

Física Estadística

Licenciatura en Física Médica

Curso 2024

Prof. Marisa A. Bab

AD Juan Pablo Tenti

Clase 21

Termodinámica Irreversible:

$$dS = d_e S + d_i S$$

$$d_e S = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \sum \mu_k dN_k = \frac{dQ}{T}$$

Considerando el corolario de la desigualdad de Clausius: $dS \geq \frac{dQ}{T}$ ¿qué podemos de $d_i S$?

$$d_i S \geq 0 \left\{ \begin{array}{l} d_e S = 0 \text{ y } d_i S \geq 0 \text{ sistema aislado} \\ d_e S = \frac{dU - PdV}{T} \text{ y } d_i S \geq 0 \text{ sistema cerrado} \\ d_e S = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \sum \mu_k dN_k \text{ y } d_i S \geq 0 \text{ sistema abierto} \end{array} \right.$$

“La S producida por los procesos irreversibles en el interior de un sistema cumple $d_i S \geq 0$ ”.

$$P = \frac{d_i S}{dt} = \int \sigma dv \quad \text{con } \sigma = \frac{d_i s}{dt}$$

Densidad de producción de entropía:

$$\sigma = \frac{ds}{dt} + \nabla \cdot J_s = \sum_{\alpha} J_{\alpha} \cdot F_{\alpha}$$

Proceso	Flujo	Fuerza generalizada	Leyes fenomenológicas
Flujo de energía	J_u	$\nabla \left(\frac{1}{T} \right)$	
Conducción de calor	J_q	$\nabla \left(\frac{1}{T} \right)$	$J_q = -\kappa \nabla(T)$ Ley de Fourier
Difusión	J_{n_k}	$-\nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right)$	$J_{n_k} = -D \nabla(n_k)$ Ley de Fick
Conducción eléctrica	J_e	$-\frac{\nabla(\phi)}{T} = \frac{E}{T}$	$J_e = \sigma_c E$ Ley de Ohm
Reacciones químicas	$v_j = \frac{1}{V} \frac{d\xi_j}{dt}$	$\frac{A_j}{T}$	

Régimen lineal

Sabemos que en condiciones de equilibrio las fuerzas generalizadas y los flujos se anulan. Si estamos apartados del equilibrio débilmente, podemos aproximar a los flujos como funciones lineales de las fuerzas:

$$J_i = \sum_j L_{ij} F_j,$$

con L_{ij} los coeficientes fenomenológicos de Onsager. La relación admite la existencia de efectos cruzados, por ejemplo, los efectos termo-mecánicos que se producen como consecuencia del acoplamiento de un flujo térmico y un flujo de partículas:

$$J_u = L_{uu} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + L_{un} \left(-\nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) \right) \quad \text{y} \quad J_{n_k} = L_{nu} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + L_{nn} \left(-\nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) \right)$$

La densidad de producción de entropía se puede escribir: $\sigma = \sum_i J_i \cdot F_i = \sum_{ij} L_{ij} F_j F_i \geq 0$.

En el ejemplo: $\sigma = J_u \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + J_n \cdot \left(-\nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) \right) = L_{uu} \nabla \left(\frac{1}{T} \right)^2 + (L_{un} + L_{nu}) \left(-\nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) \right) \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + L_{nn} \left(-\nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) \right)^2$

- Cabe aclarar que la interferencia de efectos es solo posible cuando ocurren en la misma región para cumplir que la producción de entropía sea siempre positiva, es decir, nuestra formulación es local en contraposición de la termodinámica de equilibrio que es global. Además, las expresiones anteriores son válidas en la proximidad del equilibrio, la fenomenología de sistemas alejados del equilibrio es más compleja.

Relaciones de Reciprocidad de Onsager

Si un flujo J_i es influenciado por una fuerza F_j , entonces el flujo J_j es influenciado por F_i con el mismo coeficiente: $L_{ij} = L_{ji}$.

Aplicando a nuestro ejemplo:

$$\sigma = L_{uu} \nabla \left(\frac{1}{T} \right)^2 + 2L_{un} \left(-\nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) \right) \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + L_{nn} \left(-\nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) \right)^2$$

Principio de Simetría de Curie

Procesos irreversibles con distinto carácter tensorial no se acoplan.

Consideremos un sistema en el cual ocurre una reacción química y a la vez un flujo calórico.

$$\sigma = J_q \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + v \frac{A}{T}$$

Si consideremos que se acoplan: $J_q = L_{qq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + L_{qR} \frac{A}{T}$ y $v = L_{Rq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + L_{RR} \frac{A}{T}$

Si fijamos $\nabla \left(\frac{1}{T} \right) = 0$, llegamos a que $J_q = L_{Rq} \frac{A}{T}$, pero el principio de simetría elimina esta inconsistencia en la igualdad de un vector con un escalar, y una afinidad debido a su carácter isotrópico y escalar no puede generar un flujo de calor o materia que es direccional y anisotrópico.

Estados Estacionarios

Si se mantienen fijos flujos de energía o materia ¿se podrá alcanzar el estado de equilibrio?

Teorema de mínima producción de entropía: En el régimen lineal todos los sistemas evolucionan hacia un estado estacionario donde la producción de entropía es constante y alcanza su mínimo valor.

Para n fuerzas generalizadas con k de ellas fijas, se debe cumplir:

$$d\sigma = d\left(\sum_{ij} L_{ij} \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j\right) = 0$$

¿Por qué ?

$$\begin{aligned} d\sigma &= \sum_{\substack{i=1 \\ j=k+1}}^n L_{ij} \mathbf{F}_i d\mathbf{F}_j + \sum_{\substack{i=k+1 \\ j=1}}^n L_{ij} \mathbf{F}_j d\mathbf{F}_i \\ d\sigma &= 2 \sum_{\substack{i=k+1 \\ j=1}}^n L_{ij} \mathbf{F}_j d\mathbf{F}_i = 0 \\ \sum_{j=1}^n L_{ij} \mathbf{F}_j &= 0 \implies J_i = 0 \text{ con } i > k \end{aligned}$$

El estado estacionario es el estado de mínima producción de entropía en el cual los flujos de las fuerzas generalizadas no fijadas son cero.

Estados Estacionarios: Ej. efecto termo-mecánico

$$\sigma = \frac{d_i S}{dt} = \mathbf{J}_u \cdot \mathbf{F}_u + \mathbf{J}_n \cdot \mathbf{F}_n$$

$$\mathbf{J}_u = L_{uu} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + L_{un} \left(-\nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) \right) \quad \mathbf{J}_n = L_{un} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + L_{nn} \left(-\nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) \right)$$

Si fijamos $\mathbf{F}_u = \nabla \left(\frac{1}{T} \right)$, con un reservorio adecuado:

$$d\sigma = d \left(L_{uu} \left(\nabla \left(\frac{1}{T} \right) \right)^2 + 2L_{un} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \left(-\nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) \right) + L_{nn} \left(-\nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) \right)^2 \right) = 0$$

$$d\sigma = \left(2L_{un} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + 2L_{nn} \left(-\nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) \right) \right) d \left(-\nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) \right) = 0$$

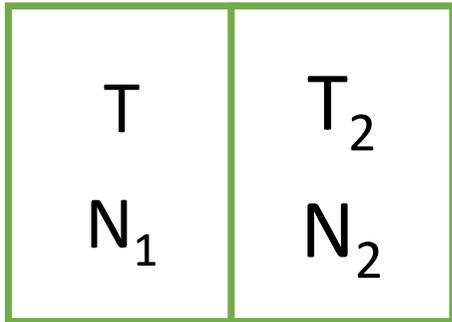
$$L_{un} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + L_{nn} \left(-\nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) \right) = 0$$

$$\mathbf{J}_n = 0$$

Efecto termo-mecánico

El gas pasa irreversiblemente de uno de los compartimientos hacia el otro.

- ¿Dónde ocurre la producción de entropía?
- ¿Podemos asumir un régimen lineal?
- ¿El problema se trata como discreto o continuo?
- ¿Cómo escribo P?



$$\Delta T \ll T$$

$$N_1 - N_2 \ll N_1 \text{ y } N_2$$

$$\Delta N_T = \Delta N_1 + \Delta N_2 = 0$$

Contenedor: rígido e impermeable

Pared interna: diatérmica con pequeños orificios de diámetro capilar.

$$P = \sum_{\alpha} I_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha} = I_u \Delta \left(\frac{1}{T} \right) + I_n \Delta \left(-\frac{\mu}{T} \right) \quad (1)$$

$$I_u = L_{uu} \Delta \left(\frac{1}{T} \right) - L_{un} \Delta \left(\frac{\mu}{T} \right) \quad (2)$$

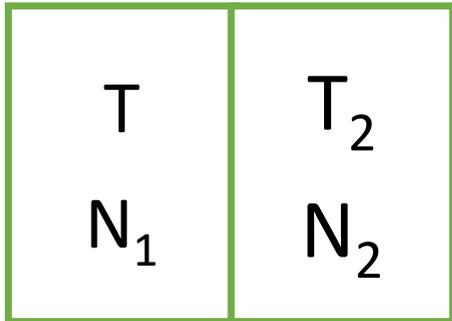
$$I_n = L_{nu} \Delta \left(\frac{1}{T} \right) - L_{nn} \Delta \left(\frac{\mu}{T} \right) \quad (3)$$

$L_{un} = L_{nu}$ por Reciprocidad de Onsager

$$P = L_{uu} \left(\Delta \left(\frac{1}{T} \right) \right)^2 + 2L_{un} \Delta \left(-\frac{\mu}{T} \right) \Delta \left(\frac{1}{T} \right) + L_{nn} \left(-\Delta \left(\frac{\mu}{T} \right) \right)^2$$

Efectos termo-mecánicos: Efecto Knudsen

Si fijamos $\Delta\left(\frac{1}{T}\right) = cte.$, ¿cuánto vale la corriente de partículas?



$$\Delta T \ll T$$

$$N_1 - N_2 \ll N_1 \text{ y } N_2$$

$$\Delta N_T = \Delta N_1 + \Delta N_2 = 0$$

Contenedor: rígido,
adiabático e impermeable
Pared interna: diatérmica
con orificios.

$$I_n = 0$$

$$L_{nu}\Delta\left(\frac{1}{T}\right) = L_{nn}\Delta\left(\frac{\mu}{T}\right) \quad (4)$$

Gibbs Duhem $d\left(\frac{\mu}{T}\right) = ud\left(\frac{1}{T}\right) + vd\left(\frac{P}{T}\right)$ para apartamientos pequeños:

$$\Delta\left(\frac{\mu}{T}\right) = u\Delta\left(\frac{1}{T}\right) + v\Delta\left(\frac{P}{T}\right) = u\Delta\left(\frac{1}{T}\right) + vP\Delta\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{v}{T}\Delta(P)$$

Usando $h = u + Pv$
$$\Delta\left(\frac{\mu}{T}\right) = h\Delta\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{v}{T}\Delta(P)$$

Escribimos 4:
$$L_{nu}\Delta\left(\frac{1}{T}\right) = L_{nn}\left(h\Delta\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{v}{T}\Delta P\right)$$

$$-\frac{\left(\frac{L_{nu}}{L_{nn}} - h\right)}{T^2}\Delta T = \frac{v}{T}\Delta P$$

$$\left.\frac{\Delta P}{\Delta T}\right|_{J_n=0} = \frac{\left(h - \frac{L_{nu}}{L_{nn}}\right)}{vT} \quad (5)$$

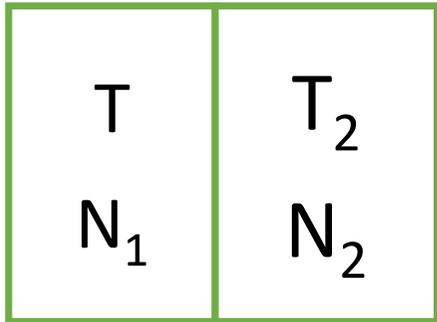
Efecto Knudsen

Si el diámetro de los orificios $\ll l$, todas las partículas que lleguen al orificio pasan sin interferencia de las otras.

El número de partículas que llegan al orificio (problema 2 practica 6 ☺):

$$\Phi_0 = cte \frac{P}{\sqrt{T}}$$

$$I_n = 0 \Rightarrow \frac{P}{\sqrt{T}} = \frac{P_2}{\sqrt{T_2}}, \text{ ecuación de Knudsen}$$



$$\left. \frac{\Delta P}{\Delta T} \right|_{J_n=0} \approx \left. \frac{dP}{dT} \right|_{J_n=0} = \left. \frac{d \left(P_2 \sqrt{\frac{T}{T_2}} \right)}{dT} \right|_{J_n=0} = \frac{P_2}{2 \sqrt{T_2 T}} = \frac{P}{2T}$$

$$\left. \frac{\Delta P}{\Delta T} \right|_{J_n=0} = \frac{\left(h - \frac{L_{nu}}{L_{nn}} \right)}{vT} \quad (5)$$

$$\frac{\left(h - \frac{L_{nu}}{L_{nn}} \right)}{vT} = \frac{P}{2T} \Rightarrow \left(h - \frac{L_{nu}}{L_{nn}} \right) = \frac{Pv}{2} \quad (6)$$

Gas ideal monoatómico: $Pv = RT$, $u = \frac{3}{2}RT$ y $h = \frac{5}{2}RT$

$$\frac{L_{nu}}{L_{nn}} = \frac{5RT}{2} - \frac{RT}{2} = 2RT \Rightarrow L_{nu} = 2RT L_{nn}$$

¿por qué es importante la relación obtenida?

Efectos termo-mecánicos

Reemplazando en $I_n = L_{nu}\Delta\left(\frac{1}{T}\right) - L_{nn}\Delta\left(\frac{\mu}{T}\right)$ y usando $\Delta\left(\frac{\mu}{T}\right) = h\Delta\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{v}{T}\Delta(P)$ (5)

$$I_n = L_{nn}2RT\Delta\left(\frac{1}{T}\right) + L_{nn}\left(-h\Delta\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{v}{T}\Delta(P)\right)$$
$$I_n = -\frac{L_{nn}2R}{T}\Delta(T) + L_{nn}\frac{5R}{2T}\Delta(T) - L_{nn}\frac{v}{T}\Delta P$$

$$I_n = L_{nn}\frac{R}{2T}\Delta T - L_{nn}\frac{v}{T}\Delta P$$

¿Qué nos dice la ecuación anterior?

La diferencia de temperatura produce un flujo de partículas que lleva a una diferencia de presión y está a una contracorriente de partículas. Cuando ambas corrientes se igualan se alcanza el estado estacionario y las variables del sistema son independientes del tiempo.

Efectos termo-mecánicos

En el estado estacionario $I_n = 0$, ¿ \dot{I}_u ?

$$P = I_u \Delta \left(\frac{1}{T} \right) + 0 > 0$$

¿por qué $>$ estrictamente?

$$I_u = \frac{\partial u}{\partial n} I_n + I_q = I_q$$
$$P = -\frac{I_q}{T^2} \Delta T > 0$$

- Hay una corriente calórica del extremo caliente al frío, con lo cual hay que sacar calor del extremo frío y entregar al caliente para mantener $\Delta T = cte$.
- ¿Qué ocurre con la entropía producida?

Se entrega al medio.

Efectos termo-mecánicos: Caso isotérmico

$\Delta T = 0$: desacoplamos las fuerzas usando Gibbs-Duhem y definimos $I_T = (I_u - hI_n)$:

$$P = I_T \Delta \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{v}{T} I_n \Delta(p)$$

De (2) y (3)

$$I_u = L_{un} \Delta \left(-\frac{\mu}{T} \right) \quad I_n = L_{nn} \Delta \left(-\frac{\mu}{T} \right)$$
$$\left. \frac{I_u}{I_n} \right|_{\Delta T=0} = \frac{L_{un}}{L_{nn}} = 2RT$$

$$\left. \frac{I_T}{I_n} \right|_{\Delta T=0} = 2RT - \frac{5}{2}RT = -\frac{RT}{2} = Q^*$$

La corriente térmica se opone a la corriente de partículas de modo de mantener las condiciones isotérmicas.

Difusión en condiciones Isotérmicas régimen lineal

1 especie difundiendo:

La densidad de producción de entropía $\sigma = \mathbf{J}_n \cdot \mathbf{F}_n = \mathbf{J}_n \cdot \left(-\nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) \right)$

$$\mathbf{J}_n = L_{nn} \left(-\nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) \right) = -\frac{L_{nn}}{T} \nabla(\mu) \quad (\text{en condiciones isotérmicas})$$

Para relacionar esta expresión con la ley de Fick $\mathbf{J}_n = -D\nabla n$ debemos relacionar n con μ .

Para una solución ideal:

$$\mu(p, T, x) = \mu(p, T) + N_a k_B T \ln(x) = \mu(p, T) + N_a k_B T \ln \left(\frac{n}{n_{tot}} \right)$$

con N_a el número de Avogadro

$$\nabla(\mu) = \frac{N_a k_B T n_{tot}}{n} \frac{\nabla(n)}{n_{tot}} = \frac{N_a k_B}{n} \nabla(n)$$

Reemplazando $\nabla(\mu)$: $\mathbf{J}_n = -\frac{L_{nn} N_a k_B}{n} \nabla(n)$

Usando la ley de Fick: $-\frac{L_{nn} N_a k_B}{n} \nabla(n) = -D \nabla(n) \quad \rightarrow \quad \frac{Dn}{N_a k_B} = L_{nn}$

Difusión en condiciones isotérmicas: un soluto (1) en un solvente (2)

$$\sigma = - \sum_k J_{nk} \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) = - \frac{J_{n1}}{T} \nabla(\mu_1) - \frac{J_{n2}}{T} \nabla(\mu_2)$$

La relación de Gibb-Duhen establece una relación entre potenciales químicos:

$$n_1 d \left(\frac{\mu_1}{T} \right) = u d \left(\frac{1}{T} \right) + v d \left(\frac{P}{T} \right) - n_2 d \left(\frac{\mu_2}{T} \right)$$

A T y P constantes:

$$n_1 d \left(\frac{\mu_1}{T} \right) + n_2 d \left(\frac{\mu_2}{T} \right) = 0 \Rightarrow n_1 d(\mu_1) + n_2 d(\mu_2) = 0$$

Usando que para una dirección arbitraria $d(\mu_i) = \nabla(\mu_i) \cdot d\mathbf{r}$

$$n_1 \nabla(\mu_1) \cdot d\mathbf{r} + n_2 \nabla(\mu_2) \cdot d\mathbf{r} = (n_1 \nabla(\mu_1) + n_2 \nabla(\mu_2)) \cdot d\mathbf{r} = 0$$

$$\Rightarrow n_1 \nabla(\mu_1) + n_2 \nabla(\mu_2) = 0 \quad \forall d\mathbf{r}$$

Este resultado indica que las fuerzas generalizadas no son independientes.

$$\sigma = - \frac{J_{n1}}{T} \cdot \nabla(\mu_1) - \frac{J_{n2}}{T} \cdot \nabla(\mu_2) = - \frac{1}{T} \left(J_{n1} - \frac{n_1}{n_2} J_{n2} \right) \cdot \nabla(\mu_1)$$

Difusión en condiciones isotérmicas: un soluto (1) en un solvente (2)

Si los flujos de materia no afectan el volumen del sistema:

$$J_{n1}v_1 + J_{n2}v_2 = 0 \Rightarrow \text{los volúmenes molares cumplen: } J_{n2} = -\frac{J_{n1}v_1}{v_2}$$

$$\text{Reemplazando: } \sigma = -\frac{1}{T} \left(J_{n1} - \frac{n_1}{n_2} J_{n2} \right) \cdot \nabla(\mu_1)$$

$$\sigma = -\frac{1}{T} \left(1 + \frac{v_1 n_1}{v_2 n_2} \right) J_{n1} \cdot \nabla(\mu_1) \quad \text{Identificamos como fuerza generalizada } \mathbf{F}_{12} = -\frac{1}{T} \left(1 + \frac{v_1 n_1}{v_2 n_2} \right) \nabla(\mu_1)$$

$$J_{n1} = -L_{11} \frac{1}{T} \left(1 + \frac{v_1 n_1}{v_2 n_2} \right) \nabla(\mu_1) = -\frac{L_{11}}{T} \left(1 + \frac{v_1 n_1}{v_2 n_2} \right) \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \nabla(n_1) = -D_1 \nabla(n_1),$$

Obteniendo la relación entre L_{11} y D_1 :

$$\frac{L_{11}}{T} \left(1 + \frac{v_1 n_1}{v_2 n_2} \right) \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} = D_1$$

Usando el potencial químico de un gas ideal y considerando solución diluida de modo que

$$x_1 = \frac{n_1}{n_t} \approx \frac{n_1}{n_2}: \quad L_{11} = \frac{D_1 n_1}{N_a k_B},$$

Hemos reducido el flujo de componentes al caso de un único componente.

3 especies, 2 solutos y solvente

$$\sigma = -\frac{J_{n1}}{T} \cdot \nabla(\mu_1) - \frac{J_{n2}}{T} \cdot \nabla(\mu_2) - \frac{J_{n3}}{T} \cdot \nabla(\mu_3)$$

Con el mismo razonamiento, usando Gibbs Duhem: $n_1 d\left(\frac{\mu_1}{T}\right) = u d\left(\frac{1}{T}\right) + v d\left(\frac{P}{T}\right) - n_2 d\left(\frac{\mu_2}{T}\right) - n_3 d\left(\frac{\mu_3}{T}\right)$

A T y P constantes: $n_1 d\left(\frac{\mu_1}{T}\right) + n_2 d\left(\frac{\mu_2}{T}\right) + n_3 d\left(\frac{\mu_3}{T}\right) = 0$
 $n_1 d(\mu_1) + n_2 d(\mu_2) + n_3 d(\mu_3) = 0$

Usando que para una dirección arbitraria $d(\mu_i) = \nabla(\mu_i) \cdot d\mathbf{r}$

$$n_1 \nabla(\mu_1) \cdot d\mathbf{r} + n_2 \nabla(\mu_2) \cdot d\mathbf{r} + n_3 \nabla(\mu_3) \cdot d\mathbf{r} = (n_1 \nabla(\mu_1) + n_2 \nabla(\mu_2) + n_3 \nabla(\mu_3)) \cdot d\mathbf{r} = 0$$

$$n_1 \nabla(\mu_1) + n_2 \nabla(\mu_2) + n_3 \nabla(\mu_3) = 0$$

Considerando nuevamente que los flujos de materia no alteran el volumen:

$$J_{n1} v_1 + J_{n2} v_2 + J_{n3} v_3 = 0$$

3 especies, 2 solutos (1,2) y solvente (3)

Con el resultado anterior podemos eliminar el flujo y el gradiente del solvente de la σ :

$$\sigma = \frac{J_{n1}}{T} \cdot \mathbf{F}_1 + -\frac{J_{n2}}{T} \cdot \mathbf{F}_2,$$

$$\text{donde } \mathbf{F}_1 = -\frac{1}{T} \left(1 + \frac{v_1 n_1}{v_3 n_3} \right) \nabla(\mu_1) - \frac{1}{T} \left(\frac{v_1 n_2}{v_3 n_3} \right) \nabla(\mu_2) \quad \mathbf{F}_2 = -\frac{1}{T} \left(1 + \frac{v_2 n_2}{v_3 n_3} \right) \nabla(\mu_2) - \frac{1}{T} \left(\frac{v_2 n_1}{v_3 n_3} \right) \nabla(\mu_1)$$

$$J_{n1} = L_{11} \mathbf{F}_1 + L_{12} \mathbf{F}_2 \quad , \quad J_{n2} = L_{12} \mathbf{F}_1 + L_{22} \mathbf{F}_2 \quad (1)$$

Bajo condiciones de difusión de varias especies, la ley de Fick generalizada es: $J_{ni} = -\sum_k D_{ik} \nabla n_k$

$$J_{n1} = -(D_1 \nabla n_1 + D_{12} \nabla n_2) \quad J_{n2} = -(D_{12} \nabla n_1 + D_2 \nabla n_2)$$

Observar: si fijamos $J_{n2} = \mathbf{0}$ y tenemos J_{n1} debido a ∇n_1 estas ecuaciones obligan a que se produzca un ∇n_2 de modo que tengamos flujos de 2 debido a esos gradientes en ambas direcciones con igual magnitud:

$$D_{12} \nabla n_1 = -D_2 \nabla n_2$$

3 especies, 2 solutos (1,2) y solvente (3)

Para simplificar las cuentas, supondremos el flujo difusivo en una única dirección, z podemos reemplazar los gradientes por derivadas en z y reescribirlos en función de n :

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial z} = \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \frac{\partial n_1}{\partial z} + \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} \frac{\partial n_2}{\partial z} \quad \frac{\partial \mu_2}{\partial z} = \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} \frac{\partial n_1}{\partial z} + \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} \frac{\partial n_2}{\partial z}$$

Reemplazar estas expresiones en las fuerzas generalizadas y a partir de esto en los flujos, para luego comparar coeficientes, en la misma forma que el caso anterior, aunque con muchas más cuentas.

$$L_{11} = \frac{dD_1 - bD_{12}}{ad - bc} \quad L_{12} = \frac{aD_{12} - cD_1}{ad - bc} \quad L_{21} = \frac{dD_{21} - bD_2}{ad - bc} \quad L_{22} = \frac{aD_{22} - cD_{21}}{ad - bc}$$

Con

$$a = \left(1 + \frac{v_1 n_1}{v_3 n_3}\right) \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} + \left(1 + \frac{v_1 n_2}{v_3 n_3}\right) \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} \quad b = \left(1 + \frac{v_2 n_2}{v_3 n_3}\right) \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} + \left(1 + \frac{v_2 n_2}{v_3 n_3}\right) \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}$$
$$c = \left(1 + \frac{v_1 n_1}{v_3 n_3}\right) \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} + \left(1 + \frac{v_1 n_2}{v_3 n_3}\right) \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} \quad d = \left(1 + \frac{v_2 n_2}{v_3 n_3}\right) \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} + \left(1 + \frac{v_2 n_2}{v_3 n_3}\right) \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2}$$