (ω/T) y α/T juegan el papel de un tiempo de relajamiento para los flujos. Sin necesidad de resolver el sistema, las ecuaciones (4a.21) muestran un resultado central para los objetivos de esta tesis. En ausencia de conducción de calor

$$T\dot{\omega} = -A/T + \Phi(J), \quad (4a.22)$$

así, de acuerdo con la TIE la rapidez de cambio del flujo químico sólo puede ser función de las variables locales de estado a través de la A , de ω y de J misma de acuerdo con la LCAM (A.9). Claramente la función $\Phi(J)$ no puede ser especificada por una teoría fenomenológica a menos de introducir información adicional. Nótese sin embargo que aunque la ec. (4a.17) no está relacionada con la fuente de entropía, ec. (3a.7), en el límite en el que las variables rápidas sean irrelevantes para la descripción del sistema, se requiere que (4a.17) se reduzca a ella, así que η debe incluir la producción de entropía estándar y ser una cantidad no negativa aún en ausencia del flujo de calor. Cuando $\sigma_2 \rightarrow AJ/T$ que es la producción de entropía de la TIL, se realiza la condición $\omega T^{-1} dJ/dt = 0$ que implica que $\Phi(J) = A/T$. Con esto en mente y porque por lo demás la elección de $\Phi(J)$ es arbitraria, suponemos, inspirados en el experimento que para el caso de una sola reacción elemental $\Phi(J)$ sea de la forma

$$P(J) = R \log(1 + J/\lambda) \quad (4a.23)$$

en donde R es la constante general de los gases y λ es un parámetro positivo y hasta el momento indeterminado, con lo que $J\Phi(J)$ resulta ser

siempre una cantidad positiva. Con el ansatz (4a.23) la ecuación (4a.21) toma la forma

$$T^{-1}\omega \dot{J} = -AT^{-1} - \beta'_0 \operatorname{div} \vec{q} + R \log \left(1 + \frac{J}{\lambda}\right) \quad (4a.24)$$

y en su versión simplificada, (4a.21) se reduce a

$$T^{-1}\omega \dot{J} = -AT^{-1} + R \log \left(1 + \frac{J}{\lambda}\right) \quad (4a.25)$$

En el regimen estacionario, $\dot{J} = 0$ ó $\omega/T = 0$ la ec. (4a.24) se convierte en

$$J = \lambda \left[\exp \left(\frac{A}{RT} + \frac{\beta'_0}{R} \operatorname{div} \vec{q} \right) - 1 \right] \quad (4a.26)$$

en donde aparece como fuerza impelente para el proceso químico el escalar $\operatorname{div} \vec{q}$. En el caso de tomar en cuenta procesos difusivos aparece también el escalar $\operatorname{div} \vec{L}^{(3)}$. Aún cuando, por ser muy rápida la reacción se haya realizado y que $A=0$, J puede ser diferente de cero por la presencia de un cambio en el tiempo de la energía interna ó por la presencia de difusión. En ausencia de conducción de calor y de difusión que son las condiciones experimentales bajo las cuales se verifica la LCAM, la ec. (4a.26) se simplifica en

$$J = \lambda \left[e^{A/RT} - 1 \right] \quad (4a.27)$$

donde λ se identifica con el coeficiente apropiado en (A.9). Así pues la LCAM puede ser considerada como un fenómeno cuya descripción pertenece a la TIE. La posibilidad de la elección de una función escalar arbitraria (excepto por el requisito de contener a la fuente de entropía química en el límite apropiado) a que dan lugar los postulados muy generales de la TIE es lo que permite considerar a la LCAM como una relación fenomenológica consistente a todos los órdenes en la variable rápida J con, y derivable de, la TIE.

La aproximación lineal de la LCAM que se contempla en la TIL,

dada por las ecuaciones (3a.13) y (3a.14), se obtiene directamente de los postulados de la TIE utilizando el espacio $\mathcal{G} = \{e, v, C, J, \}$ y restringiendo la elección de la función \mathcal{P}' a una forma lineal⁽¹⁾. En particular suponiendo para el escalar σ_γ , en vez de la ec. (4a.17), la ecuación siguiente,

$$\sigma_\gamma = JX_\pi + \Pi X_\nu + \bar{q} \cdot \bar{X}_q \quad (4a.28)$$

en donde

$$X_\pi = \mu_\pi J + \mu_{\pi s} \Pi \quad \text{y} \quad X_\nu = \mu_{\nu i} \Pi + \mu_{\nu 2} J \quad (4a.29)$$

aquí los coeficientes μ son funciones de los invariantes escalares. Siguiendo el álgebra señalada anteriormente se obtienen ecuaciones de la forma (3a.13) y (3a.14) cuyos coeficientes formados por combinaciones de las μ 's (Ecs. 49 y 50 de la ref.1) se identifican con los coeficientes de Onsager $h_{\pi}, h_{\nu}, h_{\nu\nu}$ y $h_{\pi\nu}$.

b) FLUCTUACIONES EN TERMODINAMICA EXTENDIDA.

En esta sección se muestra que el cálculo de los segundos momentos, a distintos tiempos de las fluctuaciones en los flujos hidrodinámicos en particular en la velocidad de una reacción elemental, es posible con el uso del espacio termodinámico extendido y la fórmula para la probabilidad de un estado local fluctuante respecto de un estado global de equilibrio, de Boltzmann-Einstein (BE).

Siguiendo la ref. 4, la idea central la constituye el hecho de que a primer orden en los flujos, la $d\eta$ dada por (4a.10) ó por la ec.(3.1) de la ref.4 se puede escribir como,

$$d\eta = T^{-1}ds + T^{-1}v_q \tilde{q} d\tilde{q} + T^{-1}v_w J dJ + T^{-1}v_L dL \quad (4b.1)$$

Si se compara con la ec.(4a.7) se vé que despreciar las cantidades de segundo orden en los flujos, (4a.8-9) y superiores es lo que permite identificar a $\tilde{\chi}$ como T , a $P\tilde{\chi}$ como pT , a $m_i T$ como $\mu_i T$ y escribir la ecuación (4b.1). Por tanto en ésta aproximación se puede despejar a la ds y utilizarla en la expresión (BE):

$$W(\tilde{L}, \tilde{J}) = \Omega_0 \exp k^{-1} [\tilde{\eta} - T_0^{-1} \omega J_0 \tilde{J} - \chi_0 T_0^{-1} \tilde{L}_0 \tilde{L}] \quad (4b.2)$$

en donde Ω_0 es la constante de renormalización y J_0 y \tilde{L}_0 los valores estacionarios de los flujos que tienen lugar entre la partícula fluída y el resto del sistema que desempeña el papel de "los alrededores". Si se pretendiera conservar los términos cuadráticos en los flujos, se tendría que invocar la hipótesis consistente en sustituir \tilde{S} por en la expresión (BE).

Una vez hallada la función de probabilidad, el cálculo de los segundos momentos estacionarios se lleva a cabo en forma directa si-

guiendo ya sea el texto de Callen⁽⁴³⁾ o el de Landau y Lifschitz⁽⁴²⁾ quienes utilizan el lenguaje de la disponibilidad D ,⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾

$$D = \Delta(e - T_0 \eta + \omega J_x + \gamma \vec{L}_\alpha \cdot \vec{L} - \mu_0 C);$$

en términos de ella, la probabilidad se escribe como

$$W = \Omega_0^{-1} \exp\{- (kT_0)^{-1} [\bar{e} - T_0 \tilde{\eta} + \omega J_x \tilde{J} + \gamma \vec{L}_\alpha \cdot \vec{L} - \mu_0 C]\} \quad (4b.3)$$

en donde por evitar un álgebra estorbosa se han considerado sólo dos especies químicas y $C = C_1 + C_2$, $\mu = \mu_1 - \mu_2$. El desarrollo de la energía interna en serie de Taylor en términos de J , η , L_α ($\alpha = x, y, z$) y C , y hasta términos de segundo orden únicamente respecto del estado estacionario, transforma la expresión (4b.3) en

$$W = \Omega_0^{-1} \exp\{-1/2kT [\tilde{\eta} - \tilde{\omega} \tilde{J} + \tilde{\mu} \tilde{C} - \tilde{\gamma} \vec{L}_\alpha \cdot \vec{L}_\alpha]\} \quad (4b.4)$$

Con esta última expresión, si se escogen como variables independientes $\tilde{\eta}$, \tilde{J} , \vec{L}_α y $\tilde{\mu}$, las correlaciones estacionarias que interesan en este trabajo se obtienen de forma inmediata y son las siguientes,

$$\langle \tilde{J}(\vec{\pi}, t) \tilde{J}(\vec{\pi}, t) \rangle = -\frac{kT_0}{\omega}; \quad \langle \vec{L}_\alpha(\vec{\pi}, t) \vec{L}_\beta(\vec{\pi}, t) \rangle = -\frac{kT_0}{\gamma} \delta_{\alpha\beta}; \quad \langle \vec{L}_\alpha(\vec{\pi}, t) \tilde{J}(\vec{\pi}, t) \rangle = 0 \quad (4b.5)$$

$$\langle \tilde{\eta}(\vec{\pi}, t) \tilde{\eta}(\vec{\pi}, t) \rangle = \frac{kT_0^2}{C_{\mu \tilde{\eta}}}; \quad \langle \tilde{e}(\vec{\pi}, t) \tilde{e}(\vec{\pi}, t) \rangle = kT_0^2 C_{\mu \tilde{e}} + kT_0 \left[\frac{\partial e}{\partial \mu} \right] \left[\frac{\partial e}{\partial T} \right] - T_0 \left[\frac{\partial \mu}{\partial T} \right] + \mu + \dots \quad (4b.6)$$

$$\dots - kT_0 \left[\omega^{-1} \left(\frac{\partial e}{\partial J} \right)_{\mu, \vec{L}}^2 + \gamma^{-1} \left(\frac{\partial e}{\partial L_\alpha} \right)_{\mu, \vec{L}}^2 \right]$$

$$\langle \tilde{C}(\vec{\pi}, t) \tilde{\eta}(\vec{\pi}, t) \rangle = \langle \tilde{J}(\vec{\pi}, t) \tilde{\eta}(\vec{\pi}, t) \rangle = \langle \tilde{J}(\vec{\pi}, t) \tilde{\mu}(\vec{\pi}, t) \rangle = \langle \vec{L}_\alpha(\vec{\pi}, t) \tilde{\mu}(\vec{\pi}, t) \rangle = 0 \quad (4b.7)$$

Debe señalarse que al deducir estos resultados se ha supuesto que en una primera aproximación y son independientes de los flujos. La expresión (4b.6) indica que si la descripción del estado del sistema requiere de la introducción de variables rápidas, la correlación de las fluctuaciones estacionarias de la energía interna no coincide con el resultado clásico. Este se recupera de la expresión (4b.6) despreciando los términos asociados a los flujos ya que se trata de un resultado deducible en el espacio usual de variables lentas. Con

respecto de los resultados nuevos exhibidos en (4b.7) se vé que pertenecen a una extensión de los casos $\langle x_i, X_j \rangle = \delta_{ij}$ ya que ahora $x_i = (\eta, J, L_x, C)$ y $X_j = -\partial\eta/\partial x_j$.

La obtención de las funciones de correlación a tiempos diferentes se logra gracias a que las ecuaciones del tipo Maxwell-Cattaneo (4a.21) (3.15) y (3.13) de la ref.3 dan lugar, a primer orden en los flujos, a las siguientes ecuaciones de Maxwell-Cattaneo,

$$\dot{J} = T_0 / \omega_0 (R/J - A/T) \quad (4b.8)$$

y

$$\dot{\vec{L}} = T_0 / \gamma_0 (T_0^{-1} \text{grad} \mu + \lambda \vec{L}) \quad (4b.9)$$

las cuales son ecuaciones de relajamiento de los flujos a su valor estacionario y que permiten construir ecuaciones de regresión para los promedios de las fluctuaciones como se verá enseguida. En el caso de la ec. (4b.8) se utilizó la aproximación $(J/l) \ll 1$ la cual implica que la reacción está cerca del equilibrio. Las soluciones estacionarias de (4b.8 y 9) son respectivamente

$$J_0 = (l/R)(A/T) \quad (4b.10)$$

y

$$\vec{L}_0 = (-1/T_0 \lambda) \text{grad} \mu \quad (4b.11)$$

Si ahora se consideran las fluctuaciones \tilde{J} y $\tilde{\vec{L}}$ respecto del estado estacionario, las soluciones para las fluctuaciones quedan dadas por

$$\tilde{J}(t) = J_0 \exp[(RT_0 / \omega_0 l) t] \quad (4b.12)$$

$$\tilde{\vec{L}}(t) = \vec{L}_0 \exp[(T_0 / \gamma_0 \lambda) t] \quad (4b.13)$$

en donde se definen los siguientes tiempos de relajación

$$\tau_J = -\omega_0 l / RT_0 \quad (4b.14)$$

$$\tau_L = -\gamma_0 / T_0 \lambda \quad (4b.15)$$

Las relaciones entre los parámetros λ , γ_0 , los tiempos de relajamiento

ζ_{ch} y ζ_d y los coeficientes de transporte se pueden ver de la comparación entre la ec. (3a.13) y la (4b.10) y entre la ley de Fick en (3a.9) y (4b.11) y resultan ser las siguientes

$$L_{rr} = \lambda R^{-1} \quad (4b.16)$$

$$\lambda_i = -1/T\alpha \quad (4b.17)$$

Finalmente con las soluciones (4b.12 y 13), las definiciones anteriores y la función de probabilidad (BE) se obtienen las siguientes ecuaciones de regresión promedio,

$$\langle \tilde{J}(\vec{r}, t) \tilde{J}(\vec{r}, 0) \rangle = \langle \tilde{J}(\vec{r}, 0) \tilde{J}(\vec{r}, 0) \rangle \exp[-t/\zeta_{ch}] \quad (4b.18)$$

$$\langle \tilde{L}_\alpha(\vec{r}, t) \tilde{L}_\beta(\vec{r}, 0) \rangle = \langle \tilde{L}_\alpha(\vec{r}, 0) \tilde{L}_\beta(\vec{r}, 0) \rangle \exp[-t/\zeta_d] \quad (4b.19)$$

que contienen en sus miembros derechos a las correlaciones estacionarias. La substitución de las ecs. (4b.5) en las correspondientes ecs. (4b.18) y (4b.19) produce las siguientes correlaciones

$$\langle \tilde{J}(\vec{r}, t) \tilde{J}(\vec{r}', t') \rangle = k L_{rr} \zeta_{ch}^{-1} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \exp\left[-\frac{t-t'}{\zeta_{ch}}\right] \quad (4b.20)$$

$$\langle \tilde{L}_\alpha(\vec{r}, t) \tilde{L}_\beta(\vec{r}', t') \rangle = k T_0 \alpha \zeta_d^{-1} \delta_{\alpha\beta} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \exp\left[-\frac{t-t'}{\zeta_d}\right] \quad (4b.21)$$

en donde se ha supuesto que la correlación en el espacio es instantánea. Las ecuaciones (4b.20) y (4b.21) constituyen el segundo resultado importante de esta tesis y su obtención satisface un requisito indispensable para poder afirmar que la TIE es una teoría termodinámica completa consistente con la cinética química. Las ecs. (4b.20) y (4b.21) implican que aún en el régimen lineal el ruido asociado con la rapidez de la reacción y con el flujo difusivo no es blanco. Como se vé este hecho surge directamente de la regresión exponencial que implican las ecuaciones de Maxwell-Cattaneo, por tanto debe enfatizarse que estas formulas son completamente ajenas a la teoría clásica que está basada en un tipo de regresión lineal. En el límite cuando ζ_{ch} y ζ_d tienden a cero se recuperan los siguientes

resultados predichos por la termodinámica clásica fluctuante, ^{(a)(10)(11)}

$$\langle \tilde{J}(\vec{r}, t) \tilde{J}(\vec{r}', t') \rangle = 2k l_{rr} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t') \quad (4b.22)$$

$$\langle \tilde{L}_\alpha(\vec{r}, t) \tilde{L}_\rho(\vec{r}', t') \rangle = 2k T_0 \alpha \delta_{\alpha\rho} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t') \quad (4b.23)$$

Antes de pasar a las conclusiones y comentarios finales se muestra a continuación la obtención de la fórmula de Green y Kubo para los coeficientes l_{rr} y α . Se siguen los pasos mostrados en la ref. 17.

En el formalismo de la función de memoria las ecuaciones constitutivas instantáneas (3a.9) y (3a.13) en ausencia de procesos viscosos, se substituyen por las expresiones más generales

$$\vec{L}(t) = - \int_0^t \alpha(t-t') \text{grad} \mu(t') dt' \quad (4b.24)$$

$$J(t) = \int_0^t l_{rr}(t-t') A(t') / T \quad (4b.25)$$

en el caso de memoria instantánea las fuerzas $\text{grad} \mu(t)$ y $A(t)/T$ pueden ser consideradas como constantes, al menos durante la relajación de las variables rápidas y las ecs. (4b.24 y 25) se simplifican a la siguiente forma,

$$\vec{L}(t) = - \left[\int_0^\infty \alpha(t') \delta(t-t') dt' \right] \text{grad} \mu(t) \quad (4b.26)$$

$$J(t) = \left[\int_0^\infty l_{rr}(t') \delta(t-t') dt' \right] \frac{A(t)}{T} \quad (4b.27)$$

La comparación de estas últimas ecuaciones con las ecuaciones constitutivas instantáneas, permite identificar a los coeficientes y l_{rr} con las respectivas integrales de memoria, y la posterior substitución en éstas de las memorias con ayuda de (4b.22) y (4b.23) da lugar a las siguientes fórmulas de Green y Kubo,

$$\alpha = \frac{1}{2kT_0} \int_0^\infty \langle \tilde{L}_\alpha(0) \tilde{L}_\rho(t) \rangle dt \quad (4b.28)$$

$$\chi_{rr} = \frac{1}{2k} \int_0^{\infty} \langle \tilde{J}(0) \tilde{J}(t) \rangle dt$$

(4b.29)

Cabe mencionar que la última expresión ha sido ya deducida por otros métodos por varios autores ⁽¹²⁾⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾ y que la (4b.28) ya fue obtenida de la misma forma que aquí pero para el caso de un fluido inerte.⁽⁴¹⁾

Capítulo V

CONCLUSIONES Y COMENTARIOS.

Se ha mostrado que los procesos químicos representados por la LCAM requieren para su descripción de un espacio termodinámico que no es el habitual. Cuando este hecho se toma en cuenta a través de los postulados de la TIE, la LCAM es deducible de ellos con la ayuda de un ansatz adicional. Esta afirmación, es el contenido de las ecs. (4a.24, 26 y 27) que se escriben a continuación,

$$T^{-1}\omega\dot{J} = -AT^{-1} - \beta_0' \operatorname{div}\bar{q} + R \operatorname{Log}\left(1 + \frac{J}{\lambda}\right) \quad (4a.24)$$

$$J = \lambda [\exp(A/RT + \beta_0'/R \operatorname{div}\bar{q}) - 1] \quad (4a.26)$$

$$J = \lambda [\exp(A/RT - 1)] \quad (4a.27)$$

Estos resultados son novedosos porque por primera vez, desde que van't Hoff a finales del siglo pasado relacionó el estado de equilibrio a partir de la LCAM con la termostática clásica, las leyes de la cinética química para reacciones elementales son incorporadas sin aproximaciones dentro de un esquema termodinámico. Además, siendo la TIE una disciplina fenomenológica joven de la ciencia, estos resultados constituyen una validación experimental de ella. De estas ecuaciones se desprende que dentro del esquema de la TIE, la LCAM representa la realización de un régimen estacionario caracterizado por un tiempo de relajamiento, τ_{ω} , definido por la ec. (4b.14) cercano a cero.

Si bien la TIE genera siempre ecuaciones de evolución para las variables rápidas, en el caso de que éstas sean vectores y/o tensores lo hace necesariamente a partir de desarrollar en serie de potencias las cantidades \vec{X}_q y \vec{X}_i (en la ref.3) que representan a las fuerzas

generalizadas en la expresión para la fuente de η , ec. (4a.17),

$$\sigma_{\eta} = \mathcal{P}'(\text{inv. esc.}) + \bar{X}_q \cdot \bar{q}.$$

En el caso de variable rápida escalar, como lo es la velocidad de reacción, no es necesario el desarrollo, se puede, como se hizo,⁽¹⁾⁽³⁾ representar el término asociado a la reacción con un escalar arbitrario. También, si se utiliza el desarrollo explícito del escalar \mathcal{G}_i' se recuperan las expresiones lineales de la termodinámica de Onsager,⁽¹⁾

$$J = l_{rr} A/T - l_{rv}/T \text{ div } \bar{u} \quad \text{y} \quad \Pi = -l_{vv} \text{ div } \bar{u}/T - l_{vr} A/T \quad (3a.14)$$

Tanto la ec. (4a.26) como la ec. (4.4) de la ref.3, predicen un acoplamiento termodinámico no previsto dentro del esquema de la TIL, a saber: que aún en condiciones de afinidad nula, la velocidad de una reacción química puede ser distinta de cero porque la reacción es impelida por los flujos de calor y de difusión.

Mas aún, la posibilidad de calcular funciones de correlación de fluctuaciones hidrodinámicas, permite concluir que la TIE es un esquema termodinámico completo para la descripción de los procesos químicos. Es importante señalar que la TIE además de producir resultados cerca de equilibrio y en el régimen lineal en las variables rápidas que coinciden con los resultados de la termodinámica fluctuante clásica dados por las ecs. (4b.22y 23) y por las ecuaciones (2.40 y 42 de la ref.4),

$$\langle \tilde{J}(\bar{r}, t) \tilde{J}(\bar{r}', t') \rangle = 2k l_{rr} \delta(\bar{r} - \bar{r}') \delta(t - t') \quad (4b.22)$$

$$\langle \tilde{L}_\alpha(\bar{r}, t) \tilde{L}_\beta(\bar{r}', t') \rangle = 2k T_0 \alpha_{\alpha\beta} \delta(\bar{r} - \bar{r}') \delta(t - t') \quad (4b.23)$$

produce resultados nuevos, como lo son las ecuaciones (4b.5, 6 y 7) y (4b.20 y 21),

que son relevantes para aquéllos sistemas que como las reacciones químicas, quedan fuera del dominio de descripción de la TIL y que no se pueden obtener de la teoría clásica.

REFERENCIAS.

- 1) L.S. García-Colín y S.M.T. de la Selva, J. Non-Equilibn. Thermodyn. 8, (1983) pág.277.
- 2) L.S. García-Colín, S.M.T. de la Selva y E. Piña, Phys. Lett. 110A N°7,8, (1985) pág.363.
- 3) L.S. García-Colín, S.M.T. de la Selva y E. Piña, J. Phy. Chem. 90 N°5, (1986) pág.953.
- 4) S.M.T. de la Selva y L.S. García-Colín, "Hydrodynamic Fluctuations in a Chemically Reacting Fluid" aceptado para su publicación en el J. Chem. Phys. Fecha probable de aparición: Agosto 1986.
- 5) "Recent Developments in Non-Equilibrium Thermodynamics", ed. por J. Casas-Vázquez, D. Jou y G. Lebon. Lectures Notes in Physics, 199. Springer-Verlag. Berlin (1984).
- 6) L. Onsager, Phys. Rev. 37 (1931) pag.405; íbid. 38 (1931) pág. 2265.
- 7) S.R. de Groot y P. Mazur, "Non-Equilibrium Thermodynamics" North-Holland. Amsterdam, (1969). Caps.2,3 y 10.
- 8) W. Yourgrau, A. van der Merwe y G. Raw, "Treatise on Irreversible and Statistical Thermophysics". The Macmillan Co. Nueva York (1966).
- 9) L. Landau y E.M. Lifschitz, "Fluid Mechanics", Addison-Wesley Pub. Reading, Mass. (1959) Cap.17.
- 10) R. F. Fox y G.E. Uhlenbeck, Phys. of Fluids, 13, (1970) pág.1893.

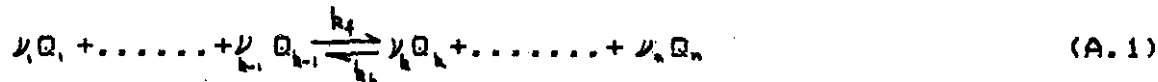
- 11) J. Foch, Phys. of Fluids, 14, (1971) pág.893.
- 12) T. Yamamoto, J. Chem. Phys. 33, pág.281 (1960).
- 13) S. Glasstone, S. "Textbook of Physical Chemistry", D. Van Nostrand. Nueva York, (1946). Caps. 12 y 13.
- 14) P.C. Jordan, "Chemical Kinetics and Transport" Plenum Press. Nueva York, (1979) pág.73.
- 15) H. Eyring y E.M. Eyring, "Modern Chemical Kinetics", Reinhold, Nueva York, (1963).
- 16) D. Jou, J. Casas-Vázquez y J. Lebon, J. Non-Equilib. Thermodyn., 4, (1979) p.349.
- 17) L.S. García-Colín, M. López de Haro, R.F. Rodríguez, J. Casas-Vázquez y D. Jou, J. Stat. Phys., 37, N:3 y 4 (1984) Pág.465.
- 18) A. Münster, "Classical Thermodynamics", John Wiley, Londres (1970).
- 19) Véase publicación por L.S. García-Colín en ref.5.
- 20) I. Prigogine y R. Defay, "Thermodynamique Chimique". Desoër, Liège Bélgica, (1950). Traducción al inglés por D. Everett, Longmans Green, Londres (1954).
- 21) J. Kestin, "A Course in Thermodynamics". McGraw Hill, Nueva York (1979). Vol.II; Cap. 21.
- 22) J. Ross y P. Mazur, J. Chem. Phys. 35, pág.19 (1961).
- 23) M. Berrondo, J.A. Robles Domínguez y L.S. García-Colín, J. Chem. Phys. 65, pág.1927 (1976).
- 24) L.S. García-Colín y S.M.T. de la Selva, "Bulk Viscosity and Viscoreactive Coefficients of Chemically Reacting Fluids", en Proceedings of the 8-th Symposium on Thermophysical Properties. Ed. J.V. Sengers. Vol.I Págs.178-183.

- 25) A. Einstein en "Investigations on the theory of Brownian Motion", ed. R. Fürth, Dover Pub., Nueva York (1956).
- 26) F. Reif, "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics", Mac Graw Hill, Nueva York (1968).
- 27) G.E. Uhlenbeck y L.S. Ornstein, Phys. Rev. 36, pág.823 (1930).
- 28) L. Onsager y S. Machlup, Phys. Rev. 91, pág.1505 (1958).
- 29) J.A. Robles-Domínguez, B. Silva y L.S. García-Colín, Physica 106A pág.539 (1981).
- 30) H. Grad, "Principles of the Kinetic Theory of Gases" en el Handbuch der Physik, 12, ed. S. Flügge, Springer, Berlín (1958).
- 31) L.S. García-Colín, y G.J. Fuentes y Martínez, J. Stat. Phys. 29, pág.387 (1982).
- 32) A.V. Luikov, Int. J. Heat Mass Transfer, 9, pág.139 (1966).
- 33) M. Kranys, Nuovo Cimento B, 42, (1), pág.1125 (1966)
- 34) S. Sieniutycz, Int. J. Heat Mass Transfer, 9, pág.139 (1966).
- 35) I. Gyarmati, J. Non-Equilib. Thermodyn. 2, pág.233 (1977).
- 36) R.M. Velasco y E. Piña, Rev. Mex. Fis., 23, pág.321 (1974).
- 37) I. Müller, Z. Phys. 198, p.329 (1967).
- 38) R.E. Nettleton, J. Chem. Phys. 81, pág.2458 (1984); Z. Naturforsch 40a, pág.976 (1985).
- 39) D. Jou, J.M. Rubí y J. Casas-Vázquez, Physica 101A, pág.588 (1980)
- 40) D. Jou, J.E. Llebot y J. Casas-Vázquez, Phys. Rev. A. 25, N° 1, pág.508 (1982).
- 41) R.F. Rodríguez, L.S. García-Colín y M. López de Haro, J. Chem. Phys. 83 N°8 pág.4099 (1985).
- 42) L. Landau y E.M. Lifschitz, "Physique Statistique". Ediciones MIR, Moscú, (1967) Cap.XII, págs.421-423.

- 43) H.B. Callen, "Thermodynamics"., John Wiley, Nueva York, (1960) pág.267
- 44) A.B. Pippard, "The Elements of Classical Thermodynamics", Cambridge University Press, (1957) pág.100.
- 45) E. Piña, "Termodinamica", Limusa, Mexico, (1960) pág.90.
- 46) H. Aroeste, Adv. Chem. Phys. 6, pág.1 (1964).
- 47) F.C. Andrews, J. Chem. Phys. 47, N:9, Pág.3170 (1967).
- 48) J. Keizer, J. Chem. Phys. 86, N.26, pág.5052 (1982).

Apendice A

El trabajo experimental de C.L. Berthollet en 1799 y el de diversos autores a lo largo de la primera mitad del siglo XIX permitió a C.M. Guldberg y a P. Waage (1864-1867) establecer la llamada ley cinética de acción de masas, (LCAM) que resume la evidencia colectada referente a que la velocidad observada J , de una reacción química depende de las concentraciones de las sustancias participantes a cada instante del tiempo. La expresión cuantitativa de esta ley para la reacción entre n especies Q_i ,



a temperatura constante y en el seno de un fluido homogéneo es la siguiente

$$J \equiv \frac{1}{\nu_m} \frac{\partial c_m}{\partial t} = k_f \prod_i C_i^{\nu_i} - k_b \prod_i C_i^{\nu_i} \equiv J_f - J_b \quad (\text{A.2})$$

en donde C_i es la concentración molar de la i -ésima especie al tiempo t , ν_m es el coeficiente estequiométrico tomado con un signo menos si el sub-índice m se refiere a un reactivo y tomado positivo si se refiere a un producto y k_f y k_b son las llamadas constantes de Arrhenius asociadas a la velocidad de la reacción en un sentido ó en otro, independientes del tiempo, pero funciones de la temperatura.

Para 1867, se había llegado ya al consenso de que todas las reacciones químicas son reversibles, para las "irreversibles" lo que ocurre es que el valor de k_b es despreciable, y de que en el equilibrio químico se establece la igualación de las velocidades opuestas

$$J_f = J_b$$

con lo que se obtiene la definición de la constante de equilibrio,

$$k_f / k_b = \frac{\prod_i \bar{C}_i^{\nu_i}}{\prod_j \bar{C}_j^{\nu_j}} = K(T) \quad (A.3)$$

Cabe advertir que en los estados de equilibrio congelado las velocidades en un sentido y en otro son cero y el cociente de concentraciones experimentalmente determinado no coincide en general con (A.3). El hecho de coincidir (A.3) con la expresión para K obtenida a partir de la condición (2.6), marca la coincidencia de la LCAO con la termostática.

De 1867 a la fecha se ha acumulado una inmensa masa de resultados empíricos que obedecen la ec. (A.2), pero también se han verificado numerosas excepciones que hacen necesario precisar algunas advertencias respecto de la aplicabilidad de las ecs. (A.2 y 3).

Es en general inexacto inferir de la estequiometría de una reacción (A.1) la ley de rapidez (A.2); tal inferencia solo se satisface para las llamadas reacciones elementales, esto es para las reacciones que a nivel molecular acontecen en un solo "acto químico" únicamente entre las especies que aparecen en la ecuación estequiométrica. Cuando no es este el caso, reacciones que ocurren a través de intermediarios de vida detectable, se observan leyes de rapidez con exponentes diferentes de los coeficientes estequiométricos, en algunos casos fraccionarios, y hasta irracionales. En general, una ley de rapidez, esto es

$$J = k_f Q^x Q^y \dots$$

es una expresión empírica que no se sigue automáticamente de la estequiometría, aunque por otro lado los casos de reacciones elementales son abrumadoramente numerosos. Pese a lo anterior, la igualdad

$$K(T) = \frac{\prod_i \bar{C}_i^{\nu_i}}{\prod_j \bar{C}_j^{\nu_j}} \quad (A.3a)$$

además de ser válida para las reacciones elementales puesto que se

deduce de (A.2), resulta ser válida para todas las reacciones químicas por complejas que sean, porque (A.3a) se deduce de las leyes de la termostática (Cap. II) independientemente de la ley de rapidez que obedezca la reacción. Conversamente, el cumplimiento de (A.3a) no implica que las leyes de rapidez (A.2) de las cuales se pueda deducir (A.3a) sean las halladas experimentalmente. Es posible que existan factores que en el equilibrio se cancelen, ó puede ocurrir que la ley de rapidez sea diferente lejos del equilibrio que cerca de él. La segunda igualdad de (A.3),

$$K = k_f / k_b \quad (\text{A.3b})$$

que para el caso de un sola reacción elemental se obtiene automáticamente del requisito de equilibrio $J_f = J_b$, proviene del principio de reversibilidad microscópica no implícito en general en el requisito de equilibrio, como es el caso de la reacción triangular que se discute en el apéndice B.

Para la descripción termodinámica de las reacciones, la LCAI dada por la ecuación (A.2) se suele reescribir en términos de la afinidad A , definida como

$$A \equiv \sum_i^h \nu_i \mu_i - \sum_k^h \nu_k \mu_k \quad (\text{A.4})$$

utilizando para los potenciales químicos μ_i la forma

$$\mu_i = \mu_i^*(T) + RT \ln C_i / C^\dagger \quad ; \quad C^\dagger = 1 \text{ mol } \lambda^{-3} \quad (\text{A.5})$$

e introduciendo los coeficientes $\bar{\nu}_i$. La substitución de (A.5) en (A.4) lleva a

$$A = - \sum_i \bar{\nu}_i \mu_i^*(T) - RT \ln \prod_i \left(\frac{C_i}{C^\dagger} \right)^{\bar{\nu}_i} \quad (\text{A.6})$$

la que en el equilibrio, toma la forma

$$\sum_i \bar{\nu}_i \mu_i^*(T) = RT \ln \prod_i \left(\frac{\bar{C}_i}{C^\dagger} \right)^{\bar{\nu}_i} \quad (\text{A.7})$$

que permite utilizar (A.3a). Después de reorganizar se obtiene la siguiente expresión para la afinidad,

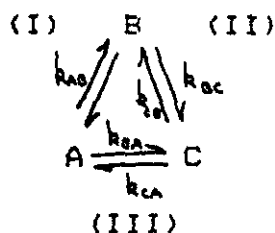
$$A = RT \ln \frac{K \prod_i c_i^{\nu_i}}{\prod_i c_i^{\nu_i}} \quad (\text{A.8})$$

Una vez obtenida esta relación, se sustituye en la ec. (A.2) después de haber sacado como factor común $k_b \prod_i c_i^{\nu_i}$ con lo que (A.2) queda reescrita en la siguiente forma

$$J = k_b \prod_i c_i^{\nu_i} (e^{A/RT} - 1) \quad (\text{A.9})$$

APENDICE B.

La condición del equilibrio termodinámico dada por la ecuación (2.6), en el caso de un sistema químico de reacciones paralelas, no necesariamente obliga a que la velocidad de cada una de las reacciones se anule. Por su importancia histórica se discutirá esta afirmación, así como el requisito adicional que impone el principio de balanceo detallado, ajeno a la termodinámica en el caso particular del sistema,



La LCAM, establece las siguientes ecuaciones para las velocidades de las reacciones elementales tomadas cada una por separado:

$$\begin{aligned}
 J_I &= k_{AB} n_A - k_{BA} n_B = k_{BA} n_B \left[\frac{k_{AB} n_A}{k_{BA} n_B} - 1 \right] \\
 J_{II} &= k_{BC} n_B - k_{CB} n_C = k_{CB} n_C \left[\frac{k_{BC} n_B}{k_{CB} n_C} - 1 \right] \\
 J_{III} &= k_{CA} n_C - k_{AC} n_A = k_{AC} n_A \left[\frac{k_{CA} n_C}{k_{AC} n_A} - 1 \right]
 \end{aligned} \tag{B1.1}$$

Las correspondientes afinidades están dadas por,

$$A_I = \mu_A - \mu_B \quad A_{II} = \mu_B - \mu_C \quad \text{y} \quad A_{III} = \mu_C - \mu_A$$

Suponiendo que los potenciales químicos son de la forma

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RTL_n \ln i / n^\circ$$

en donde n° es la concentración estándar de 1 mol/l; las afinidades se pueden escribir de la siguiente forma,

$$A_I = RTL_n K_I n_A / n_B, \quad A_{II} = RTL_n K_{II} n_B / n_C \quad \text{y} \quad A_{III} = RTL_n K_{III} n_C / n_A \tag{B1.2}$$

en donde se ha escogido reescribir a la constante $\mu_A^\circ - \mu_B^\circ$ como $RTL_n K_I$ y análogamente para $\mu_B^\circ - \mu_C^\circ$ y $\mu_C^\circ - \mu_A^\circ$. El significado físico de las

nuevas constantes se dá más adelante, La substitución de (B1.2) en (B1.1) resulta en las siguientes expresiones

$$J_I = k_{BA} n_A \left[\frac{k_{AB}}{k_{BA}} K_I^{-1} e^{A_2/RT} - 1 \right]; J_{II} = k_{cB} n_c \left[\frac{k_{bc}}{k_{cb}} K_{II}^{-1} e^{A_2/RT} - 1 \right]; J_{III} = k_{AC} n_A \left[\frac{k_{CA}}{k_{AC}} K_{III}^{-1} e^{A_2/RT} - 1 \right] \quad (B1.3)$$

La condición de equilibrio (2.6) en este caso requiere que $A_I = A_{II} = A_{III} = 0$. Esto acarrea las consecuencias siguientes. De (B1.2) se halla que,

$$K_I = \tilde{n}_B / \tilde{n}_A, \quad K_{II} = \tilde{n}_c / \tilde{n}_B \quad \text{y} \quad K_{III} = \tilde{n}_A / \tilde{n}_c \quad (B1.4)$$

en donde la tilde indica valor de la cantidad en equilibrio. Y de (B1.3) que,

$$\bar{J}_I = k_{BA} n_A \left[\frac{k_{AB}}{k_{BA}} K_I^{-1} - 1 \right], \quad \bar{J}_{II} = k_{cB} n_c \left[\frac{k_{bc}}{k_{cb}} K_{II}^{-1} - 1 \right] \quad \text{y} \quad \bar{J}_{III} = k_{AC} n_A \left[\frac{k_{CA}}{k_{AC}} K_{III}^{-1} - 1 \right] \quad (B1.5)$$

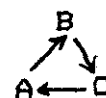
Nótese que la condición del equilibrio termodinámico no implica que las velocidades de las reacciones elementales se anulen. Esto sólo ocurrirá, si se cumpliera que

$$K_I = k_{AB}/k_{BA}, \quad K_{II} = k_{bc}/k_{cb} \quad \text{y} \quad K_{III} = k_{CA}/k_{AC} \quad (B1.6)$$

sin embargo la definición del equilibrio exige solamente que las n_i s sean constantes. Esto no implica que las J_I, J_{II}, J_{III} sean cero porque en sistemas de reacciones paralelas como en el presente ejemplo $J_I, J_{II}, J_{III} \neq 0$. Las ecuaciones para dn_i/dt dadas por la LCAM son las siguientes,

$$\begin{aligned} dn_A/dt &= -k_{AB} n_A + k_{BA} n_B - k_{AC} n_A + k_{CA} n_C = -J_I - J_{III} \\ dn_B/dt &= k_{AB} n_A - k_{BA} n_B + k_{cB} n_c - k_{bc} n_B = J_I - J_{II} \\ dn_c/dt &= k_{bc} n_B - k_{cb} n_c + k_{AC} n_A - k_{CA} n_C = J_{II} - J_{III} \end{aligned} \quad (B1.7)$$

la condición $dn_i/dt=0$ lleva por un lado a que $J_I = J_{II} = J_{III}$ lo que permite la realización dinámica del equilibrio en la forma



a que los cocientes de equilibrio \tilde{n}_B/\tilde{n}_A , \tilde{n}_c/\tilde{n}_B y \tilde{n}_A/\tilde{n}_c sean funciones

positivas de las k_{ij} s dadas por

$$\bar{n}_B/\bar{n}_A = \frac{k_{AB}k_{CA} + k_{CB}(k_{AB} + k_{AC})}{k_{BA}k_{CB} + k_{CA}(k_{BA} + k_{BC})}, \quad \bar{n}_A/\bar{n}_C = \frac{k_{BA}k_{CB} + k_{CA}(k_{BA} + k_{BC})}{k_{AC}k_{BA} + k_{CB}(k_{AB} + k_{AC})}$$

$$\text{y } \bar{n}_C/\bar{n}_B = \frac{k_{BA}k_{AC} + k_{CB}(k_{AB} + k_{AC})}{k_{AB}k_{CA} + k_{CB}(k_{AB} + k_{AC})} \quad (\text{B1.8})$$

y no necesariamente por (B1.6).

Si además de los requisitos que impone la termostática, a saber $A_i=0$ y $n_i=\text{cte.}$ se estipula que en el equilibrio cada reacción elemental ocurra tan frecuentemente en un sentido como en el otro, entonces $J_I=J_{II}=J_{III}=0$ (vease B1.1.), se satisfacen simultáneamente (B1.6) y (B1.8) y las ecuaciones (B1.3) toman la forma $J=k_{ij}n_j[e^{A_j/RT}-1]$. Esta hipótesis de equilibrio detallado es consecuencia del principio fundamental de reversibilidad microscópica que debe ser satisfecho por todos los eventos colisionales moleculares ó atómicos. A continuación se ilustra cómo esta hipótesis aplicada a las relaciones lineales entre flujos y fuerzas independientes que obedezcan la ec. (3a.11) y que aparezcan en la fuente (3a.10) conduce a la simetría expresada por (7a.15).

La información cinética del modelo triangular está contenida en las ecuaciones (B1.7). Pudieran tomarse tales ecuaciones como una realización del postulado dado por la ec. (3a.11). Dos objeciones impiden hacer de inmediato esta identificación, por un lado se trata de ecuaciones que no contienen fuerzas termodinámicas en sus miembros derechos y por otro los flujos y fuerzas que aparezcan en (3a.11) deberán ser los que aparezcan en la fuente de la entropía, $\sigma = \sum J_i X_i$, y esta fuente, ignorando los efectos térmicos y viscosos esta dada por

$$T\sigma = A_I J_I + A_{II} J_{II} + A_{III} J_{III} \quad (\text{B1.9})$$

en donde se sugiere que se tome a los J_I , J_{II} y J_{III} como flujos y a las

afinidades como fuerzas. Sin embargo, la ec. (B1.9) se puede reescribir como sigue

$$T\sigma = -\mu_A \dot{n}_A - \mu_B \dot{n}_B - \mu_C \dot{n}_C \quad (B1.10)$$

utilizando las definiciones entre las \dot{n}_i y los J_I , J_{II} y J_{III} dadas en (B1.7). Ahora bien, a la luz de (B1.10) las cantidades \dot{n}_i pudieran jugar el papel de flujos y (B1.7) el papel de (3a.11), pero para ello sería preciso que los potenciales químicos aparecieran en los miembros derechos de (B1.7). Esto es posible primero si se interpreta a las \dot{n}_i en (B1.10) como derivadas de las fluctuaciones \tilde{n}_i ; en efecto esto es así por la definición de fluctuación dada por $\tilde{n}_i = n_i(t) - \bar{n}_i$, segundo se considera que las fluctuaciones respecto del equilibrio son pequeñas.

En términos de las fluctuaciones las ecs. (B1.7) se expresan como

$$\begin{aligned} \dot{\tilde{n}}_A &= -(k_{AB} + k_{AC})\tilde{n}_A + k_{BA}\tilde{n}_B + k_{CA}\tilde{n}_C \\ \dot{\tilde{n}}_B &= k_{AB}\tilde{n}_A - (k_{BA} + k_{BC})\tilde{n}_B + k_{CB}\tilde{n}_C \\ \dot{\tilde{n}}_C &= k_{AC}\tilde{n}_A + k_{BC}\tilde{n}_B - (k_{CB} + k_{CA})\tilde{n}_C \end{aligned} \quad (B1.11)$$

en donde se ha tomado en cuenta que cuando se realizan los valores de equilibrio de las concentraciones \bar{C}_i , entonces $\dot{\tilde{C}}_i = 0$.

Suponiendo que el sistema es ideal, la cantidad $\mu_i - \bar{\mu}_i$ toma la forma

$$\mu_i - \bar{\mu}_i = RT \ln \frac{\bar{n}_i + \tilde{n}_i}{\bar{n}_i}$$

la que para fluctuaciones pequeñas cerca del equilibrio,

$$\mu_i - \bar{\mu}_i \approx RT \tilde{n}_i / \bar{n}_i \quad (B1.12)$$

por lo que se pueden sustituir las fluctuaciones en (B1.11) en términos de las desviaciones en el potencial químico:

$$\begin{aligned} RT \dot{\tilde{n}}_A &= -(k_{AB} + k_{AC})\tilde{n}_A (\mu_A - \bar{\mu}_A) + k_{BA}\tilde{n}_B (\mu_B - \bar{\mu}_B) + k_{CA}\tilde{n}_C (\mu_C - \bar{\mu}_C) \\ RT \dot{\tilde{n}}_B &= k_{AB}\tilde{n}_A (\mu_A - \bar{\mu}_A) - (k_{BA} + k_{BC})\tilde{n}_B (\mu_B - \bar{\mu}_B) + k_{CB}\tilde{n}_C (\mu_C - \bar{\mu}_C) \end{aligned}$$

$$RT\dot{n}_c = k_{AC}\bar{n}_A(\mu_A - \bar{\mu}_A) + k_{BC}\bar{n}_B(\mu_B - \bar{\mu}_B) - (k_{CB} + k_{CA})\bar{n}_C(\mu_C - \bar{\mu}_C) \quad (B1.13)$$

En estas ecuaciones las desviaciones del potencial químico no pueden todavía considerarse como fuerzas termodinámicas a menos que la fuente de entropía expresada en (B1.10) pueda reescribirse en forma bilineal en términos de ellas. Esto se consigue notando que $\bar{\mu}_A = \bar{\mu}_B = \bar{\mu}_C = \bar{\mu}$ y que $\dot{n}_A + \dot{n}_B + \dot{n}_C = \dot{n} = 0$ por lo que se puede sumar el cero $\bar{\mu}\dot{n}$ en el lado derecho de la ecuación y factorizando las \dot{n}_i , el resultado es

$$T\dot{\sigma} = -(\mu_A - \bar{\mu}_A)\dot{n}_A - (\mu_B - \bar{\mu}_B)\dot{n}_B - (\mu_C - \bar{\mu}_C)\dot{n}_C \quad (B1.14)$$

Una vez que la fuente de entropía se ha podido escribir así, las ecuaciones (B1.13) se pueden considerar como las relaciones flujo-fuerza. De inmediato se ve que si se invoca el balanceo detallado dado por las ecs. (B1.4 y B1.6), se siguen las relaciones de reciprocidad:

$$\begin{aligned} k_{AB}\bar{n}_A &= k_{BA}\bar{n}_B \longrightarrow l_{AB} = l_{BA} \\ k_{CA}\bar{n}_C &= k_{AC}\bar{n}_A \longrightarrow l_{AC} = l_{CA} \\ k_{BC}\bar{n}_C &= k_{CB}\bar{n}_B \longrightarrow l_{BC} = l_{CB} \end{aligned} \quad (B1.15)$$

Nótese que las relaciones de reciprocidad se obtuvieron utilizando como flujos, derivadas temporales de fluctuaciones de variables termodinámicas y como fuerzas, derivadas de la entropía respecto de las fluctuaciones en las variables termodinámicas.

Para la demostración general de (3a.15) considérese un sistema aislado; en él fluctúan todos los parámetros termodinámicos A_i , a excepción de su masa total y de su energía total. Se denotarán a las fluctuaciones, $\bar{A}_i - \bar{A}_i = \alpha_i$ en donde $i=1, \dots, n$. La entropía de este sistema $S=S(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$ es un máximo en equilibrio, de modo que si las fluctuaciones son pequeñas, el desarrollo en serie de Taylor de la entropía en torno al equilibrio se puede cortar, sin mucho error,

después del término cuadrático y obtener,

$$S - \bar{S} = \Delta S = -1/2 \sum_k g_{ik} \alpha_i \alpha_k \quad ; \quad g_{ik} > 0 \quad (B2.1)$$

Se definen ahora las cantidades macroscópicas

$$X_j = -\partial \Delta S / \partial \alpha_j = -\sum_k g_{jk} \alpha_k \quad \text{ó} \quad \alpha_k = \sum_j g_{jk}^{-1} X_j \quad (B2.2)$$

$$J_i = \dot{\alpha}_i \quad (B2.3)$$

en términos de las cuales la fuente $d\Delta S/dt$ se expresa como $\sum J_i X_i$.

Según la teoría de fluctuaciones de Einstein la probabilidad P de un estado con valores de fluctuaciones entre $\{\alpha_i\}$ y $\{\alpha_i + d\alpha_i\}$ está dado por

$$P = \Omega_0 e^{\Delta S/k} \quad (B2.4)$$

en donde Ω_0 es una constante de normalización. Utilizando P se muestra que

$$\langle X_i \alpha_j \rangle = k \delta_{ij} \quad (B2.5)$$

Por otra parte el principio de reversibilidad microscópica establece que

$$\langle \alpha_k(t+\tau) \rangle_{\alpha_1(t), \dots, \alpha_n(t)} = \langle \alpha_k(t-\tau) \rangle_{\alpha_1(t), \dots, \alpha_n(t)} \quad (B2.6)$$

que también se puede expresar como

$$\langle \alpha_i(t) \langle \{\alpha_j(t+\tau) - \alpha_j(t)\} \rangle_{\alpha_1(t), \dots, \alpha_n(t)} \rangle_{\alpha_1(t), \dots, \alpha_n(t)} = \langle \alpha_j(t) \langle \{\alpha_i(t+\tau) - \alpha_i(t)\} \rangle_{\alpha_1(t), \dots, \alpha_n(t)} \rangle_{\alpha_1(t), \dots, \alpha_n(t)} \quad (B2.7)$$

en donde el primer promedio es condicional sobre los valores fijos al tiempo inicial t y el segundo es sobre todos los posibles valores iniciales. Como el promedio $\langle \dot{\alpha}_i \rangle = 0$ por reversibilidad microscópica, se interpreta a las derivadas como el siguiente cociente diferencial

$$\dot{\alpha}_i \rightarrow \frac{\langle \{\alpha_i(t+\tau) - \alpha_i(t)\} \rangle_{\alpha_1(t), \dots, \alpha_n(t)}}{\tau} \quad (B2.8)$$

en donde el tiempo $t_1 < \tau < t_2$; el tiempo t , es un tiempo típico de un evento microscópico como la duración de una colisión y t_2 es un tiempo hidrodinámico en el que la fluctuación promedio ha decaído apreciable-

mente respecto de su valor original. Se supone además que en promedio las fluctuaciones decaerán en igual forma que los flujos macroscópicos dados en (B2.3) y en (3a.11), es decir que se postula la siguiente ecuación,

$$\frac{\langle \alpha_i(t+\tau) - \alpha_i(t) \rangle}{\tau} = \sum_j L_{ij} X_j$$

(B2.9)

La introducción de (B2.9) en (B2.7) conduce directamente a $L_{ij} = l_{ji}$. De la demostración de Onsager se califica de inmediato lo que debe entenderse por flujos y fuerzas "adecuados" esto es, los que satisfagan (B2.2) y (B2.3) quienes automáticamente satisfacen (3a.10), (3a.11) y (3a.15).