

Prólogo

El objetivo de este libro es proporcionar al lector hispanohablante un manual que cubra, de forma completa, la termodinámica de los sistemas que están fuera del equilibrio. Tanto el contenido como el nivel son adecuados para un estudiante que ya haya cursado las asignaturas fundamentales de la física clásica, así como las bases de los métodos matemáticos de la física, en particular las ecuaciones diferenciales. Nuestra experiencia procede de la asignatura Termodinámica del No Equilibrio, que pertenece al tercer curso del Grado en Física de la Universidad Complutense de Madrid. No obstante, creemos que el texto es adecuado para toda persona interesada en los procesos de no equilibrio, tanto en lo que se refiere a su fundamentación, como a sus posibles aplicaciones. Nuestra principal motivación es la falta de textos, aun en inglés, que cubran la fundamentación general, la teoría del régimen cercano al equilibrio y las consecuencias de trabajar muy lejos del equilibrio, en un mismo volumen y con una notación y grado de profundidad consistentes. Muchos de los textos que se centran en el régimen lineal, la parte más asentada de esta disciplina, simplifican la fundamentación física y las consecuencias de trabajar muy lejos del equilibrio, cuando no ignoran esta última parte. Por el contrario, los textos que se centran en los sistemas muy alejados del equilibrio suelen ser técnicos y específicos, de un nivel muy superior al que normalmente demanda una persona que quiera introducirse en el tema. Creemos, por lo tanto, que el libro que aquí presentamos cubre un hueco importante en la bibliografía especializada en termodinámica del no equilibrio.

El libro está estructurado en tres partes. En la primera, que contiene los capítulos 1, 2 y 3, desarrollamos las bases físicas y el formalismo matemático de la termodinámica del no equilibrio. Partimos, para ello, del postulado de equilibrio termodinámico local, punto de partida de la teoría más aceptada para esta disciplina. Hemos decidido no discutir otros puntos de vista, entre los que podemos destacar la termodinámica extendida, la termodinámica racional o las teorías de variables internas; consideramos que son demasiado avanzados, más propios de un texto de especialización.

En el capítulo 1 trabajamos todo el formalismo matemático, tomando como referencia un sistema hidrostático. Como resultado, obtenemos un conjunto de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales, que permiten describir la evolución espacio-temporal de las distintas magnitudes termodinámicas, y una ecuación para la producción local de entropía. Este es, seguramente, el capítulo de mayor complejidad física y matemática. Al contrario de lo que se hace en otros textos, hemos preferido desarrollar el formalismo del modo más general posible. Pagamos, en consecuencia, el precio de una alta complejidad matemática, que, quizás, pueda asustar en una primera lectura. A cambio, obtenemos una detallada discusión física de qué procesos generan entropía y por qué lo hacen, y un conjunto de ecuaciones aplicables a una gran variedad de situaciones físicas, más allá de los que tratamos en la segunda parte de este libro. Para no entorpecer la lectura, los detalles de los cálculos matemáticos se dejan para los apéndices A y D.

En el capítulo 2 desarrollamos el régimen lineal, que constituye la base de los ejemplos que discutimos en los capítulos 4 y 5. Aunque nuestro punto de vista es también muy general, no discutimos los fundamentos estadísticos de los principales resultados. A cambio, concluimos el capítulo formulando un conjunto de ecuaciones diferenciales válidas para un fluido fuera del equilibrio, en el rango de validez de este régimen lineal.

En el capítulo 3 discutimos ciertas propiedades físicas y matemáticas de las soluciones de mayor importancia: los estados estacionarios, aquéllos en los que las magnitudes termodinámicas no dependen explícitamente del tiempo, a pesar de que el sistema se mantiene fuera del equilibrio. Nos centramos, en particular, en la formulación del principio de mínima producción de entropía, así como en sus consecuencias y sus limitaciones. Exploramos también, aunque muy brevemente, otras interpretaciones.

Merece la pena destacar que ilustramos algunos de los conceptos discutidos en esta primera parte del libro mediante cálculos numéricos de elaboración propia. Con ello pretendemos destacar el importante papel que representan las

simulaciones numéricas hoy en día: tanto en la investigación fundamental y aplicada, como en la docencia. Creemos, además, que estos cálculos ponen de manifiesto el estrecho vínculo que existe entre los resultados termodinámicos y la dinámica subyacente, relación cuya base teórica, la física estadística de no equilibrio, es muy compleja. No obstante, dada la extensión del código utilizado para la simulación (unas 15 páginas), hemos decidido no incluirlo ni siquiera cómo apéndice. Discutimos algunos de sus detalles en el apéndice B.

En la segunda parte, que componen los capítulos 4 y 5, abordamos algunos de los ejemplos y aplicaciones físicas más relevantes del formalismo presentado con anterioridad. Todos ellos son casos particulares de las ecuaciones generales obtenidas al final del capítulo 2. Hemos seleccionado los procesos y los resultados físicos que creemos más interesantes.

En el capítulo 4 discutimos situaciones físicas en las que solo se produce un proceso de no equilibrio: la difusión de materia, la conducción del calor, la conducción eléctrica y las reacciones químicas. Hemos procurado no complicar innecesariamente los desarrollos matemáticos; por ejemplo, tanto en la difusión de materia como en la conducción del calor, nos centramos en procesos unidimensionales. Invertimos algo más de espacio en discutir los procesos que involucran las reacciones químicas. Además de los propios procesos de no equilibrio, presentamos aquí algunos de los conceptos básicos vinculados a las reacciones químicas, que no suelen discutirse en los textos de termodinámica del equilibrio escritos para estudiantes de física.

En el capítulo 5 tratamos situaciones físicas en las que se producen dos procesos de no equilibrio al mismo tiempo. De entre todas las posibilidades nos centramos en las de mayor relevancia física: difusión binaria, termodifusividad, termoelectricidad, reacciones químicas acopladas, y procesos electromecánicos y termomecánicos. Abordamos todos estos ejemplos desde el mismo punto de vista: a partir del formalismo general, discutido en la primera parte del libro. La ordenación y el desarrollo de cada una de las aplicaciones no es, por lo tanto, histórico, sino práctico. Asimismo, incluimos dos epígrafes un poco más avanzados, pero que creemos muy interesantes hoy en día: una breve introducción a los motores moleculares y un estudio del rendimiento de procesos acoplados.

Como hemos comentado con anterioridad, no es nuestro objetivo explorar toda la complejidad física y matemática que se deriva de estos ejemplos y aplicaciones. En particular, para no ser reiterativos y no dificultar la lectura del texto, no desarrollamos en detalle las ecuaciones diferenciales que modelan cada uno de los procesos. No obstante, el lector interesado dispone de todas las

herramientas necesarias para ello, pues todos los ejemplos discutidos en estos dos capítulos constituyen casos particulares de las ecuaciones expuestas en los capítulos 1 y 2.

El capítulo 6 constituye la tercera y última parte del libro. En él introducimos la teoría de sistemas muy alejados del equilibrio; nos centramos en el estudio de la estabilidad de soluciones, su evolución postrera y los fenómenos físicos que aparecen en condiciones muy alejadas del equilibrio. Consideramos que se trata de una introducción porque apenas presentamos los conceptos básicos de la teoría matemática que subyace: la teoría de sistemas dinámicos. Destacamos unos cuantos ejemplos de especial relevancia como la formación de patrones en sistemas de reacción-difusión o la aparición de soluciones con ruptura espontánea de simetría. Finalmente, llevamos a cabo un estudio completo de la convección y del modelo de Lorenz, el primer sistema sencillo que manifestó caos, cuya formulación física suele obviarse en los textos que tratan sus consecuencias.

Tal y como hicimos en la primera parte del libro, hemos recurrido a cálculos numéricos para ilustrar algunos de los conceptos que se desarrollan en esta tercera parte. Consideramos especialmente interesantes los que se refieren a la formación de patrones, por ser más complejas las ecuaciones diferenciales que describen estos fenómenos.

Como complemento a todo lo anterior, terminamos el libro con una breve colección de problemas, algunos de los cuales han formado parte de los exámenes de la asignatura Termodinámica del No Equilibrio del Grado en Física en la Universidad Complutense de Madrid. No se trata más que de una pequeña selección ilustrativa de todo lo que se ha discutido con anterioridad.