

## 6. PROCESOS IRREVERSIBLES

3.1. Procesos irreversibles

3.2. Fuerzas y flujos. Postulados de la TPI lineal

3.3. Ecuaciones de balance y de continuidad

3.4. Efectos termoeléctricos. Ecuaciones fenomenológicas

## 6.1 Procesos irreversibles

La teoría termodinámica desarrollada hasta aquí, se ha limitado al estudio de sistemas cuyo estado se encuentra completamente determinado por las variables termodinámicas de estado y, como sabemos, estas coordenadas termodinámicas se definen en rigor sólo para estados de equilibrio termodinámico.

Además, los procesos que se han ido analizando hasta aquí, representaban transiciones *reversibles* del sistema entre dos estados de equilibrio, cuando sabemos que todos los procesos que tienen lugar en la naturaleza son irreversibles, es decir, todo proceso *real* tiene lugar a velocidad finita y, por lo tanto, transcurre a través de estados de no-equilibrio. Analizando los procesos fuera del equilibrio, la termodinámica clásica nos indica solamente el sentido de evolución, pero no permite obtener conclusiones cuantitativas.

Las teorías más completas y desarrolladas de procesos irreversibles son teorías estadísticas o cinéticas que tienen en cuenta la naturaleza microscópica de dichos procesos y permiten una determinación cuantitativa de los parámetros que en ellos intervienen. Pero estas teorías se basan en modelos moleculares y no son aplicables más que a tipos concretos de procesos irreversibles, razón por la cual no existe todavía una teoría macroscópica general de los procesos irreversibles.

La termodinámica lineal de procesos irreversibles, **TPI lineal**, es el resultado de la generalización de la termodinámica del equilibrio y de las leyes fenomenológicas lineales a las que obedecen los procesos irreversibles más conocidos. Permite analizar aquellos procesos irreversibles que provoquen situaciones no muy alejadas del equilibrio, empleando la metodología de la termodinámica del equilibrio, con ayuda del teorema de reciprocidad de Onsager. El estudio de los principios y de algunas aplicaciones de la termodinámica lineal de procesos irreversibles es el objetivo de este tema.

Recordemos por otra parte que cuando se introdujo el concepto de entropía y se llevó a cabo su desarrollo, expresamos la variación de entropía,  $dS$ , que experimenta un sistema como suma de dos contribuciones,  $d_e S$  y  $d_i S$ , que plasman la variación de entropía debida al intercambio energético con el *entorno* a través de la superficie frontera del sistema,  $d_e S$ , y las modificaciones que tienen lugar en el *interior* del propio sistema,  $d_i S$ , término al que se

denominó *producción de entropía*

$$dS = d_e S + d_i S \quad (1)$$

Recordemos además que  $dS \geq (\delta Q/T)$  para procesos irreversibles, siendo  $\delta Q$  el calor intercambiado con el entorno, con lo que podemos expresar entonces

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T} = d_e S + d_i S \quad \text{en donde} \quad \frac{\delta Q'}{T} = d_i S \geq 0 \quad (2)$$

en la última de las ecuaciones anteriores la igualdad se verifica para procesos reversibles en tanto que la desigualdad para procesos irreversibles, mientras que  $d_e S$  puede ser nulo o mayor o menor que cero. El hecho de que  $d_i S > 0$  nos servirá como *criterio general para indicar si un proceso es irreversible*, razón por la cual dicho término desempeña un papel relevante en el estudio de este tipo de procesos.

Hasta aquí, las magnitudes termodinámicas se han venido considerando funciones de estado definidas sólo para sistemas en equilibrio. Vamos a generalizar su empleo definiendo las magnitudes fuera del equilibrio como una propiedad de un sistema que evoluciona, y así, dependerán también de la variable tiempo.

## 6.2 Fuerzas y flujos. Postulados de la TPI lineal

Para un sistema simple en equilibrio termodinámico, sabemos que la temperatura,  $T$ , debe tomar idéntico valor en cualquier punto del sistema y lo mismo debe suceder con la presión,  $p$ , y con el potencial químico,  $\mu$ , es decir, en el interior del sistema debe verificarse que  $\text{grad } T = 0$ ,  $\text{grad } p = 0$  y  $\text{grad } \mu = 0$ .

Cuando el sistema no satisface estas condiciones, se originan en él procesos irreversibles de transporte (flujo) de masa, de energía, de carga eléctrica, etc. Como demuestra la experiencia, existe un gran número de procesos irreversibles en los que los flujos son proporcionales a los gradientes de las funciones termodinámicas que los originan. Citaremos como ejemplos: la ley de Fourier de la conductividad térmica, que indica que el flujo de energía térmica es proporcional al gradiente de temperatura,  $\mathbf{J}_q = -\kappa \nabla T$ ; la ley de Fick de la difusión, que establece el flujo de un componente de una mezcla es proporcional al gradiente de concentración,

$\mathbf{J}_m = -D \nabla c$ ; la ley de Ohm de la corriente eléctrica, que indica que la densidad de corriente es proporcional al gradiente de potencial electrostático,  $\mathbf{J}_e = \sigma \mathbf{E} = -\sigma \nabla V$ , o la ley de Newton sobre la proporcionalidad de las fuerzas de rozamiento interno y el gradiente de velocidad entre las moléculas de fluido,  $\boldsymbol{\tau} = -\eta \nabla u$  (el esfuerzo,  $\boldsymbol{\tau}$ , representa una transferencia de momento), siendo los diversos coeficientes de proporcionalidad ( $\kappa$ ,  $D$ ,  $\sigma$ ,  $\eta$ ) todos ellos positivos.

Si dos o más procesos irreversibles tienen lugar simultáneamente, se superponen sus efectos dando lugar a un nuevo efecto conjunto, como por ejemplo, la superposición de la conductividad térmica y la difusión que da lugar a la termodifusión, es decir, el flujo de masa se origina tanto por la acción de un gradiente de concentración como por la acción de un gradiente de temperatura, lo que matemáticamente  $\mathbf{J}_m$  se expresa como una suma de contribuciones.

Pues bien, en termodinámica, a las causas que originan los procesos irreversibles se les denominan **fuerzas** (*afinidades, fuerzas generalizadas o fuerzas termodinámicas*) y se notan por  $\mathcal{F}_i$  (gradiente de temperatura, gradiente de concentración, afinidad química, etc) mientras que a la respuesta del sistema se le denomina **flujo** (de calor, de masa, de momento, cantidad de sustancia reaccionando químicamente, etc) y se nota por  $\mathbf{J}_i$ . Físicamente, el flujo representa, en general, la velocidad de variación de la magnitud termodinámica correspondiente.

La generalización de la estructura de la termodinámica del equilibrio al estudio de los procesos irreversibles, se basa ante todo en la noción de **equilibrio local**. Se denomina **tiempo de relajación** al tiempo que tarda un sistema en alcanzar un nuevo estado equilibrio cuando, después de separarlo del estado de equilibrio en el que se encontraba, se abandona a sí mismo. Pues bien, se sabe que el tiempo de relajación aumenta al aumentar las dimensiones del sistema, razón por la cual partes distintas de un sistema, microscópicamente pequeñas, alcanzan el estado de equilibrio mucho más rápidamente de que se alcance el equilibrio entre ellas. De esta forma, aunque el sistema en conjunto no esté en un estado de equilibrio, se puede hablar de un **equilibrio local** en las partes microscópicamente pequeñas del sistema, lo que permite caracterizar dichas partes mediante valores determinados de las diversas variables termodinámicas. Tal empleo de los parámetros termodinámicos presupone, por un lado, que si bien cada parte del sistema es macroscópicamente pequeña (sus dimensiones son mucho menores que las del propio sistema), debe de contener un número de partículas suficientemente grande como para que tenga sentido hablar de coordenadas termodinámicas y que éstas puedan ser medidas y, por otro lado, que las desviaciones del sistema respecto al estado de equilibrio sean también pequeñas.

Las condiciones que permitan aplicar el concepto de equilibrio local deben determinarse a partir de una aproximación estadística del problema, lo que determina los límites de aplicabilidad de la TPI lineal al sistema en cuestión. Cuando se verifican estas condiciones, se puede construir una TPI lineal generalizando la termodinámica clásica y las leyes obtenidas experimentalmente para los procesos de transporte conocidos. Esta generalización sólo puede llevarse a cabo si se admiten tres postulados fundamentales:

► 1) *Las partes del sistema en equilibrio local verifican la ecuación de Gibbs en términos de magnitudes totales locales*

$$T dS = dU + p dV - \sum_i \mu_i dn_i \quad (3)$$

o en términos de magnitudes específicas locales

$$T ds = du + p dv - \sum_i \mu_i dc_i \quad (4)$$

Así pues, la entropía específica es la misma función de las magnitudes termodinámicas  $u(x, y, z, t)$ ,  $v(x, y, z, t)$  y  $c_i(x, y, z, t)$  que en el caso del equilibrio global.

Denominamos **producción local de entropía**,  $\sigma_s$ , a la producción de entropía que tiene lugar localmente en el interior del propio sistema, por unidad de volumen y unidad de tiempo. Si la ecuación de Gibbs se verifica, la velocidad local de producción de entropía es siempre de la forma

$$\sigma_s = \sum_i J_i \mathcal{F}_i \quad (5)$$

en dónde  $\mathcal{F}_i$  son las **fuerzas generalizadas** y  $J_i$  los **flujos** asociados a ellas. Es necesario matizar que la *elección* de los flujos y las fuerzas admite cierta arbitrariedad, puesto que la ecuación anterior *no es unívoca*.

► 2) *El flujo,  $J_i$ , generado por la acción de un conjunto de fuerzas es una combinación lineal de dichas fuerzas, es decir*

$$J_i = \sum_k L_{ik} \mathcal{F}_k \quad (6)$$

en dónde a los coeficientes  $L_{ik}$  (el subíndice  $i$  se refiere al flujo y el subíndice  $k$  a la fuerza) se les denomina *coeficientes cinéticos* (o *fenomenológicos*) y son independientes del tiempo y de

las fuerzas, aunque son función de los parámetros intensivos locales. Así, a los coeficientes  $L_{ii}$  se les denominan coeficientes cinéticos *primarios*, tales como el coeficiente de conductividad, el de difusión, . . . , en tanto que a los  $L_{ik}$   $i \neq k$  se les denominan coeficientes cinéticos *mutuos* o *de acoplamiento*, y están ligados a fenómenos superpuestos como, por ejemplo, el coeficiente de termodifusión, el termoeléctrico, el mecanocalórico, . . .

Al conjunto de ecuaciones (6) se le conoce como **ecuaciones cinéticas** o *fenomenológicas* correspondientes al proceso que se esté analizando. Tanto las ecuaciones (6) como las ecuaciones (5) representan sumatorios de *magnitudes escalares* si el sistema estudiado es *isótropo*, bien sean las componentes cartesianas de un tensor o de un vector. Si los flujos y las fuerzas son *vectores polares* se podrían expresar como

$$\sigma_s = \sum_i \vec{J}_i \cdot \vec{\mathcal{F}}_i \quad (7)$$

$$\vec{J}_i = \sum_k L_{ik} \vec{\mathcal{F}}_k \quad (8)$$

Si se introducen las ecuaciones cinéticas (5) en la expresión de la producción de entropía (4) se obtiene una ecuación cuadrática en las fuerzas termodinámicas

$$\sigma_s = \sum_{i,k} L_{i,k} \mathcal{F}_i \mathcal{F}_k \quad (9)$$

y teniendo en cuenta que si el proceso es irreversible la producción de entropía en el interior del sistema debe ser positiva,  $\sigma_s \geq 0$ , la forma cuadrática anterior debe ser definida positiva, lo que implica que los términos de la diagonal principal,  $L_{ii}$ , son positivos, entre otras condiciones.

Este segundo postulado limita la aplicación de la teoría a **sistemas markoffianos**, para los cuales los flujos en un instante dado dependen solamente de los valores de las fuerzas en dicho instante y no de su valor en instantes anteriores (sistemas sin memoria). Así, un circuito eléctrico con una resistencia eléctrica pura sería *markoffiano*, mientras que si posee una capacitancia sería *no-markoffiano*.

► 3) Para una elección apropiada de los flujos, dado que la ecuación (9) no es unívoca, se verifica la *relación de reciprocidad* (o relación de simetría) *de Onsager*, es decir, la matriz de

los coeficientes cinéticos es simétrica, lo que significa que

$$L_{i,k} = L_{k,i} \quad (i, k = 1, \dots, n) \quad (10)$$

y nos indica además que existe cierta simetría en la interacción entre diversos procesos. Por ejemplo, de igual forma que un gradiente de temperatura origina un gradiente de concentración, un gradiente de concentración da lugar a un gradiente de temperatura en el transcurso de un proceso.

La justificación físico-matemática de estos postulados puede llevarse a cabo mediante la teoría de fluctuaciones, contenido fuera del objetivo de esta materia.

### 6.3 Ecuaciones de balance y de continuidad

Sea  $X$  una magnitud *extensiva* de un cierto sistema que posee un volumen  $\tau$  limitado por una superficie frontera  $\Omega$ ,  $x$  el valor específico de dicha magnitud referido a la unidad de volumen y  $\rho$  la densidad volúmica de masa del sistema en cuestión.

En un determinado instante se verifica

$$X = \int_{\tau} x d\tau \quad (11)$$

Si la magnitud  $X$  contenida en  $\tau$  varía con el tiempo, entonces

$$\frac{dX}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{\tau} x d\tau = \int_{\tau} \frac{\partial x}{\partial t} d\tau \quad (12)$$

siempre que el volumen  $\tau$  no varíe con el tiempo (ni en posición, ni en tamaño). Esta variación temporal puede ser debida a dos causas diferentes:

1) que existan manantiales o sumideros de la magnitud  $X$  en el interior del volumen. Sea  $\sigma_x$  la producción de magnitud  $X$  por unidad de volumen y unidad de tiempo en el interior del volumen

$$\frac{d_i X}{dt} = \int_{\tau} \sigma_x d\tau \quad (13)$$

2) porque exista un flujo de  $X$  a través de la superficie frontera,  $\Omega$ , del sistema provocado

por la interacción con el entorno. Sea  $\vec{J}_x$  el flujo de la magnitud X a través de la superficie frontera por unidad de superficie y unidad de tiempo

$$\frac{d_e X}{dt} = - \oint_{\Omega} \vec{J}_x \cdot d\vec{\Omega} = - \int_{\tau} \nabla \cdot \vec{J}_x d\tau \quad (14)$$

Así pues, la variación con el tiempo de la magnitud X podemos escribirla como

$$\frac{dX}{dt} = \frac{d_i X}{dt} + \frac{d_e X}{dt} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial x}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_x + \sigma_x \quad (15)$$

La última igualdad se denomina **ecuación de balance local**. Si la magnitud x no puede crearse ni destruirse (masa, carga, energía, etc)  $\sigma_x = 0$ , con lo cual la ecuación (15) toma la forma

$$\frac{\partial x}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_x \quad (16)$$

expresión que se conoce como **ecuación de continuidad**.

En el caso concreto de que la magnitud representada por X sea la masa, la ecuación de continuidad toma la forma

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_m \quad (17)$$

y si X fuese la entropía del sistema (s representaría entonces la entropía por unidad de volumen del sistema) la ecuación (15) toma la forma

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_s + \sigma_s \quad (18)$$

#### 6.4 Efectos termoeléctricos. Ecuaciones fenomenológicas

Vamos a aplicar ahora el formalismo que hemos ido introduciendo, para analizar los efectos termoeléctricos, que son procesos asociados al flujo simultáneo de energía térmica (calor) y de carga eléctrica (corriente eléctrica) en un sistema sólido y en el caso de los sólidos isótropos es bien conocido experimentalmente. Así pues, limitaremos nuestro estudio al caso de un sólido *isótropo* y *homogéneo*, en estado *estacionario*, de tal forma que las variables (temperatura, campo eléctrico, etc) pueden tener en cada punto del sólido valores diferentes entre sí, pero dichos valores permanecen constantes con el tiempo. Admitiremos además que es despreciable la variación de volumen como consecuencia de la existencia de un gradiente de temperatura

(dilatación térmica), que el sólido no está polarizado y que el flujo de partículas es debido exclusivamente al movimiento de los portadores de carga, siendo los electrones los únicos portadores de carga en el sólido.

Antes de proceder al análisis de los tres efectos termoeléctricos conocidos experimentalmente en los cuerpos isótropos, vamos a desarrollar expresiones generales que luego concretaremos al estudio de cada caso en particular.

Sea  $S = S(U, N)$  la entropía del sistema, en dónde  $N$  representa el número total de portadores de carga,  $e^-$ . La entropía específica, referida a la unidad de volumen del sistema, es  $s = s(u, n)$ , en dónde  $n$  representa ahora el número de portadores de carga por unidad de volumen. Con las limitaciones antes impuestas, la ecuación de Gibbs (3) toma la forma

$$T ds = du - \mu dn \quad (19)$$

en dónde  $\mu$  representa el potencial químico por partícula. En consecuencia

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\mu}{T} \frac{\partial n}{\partial t} \quad (20)$$

pero al tener en cuenta la ecuación de balance para  $s$  y las ecuaciones de conservación tanto para  $u$  como para  $n$ , podemos escribir

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial t} &= -\nabla \cdot \vec{J}_s + \sigma_s \\ \frac{\partial u}{\partial t} &= -\nabla \cdot \vec{J}_u \\ \frac{\partial n}{\partial t} &= -\nabla \cdot \vec{J}_n \end{aligned} \right\} -\nabla \cdot \vec{J}_s + \sigma_s = -\frac{1}{T} \nabla \cdot \vec{J}_u + \frac{\mu}{T} \nabla \cdot \vec{J}_n \quad (21)$$

Por otra parte sabemos que

$$-\frac{1}{T} \nabla \cdot \vec{J}_u = -\nabla \cdot \left( \frac{\vec{J}_u}{T} \right) + \vec{J}_u \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right)$$

$$\frac{\mu}{T} \nabla \cdot \vec{J}_n = \nabla \cdot \left( \vec{J}_n \frac{\mu}{T} \right) - \vec{J}_n \cdot \nabla \left( \frac{\mu}{T} \right)$$

igualdades que llevadas a la ecuación (20) nos conducen a

$$-\nabla \cdot \vec{J}_s + \sigma_s = -\nabla \cdot \left( \frac{\vec{J}_u}{T} - \vec{J}_n \frac{\mu}{T} \right) + \vec{J}_u \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \vec{J}_n \cdot \nabla \left( \frac{\mu}{T} \right)$$

comparando ahora ambos términos de la igualdad anterior, obtenemos de la igualdad de los primeros sumandos

$$\vec{J}_s = \frac{\vec{J}_u}{T} - \vec{J}_n \frac{\mu}{T}$$

Por otra parte sabemos que  $\vec{J}_s = \frac{\vec{J}_Q}{T}$ , puesto que Q es el calor intercambiado a través de la pared, con lo cual resulta

$$\vec{J}_u = \vec{J}_Q + \mu \vec{J}_n \quad (22)$$

Además, de la igualdad de los otros sumandos, teniendo en cuenta la ec. (22) resulta

$$\sigma_s = \vec{J}_Q \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + \mu \vec{J}_n \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \vec{J}_n \cdot \nabla \left( \frac{\mu}{T} \right) \quad (23)$$

Si tenemos ahora en cuenta la relación

$$\nabla \left( \frac{\mu}{T} \right) = \mu \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T} \nabla \mu \quad \Rightarrow \quad \vec{J}_n \cdot \mu \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \vec{J}_n \cdot \nabla \left( \frac{\mu}{T} \right) = -\vec{J}_n \cdot \frac{\nabla \mu}{T}$$

al sustituir esta última igualdad en la ecuación (23) obtenemos finalmente

$$\sigma_s = \vec{J}_Q \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \vec{J}_n \cdot \frac{\nabla \mu}{T} \quad (24)$$

Comparando esta expresión con la ecuación (7) y las ecuaciones fenomenológicas dadas por (8) se obtiene

$$\vec{J}_Q = L_{QQ} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + L_{Qn} \frac{\nabla \mu}{T} \quad (25)$$

$$-\vec{J}_n = L_{nQ} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + L_{nn} \frac{\nabla \mu}{T} \quad (26)$$

que constituyen las *ecuaciones fenomenológicas para los efectos termoeléctricos*.

Vamos a analizar ahora los distintos casos que se pueden presentar:

1) *no existe flujo de carga* (o de partículas cargadas)  $\Rightarrow \vec{J}_n = 0$ , con lo que la ecuación

(26) toma la forma

$$0 = L_{nQ} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + L_{nn} \frac{\nabla \mu}{T} \quad \Rightarrow \quad \frac{\nabla \mu}{T} = - \frac{L_{nQ}}{L_{nn}} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \quad (27)$$

al tener en cuenta esta última igualdad y sustituirla en la ecuación (25) nos conduce a

$$\begin{aligned} \vec{J}_Q &= L_{QQ} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \frac{L_{nQ}^2}{L_{nn}} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) = \\ &= \left( L_{QQ} - \frac{L_{nQ}^2}{L_{nn}} \right) \nabla \left( \frac{1}{T} \right) = - \frac{1}{T^2} \left( L_{QQ} - \frac{L_{nQ}^2}{L_{nn}} \right) \nabla T \end{aligned} \quad (28)$$

es decir

$$\vec{J}_Q = - \frac{1}{T^2} \left( L_{QQ} - \frac{L_{nQ}^2}{L_{nn}} \right) \nabla T \quad (29)$$

que no es más que otra forma de expresar la conocida **ley de Fourier de la conductividad térmica**

$$\vec{J}_Q = - \kappa \nabla T \quad \Rightarrow \quad \kappa = \frac{1}{T^2} \left( L_{QQ} - \frac{L_{nQ}^2}{L_{nn}} \right) \quad (30)$$

en dónde  $\kappa$  representa el **coeficiente de conductividad térmica** y es siempre positivo.

2) *no existe gradiente de temperatura*  $\Rightarrow \nabla(T) = 0 \Rightarrow \nabla(1/T) = 0$ , con lo que las ecuaciones (25) y (26) toman la forma

$$\vec{J}_Q = L_{Qn} \frac{\nabla \mu}{T} \quad (31)$$

$$-\vec{J}_n = L_{nn} \frac{\nabla \mu}{T} \quad (32)$$

Vamos a multiplicar ahora los dos miembros de esta última expresión por el *valor absoluto* de la carga del electrón,  $|-e| = e$ ,

$$-e \vec{J}_n = \frac{e L_{nn}}{T} \nabla \mu = \frac{e^2 L_{nn}}{T} \frac{\nabla \mu}{e} = \frac{e^2 L_{nn}}{T} \nabla \left( \frac{\mu}{e} \right) \quad (33)$$

el producto  $-e \vec{J}_n = \vec{j}$  representa la **densidad de corriente eléctrica** (el sentido de la corriente es el de movimiento de los portadores de carga positivos, por lo tanto opuesto al movimiento de los electrones), con lo cual la expresión anterior se puede escribir

$$\vec{j} = \frac{e^2 L_{nn}}{T} \nabla \left( \frac{\mu}{e} \right) \quad (34)$$

y sabiendo que  $\nabla \left( \frac{\mu}{e} \right) = -\nabla V = \vec{E}$ , en dónde  $V$  y  $\vec{E}$  representan respectivamente el potencial y el campo electrostáticos en todo punto del sólido. La expresión anterior no es más que la

**ley de Ohm** de la corriente eléctrica

$$\sigma = \frac{e^2 L_{nn}}{T} \quad \Rightarrow \quad \vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (35)$$

en dónde  $\sigma$  representa la **conductividad eléctrica del sólido** .

Continuando con el desarrollo y tal como ya hemos dicho, en los cuerpos isótropos se conocen experimentalmente tres efectos termoeléctricos, que describimos brevemente antes de analizarlos con más profundidad.

1) *Efecto Seebeck*

Si se construye un circuito eléctrico cerrado, soldando dos conductores de naturaleza diferente y se mantienen dichas soldaduras a temperaturas diferentes, se origina una corriente eléctrica en el circuito, es decir, el circuito se convierte en asiento de f.e.m. y el valor de ésta es proporcional al gradiente de temperatura. Si los dos metales son superconductores, no se origina este efecto aunque las temperaturas de ambas soldaduras sean diferentes entre sí.

2) *Efecto Peltier*

Cuando un sistema con *temperatura uniforme*, constituido por dos metales diferentes soldados entre sí por uno de sus extremos, está recorrido por una corriente eléctrica, se produce en la superficie de contacto de ambos conductores un desprendimiento (o una absorción) de calor, denominado *calor Peltier*, cuya magnitud es proporcional a la intensidad de corriente que circula por el par de conductores.

3) *Efecto Thomson*

Cuando un sistema térmicamente inhomogéneo constituido por un único conductor, está recorrido por una corriente eléctrica, se produce un desprendimiento de calor, además del calor por efecto Joule, que se conoce como *calor Thomson* y cuyo valor es proporcional al gradiente de temperatura y a la intensidad de la corriente que circula por él.

Vamos pues a aplicar el formalismo anterior para analizar cada uno de estos efectos.

1) Efecto Seebeck

Consideremos un circuito cerrado constituido por dos metales, A y B, *no superconductores*, unidos entre sí mediante dos soldaduras que se mantienen a temperaturas diferentes,  $T_1$  y  $T_2$ , tales que  $T_1 > T_2$ . A este dispositivo se le denomina **termopar**, o *par termoeléctrico*.

Vamos a determinar la f.e.m. que se induce en el termopar como consecuencia de la inhomogenidad térmica, puesto que  $\nabla(T) \neq 0$ . A fin de que no haya flujo de cargas y se verifique  $\vec{J}_n = 0$ , se *cortocircuita* el termopar en un punto de uno de los conductores (en la figura, en el metal B) y se intercala un voltímetro ideal, que no ofrece resistencia alguna al flujo de calor ( $T_3 = T_4$ ), aunque sí impide el desplazamiento de cargas.

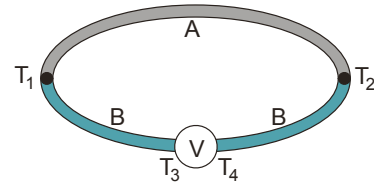


Fig. 1: Efecto Seebeck

Así pues, en este sistema no hay flujo de corriente eléctrica,  $\vec{J}_n = 0$ , pero sí hay un gradiente de temperatura,  $\nabla(T) \neq 0$ .

Si tenemos en cuenta la expresión (27) para cada material del termopar

$$\frac{\nabla\mu}{T} = -\frac{L_{nQ}}{L_{nn}} \nabla\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{L_{nQ}}{L_{nn}} \frac{1}{T^2} \nabla T \quad \Rightarrow \quad \nabla\mu = \frac{L_{nQ}}{L_{nn}} \frac{1}{T} \nabla T$$

y así

$$\nabla\left(\frac{\mu}{e}\right) = \frac{L_{nQ}}{L_{nn}} \frac{1}{eT} \nabla T = \alpha \nabla T \tag{36}$$

siendo entonces

$$\alpha = \frac{L_{nQ}}{L_{nn}} \frac{1}{eT} \tag{37}$$

denominándose a este coeficiente **potencia termoeléctrica del material**.

Pero como ya hemos dicho que  $\nabla\left(\frac{\mu}{e}\right) = -\nabla V = \vec{E}$ , entonces teniendo en cuenta la relación (37) podemos escribir

$$\vec{E} = \alpha \nabla T \tag{38}$$

con lo cual la f.e.m.,  $\varepsilon$ , generada en el termopar A/B viene dada por

$$\varepsilon = \varepsilon_{A/B} = \oint \vec{E} \cdot d\vec{l} = \int_3^1 \vec{E}_B \cdot d\vec{l} + \int_1^2 \vec{E}_A \cdot d\vec{l} + \int_2^4 \vec{E}_B \cdot d\vec{l} + \int_4^3 \vec{E}_A \cdot d\vec{l} + \int_2^1 \vec{E}_B \cdot d\vec{l} = \int_1^2 \alpha_A \nabla T \cdot d\vec{l} + \int_2^1 \alpha_B \nabla T \cdot d\vec{l} \quad (39)$$

pero como  $\nabla T \cdot d\vec{l} = dT$  resulta

$$\varepsilon = \varepsilon_{A/B} = \int_1^2 (\alpha_A - \alpha_B) dT = \int_1^2 \alpha_{AB} dT \quad (40)$$

en dónde  $\alpha_{AB}$  es la **potencia termoeléctrica del termopar** o **coeficiente Seebeck**. El signo de la potencia termoeléctrica se toma *positivo* cuando la f.e.m. generada hace circular la corriente desde el conductor A al B a través de la soldadura caliente.

## 2) Efecto Peltier

Consideremos dos conductores A y B, soldados entre sí por uno de sus extremos, estando el conjunto a temperatura uniforme, y tal que a su través circula una corriente eléctrica, que admitimos va en sentido de A hacia B.

En este caso no hay gradiente de temperatura  $\nabla(T) = 0 \Rightarrow \nabla(1/T) = 0$ , mientras que  $\vec{J}_n \neq 0$ . De esta forma se verificarían, para cada uno de los materiales, las igualdades (31) y (32)



Fig. 2: Efecto Peltier

$$\left. \begin{aligned} \vec{J}_Q &= L_{Qn} \frac{\nabla \mu}{T} \\ -\vec{J}_n &= L_{nn} \frac{\nabla \mu}{T} \end{aligned} \right\} \vec{J}_Q = -\frac{L_{Qn}}{L_{nn}} \vec{J}_n = -\frac{L_{Qn}}{e L_{nn}} e \vec{J}_n = \frac{L_{Qn}}{e L_{nn}} \vec{j} = \alpha T \vec{j} = \Pi \vec{j} \quad (41)$$

en dónde para la penúltima igualdad hemos tenido en cuenta la ecuación (37). El coeficiente

$$\Pi = \alpha T \quad (42)$$

se denomina **coeficiente Peltier** del material y a la relación anterior se la conoce como **segunda relación de Thomson** (o *de Kelvin*). La expresión (41) nos indica que a la soldadura llega un flujo de calor  $\vec{J}_{QA} = \alpha_A T \vec{j}$  y sale un flujo de calor  $\vec{J}_{QB} = \alpha_B T \vec{j}$ . Por lo tanto, *en la soldadura*

se desprende un flujo de calor

$$\vec{J}_{QA} - \vec{J}_{QB} = (\alpha_A - \alpha_B) T \vec{j} = \alpha_{AB} T \vec{j} \quad \Rightarrow \quad \Pi_{AB} = \alpha_{AB} T \quad (43)$$

Al comparar las expresiones (42) y (43) podemos escribir

$$\Pi_{AB} = \alpha_{AB} T \quad (44)$$

### 3) Efecto Thomson

Admitamos un sólido conductor sometido a un gradiente de temperatura y por el que circula una corriente eléctrica *estacionaria* de densidad de corriente  $\vec{j} \neq 0$ . Teniendo en cuenta las igualdades

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{L_{nQ}}{L_{nn}} \frac{1}{eT} \\ \sigma &= \frac{e^2 L_{nn}}{T} \\ \kappa &= \frac{1}{T^2} \left( L_{QQ} - \frac{L_{nQ}^2}{L_{nn}} \right) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} L_{nn} &= \frac{\sigma T}{e^2} \\ L_{nQ} &= \frac{\alpha \sigma T^2}{e} \\ L_{QQ} &= \kappa T^2 + \sigma \alpha^2 T^3 \end{aligned} \right. \quad (45)$$

las expresiones (25) y (26) toman la forma

$$\vec{J}_Q = (\kappa T^2 + \sigma \alpha^2 T^3) \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{\alpha \sigma T}{e} \nabla \mu \quad (46)$$

$$-\vec{J}_n = \frac{\alpha \sigma T^2}{e} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{\sigma}{e^2} \nabla \mu \quad (47)$$

si despejamos  $\nabla \mu$  de la ecuación (47) resulta

$$\nabla \mu = -\alpha e T^2 \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \frac{e^2}{\sigma} \vec{J}_n = -\alpha e T^2 \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{e}{\sigma} \vec{j} \quad (48)$$

puesto que como ya vimos  $\vec{j} = -e \vec{J}_n$ . Llevando la igualdad anterior a la ecuación (46) nos conduce a

$$\vec{J}_Q = -\kappa \nabla T + \alpha T \vec{j} \quad (49)$$

Si ahora llevamos estas dos últimas expresiones a la ecuación que nos da la producción de

entropía (24) y tenemos en cuenta la ecuación (18)

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_s + \sigma_s = -\nabla \cdot \left( \frac{\vec{J}_0}{T} \right) + \sigma_s$$

obtenemos

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot \left( -\frac{\kappa}{T} \nabla T + \alpha \vec{j} \right) + \frac{\kappa}{T^2} (\nabla T)^2 + \frac{j^2}{\sigma T} \quad (50)$$

Si tenemos en cuenta que por ser la corriente *estacionaria*  $\nabla \cdot \vec{j} = 0$ , la expresión anterior nos conduce finalmente a

$$T \frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot (\kappa \nabla T) - T \frac{d\alpha}{dT} (\nabla T \cdot \vec{j}) + \frac{j^2}{\sigma} \quad (51)$$

en dónde el primer sumando del segundo miembro representa el calor desprendido debido a la conducción calorífica, el segundo sumando representa el **calor Thomson**,  $q_T$ , y el último sumando representa el calor desprendido por efecto Joule (siempre positivo). Así

$$q_T = T \frac{d\alpha}{dT} \nabla T \cdot \vec{j} = \tau \nabla T \cdot \vec{j} \quad (52)$$

en dónde hemos notado por  $\tau$  al **coeficiente Thomson**, que viene dado por la expresión

$$\tau = T \frac{d\alpha}{dT} \quad (53)$$

este coeficiente representa el calor absorbido por el conductor por unidad de gradiente de temperatura y densidad de corriente, conocido como calor Thomson.

Si tenemos en cuenta ahora la ecuación (44) y derivamos dicha expresión respecto a la temperatura absoluta, obtenemos

$$\frac{d\Pi_{AB}}{dT} = (\alpha_A - \alpha_B) + T \left( \frac{d\alpha_A}{dT} - \frac{d\alpha_B}{dT} \right) \quad (54)$$

y al tener en cuenta la ecuación (53) nos permite escribir

$$\frac{d\Pi_{AB}}{dT} = (\alpha_A - \alpha_B) + (\tau_A - \tau_B) \quad (55)$$

esta relación entre los coeficientes Peltier, Seebeck y Thomson, se conoce como **primera relación de Thomson** (o de Kelvin).