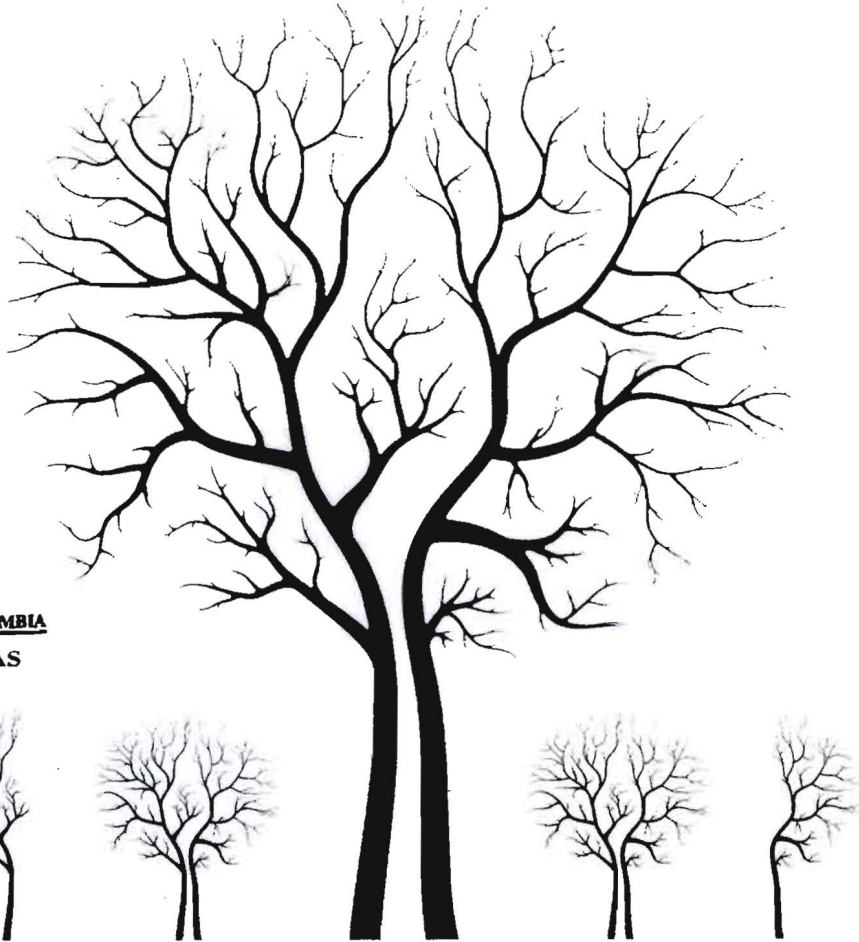


La Irreversibilidad: Hoja de Ruta que Marca el Destino de los Procesos Naturales.




UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MEDELLIN
DEPTO. DE BIBLIOTECAS
BIBLIOTECA MINAS

Farid Chejne Janna

Grupo TAYEA, Escuela de Procesos y Energía, Facultad de Minas

Universidad Nacional de Colombia

2011

0



Prólogo

La palabra termodinámica causó en mí un gran impacto cuando la conocí por primera vez; en esos momentos estudiaba los últimos años del bachillerato. El haberla conocido me motivó continuar estudiando una carrera universitaria cualquiera que sea, pero que en su pensum estuviese incluido el curso de termodinámica.

No sabía mucho del verdadero significado de la termodinámica y de su poderosa fuerza para entender muchos de los fenómenos que ocurrían a mí alrededor; sobre todo, que ella era una ciencia que relacionaba el contenido energético de la materia con las transformaciones de dos forma de energía cruciales con el ambiente externo y en contacto con la materia. Estas dos tipos de energía, una en forma de calor y la otra en forma de energía útil o trabajo capaz de realizar un efecto, permiten la comunicación entre la materia y todo su alrededor.

La energía trasferida entre materia-alrededor en forma de trabajo se da cuando los límites o superficie de interfase con el medio externo; bien sea que dichos límites se muevan sin cambiar el volumen ocupado por la materia o que se muevan modificando el volumen. Entre tanto, la energía trasferida entre materia-alrededor en forma de calor se da cruzando los límites sin modificación alguna de la geometría de la interfase, lo hace en virtud de una diferencia de temperatura entre materia y alrededor a través un límite no adiabático.

La cosa se vuelve interesante en el momento que se habla de la conservación de la energía como hecho fundamental y premisa de comportamiento de la naturaleza, la energía se transforma una parte en calor y la otra en trabajo. Sin embargo, es bastante fácil lograr que todo el contenido de energía de la materia se convierta en su totalidad, solo en calor y no es fácil transformarla totalmente en trabajo; algo no deja que la energía de la materia se convierta en esta última forma de energía.

Esta manifestación de la naturaleza marca el paradigma de la irreversibilidad, puesto que aquello que no se transforma en trabajo, lo hará en forma de calor si la temperatura de la materia es mayor que la de los alrededores; por lo tanto se habla de una disipación de la energía en forma de calor. Esta energía disipada marca la pauta de la unidireccionalidad de los procesos en la naturaleza, de la flecha del tiempo y de la irreversibilidad, puesto que el flujo de calor solo es posible de mayor temperatura a menor y no es posible lo contrario. Esto es solo por conservación de la energía

La irreversibilidad se aprecia en todas las disciplinas desde la biología hasta la física y desde lo social hasta los aspectos económicos y políticos. No es vano la frase del común que dice: "es fácil hacer el daño, pero difícil repararlo".

Entender la irreversibilidad, la unidireccionalidad de los procesos, la disipación irreparable de la energía en calor, así como entender el porqué en un pueblo denominado Ayapel en donde viví los primeros 10 años de mi vida, no disponía de energía para satisfacer muchas necesidades apremiantes, ha sido lo que ha movido y justificado mi existencia y la realización de este trabajo. Este hecho no es casual que destine mis esfuerzos a la obtención eficiente de la energía, sabiendo que carecí de ella en los momentos que necesité con mayor vigor; sobre todo, entender el porqué existe disipación de energía. Algo de esto se plantea en este documento.

Buscar el conocimiento en esta área me obligó explorar más de cien referencias, a rescatar los principios básicos de la mecánica clásica, cuántica y estadística, los cuales son presentados en este trabajo de manera resumida con la intención de mostrar el camino hacia la irreversibilidad. Esto significó un gran esfuerzo de entendimiento y aprendizaje, que ayudará en el futuro dirigir nuevos trabajos de tesis en esta área y sobre todo que se empieza a entender la necesidad de mezclar varias áreas del conocimiento para entender el comportamiento de la naturaleza.

La presente monografía se ha organizado de tal manera que el lector podrá encontrar en varias partes del texto algo que lo lleva a reflexionar sobre la irreversibilidad y es por eso, que se tiene un capítulo introductorio en donde se presenta manifestaciones naturales de la irreversibilidad con preguntas que motivaron la ejecución de este trabajo. Posteriormente, sigue un capítulo destinado a comprender de que está constituida la naturaleza y se menciona algo de las diferentes estrategias o teorías que dan elementos para su comprensión de los aspectos fundamentales de la mecánica clásica, cuántica y la física estadística. Luego, se conduce al lector para que se sumerja en uno de los eventos naturales de mayor trascendencia que es el movimiento Browniano, el cual permite la conexión de las fluctuaciones con la disipación y por ende explicar causas de la irreversibilidad y desde el punto de vista práctico, el teorema Fluctuación-Disipación es una estrategia para medir propiedades físicas de la materia. Finalmente, se presenta una disertación relacionada con uno de los teoremas recientemente analizados y relacionado con la fluctuación, el cual permite superar el vacío que dejó la teoría de Boltzmann cuando dio por primera vez una explicación tórica de la irreversibilidad y al mismo tiempo creo la famosa fórmula para la cuantificación de la entropía ($S=k_B \ln \Omega$) que es el escrito que aparece en la lápida colocada en la tumba de famoso científico.

La mayor contribución es haber logrado una demostración de uno de los Teoremas de Fluctuación que mide la irreversibilidad (la Relación de Crooks), haber hecho un gran esfuerzo por expresar los conceptos de los teoremas de fluctuación, actualmente

vigentes y en permanente estudio, de manera sencilla con apreciaciones y conclusiones personales; el haber intentado utilizar diferentes áreas del conocimiento como la clásica, cuántica y la estadística para explicar un mismo concepto; el haber utilizado diferentes autores que tratan el mismo tema y expresarlo de manera coherente y clara; el haber desarrollado varias demostraciones matemáticas presentadas por otros autores no de manera completa y que exigió el uso de adecuadas herramientas matemáticas. En fin, creo que la presente monografía facilita la comprensión y racionalización de muchos conceptos útiles para entender el comportamiento de la naturaleza y aplicarlos en la medición de propiedades termodinámicas.

El haber tenido la oportunidad de disponer de tiempo para la disertación, la reflexión y el análisis de estos temas, me permitió darme cuenta de la importancia de la dedicación permanente a un tema sin descansar, de comprender los límites de mi incapacidad de comprender la naturaleza; pero al mismo tiempo, de disfrutar del significado de la búsqueda de la verdad, del conocimiento y del entendimiento de la existencia de leyes de comportamiento que rigen el destino de la naturaleza. Por tal motivo agradezco en primer lugar a mi institución, la Universidad Nacional de Colombia, por constituir un sistema propicio para el crecimiento integral de ser humano y que he aprendido a querer con el mayor de los sentimientos, con ello agradezco al Decano de la Facultad de Minas, el profesor John William Branch, al secretario Académico, el profesor Héctor Ivan Velásquez, a los Directores de la Escuela de Procesos y Energía, los profesores Carlos Sánchez y Guillermo Alzate y al profesor Javier González, a todos ellos por haber apoyado y compartido mi deseo de realizar el sabático y facilitaron el desarrollo de mis actividades durante el año; al profesor Juan Manuel Vélez, quien también compartió mi deseo de realizar el sabático y con quien estamos desarrollando un trabajo conjunto en torno al desarrollo de materiales porosos con alta capacidad de adsorción y complejidad, al profesor Oscar Mesa, quien me motivó a estudiar y profundizar en el tema del movimiento Browniano, específicamente en el teorema Fluctuación-Disipación y con quien tuve algunas discusiones enriquecedora sobre el tema; al profesor Jaime Aguirre,

con quien se ha intentado avanzar en el conocimiento de las formas en la naturaleza y con quien he reflexionado sobre los procesos estocásticos y la termodinámica irreversible contemplados en su trabajo sobre los fenómenos irreversibles; al profesor Fadl Moukaled de la Universidad Americana de Beirut, con quien tuve la oportunidad de discutir el teorema de fluctuación, me abrió las puertas de su maravillosa universidad y permitió que conociera mis raíces ancestrales; al profesor Bibian Hoyos, quien atendió mis cursos para que pudiera realizar mi año sabático y a quien tuve la oportunidad de mencionarle avances de mi trabajo; a Carlos Andrés Gómez, un especial agradecimiento porque de manera eficaz asumió el reto de apoyar al grupo TAYEA, no lo descuidó, lo fortaleció y de otro lado, leyó parte de mi trabajo, me hizo críticas constructivas y me ayudó enormemente a encontrar referencias bibliográficas, algunas de ellas antiguas, pero de gran valor por tratarse de documentos originales; a los profesores Farid Cortés y Juan Manuel Mejía con quienes he palpado la complejidad estudiando con ellos la adsorción en materiales porosos y la turbulencia; a los profesores Hernán Álvarez y Abel Naranjo, con quienes he compartido parte de mi trabajo en cortas conversaciones llenas de enseñanzas y algunas de ellas bajo la contemplación de un café árabe al iniciar el día de labor; al Profesor J. de Oliveira de la Universidad de Sao Paulo, Brasil, quien me indicó un camino con el cual pude expresar matemáticamente la generación y el flujo de entropía; al profesor Fanor Mondragón de la Universidad de Antioquia, quien ha sido un ejemplo para mi trabajo científico; mis más profundo agradecimiento a los equipos de trabajo dentro del grupo TAYEA que apoyaron las actividades que planeé hacer durante el sabático y con ello a los profesores: Carlos Londoño y Javier de la Cruz, al equipo de trabajo de gasificación: Elizabeth Rodríguez, Jorge Montoya, Alejandro Jaramillo, Jonathan Espinosa, Sebastian Cisneros, Liliana López, Diego Yepes, Juan Pablo Medina y L. Adriana Blanco, Linda I. Berrio, Sol C. Montaña, al equipo de adsorción: Diego Camargo, Adrián Betancur y Jessica Pérez, al equipo de modelamiento CFD y combustión avanzada: David Granados, Ernesto Muñoz, Joaquín Correa, William Jurado, Catalina Pajón y Adriana Palencia; al equipo de secado con microondas: María Bernarda Alvarado y Viviana Hernández, al equipo de tubos de calor: Jader Alean, Cesar Guerra, Luis Betancur

y Oscar D. López, al equipo de energía solar: Daniel Ramírez y Víctor Hugo Borda y al nuevo equipo de termodinámica fuera del equilibrio, gestado con este trabajo y los llamados a continuar la tarea: Carlos Andrés Gómez, Andrés Múnera, Viviana Palacios, José David Guzmán, Juan Carlos Maya, al equipo de Termodinámica Molecular que lidera Bibian conformado por Shirly Mejía, Elkin vallejo, Edison Zuluaga e Ivan Moncayo, al grupo administrativo: Yamile Ospina, Jaison Guevara, Sara Cárdenas ; Al profesor Rafael E. Ribadeneira por enseñarme y motivarme a retomar nuevamente los conceptos de física cuántica; a Fredy Vélez, quien me enseñó la irreversibilidad en los ciclos termodinámicos ORC; a todos en general los que pertenecen al grupo TAYEA que se convirtieron en fuente de motivación, símbolo de trabajo duro y de creación de nuevo conocimiento; finalmente, un agradecimiento fraterno a Beatriz y Sara, fuentes de motivación, de estructuras coherentes en mi existencia y de generación de entropía, sintieron mi ausencia y propiciaron el ambiente para la reflexión y al análisis; a Alberto, Maruja y a mi madre Salem quienes acompañaron el proceso.



Contenido

Pág.

1. La constitución de la naturaleza	15
1.1 Estados termodinámicos y elementos de cuántica	22
1.2 Modelos estadísticos para los estados cuánticos y posibilidad de acceder a ellos.....	34
1.3 Modelos físicos: estadísticas de Maxwell-Boltzmann (MB), Fermi-Dirac (FD) y Bose-Einstein (BE).....	38
2. Definición microscópica de calor y trabajo: Primera ley de la termodinámica, de la entropía: Segunda ley de la termodinámica	51
2.1 Origen físico de la producción de entropía, disipación de la energía libre, calor transferido y el trabajo ejecutado.....	55
2.2 Calor y trabajo desde la óptica clásica.....	55
2.2.1 Calor y trabajo desde una óptica cuántica.	59
2.2.2 Calor y trabajo desde la termodinámica clásica.....	60
2.2.3 Calor y trabajo desde la óptica estocástica.	62
3. Movimiento browniano: Teorema de Fluctuación-Disipación.....	71
3.1 Movimiento Browniano.....	73
3.2 Teorema de Fluctuación-Disipación desde H.B. (Callen and T. A. Welton, 1951).....	82
3.2.1 Disipación	82
3.2.2 Fluctuación.	85
3.3 Teorema de Fluctuación-Disipación desde Landau y Lifshitz.....	86
3.4 Entropía y fluctuaciones.....	96
4. Disertación sobre los modelos teóricos sobre la irreversibilidad.....	99
4.1 El teorema H: Camino para el modelo de la irreversibilidad.....	99
4.2 Teorema de fluctuación.....	106
4.2.1 Algo de historia.....	108
4.2.2 Derivación del teorema de fluctuación.	109
4.2.3 Simple derivación de la relación de Crooks y explicación de la irreversibilidad.	119



Lista de figuras

Figura 4-1 Esquema ilustrativo de la evolución de sistemas ordenados a otros menos ordenados. 2

Figura 4-2. Esquema ilustrativo de la diferencia entre calor y trabajo.3

Figura 4-3. Ilustración de una tasa de chocolate caliente transfiriendo calor a las manos de una mujer.4

Figura 4-4. Esquema de una agitador para ilustra la degradación de la energía mecánica entregada al sistema por medio del eje.5

Figura 4-5. Esquema ilustrativo de las localizaciones más probables de las pelotitas en el sistema.6

Figura 4-6. Función de distribución para ilustrar el aumento de la dispersión de estados en la medida que se evoluciona en el tiempo.7

Figura 4-7. Cambio de la Función de distribución $f(v) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right) \exp \left(-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{k_B T} \right)$ en el equilibrio de Boltzmann para ilustrar el aumento de la dispersión de estados energéticos, en la medida que se aumenta la temperatura (m es la masa de una partícula, n es el número de partículas por m^3 , k_b la constante de Boltzmann= 1.03849×10^{-23} J/molécula K, T la temperatura y v la velocidad de la partícula).....8

Figura 4-8. Evolución de la Función de distribución en el equilibrio de Boltzmann para ilustrar el disminución de la dispersión de estados energéticos y la disminución del valor absoluto de la velocidad.10

Figura 4-9. Esquema de un cuerpo caliente que se enfría. La evolución se da en ese sentido y no en el contrario y en este caso el ambiente se comporta como un sumidero de calor, el cual recibe la energía sin que cambie el valor de su temperatura.11

Figura 4-10. Esquema de un sistema a presión superior a la del ambiente que de manera natural se despresurizarse. Es una tendencia natural a despresurizarse hasta alcanzar el equilibrio identificado con igualdad de presiones.....	12
Figura 4-11. Esquema de un sistema concentrado de una especie i que de manera natural se presenta la migración de la especie i desde la solución concentrada hasta la zona de menor concentración.....	13
Figura 1-1. De lo simple a lo complejo	15
Figura 1-2. Representación del estado y el proceso en el espacio de las fases.	17
Figura 1-3. Esquema ilustrativo de la diferencia entre una teoría mecanicista y otra estadística .	20
Figura 1-4. Esquema de una colisión entre dos partículas.....	27
Figura 1-5. Distribución de la ocurrencia de un número entre 2 y 12 al tirar dos dados.....	36
Figura 1-6. Esquema ilustrativo de niveles, microestados y macroestados para el caso de partículas distinguibles.....	37
Figura 1-7. Esquema ilustrativo de niveles, microestados y macroestados para el caso de partículas indistinguibles.....	37
Figura 1-8. Esquema de un sistema conformados por dos mitades separadas por una membrana permeable a la paso de las partículas	41
Figura 1-9. Esquema para ilustrar la mezcla de A+B	42
Figura 1-10. Esquema ilustrando la evolución de un sistema conformados por dos mitades separadas por una membrana permeable a la paso de las partículas.....	43
Figura 1-11. Ilustración de estados activados	47
Figura 2-1. Diagrama esquemático de un sistema-Reservorio y medio externo.	59
Figura 2-2. Diagrama de estado para ilustrar la transferencia de calor y de trabajo.....	62
Figura 3-1. Esquema de un sistema cerrado que recibe calor desde una fuente externa.....	73
Figura 3-2. Esquema ilustrativo del movimiento Browniano, en donde se observa partículas coloidales cayendo a un líquido en un punto y Lugo se dispersa como efecto de impacto continuo de las moléculas del líquido.	74
Figura 3-3. Esquema ilustrativo del efecto que ocasiona la inclusión de partículas Brownianas en las moléculas del líquido: se aprecia un aumento de la intensidad de las fluctuaciones por incremento del número de choques, lo cual significa acortamiento del camino libre de las partículas del líquido e incremento de la presión.	76

Figura 3-4. Esquema ilustrativo del recorrido de cada partícula Browniana denominado camino aleatorio.	77
Figura 4-1. Esquema ilustrativo de las colisiones indicando la creación y destrucción de colisiones, el retardo o tiempo gastado para el encuentro	100
Figura 4-2. La función H Siempre disminuye	103
Figura 4-3. La entropía (S) Siempre crece	104
Figura 4-4. Representación del estado y el proceso en el espacio de las fases.	110
Figura 4-5. Esquema de un sistema-alrededores: intercambio de calor (De A a B: línea continua) es el camino reverso (De B hasta A: Línea punteada)	125
Figura 4-6. Ilustración muestra dos situaciones: en el equilibrio y fuera del equilibrio	128

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI
A	Operador de medida	
c	Velocidad de la luz	m/s
C	Concentración, amplitud en el estado base	
D	Coefficiente de difusión	
E	Energía	kJ
\vec{F}	Fuerza	$Kg\ m/s^2$
g	Aceleración de la gravedad	m/s^2
G	Función de distribución de probabilidad	
h	Constante de Plank	$6.6625*10^{-34}\ Js$
\hat{H}	Operador Hamiltoniano	
i	Imaginario	
j,k	Estado	
J	Flujo de materia	Kg/s
K_B	Constante de Boltzman	$1,03849*10^{-23}\ J/molecula$
N	Número de partículas	
N	Número de Avogadro, moles	mol^1, mol
M	Masa	g
M	Número de modos	
P	Presión, probabilidad, momento lineal	
\hat{P}	Operador momentum	
Q	Calor	kJ

Símbolo	Término	Unidad SI
\vec{r}	Vector posición	m
R	Constante de los gases ideales	$atm L/mol K$
S	Entropía	$kJ/kg K$
T	Temperatura	K
T	Tiempo	s
U	Energía total	kJ
V	Volumen	m^3
\vec{v}	Velocidad	$\frac{m}{s}$
W	Trabajo, probabilidad	kJ
x	Posición en la coordenada x	m
y	Posición en la coordenada y	m
z	Posición en la coordenada z	m
Z	Función de partición	

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término
α, β	Estados
ω	Frecuencia
γ	Coeficiente de fuerzas disipativas
ϵ	Nivel de energía
ρ	Densidad
ϕ	Amplitud de la probabilidad
ψ	Función de onda, evolución en el tiempo
τ	Tiempo adimensional
ν	Numero de onda
δ_{ij}	Delta de Dirac