

SEGUNDO SEMINARIO DE ECAMAT

Algunos avances en termodinámica de procesos irreversibles y su relación con los fenómenos de transporte



Instituto de Estudios de Ciencia y Tecnología "Amílcar Argüelles"

SEGUNDO SEMINARIO DE ECAMAT

Algunos avances en termodinámica de procesos irreversibles y su relación con los fenómenos de transporte

*Seminario organizado por el Instituto de Estudios de Ciencia y Tecnología “Amílcar Argüelles” y su Sección ECAMAT, de la Academia Nacional de Ciencias
de Buenos Aires, el 25 de noviembre de 2014*



Instituto de Estudios de Ciencia y Tecnología “Amílcar Argüelles”
Buenos Aires, 2014

Ferreri, Juan Carlos

Segundo Seminario de Ecamat : algunos avances en termodinámica de procesos irreversibles y su relación con los fenómenos de transporte / Juan Carlos Ferreri ; Cecilia Conti. - 1a ed. . - Ciudad Autónoma de Buenos Aires : Academia Nacional de Ciencias de Buenos Aires, 2015.

Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online

ISBN 978-987-537-135-4

1. Ingeniería. I. Conti, Cecilia II. Título
CDD 620

Fecha de catalogación: 19/08/2015

Academia Nacional de Ciencias de Buenos Aires

Instituto de Estudios de Ciencia y Tecnología “Amílcar Argüelles”

Director: Dr. Fausto Tulio Gratton

El presente trabajo se encuentra disponible sólo en versión electrónica

© Academia Nacional de Ciencias de Buenos Aires

Av. Alvear 1711, 3º piso – 1014 Ciudad de Buenos Aires – Argentina

www.ciencias.org.ar

correo-e: info@ciencias.org.ar

La publicación de los trabajos de los Académicos y disertantes invitados se realiza bajo el principio de libertad académica y no implica ningún grado de adhesión por parte de otros miembros de la Academia, ni de ésta como entidad colectiva, a las ideas o puntos de vista de los autores.

ISBN 978-987-537-135-4

ÍNDICE

Ing. María Cecilia Conti: <i>Apertura</i>	5
Dr. Adrián Razzitte: <i>Introducción a la Termodinámica de Procesos Irreversibles</i>	6
Ing. Diego Kingston: <i>Perfiles de generación de entropía en procesos de transferencia de calor</i>	34
Dr. Adrián Razzitte, Mg. Silvina Boggi y Dr. Gustavo Fano: Termodinámica de no-equilibrio y espectro de producción de entropía: una herramienta para la caracterización de materiales ferrimagnéticos.....	44
Ing. María Cecilia Conti: <i>Palabras de Cierre</i>	61
<i>Galería de Imágenes del evento</i>	62

APERTURA

MARÍA CECILIA CONTI¹

Buenas tardes:

Hoy damos comienzo al Segundo Seminario de ECAMAT (Estudios de Transferencia de Calor y Materia) que se constituye como una de las doce secciones del Instituto de Estudios de Ciencia y Tecnología “Amílcar Arguelles” de la Academia Nacional de Ciencias de Buenos Aires.

En esta oportunidad, nos acompaña el Dr. Adrián Razzite, director fundador del laboratorio de Físicoquímica de Materiales Cerámicos Electrónicos (LAFMACEL). El Dr. Razzite se desempeña como Director del Departamento de Química de la FIUBA y es profesor asociado regular de esa Institución.

Contamos también con la presencia del Ing. Diego Kingston. Ingeniero químico de la Universidad de Buenos Aires, actualmente se encuentra preparando su tesis doctoral en Termodinámica de Procesos Irreversibles en la FIUBA bajo la dirección del Dr. A. Razzite.

Abrirá la jornada el Dr. Razzite con su presentación sobre “Introducción a la Termodinámica de Procesos Irreversibles” y continuará el Ing. Kingston con el tema “Perfiles de generación de entropía en procesos de transferencia de calor”. Luego una pausa y retomamos con la segunda parte del Seminario a cargo del Dr. Razzite bajo el título “Producción de entropía en materiales magnéticos”, trabajo realizado junto a la Mg. Silvina Boggi y el Dr. Gustavo Fano.

De esta manera, queda oficializado el inicio de la jornada. Agradecemos a los presentes por su participación y esperamos contar con ustedes nuevamente en la próxima actividad.

Muchas gracias.

¹ Ingeniera. CNEA. mconti@cnea.gov.ar

INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA DE PROCESOS IRREVERSIBLES

Por ADRIÁN CÉSAR RAZZITTE¹

EL PRESENTE TRABAJO ESTÁ DEDICADO A LA MEMORIA DEL PROFESOR DR. ERNESTO O. TIMMERMANN (1937-2014) PIONERO EN LA INVESTIGACIÓN Y DOCENCIA DE LA TERMODINÁMICA DE NO-EQUILIBRIO EN LA ARGENTINA.

RESUMEN

Una seria limitación de la Termodinámica Clásica como herramienta para la descripción macroscópica de los procesos físico-químicos [1] radica en el hecho que su método está basado en el concepto de “proceso reversible” y “estado de equilibrio” en la formulación original de Gibbs-Helmholtz. Es bien sabido que en numerosos sistemas reales de interés en ingeniería, en biología y en otros campos de la ciencia y tecnología los estados de “equilibrio verdadero” son casi una utopía y se pueden alcanzar sólo en condiciones excepcionales. En el campo de la ingeniería [9],[10] los fenómenos de transporte de materia y energía, son procesos que se consideran en estado estacionario, por lo tanto fuera del equilibrio desde el momento que intercambian materia y energía con el medio que los rodea. Se halla una excelente aplicación de la TPI en el campo de la optimización termodinámica de procesos [9],[10] estructuras disipativas, acoplamiento de procesos de transporte y velocidad de procesos así como sistemas biológicos[5],[6]. El presente trabajo se limita a una introducción a la Termodinámica de Procesos Irreversibles lineal.

ABSTRACT

A serious limitation of classical thermodynamics as a general tool for the description of physicochemical processes lies in the fact that its method is based on such concepts as “reversible processes” and “true equilibrium states” in the original formulation of Gibbs and Helmholtz. It is now generally recognized that in many important fields of research in engineering, biology and other sciences the state of true thermodynamic equilibrium is only attained in exceptional conditions. In the field of engineering the transport phenomena of matter and energy are stationary processes, in consequence, out of equilibria due to the exchange of matter and energy with their surroundings. We find an excellent application of the TPI in the fields of coupled transport and rate processes, dissipative structures and biological systems. The present introduction are limited to the linear Irreversible Thermodynamics.

¹Dr. en Ciencias Químicas en la especialidad Físicoquímica (FCE,UNLP), Profesor Asociado dedicación Exclusiva Facultad de Ingeniería UBA, e-mail:adriancr2007@gmail.com

1- Introducción

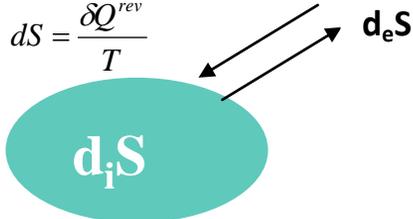
En su trabajo fundacional sobre termodinámica de procesos químicos Théophile De Donder (1872-1957) [3][4][5][6] incorporó el “calor no compensado” de Rudolph Clausius (1822-1888) en el formalismo de la Segunda Ley. Este enfoque incorpora la irreversibilidad en el formalismo de la Segunda Ley proveyendo una expresión explícita para calcular la entropía producida en procesos irreversibles.

Comenzaremos exponiendo la notación consistente con lo expresado anteriormente.

En Termodinámica del Equilibrio, la variación de entropía del sistema se expresa:

Si en lugar de utilizar el δ

Q^{rev} intercambiado en el proceso reversible utilizamos el δQ del proceso real:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} = d_e S \quad dS = \frac{\delta Q^{rev}}{T}$$


$d_e S$: intercambio de entropía del sistema con el exterior

$d_i S$: entropía producida en el propio sistema, debida a las irreversibilidades intrínsecas

De manera tal que el formalismo moderno [3], [6] expresa el cambio de entropía debido a ambas contribuciones:

$$dS = d_i S + d_e S$$

La igualdad expresa que la entropía puede variar por dos motivos:

1) Por transporte de entropía a través de las paredes del sistema ($d_e S$):

- $d_e S > 0$ Si entra entropía desde el exterior
- $d_e S < 0$ Si el sistema cede entropía al exterior

2) Hay una producción o creación de entropía en el interior del sistema ($d_i S$), este término según la segunda ley de la Termodinámica ha de ser positivo o nulo según el proceso sea irreversible o reversible $d_i S \geq 0$

- $d_i S > 0$ IRREVERSIBLE
- $d_i S = 0$ REVERSIBLE

La tarea ahora consiste en hallar expresiones explícitas para $d_e S$ y $d_i S$ en términos de cantidades medidas experimentalmente. Los procesos irreversibles se describen en términos de fuerzas termodinámicas generalizadas y flujos termodinámicos generalizados. El flujo termodinámico es consecuencia de la fuerza termodinámica. Así un gradiente de temperatura entre partes adyacentes de un sistema es responsable de un flujo de calor, un gradiente de concentración entre partes adyacentes de un sistema es responsable de un flujo de materia, un gradiente de potencial electrostático es responsable de un flujo de carga eléctrica, etc.

En general $d_i S = F dX$, y en general $d_i S = \sum_k F_k dX_k \geq 0$. En termodinámica de Procesos irreversibles aparece un nuevo observable: **el tiempo**, por cuanto ahora interesa saber la velocidad a la cual ocurren los procesos fuera del equilibrio.

De esta forma al derivar la expresión de la Segunda Ley con respecto al tiempo obtenemos la producción de entropía debida a cada proceso irreversible como la sumatoria de los productos de las correspondientes fuerzas termodinámicas por los correspondientes flujos

conjugados:
$$\sigma = \frac{d_i S}{dt} = \sum_k F_k \frac{dX_k}{dt} \geq 0$$

El intercambio de entropía con el exterior $d_e S$ se expresa en términos del flujo de calor y materia:

Sistemas aislados: $d_e S = 0 \quad d_i S \geq 0$

Sistemas Cerrados: $d_e S = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdV}{T} \quad d_i S \geq 0$

Sistemas abiertos: $d_e S = \frac{dU + pdV}{T} + (d_e S)_{materia} \quad d_i S \geq 0$

La aplicación de la termodinámica a los procesos de no equilibrio (Non equilibrium Thermodynamics, NET), también llamados Procesos Irreversibles (Termodinámica de Procesos Irreversibles, TPI) se puede hacer por diferentes caminos. El más sencillo está basado en la hipótesis de equilibrio local. Tal hipótesis considera que el sistema en el que ocurre el proceso no se encuentra globalmente en equilibrio, sino que sólo en una pequeña región las propiedades termodinámicas se relacionan con las variables de estado de igual forma que en estado de equilibrio. [4], [10]. A fin de lograr la validez de esta afirmación los procesos de relajación interna en el fluido o material deben ocurrir a mayor velocidad que la velocidad de cambio impuesta a las variables de estado. De esta forma consideramos [4] el equilibrio local dividiendo el sistema total en volúmenes elementales ΔV donde asumimos que las relaciones de equilibrio termodinámico son válidas en ese volumen elemental. La extensión de la

termodinámica del equilibrio a los sistemas en no-equilibrio con la consideración de equilibrio local es un enfoque aceptable [10] de la termodinámica de no-equilibrio o de procesos irreversibles: Variables intensivas, X: posición, t: tiempo:

$$T=T(X,t), P=P(X,t), \mu=\mu(X,t)$$

En este esquema de trabajo las variables extensivas se reemplazan por las densidades:

$s(X,t)$ =entropía por unidad de volumen

$u(X,t)$ =energía por unidad de volumen

$n_k(X,t)$ =número de moles por unidad de volumen del reactante k

La Segunda Ley debe ser una ley local. Si dividimos el sistema en r partes, no solamente obtenemos:

$$d_i S = d_i S^1 + d_i S^2 + \dots + d_i S^r \geq 0$$

En la cual $d_i S^k$ es la producción de entropía de k-ésima parte, pero $d_i S^k \geq 0$ para todo k.

Este enunciado de producción de entropía en procesos irreversibles es más fuerte que el enunciado clásico de la Segunda Ley según el cual la Entropía de un sistema aislado sólo se incrementa o permanece igual.

El enunciado anterior no requiere que el sistema se encuentre aislado. Es válido para todos los sistemas independientemente de las condiciones de borde.

El incremento local de entropía en sistemas continuos puede definirse mediante el uso de la densidad de entropía $s(x,t)$, $ds = ds_i + ds_e$

Así tenemos: $\sigma(x,t) = (d_i s / dt) \geq 0$ donde $\sigma(x,t)$ se conoce como *función disipación*.

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma(x,t) dV \geq 0$$

Relación que define la velocidad de producción de entropía en la unidad de volumen

2- Aplicación

A continuación, a modo de ejemplo, [6] veremos la aplicación de los conceptos expuestos:

- Sistema Aislado: $d_e S = 0$
- $dS = d_i S \geq 0$ $dU = dU_1 + dU_2 = 0$

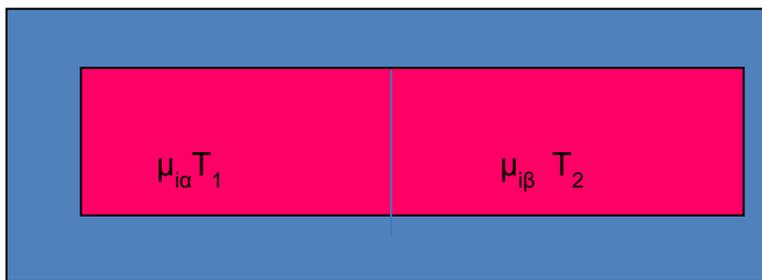


Figura 1. Sistema aislado dividido en dos subsistemas en contacto que intercambian calor y materia separados por una “membrana”

- El número de moles de c /componente =cte.
- $dN_i = dN_{i1} + dN_{i2} = 0$ (no hay reacciones)
- Variación total de entropía del sistema:
- $dS = dS_1 + dS_2 \geq 0$
- Por la Ecuación de Gibbs: $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T}dN_i$

Aplicando al sistema bajo análisis la expresión anterior:

$$dS = (T_1^{-1} - T_2^{-1})dU_1 - \sum_i (\mu_{i1}T_1^{-1} - \mu_{i2}T_2^{-1})dN_{i1} \geq 0$$

escrito de forma más simple:

$$dS = \Delta(T^{-1})dU_1 - \sum \Delta(\mu_i T^{-1})dN_{i1} \geq 0$$

$$\text{donde: } \Delta(T^{-1}) = (T_1^{-1} - T_2^{-1})$$

$$\Delta(\mu_i T^{-1}) = (\mu_{i1}T_1^{-1} - \mu_{i2}T_2^{-1})$$

La ecuación anterior es la expresión formal de dos hechos bien conocidos:

1) El calor se transmite de lo caliente a lo frío: $T_1 > T_2 \Delta T^{-1} < 0 \rightarrow dU_1 < 0$ el sistema a mayor T pierde energía en forma de calor que cede al más frío.

2) La materia se transfiere de las zonas de potencial químico más alto a las de potencial químico más bajo, ya que:

$$\mu_{i1} > \mu_{i2} \quad \Delta(\mu_i T^{-1}) > 0 \quad \text{y} \quad dN_{i1} < 0 \Rightarrow \text{el subsistema 1 pierde materia que cede al 2}$$

Ahora estudiaremos la evolución temporal de la entropía, la producción de entropía propiamente dicha, derivando con respecto al tiempo la ecuación:

$$d_t S = (T_1^{-1} - T_2^{-1})dU_1 - \sum_i (\mu_{i1}T_1^{-1} - \mu_{i2}T_2^{-1})dN_{i1} \geq 0$$

$$\frac{d_i S}{dt} = \Delta(T^{-1}) \frac{dU_1}{dt} - \sum \Delta(\mu_i T^{-1}) \left(\frac{dN_{i1}}{dt} \right) \geq 0$$

La expresión anterior es una suma de productos, es decir, una forma bilineal.

Denominaremos Flujos Termodinámicos de Energía y Materia a las derivadas Temporales:

$$J_U = A^{-1} \left(\frac{dU}{dt} \right)$$

$$J_i = A^{-1} \left(\frac{dN_i}{dt} \right)$$

A : área del sistema normal al flujo

Denominaremos Fuerzas Termodinámicas conjugadas a los desequilibrios que producen la existencia de los flujos. En el ejemplo las fuerzas conjugadas a los flujos disipativos son:

$$X_U = \Delta(T^{-1})$$

$$X_i = -\Delta(\mu_i T^{-1})$$

Las fuerzas indican desequilibrio: diferencia de Temperatura, de Potencial Químico, etc, entre los compartimentos del sistema, como respuesta a estos desequilibrios surgen los flujos disipativos: J_U y J_i .

La Producción de Entropía es el producto de los flujos por la correspondiente fuerza conjugada.

$$\frac{dS_i}{dt} = A(J_U X_U + \sum_i J_i X_i) \geq 0$$

De esta forma aparecen las ecuaciones constitutivas:

- Se definen así las relaciones entre los Flujos y las Fuerzas Termodinámicas.
- Son el Núcleo de la TPI.
- Relacionan: **Flujos** (derivadas Temporales) con **Fuerzas** (grado de desequilibrio)
- Dan la velocidad del proceso en función del grado de desequilibrio.
- En la TPI clásica las ecuaciones constitutivas se consideran lineales:

$$J_U = L_{UU} X_U + \sum_i L_{Ui} X_i$$

$$J_i = L_{iU} X_U + \sum_j L_{ij} X_j$$

Donde $L_{UU}, L_{iU}, L_{Uj}, L_{ij}$ son los coeficientes fenomenológicos, pueden ser constantes o $f(T, X_i)$ (X_i : composición) pero no del grado de desequilibrio

En el sistema bajo análisis tenemos un flujo de energía y un flujo de materia, los coeficientes L_{ij} representan y cuantifican el grado de acoplamiento de las correspondientes fuerzas y su efecto sobre los flujos. En otras palabras, en un proceso donde actúan simultáneamente gradientes de temperatura y gradientes de potencial químico, los flujos de energía y materia no son independientes. Este es un avance del análisis efectuado por los métodos de la termodinámica de procesos irreversibles con respecto al análisis clásico de Procesos de Transporte:

$$J_U = L_{UU} X_U + L_{Ui} X_i$$

$$J_i = L_{iU} X_U + L_{ii} X_i$$

Las ecuaciones constitutivas tienen restricciones impuestas por la Segunda Ley:

$$J_U = L_{UU} X_U + \sum_i L_{Ui} X_i$$

$$J_i = L_{iU} X_U + \sum_j L_{ij} X_j$$

Si a las ecuaciones precedentes se les imponen las restricciones de la Segunda Ley, según: $\frac{dS}{dt} = A(J_U X_U + \sum_i J_i X_i) \geq 0$

El carácter positivo de la última impone restricciones sobre los coeficientes fenomenológicos.

Vemos el siguiente ejemplo, si en el sistema bajo análisis tuviésemos sólo desequilibrio térmico:

$$J_U = L_{UU} \Delta(T^{-1})$$

$$\Delta(T^{-1}) = (T_1^{-1} - T_2^{-1})$$

$$J_U = L_{UU} (T_1^{-1} - T_2^{-1})$$

$$J_U = K(T_2 - T_1) \text{ Ley de Newton}$$

$$\text{si definimos } K = \frac{L_{UU}}{T_1 T_2} \text{ se vincula con la Ley de Newton}$$

$$\frac{dS}{dt} = A J_U X_U = A L_{UU} X_U^2 \geq 0$$

$$\text{Si } A \wedge X_U^2 \text{ son } > 0 \Rightarrow L_{UU} > 0$$

Concuera con la experiencia, en el ejemplo anterior $K > 0$ el calor se transfiere de caliente a frío.

Si tuviésemos transporte energético de un único componente químico:

$$\frac{dS}{dt} = A[L_{UU}X_U^2 + L_{ii}X_i^2 + (L_{Ui} + L_{iU})X_U X_i] \geq 0$$

Para que la expresión sea positiva para cualquier valor de X_U y X_i se han de cumplir las restricciones:

- 1) $L_{UU} \geq 0$
- 2) $L_{ii} \geq 0$
- 3) $L_{UU}L_{ii} \geq L_{Ui}L_{iU}$

Para probar 2) $L_{ii} \geq 0$ hacemos $X_U = 0$ ya que $X_i^2 > 0$ sólo satisface la desigualdad si $L_{ii} \geq 0$

Para probar 3) determinante > 0 Matriz Positiva

3-Relaciones de Onsager

Lars Onsager demostró en 1931 a partir del principio de reversibilidad microscópica que la matriz de coeficientes fenomenológicos es simétrica [4]:

$$L_{Ui} = L_{iU}$$

$$L_{ij} = L_{ji}$$

Resultado muy importante, ya que reduce el número de coeficientes independientes. Si consideramos únicamente el transporte de energía y el de una sola especie química tendríamos las ecuaciones con cuatro coeficientes ($L_{UU}, L_{iU}, L_{Ui}, L_{ii}$). De acuerdo al teorema de Onsager: $L_{Ui} = L_{iU}$, con lo cual se reducen a tres los parámetros independientes. Experimentalmente, al medir uno, se conoce el otro.

$$J_U = L_{UU}X_U + L_{Ui}X_i$$

$$J_i = L_{iU}X_U + L_{ii}X_i$$

Estas relaciones sólo se cumplen cuando se expresan los flujos en función de sus respectivas fuerzas conjugadas.

Los flujos J_i y las fuerzas X_i pueden ser tanto escalares como vectoriales. Supongamos que se tienen dos flujos, el escalar J_S y el vectorial \vec{J}_V :

$$J_S = L_{SS} + \vec{L}_{SV} \vec{X}_V$$

$$\vec{J}_V = \vec{L}_{VS} X_S + L_{VV} \vec{X}_V$$

El coeficiente L_{ss} es escalar, L_{sv} y L_{vs} son vectores, por último L_{vv} como coeficiente de proporcionalidad entre los dos vectores X_v y L_v es un tensor. Si el sistema es isótropo, entonces la fuerza no puede ser la causa del flujo que tiene otra dimensión tensorial, el escalar no puede ser causa del vector y el vector del escalar (Teorema de Curie) [3], [6]

$$\text{Por consiguiente en este caso } J_s = L_{ss} X_s \quad \text{y} \quad \vec{J}_v = L_{vv} \vec{X}_v$$

4- Teorema de Mínima Producción de Entropía (Prigogine 1945)

Los sistemas en equilibrio tienden a maximizar la entropía o minimizar la función de Gibbs u otros potenciales termodinámicos, según las condiciones de trabajo.

Prigogine demostró en 1945 que en ciertas condiciones (leyes fenomenológicas lineales, coeficientes fenomenológicos constantes), la producción de entropía en los estados estacionarios es mínima.

De acuerdo al teorema de Onsager, los coeficientes fenomenológicos L_{ij} forman una matriz simétrica, condición consistente con el principio de reversibilidad microscópica. $L_{ij}=L_{ji}$

Teniendo en cuenta las condiciones impuestas a los coeficientes fenomenológicos planteamos el caso de dos fuerzas y dos flujos (aplicado al ejemplo de termodifusión):

$$\begin{aligned} J_i &= L_{ii} X_i + L_{iu} X_u \\ J_u &= L_{ui} X_i + L_{uu} X_u \end{aligned}$$

Si representamos la producción de entropía, en el gráfico ($P=\sigma$) por unidad de tiempo y de volumen en función de las fuerzas termodinámicas tendremos un paraboloides como el de la figura definido por la ecuación:

$$\sigma = L_{ii} X_i^2 + (L_{iu} + L_{ui}) X_i X_u + L_{uu} X_u^2 \geq 0$$

Según el teorema de Prigogine el sistema tiende al estado de mínima producción de entropía, que, en ausencia de restricciones sobre las fuerzas es el que tiene producción de entropía nula. El sistema tiende al equilibrio caracterizado por $X_i=0$ y $X_u=0$. Si fijamos una de las fuerzas, el sistema no alcanzará ningún estado de equilibrio sino que tenderá al estado estacionario caracterizado por la mínima producción de entropía compatible con la condición fijada (el sistema se moverá sobre la parábola hasta pararse en el punto indicado)

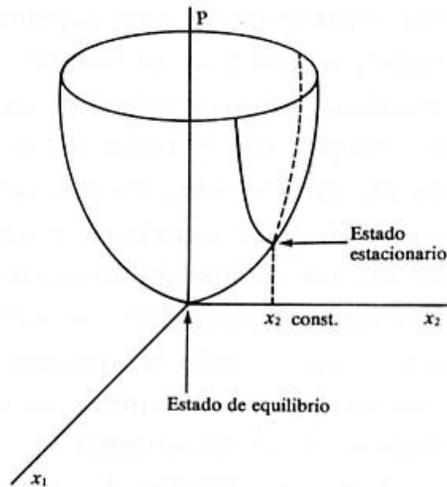


Figura 2. $X_1=X_u$ $X_2=X_i$ $P=0$

El subíndice i indica materia. El subíndice u indica energía

Si fijamos X_u

$$\frac{d\sigma}{dX_i} = 2L_{ii}X_i + (L_{ui} + L_{iu})X_u = 0$$

$$2(L_{ii}X_i + L_{iu}X_u) = 2J_i = 0$$

Como J_i es el flujo de materia:

$$J_i = L_{ii}X_i + L_{iu}X_u$$

El estado de mínima entropía en este caso particular se caracteriza por un flujo de materia nulo, o estado estacionario con respecto al transporte de materia

5-Sistemas Continuos

Imaginemos que en lugar de un sistema dividido en dos compartimentos homogéneos tenemos un sistema donde las variables termodinámicas varían en forma continua [6].

En lugar de considerar como fuerzas impulsoras las diferencias de temperatura o de potencial químico tomaremos como tales a sus derivadas espaciales:

$$\Delta(T^{-1}) = (dT^{-1} / dx)dx$$

$$\Delta(\mu T^{-1}) = [d(\mu T^{-1}) / dx]dx$$

x : es la dirección de variación de las magnitudes termodinámicas consideradas

La Producción de Entropía en estas condiciones está dada por:

$$\frac{dS}{dt} = A \left[J_U (dT^{-1} / dx) - \sum_i J_i d((\mu_i T^{-1}) / dx) \right] dx$$

Resulta útil definir la producción de entropía por unidad de volumen y de tiempo:

$$\sigma = \frac{1}{dV} \left(\frac{dS}{dt} \right)$$

Si:

$$dV = A dx$$

$$\sigma = J_U (dT^{-1} / dx) - \sum_i d(\mu_i T^{-1}) / dx$$

Si hay variación en otras direcciones se reemplaza la derivada d/dx por el gradiente: ∇

Analizaremos sistemas unidimensionales. Si bien la generalización al caso tridimensional es inmediata, en el caso continuo tenemos los siguientes conjuntos de Flujos y Fuerzas:

<i>FUERZAS</i>	<i>FLUJOS</i>
$X_U = \frac{dT^{-1}}{dx}$	J_U
$X_i = -\frac{d(\mu_i T^{-1})}{dx}$	J_i

Sistemas Continuos (Ejemplo)

Transporte de calor (sin transporte de materia)

$$J_U = L_{UU} \left(\frac{dT^{-1}}{dx} \right)$$

L_{UU} coeficiente fenomenológico

Por comparación con la ley de Fourier (1812)

$$J_U = -\lambda \left(\frac{dT}{dx} \right) \quad \therefore \lambda = L_{UU} T^{-2}$$

Con los datos de la tabla se calculan los coeficientes fenomenológicos L_{uu}

Material	Conductividad térmica $\lambda(\text{W/mK})$
Cu	365
Corcho	0,05
H ₂ O	0,06
Aire	0,03
Grasa	0,01

Producción de Entropía: Ley de Fick[4],[6]

A partir de la producción de entropía en un sistema continuo a P y T ctes. Sólo la concentración varía con la posición.

La Producción de Entropía es:

$$\sigma = -J_i \frac{1}{T} \left(\frac{d\mu_i}{dx} \right) \geq 0$$

$$\text{donde } J_i = -L_{ii} T^{-1} \left(\frac{d\mu}{dx} \right)$$

De acuerdo a la segunda ley $L_{ii} > 0$

$$J_i = - \left(\frac{L_{ii} R}{C_i} \right) \frac{dC_i}{dx} = -D \left(\frac{dC_i}{dx} \right)$$

$$\text{Así } J_i = -D \left(\frac{dC_i}{dx} \right) \quad \text{Ley de Fick}$$

A partir de los valores de D y la concentración C_i de la especie i de datos experimentales tabulados se pueden obtener los valores de L_{ii} .

Derivando ambos miembros con respecto al tiempo obtenemos la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{dJ_i}{dx} = D \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}$$

Conclusión: el formalismo de la Termodinámica de Procesos Irreversibles permite obtener las leyes experimentales de transporte: Fick, Ohm, Fourier.

A continuación analizaremos ciertos casos simples de acoplamiento de flujos donde las fuerzas impulsoras son gradientes de temperatura, potencial químico (o concentración) y potencial eléctrico.

Ecuaciones de flujo simples [2],[7]

$$J'_q = -\lambda \frac{dT}{dx} \text{ transferencia de calor (Fourier)}$$

$$J = -D \frac{dc}{dx} \text{ Transporte de masa (Fick)}$$

$$J = -\kappa \frac{d\phi}{dx} \text{ Transporte de carga (Ohm)}$$

En estado estacionario no hay acumulación de energía interna, masa o carga:

$$\frac{d}{dx} \lambda \frac{dT}{dx} = 0$$

$$\frac{d}{dx} D \frac{dc}{dx} = 0$$

$$\frac{d}{dx} \kappa \frac{d\phi}{dx} = 0$$

Ejemplo de aplicación:

Calcule la temperatura como función de la posición entre dos placas a una distancia de 10 cm que mantienen sus Temperaturas constantes a 5 C y 25 C suponiendo λ constante:

si $\frac{d^2T}{dx^2} = 0$ la solución gral es $T(x) = a + bx$

donde a y b se obtienen a partir de

las condiciones de borde: $T(0) = 5C$ y $T(10) = 25C$

luego: $T(x) = (5 + 2x)C$

La mayoría de los procesos naturales e industriales *no se describen* adecuadamente por las ecuaciones simples de flujo:

- Flujos de calor y masa en baterías.
- La energía eléctrica es responsable del transporte de masa en sistemas biológicos.
- Generación de agua pura a partir de agua de mar por medio de gradientes de presión

En todos estos casos se necesitan ecuaciones de transporte que describan el acoplamiento de flujos.

Ejemplo[2],[7]:

Sistema con transporte de calor, masa y carga eléctrica en la dirección x

$$J'_q = L_{qq} \left(\frac{d}{dx} \frac{1}{T} \right) + L_{q\mu} \left(-\frac{1}{T} \frac{d\mu_T}{dx} \right) + L_{q\phi} \left(-\frac{1}{T} \frac{d\phi}{dx} \right)$$

$$J = L_{\mu q} \left(\frac{d}{dx} \frac{1}{T} \right) + L_{\mu\mu} \left(-\frac{1}{T} \frac{d\mu_T}{dx} \right) + L_{\mu\phi} \left(-\frac{1}{T} \frac{d\phi}{dx} \right)$$

$$j = L_{\phi q} \left(\frac{d}{dx} \frac{1}{T} \right) + L_{\phi\mu} \left(-\frac{1}{T} \frac{d\mu_T}{dx} \right) + L_{\phi\phi} \left(-\frac{1}{T} \frac{d\phi}{dx} \right)$$

Las relaciones de Onsager reducen el número de coeficientes independientes de 9 a 6

$$L_{\mu q} = L_{q\mu} \quad L_{q\phi} = L_{\phi q} \quad L_{\phi\mu} = L_{\mu\phi}$$

Aplicación:

Encuentre la corriente eléctrica en función del campo eléctrico $E = -d\Phi/dx$, en un sistema sin transporte de calor y masa:

$$J'_q = J = 0$$

Solución:

$$\begin{aligned} \frac{L_{qq}}{T} \frac{d}{dx} T + L_{q\mu} \frac{d\mu_T}{dx} &= L_{q\phi} E \\ \frac{L_{\mu q}}{T} \frac{d}{dx} T + L_{\mu\mu} \frac{d\mu_T}{dx} &= L_{\mu\phi} E \\ \frac{1}{T} \frac{d}{dx} T &= \frac{L_{q\phi} L_{\mu\mu} - L_{\mu\phi} L_{q\mu}}{L_{qq} L_{\mu\mu} - L_{q\mu}^2} E \\ \frac{d\mu_T}{dx} &= \frac{L_{q\phi} L_{\mu\phi} - L_{\mu q} L_{q\phi}}{L_{qq} L_{\mu\mu} - L_{q\mu}^2} E \\ j &= \frac{E}{T} \left[L_{\phi\phi} - L_{\phi q} \frac{L_{q\phi} L_{\mu\mu} - L_{\mu\phi} L_{q\mu}}{L_{qq} L_{\mu\mu} - L_{q\mu}^2} - L_{\phi\mu} \frac{L_{q\phi} L_{\mu\phi} - L_{\mu q} L_{q\phi}}{L_{qq} L_{\mu\mu} - L_{q\mu}^2} \right] \end{aligned}$$

El resultado muestra que la conductividad eléctrica que uno mide como la relación entre j y E no es necesariamente el cociente $L_{\phi\phi}/T$ como hubiésemos pensado. En algunos procesos, los coeficientes L_{ij} son pequeños.

6-Potencial Químico y Afinidad: Las fuerzas impulsoras de las reacciones químicas[3][7]

Theóphile De Donder: definió termodinámicamente la “*afinidad*” a partir del concepto de potencial químico.

Toda reacción química tiende a un estado de equilibrio del sistema donde las afinidades se hacen nulas.

De Donder hace una importante separación entre el cambio entrópico $d_e S$ debido al intercambio de materia y energía con el exterior y el incremento de entropía $d_i S$ debido a las reacciones químicas.

Así formuló la termodinámica de los procesos químicos irreversibles.

De la misma forma en que separamos $d_e S$ y $d_i S$, a fin de hacer una distinción entre las reacciones químicas irreversibles y el intercambio reversible con el exterior expresamos el cambio en el número de moles dN_k como la suma de dos partes:

$$dN_k = d_i N_k + d_e N_k$$

donde $d_i N_k$ es el cambio debido a las reacciones químicas irreversibles y $d_e N_k$ es el cambio debido al intercambio de materia con el exterior.

Gibbs en la conocida ecuación considera un cambio reversible de calor y materia. Entonces ello corresponde a $d_e S$, así:

$$d_e S = \frac{dU + pdV}{T} - \frac{\sum_1^n \mu_k d_e N_k}{T}$$

De Donder reconoció que en un sistema cerrado, si el cambio del número de moles se debía a una reacción química irreversible, la producción de entropía resultante se debe escribir de la forma:

$$d_i S = -\frac{\sum_1^n \mu_k d_i N_k}{T}$$

La validez de esta ecuación es consistente con que las reacciones químicas ocurren en una dirección en la que $d_i S$ es siempre positiva de acuerdo con la Segunda Ley.

Para el cambio total de entropía $dS = d_e S + d_i S$

$$d_e S = \frac{dU + pdV}{T} - \frac{\sum_1^n \mu_k d_e N_k}{T}$$

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{1}{T} \sum_1^n \mu_k \frac{d_i N_k}{dt} > 0$$

Para un sistema cerrado $d_e N_k = 0$. Entonces la velocidad de la reacción se relaciona con la producción de entropía: $dN_k = d_i N_k$.

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{1}{T} \sum_1^n \mu_k \frac{dN_k}{dt} > 0$$

El trabajo de DeDonder nos muestra que en un sistema cerrado inicialmente fuera del equilibrio las reacciones irreversibles que tienen lugar direccionan al sistema hacia el equilibrio.

Concepto de Afinidad

En un sistema cerrado consideramos la siguiente reacción $X+Y=2Z$. El cambio del número de moles dN_x, dN_y, dN_z de los componentes X, Y, Z están relacionados con la estequiometría, podemos expresar la relación:

$$\frac{dN_x}{-1} = \frac{dN_y}{-1} = \frac{dN_z}{2} = d\xi$$

La variación total de entropía y el cambio de entropía debido a las reacciones químicas irreversibles se puede escribir como:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} + \frac{1}{T}(\mu_x + \mu_y - 2\mu_z)d\xi$$

$$d_i S = \frac{(\mu_x + \mu_y - 2\mu_z)}{T} d\xi > 0$$

Definimos Afinidad:

$$A \equiv (\mu_x + \mu_y - 2\mu_z)$$

La Afinidad es la fuerza impulsora de las reacciones químicas. La Afinidad $\neq 0$ implica que el sistema no está en equilibrio termodinámico y las reacciones químicas siguen ocurriendo hasta llegar al equilibrio con $A=0$

En términos de Afinidad la velocidad de incremento de entropía se escribe:

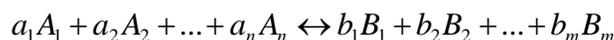
$$\frac{d_i S}{dt} = \left(\frac{A}{T} \right) \frac{d\xi}{dt} > 0$$

$$\left(\frac{A}{T} \right) = X = \text{fuerza}$$

$$\frac{d\xi}{dt} = J = \text{flujo}$$

Para una reacción química general:

$$\frac{dN_{A1}}{-a_1} = \dots = \frac{dN_{An}}{-a_n} = \frac{dN_{B1}}{b_1} \dots = \frac{dN_{Bm}}{b_m} = d\xi$$



$$A \equiv \sum_{k=1}^n \mu_{Ak} a_k - \sum_{k=1}^m \mu_{Bk} b_k$$

Si en un sistema cerrado ocurren varias reacciones simultáneas:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} + \sum_k \frac{A_k}{T} d\xi_k$$

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k \frac{A_k}{T} \frac{d\xi_k}{dt} \geq 0$$

El cambio en la función de Gibbs está relacionado con la Afinidad mediante un simple cambio de signo, *pero existe una diferencia conceptual importante entre ambas*:

La Afinidad es un concepto que relaciona la irreversibilidad de las reacciones químicas con la entropía, mientras que la función de Gibbs se utiliza fundamentalmente en conexión con procesos reversibles y estados de equilibrio [3],[8].

Propiedades de la Afinidad

En una reacción: $X+Y \rightarrow Z$ a partir de la definición de ξ , sabemos que $(d\xi/dt) > 0$ la reacción ocurre hacia la derecha.

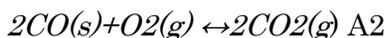
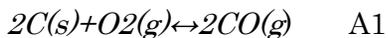
Si $(d\xi/dt) < 0$ la reacción ocurre hacia la izquierda $Z \rightarrow X+Y$, Como la Segunda Ley requiere:

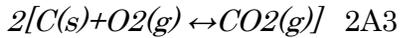
A $(d\xi/dt) > 0$ concluimos:

Si $A > 0$ la reacción ocurre hacia la derecha

Si $A < 0$ la reacción ocurre hacia la izquierda

Propiedades de la Afinidad:





$$A_1=2\mu_C + \mu_{O_2} - 2\mu_{CO}$$

$$A_2=2\mu_{CO} + \mu_{O_2} - 2\mu_{CO_2}$$

$$A_3=\mu_C + \mu_{O_2} - \mu_{CO_2}$$

$$\text{Luego } A_1+A_2=A_3$$

Consideremos dos reacciones que están acopladas por uno o más reactantes que forman parte de ambas. Observación: En los trabajos de Ingeniería desarrollados en Estados Unidos se utiliza $A = -\Delta_r G$ para el tratamiento de los sistemas con reacciones químicas [7], [10].

A partir de la producción de entropía sabemos:

$$dS_i/dt = (A_1/T) (d\xi_1/dt) + (A_2/T) (d\xi_2/dt) \geq 0$$

Para satisfacer la desigualdad no es necesario que ambos términos sean positivos, pero si en uno se produce una disminución de entropía el otro término debe compensarla de forma tal que:

$$(A_1/T) (d\xi_1/dt) + (A_2/T) (d\xi_2/dt) > 0$$

Este fenómeno tiene lugar en algunos sistemas biológicos.

Consideraciones generales a partir de la TPI.

Máxima Entropía:

En todo sistema aislado $d_i S > 0$ continúa creciendo hasta alcanzar el equilibrio

Mínima Energía:

Sistema cerrado $dU = \delta Q - p dV = T d_e S - p dV$.

Si $dS = d_i S + d_e S$ entonces $dU = T dS - p dV - T d_i S$.

Si S y V son ctes. $dS =$ y $dV = 0 \quad dU = -T d_i S \leq 0$

Análogamente se demuestra:

$$dF = - Td_iS \leq 0 \quad (T, V, N_k = \text{ctes})$$

$$dG = - Td_iS \leq 0 \quad (T, p, N_k = \text{ctes})$$

$$dH = - Td_iS \leq 0 \quad (S, p, N_k = \text{ctes})$$

Forma diferencial de la Ecuación de Balance [3]

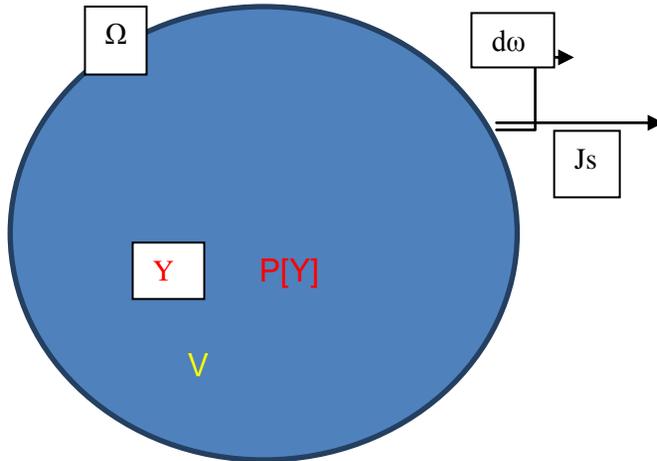


Figura 3. El vector $d\omega$ es perpendicular a la frontera

En la Fig. 3 consideremos una cantidad \mathbf{Y} cuya densidad se denota por y . El cambio en la cantidad de \mathbf{Y} en el volumen \mathbf{V} es la suma del flujo neto de \mathbf{Y} en el volumen \mathbf{V} y la producción de \mathbf{Y} dentro del volumen. Si \mathbf{J}_Y es la densidad de corriente (flujo a través del área unitaria por unidad de tiempo), entonces el cambio en \mathbf{Y} debido al flujo es $= \int_{\Omega} J_Y d\omega$ en el cual $d\omega$ es el vector elemento de área (perpendicular a la frontera y hacia afuera de la frontera).

Si $\mathbf{P}[\mathbf{Y}]$ es la cantidad de \mathbf{Y} producida por unidad de volumen por unidad de tiempo, tenemos el cambio en debido a la producción $= \int_V P[\mathbf{Y}] dV$

Entonces la ecuación de balance para el cambio \mathbf{Y} en el volumen considerado es:

$$\int_V \left(\frac{\partial y}{\partial t} \right) dV = \int_V P[\mathbf{Y}] dV - \int_{\omega} J_y d\omega$$

El signo negativo en el segundo término se debe al flujo saliente.

De acuerdo al Teorema de Gauss para cualquier campo vectorial:

$$\int_{\omega} \mathbf{J} \cdot d\omega = \int_V (\nabla \cdot \mathbf{J}) dV$$

Aplicando el teorema a la integral de superficie \mathbf{J}_y en la ecuación de balance

$$\int_V \left(\frac{\partial y}{\partial t} \right) dV = \int_V P[Y] dV - \int_{\omega} J_y d\omega$$

Relación válida para todo V

Así obtenemos la forma diferencial de la ecuación de balance:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial t} \right) + (\nabla \cdot \mathbf{J}_y) = P[Y]$$

Ecuación de balance para concentración

A partir de la ecuación diferencial.

El cambio en n_k (número de moles por unidad de volumen) se debe al transporte de partículas por procesos de difusión o convección $d_e n_k$ y debido a reacciones químicas $d_i n_k$

El cambio total es $dn_k = d_e n_k + d_i n_k$. Si denominamos $v_k(x, t)$ la velocidad del k-ésimo componente en la posición x al tiempo t , la ecuación de balance se puede escribir como:

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = \frac{\partial_e n_k}{\partial t} + \frac{\partial_i n_k}{\partial t} = -\nabla \cdot (n_k v_k) + \sum_j v_{jk} v_j$$

Donde $P[n_k]$ es la producción (puede ser negativo o positivo) del k-ésimo componente por unidad de volumen por unidad de tiempo debida a las reacciones químicas.

La producción del componente $-k$ se puede expresar en términos de velocidades de reacción v_j y del correspondiente coeficiente estequiométrico v_{jk} .

$$P[n_k] \equiv \sum_j v_{jk} v_j$$

La ecuación para el balance del número de partículas se puede escribir:

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = \frac{\partial_e n_k}{\partial t} + \frac{\partial_i n_k}{\partial t} = -\nabla \cdot (n_k v_k) + \sum_j v_{jk} v_j$$

El flujo convectivo está relacionado con el movimiento del centro de masa del sistema bajo análisis:

$$\bar{v} = \frac{\sum_k M_k n_k v_k}{\sum_k M_k n_k}$$

Donde M_k es la masa molecular del componente k . El flujo no-convectivo o flujo difusivo J_k del componente k está definido por:

$$\bar{J}_k = n_k (\bar{v}_k - \bar{v})$$

La parte convectiva y difusiva del flujo se puede escribir combinando dos de las tres ecuaciones anteriores:

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = -\nabla \cdot J_k - \nabla \cdot (n_k \bar{v}) + \sum_j v_{jk} v_j$$

El flujo no-convectivo debe obedecer a la relación:

$$\sum_k M_k J_k = 0$$

Basado en la definición de $\partial_e n_k$ y $\partial_i n_k$ identificamos:

$$\frac{\partial_e n_k}{\partial t} = -\nabla \cdot J_k - \nabla \cdot (n_k \bar{v}) \quad \text{y} \quad \frac{\partial_i n_k}{\partial t} = \sum_j v_{jk} v_j$$

En ausencia de convección, el flujo es sólo J_k

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = -\nabla \cdot J_k + \sum_j v_{jk} v_j$$

Conservación de la Energía en sistemas abiertos

Expresaremos la ley diferencial de conservación de la energía en forma local

$$e = \frac{\rho}{2} v^2 + \frac{1}{2} \sum_k (M_k n_k) (v_k - v)^2 + u$$

$M_k n_k$ es la masa por unidad de volumen y v_k es la velocidad del componente k .

Utilizando la velocidad baricéntrica o de centro de masa

$$e = \frac{\rho}{2} v^2 + \frac{1}{2} \sum_k (M_k n_k) (v_k - v)^2 + u$$

$\rho = \sum_k M_k n_k$: densidad Energía cinética de difusión

Si la energía se conserva, la forma diferencial de la ecuación de conservación es:

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \nabla \cdot J_e = 0$$

Flujo de energía

Como función de T y n_k , el cambio en la densidad de energía interna $u(T, n_k)$:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = C_V \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_k u_k \frac{\partial n_k}{\partial t}$$

Para la variación temporal de la densidad de energía interna

$$\frac{\partial u}{\partial t} = C_V \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_k u_k v_{jk} v_j - \sum_k u_k \nabla \cdot J_k$$

$$u_k \equiv \left(\frac{\partial u}{\partial n_k} \right)_T$$

Utilizando la ecuación de balance del número de moles, podemos reescribir la ecuación anterior:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = C_V \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_k (r_{V,T})_j v_j + \sum_{k,i} J_k \cdot (\nabla u_k) - \sum_k \nabla \cdot (u_k J_k)$$

Donde el término $\sum_k (r_{V,T})_j v_j$ corresponde a la *j*-ésima reacción química a V y T

Cambio en energía interna debido a reacción química

La ecuación de balance de energía se escribe luego:

$$\frac{\partial e}{\partial t} = C_V \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_k (r_{V,T})_j v_j + \sum_{k,i} J_k \cdot (\nabla u_k) - \sum_k \nabla \cdot (u_k J_k) + \frac{\partial}{\partial t} (KE) = -\nabla \cdot J_e$$

$$KE = \left(\frac{\rho}{2} v^2 + \frac{1}{2} \sum_k M_k n_k (v_k - v)^2 \right)$$

Energía cinética asociada a la convección y difusión

El flujo de energía J_e se puede identificar ahora definiendo el flujo de calor J_q :

$$-\nabla \cdot J_q \equiv c_V \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_j (r_{V,T})_j v_j + \sum_{k,i} J_k \cdot (\nabla u_k) + \frac{\partial (KE)}{\partial t}$$

Reemplazando en la ecuación de balance anterior:

$$J_e = J_q + \sum_k u_k J_k$$

Combinando ecuaciones:

$$-\nabla \cdot J_q = \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\sum_k u_k J_k \right) + \frac{\partial (KE)}{\partial t}$$

Ecuación de balance para la energía interna

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_u = -\frac{\partial(KE)}{\partial t}$$

$$\mathbf{J}_u = (u_k \mathbf{J}_k + \mathbf{J}_q)$$

La ecuación muestra el cambio en u debido al flujo de calor y al flujo de materia debido a la disipación de energía cinética. La disipación de energía cinética se atribuye a la viscosidad del fluido.

La definición de flujo de calor provee una ecuación para el cambio de la temperatura:

$$c_V \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_q = \sigma_{calor}$$

Ecuación extensión de la de Fourier con el agregado de una fuente de calor.

$$\sigma_{calor} = -\sum_j (r_{V,T})_j v_j - \sum_{k,i} \mathbf{J}_k \cdot (\nabla u_k) - \frac{\partial(KE)}{\partial t}$$

Si agregamos un campo externo (en este caso un campo eléctrico):

$$u(T, n_k) = u^0(T, n_k) + \sum_k n_k \tau_k \psi$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = c_V \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_k (u_k^0 + \tau_k \psi) \frac{\partial n_k}{dt}$$

Luego llegamos a la ecuación de conservación:

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_e^\psi = 0$$

donde :

$$\mathbf{J}_e^\psi = \mathbf{J}_q + \sum_k (u_k^0 + \tau_k \psi) \mathbf{J}_k$$

El flujo de calor se define por:

$$-\nabla \cdot \mathbf{J}_q = c_v \frac{\partial T}{\partial t} + \sum_j (r_{v,T})_j v_j + \sum_{k,i} \mathbf{J}_k (\nabla u_k) + \frac{\partial (KE)}{\partial t} + \sum_{k,i} \tau_k \mathbf{J}_k \cdot \nabla \psi$$

$$\nabla \psi = -\vec{E} \sum_{k,i} \tau_k \mathbf{J}_k = I$$

En la ecuación de balance $\mathbf{I} \cdot \vec{E}$ es el calor producido por efecto Joule

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_u = -\frac{\partial (KE)}{\partial t} + \vec{I} \cdot \vec{E}$$

Ecuación de balance de Entropía

La ecuación de balance de entropía se puede deducir a partir de la ecuación de balance de energía y de la ecuación de balance de concentración (moles/unidad de volumen). Nos da una expresión explícita de la producción de entropía σ que está relacionada con los procesos irreversibles tales como conducción de calor, difusión, y reacciones químicas y la corriente (o flujo) de entropía \mathbf{J}_s .

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s = \sigma$$

Aquí cabe señalar una importante diferencia: la energía es un observable termodinámico que puede conservarse; la entropía no

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_e = 0$$

Para obtener la forma explícita de \mathbf{J}_s y σ procedemos de la siguiente manera:

Consideramos un sistema que no disipa energía cinética debida a la convección y difusión y en ausencia de campos externos, así a partir de la relación de Gibbs y su derivada temporal:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} - \sum_k \frac{\mu_k}{T} \frac{\partial n_k}{\partial t}$$

Empleando la ecuación de balance de número de moles y la ecuación de energía con la condición $\partial(\text{KE})/\partial t=0$:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T} \nabla \cdot J_u + \sum_k \frac{\mu_k}{T} \nabla \cdot J_k - \sum_{k,j} \frac{\mu_k}{T} v_{jk} v_j$$

A partir de la definición de Afinidad

$$A_j = -\sum_k \mu_k v_{jk}$$

Utilizando la propiedad del gradiente:

$$\nabla \cdot (g\vec{J}) = \vec{J} \cdot (\nabla g) + g(\nabla \cdot \vec{J})$$

Llegamos a la siguiente expresión para el balance de entropía:

$$J_s = \left(\frac{J_u}{T} - \sum_k \frac{\mu_k J_k}{T} \right)$$

$$\sigma = J_u \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_k J_k \cdot \nabla \frac{\mu_k}{T} + \sum_j \frac{A_j v_j}{T} \geq 0$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot J_s = \sigma$$

Una expresión general, que incluye flujos de energía, materia, campos eléctricos estáticos y reacciones químicas es de la forma:

$$\sigma = J_u \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_k J_k \cdot \nabla \frac{\mu_k}{T} + \frac{I \cdot (-\nabla \psi)}{T} + \sum_j \frac{A_j v_j}{T}$$

Es la clásica forma bilineal producto de fuerzas generalizadas por flujos generalizados de importancia fundamental en Termodinámica de Procesos Irreversibles:

$$\sigma = \sum_k F_k J_k \geq 0$$

Bibliografía

- [1]-Prigogine, Ilya, *“Thermodynamics of Irreversible Processes”* Charles Thomas Publishers 1967.
- [2]-Kjelstrup, Signe y Bedeaux, Dick, *Non-Equilibrium Thermodynamics of Heterogeneous Systems*, World Scientific, 2008.
- [3]-De Groot, SybrenRuurds y Mazur, Peter, *Non-equilibrium Thermodynamics*, Dover, 1984.
- [4]-Prigogine Ilya, KondepudiDilip, *“Modern Thermodynamics From Heat Engines to Dissipative Structures”* John Wiley and Sons 1998.
- [5]-Volkenshtein, MijailVladimirovich, *“Biofísica”*Ed. Mir , Moscú, 1985.
- [6]-Jou, David y Llebot Joseph Enric *“Introducción a la Termodinámica de Procesos Biológicos”*Labor Universitaria, Manuales 1989.
- [7]-Kjelstrup, Signe y Bedeaux, Dick *“Elements of Irreversible Thermodynamics for Engineers”* International Centre for Applied Thermodynamics, Istambul 2001.
- [8] Haase, Rolf *“Thermodynamics of Irreversible Processes”*, Dover 1990.
- [9]-Bejan, Adrian, *“Entropy Generation Minimization: The New Thermodynamics of Finite Size Devices and Finite Time Processes”*, *Applied Physics Review*, 1995, pp.1191-1218.
- [10]-DemirelYasar y Sandler,Stanley I. *“Non Equilibrium Thermodynamics in Engineering and Science”**J.PhysChem B*.2004 108 pp.31-43.

PERFILES DE GENERACIÓN DE ENTROPÍA EN PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR

Por DIEGO KINGSTON¹

RESUMEN

En este trabajo, realizado para la segunda sesión de ECAMAT, se estudiaron algunos casos referidos a la producción de entropía en procesos irreversibles debidos a transferencia de calor. Una de las principales aplicaciones que encuentra el análisis por la Segunda Ley es el diseño de equipos más eficientes de acuerdo con la metodología de diseño por minimización de generación de entropía. A partir del formalismo de la Termodinámica Irreversibles es posible conocer la evolución dinámica de los sistemas de una manera organizada y calcular las pérdidas debidas a cada uno de los procesos involucrados, permitiendo la optimización de la estructura.

ABSTRACT

In this paper, prepared for the second session of ECAMAT, the entropy production in irreversible processes due to heat transfer is analyzed. One of its main applications of this type of study is the design of more efficient equipment, following the Entropy Generation Minimization Method. By means of Irreversible Thermodynamics it is possible to calculate the dynamic evolution of systems in an organized way and compute the losses and each of the different processes share, allowing for the optimization of a structure.

1. Diseño por Minimización de Generación de Entropía.

El diseño por minimización de la generación de entropía (EGM) es un método de modelización y optimización de procesos en sistemas reales, debido a procesos de transferencia de calor, materia y cantidad de movimiento. Dado que para el análisis se requiere de conocimientos de Termodinámica, transferencia de calor y flujo de fluidos, desde sus comienzos ha resultado un área próspera para el intercambio de ideas entre ingenieros y físicos. Aunque el objetivo buscado puede variar de una aplicación a otra, por ejemplo, minimización de la generación de entropía en intercambiadores de calor, maximización de la potencia de salida en centrales, minimización de costo y maximización de un beneficio ecológico [1], todos los análisis tienen en común que se basan en la finitud del tiempo del proceso, las dimensiones de los equipos y las velocidades de los procesos de transporte. Asimismo, el método resulta valioso desde un punto de vista pedagógico, puesto que permite visualizar la naturaleza irreversible del proceso, al mismo tiempo que logra cristalizar el significado de la generación de entropía y su impacto en la eficiencia de los procesos. En la actualidad cuenta con numerosas aplicaciones a diversos sistemas, como pueden ser procesos criogénicos, intercambiadores de calor, procesos de separación en

¹Ingeniero Químico, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires. Correo electrónico diegokingston@hotmail.com

Ingeniería Química (columnas de destilación, reactores), celdas de combustible, por nombrar algunas pocas [1,2].

El análisis requiere, en forma macroscópica, de los balances de masa, energía y entropía para el sistema. En el caso particular de un proceso donde la transferencia de energía es el único proceso, se tiene que [1,2]

$$\frac{dE}{dt} = \sum Q_i + W + \sum m_i h_i^0$$

$$S_{gen} = \frac{dS}{dt} - \sum \frac{Q_i}{T_i} - \sum m_i s_i$$

Donde E es la energía total del sistema, Q_i es el calor intercambiado con una fuente cuya temperatura fija es T_i , m_i es el caudal másico (positivo entrante, negativo saliente), S es la entropía del sistema, h_i y s_i la entalpía y entropía específicas, respectivamente y S_{gen} la entropía generada. Cuando la entropía generada es nula, se trata de una evolución reversible y el trabajo obtenido resulta máximo. El vínculo entre entropía generada y trabajo perdido queda expresado por el siguiente resultado, conocido como teorema de Gouy-Stodola:

$$W_{perdido} = T_0 S_{gen}$$

En este caso, $W_{perdido}$ es la potencia perdida y T_0 la temperatura de los alrededores. De esta forma, resulta claro que minimizar la producción de entropía es equivalente a maximizar el trabajo útil de un sistema.

Con estas ecuaciones, es posible considerar un sistema complejo y buscar la forma de conectar las corrientes o variar sus propiedades intensivas para lograr un mejor rendimiento respecto de la Segunda Ley; sin embargo, presenta como inconveniente que no ve cómo suceden los procesos de transporte de una manera más detallada, con lo cual resulta, al menos en principio, difícil optimizar estructuras. Aun así, resulta una herramienta útil cuando se analizan redes de intercambiadores de calor en una planta de procesos.

2. Termodinámica de Procesos Irreversibles.

Como se mencionó más arriba, el diseño por EGM requiere de conocimientos de Termodinámica Clásica (TC) al mismo tiempo que aquellos correspondientes a procesos de transporte; esto se debe al hecho de que la TC, si bien es capaz de predecir la irreversibilidad, no resulta adecuada para procesos que ocurran en un tiempo finito, ni que presenten variaciones espaciales en sus propiedades de manera general. Es por estos motivos que la descripción debía suplementarse, aunque se estaba abandonando uno de los pilares de la teoría, el estado de equilibrio, el cual permite la correcta formulación de los potenciales termodinámicos y las relaciones que existen entre ellos. La hipótesis fundamental de la Termodinámica de Procesos Irreversibles (TPI) es aquella de equilibrio local [2,3], es decir, que bajo la consideración de un medio continuo, el sistema se encuentra puntualmente en un estado de equilibrio, siendo válidas las ecuaciones fundamentales de la TC; la correcta definición de los potenciales está sujeta a la posibilidad de definir puntualmente la temperatura y la presión como funciones de las coordenadas y el tiempo. La validez de dicha hipótesis está sujeta a los resultados que se puedan derivar de ellas, resultando

adecuadas para varias situaciones, aunque existen otras teorías que prescinden de la misma, por ejemplo, la Termodinámica Extendida (EIT) [4]. Debido al cambio de descripción, todas las ecuaciones de conservación deben ser expresadas en forma local, que son las que proporcionan información sobre la evolución del sistema e involucran a los flujos que aparecen como consecuencia de fuerzas no balanceadas. En el caso particular de la entropía del sistema, se tiene que la misma puede variar debido a dos causas: la primera de ellas es el intercambio de entropía con los alrededores (ya sea por transferencia de calor o masa), mientras que la segunda se debe a la generación debido a irreversibilidades intrínsecas (por ejemplo, debido a las reacciones químicas que ocurren, a los gradientes de velocidades, temperatura, potencial químico, por nombrar solamente algunos). El enunciado de la Segunda Ley afirma que es sobre esta segunda contribución es siempre positiva para procesos irreversibles, mientras que es nula para evoluciones reversibles; dado que la formulación es local, esta restricción debe cumplirse en cada punto del sistema, que resulta en una condición mucho más fuerte que la exigida por la TC. A partir de la ecuación de Gibbs para la entropía y las ecuaciones de conservación, se puede demostrar que, para un sistema fluido en el que hay reacciones químicas y transporte de materia y energía la generación de entropía local es [3,4]:

$$\sigma = \mathbf{J}_Q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \mathbf{J}_k \cdot \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) + \frac{A_k r_k}{T} + \boldsymbol{\tau} : \frac{\nabla \mathbf{v}}{T}$$

En la expresión anterior, el primer término representa la generación de entropía debido al transporte de energía, siendo el producto entre un flujo (el flujo de calor, \mathbf{J}_Q) y su fuerza conjugada, el gradiente del inverso de la temperatura. El segundo se debe a la transferencia de materia debido a gradientes de potencial químico, siendo \mathbf{J}_k el flujo de materia del k -ésimo componente. El tercer término se refiere a las reacciones químicas, donde el flujo es la velocidad de reacción y la fuerza es la afinidad; finalmente, el cuarto término contiene información sobre el transporte de cantidad de movimiento, vinculando al tensor de tensiones con el gradiente de velocidades. De manera más general, la generación local se puede expresar siempre como suma de productos entre flujos y fuerzas generalizadas. Para completar la descripción, es necesario proporcionar las relaciones constitutivas que vinculan a los flujos con las fuerzas. La generación de entropía total puede calcularse posteriormente como la integral de la generación local extendida al volumen, esto es:

$$S_{gen} = \int \sigma dV$$

De esta manera, se logra tener una visión más profunda de los procesos que dan lugar a las pérdidas debidas a las irreversibilidades y se tiene la posibilidad de optimizar estructuras de modo tal de minimizar la generación de entropía, una cualidad que no permitía directamente el enfoque expresado en la primera sección de este artículo.

3. Algunas aplicaciones.

En la literatura se han analizado sistemas donde intervienen procesos de transferencia de calor y cantidad de movimiento y cómo optimizarlos; algunos de ellos pueden consultarse en las referencias [5-10], aunque de ningún modo buscan ser exhaustivas. En particular, se recomienda la lectura del problema del fluido circulando sobre una placa plana y la búsqueda de la longitud óptima para minimizar la generación de entropía [5,6]. Este problema presenta como punto interesante que los procesos de transferencia de calor y cantidad de movimiento dependen de manera diferente de la longitud de la placa; cuanto menor es la longitud, mayores son las pérdidas por conducción de calor, mientras que, cuando la longitud es muy grande, dominan las pérdidas por fricción.

Los casos a analizar en esta sección son a los fines de ilustrar el uso de las ecuaciones desarrolladas en las secciones anteriores.

En primer lugar, considerar una barra de longitud un metro, construida de un material de conductividad térmica $0,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (considerada constante), dentro de la cual se genera calor con una determinada distribución, $q(x)$. Los bordes de la misma se mantienen a la temperatura de 298K . En condiciones de estado estacionario debe cumplirse:

$$\frac{d^2T}{dx^2} = -\frac{q(x)}{k}$$
$$T(0) = T(1) = 298\text{K}$$

Se analizaron las siguientes distribuciones de generación de energía por unidad de volumen:

$$q(x) = a; q(x) = 2ax; q(x) = 6a(1-x)x;$$
$$q(x) = 30a(x(1-x))^2; q(x) = 5ax^4; q(x) = \begin{cases} 2ax & \text{si } x \leq 0,5 \\ 2a(1-x) & \text{si } x > 0,5 \end{cases}$$

El parámetro a es una variable que determina la cantidad de calor generada. Las funciones fueron elegidas de modo tal que su integral en todo el intervalo $[0,1]$ es la misma, esto es, que la cantidad de calor generada es idéntica. De este modo, desde el punto de vista de la conservación de energía son exactamente equivalentes. Sin embargo, desde el punto de vista de la eficiencia de cada proceso son bastante distintos. La solución analítica se obtiene por integración de la ecuación diferencial, obteniendo el siguiente perfil de temperaturas:

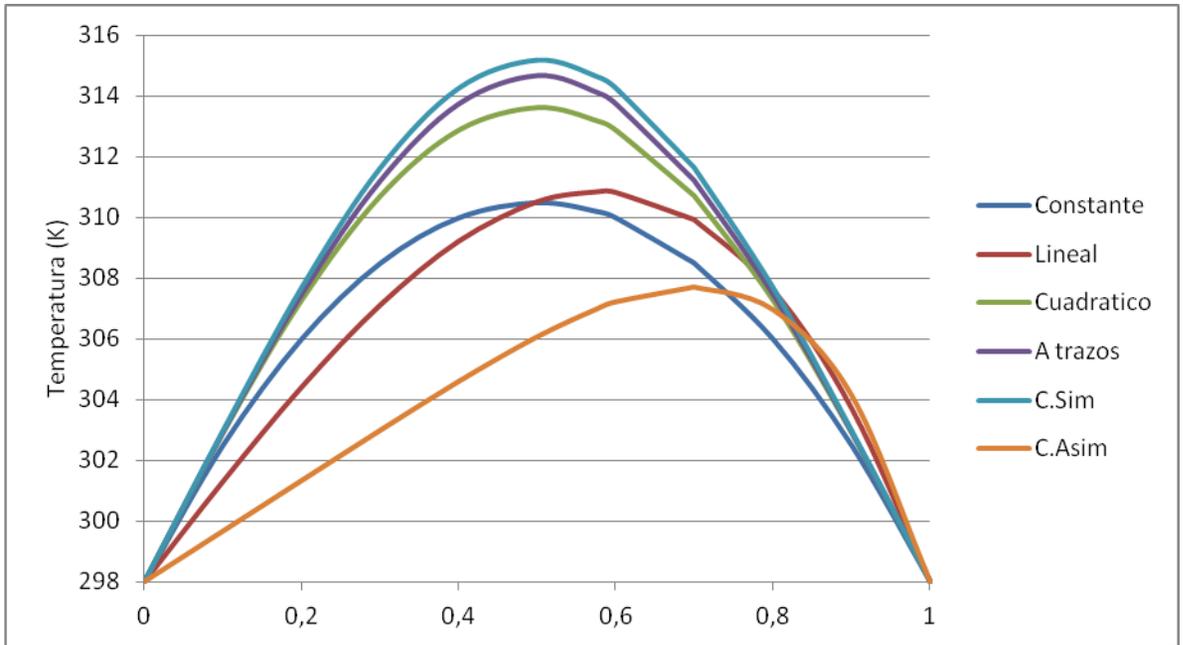


Figura 1. Perfil de temperatura para cada uno de los casos analizados.

Como puede verse, la posición y el valor del máximo de temperatura dependen de la forma en que se genera calor dentro del sólido. En el caso de las distribuciones simétricas respecto del centro de la barra, se ve que el valor de temperatura en el centro va aumentando conforme aumenta el grado de la función; la tendencia parecería mantenerse incluso para distribuciones no simétricas. Sin embargo, si el máximo de generación se encuentra cerca de los extremos, se ve que la temperatura más elevada disminuye.

Dado el perfil de temperaturas, puede construirse el perfil de generación de entropía y calcularse la entropía total generada para comparar entre los distintos casos. De acuerdo con lo discutido en la sección 2, se tiene que:

$$\sigma = J_{q,x} \cdot \frac{d(T^{-1})}{dx} = \frac{k}{T^2} \left(\frac{dT}{dx} \right)^2$$

$$S_{gen} = \int \sigma dV$$

Los perfiles de producción local se presentan a continuación:

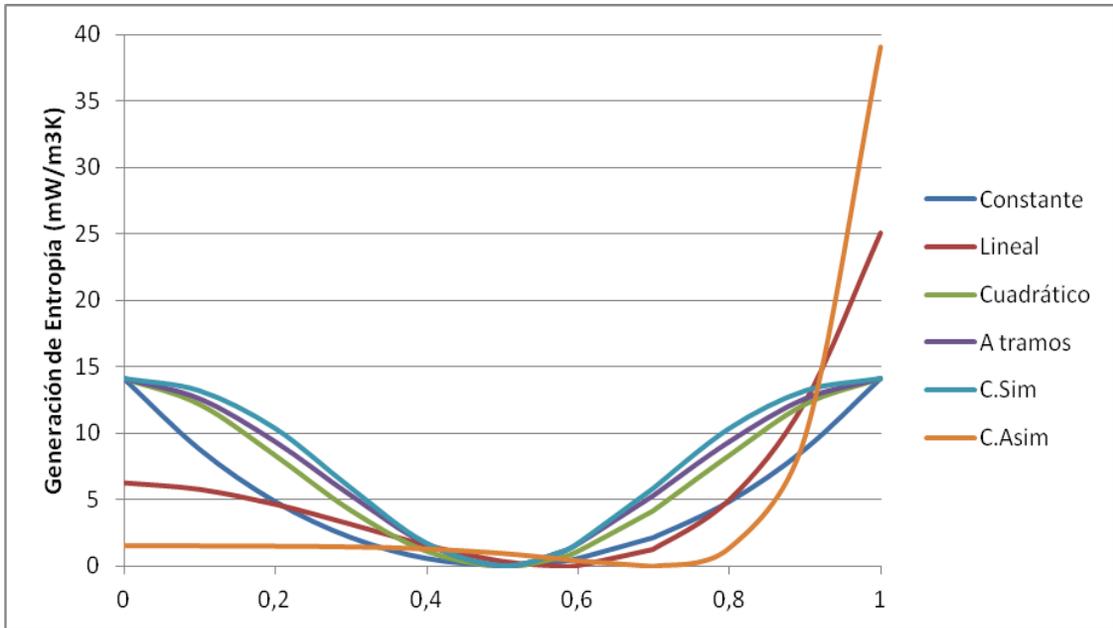


Figura 2. Perfil de generación de entropía para cada uno de los casos analizados.

El área bajo la curva es proporcional a la entropía total generada por el proceso irreversible. Como se mencionó más arriba, los procesos tienen distinta eficiencia; la mayor generación de entropía se observa en aquellos casos donde los gradientes de temperaturas eran mayores. Entre todas las configuraciones posibles, la más conveniente desde el punto de vista de trabajo útil es la distribución cuártica no simétrica, con un valor de $59,56 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$, mientras que el peor caso se dio cuando es un polinomio de cuarto grado simétrico, con $96,98 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$.

El segundo caso a considerar es el de buscar disminuir la generación de entropía en un sólido por agregado de un material con mayor conductividad térmica; un caso similar es analizado por Bejan y Lorente [11]. Se tiene una placa cuadrada, cuyos lados miden un metro y se mantienen a 298 K, de un material con una determinada conductividad térmica y dentro de la cual se genera calor uniformemente. Se analizará qué efecto tiene dividir la placa por la mitad e introducir una pequeña cantidad de un material de una conductividad térmica diez veces superior, en condiciones de estado estacionario. El problema a resolver se reduce entonces a la ecuación de Poisson en el dominio:

$$\frac{\partial \left(k \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right)}{\partial x} + \frac{\partial \left(k \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right)}{\partial y} = -q_v$$

$$(T)_{\text{bordes}} = 298K$$

La solución de problemas con geometría más complicada o en varias dimensiones puede realizarse de acuerdo con el método de los elementos finitos [12]: el sistema físico se idealiza como un conjunto de regiones (elementos), dentro de las cuales las coordenadas y la solución de la ecuación diferencial se

interpolan a partir de los valores en ciertos puntos del elemento, denominados nodos. Esto es,

$$T \sim \sum_{i=1}^k h_i T_i = \mathbf{H} \cdot \mathbf{T}$$

En este caso, h_i son las funciones de interpolación y T_i los valores de la función en los puntos nodales. Se puede formular todo en una notación más compacta como matrices, en este caso, \mathbf{H} es una matriz que contiene a las funciones de interpolación, mientras que \mathbf{T} es un vector que contiene las temperaturas incógnitas. Para las coordenadas se sigue una estrategia idéntica; cuando las coordenadas y la función incógnita se interpolan de la misma manera, se habla de elementos isoparamétricos.

$$x \sim \sum_{i=1}^k h_i x_i = \mathbf{H} \cdot \mathbf{x}$$

En cada uno de los elementos se busca cumplir con la ecuación diferencial de la manera más exacta posible, en este caso, se busca que se cumpla la conservación de la energía. Para ello se recurre a la forma débil del problema, pesando la ecuación con cierto tipo de funciones (método de Bubnov-Galerkin). Esta forma (denominada formulación débil del problema) es

$$\int k \nabla \mathbf{H}^T \nabla \mathbf{H} dA \cdot \tilde{\mathbf{T}} = \int \mathbf{H}^T q_v dA$$

Aquí k representa la conductividad térmica (que puede ser función de la posición) y q_v la generación volumétrica. De este modo, se llega a un conjunto de ecuaciones algebraicas que pueden resolverse por los métodos numéricos habituales; de esta manera se obtiene el perfil de temperaturas en el sólido. Posteriormente, se puede calcular el perfil de entropía directamente en cada punto utilizando esta información, dado que:

$$\sigma = \frac{k(\nabla T \cdot \nabla T)}{T^2} = \frac{k(T^t \nabla \mathbf{H}^t \nabla \mathbf{H} T)}{(\mathbf{H} T)^2}$$

La visualización de los resultados, al igual que la construcción de la malla pueden realizarse mediante software especializado para la tarea; en este caso particular se utilizó GMSH [13]. A continuación se presentan los resultados de los dos casos analizados.

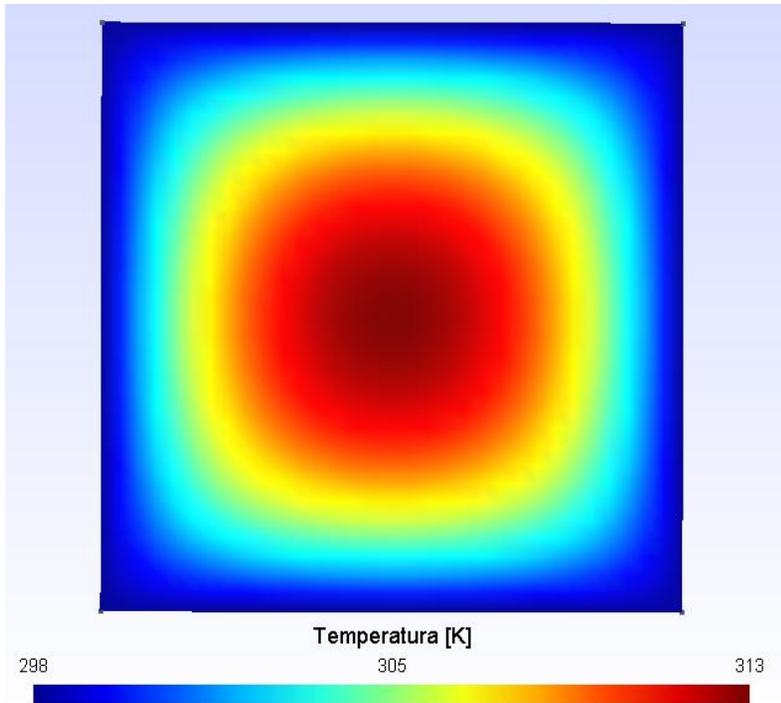


Figura 3. Perfil de temperaturas para un sólido homogéneo con generación interna.

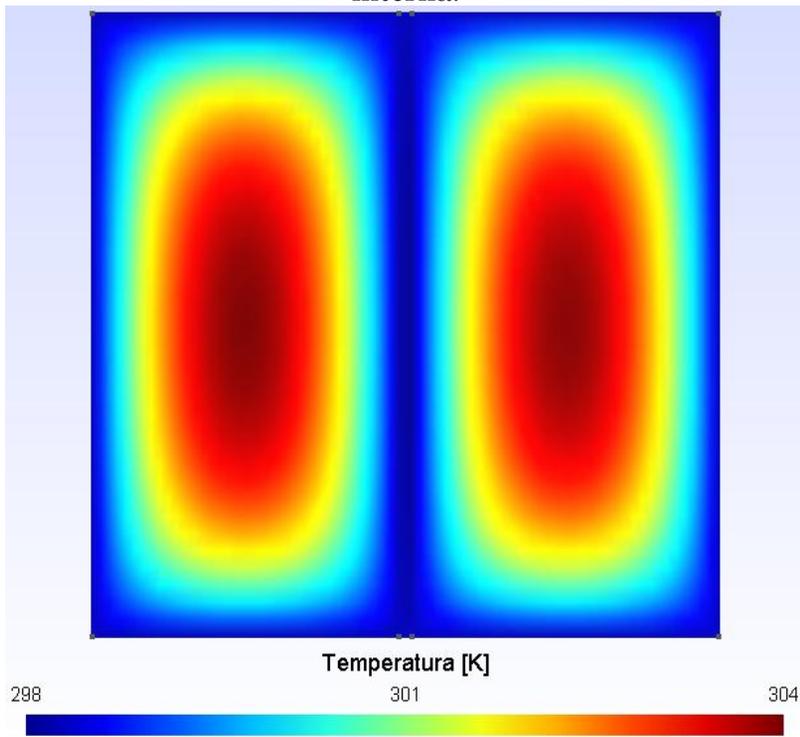


Figura 4. Perfil de temperaturas para el mismo material del caso anterior, aunque introduciendo en el medio una delgada franja (2% longitud) de un material con conductividad térmica diez veces superior.

A partir de observar las imágenes, se ve que la introducción de un material mucho más conductor entre medio logra disminuir la temperatura máxima (de 313 K a 304 K), al igual que los gradientes dentro del sólido. De esta manera, la generación de entropía (que depende de la norma del gradiente) disminuye de manera importante. Así, cabe la posibilidad de analizar de qué manera es más conveniente introducir el material y cuántos puntos de contacto con el exterior debe tener para lograr una generación mínima de entropía.

4. Conclusiones

Se puede ver a partir de los casos anteriores que es importante analizar la generación de entropía de modo de conocer cuáles son las pérdidas y la eficiencia del proceso; sistemas que pueden parecer equivalentes desde la primera ley de la termodinámica pueden presentar diferencias importantes en lo que es su comportamiento desde la segunda ley. El cálculo de las pérdidas por irreversibilidad puede hacerse directamente a partir del formalismo de la Termodinámica de Procesos Irreversibles, para lo cual es necesario conocer las fuerzas en función de la posición y las relaciones constitutivas; la implementación de este tipo de operaciones sobre los software comerciales puede hacerse directamente en la etapa de post procesamiento, permitiendo evaluar alternativas a partir de la entropía total generada.

Bibliografía

- [1]-Bejan, Adrian, “Entropy Generation Minimization: The New Thermodynamics of Finite Size Devices and Finite Time Processes”, *Applied Physics Review*, 1995, pp.1191-1218.
- [2]-Kjelstrup, Signe y Bedeaux, Dick, *Non-Equilibrium Thermodynamics of Heterogeneous Systems*, World Scientific, 2008.
- [3]-De Groot, SybrenRuurds y Mazur, Peter, *Non-equilibrium Thermodynamics*, Dover, 2011.
- [4]-Jou, David, Casas Vázquez, José y Lebon, Georgy, *Extended Irreversible Thermodynamics*, Springer, 2010.
- [5]-Bejan, Adrian, “A study of entropy generation in fundamental heat transfer”, *Transactions of ASME*, 1979, vol. 101, pp.718-725.
- [6]-Bejan, Adrian, *Convection Heat Transfer*, John Wiley & Sons, 2013.
- [7]-Bejan, Adrian, “The concept of irreversibility in heat exchanger design: counterflow heat exchangers for gas to gas applications”, *Transactions of ASME*, 1977, vol. 99, pp.374-380.
- [8]-Lervik, Anders, *EnergyDissipation in Biomolecular Machines*, Tesis de Doctorado, Universidad Noruega de Ciencia y Tecnología, Trondheim, 2012.
- [9]-Van der Ham, Leen, *ImprovingtheSecondLawEfficiency of a Cryogenic Air SeparationUnit*, Tesis de Doctorado, Universidad Noruega de Ciencia y Tecnología, Trondheim, 2011.
- [10]-Volsund, Mari, *ExergyAnalysis of Offshore Oil and Gas Processing*, Tesis de Doctorado, Universidad Noruega de Ciencia y Tecnología, Trondheim, 2014.
- [11]-Bejan, Adrian y Lorente, Sylvie, *Design with Constructal Theory*, John Wiley & Sons, 2008.
- [12]-Zienkiewicz, Olgierd Cecil, *El método de los elementos finitos*, Reverté, 1982.
- [13]-Geuzaine, Christophe y Remacle, Jean-Francois, “GMSH: a three-dimensional finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities”, *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 2009, vol. 79(11), pp. 1309-1331.

TERMODINÁMICA DE NO-EQUILIBRIO Y ESPECTRO DE PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA: UNA HERRAMIENTA PARA LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES FERRIMAGNÉTICOS.

Por ADRIÁN C.RAZZITTE¹, SILVINA BOGGI² Y WALTER G. FANO³

RESUMEN

Se ha investigado la producción de entropía [1], [3] y su evolución en el dominio de la frecuencia durante la aplicación de un campo magnético oscilante en materiales ferrimagnéticos (ferritas) Fig. 1. El espectro de entropía de ferritas de NiZn dopadas con diferente cantidad de SiO₂ ha sido estudiado por simulación numérica.

Durante la aplicación de un campo magnético oscilante el sistema está fuera del equilibrio y la producción de entropía se debe a la polarización dieléctrica y a la polarización magnética [1]. Consideraremos un sistema sujeto a la aplicación de un campo electromagnético $E(\omega)$ y $H(\omega)$ a temperatura constante T . Los datos de la simulación numérica de la producción de entropía debida a la relajación magnética se han correlacionado con un modelo desarrollado por los autores [2]. Para la producción de entropía debida a la relajación dieléctrica se han utilizado datos experimentales. La producción de entropía debida a la respuesta magnética Fig. 2 se puede atribuir a dos mecanismos: movimiento de la pared de dominios y rotación de spin. La producción de entropía debida a la relajación dieléctrica [4] Fig. 3 se puede atribuir al retraso de las distintas contribuciones a la polarizabilidad debidos a los mecanismos involucrados en el transporte de carga dentro del material. En el rango de frecuencia estudiado el efecto de la producción de entropía debida a la relajación dieléctrica es despreciable. No obstante el espectro de producción de entropía resulta una herramienta aceptable para la caracterización de materiales y su posible uso con un determinado fin.

¹Dr. en Cs Químicas, especialidad Fisicoquímica, Prof. Asociado Ded. Exclusiva FIUBA Depto. Química, e-mail:adriancr2007@gmail.com.

² Ing. Química, Magister en Simulación, Prof. Adj DSE. FIUBA Depto. Matemática.

³ Dr. en Ingeniería, Prof. Adj. Ded. Exclusiva Depto. Electrónica FIUBA.

ABSTRACT

An analysis of entropy production and its evolution in the frequency domain upon application of electromagnetic fields to ferrimagnetic material has been investigated. The spectral entropy of NiZn ferrites doped with different amount of SiO₂ has been studied by numerical simulation. The system under the application of an oscillating electromagnetic field is out of equilibrium, since there is entropy production due to the dielectric and magnetic polarization. A system under the application of an electromagnetic fields $E(\omega)=E_0 e^{j\omega t}$ and $H(\omega)=H_0 e^{j\omega t}$ at constant temperature T has been considered. For the numerical simulation of the behavior of the entropy production due to the magnetic relaxation, experimental data have been correlated to a recent published causality model. For the entropy production due to dielectric relaxation, experimental data have been used.

Entropy production related to magnetic response could be associated with two mechanisms: domain wall motion and spin rotation. Entropy production related to dielectric processes could be associated with the delay of the different components of the polarizability as a function of the frequency of the applied field and the correlation with the transport charge mechanism in the material. At the studied frequency range the entropy production due to the dielectric relaxation is negligible. Thus entropy spectra could be a suitable tool for the analysis of the ferrimagnetic materials.

1- Introducción

Los materiales magnéticos sometidos a la aplicación de un campo electromagnético oscilante presentan pérdidas magnéticas y pérdidas dieléctricas las cuales se representan mediante la permeabilidad magnética compleja $\mu = \mu' - j\mu''$ y la permitividad dieléctrica compleja $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$. La pérdida magnética se debe a la diferencia de fase del vector de magnetización y se representa por la parte imaginaria de la permeabilidad compleja μ'' .

El cambio en el vector de magnetización se caracteriza por dos posibles mecanismos: movimiento de la pared de dominios y rotación giromagnética de spin. Esta diferencia de fase del vector magnetización produce un incremento de μ'' . El fenómeno de relajación-resonancia se induce cuando se incrementa la frecuencia. El fenómeno de resonancia se alcanza cuando la frecuencia del campo externo aplicado iguala a la frecuencia de rotación giromagnética de spin o bien a la frecuencia de desplazamiento de la pared de dominios Fig. 4.

Se ha estudiado el espectro de entropía de un sistema a temperatura constante bajo la aplicación de un campo electromagnético oscilante de componentes: $H(\omega) = H_0 e^{j\omega t}$ y $E(\omega) = E_0 e^{j\omega t}$ siguiendo la aproximación sugerida

por Landau [5] y luego desarrollada por S.R.De Groot [3] en la cual la producción de entropía que caracteriza la irreversibilidad del sistema se debe a la tendencia del material a la relajación interna. Siguiendo esta línea de pensamiento Landau [5] y De Groot [3] proponen ecuaciones que vinculan la parte imaginaria de μ y de ε en función de la frecuencia con la producción de entropía.

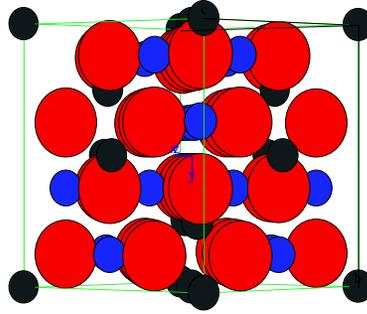


Figura 1. Ferrita: óxido mixto de Ni y Fe de fórmula: NiFe_2O_4

2- Respuesta Magnética en frecuencia

En nuestro caso particular emplearemos para la simulación de $\mu'(\omega)$ y $\mu''(\omega)$ un modelo de nuestra autoría [2] que es una modificación del modelo de E.P. Wohlfarth donde las componentes real (μ') e imaginaria (μ'') de la permeabilidad magnética en función de la frecuencia se expresan como :

$$\mu'(\omega) = 1 + \frac{\omega_d^2 \chi_{d0} (\omega_d^2 - \omega^2)}{(\omega_d^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \beta^2} + \frac{\omega_s^2 \chi_{s0} (\omega_s^2 - \omega^2) + \omega^2 \alpha^2}{(\omega_s^2 - \omega^2 (1 + \alpha^2))^2 + 4\omega^2 \omega_s^2 \alpha^2}$$

$$\mu''(\omega) = \frac{\omega_d^2 \chi_{d0} \omega \beta}{(\omega_d^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \beta^2} + \frac{\omega_s \chi_{s0} \omega \alpha (\omega_s^2 + \omega^2 (1 + \alpha^2))}{(\omega_s^2 - \omega^2 (1 + \alpha^2))^2 + 4\omega^2 \omega_s^2 \alpha^2}$$

Donde ω_d es la frecuencia de resonancia de la pared de dominios, δ el factor de elasticidad, β el factor de amortiguamiento, χ_{so} la susceptibilidad magnética estática, ω_s la frecuencia de resonancia del componente de spin y χ_{do} la susceptibilidad magnética estática asociada a la pared de dominios.

Relación entre las partes real e imaginaria de la permeabilidad magnética.

El sistema es causal: el valor de B al tiempo t , depende del valor de H en inmediato anterior tiempo t , entonces existe una relación directa entre μ' y μ'' : El vínculo está dado a través de las relaciones de Kramers- Krönig:

$$\mu'(\omega) - \mu_1 = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mu''(\chi) d\chi}{\chi - \omega}$$

$$\mu''(\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(\mu'(\chi) - \mu_1) d\chi}{\chi - \omega}$$

Donde:

μ_1 : permeabilidad magnética en alta frecuencia.

$\mu'' = -H_T(\mu' - \mu_1)$ H_T es la transformada de Hilbert

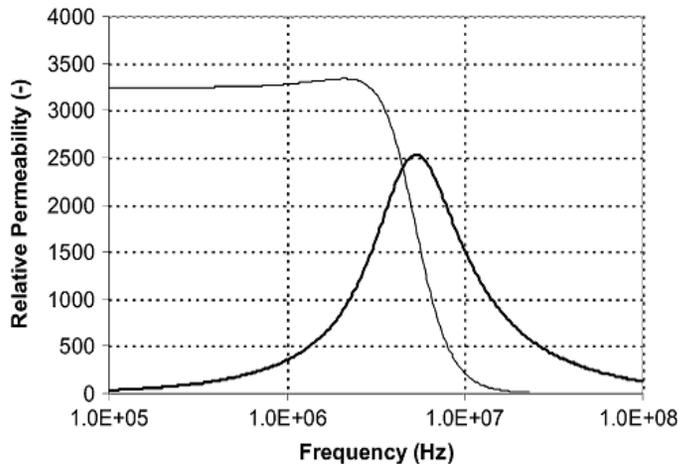


Figura 2. Respuesta magnética en función de la frecuencia

3- Respuesta dieléctrica en frecuencia

Para el análisis de la respuesta dieléctrica [4] y en consecuencia de la producción de entropía de acuerdo con las ecuaciones de Landau y De Groot utilizaremos el conocido modelo de Cole-Cole [6], pues ajusta con los datos experimentales obtenidos.

El modelo Cole-Cole ha sido usado con éxito para describir los datos experimentales de la permitividad dieléctrica de varios materiales en función de la frecuencia. En ese modelo la permitividad dieléctrica depende principalmente de cuatro parámetros:

- Constante dieléctrica estática ϵ_0
- Constante dieléctrica a frecuencia infinita ϵ_∞
- Tiempo de relajación τ_0
- Factor exponencial α

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}]}$$

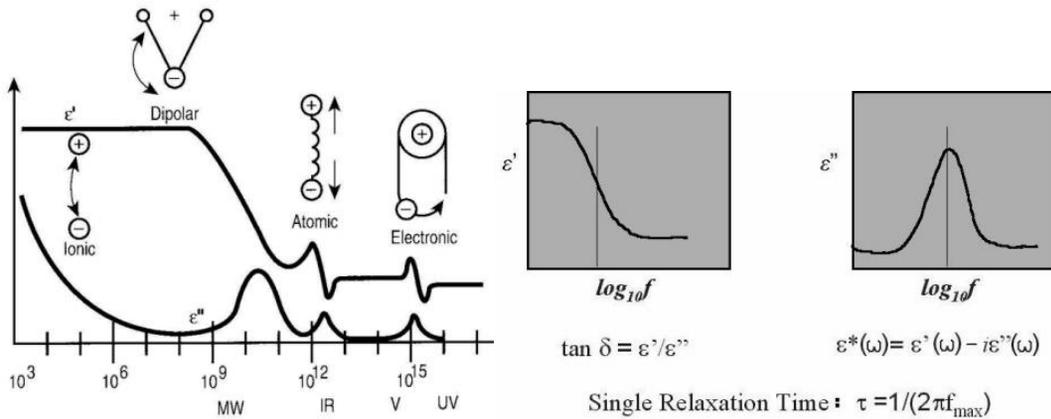


Figura 3. Respuesta dieléctrica en función de la frecuencia

4- Producción de Entropía

Una vez presentados los modelos de respuesta dieléctrica y magnética en frecuencia veremos de qué forma se vincula la producción de entropía con la componente de pérdidas tanto dieléctricas como magnéticas del sistema bajo análisis.

Recordando la ecuación de producción de entropía donde dS_e se refiere al intercambio de entropía con el medio y dS_i a la producción de entropía debida a las irreversibilidades intrínsecas del sistema.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_e}{dt} + \frac{dS_i}{dt}$$

$$\sigma = \frac{dS_i}{dt} = \frac{dS}{dt} - \frac{dS_e}{dt}$$

Siempre, de acuerdo a la Segunda Ley $\sigma \geq 0$

Donde $\sigma = (dS_i/dt)$ es la producción de entropía debida a las irreversibilidades intrínsecas del sistema.

Para los sistemas polarizables bajo la acción de campos electromagnéticos oscilantes S.R. de Groot propuso la ecuación general [3]:

$$T\sigma = -\bar{J}_q \frac{1}{T} \text{grad } T - T \sum_{k=1}^n \bar{J}_k \bullet \text{grad } \frac{\mu_k}{T} + \bar{I} \bullet \bar{E}' + \rho \left(\Delta \bar{E}' \frac{dp'}{dt} + \Delta \bar{B}' \frac{dm'}{dt} \right) - \Pi : \text{Grad } \bar{V}$$

$$\rho \mathbf{p} = \bar{\mathbf{p}} = \kappa \bar{\mathbf{E}}$$

$$\rho \mathbf{m} = \bar{\mathbf{M}} = \chi \bar{\mathbf{H}}$$

p: polarización por unidad de masa

m: magnetización por unidad de masa

Nuestro sistema, es un sólido de pequeñas dimensiones, consideramos:

$T = \text{cte} \rightarrow \text{grad } T = 0$ (no hay flujo de calor):

$$-\vec{J}_q \frac{1}{T} \text{grad } T \equiv 0$$

No hay gradiente de difusión:

$$T \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \bullet \text{grad } \frac{\mu_k}{T} \equiv 0$$

No hay flujo viscoso:

$$\Pi : \text{Grad } \vec{V} \equiv 0$$

Con las consideraciones anteriores la ecuación de producción de entropía propuesta por De Groot resulta, con la consideración de T constante, en la aproximación de equilibrio local con pequeñas variaciones de E y B:

$$T\sigma = \rho \left(\Delta E' \frac{dp'}{dt} + \Delta B' \frac{dm'}{dt} \right)$$

La producción de entropía en un material ferrimagnético está relacionada con la impedancia eléctrica, la energía almacenada, la permeabilidad y la permitividad. Los sistemas reales evolucionan en el dominio del tiempo pero, las mediciones eléctricas se realizan en el dominio de la frecuencia. En nuestro caso particular σ estará relacionado con las componentes imaginarias de la permitividad dieléctrica y la permeabilidad magnética en función de la frecuencia del campo electromagnético aplicado al sistema.

Empleando la Transformada de Fourier para la transformación tiempo-frecuencia, el espectro de producción de entropía, para un sistema bajo la aplicación de campos electromagnéticos oscilantes de frecuencia ω , tomará la forma:

$$\sigma(\omega) = \sigma_D(\omega) + \sigma_m(\omega)$$

Donde los subíndices D y m indican las contribuciones a la producción de entropía debida a las contribuciones de la respuesta dieléctrica y la respuesta magnética respectivamente

Para fines prácticos empleamos una aproximación debida a Landau y Lifchitz [5]

$$T\sigma = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{2} (\bar{E} + \bar{E}^*) \frac{1}{2} (-i\omega\epsilon\bar{E} + i\omega\epsilon^*\bar{E}^*) + \frac{1}{2} (\bar{H} + \bar{H}^*) \frac{1}{2} (-i\omega\mu\bar{H} + i\omega\mu^*\bar{H}^*) \right)$$

Luego de algunas manipulaciones algebraicas:

$$T\sigma = \frac{\omega}{4\pi} (\epsilon''(\omega) |\bar{E}|^2 + \mu''(\omega) |\bar{H}|^2)$$

En un período ($2\pi/\omega$) tendremos para la producción de entropía:

$$\sigma(\omega) = (\epsilon''(\omega) |\bar{E}|^2 + \mu''(\omega) |\bar{H}|^2) / 2T$$

Donde T es la temperatura del sistema bajo análisis considerando el proceso isotérmico.

La función puede ser separada en dos componentes: una debida a la relajación dieléctrica, con subíndice D y otra debida a la relajación magnética con subíndice m :

$$\sigma_m(\omega) = (\mu''(\omega) |\bar{H}|^2) / 2T$$

$$\sigma_D(\omega) = (\epsilon''(\omega) |\bar{E}|^2) / 2T$$

Por otro lado, la componente de magnetización se puede separar en dos contribuciones:

Contribución del spin electrónico a la magnetización: está dada por la siguiente ecuación: $\mu = 1 + \chi$, χ : susceptibilidad magnética.

$$\chi_s = \frac{(\omega_s - j\omega\alpha)\omega_s\chi_{s0}}{(\omega_s - j\omega\alpha)^2 - \omega^2}$$

ω_s : frecuencia de resonancia de spin.

α : factor de amortiguamiento.

χ_{s0} : susceptibilidad magnética estática.

Contribución del desplazamiento de la pared de dominios a la magnetización:

$$\chi_d = \frac{\omega_d^2\chi_{d0}}{\omega_d^2 - \omega^2 - j\omega\beta}$$

ω_d :frecuencia de resonancia de la pared de dominios.

β : factor de amortiguamiento (damping)

χ_{d0} : susceptibilidad magnética estática.

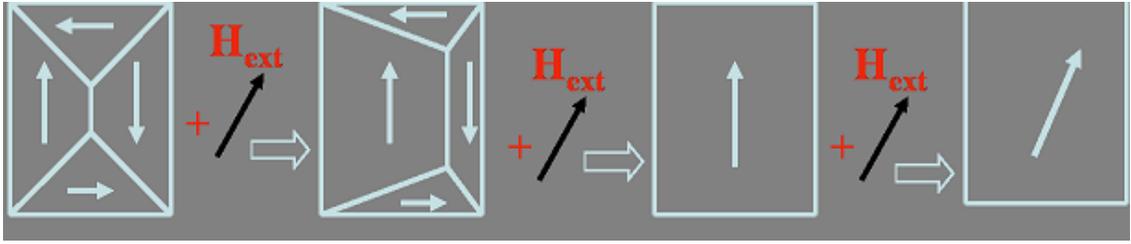


Figura 4. Contribución de los dominios magnéticos a la magnetización: desplazamiento de la pared de dominios y cambio del vector de magnetización bajo la aplicación de un campo magnético externo H .

En consecuencia la componente de pérdidas de la permeabilidad se puede separar en:

$$\mu''_d(\omega) = \frac{\omega_d^2 \chi_{d0} \omega \beta}{(\omega_d^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \beta^2}$$

$$\mu''_s(\omega) = \frac{\omega_s \chi_{s0} \omega \alpha (\omega_s^2 + \omega^2 (1 + \alpha^2))}{(\omega_s^2 - \omega^2 (1 + \alpha^2))^2 + 4\omega^2 \omega_s^2 \alpha^2}$$

$\mu''_d(\omega)$: Parte imaginaria de la permeabilidad correspondiente al movimiento de la pared de dominio.

$\mu''_s(\omega)$: Parte imaginaria de la permeabilidad correspondiente a la resonancia de spin.

Por consiguiente la contribución magnética a la producción de entropía se puede desdoblar en una suma de dos contribuciones relacionadas con la producción de entropía debida al movimiento de la pared de dominio y a la resonancia de spin [10]:

$$\sigma_m(\omega) = \sigma_m^d(\omega) + \sigma_m^s(\omega)$$

$$\sigma_m(\omega) = (\mu''(\omega)|\bar{H}|^2)/2T = (\mu_d''(\omega)|\bar{H}|^2)/2T + (\mu_s''(\omega)|\bar{H}|^2)/2T$$

La producción total de entropía será:

$$\sigma(\omega) = \sigma_m^d(\omega) + \sigma_m^s(\omega) + \sigma_D(\omega)$$

La simulación numérica de la permeabilidad magnética y de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia presenta una buena correlación con los datos experimentales.

5- Ejemplo de aplicación [10]

Ferrita espinela NiZn dopada con SiO₂: 0%, 0.3% y 0.5% en peso

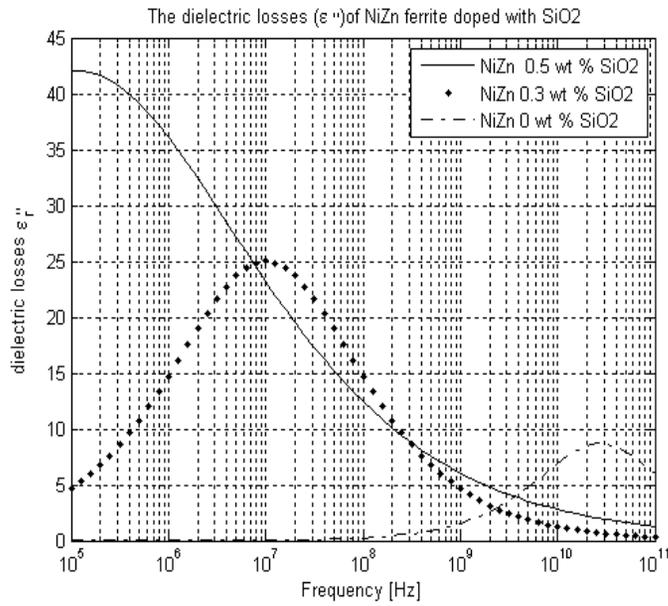


Figura 5. Parte imaginaria de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia para la ferrita de NiZn dopada con diferentes cantidades de SiO₂

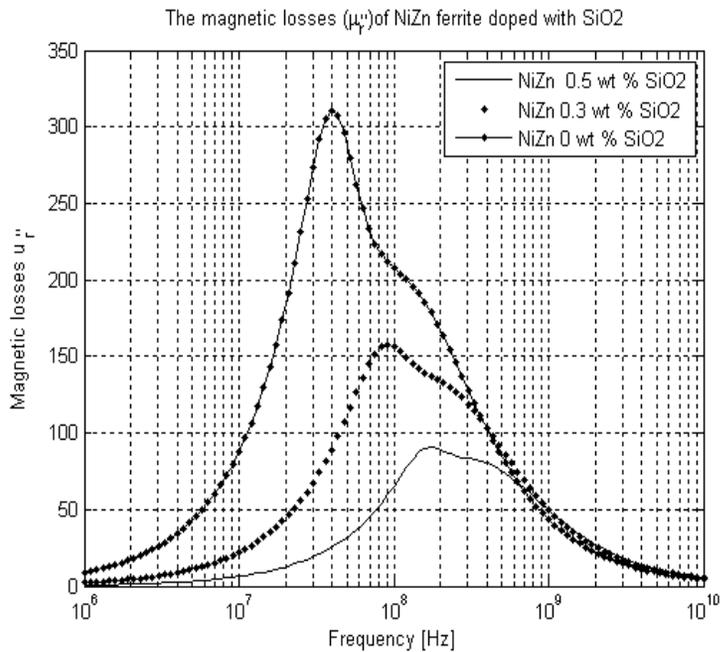


Figura 6. Parte imaginaria de la permeabilidad magnética en función de la frecuencia para la ferrita NiZn dopada con diferentes cantidades de SiO₂

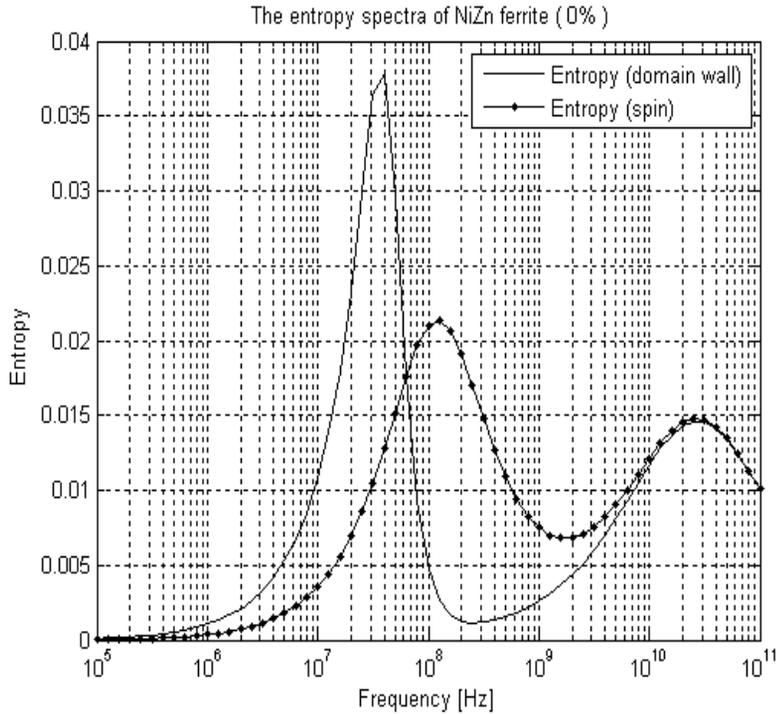


Figura 7. Espectro de entropía de la ferrita NiZn donde se muestran las curvas asociadas a la entropía producida por el movimiento de la pared de dominios y por la relajación de spin.

6- Análisis y Conclusiones [10]

Desde el punto de vista Termodinámico inferimos que el incremento en la producción de entropía puede ser atribuido a la dificultad para magnetizar el material debido a la presencia de un material no-magnético segregado en los bordes de grano.

La producción de entropía debida a la contribución dieléctrica se atribuye a la disipación de energía relacionada con el cambio de orientación de la carga espacial o bien al cambio de orientación dipolar.

La producción de entropía debida a la contribución magnética se debe a la disipación de energía producida por el desplazamiento de la pared de dominio y a la relajación de spin.

La muestra con 0.5% SiO₂ evidencia una elevada producción de entropía atribuida a la pérdida dieléctrica

La respuesta dieléctrica en ferritas está relacionada con el mecanismo de conducción, intercambio electrónico Fe⁺³/Fe⁺² y transferencia de huecos Ni⁺³/Ni⁺² hacia los sitios octaédricos, que resulta del desplazamiento de portadores de carga en la dirección del campo aplicado, lo cual determina la polarización de las ferritas. La producción de entropía en este intervalo de frecuencias se debería atribuir a este efecto.

Bibliografia

- [1] Baker-Jarvis, James Phys Rev E, 72,066613 (2005)
- [2] W.G.Fano, S.Boggi, A.C.Razzitte, Physica B 403, 526-530, (2008)
- [3] De Groot, Sybren Ruurds y Mazur, Peter, *Non-equilibrium Thermodynamics*, Dover, 1984.
- [4] Jonscher, Andrew K. *The Universal Dielectric Response*, Nature 267, 673 (1977)
- [5] Landau, Lev Davidovich et Lifshitz Evgeny *Electrodinamique des milieux continus* Ed.MIR Moscou 1969.
- [6] K.S.Cole-R.H.Cole J.Chem. Phys. 9, 341 (1941)
- [7] Mangui Han et al Applied Physics Letters 90 192507 (2007)
- [8] A.C. Razzitte, W.G.Fano, S.E. Jacobo. Physica B 354, 228(2004)
- [9] A.C.Razzitte. , S.E. Jacobo, W.G.Fano. J.Appl. Phys 87 (9) (6232) (2000)
- [10]S.Boggi, A.C.Razzitte,W.G.Fano Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics. Volume 38, Issue 2, Pages 175–183 (2013)

PALABRAS DE CIERRE

Llegamos así al final del Segundo Seminario de ECAMAT y queremos agradecerle al Dr. Adrian Razzitte y su grupo por las presentaciones y calidad de los trabajos expuestos a lo largo de esta jornada.

Un agradecimiento muy especial al Presidente de la Academia el Dr. Marcelo Salerno y al Director del Instituto de Estudios de Ciencia y Tecnología “Amílcar Argüelles” el Dr. Fausto Gratton y al personal administrativo de esta Institución por brindarnos el lugar para llevar a cabo esta actividad y todo su asesoramiento.

Y a todos los que se acercaron a la Academia y ayudan a que esta iniciativa crezca en cada nueva convocatoria esperamos verlos nuevamente.

Muy buenas tardes.

GALERÍA DE IMÁGENES DEL EVENTO





Mesa Directiva

2015-2017

Presidente

Dr. Marcelo Urbano Salerno

Vicepresidente 1º

Dr. Fausto T. Gratton

Vicepresidente 2º

Ing. Luis A. de Vedia

Secretario

Dr. Mario J. Solari

Prosecretario

Dr. Alberto C. Riccardi

Tesorero

Ing. Juan Carlos Ferreri

Protesorero

Dr. Federico M. Pégola