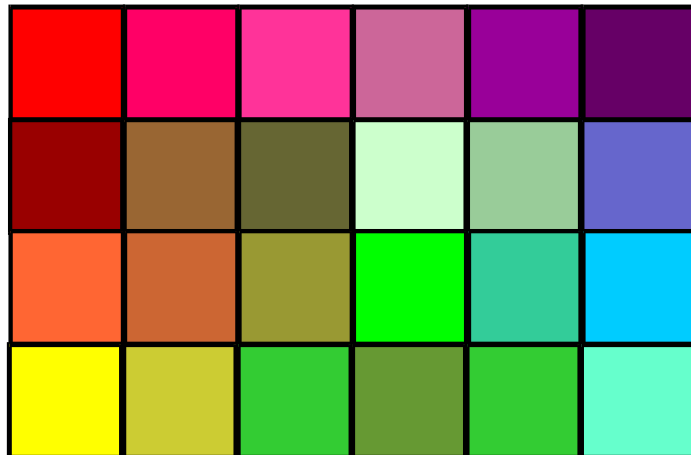


Termodinámica irreversible (versión resumida)



Vamos a tratar con sistemas fuera del equilibrio termodinámico.

*) Un sistema está fuera del equilibrio porque T , P , μ o cualquier parámetro intensivo no es el mismo en todos sus puntos

Ver figura: simbolizado por diferentes colores.

*) Vamos a usar **formulación entrópica**, así que los **parámetros intensivos** que usamos son $1/T$, P/T , $-\mu/T$ etc...en general: F_k

*) En general si los parámetros extensivos son X_k (k los numeramos: $X_0 = U$, $X_1 = V$,) el parámetro intensivo correspondiente es:

$$F_k \equiv \frac{\partial S}{\partial X_k}$$

*) Estudiaremos **sistemas poco apartados del equilibrio**. F_k varía poco de punto a punto de modo que a cada volumen infinitesimal se pueda aplicar la ec. fundamental del equilibrio

Densidad volumétrica

Un sistema continuo lo tratamos como una serie de subsistemas infinitesimales, cada uno de volumen $V = \text{cte}$

Definimos la **densidad volumétrica** de cualquier parámetro extensivo y le damos como nombre una letra minúscula:

$$x_k(x, y, z, t) = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{X_k}{V} \quad (x, y, z = \text{coordenadas}, t = \text{tiempo})$$

Llamando, como antes, F_k al **parámetro intensivo entrópico**, que corresponde a X_k :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu_1}{T} dN_1 - \frac{\mu_2}{T} dN_2 + \dots \equiv \sum_k F_k dX_k \quad X_0 = U; X_V = V; X_1 = N_1; X_2 = N_2; \dots$$
$$F_0 \equiv \frac{\partial S}{\partial X_0} = \frac{1}{T}; F_V \equiv \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}; F_1 \equiv \frac{\partial S}{\partial X_1} = -\frac{\mu_1}{T}; F_2 = -\frac{\mu_2}{T}$$

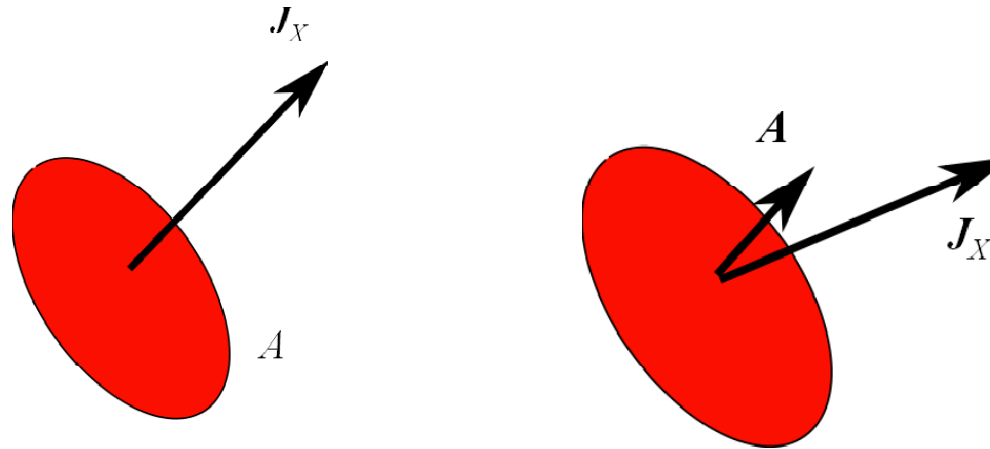
Por unidad de volumen (desaparece la variable V):

$$ds = \sum_k F_k dx_k$$

Densidad de corriente

Se define **densidad de corriente** del parámetro X_k , como un vector cuyo módulo es la cantidad dX_k que atraviesa una sección infinitesimal (área roja) de área A colocada perpendicular a la corriente, por unidad de tiempo y de superficie, y cuya dirección es la de la corriente.

$$J_k \equiv \frac{1}{A} \frac{dX_k}{dt}$$



En general cuando \mathbf{A} (vector) no es paralelo a \mathbf{J}_X , la cantidad de X que atraviesa en un tiempo dt es:

$$dX_k = \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{A} dt$$

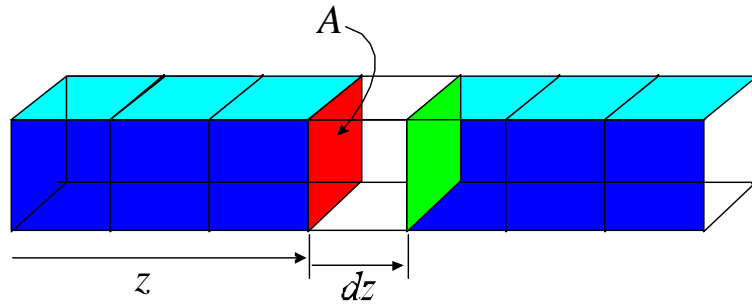
Cantidad de X creada (o destruida) por unidad de tiempo y volumen en un punto:

$$\dot{x}_k \equiv \frac{\partial x_k}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k \quad \text{Si } X \text{ se conserva: } \dot{x} = 0 \text{ en todos puntos}$$

* Por principios fundamentales $\dot{u} = 0$ y $s \geq 0$

* Sólo consideraremos situaciones en que los demás X se conserven

Corriente de calor y de entropía



Caso unidimensional: Si en un tiempo dt un subsistema le pasa al siguiente dU energía, dN_1 moles de componente 1, dN_2 de componente 2 etc, la entropía que le ha cedido está dada por la ecuación fundamental diferencial (a $V = \text{cte}$):

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{\mu_1}{T} dN_1 - \frac{\mu_2}{T} dN_2 + \dots \equiv \sum_k F_k dX_k$$

La parte derecha es la energía transmitida menos el trabajo (en distintas modalidades, químico, eléctrico, magnético), divididos por T , es decir *el calor transmitido de un elemento al siguiente, dividido por T* .

Dividiendo por Adt se tiene pues:

$$J_S = \frac{J_Q}{T} = \sum_k F_k J_k$$

Calculando la divergencia, operando y sustituyendo, el ritmo de producción de entropía, por unidad de volumen queda:

$$\dot{s} = \sum_k \vec{\nabla} F_k \cdot \mathbf{J}_k$$

Se llama **afinidad** del parámetro X_k al gradiente de F_k

$$\mathcal{F}_k \equiv \vec{\nabla} F_k$$

Coeficientes cinéticos en sistemas resistivos y lineales

Relación afinidad y corriente: normalmente $J_k(t)$ depende de las afinidades en tiempos anteriores, ejemplo: corriente en un circuito RL. Consideraremos solamente casos en que esto no ocurra (sistema resistivo o markoffiano).

Sistema resistivo: $J_k(t) = J_k(\mathcal{F}_1(t), \mathcal{F}_2(t), \dots, F_1(t), F_2(t), \dots)$ (en el mismo instante t)

Desarrollo de Taylor en varias variables: $J_k(t) = \sum_j L_{jk} \mathcal{F}_j + \frac{1}{2!} \sum_{ij} L_{ijk} \mathcal{F}_j \mathcal{F}_i + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} L_{ijk} \mathcal{F}_h \mathcal{F}_i \mathcal{F}_j + \dots$

Sistema lineal: todos los términos excepto el primero son despreciables

Coeficientes cinéticos: $L_{jk} \equiv \left(\frac{\partial J_k}{\partial \mathcal{F}_j} \right)_{J_k=0}$

Teorema de Onsager: $L_{jk} = L_{kj}, \forall j, k$ (si no hay campo magnético, demostrado mediante teoría de fluctuaciones)

Simetría de los coeficientes cinéticos: teorema de Onsager

Por supuesto, los coeficientes cinéticos dependen de los parámetros intensivos. Lars Onsager (1931), usando teoría de las fluctuaciones (Física Estadística), y debido a la invarianza de las leyes físicas bajo la inversión temporal y cambio simultáneo del sentido del campo magnético demostró que :

$$L_{jk}(\mathbf{B}_e) = L_{kj}(-\mathbf{B}_e)$$

Si no hay campo magnético los coeficientes son simétricos y la relación entre corrientes y afinidades, para sistemas puramente resistivos y lineales queda:

$$J_k = \sum_j L_{jk} \mathcal{F}_j$$

Efectos termoeléctricos

Consideremos una barra de metal larga y estrecha (caso unidimensional) por la que pueden moverse electrones y también propagarse calor.

Tomemos como parámetros extensivos entrópicos: la energía U y el número N de electrones (no el de moles: $N = N_A \times N_{mol}$) la densidad de energía u y la densidad de electrones $n = n^0$ de electrones por m^3

Los parámetros intensivos correspondientes serán $1/T$ y $-\mu/T$, donde también μ es el potencial químico por partícula :

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_S = \frac{1}{N_A} \left(\frac{\partial U}{\partial N_{mol}} \right)_S = \frac{\mu_{mol}}{N_A}$$

En presencia de un campo eléctrico estacionario externo

$$\mu = \mu_c + e\phi$$

donde μ_c es el potencial químico en ausencia de campo, ϕ el potencial eléctrico y e la carga del electrón

Ecuaciones dinámicas

$$\begin{aligned} -J_N &= L_{11} \frac{1}{T} \nabla \mu + L_{12} \nabla \frac{1}{T} \\ J_Q &= L_{12} \frac{1}{T} \nabla \mu + L_{22} \nabla \frac{1}{T} \end{aligned}$$

Ecuaciones dinámicas

Las familiares conductividad eléctrica y térmica κ , y σ están definidas por:

$$J_N (\equiv J_{\text{carga}} / e) = \frac{\sigma}{e} E = -\frac{\sigma}{e} \nabla \phi = -\frac{\sigma}{e^2} \nabla \mu \quad (\text{con } T = \text{cte}, \mu_c = \text{cte y sólo } \phi \text{ varía})$$

$$J_Q = -\kappa \nabla T \quad (\text{con } J_N = 0, \text{ y } J_Q \neq 0)$$

Sustituyendo en las ecuaciones dinámicas y operando podemos dar significado físico a algunos coeficientes cinéticos

$$\sigma = \frac{e^2 L_{11}}{T} \quad \kappa = \frac{L_{11} L_{22} - L_{12}^2}{T^2 L_{11}}$$

Además se define el coeficiente Seebeck (o termoeléctrico) como: $\varepsilon = \frac{-L_{12}}{e T L_{11}}$

Sustituyendo todo, con esas definiciones, la ecuaciones dinámicas quedan

$$\begin{aligned} -J_N &= \left(\frac{T\sigma}{e^2} \right) \frac{1}{T} \nabla \mu - \left(\frac{T^2 \sigma \varepsilon}{e} \right) \nabla \frac{1}{T} \\ J_Q &= - \left(\frac{T^2 \sigma \varepsilon}{e} \right) \frac{1}{T} \nabla \mu + (T^3 \sigma \varepsilon^2 + T^2 \kappa) \nabla \frac{1}{T} \end{aligned}$$

Que relacionan corrientes y afinidades en el caso unidimensional cuando puede haber flujo de calor y electrones

Eliminando el gradiente de μ se obtiene:

$$J_S \equiv \frac{J_Q}{T} = \varepsilon e J_N + T \kappa \nabla \frac{1}{T}$$

Que da la corriente de calor en función de la de electrones y el gradiente de T cuando hay flujo de calor y de electrones

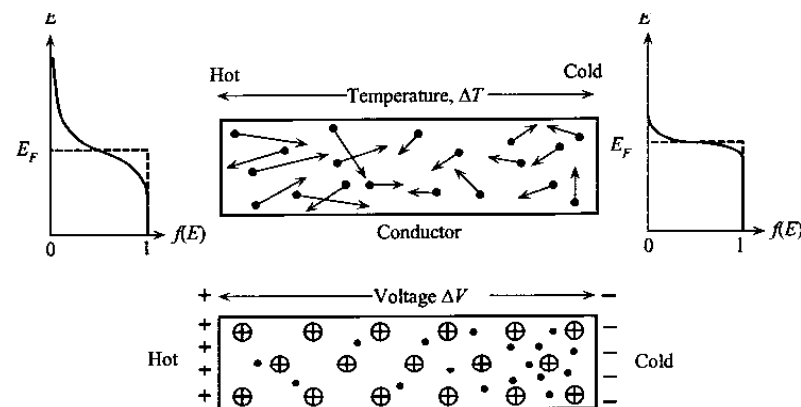
Efecto Seebeck: fundamento

El efecto Seebeck consiste en que cuando hay diferencia de temperatura entre los extremos de un cable metálico aparece también una diferencia de potencial eléctrico. Es decir, **si un conductor está en equilibrio eléctrico pero no térmico ya no es equipotencial** (la condición de equilibrio electroquímico es $J_N = 0$, no $\phi = \text{cte}$).

Un metal está compuesto por átomos fijos positivos y electrones móviles cargados negativamente.

Los electrones se comportan como un gas : la densidad es mayor que la media en los sitios más fríos, que se hacen eléctricamente más negativos que el resto. Opuestamente la densidad es menor en los sitios calientes, que se hacen positivos. La diferencia de densidad es pequeña porque el campo eléctrico creado tiende a evitar las diferencias de densidad, que serían grandes si los electrones no tuvieran carga.

Una explicación cuantitativa exige el conocimiento de la Física Estadística Cuántica. Un cálculo considerando los electrones como gas ideal clásico da resultados muy erróneos, POR ORDENES DE MAGNITUD

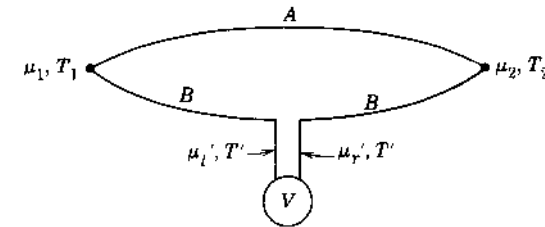


The Seebeck effect. A temperature gradient along a conductor gives rise to a potential difference.

Efecto Seebeck: par termoeléctrico

Consideremos dos cables eléctricos (caso unidimensional) de metales distintos A y B. Soldados por los extremos y las soldaduras conectadas a dos puntos de temperaturas distintas $T_1 < T_2$.

En el conductor B se intercala un microvoltímetro (que no deja pasar la corriente, pero sí calor).



Entonces $J_N = 0$ en cualquier punto de los dos conductores.

Escribiendo la primera ecuación dinámica en un punto cualquiera de A o de B:

$$0 = L_{11} \frac{1}{T} \nabla \mu + L_{12} \nabla \frac{1}{T} = L_{11} \frac{1}{T} \nabla \mu - L_{12} \frac{\nabla T}{T^2} \Rightarrow \nabla \mu = \frac{L_{12}}{TL_{11}} \nabla T = -e \varepsilon \nabla T$$

La diferencia de potencial electroquímico entre 1 y 2 se obtiene integrando a lo largo del conductor A:

$$\mu_2 - \mu_1 = -e \int_1^2 \varepsilon_A(T) dT \quad (1)$$

La diferencia de potencial electroquímico entre los extremos del voltímetro (r y l) se obtiene integrando a lo largo del conductor B:

$$\mu_2 - \mu'_r = -e \int_r^2 \varepsilon_B(T) dT \quad (2) \quad \mu'_l - \mu_1 = -e \int_1^l \varepsilon_B dT \quad (3)$$

Combinando las ecuaciones: (3) - (2) - (1) y teniendo en cuenta que

$$\int_1^l \varepsilon_B(T) dT + \int_r^2 \varepsilon_B(T) dT = \int_1^2 \varepsilon_B(T) dT$$

Además $\mu'_{cl} = \mu'_{cr}$, luego:
(VER NOTA SIGUIENTE)

$$V = \frac{1}{e} (\mu'_r - \mu'_l) = \int_{T_1}^{T_2} [\varepsilon_B(T) - \varepsilon_A(T)] dT$$

$$V \cong (\varepsilon_B - \varepsilon_A)(T_2 - T_1)$$

Si ε_A y $\varepsilon_B \cong \text{ctes}$ (para ΔT no muy grande)

Potencial químico de los electrones

Los electrones de un metal se comportan aproximadamente como un gas cuántico, que obedece a la estadística de Fermi-Dirac.

Para un **gas ideal de Fermi**, el potencial químico está dado implícitamente por la ecuación (Landau, 55.5):

$$n = \frac{2m(k_B T)^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{z^{1/2} dz}{e^{(z - \mu_c / k_B T)}}$$

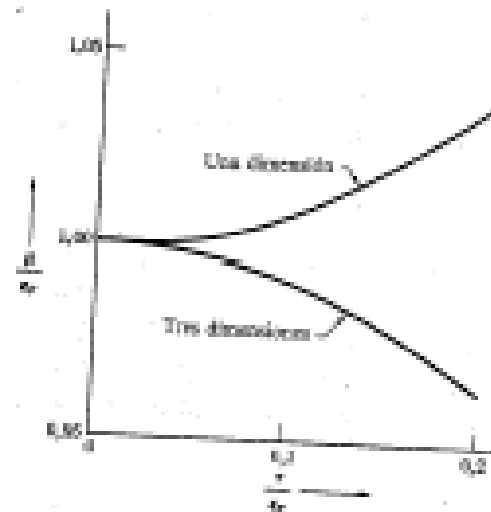
Para $T = 0$ sale

$$\mu_c(T = 0) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \equiv E_F \approx 50000 \text{ K} \quad \text{Energía de Fermi}$$

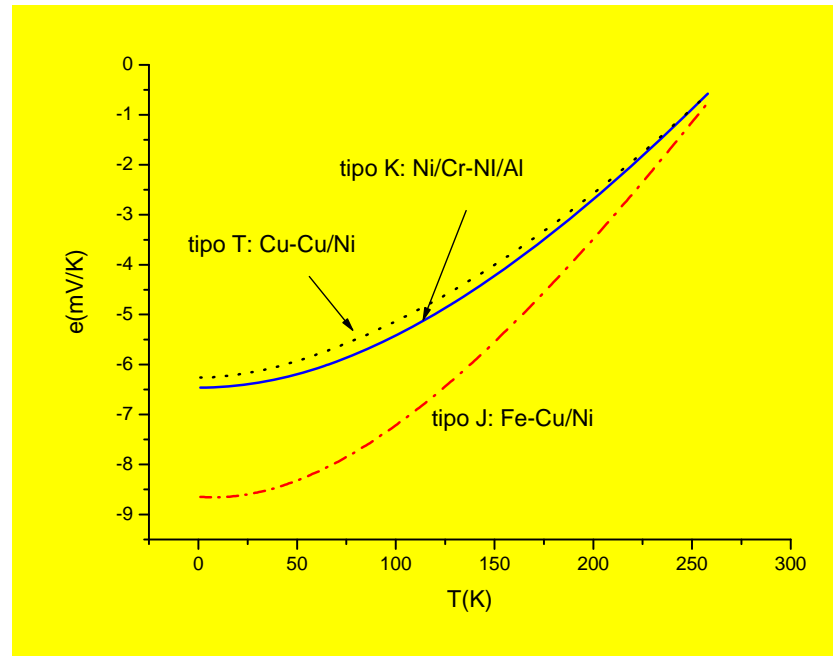
Para $T \ll E_F / k_B$

$$\mu_c(n, T) = E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 + \dots \right]$$

(Callen 18.38, pag 407)



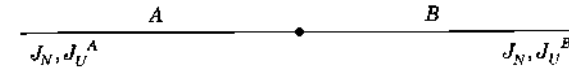
Efecto Seebeck III



Coeficiente termoelectrico relativo para varios tipos de termopares

Efecto Peltier (1834)

Consideremos un cable conductor formado por dos metales distintos A y B, mantenido todo él a $T = \text{cte}$. Por el cable circula una corriente eléctrica eJ_N .



En la unión se genera (o consume) calor

se tiene $T = \text{cte}$, $\nabla(1/T) = 0$, y según las ecuaciones dinámicas (eliminando $\nabla\mu$) se tiene, en cada conductor:

$$J_Q = T\varepsilon J_N + T^2 \kappa \nabla \frac{1}{T} = T\varepsilon J_N$$

En la unión resulta que $J_Q^A \neq J_Q^B$, es decir

$$J_Q^B - J_Q^A = T(\varepsilon_B - \varepsilon_A)eJ_N$$

Que representa el calor consumido (si la corriente va de A a B) en la unión por unidad de sección.

El coeficiente Peltier de la unión se define como:

$$\pi_{AB} \equiv \frac{J_Q^B - J_Q^A}{eJ_N} = T(\varepsilon_B - \varepsilon_A) \quad (2^{\text{a}} \text{ relación de Kelvin})$$

Algunas aplicaciones importantes

Medida de diferencia de temperaturas. Como se ha visto anteriormente un par termoeléctrico produce un voltaje no nulo cuando los extremos están a diferente temperatura. Para diferencias no muy grandes $\varepsilon_B - \varepsilon_A$ es casi constante y la diferencia es prácticamente proporcional al voltaje medido. Se utilizan termopares de aleaciones metálicas diferentes que dan voltajes de microvoltios.

Frecuentemente se asocian en serie para dar voltajes mayores.

El sistema mide directamente diferencias de temperatura (sin medir cada temperatura por separado) pero se puede usar para medir temperatura absoluta de un extremo si la del otro es conocida.

Generador eléctrico, frigorífico. Poniendo una resistencia (u otro elemento alimentado con corriente eléctrica) en lugar de un voltímetro el termopar actúa como generador eléctrico. Se utilizan semiconductores dopados tipo N y P que tienen el coeficiente Seebeck grande y de signo opuesto. Debido al efecto Peltier el termopar funciona como una máquina térmica que produce directamente energía eléctrica extrayendo calor de un foco caliente y cediendo parte de ella al foco frío, cediendo el resto en forma de trabajo eléctrico.

El método se puede usar también a la inversa **como frigorífico**, alimentando con corriente para llevar calor de un foco frío a uno caliente

El rendimiento es el de Carnot (el proceso es reversible entonces) si la conductividad eléctrica de los elementos del termopar es infinita y la conductividad térmica nula.

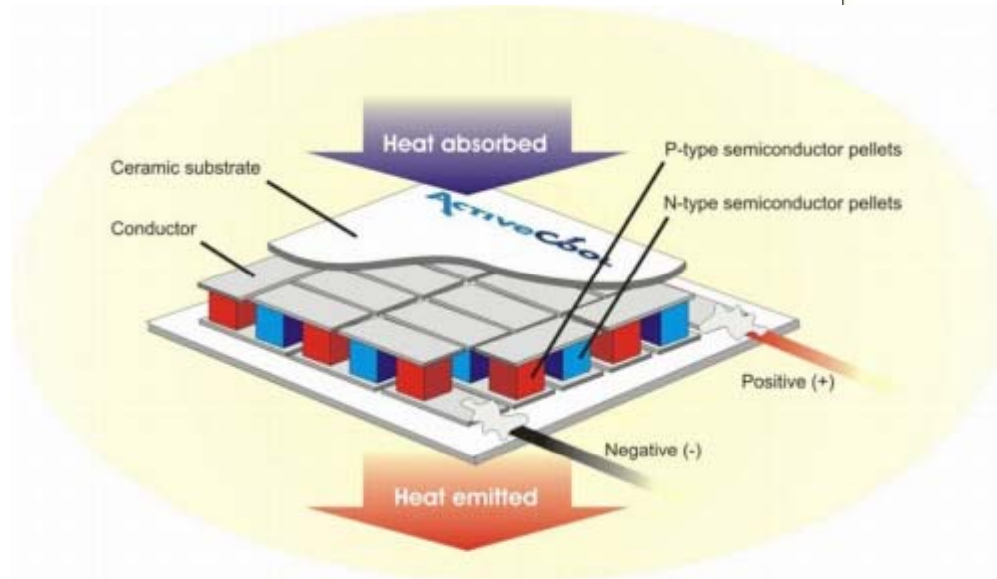
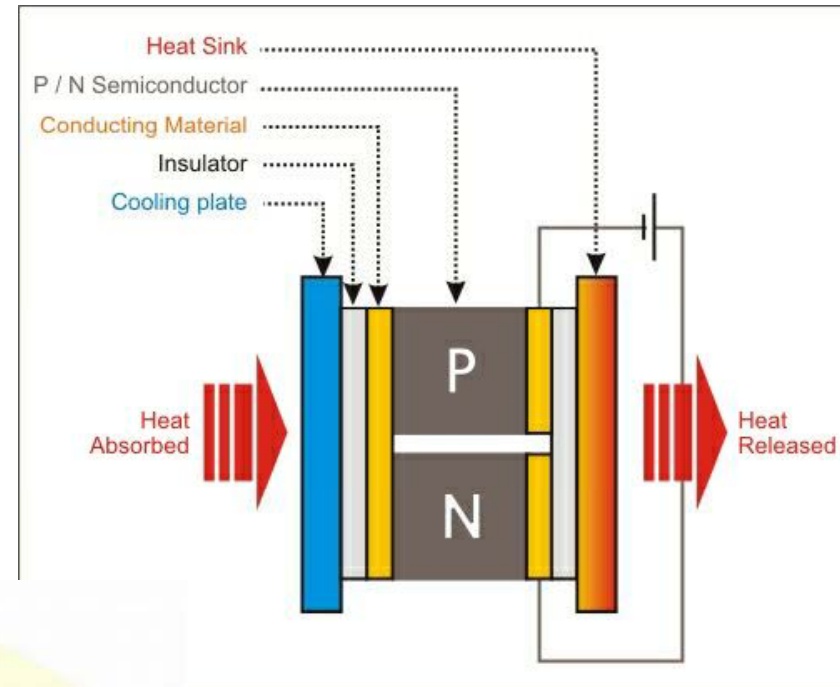
Actualmente se investiga en la búsqueda de materiales con el mayor rendimiento posible (a día de hoy lo obtenido es un 20% del rendimiento de Carnot)

Refrigeración termoeléctrica

MATERIALES

típico Bi_2Te_3 (dopado N o P)

otros: PbTe, SiGe, BiSb



Efecto Thomson

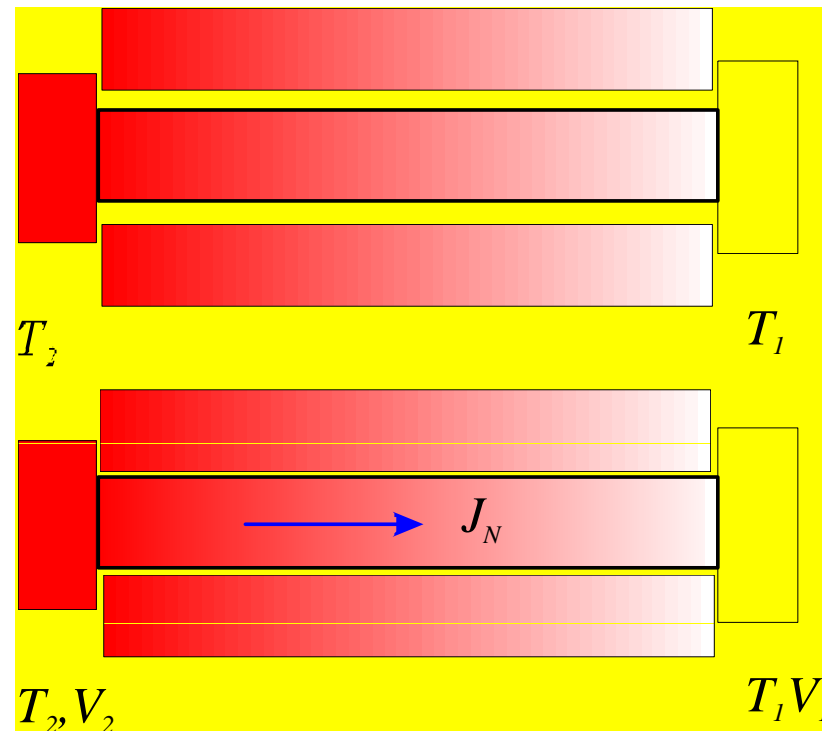
Consideremos un cable conductor de modo que sus extremos están a temperatura distinta y por tanto está conduciendo calor y hay un gradiente de temperatura.

Ahora aplicamos un reservorio externo que obligue a mantener la misma distribución de temperaturas de antes y hacemos pasar una corriente estacionaria por la barra.

La energía interna total no se conserva en la barra, sino que el medio exterior está consumiendo calor, para mantener la situación estacionaria.

$$\dot{u} = \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot J_U \quad \text{Pero en sit. estacionaria: } \frac{\partial u}{\partial t} = 0$$

Luego debemos determinar $\nabla \cdot J_U$ lo que nos da la energía consumida por el medio exterior, por unidad de tiempo y volumen



Efecto Thomson

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_U = \nabla \cdot (\mathbf{J}_Q + \mu \mathbf{J}_N) = \nabla \cdot \mathbf{J}_Q + \nabla \mu \cdot \mathbf{J}_N + \underbrace{\mu \nabla \cdot \mathbf{J}_N}_{=0} = \nabla \cdot \mathbf{J}_Q + \nabla \mu \cdot \mathbf{J}_N$$

Usamos ahora las ecuaciones dinámicas para eliminar $\vec{\nabla} \cdot \mathbf{J}_Q$ & μ en función de \mathbf{J}_N y $1/T$

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_U = \nabla \cdot \left(T \varepsilon \mathbf{J}_N + T^2 \kappa \nabla \frac{1}{T} \right) + \left(-\frac{e^2}{\sigma} \mathbf{J}_N + T^2 e \varepsilon \nabla \frac{1}{T} \right) \cdot \mathbf{J}_N \quad \text{Simplificando:}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_U = T \vec{\nabla} \varepsilon \cdot (e \mathbf{J}_N) + \vec{\nabla} \cdot \left(T^2 \kappa \vec{\nabla} \frac{1}{T} \right) - \frac{(e \mathbf{J}_N)^2}{\sigma}$$

El término central sólo depende de la distribución de temperaturas en la barra, que es la misma que cuando no había corriente. Entonces era nulo, porque todo lo demás de la ecuación era cero. Por tanto también se anula ahora.

Además ε sólo depende de la temperatura de cada sitio: $\vec{\nabla} \varepsilon = \frac{d\varepsilon}{dT} \vec{\nabla} T$

Finalmente:

$$\dot{u} = \nabla \cdot \mathbf{J}_U = -\frac{(e \mathbf{J}_N)^2}{\sigma} + T \frac{d\varepsilon}{dT} \vec{\nabla} T \cdot (e \mathbf{J}_N)$$

Coefficiente Thomson:

$$\tau \equiv \frac{\dot{u}(\text{Thomson})}{\vec{\nabla} T \cdot (e \mathbf{J}_N)} = T \frac{d\varepsilon}{dT}$$

Calor disipado por efecto Joule, por unidad de volumen

Calor absorbido por unidad de volumen, por efecto Thomson, cuando hay gradiente de T

Primera relación de Kelvin:
derivando la 2ª relación de Kelvin respecto de T

$$\frac{d\pi_{AB}}{dT} + \tau_A - \tau_B = \varepsilon_A - \varepsilon_B$$