



Tesis  
M.C.  
FISIC.  
G. 36



**ANALISIS TERMODINAMICO IRREVERSIBLE DE TRANSPORTE  
A TRAVES DE MEMBRANAS**

**T E S I S**

**QUE PRESENTA**

**JOSE GARZON ARIAS**

**PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS**

**Ciudad Universitaria - México, D. F. - 1983**

M-54570



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Voy a expresar una verdad que no sólo Dios la sabe.

A través de la vida y en la lucha con la muerte.

A través del sendero de luz infinita, que parte de no se donde y va a no se donde. Que empieza ahora y termina no se cuando.

A través del caminar lento y pausado de toda existencia se puede escuchar el inicio de una vida plena, pletórica en alegría; y la terminación de la angustia, producto del abandono total, del silencio absoluto del espíritu. Un espíritu que ha muerto en el absurdo.

La secuencia de hechos en la vida son producto irremediablemente de nuestro destino. Un destino engendrado del punto más distante del infinito. Infinito que posee la esencia misma de las cosas. Infinito que funciona a través del caos. Infinito que aunque no lo parezca tiene un fin; el fin cerrado de la creatividad.

La verdad es que dentro de todo esto se encierran tres humildes preguntas; nacidas de la ignorancia total de mi existencia.

¿Hacia donde nos conduce lo que hemos decidido llamar verdad?

La búsqueda de la verdad existe, ¿No habrá terminado y no nos hemos dado cuenta?.

Humildemente José.

## TERMODINAMICA DE PROCESOS IRREVERSIBLES

A continuación se presenta un breve resumen de Termodinámica de Procesos Irreversibles; este se cree necesario para poder abordar lo que se expone a continuación de sistemas discontinuos.

Si bien es cierto que la Termodinámica del equilibrio da información acerca de los estados de equilibrio de un sistema, y que esta información resulta ser de mucha utilidad siempre es deseable tener información de los procesos internos que sufre un sistema para poder alcanzar el estado final de equilibrio.

### ACERCA DE LAS IRREVERSIBILIDADES

Si se tiene la ecuación diferencial que describe la evolución de un proceso cualquiera y ésta resulta ser invariante respecto a la inversión temporal, se dice que el proceso que sufre el sistema es reversible; y en caso contrario irreversible.

Ahora que puesto que el concepto de reversibilidad e irreversibilidad se encuentra contenido en la segunda ley de la Termodinámica, la discusión se iniciará a partir de ésta.

La segunda ley de la Termodinámica, a través del postulado de Clausius dice que

$$dS \geq d_e S \quad (1)$$

donde  $dS$  es el cambio total de entropía del sistema y  $d_e S$  es la entropía intercambiada con el exterior. En general esto se cumple para sistemas cerrados o abiertos.

La igualdad corresponde al caso de procesos reversibles y la desigualdad para procesos irreversibles. La expresión 1 puede convertirse en igualdad en la forma

$$dS = d_i S + d_e S \quad (2)$$

donde ahora  $d_i S$  es la producción de entropía y que por segunda ley debe cumplir que

$$d_i S \geq 0 \quad (3)$$

Hasta este momento no se conoce la estructura de  $d_i S$  por tanto se requiere de su determinación, ya que quizás nos de información sobre las irreversibilidades de los procesos.

Con el uso de la relación de Gibbs:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dy - \sum_g \frac{N_g}{T} dN_g \quad (4)$$

Y aceptando la hipótesis de equilibrio local (14) se tiene para la producción de entropía

$$\frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV - \sum_g \frac{\mu_g}{T} dN_g - d_e S = d_i S \quad (5)$$

donde  $U$ ,  $P$ ,  $T$ ,  $\mu_g$ ,  $N_g$ , tienen el significado usual que guardan en la termodinámica del equilibrio.

Hipótesis de equilibrio local.

Esta hipótesis postula que las relaciones de la termodinámica clásica, siguen siendo válidas en forma local para un sistema que se encuentra en las cercanías del estado de equilibrio.

Dividiendo la expresión (5) por  $dt$  (diferencial de tiempo)

$$\frac{1}{T} \frac{d\tilde{U}}{dt} + \frac{P}{T} \frac{d\tilde{V}}{dt} - \sum_g \frac{\mu_g}{T} \frac{d\tilde{n}_g}{dt} - \frac{d_e S}{dt} = \frac{d_i S}{dt} \quad (6)$$

donde  $\tilde{u}$ ,  $\tilde{v}$ ,  $\tilde{n}$ ,  $\tilde{s}$ , corresponden a  $U, V, N, S$  por unidad de masa del sistema. Para poder determinar las cantidades

$$\frac{d\tilde{u}}{dt}, \frac{d\tilde{v}}{dt}, \frac{d\tilde{n}_g}{dt}, \frac{d_e \tilde{s}}{dt}$$

se requiere de las ecuaciones de balance de  $\tilde{u}, \tilde{v}, \tilde{n}, \tilde{s}$ .

Ecuaciones de balance.

Toda ecuación de balance de la densidad asociada a una propiedad K tiene la forma

$$\frac{\partial \theta_k}{\partial \tau} = - \frac{\partial}{\partial r} \cdot \underline{J}_k + \phi \quad (7)$$

donde el término  $\frac{\partial \theta_k}{\partial \tau}$  representa la variación temporal de la densidad de la propiedad K en un punto del espacio; esta contiene dos contribuciones: una contribución debida a la acumulación de ésta, la cual está representada por el término  $-\frac{\partial}{\partial r} \cdot \underline{J}_k$  que se conoce como la divergencia del flujo de la propiedad K ( que en un sistema cartesiano se evalúa mediante  $\frac{\partial J_{kx}}{\partial x}, \frac{\partial J_{ky}}{\partial y}, \frac{\partial J_{kz}}{\partial z}$  ) y la producción representada por el término  $\phi$  que puede tener diferentes orígenes como se verá más adelante.

Antes de seguir adelante es necesario para etapas posteriores de la presentación, introducir la definición de derivada hidrodinámica, puesto que el interés está basado en ver que le pasa a una propiedad del sistema, en un punto que se mueve con la velocidad baricéntrica de éste, entendiéndose por ésta a la velocidad media del fluido.

La derivada hidrodinámica o derivada total se define como

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial \tau} + \underline{v} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \quad (8)$$

donde  $\underline{v}$  representa la velocidad baricéntrica del sistema, definida por

$$\underline{v} = \frac{\sum \rho_k \underline{v}_k}{\sum \rho_k} \quad (9)$$

En la que  $\rho_k$  es la densidad de la especie k y  $\underline{v}_k$  su velocidad, ésto para un sistema multicomponente.

El flujo difusivo de la propiedad K está definido como

$$\underline{j}_k = \theta_k \underline{v}_k \quad (10)$$

donde  $\theta_k$  es la densidad de la propiedad k.

Haciendo uso de la derivada substancial(o derivada total), la expresión 7 se reescribe en la forma

$$\frac{d\theta_k}{dt} = - \frac{\partial}{\partial r} \cdot \underline{j}_k + \underline{v} \cdot \frac{\partial \theta_k}{\partial r} + \phi \quad (11)$$

### Leyes de Conservación

Las leyes de conservación van a poder permitir obtener las ecuaciones de balance.

#### Ley de conservación de masa.

Si se considera la densidad másica del componente i, se tiene para la ecuación de balance de masa, de acuerdo con

la expresión (11)

$$\frac{d\underline{c}_i}{dt} = - \frac{\partial}{\partial r} \cdot \underline{J}_i + \underline{v} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial r} + \phi_i \quad (12)$$

donde  $\phi_i$  que es el término de producción tiene la forma

$$\phi_i = \sum_g \nu_{ig} J_g \quad (13)$$

donde  $\nu_{ig}$  son los coeficientes estequiométricos de la especie  $i$  en la reacción  $g$ ,  $J_g$  es la velocidad de la reacción por unidad de volumen.

Si ahora se define el flujo difusivo respecto al movimiento baricéntrico mediante la relación

$$J_i' = \rho (\underline{v}_i - \underline{v}) \quad (14)$$

la expresión 12 se puede reescribir en la forma

$$\frac{d\underline{c}_i}{dt} = - \frac{\partial}{\partial r} \cdot J_i' - \rho_i \frac{\partial}{\partial r} \cdot \underline{v} + \phi_i \quad (15)$$

Para obtener la ecuación de balance de la densidad total del sistema, procedemos a sumar para todo componente

$$\frac{d\rho}{dt} = - \sum \frac{\partial}{\partial r} \cdot J_i' - \rho \frac{\partial}{\partial r} \cdot \underline{v} + \sum \phi_i \quad (16)$$

puesto que los flujos no son independientes como fácilmente lo muestra la relación (14)

$$\sum \underline{J}_i' = 0 \quad (17)$$

y como la masa total del sistema se conserva

$$\sum \phi_i = 0 \quad (18)$$

Haciendo uso de las expresiones 17 y 18, la ecuación total de balance de masa queda

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \frac{\partial}{\partial r} \cdot \underline{v} \quad (19)$$

Ecuación de balance de volumen específico.

Puesto que  $\rho = v^{-1}$  la ecuación (19) se reescribe como

$$\rho \frac{dv}{dt} = \frac{\partial}{\partial r} \cdot \underline{v} \quad (20)$$

Ecuación de balance de energía total.

La energía total del sistema tiene tres contribuciones

$$\rho e = \frac{1}{2} \rho v^2 + \rho \psi + \rho u \quad (21)$$

donde  $e$  es la energía total del sistema,  $\frac{1}{2} \underline{v}^2$  es la energía cinética,  $\psi$  es la energía potencial,  $u$  es la energía interna, todas ellas por unidad de masa.

Aplicando la expresión 11 a la energía total

$$\frac{de}{dt} = - \frac{\partial}{\partial r} \cdot \underline{j}_e + \underline{v} \cdot \frac{\partial \rho e}{\partial r} + \phi_e \quad (22)$$

donde  $\underline{j}_e$  es el flujo de energía total. Haciendo uso de la ecuación de balance de masa total, expresión (19); la relación 22 se puede reescribir.

$$\rho \frac{de}{dt} = - \frac{\partial}{\partial r} \cdot \underline{j}_e + \underline{v} \cdot \frac{\partial \rho e}{\partial r} + \rho e \frac{\partial}{\partial r} \cdot \underline{v} + \phi_e \quad (23)$$

Haciendo uso de la identidad de análisis vectorial de la divergencia de un vector veces un escalar, la expresión 23 toma la forma

$$\rho \frac{de}{dt} = - \frac{\partial}{\partial r} \cdot \underline{j}_e + \frac{\partial}{\partial r} \cdot \rho e \underline{v} + \phi_e \quad (24)$$

Puesto que la energía total de un sistema se conserva si no hay contribución de trabajos externos.

$$\phi_e = 0 \quad (25)$$

y 24 se reduce a

$$\rho \frac{de}{dt} = - \frac{\partial}{\partial r} \cdot \underline{j}_a + \frac{\partial}{\partial r} \cdot \rho e \underline{v} \quad (26)$$

Ahora el flujo de energía total tiene cuatro contribuciones. Una contribución debida al término convectivo  $\rho e \underline{v}$  una debida al trabajo mecánico  $\underline{P} \cdot \underline{v}$ ; donde  $\underline{P}$  es el tensor de esfuerzos;  $\sum \psi_k \underline{j}_k$  el flujo de energía potencial debido a la difusión de los componentes, y finalmente el flujo de calor  $\underline{j}_q$ ; por tanto

$$\underline{j}_a = \rho e \underline{v} + \underline{P} \cdot \underline{v} + \sum \psi_k \underline{j}_k + \underline{j}_q \quad (27)$$

Con este último la ecuación de balance de energía total se puede escribir como

$$\rho \frac{de}{dt} = - \frac{\partial}{\partial r} \cdot (\underline{P} \cdot \underline{v} + \sum \psi_k \underline{j}_k + \underline{j}_q) \quad (28)$$

Ecuación de balance de energía mecánica

De acuerdo con la estructura de la ecuación (24), la ecuación de balance de energía mecánica del sistema queda en la forma.

$$\rho \frac{d(\frac{1}{2} v^2 + \psi)}{dt} = - \frac{\partial}{\partial r} \cdot \underline{j}_{cp} + \rho (\frac{1}{2} v^2 + \psi) \underline{v} + \phi_{cp} \quad (29)$$

El flujo de energía cinética y potencial  $\underline{J}_{c,p}$  contiene, el término convectivo  $\rho(\frac{1}{2} \underline{v}^2 + \psi) \underline{v}$ , el término de conversión de trabajo mecánico  $\underline{p} \cdot \underline{v}$  y el término de difusión de energía potencial  $\sum \psi_k \underline{J}_k$ ; puesto que la energía mecánica, esto es la suma de energía cinética y potencial no se conserva, el término producción esta formado por la degradación de energía cinética debido a efectos viscosos y dado por  $\underline{p} : \frac{\partial \underline{v}}{\partial r}$  y el cambio de energía debido a trabajo externo  $\sum_k \underline{J}_k \cdot \underline{F}_k$ ; de aquí que

$$\underline{J}_{c,p} = \rho(\frac{1}{2} \underline{v}^2 + \psi) \underline{v} + \underline{p} \cdot \underline{v} + \sum_k \psi_k \underline{J}_k \quad (30)$$

$$\phi_{cp} = \underline{p} : \frac{\partial \underline{v}}{\partial r} - \sum_k \underline{J}_k \cdot \underline{F}_k \quad (31)$$

con (30) y (31) la relación (29) se escribe en la forma

$$\rho \frac{d(\frac{1}{2} \underline{v}^2 + \psi)}{dt} = - \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left\{ \underline{p} \cdot \underline{v} + \sum_k \psi_k \underline{J}_k \right\} + \underline{p} : \frac{\partial \underline{v}}{\partial r} - \sum_k \underline{J}_k \cdot \underline{F}_k \quad (32)$$

Restando esta última ecuación de la expresión (28) se tiene la ecuación de balance de energía interna,

$$\rho \frac{du}{dt} = - \frac{\partial}{\partial r} \cdot \underline{J}_q - \underline{p} : \frac{\partial \underline{v}}{\partial r} + \sum_k \underline{J}_k \cdot \underline{F}_k \quad (33)$$

en donde el flujo de calor queda definido por

$$e \frac{dq}{dt} = - \frac{\partial}{\partial r} \cdot \underline{J}_q \quad (34)$$

y esta nos permite escribir (33) en la forma

$$e \frac{du}{dt} = e \frac{dq}{dt} - \underline{P} : \frac{\partial}{\partial r} + \sum_k \underline{J}_k \cdot \underline{F}_k \quad (35)$$

Ahora el tensor de esfuerzos puede ser escrito como la combinación de una parte hidrostática  $p \underline{U}$  y un tensor de deformaciones  $\underline{\pi}$  en la forma:

$$\underline{P} = p \underline{U} + \underline{\pi} \quad (36)$$

donde  $\underline{U}$  es el tensor unidad. Con ésta última expresión, la ecuación de balance de energía interna, se puede escribir en la forma

$$e \frac{du}{dt} = e \frac{dq}{dt} - (p \underline{U} + \underline{\pi}) : \frac{\partial \underline{v}}{\partial r} + \sum_k \underline{J}_k \cdot \underline{F}_k \quad (37)$$

distribuyendo el producto vectorial y haciendo uso de

$$\underline{U} : \frac{\partial \underline{v}}{\partial r} = \text{div } \underline{v} \quad (38)$$

así como de la expresión (20), (37) se escribe en la forma

$$\frac{du}{dt} = \frac{dq}{dt} - p \frac{dv}{dt} - e^{-1} \underline{\pi} : \frac{\partial \underline{v}}{\partial r} + e^{-1} \sum_k \underline{J}_k \cdot \underline{F}_k \quad (39)$$

Entropía de intercambio y producción de entropía.

Ya se hizo notar que la variación de entropía total del sistema, tiene dos contribuciones, una debido al intercambio con el exterior y la entropía producida por los procesos internos. Ahora la variación de entropía, debida al intercambio con el exterior tiene dos contribuciones, una debida al intercambio de calor con los alrededores  $\frac{1}{T} \frac{dq}{dt}$  y la otra debida al arrastre por componente  $J_g \bar{S}_g$  en la  $\bar{S}_g$  que es la entropía parcial específica, que el sistema recibe, por tanto

$$e \frac{d_e S}{dt} = - \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left\{ \frac{J_q}{T} + \sum_g \bar{S}_g J_g \right\} \quad (40)$$

Haciendo uso de la relación termodinámica:

$$\bar{H}_g = \bar{h}_g - T \bar{S}_g \quad (41)$$

la expresión (40) se puede escribir en la forma

$$\frac{d_e S}{dt} = - \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left\{ \frac{J_q}{T} + \sum \frac{\bar{h}_g - \bar{H}_g}{T} J_g \right\} \quad (42)$$

donde

$$J_g = J_g - \sum \bar{h}_g J_g \quad (43)$$

Rearreglando 42 se tiene

$$e \frac{d_e S}{dt} = - \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left\{ J_q / T - \sum H_g / T J_g \right\} \quad (44)$$

tomando las divergencias respectivas.

$$\frac{d_{es}}{dt} = -T^{-1} \frac{\partial}{\partial r} \cdot \underline{J}_q - \underline{J}_q \cdot \frac{\partial T^{-1}}{\partial r} + \sum_{\underline{g}} \underline{J} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \mu_{\underline{g}} / T + \sum_{\underline{g}} \frac{\mu_{\underline{g}}}{T} \frac{\partial}{\partial r} \cdot \underline{J}_{\underline{g}} \quad (45)$$

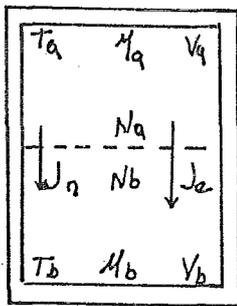
Introduciendo la expresión (45). así como la ecuación de balance de energía interna en la expresión (6) se tiene para la producción de entropía:

$$\begin{aligned} \frac{d_{is}}{dt} = & -\rho^{-1} / T \underline{\Pi} : \frac{\partial \underline{v}}{\partial r} + \rho^{-1} / T \sum \underline{J}_k \cdot \underline{F}_k - \rho^{-1} / T \sum_{\underline{g}} \sum_{\underline{h}} \mu_{\underline{g}} \mu_{\underline{h}} \underline{J}_j \\ & + \rho^{-1} \underline{J}_q \cdot \frac{\partial T^{-1}}{\partial r} - \rho^{-1} \sum_{\underline{g}} \underline{J} \cdot \frac{\partial \mu_{\underline{g}} / T}{\partial r} \end{aligned} \quad (46)$$

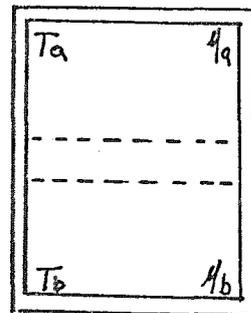
Con esto se da por terminada esta breve introducción a la termodinámica de procesos irreversibles, procediéndose a efectuar una descripción de sistemas discontinuos.

TERMODINAMICA DE PROCESOS IRREVERSIBLES  
SISTEMAS DISCONTINUOS

Supongase que se tienen los siguientes sistemas:



1



2

La figura 1 representa un sistema aislado constituido por dos subsistemas, separados originalmente por una membrana infinitamente delgada, e impermeable al flujo de masa y energía. La temperatura de ambos subsistemas es diferente; poseen el mismo volumen y la composición es diferente, pero contienen disuelta una substancia común que tiene potencial químico diferente en ambas faces. La membrana que representa una restricción interna puede ser removida y permitido así un flujo de masa y energía entre las dos fases.

La figura dos presenta a un sistema aislado formado por dos porciones homogéneas separadas por una membrana que permite el paso de materia y energía a través de sus paredes, inicialmente existe una restricción que impide dicho proceso. Ambos sistemas se encuentran a la misma temperatura. La composición de ambos es muy similar. La membrana es selectiva y solo permite el paso de uno de los componentes, el cual tiene un potencial químico diferente en ambas faces.

El interés en los dos casos presentados es efectuar una descripción de los sistemas, así como de los procesos internos que estos sufren; haciendo uso de la herramienta de la termodinámica clásica, así como de la termodinámica de los procesos irreversibles.

En estos sistemas se cumple que:

$$U = U_a + U_b + C_{ns}T. \quad (1.1)$$

$$N = N_a + N_b + C_{ns}T. \quad (2.1)$$

$$V = V_a + V_b + C_{ns}T. \quad (3.1)$$

Lo cual conduce a

$$dU = 0 \quad (4.1) \quad \text{y} \quad dU_a + dU_b = 0 \quad (5.1)$$

$$dN = 0 \quad (6.1) \quad dN_a + dN_b = 0 \quad (7.1)$$

$$dS = dS_a + dS_b \geq 0 \quad (8.1)$$

Haciendo uso de las relaciones termodinámicas usuales se tiene

$$dU_a = T_a dS_a + \mu_a dN_a \quad (9.1)$$

$$dU_b = T_b dS_b + \mu_b dN_b \quad (10.1)$$

Despejando  $dS_a$  y  $dS_b$  de las expresiones 9.1 y 10.1

$$dS_a = 1/T_a dU_a + \mu_a/T_a dN_a \quad (11.1)$$

$$dS_b = 1/T_b dU_b + \mu_b/T_b dN_b \quad (12.1)$$

y para el cambio total de entropía del sistema se tiene

$$dS = dU_a (1/T_a - 1/T_b) + (\mu_a/T_a - \mu_b/T_b) dN_a \quad (13.1)$$

donde se usaron las relaciones 5.1 y 6.1.

Haciendo uso de la hipótesis de equilibrio local y dividiendo 13.1 por  $dt$  se tiene

$$\frac{dS}{dt} = \left( \frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_b} \right) J_e + \left( \mu_a/T_a - \mu_b/T_b \right) J_n \geq 0 \quad (14.1)$$

donde:  $J_e = \frac{dU}{dt}$  ;  $J_n = \frac{dN}{dt}$  son llamados los flujos termodinámicos y las cantidades dentro del paréntesis las fuerzas termodinámicas conjugadas que se representan como

$$X_e = \left( \frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_b} \right) ; \quad X_n = \left( \mu_a/T_a - \mu_b/T_b \right) \quad (16.1)$$

y con el uso de las expresiones 15.1 y 16.1, la 14.1 puede ser puesta en la forma

$$\dot{S} = J_e X_e + J_n X_n \geq 0 \quad (17.1)$$

Las expresiones 16 fueron llamadas las fuerzas termodinámicas por que ellas generan los flujos de materia y energía.

Supóngase ahora que los sistemas no se encuentran aislados, por tanto pueden intercambiar energía en forma de calor con los alrededores (no se considera el intercambio de energía por medios mecánicos, por haber adoptado la suposición de que estos sean sistemas rígidos); por tanto

$$dS = dS_e + d_i S \geq 0 \quad (18.1)$$

donde  $dS_e$  es el cambio de entropía debido al intercambio de calor con los alrededores y  $d_i S$  es el cambio de entropía debido a los procesos internos; puesto que por segunda ley de la termodinámica se cumple que:

$$dS \geq d_e S = \frac{dq}{T} \quad (19.1)$$

resulta que

$$d_i S \geq 0 \quad (20.1)$$

por tanto para procesos que ocurren en sistemas aislados

$$d_e S = 0 \quad (21.1)$$

$$dS = d_i S \quad \text{y} \quad \dot{S} = \frac{d_i S}{dt} \quad (22.1)$$

Si ahora se tiene que  $T = T_a = \bar{T}_b$  y con  $V = \text{Cnst.}$  el criterio de direccionalidad lo proporciona la energía libre de Hemholtz por lo tanto

$$- \frac{dA}{T} = \frac{1}{T} (dA_a + dA_b) = dN_b \left( \frac{\mu_a}{T_a} - \frac{\mu_b}{T_b} \right) \quad (23.1)$$

a volumen constante se cumple  $dU = T_e dS$  (24.1)

y como  $d_e S = (dS - d_i S)$  (25.1)

e introduciendo  $d_a S = dU/T$  (26.1)

se tiene que  $dS - d_i S = dU/T$  (27.1)

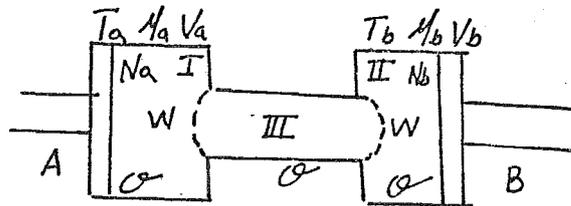
y  $d_i S = dU/T - dS$  (28.1)

haciendo uso de la relación termodinámica

$$dA = dU - TdS \quad (29.1)$$

se tiene finalmente  $d_i S = -dA/T$  (30.1)

Ahora considerese la siguiente situación.



El sistema está constituido como lo muestra la figura, por dos pistones que contienen entre ellos un fluido isotrópico de  $n$  componentes, ( $k= 1,2,3,\dots,n$ ), y en el que pueden tomar lugar  $r$  reacciones químicas ( $j= 1,2,3,4,5,\dots,r$ ) ; este se encuentra sujeto a fuerzas externas y el volumen puede cambiar a través de los pistones. El sistema total es un sistema cerrado, pues no intercambia masa con los alrededores. Este está dividido en tres subsistemas los cuales están marcados como: I, II, III, los cuales son sistemas abiertos que si pueden intercambiar masa. El calor solo puede pasar a través de los pistones y el resto del sistema es aislado. Se puede efectuar trabajo sobre el sistema por medio de los pisto-

nes, en algún momento inicial, los volúmenes en las partes I, II son homogéneos, pero no así el volumen III, el cual comprende el capilar y las partes adyacentes; ahora puesto que el capilar es pequeño respecto a las partes adyacentes, existe por lo tanto una caída de presión. Ya que la porción III del sistema es muy pequeña, respecto a las partes I, II se presenta un cambio brusco en las propiedades del mismo, característica esperada de un sistema discontinuo.

En cualquier parte del sistema tratado las variables que son extensivas se obtienen a partir de:

$$F(\tau) = \int^V f(r, \tau) dV \quad (\alpha = I, II, III) \quad (31.1)$$

donde la función  $f$  está determinada por las siguientes condiciones, las cuales muestran a su vez como depende  $f$  de  $\underline{r}$

$$f \neq f(\underline{r}), \quad F^\alpha = F^\alpha(\tau) \quad (\alpha = I, II) \quad (32.1)$$

$$f = f(\underline{r}), \quad \overline{F}^{III} = \text{const}; \quad V^{III} \ll V^{II}, V^I$$

Para este sistema se presentan dos casos:

- a) El subsistema tres tiene dimensiones largas comparadas con los subsistemas I, II.
- b) El subsistema tres es de orden menor que el camino libre medio de las moléculas.

Las condiciones a la frontera son las siguientes:

Sea  $\Omega^\alpha$  la superficie total del subsistema  $\alpha = (I, II, III)$  la cual está formada por dos partes:

$$\Omega^\alpha = \Theta^\alpha + W^\alpha \quad \alpha = (I, II, III) \quad (33.1)$$

donde  $\Theta^\alpha$  es la superficie externa cercana al pistón y  $W$  es la superficie interna; permitase que  $\underline{v}_\Omega$  sea la velocidad de la superficie; que cumple con las siguientes condiciones:

$$\underline{v} = \underline{v}_k = \underline{v} \quad (k=1,2,3,\dots,n) \quad (34.1)$$

en  $\Theta^\alpha$ ;  $\underline{v}_\Omega = 0$  en  $W^\alpha$  ( $\alpha = I, II$ ) donde  $\underline{v}$  es la velocidad baricéntrica y  $\underline{v}_k$  es la velocidad del componente k. El tratamiento que se presenta a continuación será el correspondiente al caso a. La situación b, por ser un caso trivial no se trata en este trabajo y al lector interesado se le remite a los textos adecuados<sup>(14)</sup>.

En el subsistema tres se cumple que:

$$\underline{v} = \underline{v}_k = \underline{v}_\Omega = 0; \quad \underline{j}_q = 0 \quad \text{en } \Theta^{III} \quad (35.1)$$

y "y"  $\underline{v}_\Omega = 0$  en  $W^{III}$

$\underline{j}_q$  es el flujo de calor normal a la superficie.

Si se aplican las leyes de conservación, para los subsistemas I, II, así como para el subsistema tres, se obtienen las ecuaciones de balance correspondientes.

### LEYES DE CONSERVACION

Para poder establecer las ecuaciones de balance correspondientes, se requiere la derivada temporal de las cantidades extensivas  $F(t)$ .

$$\frac{dF(t)}{dt} = \frac{d}{dt} \int f(r,t) dV \quad (36.1)$$

efectuando un análisis de esta última se tiene que

$$\frac{dF(t)}{dt} = \int \frac{\partial f(r,t)}{\partial t} dV + \int \int f(r,t) v_{\alpha}(r,t) d\Omega \quad (37.1)$$

Conservación de la Masa.

La masa total del componente  $k$  contenida en cualquiera de los sistemas, I, II, III está dada por:

$$M_k^{\alpha} = \int \rho_k dV. \quad (\text{Para } \alpha = I, II, III) \quad (38.1)$$

que con el uso de la expresión 37

$$\frac{dM_k}{dt} = - \int \rho (\underline{v}_k - \underline{v}) \cdot d\Omega^{\alpha} + \int \sum \nu_k J_j dV \quad (39.1)$$

y con 33

$$\frac{dM_k}{d\tau} = - \int \rho_k \underline{v}_k \cdot d\theta^\alpha + \sum_j \nu_{jk} J_j V \quad (\alpha = I, II) \quad (40.1)$$

$$\frac{dM_k}{d\tau} = \int \rho_k \underline{v}_k \cdot d\Omega^\omega + \sum_{\alpha=I}^{II} \int \rho_k \underline{v}_k \cdot d\Omega^\alpha$$

con la notación

$$- \int \rho_k \underline{v}_k \cdot d\Omega^\alpha = \frac{d_i M_k}{d\tau} \quad (41.1)$$

$$\nu_{kj} J_j V \quad (\alpha = I, II) = \frac{dc M_{kj}}{d\tau} \quad \frac{dc M_k}{d\tau} = \sum_j^r \frac{dM_{kj}}{d\tau}$$

La ley de conservación de masa para sistema discontinuos se puede escribir como

$$\frac{d_i M_k^I}{d\tau} + \frac{d_i M_k^{II}}{d\tau} = 0 \quad (42.1)$$

y puesto que  $\sum \nu_{kj} = 0$  se tiene

$$\sum_k \frac{dc M_{kj}}{d\tau} = 0 \quad (43.1)$$

Conservación de la energía

$$\text{Sea } L = \int \frac{1}{2} \underline{v}^\alpha \cdot \underline{v}^\alpha dV \quad (\alpha = I, II, III) \quad (44.1)$$

cuya derivada temporal toma la forma

$$\frac{dL}{d\tau} = - \int \frac{1}{2} \underline{v}^\alpha \cdot (\underline{v}_k - \underline{v}) \cdot d\Omega^\alpha \quad (\alpha = I, II) \quad (45.1)$$

la cual se reduce a

$$\frac{dL}{dt} = - \int \frac{1}{2} \rho v^2 \cdot \underline{v} \circ d\Omega^\alpha \quad (46.1)$$

( $\alpha = I, II$ )

$$\frac{dL^{III}}{dt} = \sum_{\alpha=I}^{III} \int \frac{1}{2} \rho v^2 \cdot \underline{v} \circ d\omega$$

después de hacer uso de las expresiones 33, 34, 35.

De 46 se deduce que:

$$\frac{dL^I}{dt} + \frac{dL^{II}}{dt} = 0 \quad (47.1)$$

Balance de energía potencial:

Sea ahora 
$$\psi^\alpha = \int \rho \psi dv \quad (\alpha = I, II, III) \quad (48.1)$$

y con el uso de las expresiones:

$$\frac{\partial \rho \psi}{\partial t} = - \operatorname{div} (\rho \psi \underline{v} + \sum_k \psi_k \underline{J}_k) - \sum_{k=1}^n \rho_k \underline{F}_k \cdot \underline{v} \quad (49.1)$$

$$\sum_{k=1}^n \underline{J}_k \cdot \underline{F}_k + \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^r \psi_k \nu_{kj} J_j$$

$$\underline{J}_k = \rho_k (v_k - v) \quad (50.1)$$

y la expresión 37, se tiene:

$$\frac{d\psi^\alpha}{dt} = - \left[ \int \sum_k \psi_k \rho_k v_k \circ d\Omega^\alpha - \psi \rho v^2 \circ d\Omega^\alpha \right] \quad (51.1)$$

$$- \int \sum_k \rho_k F_k \circ v_k dV \quad (\alpha = I, II, III)$$

la cual se reduce a:

$$\frac{d\psi^\alpha}{dt} = - \int \sum_k \psi_k \rho_k \underline{v}_k \cdot d\underline{\Omega}^\alpha = \sum_k \psi_k \frac{dM_k^\alpha}{dt} \quad (52.1)$$

$$\frac{d\psi^{III}}{dt} = \sum_{\alpha=I}^{II} \int \sum_R \psi_R \rho_R \underline{v}_R \cdot d\underline{\Omega}^\alpha - \int \sum_R \rho_R \underline{F}_R \cdot \underline{v}_R dV \quad (53.1)$$

después de tomar en consideración que:  $\underline{F}_R = - \frac{\partial}{\partial \underline{r}} \psi_R$   
así como de las expresiones 33

Balance de energía total.

Sea 
$$E^\alpha = \int e^{V\alpha} dV \quad (\alpha=I, II, III) \quad (54.1)$$

y la derivada temporal que se obtuvo por medio de 37  
así como de

$$\frac{\partial e}{\partial t} = - \text{Div } \underline{J}_e \quad (55.1)$$

la cual es

$$\frac{dE}{dt} = - \int \langle \underline{J}_e - \rho_e \underline{v} \rangle \cdot d\underline{\Omega}^\alpha \quad (56.1)$$

( $\alpha=I, II, III$ )

introduciendo la expresión para el flujo

$$\underline{J}_e = \rho_e \underline{v} + \underline{P} \cdot \underline{v} + \sum_R \psi_R \underline{J}_R + \underline{J}_q \quad (57.1)$$

y con la expresión de la energía total:

$$e = \frac{1}{2} \underline{v}^2 + \psi + U \quad (58.1)$$

se tiene para la 56

$$\frac{dE}{dT} = - \int \left\{ \underline{j}_q + \underline{p} \cdot \underline{v} + \sum_{R=1}^n \psi_R \underline{j}_R + \rho \left( U + \frac{1}{2} \underline{v}^2 + \psi \right) \cdot (\underline{v} - \underline{v}_R) d\underline{\Omega}^\alpha \right. \quad (59.1)$$

la cual se reduce a

$$\frac{dE^\alpha}{dT} = \frac{deQ}{dT} + \rho^\alpha \frac{dV^\alpha}{dT} + \frac{diQ^\alpha}{dT} + h^\alpha \frac{dM^\alpha}{dT} + \frac{dL^\alpha}{dT} + \frac{d\psi^\alpha}{dT} \quad (\alpha = I, II)$$

$$\frac{dE^{III}}{dT} = - \sum_{\alpha=I}^{II} \left( \frac{diQ^\alpha}{dT} + h^\alpha \frac{dM^\alpha}{dT} + \frac{dL^\alpha}{dT} + \frac{d\psi^\alpha}{dT} \right) = 0 \quad (60.1)$$

bajo las condiciones y con el uso de las expresiones 46

$$\underline{j}_k = \rho_k (\underline{v}_k - \underline{v}) \quad (61.1)$$

$$\underline{p} = \rho \underline{1} + \underline{p} \quad (62.1)$$

$$\frac{deQ}{dT} = - \int \underline{j}_q \cdot d\underline{\Omega}^\alpha \quad (\alpha = I, II) \quad (63.1)$$

$$\frac{dV}{dT} = \int \underline{v}_R \cdot d\underline{\Omega}^\alpha \quad (\alpha = I, II) \quad (64.1)$$

$$\frac{dM}{dT} = - \int \rho \underline{v} \cdot d\underline{\Omega}^\alpha \quad (\alpha = I, II) \quad (65.1)$$

con el uso de la expresión de la energía interna total

$$U^\alpha = \int \rho u^\alpha dV \quad (66.1)$$

resulta para el balance de la energía total

$$\frac{dE^\alpha}{dt} = \frac{dU^\alpha}{dt} + \frac{dL^\alpha}{dt} + \frac{d\psi^\alpha}{dt} \quad (\alpha=I, II, III) \quad (67.1)$$

con esta y con las expresiones 60

$$\frac{dU}{dt} = \frac{deU^\alpha}{dt} + \frac{diU^\alpha}{dt} \quad (\alpha=I, II) \quad (68.1)$$

$$\frac{deU^\alpha}{dt} = \frac{deQ^\alpha}{dt} - \rho^\alpha \frac{dv^\alpha}{dt} \quad (\alpha=I, II) \quad (69.1)$$

$$\frac{diU^\alpha}{dt} = \frac{diQ^\alpha}{dt} + \eta^\alpha \frac{dM^\alpha}{dt} \quad (\alpha=I, II) \quad (70.1)$$

Ahora ya se está en condición de formular la ley de la conservación de la energía para sistemas discontinuos del tipo tratado.

$$\frac{diU^I}{dt} + \frac{d\psi^I}{dt} + \frac{diU^{II}}{dt} + \frac{d\psi^{III}}{dt} = 0 \quad (71.1)$$

Esta se pudo establecer considerando las expresiones 47

Ecuación de Balance de entropía.

Para la entropía total del sistema se tiene:

$$S^\alpha = \int_{V^\alpha} s \rho dv \quad (\alpha = I, II, III) \quad (72.1)$$

y para su derivada temporal

$$\frac{dS^\alpha}{dt} = - \int \left\{ \frac{J_q}{T} - \frac{\sum_{k=1}^n \mu_k J_k}{T} + \rho s (\underline{v} - \underline{v}^a) \right\} \cdot d\underline{\Omega}^\alpha + \int_{V^\alpha} \sigma dv \quad (73.1)$$

La cual pudo obtenerse, haciendo uso de

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} = - \text{Div } \underline{J}_s \text{ tot} + \sigma \quad (74.1)$$

$$\underline{J}_s = \underline{J}_s \text{ tot} - \rho s \underline{v} \quad (75.1)$$

$$\underline{d}s = 1/T \left( \underline{J}_q - \sum_{k=1}^n \mu_k \underline{J}_k \right) \quad (76.1)$$

Con las condiciones 31-35 y la relación de Euler:

$$\sum_{k=1}^n \mu_k \rho_k = (h - Ts) \rho \quad (77.1)$$

se obtienen las ecuaciones de balance, las cuales resultan ser

$$\frac{ds^\alpha}{dt} = 1/T^\alpha \left( \frac{deQ^\alpha}{dt} + \frac{diQ^\alpha}{dt} + h^\alpha \frac{dM^\alpha}{dt} - \sum_{k=1}^n M_k^\alpha \frac{diM_k^\alpha}{dt} \right) + \int_{V^\alpha} \sigma dv \quad (78.1)$$

válida para  
( $\alpha = I, II$ )

$$\frac{ds^{III}}{dt} = - \sum_{\alpha=I}^{II} 1/T^\alpha \left( \frac{diQ^\alpha}{dt} + h^\alpha \frac{dM^\alpha}{dt} - \sum_{k=1}^n M_k^\alpha \frac{diM_k^\alpha}{dt} \right) + \int_{V^\alpha} \sigma dv = 0 \quad (79.1)$$

donde se usaron las expresiones 41

Lo que resulta obvio es que

$$\int_{V^\alpha} \sigma dv = - 1/T^\alpha \sum_j J_j^\alpha A_j^\alpha V^\alpha \quad (\alpha = I, II) \quad (80.1)$$

lo cual se obtuvo de 32 de la igualdad 54 y de la expresión

$$\sigma = - 1/T^2 \underline{J}_q \cdot \text{grad } T - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \underline{J}_k \cdot \left( T \text{grad } \frac{d_k}{T} - F_k \right) - 1/T \underline{\Pi} : \text{grad } \underline{\Pi} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r J_j A_j \geq 0 \quad (81.1)$$

En la cual se cancelaron los gradientes tomando en cuenta 32

En la expresión 78 se pueden identificar dos contribuciones; una contribución externa:

$$\frac{deS^\alpha}{dt} = 1/T^\alpha \frac{deQ^\alpha}{dt} \quad (\alpha = I, III) \quad (82.1)$$

y otra interna:

$$\int \sigma^{\alpha} dv \quad \frac{d_i S^{\alpha}}{dt} = 1/T^{\alpha} \left( \frac{d_i Q^{\alpha}}{dt} + h^{\alpha} \frac{dM^{\alpha}}{dt} - \sum_{k=1}^n \mu_k^{\alpha} \frac{d_i M_k^{\alpha}}{dt} \right) + \quad (83.1)$$

estas últimas se pueden escribir en la forma:

$$\frac{d_e S^{\alpha}}{dt} = \frac{1}{T^{\alpha}} \frac{d_e U^{\alpha}}{dt} + \frac{p^{\alpha}}{T^{\alpha}} \frac{dV^{\alpha}}{dt} \quad (\alpha = I, II) \quad (84.1)$$

$$\frac{d_i S^{\alpha}}{dt} = 1/T^{\alpha} \frac{d_i U^{\alpha}}{dt} - \sum_{k=1}^n \mu_k^{\alpha} / T^{\alpha} \frac{d_i M_k^{\alpha}}{dt} + \int \sigma^{\alpha} dv \quad (85.1)$$

La producción de entropía total, corresponde a la suma de la producción de entropía por fracción del sistema:

$$\sigma_{TOT} = \sum_{\alpha=I}^{II} \int \sigma^{\alpha} dv. \quad (86.1)$$

por tanto se tiene que:

$$\sigma_{TOT} = \sum_{\alpha=I}^{II} \left( 1/T^{\alpha} \cdot \frac{d_i U^{\alpha}}{dt} - \sum_k \mu_k^{\alpha} / T^{\alpha} \cdot \frac{d_i M_k^{\alpha}}{dt} - 1/T^{\alpha} \sum_{j=1}^r J_j^{\alpha} A_j V^{\alpha} \right) \quad (87.1)$$

que con la expresión 79 y 83:

$$\sigma_{TOT} = \frac{d_i S^I}{dt} + \frac{d_i S^{II}}{dt} \quad (88.1)$$

Adicionando y substrayendo  $\frac{d\psi^\alpha}{dT}$  dado por la expresión 52, se tiene

$$\begin{aligned} \sigma_{TOT} &= \sum_{\alpha=I}^{II} \frac{1}{T} \left( \frac{diU}{dt} + \frac{d\psi^\alpha}{dt} \right) - \sum_{\alpha=I}^{II} \sum_{k=1}^n \frac{M_k^\alpha + \psi_k^\alpha}{T} \\ &\cdot \frac{diM_k^\alpha}{dt} - \frac{1}{T} \alpha \sum_{j=1}^r J_j^\alpha A_j^\alpha V^\alpha \end{aligned} \quad (89.1)$$

Esta última expresión, tiene la forma:

$$\sigma_{TOT} = \tilde{J}_U \chi_U + \sum_{k=1}^n J_k \chi_k + \sum_{\alpha=I}^{II} \sum_{j=1}^r J_j^\alpha \chi_j^\alpha \quad (90.1)$$

que corresponde a la forma bilineal de la producción de entropía, donde:

$$\begin{aligned} J_k &= - \frac{diM_k^I}{dt} \quad (k=1, 2, \dots, n) \\ \tilde{J}_U &= J_U + \sum_{k=1}^n \psi_k J_k \\ J_j^\alpha &= J_j^\alpha V^\alpha \\ \chi_k &= - \Delta \left( \frac{M_k + \psi_k}{T} \right) = - \Delta \left( \frac{\tilde{M}_k}{T} \right) \\ \chi_U &= \Delta (1/T) \\ \chi_j^\alpha &= - A_j^\alpha T^\alpha \end{aligned} \quad (91.1)$$

TERMODINAMICA DE PROCESOS IRREVERSIBLES  
FUERA DE LA REGION LINEAL

A continuación se expondrá un resumen de Termodinámica de procesos irreversibles fuera de la región lineal. Aún cuando dentro de este trabajo no se abordan situaciones alejadas del equilibrio, se hará uso de alguna parte de la herramienta expuesta. Esta rama de la Termodinámica se encuentra hoy día en discusión, pues no existe un consenso general respecto a su estructura y postulados generales.

Los fenómenos difusionales pueden ser tratados de manera adecuada con la herramienta dada por la Termodinámica irreversible lineal; no así las reacciones químicas, puesto que estas últimas son fenómenos altamente no lineales.

Las variables de estado del sistema satisfacen las ecuaciones de balance:

$$\frac{\partial e_i}{\partial t} = - \text{Div } \underline{j}_i + \sum_e \mu_{ie} w_e.$$

la producción de entropía toma la forma:

$$P = \int \sigma dV = \int \left[ \sum_i \underline{j}_i \cdot \nabla \mu_i / T + \sum_e w_e \frac{q_e}{T} \right] dV \quad (92.1)$$

Aún cuando no se está plenamente seguro de la expresión que toma la producción de entropía fuera de la región lineal, es posible tratarla de encontrar a través de las ecuaciones de balance en exceso.

Tomando la derivada temporal de la producción de entropía

$$\frac{dP}{dt} = \int dV \sum_k J_k \frac{dX_k}{dt} + \int \sum_k X_k \frac{dJ_k}{dt} dV \quad (93.1)$$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d_x P}{dt} + \frac{d_j P}{dt} \quad (94.1)$$

Si ahora le suponemos a los flujos y fuerzas una relación lineal

$$d_x P = \int dV \sum_{ke} L_{ke} X_e dX_k = \frac{1}{2} \int dV \sum_{ke} L_{ke} (X_k dX_e + X_e dX_k) = \frac{1}{2} d_j P \leq 0 \quad (95.1)$$

La última desigualdad no es más que el teorema de producción mínima de entropía.

Para sistemas difusivo reactivos la producción de entropía toma la forma:

$$P = - \sum_i J_i \nabla \mu_i + \sum_p W_p g_p \quad (96.1)$$

y su derivada temporal:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = 1/T \int dV \left[ - \sum_i \underline{J}_i \cdot \nabla \frac{\partial \mu_i}{\partial t} + \sum_e W_e \frac{\partial \rho_e}{\partial t} \right] \quad (97.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{d_x P}{d t} = & - 1/T \int \sum_i \underline{J}_i \frac{\partial \mu_i}{\partial t} d \underline{\Omega} + 1/T \int dV \left[ \sum_w \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial e_j} \right) \right. \\ & \left. \left( \frac{\partial \rho_j}{\partial t} \right) \text{Div } \underline{J}_i - \sum_{i \neq e} W_e \nu_{ie} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial t} \right) \frac{\partial \rho_i}{\partial t} \right] \quad (98.1) \end{aligned}$$

Puesto que la integral de superficie desaparece, y se hace uso de las ecuaciones de balance de masa se tiene:

$$\frac{d_x P}{d t} = - 1/T \int \sum_i \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial e_j} \right) \frac{\partial \rho_i}{\partial t} \frac{\partial \rho_j}{\partial t} dV \quad (99.1)$$

Por la forma definida de esta ecuación cuadrática se tiene:

$$\frac{d_x P}{d t} \leq 0 \quad (100.1)$$

debido a la generalidad de este último resultado se le denomina criterio general de evolución.

Criterio de evolución y potencial cinético.

Supóngase ahora que se tiene un sistema en un estado cercano a un estado estacionario. Las variables de composición en este

estado, satisfacen las relaciones:

$$-D_{iz} \underline{J}_i (\{e_j\}) + \sum_e i_{ie} W_e^\circ (\{e_j\}) = 0 \quad (101.1)$$

El estado estacionario es el estado de referencia y:

$$\begin{aligned} e_i &= e_i^\circ + \delta e_i \\ W_e &= W_e^\circ + \delta W_e \\ q_e &= q_e^\circ + \delta q_e \end{aligned} \quad (102.1)$$

Con el uso de estas, la variación temporal de la producción de entropía respecto a las fuerzas termodinámicas, resulta ser:

$$\begin{aligned} T \frac{d_x P}{dt} &= \int dV \left[ \sum_i \underline{J}_i^\circ \cdot \nabla \frac{\partial \delta \mathcal{M}_i}{\partial t} + \sum_e W_e^\circ \frac{\partial \delta q_e}{\partial t} \right] + \\ &+ \int dV \left[ \sum_i \delta J_i \cdot \nabla \frac{\partial \delta \mathcal{M}_i}{\partial t} + \sum_e \delta W_e \frac{\partial \delta q_e}{\partial t} \right] \quad (103.1) \end{aligned}$$

La cual no es más que:

$$d_x P = d_x \delta P = \int dV \sum_k \delta J_k d \delta X_k \leq 0 \quad (104.1)$$

Ahora, alrededor del estado estacionario elegido se tiene que:

$$\delta J_k = \sum_{k'} l_{kk'} \delta X_{k'} \quad (105.1)$$

esto por similitud con la termodinámica lineal. Lo cual transforma 104 en:

$$d_x P = d_x dP = \int dV \sum_{kk'} l_{kk'} f X_k dX_k' \quad (106.1)$$

La cual después de algunas consideraciones resulta ser:

$$T d_x P = d \frac{1}{2} d_x P + \int dV \sum_{kk'} l_{kk'}^a X_k X_k' \leq 0 \quad (107.1)$$

que podría reducirse a:

$$T d_x P = d \frac{1}{2} d_x P \leq 0 \quad (108.1)$$

Si la parte antisimétrica  $l_{kk'}^a$  se hiciese cero lo cual sucede en el rango lineal.

Estabilidad de estados de No equilibrio.

Para poder estudiar la estabilidad de estados de no equilibrio, se comienza por hacer un análisis de las variaciones de la entropía y de la producción de entropía cerca del estado estacionario:

$$\Delta S = S(\{e_i\}) - S^0(\{e_i^0\}) \quad (109.1)$$

$$\Delta P = \int dV \sum_K J_K X_K - \int dV \sum_K J_K^0 X_K$$

Puesto que las variaciones alrededor del estado estacionario son pequeñas; tanto S, P, pueden ser expandidas en series de potencias, así:

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S \quad (110.1)$$

$$\Delta P = \delta P + \frac{1}{2} \delta^2 P$$

donde:

$$\delta S = \int dV \sum_i \left( \frac{\partial S_i}{\partial e_i} \right) \delta e_i = - \frac{1}{T} \int dV \sum_i \mu_i \delta e_i \quad (111.1)$$

$$\delta^2 S = - \frac{1}{T} \int dV \sum \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial e_j} \right) \delta e_i \delta e_j \quad (112.1)$$

$$\delta P = \int dV \sum_k (J_k^\circ \delta X_k + X_k^\circ \delta J_k) = \int dV \sum_k X_k^\circ \delta J_k \quad (113.1)$$

$$\frac{1}{2} \delta^2 P = \int dV \sum_k \delta J_k \delta X_k = \delta X P \quad (114.1)$$

dentro del rango de validez de la termodinámica local  $\delta^2 S$  tiene la misma estructura que en el equilibrio, de donde:

$$\delta^2 S = - \frac{1}{T} \int dV \sum_{ij} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial e_j} \right)_0 \delta e_i \delta e_j \leq 0 \quad (115.1)$$

tomando la derivada temporal de 115 se tiene:

$$\frac{d}{dt} \frac{1}{2} (\delta^2 S) = - \frac{1}{T} \int dV \sum_{ij} \left( \frac{\partial \mathcal{M}_i}{\partial e_j} \right)_0 \delta e_i \frac{\delta e_j}{\delta t} \quad (116.1)$$

El término  $\left( \frac{\partial \mathcal{M}_i}{\partial e_j} \right)$  representa a la matriz simétrica de índices  $ij$  haciendo uso de las ecuaciones de balance de exceso:

$$\frac{\partial \delta e_i}{\partial t} = - \text{Div } \underline{J}_i + \sum_e \nu_{ie} \delta W_e \quad (117.1)$$

se tiene

$$\frac{d}{dt} \frac{1}{2} (\delta^2 S) = - \frac{1}{T} \int dV \sum_{ij} \left( \frac{\partial \mathcal{M}_i}{\partial e_j} \right) \delta e_j \left[ - \text{Div } \underline{J}_i + \sum_e \nu_{ie} \delta W_e \right] \quad (118.1)$$

efectuando la integración parcial correspondiente se tiene:

$$\frac{d}{dt} \frac{1}{2} (\delta^2 S) = \int dV \left[ - \sum_i \delta \underline{J}_i \cdot (\nabla \mathcal{M}_i / T) + \sum_e \delta W_e \delta q_e / T \right] \quad (119.1)$$

donde los flujos y fuerzas termodinámicas se hicieron cero, debido a las condiciones iniciales. De esta última se nota que:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{1}{2} \delta^2 S \right) = \int dV \sum_k \delta \underline{J}_k \delta X_k \quad (120.1)$$

que resulta ser la producción de exceso de entropía.

Tomando el equilibrio como estado de referencia; se tiene

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{1}{2} \delta^2 S \right)_{eq} = \int dV \dot{\sigma} = P \geq 0 \quad (121.1)$$

y la segunda ley dice que:

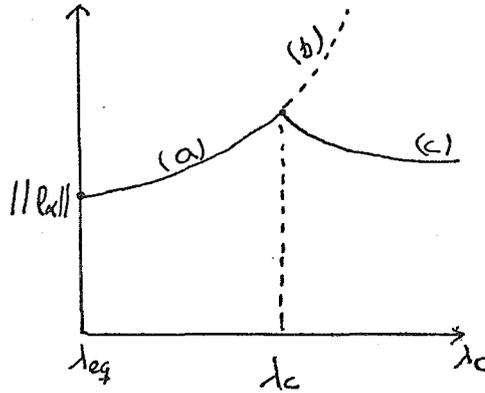
$$\left( \delta^2 S \right)_{eq} \leq 0 \quad (122.1)$$

Con lo que se demuestra que; cuando  $\tau \rightarrow \infty$  el sistema evoluciona al estado de referencia. Es decir se ha demostrado la estabilidad asintótica del estado de equilibrio, respecto de pequeñas perturbaciones.

Funciones como la variación segunda de la entropía se conocen como funciones de Leapounof.

El estado de equilibrio es caracterizado, por la ausencia de orden espacial y temporal. Esta situación no puede ser modificada a través de pequeñas fluctuaciones. Si ahora se tiene una desviación sistemática, (causada por un proceso) del equilibrio; cuando se incrementa un parámetro de estado  $\lambda$ ; situación que puede ser descrita de forma cualitativa por me-

dio de la figura



Se puede afirmar por teorema de producción mínima de entropía; que los estados estacionarios cercanos al equilibrio, permanecen asintóticamente estables. Si se continúa la variación de  $\lambda$ , esta mantiene su estabilidad en una vecindad finita de un estado estacionario cercano al equilibrio; pero lejos del valor de  $\lambda_c$ , la rama Termodinámica es inestable y se dice que en  $\lambda = \lambda_c$  se tiene un fenómeno de bifurcación y nuevas soluciones de las ecuaciones de evolución del sistema.

En resumen, en la cercanía del equilibrio  $\delta_x P > 0$ , que es consecuencia inmediata de la segunda ley. Ahora que cuando se está alejado del equilibrio, la producción de entropía no es necesariamente una cantidad definida positiva; por tanto es un criterio de estabilidad. Así cuando  $\delta_x P < 0$  para  $t \geq t_0$  el estado de referencia es inestable y cuando  $\delta_x P > 0$  para  $t \geq t_0$  el estado de referencia es asintóticamente estable.

Con esto se da por terminada la introducción, creyendo que lo expuesto anteriormente; es material suficiente como para poder entender el trabajo que a continuación se desarrolla.

C A P I T U L O    I

MODELO DE TRANSPORTE FACILITADO DE OXIGENO POR  
MEDIO DE UN ACARREADOR, CUATRO SITIOS ACTIVOS  
IDENTICOS E INDEPENDIENTES (HEMOGLOBINA).

Lo que se pretende en este capítulo es hacer una descripción sencilla y clara del fenómeno de difusión facilitada de un substrato (por ejemplo oxígeno) a través de una membrana simétrica, homogénea y de paredes delgadas que contiene en su interior un acarreador tetramérico (hemoglobina), el cual contribuye al transporte del substrato.

REPRESENTACION ESQUEMATICA

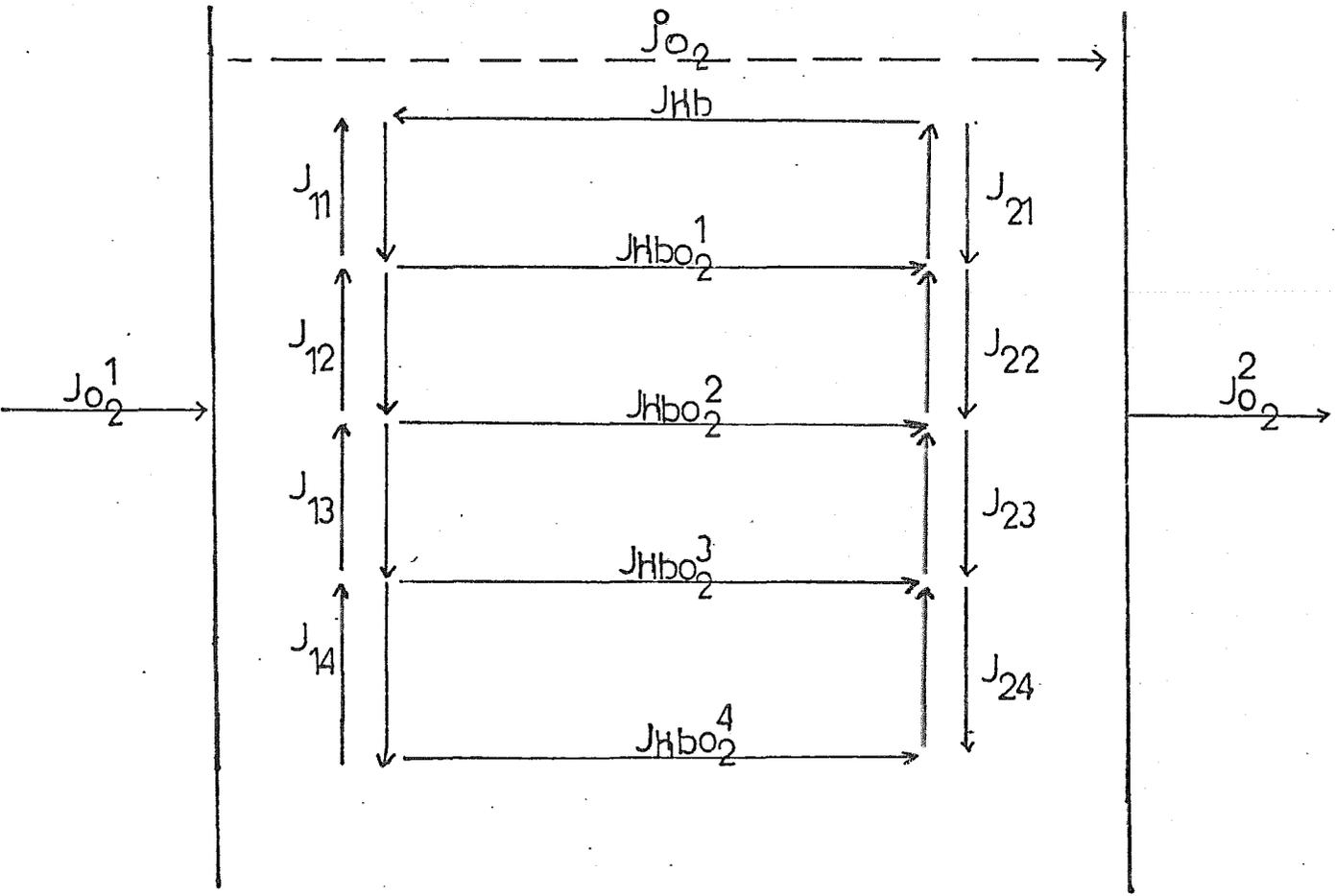


Fig. 1.

Descripción del ciclo presentado en la figura.

1.- Haciendo uso de la primera ley de Fick, los flujos difusivos se pueden expresar en la forma:

$$J_i = - L_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x}$$

Se considera que los coeficientes fenomenológicos son constantes; y puesto que el espesor de la membrana es conocido, los flujos difusivos se expresan:

$$J_i = W_i (\mu_i^1 - \mu_i^2) \quad (1-A)$$

donde  $W_i$  es el llamado coeficiente de permeabilidad;  $\mu_i^j$  es el potencial químico de la especie  $i$ , del lado  $j$  de la membrana.

2.- Los flujos reactivos, tomando en cuenta la información cinética, y la ley de acción de masas, se expresan como:

$$J^{ji} = K_{ji}^+ \prod_r C_{rji} - K_{ji}^- \prod_e C_{eji} \quad (2-A)$$

donde la notación  $K_{ji}^+$  significa la constante de velocidad de la reacción  $i$ , en la dirección reactivos-productos del lado  $j$  de la membrana.

En este análisis se tienen en cuenta los siguientes flujos

difusivos:

$$J_{O_2} = W_{O_2} (\mu_{O_2}^1 - \mu_{O_2}^2) \quad (3-A)$$

$$J_{Hb} = W_{Hb} (\mu_{Hb}^1 - \mu_{Hb}^2) \quad (4-A)$$

$$J_{HbO_2} = W_{HbO_2} (\mu_{HbO_2}^1 - \mu_{HbO_2}^2) \quad (5-A)$$

$$J_{Hb(O_2)_2} = W_{Hb(O_2)_2} (\mu_{Hb(O_2)_2}^1 - \mu_{Hb(O_2)_2}^2) \quad (6-A)$$

$$J_{Hb(O_2)_3} = W_{Hb(O_2)_3} (\mu_{Hb(O_2)_3}^1 - \mu_{Hb(O_2)_3}^2) \quad (7-A)$$

$$J_{Hb(O_2)_4} = W_{Hb(O_2)_4} (\mu_{Hb(O_2)_4}^1 - \mu_{Hb(O_2)_4}^2) \quad (8-A)$$

y para los flujos reactivos:

$$J_{Ch}^I = K_{11}^+ Hb^1 \cdot (O_2)^1 - K_{11} HbO_2^1 \quad (9-A)$$

$$J_{Ch}^{I2} = K_{12}^+ Hb^2 \cdot (O_2)^2 - K_{12}^- HbO_2^2 \quad (10-A)$$

$$J_{Ch}^{21} = K_{21}^+ HbO_2^1 \cdot (O_2)^1 - K_{21}^- Hb(O_2)_2^1 \quad (11-A)$$

$$J_{ch}^{22} = K_{22}^+ Hb O_2^2 (O_2)^2 - K_{22}^- Hb (O_2)_2^2 \quad (12-A)$$

$$J_{ch}^{31} = K_{31}^+ Hb (O_2)_2^1 \cdot (O_2)^1 - K_{31}^- Hb (O_2)_3^1 \quad (13-A)$$

$$J_{ch}^{32} = K_{32}^+ Hb (O_2)_2^2 \cdot (O_2)^2 - K_{32}^- Hb (O_2)_3^2 \quad (14-A)$$

$$J_{ch}^{41} = K_{41}^+ Hb (O_2)_3^1 \cdot (O_2)^1 - K_{41}^- Hb (O_2)_4^1 \quad (15-A)$$

$$J_{ch}^{42} = K_{42}^+ Hb (O_2)_3^2 \cdot (O_2)^2 - K_{42}^- Hb (O_2)_4^2 \quad (16-A)$$

3.- El potencial químico de las especies:  $Hb$ ,  $HbO_2$ ,  $Hb(O_2)_2$ ,  $Hb(O_2)_3$ ,  $Hb(O_2)_4$  tiene el valor de cero fuera de la membrana; así también los flujos  $J_{Hb}$ ,  $J_{HbO_2}$ ,  $J_{Hb(O_2)_2}$ ,  $J_{Hb(O_2)_3}$ ,  $J_{Hb(O_2)_4}$ ; puesto que las especies mencionadas no salen fuera de ésta.

4.- Se considera que el sistema ha alcanzado el estado estacionario y por tanto, la concentración de cada especie permea-  
nece invariable en el tiempo, en las fronteras de la membrana.  
Así que:

$$\frac{dHb^1}{dt} = -J_{Hb} - J_{ch}'' = 0 \quad (17-A)$$

$$\frac{dHb^2}{dt} = -J_{Hb} - J_{CH}^{12} = 0 \quad (18-A)$$

$$\frac{dHbO_2^1}{dt} = -J_{HbO_2} + J_{CH}^{11} - J_{CH}^{21} = 0 \quad (19-A)$$

$$\frac{dHbO_2^2}{dt} = J_{HbO_2} + J_{CH}^{12} - J_{CH}^{22} = 0 \quad (20-A)$$

$$\frac{dHb(O_2)_2^1}{dt} = -J_{Hb(O_2)_2} + J_{CH}^{21} - J_{CH}^{31} = 0 \quad (21-A)$$

$$\frac{dHb(O_2)_2^2}{dt} = J_{Hb(O_2)_2} + J_{CH}^{22} - J_{CH}^{32} = 0 \quad (22-A)$$

$$\frac{dHb(O_2)_3^1}{dt} = -J_{Hb(O_2)_3} + J_{CH}^{31} - J_{CH}^{41} = 0 \quad (23-A)$$

$$\frac{dHb(O_2)_3^2}{dt} = J_{Hb(O_2)_3} + J_{CH}^{32} - J_{CH}^{42} = 0 \quad (24-A)$$

$$\frac{dHb(O_2)_4^1}{dt} = -J_{Hb(O_2)_4} + J_{CH}^{41} = 0 \quad (25-A)$$

$$\frac{dHb(O_2)_4^2}{dt} = J_{Hb(O_2)_4} + J_{CH}^{42} = 0 \quad (26-A)$$

$$\frac{dO_2^1}{dt} = J_{O_2}^1 - J_{O_2}^{*1} - J_{CH}^{11} - J_{CH}^{21} - J_{CH}^{31} - J_{CH}^{41} = 0 \quad (27-A)$$

$$\frac{dO_2^2}{dt} = J_{O_2}^{*2} - J_{O_2}^{22} - J_{CH}^{12} - J_{CH}^{22} - J_{CH}^{32} - J_{CH}^{42} = 0 \quad (28-A)$$

Las expresiones 17-A - 28-A, permiten obtener las ecuaciones de balance de las especies participantes; pero antes de hacer esto, se derivarán consecuencias de haber supuesto que el sistema ha llegado al estado estacionario.

Combinando 17-A y 18-A se tiene:

$$J_{ch}'' + J_{ch}^{12} = 0 \quad (29-A)$$

con 19-A y 20-A

$$J_{ch}'' + J_{ch}^{12} - J_{ch}^{21} - J_{ch}^{22} = 0 \quad (30-A)$$

Y haciendo uso de 29-A

$$J_{ch}^{21} + J_{ch}^{22} = 0 \quad (31-A)$$

Sumando 21-A y 22-A y con 31-A

$$J_{ch}^{31} + J_{ch}^{32} = 0 \quad (32-A)$$

Con un procedimiento semejante al anterior, pero ahora haciendo uso de 25-A, 26-A.

$$J_{ch}^{41} + J_{ch}^{42} = 0 \quad (33-A)$$

Ecuación de balance de hemoglobina.

Combinando 18-A, 20-A, 22-A, 24-A y 26-A se tiene:

$$J_{Hb} + J_{HbO_2} + J_{Hb(O_2)_2} + J_{Hb(O_2)_3} + J_{Hb(O_2)_4} = 0 \quad (34-A)$$

Ecuación de balance de oxígeno.

Si ahora se suman las expresiones 27-A y 28-A se tiene:

$$J_{O_2}^1 - J_{O_2}^2 - (J_{Ch}^{11} + J_{Ch}^{12}) - (J_{Ch}^{21} + J_{Ch}^{22}) - (J_{Ch}^{31} + J_{Ch}^{32}) - (J_{Ch}^{41} + J_{Ch}^{42}) = 0 \quad (35-A)$$

y haciendo uso de 29-A, 30-A, 31-A, 32-A, 33-A se obtiene:

$$J_{O_2}^1 - J_{O_2}^2 = 0 \quad (36-A)$$

La cual es un resultado esperado, puesto que se partió de la suposición de que el sistema había llegado al estado estacionario.

Expresión total para el flujo de oxígeno que cruza la membrana.

Si ahora se combinan las expresiones 27-A, 19-A, 21-A, 23-A, 25-A

$$J_{O_2}^1 - J_{O_2}^2 - J_{HbO_2} - 2 J_{Hb(O_2)_2} - 3 J_{Hb(O_2)_3} - 4 J_{Hb(O_2)_4} = 0$$

lo que es equivalente a:

$$J_{O_2}' = J_{O_2}^* + J_{HbO_2} - 2 J_{Hb(O_2)_2} - 3 J_{Hb(O_2)_3} - 4 J_{Hb(O_2)_4} = 0 \quad (37-A)$$

esta última resulta ser la expresión para el flujo total de oxígeno que cruza la membrana.

Determinación del coeficiente fenomenológico del flujo de oxígeno que atravieza la membrana.

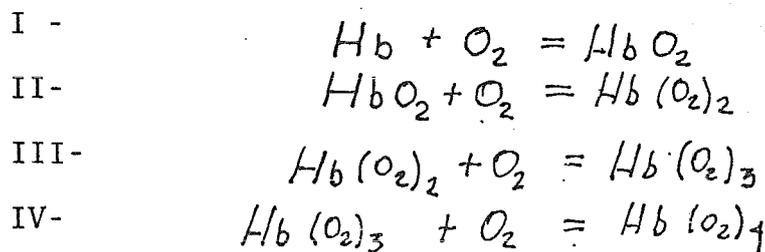
Determinación del coeficiente fenomenológico del flujo de oxígeno que atravieza la membrana. Modelo de transporte facilitado, por un acarreador, cuatro sitios activos.

Las expresiones para los flujos difusivos, fueron dadas anteriormente (expresiones 3-A - 8-A). Ahora, puesto que los flujos difusivos, son de mayor magnitud que los flujos reactivos se tiene como hipótesis de trabajo:

$$A^{ij} = 0 \quad (38-A)$$

donde  $A^{ij}$  es la afinidad química de la reacción  $i$  del lado  $j$  de la membrana.

Las reacciones que se efectúan en este caso son:



Cuyas afinidades químicas correspondientes son:

$$\begin{aligned} I - A^{11} &= \mu_{Hb}^1 + \mu_{O_2}^1 - \mu_{HbO_2}^1 \\ A^{12} &= \mu_{Hb}^2 + \mu_{O_2}^2 - \mu_{HbO_2}^2 \end{aligned} \quad (39-A)$$

$$\text{II-} \quad A^{21} = \mu'_{\text{HbO}_2} + \mu'_{\text{O}_2} - \mu'_{\text{Hb(O}_2)_2} \quad (40\text{-A})$$

$$A^{22} = \mu^2_{\text{HbO}_2} + \mu^2_{\text{O}_2} - \mu^2_{\text{Hb(O}_2)_2}$$

$$\text{III-} \quad A^{31} = \mu'_{\text{Hb(O}_2)_2} + \mu'_{\text{Hb(O}_2)_2} - \mu'_{\text{Hb(O}_2)_3} \quad (41\text{-A})$$

$$A^{32} = \mu^2_{\text{Hb(O}_2)_2} + \mu^2_{\text{O}_2} - \mu^2_{\text{HbO}_2}$$

$$\text{IV-} \quad A^{41} = \mu'_{\text{Hb(O}_2)_3} + \mu'_{\text{O}_2} - \mu'_{\text{Hb(O}_2)_4} \quad (42\text{-A})$$

$$A^{42} = \mu^2_{\text{Hb(O}_2)_3} + \mu^2_{\text{O}_2} - \mu^2_{\text{Hb(O}_2)_4}$$

A continuación se determinan los gradientes de los potenciales químicos de las especies participantes como función del gradiente de potencial químico del oxígeno dentro de la membrana, así como de la especie más oxidada de hemoglobina; lo cual va a permitir obtener de forma explícita la expresión del coeficiente de permeabilidad del flujo de oxígeno que cruza la membrana.

Igualando las afinidades químicas que corresponden a reacciones iguales en lados diferentes de la membrana, se tiene:

$$\mu^2_{\text{Hb}} + \mu'_{\text{O}_2} - \mu'_{\text{HbO}_2} = \mu^2_{\text{Hb}} + \mu^2_{\text{O}_2} - \mu^2_{\text{HbO}_2} \quad (43\text{-A})$$

$$\mu'_{\text{HbO}_2} + \mu'_{\text{O}_2} - \mu'_{\text{Hb(O}_2)_2} = \mu^2_{\text{HbO}_2} + \mu^2_{\text{O}_2} - \mu^2_{\text{Hb(O}_2)_2} \quad (44\text{-A})$$

$$M'_{Hb(O_2)_2} + M'_{O_2} - M'_{Hb(O_2)_3} = M^2_{Hb(O_2)_2} + M^2_{O_2} - M^2_{Hb(O_2)_3} \quad (45-A)$$

$$M^1_{Hb(O_2)_3} + M^1_{O_2} - M^1_{Hb(O_2)_4} = M^2_{Hb(O_2)_3} + M^2_{O_2} - M^2_{Hb(O_2)_4} \quad (46-A)$$

Lo cual conduce a:

$$M'_{Hb} - M^2_{Hb} = (M'_{HbO_2} - M^2_{HbO_2}) - (M'_{O_2} - M^2_{O_2}) \quad (47-A)$$

$$M'_{HbO_2} - M^2_{HbO_2} = (M'_{Hb(O_2)_2} - M^2_{Hb(O_2)_2}) - (M'_{O_2} - M^2_{O_2}) \quad (48-A)$$

$$M'_{Hb(O_2)_2} - M^2_{Hb(O_2)_2} = (M'_{Hb(O_2)_3} - M^2_{Hb(O_2)_3}) - (M'_{O_2} - M^2_{O_2}) \quad (49-A)$$

$$M'_{Hb(O_2)_3} - M^2_{Hb(O_2)_3} = (M'_{Hb(O_2)_4} - M^2_{Hb(O_2)_4}) - (M'_{O_2} - M^2_{O_2}) \quad (50-A)$$

Combinando 50-A y 49-A se tiene:

$$M'_{Hb(O_2)_2} - M^2_{Hb(O_2)_2} = (M'_{Hb(O_2)_4} - M^2_{Hb(O_2)_4}) - 2(M'_{O_2} - M^2_{O_2}) \quad (51-A)$$

Usando 51-A y 48-A:

$$M'_{HbO_2} - M^2_{HbO_2} = (M'_{Hb(O_2)_4} - M^2_{Hb(O_2)_4}) - 3(M'_{O_2} - M^2_{O_2}) \quad (52-A)$$

Y finalmente haciendo uso de 52-A en 47-A se tiene:

$$M'_{Hb} - M^2_{Hb} = (M'_{Hb(O_2)_4} - M^2_{Hb(O_2)_4}) - \gamma (M'_{O_2} - M^2_{O_2}) \quad (53-A)$$

A continuación lo que se hace es poner todos los gradientes en función del gradiente de potencial químico de oxígeno interno.

La ecuación de balance de hemoglobina (expresión 34-A) tomando en consideración las expresiones 4-A, 8-A; se puede escribir en la forma:

$$W_{Hb} \Delta M_{Hb} + W_{HbO_2} \Delta M_{HbO_2} + W_{Hb(O_2)_2} \Delta M_{Hb(O_2)_2} + W_{Hb(O_2)_3} \Delta M_{Hb(O_2)_3} + W_{Hb(O_2)_4} \Delta M_{Hb(O_2)_4} = 0 \quad (54-A)$$

introduciendo 50-A, 51-A, 52-A, 53-A, en la expresión 54-A se tiene:

$$\begin{aligned} & (W_{Hb} + W_{HbO_2} + W_{Hb(O_2)_2} + W_{Hb(O_2)_3} + W_{Hb(O_2)_4}) \Delta M_{Hb(O_2)_4} \\ & = (4 W_{Hb} + 3 W_{HbO_2} + 2 W_{Hb(O_2)_2} + W_{Hb(O_2)_3}) \Delta M_{O_2} \end{aligned} \quad (55-A)$$

haciendo

$$I = (W_{Hb} + W_{HbO_2} + W_{Hb(O_2)_2} + W_{Hb(O_2)_3} + W_{Hb(O_2)_4}) \quad (56-A)$$

$$F = (4 W_{Hb} + 3 W_{HbO_2} + 2 W_{Hb(O_2)_2} + W_{Hb(O_2)_3})$$

55-A toma la forma:

$$I \Delta M_{Hb(O_2)_4} = F \Delta M_{O_2} \quad (57-A)$$

y con esta última las expresiones 50-A, 51-A y 52-A quedan

$$\Delta \mathcal{M}_{Hb(O_2)_3} = \left( \frac{F}{I} - 1 \right) \Delta \mathcal{M}_{O_2} \quad (58-A)$$

$$\Delta \mathcal{M}_{Hb(O_2)_2} = \left( \frac{F}{I} - 2 \right) \Delta \mathcal{M}_{O_2} \quad (59-A)$$

$$\Delta \mathcal{M}_{HbO_2} = \left( \frac{F}{I} - 3 \right) \Delta \mathcal{M}_{O_2} \quad (60-A)$$

Con las expresiones 58-A - 60-A la 37-A se puede escribir en la forma:

$$\begin{aligned} J_{O_2}^{ext} = & W_{O_2}^* \Delta \mathcal{M}_{O_2} + W_{HbO_2} \left( \frac{F}{I} - 3 \right) \Delta \mathcal{M}_{O_2} + \\ & 2 W_{Hb(O_2)_2} \left( \frac{F}{I} - 2 \right) \Delta \mathcal{M}_{O_2} + 3 W_{Hb(O_2)_3} \left( \frac{F}{I} - 1 \right) \Delta \mathcal{M}_{O_2} + \\ & 4 W_{Hb(O_2)_4} \left( \frac{F}{I} \right) \Delta \mathcal{M}_{O_2} \end{aligned} \quad (61-A)$$

y esta a su vez como:

$$\begin{aligned} J_{O_2}^{ext} = & \left\{ W_{O_2}^* + W_{HbO_2} \left( \frac{F}{I} - 3 \right) + 2 W_{Hb(O_2)_2} \left( \frac{F}{I} - 2 \right) + \right. \\ & \left. 3 W_{Hb(O_2)_3} \left( \frac{F}{I} - 1 \right) + 4 W_{Hb(O_2)_4} \left( \frac{F}{I} \right) \right\} \Delta \mathcal{M}_{O_2} \end{aligned} \quad (62-A)$$

Ahora, puesto que el potencial químico es función continua de la distancia, cruzando la membrana se cumple que:

$$\mathcal{M}'_{O_2} = \mathcal{M}_{O_2}^{ext.}$$

$$M_{O_2}^2 = M_{O_2}^{2 \text{ ext.}} \quad (63-A)$$

Por lo tanto

$$\Delta M_{O_2}^{\text{ext.}} = \Delta M_{O_2}$$

así que 62-A se puede escribir en la forma:

$$J_{O_2}^{\text{ext.}} = \left\{ W_{O_2} + W_{HbO_2} \left( \frac{F}{I} - 3 \right) + 2 W_{Hb(O_2)_2} \left( \frac{F}{I} - 2 \right) + \right. \\ \left. 4 W_{Hb(O_2)_4} \left( \frac{F}{I} \right) \right\} \Delta M_{O_2}^{\text{ext.}} \quad (64-A)$$

Puesto que  $w$  (el coeficiente de permeabilidad) es proporcional al peso molecular, y siendo la hemoglobina una proteína con peso molecular de 64,000.00 unidades; la diferencia en el peso de las especies oxidadas es despreciable, por tanto una buena aproximación consiste en hacer todos los coeficientes de permeabilidad iguales. Lo cual da para  $I$  y  $F$ :

$$I = 5 W_{HbO_2} \quad (65-A)$$

$$F = 10 W_{HbO_2}$$

y con esta última; 64-A se escribe ahora como:

$$J_{O_2}^{\text{ext.}} = \left\{ W_{O_2} + W_{HbO_2} \left( \frac{10 W_{HbO_2}}{5 W_{HbO_2}} - 3 \right) + \right. \\ \left. 2 W_{Hb(O_2)_2} \left( \frac{10 W_{HbO_2}}{5 W_{HbO_2}} - 2 \right) + \right. \\ \left. 3 W_{Hb(O_2)_3} \left( \frac{10 W_{HbO_2}}{5 W_{HbO_2}} - 1 \right) + \right. \\ \left. 4 W_{Hb(O_2)_4} \left( \frac{10 W_{HbO_2}}{5 W_{HbO_2}} \right) \right\} \Delta M_{O_2}^{\text{ext.}} \quad (66-A)$$

la cual se transforma en:

$$J_{O_2}^{ext} = \left\{ W_{O_2}^* + 2 W_{HbO_2} + 6 W_{Hb(O_2)_2} + \right. \\ \left. 12 W_{Hb(O_2)_3} + 20 W_{Hb(O_2)_4} \right\} \Delta \mu_{O_2}^{ext}. \quad (67-A)$$

donde se ha hecho uso de la suposición de considerar todos los coeficientes de permeabilidad aproximadamente iguales.

La última expresión hace ver que el flujo de oxígeno libre

$J_{O_2}^*$  está aumentado por  $40 W_{HbO_2}$

Lo cual es un resultado importante pues hacer notar la contribución que tienen las diferentes especies oxidadas de hemoglobinas al transporte de oxígeno molecular dentro de la membrana.

Cálculo de la función disipación para el sistema.

La función disipación está definida como:

$$\Phi = T\sigma \quad (68-A)$$

donde T, la temperatura absoluta y  $\sigma$  es la producción de entropía; la cual se expresa como:

$$\sigma = \sum_K X_K J_K \quad (69-A)$$

Para el caso tratado 68-A toma la forma:

$$\begin{aligned} \Phi = & J_{O_2}^1 \Delta M_{O_2}^{ext} + J_{O_2}^2 \Delta M_{O_2}^{ext} + J_{O_2}^* \Delta M_{O_2} + \\ & J_{Hb} \Delta M_{Hb} + J_{HbO_2} \Delta M_{HbO_2} + J_{Hb(O_2)_2} \Delta M_{Hb(O_2)_2} + \\ & J_{Hb(O_2)_3} \Delta M_{Hb(O_2)_3} + J_{Hb(O_2)_4} \Delta M_{Hb(O_2)_4} + \\ & J_{CH}'' A'' + J_{CH}^{12} A^{12} + J_{CH}^{21} A^{21} + J_{CH}^{22} A^{22} + \quad (70-A) \\ & J_{CH}^{31} A^{31} + J_{CH}^{32} A^{32} + J_{CH}^{41} A^{41} + J_{CH}^{42} A^{42} \end{aligned}$$

Haciendo uso de 29-A, 31-A, 32-A, 33-A, se tiene para 70-A

$$\begin{aligned} \Phi = & J_{O_2}^1 \Delta M_{O_2}^{ext} + J_{O_2}^2 \Delta M_{O_2}^{ext} + J_{O_2}^* \Delta M_{O_2} + \\ & J_{Hb} \Delta M_{Hb} + J_{HbO_2} \Delta M_{HbO_2} + J_{Hb(O_2)_2} \Delta M_{Hb(O_2)_2} + \\ & J_{Hb(O_2)_3} \Delta M_{Hb(O_2)_3} + J_{Hb(O_2)_4} \Delta M_{Hb(O_2)_4} + \\ & J_{CH}'' (A'' - A^{12}) + J_{CH}^{21} (A^{21} - A^{22}) \\ & J_{CH}^{31} (A^{31} - A^{32}) + J_{CH}^{41} (A^{41} - A^{42}) \quad (71-A) \end{aligned}$$

que con 39-A, 40-A, 41-A, y 42-A queda:

$$\begin{aligned} \Phi = & J_{O_2}^1 \Delta M_{O_2}^{ext} + J_{O_2}^2 \Delta M_{O_2}^{ext} + J_{O_2}^* \Delta M_{O_2} + J_{Hb} \Delta M_{Hb} + \\ & J_{HbO_2} \Delta M_{HbO_2} + J_{Hb(O_2)_2} \Delta M_{Hb(O_2)_2} + J_{Hb(O_2)_3} \Delta M_{Hb(O_2)_3} \\ & J_{Hb(O_2)_4} \Delta M_{Hb(O_2)_4} + J_{CH}'' (\Delta M_{HbO_2} + \Delta M_{Hb} + \Delta M_{O_2}) + \\ & J_{CH}^{21} (\Delta M_{Hb(O_2)_2} - \Delta M_{HbO_2} - \Delta M_{O_2}) + \quad (72-A) \\ & J_{CH}^{31} (\Delta M_{Hb(O_2)_3} - \Delta M_{Hb(O_2)_2} - \Delta M_{O_2}) + \end{aligned}$$

$$+ J_{CH}^{4I} ( \Delta M_{Hb(O_2)_4} - \Delta M_{Hb(O_2)_3} - \Delta M_{O_2} )$$

esta última también puede ser escrita en la forma:

$$\begin{aligned} \Phi = & J_{O_2}^I \Delta M_{O_2}^{ext} + J_{O_2}^Z \Delta M_{O_2}^{ext} + J_{O_2}^* \Delta M_{O_2} + \\ & J_{Hb} \Delta M_{Hb} + J_{HbO_2} \Delta M_{HbO_2} + J_{Hb(O_2)_2} \Delta M_{Hb(O_2)_2} + \\ & J_{Hb(O_2)_3} \Delta M_{Hb(O_2)_3} + J_{Hb(O_2)_4} \Delta M_{Hb(O_2)_4} - \\ & J_{CH}^{II} \Delta M_{Hb} + J_{CH}^{4I} \Delta M_{Hb(O_2)_4} + ( J_{CH}^{II} - J_{CH}^{2I} ) \Delta M_{HbO_2} + \\ & ( J_{CH}^{2I} - J_{CH}^{3I} ) \Delta M_{Hb(O_2)_2} + ( J_{CH}^{3I} - J_{CH}^{4I} ) \Delta M_{Hb(O_2)_3} - \\ & ( J_{CH}^{II} + J_{CH}^{2I} + J_{CH}^{3I} + J_{CH}^{4I} ) \Delta M_{O_2} \end{aligned} \quad (73-A)$$

Haciendo uso de las expresiones 17-A, 19-A, 21-A, 23-A, 25-A y 27-A, 73-A se transforma en:

$$\begin{aligned} \Phi = & J_{O_2}^I \Delta M_{O_2}^{ext} + J_{O_2}^Z \Delta M_{O_2}^{ext} + J_{O_2}^* \Delta M_{O_2} + J_{HbO_2} \Delta M_{HbO_2} \\ & J_{Hb} \Delta M_{Hb} + J_{Hb(O_2)_2} \Delta M_{Hb(O_2)_2} + J_{Hb(O_2)_3} \Delta M_{Hb(O_2)_3} + \\ & J_{Hb(O_2)_4} \Delta M_{Hb(O_2)_4} - J_{CH}^{II} \Delta M_{Hb} + J_{CH}^{4I} \Delta M_{Hb(O_2)_4} + \\ & J_{Hb(O_2)} \Delta M_{HbO_2} + J_{Hb(O_2)_2} \Delta M_{Hb(O_2)_2} + J_{Hb(O_2)_3} \Delta M_{Hb(O_2)_3} \\ & + ( J_{O_2}^I - J_{O_2}^* ) \Delta M_{O_2} \end{aligned} \quad (74-A)$$

que con la ecuación de balance de hemoglobina (ecuación 31-A):

$$\begin{aligned} \Phi &= \int_{O_2}^I \Delta M_{O_2}^{ext} + \int_{O_2}^2 \Delta M_{O_2}^{ext} + \int_{O_2}^{*} \Delta M_{O_2} - \\ &2 ( J_{HbO_2} + J_{Hb(O_2)_2} + J_{Hb(O_2)_3} + J_{Hb(O_2)_4} ) \Delta M_{Hb} \\ &2 J_{HbO_2} \Delta M_{Hb(O_2)} + 2 J_{Hb(O_2)_2} \Delta M_{Hb(O_2)_2} + 2 J_{Hb(O_2)_3} \Delta M_{Hb(O_2)_3} \\ &2 J_{Hb(O_2)_4} \Delta M_{Hb(O_2)_4} - ( J_{O_2}^I - J_{O_2}^{*} ) \Delta M_{O_2} \end{aligned} \quad (75-A)$$

haciendo uso de la expresión 53-A:

$$\begin{aligned} \Phi &= \int_{O_2}^I \Delta M_{O_2}^{ext} + \int_{O_2}^2 \Delta M_{O_2}^{ext} - \int_{O_2}^I \Delta M_{O_2} + 2 \int_{O_2}^{*} \Delta M_{O_2} - \\ &2 ( J_{HbO_2} + J_{Hb(O_2)_2} + J_{Hb(O_2)_3} + J_{Hb(O_2)_4} ) \Delta M_{Hb} \\ &+ ( \Delta M_{Hb(O_2)_4} - 4 \Delta M_{O_2} ) + 2 J_{HbO_2} \Delta M_{HbO_2} + \\ &2 J_{Hb(O_2)_2} \Delta M_{Hb(O_2)_2} + 2 J_{Hb(O_2)_3} \Delta M_{Hb(O_2)_3} + \\ &2 J_{Hb(O_2)_4} \Delta M_{Hb(O_2)_4} \end{aligned} \quad (76-A)$$

efectuando los productos correspondientes, y con el uso de 51-A, 52-A, 50-A, la función disipación queda:

$$\begin{aligned} \Phi &= \int_{O_2}^I \Delta M_{O_2}^e + \int_{O_2}^2 \Delta M_{O_2}^e - \int_{O_2}^I \Delta M_{O_2} + 2 \int_{O_2}^{*} \Delta M_{O_2} + \\ &2 \{ J_{HbO_2} \Delta M_{O_2} + 2 J_{Hb(O_2)_2} \Delta M_{O_2} + 3 J_{Hb(O_2)_3} \Delta M_{O_2} + \\ &4 J_{Hb(O_2)_4} \Delta M_{O_2} \} \end{aligned} \quad (77-A)$$

lo cual conduce a:

$$\begin{aligned} \Phi &= \int_{O_2}^I \Delta M_{O_2}^e + \int_{O_2}^2 \Delta M_{O_2}^e - \int_{O_2}^I \Delta M_{O_2} + 2 ( J_{O_2}^{*} + J_{HbO_2} + \\ &2 J_{Hb(O_2)_2} + 3 J_{Hb(O_2)_3} + 4 J_{Hb(O_2)_4} ) \Delta M_{O_2} \end{aligned} \quad (78-A)$$

que con el uso de la ecuación de balance de oxígeno (ecuación 37-A)

$$\begin{aligned}\bar{\Phi} &= J_{O_2}^1 \Delta \mu_{O_2}^c + J_{O_2}^2 \Delta \mu_{O_2}^e - J_{O_2}^1 \Delta \mu_{O_2} + 2 J_{O_2}^1 \Delta \mu_{O_2} \\ \bar{\Phi} &= J_{O_2}^1 \Delta \mu_{O_2}^c + J_{O_2}^2 \Delta \mu_{O_2}^c + J_{O_2}^2 \Delta \mu_{O_2}\end{aligned}\quad (79-A)$$

tomando en cuenta que  $J_{O_2}^1 = J_{O_2}^2$  puesto que se está en estado estacionario; la función de disipación queda:

$$\bar{\Phi} = 3 J_{O_2}^1 \Delta \mu_{O_2}^{ext.} \quad (80-A)$$

Para obtener esta última se tomó en cuenta la expresión 64-A. El último resultado, es inesperado, puesto que la producción de entropía, es sólo función de los flujos y fuerzas externas únicamente (Se dice que el resultado es inesperado, porque la expresión final de la producción de entropía (expresión 81-A) no contiene de forma explícita la contribución que hacen a esta los procesos internos del sistema.). Lo cual habla de un acoplamiento poco usual de los flujos y fuerzas de la membrana. Es decir que situaciones tales como la descrita en este capítulo (en la cual un ciclo reversible se acopla a un proceso irreversible para dar lugar a un fenómeno de transporte facilitado) no son comunes en la naturaleza<sup>(19)</sup>.

Con esto se da por terminado el primer capítulo, pero antes cabe mencionar que no obstante la sencillez del modelo, los resultados obtenidos son acordes con las condiciones iniciales, y dan información acerca de la contribución interna y externa de los flujos y fuerzas involucradas en el proceso.

C A P I T U L O    I I

DESCRIPCION GENERALIZADA DE TRANSPORTE FACILITADO

A continuación se presenta la segunda parte del trabajo, la cual fué denominada Descripción Generalizada de Transporte Facilitado.

Lo que se pretende en esta porción del trabajo es hacer un análisis global detallado del fenómeno de difusión facilitada, aún cuando no se podrá abordar una situación alejada del equilibrio (por las razones expuestas en la introducción general), si se abordará la situación algo compleja de tener al sistema fuera del estado estacionario.

El análisis se presentará en dos situaciones específicas:

- 1.- Cuando el sistema ha alcanzado el estado estacionario, cercano al estado de equilibrio.
- 2.- El sistema se encuentra fuera del estado estacionario, pero cercano a éste.

Dadas las situaciones que se tratan, no se espera resultado alguno sorprendente, sin embargo la novedad de este estará basado en los métodos matemáticos empleados para abordar el problema; así como en la sencillez de las expresiones que se obtienen y que naturalmente describen al sistema y el proceso que se efectúa dentro de este.

A continuación se presenta un diagrama esquemático del fenómeno de difusión facilitada, en el cual se muestran los flujos difusivo, reactivos que intervienen en el mencionado fenómeno.

REPRESENTACION ESQUEMATICA

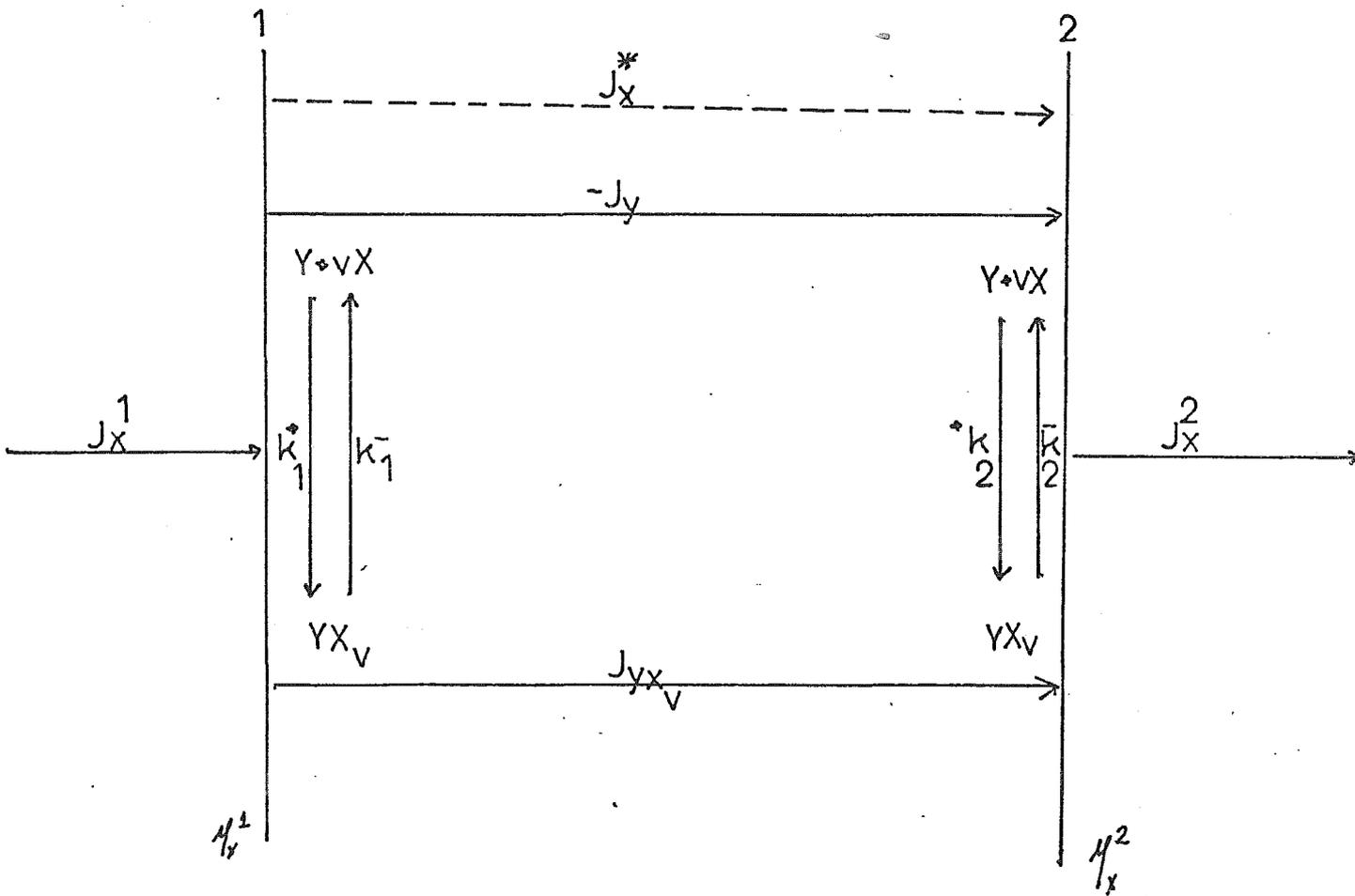


Fig. 5

$$M_x^1 > M_x^2$$

La figura que se presenta a continuación representa el ciclo interno generado por la difusión de las especies  $Y$ ,  $YX_V$ .

REPRESENTACION ESQUEMATICA DEL CICLO

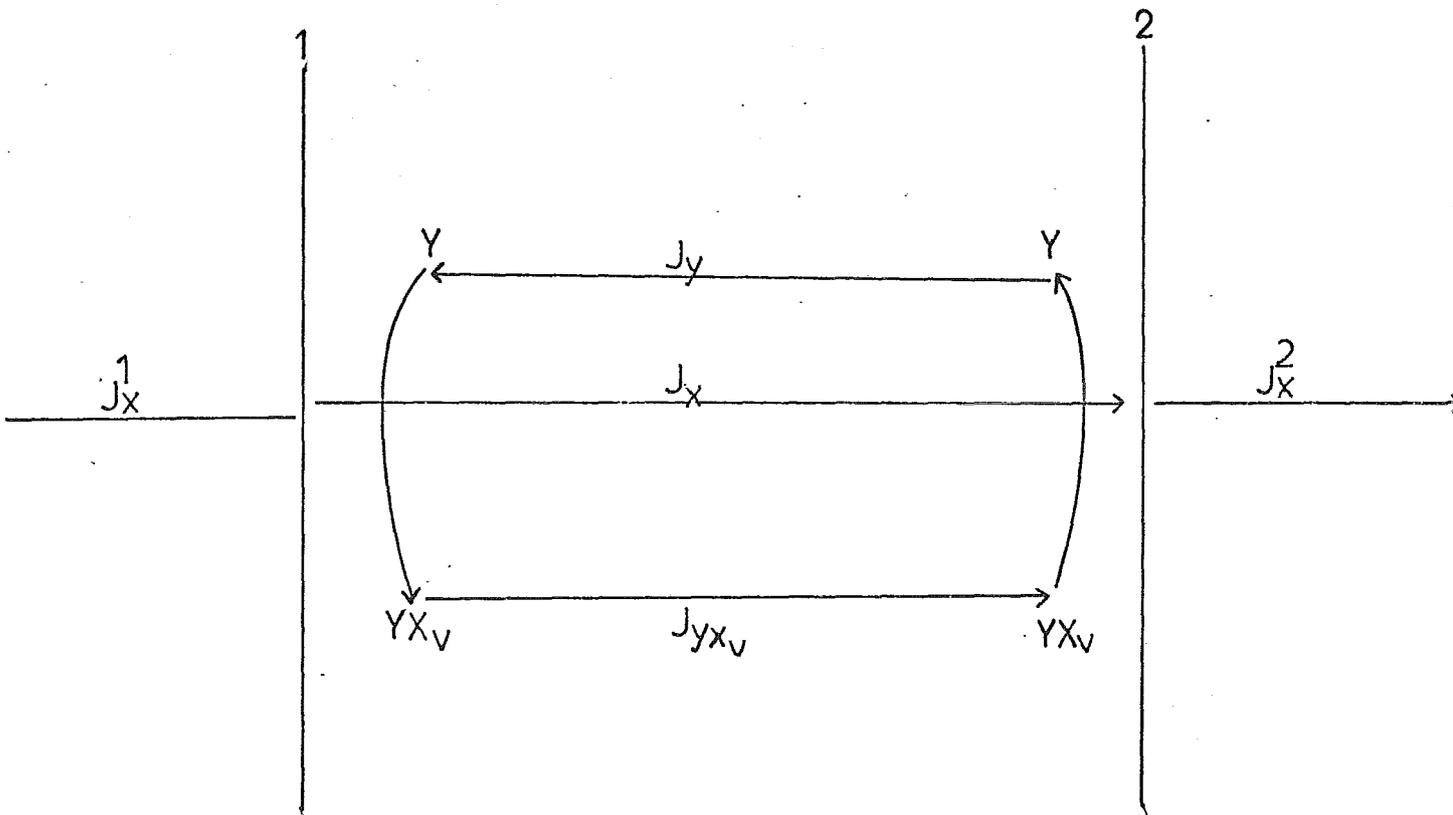


Fig. 6.

Los siguientes puntos especifican las suposiciones que constituyen la estructura central del modelo.

1.- Sea "Y" un acarreador con n sitios activos, idénticos e independientes; o bien idénticos y con interacción entre ellos. Sea "X" un sustrato (X es una molécula sencilla y pequeña, comparada con la macromolécula Y).

2.- La difusión se efectúa a través de una membrana homogénea simétrica y de paredes delgadas. La membrana en su interior posee la macromolécula "Y" la cual no puede abandonar ésta.

3.- La membrana en su interior contiene a su vez, un número muy grande de especies complejas, del tipo  $YX_j$  donde "j" es un número entero. Estas vienen representadas por  $YX_{\bar{v}}$  la cual corresponde a la especie promedio, donde " $\bar{v}$ " es el llamado número medio de unión.

4.- " $\bar{v}$ " representa el número medio de moléculas de sustrato unidas a una macromolécula; y se encuentra definido por:

$$\bar{v} = \frac{\text{Número de moléculas de X asociadas}}{\text{Número de moléculas totales de Y}} \quad (1-B)$$

5.- " $\bar{v}$ " es función de la longitud de la membrana.

6.- Se supone que los flujos reactivos son mucho mayores que los flujos difusivos, lo cual resulta ser una aproximación adecuada, ya que si se recuerda los flujos difusivos son funciones lineales de la concentración, mientras que los reactivos no lo son. Esta suposición permite determinar el número me-

dio de unión por medio de la relación:

$$\bar{v} = (n - \bar{v}) K C_X \quad (2-B)$$

donde:

$n$  = número total de sitios de unión.

$C_X$  = concentración del sustrato dentro de la membrana.  
(la concentración del sustrato es función de la longitud de la membrana).

$K$  = La constante de equilibrio, de la cual se puede decir que:

a)  $K$  depende del número medio de unión (para cuando se trata de una macromolécula de " $n$ " sitios activos, y con interacción entre ellos), en la forma:

$$K = K_{int} e^{-\phi(\bar{v})} \quad (3-B)$$

$K_{int}$  es la constante de asociación intrínseca; la cual es el valor límite de  $K$  cuando  $\bar{v} \rightarrow 0$ , lo cual quiere decir que  $\phi(\bar{v})$  es una función creciente de  $\bar{v}$ , cuyos valores límites son:  $\phi(\bar{v}) = 0$  cuando  $\bar{v} = 0$  y  $\phi(\bar{v}) = \infty$  cuando  $\bar{v} = n$  este último representa una interacción no cooperativa; pues si hubiere interacción cooperativa se cumpliría que:  $\phi(\bar{v}) = 0$  cuando  $\bar{v} = 0$  "y"  $\phi(\bar{v}) = \infty$  cuando  $\bar{v} = n$  y consecuentemente sería una función decreciente de  $\bar{v}$ .

b) Por la expresión de 2-B se tiene que:

$$\bar{D} = (h - \bar{D}) C_x k_{int} e^{-\phi(\bar{D})}$$

la cual da la forma explícita para  $\phi(\bar{D})$  y permite calcular esta si son conocidos datos de  $\bar{D}$  para cada  $C_x$

$$-0.434 \phi(\bar{D}) = \log \frac{\bar{D}}{h - \bar{D}} + \log C_x - \log k_{int}. \quad (4-B)$$

#### DESCRIPCION FENOMENOLOGICA DEL CICLO

1.- Flujos difusivos:

La difusión en este caso se efectúa en una sola coordenada, por tanto los flujos difusivos se pueden expresar en la forma:

$$J_x^*(l) = - \frac{L_x^*}{T} \frac{\partial M_x}{\partial l} = f'(l) \quad (5-B)$$

$$J_y(l) = - \frac{L_y}{T} \frac{\partial M_y}{\partial l} = f''(l) \quad (6-B)$$

$$J_{yX\bar{D}}(l) = - \frac{L_{yX\bar{D}}}{T} \frac{\partial M_{yX\bar{D}}}{\partial l} = f'''(l) \quad (7-B)$$

la cual representa la ley de Fick en una sola dimensión.

En 5-B, 6-B, 7-B "l" es la coordenada en la cual se efectúa la difusión, y corresponde a la longitud que se recorre den-

tro de la membrana, teniendo esta un espesor total  $R$ .  
 $L_x^*, L_y, L_{YX\bar{D}}$  representan los coeficientes fenomenológicos respectivos.  $f'(\ell), f''(\ell), f'''(\ell)$  son funciones desconocidas de la coordenada " $\ell$ ".

## 2.- Flujos reactivos.

Haciendo uso de la ley de acción de masas, los flujos reactivos se pueden expresar en la forma:

$$J_{CN}(\ell) = K^+(Y)(X)\bar{D} - K^-(YX\bar{D}) = f^{iv}(\ell) \quad (8-B)$$

donde  $K^+, K^-$  son las constantes de velocidad de reacción.  
 $(Y), (X), (YX\bar{D})$  son las concentraciones de las especies  $Y, X, YX\bar{D}$  respectivamente y  $\bar{D}$  es el llamado número medio de unión (de aquí en adelante la concentración de las especies químicas las denotaremos sin los paréntesis.).

## 3.- Ecuaciones de Balance de las especies participantes.

A continuación se obtienen las ecuaciones de balance de las especies participantes, cuando el sistema ha alcanzado el estado estacionario.

Ecuaciones de balance en una sección diferencial de la membrana: Se escoje una sección diferencial de la membrana del tipo:

Los flujos difusivos representados por  $J_x$ ,  $J_y$ ,  $J_{y\bar{x}}$  cruzan la sección diferencial; en forma simultánea se efectúa una reacción química.

REPRESENTACION ESQUEMATICA  
DE  
LA SECCION DIFERENCIAL

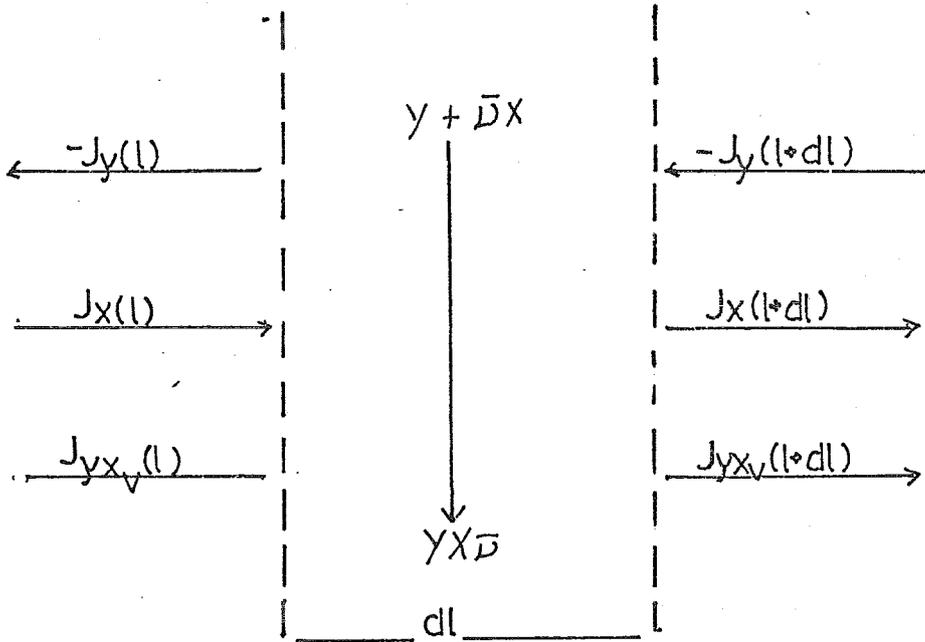


Fig. 7

Los aspectos que se toman en consideración son los flujos químicos y difusivos, así como la variación temporal de la concentración de las especies químicas participantes.

Por las leyes de conservación de masa se tiene:

$$\frac{dX}{d\tau} = - J_X^*(\ell) + J_X^*(\ell + d\ell) - \bar{D} J_{Ch} = 0 \quad (9-B)$$

$$\frac{dY}{d\tau} = - J_Y(\ell) + J_Y(\ell + d\ell) - J_{Ch} = 0 \quad (10-B)$$

$$\frac{dY_{X\bar{D}}}{d\tau} = - J_{Y_{X\bar{D}}}(\ell) + J_{Y_{X\bar{D}}}(\ell + d\ell) + J_{Ch} = 0 \quad (11-B)$$

Las cuales no son más que las ecuaciones de conservación de masa del sistema

Puesto que el flujo reactivo es mucho mayor que los flujos difusivos, se ha considerado como una constante en la sección diferencial.

Los flujos en la posición  $(\ell + d\ell)$  son iguales a los flujos evaluados en  $\ell$  más la variación a lo largo de  $d\ell$ ; por tanto:

$$J_X(\ell + d\ell) = J_X^*(\ell) + \frac{d J_X^*(\ell)}{d\ell} \quad (12-B)$$

$$J_Y(\ell + d\ell) = J_Y(\ell) + \frac{d J_Y(\ell)}{d\ell} \quad (13-B)$$

$$J_{Y_{X\bar{D}}}(\ell + d\ell) = J_{Y_{X\bar{D}}}(\ell) + \frac{d J_{Y_{X\bar{D}}}(\ell)}{d\ell} \quad (14-B)$$

Con la ayuda de estas últimas, 9-B, 10-B, 11-B se transforman en:

$$\frac{dX}{d\tau} = \frac{dJ_x^*(\rho)}{d\rho} - \bar{D} J_{ch} = 0 \quad (15-B)$$

$$\frac{dY}{d\tau} = - \frac{dJ_y(\rho)}{d\rho} - J_{cn} = 0 \quad (16-B)$$

$$\frac{dY_{X\bar{D}}}{d\tau} = \frac{dJ_{YX\bar{D}}}{d\tau} + J_{cn} = 0 \quad (17-B)$$

Las expresiones 15-B - 17-B son no lineales, y el interés reside en resolver el sistema con técnicas relativamente sencillas ( la cual sería la linearización) con el objeto de obtener la estructura interna de la membrana y las expresiones explícitas de los flujos y fuerzas termodinámicas.

A continuación se obtienen consecuencias de haber supuesto que el sistema ha alcanzado el estado estacionario.

Combinando 15-B, 16-B, 17-B se obtiene:

$$\frac{dJ_{YX\bar{D}}(\rho)}{d\rho} - \frac{dJ_y(\rho)}{d\rho} = 0 \quad (18-B)$$

$$\frac{dJ_x^*(\rho)}{d\rho} + \bar{D} \frac{dJ_{YX\bar{D}}(\rho)}{d\rho} = 0 \quad (19-B)$$

$$\frac{dJ_x^*(\rho)}{d\rho} + \bar{D} \frac{dJ_y(\rho)}{d\rho} = 0 \quad (20-B)$$

4.- Linearización de los flujos reactivos.

Puesto que las expresiones 15-B -- 17-B son altamente no lineales es menester linearizar los flujos reactivos, con el objeto de poderlas resolver y así obtener la estructura interna de la membrana y las expresiones explícitas de los flujos y fuerzas termodinámicas, es decir poder identificar las funciones  $f'(\ell)$ ,  $f''(\ell)$ ,  $f'''(\ell)$ ,  $f^{IV}(\ell)$

Haciendo uso de 5-B, 6-B, 7-B, 8-B, las ecuaciones 15-B, 16-B, 17-B, pueden ser puestas en la forma

$$\frac{d}{d\ell} \left( - \frac{Lx}{T} \frac{\partial M_x}{\partial \ell} \right) - \bar{D} (K^+ y_0 X^{\bar{D}} - K^- Y X^{\bar{D}}) = 0 \quad (21-B)$$

$$- \frac{d}{d\ell} \left( - \frac{Ly}{T} \frac{\partial M_y}{\partial \ell} \right) - (K^+ y_0 X^{\bar{D}} - K^- Y X^{\bar{D}}) = 0 \quad (22-B)$$

$$\frac{d}{d\ell} \left( - \frac{L_{YX}}{T} \frac{\partial M_{YX}}{\partial \ell} \right) + (K^+ y_0 X^{\bar{D}} - K^- Y X^{\bar{D}}) = 0 \quad (23-B)$$

Como ya se indicó la notación simplificada  $y, X, Y X^{\bar{D}}$  representa la concentración de las especies  $y, X, Y X^{\bar{D}}$

En principio, para facilitar el desarrollo del trabajo se supone que:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i \quad (24-B)$$



Con esta última relación se tiene para 21-B, 22-B, 23-B que:

$$-D_x^* \frac{d^2 X}{d\ell^2} - \bar{D} (k^+ y_0 X^{\bar{D}} - k^- Y X^{\bar{D}}) = 0 \quad (25-B)$$

$$D_y \frac{d^2 Y}{d\ell^2} - (k^+ y_0 X^{\bar{D}} - k^- Y X^{\bar{D}}) = 0 \quad (26-B)$$

$$-D_{YX^{\bar{D}}} \frac{d^2 Y X^{\bar{D}}}{d\ell^2} + (k^+ y_0 X^{\bar{D}} - k^- Y X^{\bar{D}}) = 0 \quad (27-B)$$

Los coeficientes de difusión se consideraron constantes, lo cual ha permitido obtener 25-B - 27-B.

El sistema 25-B - 27-B, es un sistema no lineal en la variable "1"; puesto que  $X$ ,  $Y$ ,  $Y X^{\bar{D}}$  son funciones de "1"; además este resulta ser un sistema acoplado, que requiere ser resuelto en forma simultánea.

El método a seguir para resolver el sistema de ecuaciones difusivo reactivo, consiste en linearizar dichas ecuaciones y aplicar la técnica de transformadas de Laplace.

Se supone que el sistema se encuentra en un estado estacionario cercano al estado de equilibrio; por tanto las concentraciones de las especies  $X$ ,  $Y$ ,  $Y X^{\bar{D}}$  se pueden escribir en la forma:

$$X = X_e + \delta X \quad (28-B)$$

$$Y = Y_e + dY \quad (29-B)$$

$$YX_{\bar{D}} = YX_{\bar{D}_e} + dYX_{\bar{D}} \quad (30-B)$$

Haciendo uso de 28-B, 29-B, 30-B en 25-B, 26-B, 27-B, así como descomponiendo a  $\bar{D}$  el número medio de unión en la forma:

$$\bar{D} = \bar{D}_e + d\bar{D} \quad (31-B)$$

se tiene

$$-D_x^* \frac{d^2 dX}{d\ell^2} - (\bar{D}_e + d\bar{D}) \left\{ \kappa^+ (Y_e + dY) (X_e + dX)^{\bar{D}} - \kappa^- (YX_{\bar{D}_e} + dYX_{\bar{D}}) \right\} = 0 \quad (32-B)$$

$$D_y \frac{d^2 dY}{d\ell^2} - \left\{ \kappa^+ (Y_e + dY) (X_e + dX)^{\bar{D}} - \kappa^- (YX_{\bar{D}_e} + dYX_{\bar{D}}) \right\} = 0 \quad (33-B)$$

$$-D_{YX_{\bar{D}}} \frac{d^2 dYX_{\bar{D}}}{d\ell^2} + \left\{ \kappa^+ (Y_e + dY) (X_e + dX)^{\bar{D}} - \kappa^- (YX_{\bar{D}_e} + dYX_{\bar{D}}) \right\} = 0 \quad (34-B)$$

Si ahora se expande la expresión:  $(X_e + dX)^{\bar{D}}$  en series de potencias haciendo uso del teorema del binomio se tiene que:

$$(X_e + dX)^{\bar{D}} = \sum_{i=0}^{\bar{D}} C_{\bar{D}}^i X_e^{\bar{D}-i} (dX)^i \quad (35-B)$$

Desarrollando la serie y despreciando términos de orden superior al segundo se tiene:

$$(X_e + \delta X)^{\bar{D}} = X_e^{\bar{D}} + \bar{D} X_e^{\bar{D}-1} \delta X \quad (36-B)$$

efectuando una segunda expansión de los términos  $X_e^{\bar{D}}$  "y"  $X_e^{\bar{D}-1}$  alrededor de  $\bar{D}_e$  el valor de equilibrio se tiene:

$$X_e^{\bar{D}} = X_e^{\bar{D}_e} + (\bar{D} - \bar{D}_e) \frac{dX_e^{\bar{D}_e}}{d\bar{D}} \Big|_{\bar{D}_e} + \dots \quad (37-B)$$

tomando solo términos de primer orden en  $\bar{D}$  se tiene:

$$X_e^{\bar{D}} = X_e^{\bar{D}_e} + (\bar{D} - \bar{D}_e) X_e^{\bar{D}_e} \ln X_e \quad (38-B)$$

de la misma forma con  $X_e^{\bar{D}-1}$  se tiene:

$$X_e^{\bar{D}-1} = X_e^{\bar{D}_e-1} + (\bar{D} - \bar{D}_e) X_e^{\bar{D}_e-1} \ln X_e. \quad (39-B)$$

con el uso de 38-B, 39-B 36-B toma la forma:

$$\begin{aligned} (X_e + \delta X)^{\bar{D}} &= X_e^{\bar{D}_e} + X_e^{\bar{D}_e} \ln X_e \delta \bar{D} + \\ &\bar{D} \left\{ X_e^{\bar{D}_e-1} + X_e^{\bar{D}_e-1} \ln X_e \delta \bar{D} \right\} \delta X \end{aligned} \quad (40-B)$$

que con el uso de 31-B se transforma a:

$$(X_e + \delta \bar{D})^{\bar{D}} = X_e^{\bar{D}_e} + X_e^{\bar{D}_e} \ln X_e \delta \bar{D} + \bar{D}_e X_e^{\bar{D}-1} \delta X \quad (41-B)$$

donde términos de segundo orden en fluctuaciones se han desechado.

Con ayuda de 41-B; 32-B, 33-B, 34=B se pueden escribir en la forma:

$$-D_X^* \frac{d^2 \delta X}{d\ell^2} - (\bar{D}_e + \delta \bar{D}) \left\{ k^+ (y_e + \delta y) (X_e^{\bar{D}_e} + X_e^{\bar{D}_e} \ln X_e \delta \bar{D} + \bar{D}_e X_e^{\bar{D}_e-1} \delta X) - k^- (y_X \bar{D}_e + \delta y_X \bar{D}_e) \right\} = 0 \quad (42-B)$$

$$D_Y \frac{d^2 \delta y}{d\ell^2} - \left\{ k^+ (y_e + \delta y) (X_e^{\bar{D}_e} + X_e^{\bar{D}_e} \ln X_e \delta \bar{D} + \bar{D}_e X_e^{\bar{D}_e-1} \delta X) - k^- (y_X \bar{D}_e + \delta y_X \bar{D}_e) \right\} = 0 \quad (43-B)$$

$$-D_{YX\bar{D}} \frac{d^2 \delta y_X \bar{D}}{d\ell^2} + \left\{ k^+ (y_e + \delta y) (X_e^{\bar{D}_e} + X_e^{\bar{D}_e} \ln X_e \delta \bar{D} + \bar{D}_e X_e^{\bar{D}_e-1} \delta X) - k^- (y_X \bar{D}_e + \delta y_X \bar{D}_e) \right\} = 0 \quad (44-B)$$

efectuando el algebra correspondiente se tiene:

$$-D_X^* \frac{d^2 \delta X}{d\ell^2} - (\bar{D}_e + \delta \bar{D}) \left\{ k^+ y_e X_e^{\bar{D}_e} - k^- y_X \bar{D}_e + k^+ y_e X_e^{\bar{D}_e} \ln X_e \delta \bar{D} + \bar{D}_e y_e X_e^{\bar{D}_e-1} \delta X + k^+ X_e^{\bar{D}_e} \delta y - k^- \delta y_X \bar{D}_e \right\} = 0 \quad (45-B)$$

$$D_y \frac{d^2 \delta y}{d\ell^2} - \left\{ \kappa^+ \gamma_e \chi_e^{\bar{u}_a} - \kappa^- \gamma \chi_{\bar{u}_a} + \kappa^+ \gamma_e \chi_e^{\bar{u}_a} \ln \chi_e \delta \bar{u} + \bar{u}_a \gamma_e \chi_e^{\bar{u}_a-1} \delta x + \kappa^+ \chi_e^{\bar{u}_a} \delta y - \kappa^- \delta \gamma \chi_{\bar{u}} \right\} = 0 \quad (46-B)$$

$$-D_{\gamma \chi_{\bar{u}}} \frac{d^2 \delta \gamma \chi_{\bar{u}}}{d\ell^2} + \left\{ \kappa^+ \gamma_e \chi_e^{\bar{u}_a} - \kappa^- \gamma \chi_{\bar{u}_a} + \kappa^+ \gamma_e \chi_e^{\bar{u}_a} \ln \chi_e \delta \bar{u} + \bar{u}_a \gamma_e \chi_e^{\bar{u}_a-1} \delta x + \kappa^+ \chi_e^{\bar{u}_a} \delta y - \kappa^- \delta \gamma \chi_{\bar{u}} \right\} = 0 \quad (47-B)$$

La expresión 12-B puede ser rearrreglada quedando en la forma:

$$\bar{u} = \frac{\eta}{(1 + 1/KX)} \quad (48-B)$$

tomando la primera variación se tiene:

$$\delta \bar{u} = \frac{\eta (1/KX^2)}{(1 + 1/KX)^2} \delta x \quad (49-B)$$

Con el uso de 49-B; 45-B -- 47-B, toman la forma:

$$-D_x \frac{d^2 \delta x}{d\ell^2} - (\bar{u}_a + \delta \bar{u}) \left\{ \kappa^+ \gamma_e \chi_e^{\bar{u}_a} - \kappa^- \gamma \chi_{\bar{u}_a} + \kappa^+ \gamma_e \chi_e^{\bar{u}_a} \ln \chi_e \left\{ \frac{\eta (1/KX^2)}{(1 + 1/KX)^2} \right\} \delta x + \bar{u}_a \gamma_e \chi_e^{\bar{u}_a-1} \delta x + \kappa^+ \chi_e^{\bar{u}_a} \delta y - \kappa^- \delta \gamma \chi_{\bar{u}} \right\} = 0 \quad (50-B)$$

$$D_y \frac{d^2 \delta y}{d\ell^2} - \left\{ \kappa^+ \gamma_e \chi_e^{\bar{u}_a} - \kappa^- \gamma \chi_{\bar{u}_a} + \kappa^+ \gamma_e \chi_e^{\bar{u}_a} \ln \chi_e \left\{ \frac{\eta (1/KX^2)}{(1 + 1/KX)^2} \right\} \delta x + \bar{u}_a \gamma_e \chi_e^{\bar{u}_a-1} \delta x + \kappa^+ \chi_e^{\bar{u}_a} \delta y - \kappa^- \delta \gamma \chi_{\bar{u}} \right\} = 0 \quad (51-B)$$

$$-D_{YX\bar{D}} \frac{d^2 \delta Y X \bar{D}}{d\ell^2} + \left\{ \kappa^+ \gamma_e X_e^{\bar{D}e} - \kappa^- \gamma X \bar{D}e + \kappa^+ \gamma_e X_e^{\bar{D}e} \right. \quad (52-B)$$

$$\ln X_e \left\{ \frac{n(1/\kappa X_e^2)}{(1+1/\kappa X_e)^2} \right\} dX + \bar{D}e \gamma_e X_e^{\bar{D}e-1} dX + \kappa^+ X_e^{\bar{D}e} dY - \kappa^- \delta Y X \bar{D} \left. \right\} = 0$$

factorizando 50-B, 51-B, 52-B, se tiene que:

$$-D_X^* \frac{d^2 \delta X}{d\ell^2} - (\bar{D}e + d\bar{D}) \left\{ \kappa^+ \gamma_e X_e^{\bar{D}e} - \kappa^- \gamma X \bar{D}e + \left\{ \kappa^+ \gamma_e X_e^{\bar{D}e} \ln X_e \left\{ \frac{n(1/\kappa X_e^2)}{(1+1/\kappa X_e)^2} \right\} + \bar{D}e \gamma_e X_e^{\bar{D}e-1} \right\} dX + \kappa^+ X_e^{\bar{D}e} dY - \kappa^- \delta Y X \bar{D} \right\} = 0 \quad (53-B)$$

$$D_Y \frac{d^2 \delta Y}{d\ell^2} - \left\{ \kappa^+ \gamma_e X_e^{\bar{D}e} - \kappa^- \gamma X \bar{D}e + \left( \kappa^+ \gamma_e X_e \ln X_e \cdot \left\{ \frac{n(1/\kappa X_e^2)}{(1+1/\kappa X_e)^2} \right\} + \bar{D}e \gamma_e X_e^{\bar{D}e-1} \right) dX + \kappa^+ X_e^{\bar{D}e} dY - \kappa^- \delta Y X \bar{D} \right\} = 0 \quad (54-B)$$

$$-D_{YX\bar{D}} \frac{d^2 \delta Y X \bar{D}}{d\ell^2} + \left\{ \kappa^+ \gamma_e X_e^{\bar{D}e} - \kappa^- \gamma X \bar{D}e + \left( \kappa^+ \gamma_e X_e^{\bar{D}e} \ln X_e \cdot \left\{ \frac{n(1/\kappa X_e^2)}{(1+1/\kappa X_e)^2} \right\} + \bar{D}e \gamma_e X_e^{\bar{D}e-1} \right) dX + \kappa^+ X_e^{\bar{D}e} dY - \kappa^- \delta Y X \bar{D} \right\} = 0 \quad (55-B)$$

Haciendo:

$$\Gamma = \kappa^+ \gamma_e X_e^{\bar{D}e} - \kappa^- \gamma X \bar{D}e$$

$$\delta = \kappa^+ \gamma_e X_e^{\bar{D}e} \ln X_e \left\{ \frac{n(1/\kappa X_e^2)}{(1+1/\kappa X_e)^2} \right\} + \bar{D}e \gamma_e X_e^{\bar{D}e-1} \quad (56-B)$$

53-B -- 55-B quedan dados en la forma:

$$-D_X^* \frac{d^2 \delta X}{d\ell^2} - (\bar{\nu}_e + \delta \bar{\nu}) \left\{ \Gamma + \gamma \delta X + K^+ X_e \bar{\nu}_e \delta Y + K^- \delta Y X_{\bar{\nu}} \right\} = 0 \quad (57-B)$$

$$D_Y \frac{d^2 \delta Y}{d\ell^2} - \left\{ \Gamma + \gamma \delta X + K^+ X_e \bar{\nu}_e \delta Y + K^- \delta Y X_{\bar{\nu}} \right\} = 0 \quad (58-B)$$

$$-D_{YX_{\bar{\nu}}} \frac{d^2 \delta Y X_{\bar{\nu}}}{d\ell^2} + \left\{ \Gamma + \gamma \delta X + K^+ X_e \bar{\nu}_e \delta Y + K^- \delta Y X_{\bar{\nu}} \right\} = 0 \quad (59-B)$$

La expresión 57-B se puede reorganizar en la forma:

$$-D_X^* \frac{d^2 \delta X}{d\ell^2} - \bar{\nu}_e \left\{ \Gamma + \gamma \delta X + K^+ X_e \bar{\nu}_e \delta Y + K^- \delta Y X_{\bar{\nu}} \right\} - \Gamma \delta \bar{\nu} = 0 \quad (60-B)$$

Esta última se transforma en:

$$-D_X^* \frac{d^2 \delta X}{d\ell^2} - \bar{\nu}_e \left\{ \Gamma + \gamma \delta X + K^+ X_e \delta Y + K^- \delta Y X_{\bar{\nu}} \right\} - \Gamma \delta \bar{\nu} = 0 \quad (61-B)$$

$$\Gamma \left\{ \frac{\eta (1/K X_e^2)}{(1 + 1/K X_e)^2} \right\} \delta X = 0$$

que también puede ser puesta en la forma:

$$\begin{aligned}
 & -D_x^* \frac{d^2 dX}{d\ell^2} - \left\{ \bar{U}_e \Gamma - \{ \gamma \bar{U}_e + \Gamma \} \frac{h (1/K X_e^2)}{(1 + 1/K X_e)^2} \right\} dX + \\
 & + K^+ \bar{U}_e X_e \bar{U}_e dY + \bar{U}_e K^- dY X_{\bar{D}} \} = 0 \quad (62-B)
 \end{aligned}$$

El sistema de ecuaciones 58-B - 62-B se puede escribir en forma matricial, puesto que se trata de un sistema lineal.

$$\underline{D} \cdot \frac{d^2}{d\ell^2} \underline{dC} = \underline{K}_0 \underline{dC} + \underline{K}_1 \quad (63-B)$$

donde

$$\underline{D} = \begin{bmatrix} -D_x & 0 & 0 \\ 0 & D_y & 0 \\ 0 & 0 & -D_{YX_{\bar{D}}} \end{bmatrix}$$

$$\underline{dC} = \begin{bmatrix} dX \\ dY \\ dY X_{\bar{D}} \end{bmatrix}$$

(64-B)

$$\underline{K}_0 = \begin{bmatrix} w & K^+ \bar{v}_e X_e \bar{U}_e & \bar{U}_e K \\ \gamma & K^+ X_e \bar{U}_e & K^- \\ -\gamma & -K^+ X_e \bar{U}_e & K^- \end{bmatrix}$$

$$\underline{K}_1 = \begin{bmatrix} \bar{U}_e \Gamma \\ \Gamma \\ \Gamma \end{bmatrix}$$

5.- Resolución del sistema 63-B.

Puesto que 63-B es un sistema lineal de ecuaciones se puede resolver aplicando la técnica de transformadas de Laplace; tomando en cuenta que las matrices  $\underline{D}$ ,  $\underline{K}$ ,  $\underline{K}_1$  son constantes. Aplicando estas se tiene:

$$\mathcal{L} \left\{ \underline{D} \cdot \frac{d^2}{dt^2} \underline{c} \right\} = \mathcal{L} \left\{ \underline{K} \cdot \underline{c} \right\} + \mathcal{L} \left\{ \underline{K}_1 \right\} \quad (65-B)$$

$$\underline{D} \cdot \left\{ s^2 \mathcal{L} \left\{ \underline{c} \right\} - s \underline{c}(0) - \underline{c}'(0) \right\} = \underline{K} \mathcal{L} \left\{ \underline{c} \right\} + \underline{K}_1 \cdot \mathcal{L} \left\{ \underline{u} \right\} \quad (66-B)$$

Después de efectuar el algebra correspondiente, así como tomar cada ecuación por componente del sistema se tiene:

$$\mathcal{L} \left\{ \underline{c} \right\} = \frac{S a_j}{(d_{ij} s^2 - k_{ij})} + \frac{L_{1j}}{s} +$$

$$\frac{m_{2j} s}{(d_{ij} s^2 - k_{ij})} + \frac{b_j}{(d_{ij} s^2 - k_{ij})} \quad (67-B)$$

Donde las  $d_{ij}$  y  $k_{ij}$  son los elementos de las matrices  $\underline{D}$ ,  $\underline{K}$  respectivamente, además  $L_{1j} = \frac{k_{1j}}{k_{ij}}$ ,  $m_{2j} = -\frac{k_{2j}}{k_{ij}} d_{ij}$  con  $k_{2j}$  elemento del vector  $\underline{K}_1$ .

Tomando la antitransformada respectiva:

$$\begin{aligned} \int C_i = & \frac{a_j}{d_{ij}} \cosh(k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell + \frac{m_{1j}}{d_{ij}} (\cosh(k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell + \\ & \frac{b_j}{d_{ij}} (d_{ij}/k_{ij})^{1/2} \operatorname{Senh}(k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell + L_{2i} \end{aligned} \quad (68-B)$$

Haciendo uso de 68-B, los flujos y las fuerzas termodinámicas asociadas se pueden evaluar:

$$\begin{aligned} J_j = & - \sum_i d_{ij} \frac{\partial C_i}{\partial \ell} = \sum \left\{ -a_j (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \operatorname{Senh}(k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell \right. \\ & - m_{1j} (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \operatorname{Senh}(k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell - \\ & \left. b_j \cosh(k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell \right\} \end{aligned} \quad (69-B)$$

y las fuerzas termodinámicas están dadas:

$$\begin{aligned} \xi_j = & - \frac{1}{T} \frac{\partial \psi_j}{\partial \ell} = -BT \frac{\partial C_i}{\partial \ell} = -BT \\ & - \left\{ \frac{a_j}{d_{ij}} (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \operatorname{Senh}(k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell + \right. \\ & \left. \frac{m_{1j}}{d_{ij}} (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \operatorname{Senh}(k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell + \frac{b_j}{d_{ij}} \cosh(k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell \right\} \end{aligned} \quad (70-B)$$

#### CALCULO DE LA PRODUCCION DE ENTROPIA

La producción de entropía para este sistema está dada por:

$$\sigma = \sum_1^3 J_i \xi_i + \sigma_r \quad (71-B)$$

donde ya se ha indicado con anterioridad  $J_i$  son los flujos difusivos  $\bar{E}_i$  son las fuerzas termodinámicas asociadas con estos.

$\sigma_r$  corresponde a la producción de entropía debida a las reacciones químicas que se efectúan dentro de la membrana, esta separación se pudo efectuar gracias al teorema de Prigogine-Curie.

Haciendo uso de 69-B, y 70-B se tiene para la producción de entropía.

$$\sigma = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 B \frac{d_{ij}}{T} \left( \frac{\partial \delta C_i}{\partial \ell} \right)^2 + \sigma_r =$$

$$\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 B/T \left\{ a_j (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \operatorname{Senh} (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell + m_{1j} (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \right.$$

$$\left. \cdot \operatorname{Senh} (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell - b_j \operatorname{Cosh} (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell \right\} \cdot$$

$$\left\{ \frac{a_j}{d_{ij}} (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \operatorname{Senh} (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell + \frac{m_{1j}}{d_{ij}} (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \right.$$

$$\left. \operatorname{Senh} (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell + \frac{b_j}{d_{ij}} \operatorname{Cosh} (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell \right\} + \sigma_r. \quad (72-B)$$

Que resulta ser la producción de entropía por unidad de longitud de la membrana.

Desarrollando los productos de la expresión 72-B se obtiene:

$$\begin{aligned} \sigma = & \sum_i^3 \sum_j^3 B/T \frac{a_j^2}{d_{ij}} (k_{ij}/d_{ij}) \operatorname{Sen} h^2 (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell + \\ & \frac{m_{1j}^2}{d_{ij}} (k_{ij}/d_{ij}) \operatorname{Sen} h^2 (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell + \frac{a_j m_{1j}}{d_{ij}} (k_{ij}/d_{ij}) \cdot \\ & \operatorname{Sen} h^2 (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell + \frac{a_j m_{1j}}{d_{ij}} (k_{ij}/d_{ij}) \operatorname{Sen} h^2 (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell \\ & + \frac{b_j^2}{d_{ij}} \operatorname{Cosh}^2 (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell + \frac{a_j b_j}{d_{ij}} (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \operatorname{Cosh} (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell \cdot \\ & \cdot \operatorname{Sen} h (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell + \frac{b_j m_{1j}}{d_{ij}} (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \operatorname{Cosh} (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell \cdot \\ & \operatorname{Sen} h (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell + \frac{a_j b_j}{d_{ij}} (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \operatorname{Sen} h (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell \cdot \\ & \operatorname{Cosh} (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell + \frac{m_{1j} b_j}{d_{ij}} (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \operatorname{Sen} h (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell \\ & \operatorname{Cosh} (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell \} + \sigma_r \geq 0 \end{aligned}$$

(73-B)

La cual cumple con el requisito de:  $\sigma > 0$

y que  $\frac{\partial \sigma}{\partial T} = 0$  Dado que cumple con la segunda ley de la Termodinámica y el Teorema de producción mínima de entropía.

Rearreglando la expresión 73-B se tiene:

$$\begin{aligned} \sigma = & B/T \sum_i^3 \sum_j^3 \left\{ \frac{a_j^2}{d_{ij}} + 2 \frac{a_j m_{1j}}{d_{ij}} + \frac{m_{1j}^2}{d_{ij}} (k_{ij}/d_{ij}) \operatorname{Sen} h^2 (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell \right. \\ & + \frac{b_j^2}{d_{ij}} \operatorname{Cosh}^2 (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell + 2 \left( \frac{a_j b_j}{d_{ij}} + \frac{b_j m_{1j}}{d_{ij}} \right) (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell \\ & \left. \operatorname{Cosh} (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell \cdot \operatorname{Sen} h (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \ell + \sigma_r \right\} > 0 \end{aligned} \quad (74-B)$$

La última expresión con un poco más de algebra se puede poner en la forma:

$$\sigma = \sum_i^3 \sum_j^3 B/4T \frac{1}{d_{ij}} \left\{ (a_j + m_{ij}) (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \sinh (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} L + b_j \cosh (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} L \right\}^2 + \sigma_r > 0 \quad (75-B)$$

La producción de entropía global se obtiene de la integral de la expresión 75-B

$$\sigma_{TOT} = \int \sigma dl > 0 \quad (76-B)$$

La cual da como resultado:

$$\begin{aligned} \sigma_{TOT} &= B/4T \sum_i^3 \sum_j^3 1/d_{ij} (a_j + m_{ij})^2 (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} \cdot \\ &\left\{ \sinh^2 (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} L - L \right\} + B/4T \cdot 1/d_{ij} (a_j + m_{ij}) \cdot \\ &b_j \left\{ \sinh^2 (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} L \right\} + B/4T \cdot 1/d_{ij} b_j^2 (k_{ij}/d_{ij})^{-1/2} \\ &\left\{ \sinh^2 (k_{ij}/d_{ij})^{1/2} L \right\} > 0 \end{aligned} \quad (77-B)$$

Un resultado que era de esperarse dado la estructura del modelo y las condiciones iniciales.

## II.- ANALISIS DEL SISTEMA FUERA DEL ESTADO ESTACIONARIO.

El fenómeno analizado es semejante al anterior, ya que se trata del sistema descrito en la primera parte de este capítulo, pero que ahora se encuentra fuera del estado estacionario.

### Consideraciones Iniciales.

1.- Los puntos esbozados en 1,2,3,4,6 de la primera parte siguen siendo válidos.

El punto correspondiente a los flujos difusivos se ve modificado , ya que estos últimos son ahora función de la posición y de la variable tiempo.

$$J_x^*(l,t) = - \frac{L_x^*}{T} \frac{\partial M_x}{\partial l} = f'(l,t) \quad (1-C)$$

$$J_y(l,t) = - \frac{L_y}{T} \frac{\partial M_y}{\partial l} = f''(l,t) \quad (2-C)$$

$$J_{yxB}(l,t) = - \frac{L_{yxB}}{T} \frac{\partial M_{yxB}}{\partial l} = f'''(l,t) \quad (3-C)$$

son funciones de la posición y del tiempo, y por el momento son desconocidas.

Donde " $l$ " es el espesor de la membrana, " $t$ " el tiempo en el que se toma la medida,  $L_x^*$ ,  $L_y$ ,  $L_{yXB}$  son los coeficientes fenomenológicos respectivos.

2.- Los flujos reactivos vienen dados ahora por:

$$J_{cn}(l,t) = k^+(y)(x)^{\bar{v}} - k^-(yXB) = f^y(l,t) \quad (4-C)$$

#### DESCRIPCION DEL SISTEMA

A continuación se procede a describir la membrana y los procesos internos que se realizan en su interior. La descripción se efectúa a través de los siguientes puntos:

1.- Ecuaciones de balance.

Las ecuaciones de balance de las especies químicas participantes toman ahora la forma:

$$\frac{dX(l,t)}{dt} = \frac{dJ_x^*(l,t)}{de} - \bar{v} J_{cn}(l,t) \quad (5-C)$$

$$\frac{dY(l,t)}{dt} = - \frac{dJ_y(l,t)}{de} - J_{cn}(l,t) \quad (6-C)$$

$$\frac{dY_{XB}(l,t)}{dt} = \frac{dJ_{YXB}(l,t)}{de} + J_{cn}(l,t) \quad (7-C)$$

que con el uso de 1-C, 2-C, 3-C, 4-C se pueden escribir en la forma:

$$\frac{dX(\rho, \tau)}{d\tau} = \frac{d}{d\rho} \left( -\frac{L_X^*}{T} \frac{\partial \mathcal{M}_X^*}{\partial \rho} \right) - \bar{D} (K^+ Y_0 X^{\bar{D}} - \bar{K} Y X_{\bar{D}}) \quad (8-C)$$

$$\frac{dY(\rho, \tau)}{d\tau} = -\frac{d}{d\rho} \left( -\frac{L_Y}{T} \frac{\partial \mathcal{M}_Y}{\partial \rho} \right) - (K^+ Y_0 X^{\bar{D}} - \bar{K} Y X_{\bar{D}}) \quad (9-C)$$

$$\frac{dYX_{\bar{D}}(\rho, \tau)}{d\tau} = \frac{d}{d\rho} \left( -\frac{L_{YX_{\bar{D}}}}{T} \frac{\partial \mathcal{M}_{YX_{\bar{D}}}}{\partial \rho} \right) + (K^+ Y_0 X^{\bar{D}} - \bar{K} Y X_{\bar{D}}) \quad (10-C)$$

Las cuales con 24-B se reducen a:

$$\frac{dX(\rho, \tau)}{d\tau} = -D_X^* \frac{dX(\rho, \tau)}{d\rho} - \bar{D} (K^+ Y_0 X^{\bar{D}} - \bar{K} Y X_{\bar{D}}) \quad (11-C)$$

$$\frac{dY(\rho, \tau)}{d\tau} = D_Y \frac{dY(\rho, \tau)}{d\rho} - (K^+ Y_0 X^{\bar{D}} - \bar{K} Y X_{\bar{D}}) \quad (12-C)$$

$$\frac{dYX_{\bar{D}}}{d\tau} = -D_{YX_{\bar{D}}} \frac{dYX_{\bar{D}}(\rho, \tau)}{d\rho} + (K^+ Y_0 X^{\bar{D}} - \bar{K} Y X_{\bar{D}}) \quad (13-C)$$

donde también los coeficientes de difusión se tomaron constantes.

El sistema de ecuaciones 11-C --13-C resulta ser de nuevo un sistema de ecuaciones acoplado no lineal, que requiere ser resuelto, linearizando el sistema y de manera simultánea.

## 2.- Linearización de flujos reactivos.

El sistema 11-C--13-C se pretende linearizar alrededor del estado estacionario (ya descrito) cercano al equilibrio, dentro de la región que se conoce con el nombre de rama termodinámica.

Las concentraciones de las especies químicas participantes tienen dos contribuciones:

$$X = X_0 + \delta X(\rho, \tau) \quad (14-C)$$

$$Y = Y_0 + \delta Y(\rho, \tau) \quad (15-C)$$

$$Y_{X_D} = Y_{X_{D_0}} + \delta Y_{X_D}(\rho, \tau) \quad (16-C)$$

Y con estas 11-C--13-C se expresa en la forma:

$$\frac{d(X_0 + \delta X(l,t))}{dt} = -D_x^* \frac{\partial^2}{\partial l^2} (X_0 + \delta X(l,t)) - \bar{D} \left\{ k^+ (y_0 + \delta y(l,t)) (X_0 + \delta X(l,t))^{\bar{D}} - k^- (Y_{X_{D_0}} + \delta Y_{X_{\bar{D}}}(l,t)) \right\} \quad (17-C)$$

$$\frac{d(y_0 + \delta y(l,t))}{dt} = D_y \frac{\partial^2}{\partial l^2} (y_0 + \delta y(l,t)) - \left\{ k^+ (y_0 + \delta y(l,t)) (X_0 + \delta X(l,t))^{\bar{D}} - k^- (Y_{X_{D_0}} + \delta Y_{X_{\bar{D}}}(l,t)) \right\} \quad (18-C)$$

$$\frac{d(Y_{X_{D_0}} + \delta Y_{X_{\bar{D}}}(l,t))}{dt} = -D_{Y_{X_{\bar{D}}}} \frac{\partial^2}{\partial l^2} (y_0 + \delta y(l,t)) \quad (19-C)$$

$$k^+ (y_0 + \delta y(l,t)) (X_0 + \delta X(l,t))^{\bar{D}} - k^- (Y_{X_{D_0}} + \delta Y_{X_{\bar{D}}}(l,t))$$

El término:  $(X_0 + \delta X(l,t))^{\bar{D}}$  se expande haciendo uso del teorema del binomio (como se hizo en el caso anterior), lo cual da:

$$(X_0 + \delta X(l,t))^{\bar{D}} = X_0^{\bar{D}} + \bar{D} X_0^{\bar{D}-1} \delta X(l,t) \quad (20-C)$$

Efectuando la expansión en series de potencias de los términos  $X_0^{\bar{D}}$ ,  $X_0^{\bar{D}-1}$  alrededor de  $\bar{D}_0$  que corresponde al valor de  $\bar{D}$  en el estado estacionario; se tiene:

$$X_0^{\bar{D}} = X_0^{\bar{D}_0} + (\bar{D} - \bar{D}_0) X_0^{\bar{D}_0} \ln X_0 \quad (21-C)$$

$$X_0^{\bar{D}-1} = X_0^{\bar{D}_0-1} + (\bar{D} - \bar{D}_0) X_0^{\bar{D}_0-1} \ln X_0 \quad (22-C)$$

Con 21-C y 22-C, 20-C toma la forma:

$$(X_0 + dX)^{\bar{D}} = X_0^{\bar{D}_0} + X_0^{\bar{D}_0} \ln X_0 d\bar{D} + \bar{D}_0 X_0^{\bar{D}_0-1} dX \quad (23-C)$$

Haciendo uso de 23-C y después de hacer algo de algebra el sistema de ecuaciones: 17-C --19-C, se transforma en

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} fX(\rho, \tau) &= -D_x^* \frac{\partial^2 X_0}{\partial \rho^2} - D_x^* \frac{\partial^2 fX(\rho, \tau)}{\partial \rho^2} - \\ &\bar{D} \left\{ K^+ (Y_0 + \delta Y(\rho, \tau)) (X_0^{\nu_0} + X_0^{\nu_0} \ln X_0 d\bar{D} + \bar{D}_0 X_0^{\bar{D}_0-1} dX) \right. \\ &\left. - K^- (YX_{\bar{D}_0} + \delta YX_{\bar{D}}(\rho, \tau)) \right\} \quad (24-C) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \delta Y(\rho, \tau) &= D_Y \frac{\partial^2 Y_0}{\partial \rho^2} - D_Y \frac{\partial^2 \delta Y(\rho, \tau)}{\partial \rho^2} - \\ &\left\{ K^+ (Y_0 + \delta Y(\rho, \tau)) (X_0^{\nu_0} + X_0^{\nu_0} \ln X_0 d\bar{D} + \nu_0 X_0^{\nu-1} dX) - \right. \\ &\left. K^- (YX_{\nu_0} - \delta YX_{\bar{D}}(\rho, \tau)) \right\} \quad (25-C) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \delta YX_{\bar{D}}(\rho, \tau) &= -D_{YX_{\bar{D}}} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} YX_{\bar{D}_0} - D_{YX_{\bar{D}}} \frac{\partial^2 \delta YX_{\bar{D}}(\rho, \tau)}{\partial \rho^2} - \\ &\left\{ K^+ (Y_0 + \delta Y(\rho, \tau)) (X_0^{\nu_0} + X_0^{\nu_0} \ln X_0 d\bar{D} + \nu_0 X_0^{\bar{D}_0-1} dX) - \right. \\ &\left. K^- (YX_{\bar{D}_0} + \delta YX_{\bar{D}}(\rho, \tau)) \right\} \quad (26-C) \end{aligned}$$

Efectuando algebra se tiene:

$$\frac{d}{dt} \delta X(\rho, \tau) = -D_x^* \frac{\partial^2 X_0}{\partial \rho^2} - D_x^* \frac{\partial^2 \delta X(\rho, \tau)}{\partial \rho^2} - \quad (27-C)$$

$$\bar{D} \left\{ (K^+ Y_0 X_0^{\bar{D}_0} - K^- Y X_{\bar{D}_0}) + \left\{ K^+ Y_0 X_0^{\mu_0} \ln X_0 \delta \bar{D} + K^+ \nu_0 Y_0 X_0^{\nu_0-1} \delta X + K^+ X_0 \delta Y(\rho, \tau) - K^- \delta Y X_{\bar{D}}(\rho, \tau) \right\} \right\}$$

$$\frac{d}{dt} \delta Y(\rho, \tau) = D_y \frac{\partial^2 Y_0}{\partial \rho^2} + D_y \frac{\partial^2 \delta Y(\rho, \tau)}{\partial \rho^2} - \quad (28-C)$$

$$(K^+ Y_0 X_0^{\nu_0} - K^- Y X_{\nu_0}) + \left\{ K^+ Y_0 X_0^{\mu_0} \ln X_0 \delta \bar{D} + K^+ \nu_0 Y_0 X_0^{\nu_0-1} \delta X + K^+ X_0^{\nu_0} \delta Y(\rho, \tau) - K^- \delta Y X_{\nu}(\rho, \tau) \right\}$$

$$\frac{d}{dt} \delta Y X_{\bar{D}}(\rho, \tau) = -D_{Y X_{\bar{D}}} \frac{\partial^2 Y X_{\bar{D}_0}}{\partial \rho^2} - D_{Y X_{\bar{D}}} \frac{\partial^2 \delta Y X_{\bar{D}}(\rho, \tau)}{\partial \rho^2} + \left\{ (K^+ Y_0 X_0^{\bar{D}_0} - K^- Y X_{\bar{D}_0}) + \left\{ K^+ Y_0 X_0^{\bar{D}_0} \ln \delta \bar{D} + K^+ \bar{D}_0 Y_0 X_0^{\bar{D}_0-1} \delta X + K^+ X_0 \delta Y(\rho, \tau) - K^- \delta Y X_{\bar{D}}(\rho, \tau) \right\} \right\} \quad (29-C)$$

En el estado estacionario el sistema obedece las expresiones 25-B --27-B, el conjunto 27-C --29-C se reducen a:

$$\frac{d}{dt} \delta X(\rho, \tau) = -D_x^* \frac{\partial^2 \delta X(\rho, \tau)}{\partial \rho^2} - \left\{ \bar{D}_0 K^+ Y_0 X_0^{\mu_0} \ln X_0 \delta \bar{D} + K^+ \bar{D}_0 Y_0 X_0^{\bar{D}_0-1} \delta X + K^+ X_0 \delta Y(\rho, \tau) - K^- \delta Y X_{\bar{D}}(\rho, \tau) \right\} + \quad (30-C)$$

$$(K^+ Y_0 X_0^{\nu_0} - K^- Y X_{\bar{D}_0}) \delta \bar{D}$$

$$\frac{d}{dt} \delta Y(\rho, \tau) = -D_y \frac{\partial^2 \delta Y(\rho, \tau)}{\partial \rho^2} - \left\{ K^+ Y_0 X_0^{\mu_0} \ln X_0 \delta \bar{D} + \quad (31-C)$$

$$K^+ \nu_0 Y_0 X_0^{\nu_0-1} \delta X + K^+ X_0^{\nu_0} \delta Y(\rho, \tau) - K^- \delta Y X_{\bar{D}}(\rho, \tau) \right\}$$

$$\frac{d}{dt} dY_{X\bar{D}}(l,t) = -D_{YX\bar{D}} \frac{\partial^2 dY_{X\bar{D}}(l,t)}{\partial l^2} + \quad (32-C)$$

$$\left\{ k^+ Y_0 X_0^{\nu_0} / \mu X_0 \bar{D} + k^+ \nu_0 Y_0 X_0^{\nu_0-1} dX + k^+ X_0^{\nu_0} dY(l,t) - k^- dY_{X\bar{D}}(l,t) \right\}$$

Se puede suponer que la relación 2-B que permite calcular el número medio de ocupación es válida (ya que el sistema se encuentra cercano al estado de equilibrio) se puede trabajar con variaciones de primer orden en este, las cuales están dadas por:

$$d\bar{D} = \frac{h(1/kX_0^2)}{(1+1/kX_0)^2} dX. \quad (33-C)$$

Con esta última expresión 30-C --32-C quedan:

$$\frac{d}{dt} dX(l,t) = -D_X^* \frac{\partial^2 dX(l,t)}{\partial l^2} - \left\{ R dX(l,t) + k^+ \bar{D}_0 X_0^{\nu_0} dY(l,t) - k^- \bar{D} dY_{X\bar{D}}(l,t) \right\} \quad (34-C)$$

$$\frac{d}{dt} dY(l,t) = D_Y \frac{\partial^2 dY(l,t)}{\partial l^2} - \left\{ S dY(l,t) + k^+ X_0^{\nu_0} dY(l,t) - k^- dY_{X\bar{D}}(l,t) \right\} \quad (35-C)$$

$$\frac{d}{dt} dY_{X\bar{D}}(l,t) = -D_{YX\bar{D}} \frac{\partial^2 dY_{X\bar{D}}(l,t)}{\partial l^2} + \left\{ S dX(l,t) + k^+ X_0^{\nu_0} dY(l,t) - k^- dY_{X\bar{D}}(l,t) \right\} \quad (36-C)$$

Donde:

$$R = \left\{ \nu_0 k^+ y_0 x_0^{\nu_0} \ln x_0 \frac{\eta (1/kx_0^2)}{(1+1/kx_0)^2} + k^+ \nu_0 y_0 x_0^{\nu_0-1} + \right. \\ \left. (k^+ y_0 x_0^{\nu_0} - k^- y x_{\nu_0}) \frac{\eta (1/kx_0^2)}{(1+1/kx_0)^2} \right\}$$

$$S = \left\{ k^+ y_0 x_0^{\nu_0} \ln x_0 \frac{\eta (1/kx_0^2)}{(1+1/kx_0)^2} + k^+ \bar{\nu}_0 y_0 x_0^{\nu_0-1} \right\}$$

El sistema 34-C --36-C ha sido linearizado y puede ser escrito en la forma:

$$\frac{d}{dt} \underline{fC}^*(l,t) = \underline{D}^* \frac{\partial^2}{\partial l^2} \underline{fC}^*(l,t) + \underline{K}^* \underline{fC}^*(l,t) \quad (37-C)$$

Donde:

$$\underline{D}^* = \begin{bmatrix} -D_x & 0 & 0 \\ 0 & D_y & 0 \\ 0 & 0 & -D_y x_{\nu} \end{bmatrix} \quad \underline{K}^* = \begin{bmatrix} -R & -k^+ \nu_0 x_0^{\nu_0} & k^- \nu_0 \\ -S & -k^+ x_0^{\nu_0} & k^- \\ S & k^+ x_0^{\nu_0} & k^- \end{bmatrix}$$

$$\underline{fC}^* = \begin{bmatrix} \delta X(l,t) \\ \delta Y(l,t) \\ \delta Y X_{\bar{\nu}}(l,t) \end{bmatrix}$$

Esta última es la ecuación de evolución temporal y espacial de fluctuaciones.

### 3.- Resolución del sistema de ecuaciones 37-C

La expresión 37-C se reduce a la ecuación diferencial lineal de primer orden:

$$\frac{d}{dt} \underline{\psi}(\alpha, t) = (\underline{k}^* - \alpha^2 \underline{D}^*) \cdot \underline{\psi}(\alpha, t) \quad (38-C)$$

Donde:

$$\underline{\psi}(\alpha, t) = 1/\sqrt{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \underline{dC}(l, t) e^{-i\alpha l} dl. \quad (39-C)$$

$\alpha$  es ahora la variable en el espacio de fourier, y corresponde a uno de los componentes del vector de onda en la dirección 1.

La solución formal de la expresión 38-C es:

$$\underline{\psi}(\alpha, t) = e_{xp}(\underline{k}^* - \underline{D}^*)t \cdot \underline{\psi}(\alpha, 0) \quad (40-C)$$

y la

$$\underline{\psi}(\alpha, 0) = 1/\sqrt{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \underline{dC}(l, 0) e_{xp}(-i\alpha l) dl. \quad (41-C)$$

ahora por teorema de inversión, se tiene:

$$\underline{dC}^*(l, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \underline{\psi}(\alpha, t) e^{-i\alpha l} d\alpha. \quad (42-C)$$

que con 40-C se convierte en:

$$\delta C(l,t) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(\underline{k}^* - \alpha^2 \underline{D}^*) t \underline{\Psi}(\alpha, 0) e^{i\alpha l} d\alpha \quad (43-C)$$

Si se dan las condiciones iniciales se puede saber cual será la evolución temporal de las fluctuaciones.

4.- Evolución de fluctuaciones para dos diferentes condiciones iniciales.

A continuación se eligen dos condiciones iniciales; la primera representa la masa de una de las especies químicas que se encuentra concentrada en un solo punto.

La segunda representa la masa de una de las especies químicas distribuídas uniformemente en una cierta región de la membrana.

a) Sea: 
$$\delta C_i(l, 0) = \delta(l) \quad (44-C)$$

Lo cual da para 
$$\underline{\Psi}(\alpha, 0) = \underline{U} \quad (45-C)$$

Y con esta última 43-C se convierte en:

$$\delta C(l,t) = \int_{-\infty}^{\infty} \underline{U} \cdot \exp(\underline{k}^* - \alpha^2 \underline{D}^*) t e^{i\alpha l} d\alpha \quad (46-C)$$

Resolviendo esta última se tiene:

$$\delta \underline{C}(l, t) = \pi^{1/2} \underline{U} \cdot \underline{D}^{-1/2} t^{-1/2} \cdot \exp(\underline{K}^* t) \cdot \exp\left(-\frac{\underline{D}^{-1} l^2}{4t}\right) \quad (47-C)$$

b) Sea:

$$\delta C_i(l, 0) = \begin{cases} 0 & l < b \\ a & l \geq b \end{cases} \quad (48-C)$$

Es decir la condición inicial es ahora una función escalón; que con esta 41-C será:

$$\psi_i(\alpha, 0) = i \frac{a}{\alpha} e^{-\alpha b} \quad (49-C)$$

Y con esta se tiene para la evolución de fluctuaciones:

$$\delta \underline{C}(l, t) = \pi i^2 a \underline{U} \cdot \exp(\underline{K}^* t) \cdot \exp(i \underline{D}^{*-1/2} (b-l))^2 \cdot \exp(i \underline{D}^{-1} (b-l) / 4t) \quad (50-C)$$

5.- Relación entre las matrices de difusión y de constantes cinéticas (Constantes de velocidad de reacción).

A continuación lo que se pretende es encontrar una relación entre la matriz de difusión y la matriz cinética, lo cual dará información entre el acoplamiento de ambos fenómenos. En principio esto se puede lograr, si se aplica la transformada de Fourier en las variables espacio y tiempo.

Aplicando la transformada de fourier en las variables espacio y tiempo a la expresión 37-C se tiene:

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{dt} \underline{f}_C^*(l,t) \exp(i(\omega t - \alpha l)) dt dl = \\ & \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \underline{D}^* \cdot \frac{\partial^2}{\partial l^2} \underline{f}_C^*(l,t) \exp(i(\omega t - \alpha l)) dt dl + \\ & \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \underline{K}^* \cdot \underline{f}_C^*(l,t) \exp(i(\omega t - \alpha l)) dt dl \end{aligned} \quad (52-C)$$

Esta conduce a la expresión:

$$i\omega \underline{Z}(\alpha, \omega) = (i\alpha)^2 \underline{D}^* \cdot \underline{Z}(\alpha, \omega) + \underline{K}^* \underline{Z}(\alpha, \omega) \quad (53-C)$$

que puede ser puesta en la forma:

$$\left( \underline{D}^* (i\alpha)^2 + \underline{K}^* - i\omega \underline{U} \right) \cdot \underline{Z}(\alpha, \omega) = 0 \quad (54-C)$$

Donde  $\underline{Z}(\alpha, \omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \underline{f}_C^* \exp(i(\omega t - \alpha l)) dt dl. \quad (55-C)$

Dado que  $\underline{Z}(\alpha, \omega) \neq 0$  se tiene que:

$$\left( \underline{D}^* (i\alpha)^2 + \underline{K}^* - i\omega \underline{U} \right) = 0 \quad (56-C)$$

Donde  $\alpha$  corresponde al vector de onda en la dirección "1" y "w" es la frecuencia de perturbación.

Ahora para  $w=0$  se tiene:

$$\alpha^2 \underline{D}^* = \underline{K}^* \quad (57-C)$$

que resulta ser una relación muy importante puesto que dada la matriz cinética es posible conocer la matriz de difusión y viceversa.

Este último es en parte un resultado esperado, ya que debe recordarse que se tiene un sistema difusivo reactivo acoplado.

#### PRODUCCION DE ENTROPIA Y PRODUCCION DE EXCESO DE ENTROPIA

Hasta este punto se obtuvieron las expresiones, que describen la evolución de fluctuaciones en el tiempo, dadas las condiciones iniciales. Con ellas se puede saber por tanto la distribución espacial y temporal de la concentración de las especies químicas que se encuentran dentro de la membrana, ahora lo que interesa es saber que tipo de acoplamiento existe entre los flujos y fuerzas termodinámicas que intervienen en el transporte.

Además  $\sigma$  será el criterio que se utilizará, para verificar la precisión del modelo y la exactitud de los resultados que se han obtenido.

Supóngase que el potencial químico de las especies participantes obedece la expresión 24-B, y puesto que el sistema se encuentra fuera del estado estacionario, pero cercano a este también supóngase válidas las expresiones 14-C - 16-C y con estas se tiene para el potencial químico :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln C_i^\circ \quad (58-C)$$

Donde  $C_i^\circ$  es la concentración de la especie iesima en el estado estacionario  $\delta C_i$  es la perturbación impuesta al sistema de la concentración iesima (También corresponde a la fluctuación espontánea, y la evolución de esta está regida por las ecuaciones 47-C y 50-C).

La expresión 58-C permite reconocer el potencial químico de la especie iesima en el estado estacionario:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln C_i^\circ \quad (59-C)$$

Así como la perturbación de este (debido a que el sistema se encuentra fuera del estado estacionario):

$$\delta \mu_i^\circ = RT \ln \left( 1 + \frac{\delta C_i}{C_i^\circ} \right) \quad (60-C)$$

1.- Fuerzas y flujos termodinámicos (caso difusivo)

Los flujos y fuerzas termodinámicas son ahora:

$$\xi_i^* = - \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial e} (\mu_i^0 + d\mu_i) \quad (61-C)$$

$$J_j^* = - \sum_i \frac{L_{ij}}{T} \frac{\partial}{\partial e} (\mu_i^0 + d\mu_i) \quad (62-C)$$

Lo cual permite reconocer los llamados flujos y fuerzas en exceso.

$$\xi_i = \xi_i^0 + d\xi_i \quad (63-C)$$

$$J_j = J_j^0 + dJ_j \quad (64-C)$$

Con 63-C, 64-C se puede calcular la producción de entropía, la cual resulta ser:

$$\sigma = \sum_i^3 \xi_i \cdot J_i + \sigma_r \quad (65-C)$$

$$\sigma = \sum_i^3 (\xi_i^0 J_i^0 + \xi_i^0 dJ_i + d\xi_i J_i^0 + J_i^0 d\xi_i) + \sigma_r \quad (66-C)$$

Y tomando la derivada temporal manteniendo los flujos constantes se tiene:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \sum_i^3 dJ_i \frac{\partial f_{\xi_i}}{\partial t} + \sigma_r \leq 0 \quad (67-C)$$

Haciendo uso de 59-C - 62-C se tiene para los flujos difusivos:

$$J_j = - \sum_i D_{ij} \frac{\partial c_i^0}{\partial x} - \sum_i \frac{L_{ij}}{T} RT \frac{\partial}{\partial x} \frac{dc_i}{c_i^0} \quad (68-C)$$

de aquí que las expresiones para los flujos en exceso resulten ser:

$$dJ_j = - \sum_i \frac{L_{ij}}{T} RT \frac{\partial}{\partial x} \frac{dc_i}{c_i^0} \quad (69-C)$$

Y para las fuerzas termodinámicas en exceso:

$$d\xi_i = - R \frac{\partial}{\partial x} \frac{dc_i}{c_i^0} \quad (70-C)$$

Con 69-C y 70-C la producción de entropía y su derivada temporal quedan :

$$\begin{aligned} \sigma = \sigma_0 + \sum_i^3 \left\{ \sum_j R^2 L_{ij} \frac{\partial c_i^0}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} \frac{dc_j}{c_j^0} + \right. \\ \left. \sum_j R^2 L_{ij} \frac{\partial}{\partial x} \frac{dc_j}{c_j^0} \frac{dc_j}{c_j^0} + \right. \\ \left. R \sum_j d_{ij} \frac{\partial c_j^0}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} \frac{dc_i}{c_i^0} \right\} + \sigma_r > 0 \end{aligned} \quad (71-C)$$

Y para la derivada temporal

$$\frac{d\chi^0}{dt} = \sum_{ij} \frac{L_{ij} R^2}{c_i^0} \left\{ \left( c_i^0 \frac{\partial \delta c_i}{\partial \ell} - f c_i \frac{\partial c_i^0}{\partial \ell} \right) \left( \frac{\partial}{\partial \ell} \frac{\partial \delta c_i}{\partial \tau} \right) \right. \\ \left. \frac{f c_i}{c_i^0} \frac{\partial c_i^0}{\partial \ell} \right\} + \delta_{\chi r}^0 \leq 0 \quad (72-C)$$

Resultados que eran de esperarse, dado que como se hizo notar al principio del capítulo, el sistema se encuentra en las cercanías del equilibrio.

En este punto se da por terminado el capítulo dos, del cual se puede comentar que forma propiamente la estructura central del trabajo y de cuyos resultados se obtendrán consecuencias a posteriori.

En realidad es sano hacer notar que la situación que se ha analizado es todavía bastante artificial y que aún cuando tiene bastante parecido con el fenómeno de difusión facilitada en sistemas biológicos existen demasiadas restricciones iniciales que lo limitan fuertemente.

C A P I T U L O    I I I

DETERMINACION DE COEFICIENTES CINETICOS  
POR MEDIO DE ANALISIS DE RUIDO

Dentro de este trabajo se requiere de la determinación de los coeficientes cinéticos (coeficientes de difusión y constantes de velocidad de reacción). Esto se puede lograr a través de Teoría de Fluctuaciones y Teoría de Dispersión luminosa. Lo que aquí se presenta es un tratamiento novedoso, que se llamó "Análisis de Ruido", por la similitud que guarda este con el ruido eléctrico que aparece en los sistemas electrónicos del tipo L.R.C.

Dado que el contexto de esta parte del trabajo no está considerado en la introducción que se dió al principio, se da una breve introducción, que se cree suficiente como para que el lector no especializado en el tema pueda abordar y entender lo que a continuación se esboza.

### Introducción

Se tiene la siguiente ecuación diferencial que representa la variación temporal de la densidad de un fluido.

$$\frac{\partial \rho(r,t)}{\partial \tau} = - \text{Div } \underline{J} + \sum J_j \mu_j + F_e(r,t) \quad (1-D)$$

Los términos  $\text{Div } \underline{J}$  y  $\sum J_j \mu_j$  representan los términos sistemáticos; mientras que el término  $F_e(r)$  representa el término fluctuante.

Por el momento se puede suponer que el término fluctuante obedece la expresión:

$$F_e(r) = \sum_k b_k (\tau - \tau_k) \quad (2-D)$$

donde  $F$  es la fuerza en función del tiempo; donde cada pulso  $b_k$  se inicia en el tiempo  $\tau_k$  y es cero después de  $\tau_k + \delta$ . Durante  $\tau_k$  a  $\tau_k + \delta$  su forma es descrita por  $b_k(\tau - \tau_k)$ ; es decir cada pulso es una función escalón.

Definición:

La función de correlación entre la fuerza fluctuante al tiempo  $\tau$  y al tiempo  $\tau + \tau$  corresponde al promedio temporal de  $F(r, \tau + \tau)$  y  $F(r, \tau)$

$$\langle F_e(r, \tau) F_e(r, \tau + \tau) \rangle = \psi(\tau) e^{-\frac{\tau}{\delta}} \quad (3-D)$$

1.- Funciones de correlación y densidad espectral.

Sea  $X(t)$  la fluctuación de una propiedad  $X$  del sistema

al tiempo  $t$ . La función de correlación entre dos fluctuaciones sucesivas se define como:

$$\psi(\tau) = \langle \chi(t) \chi(t+\tau) \rangle \quad (4-D)$$

donde  $\tau$  es el intervalo de tiempo entre estas.

La función de correlación es estacionaria es decir que ésta tendrá el mismo valor sin importar a partir de que tiempo se empieza a medir

$$\langle \chi(t_1) \chi(t_1+\tau) \rangle = \langle \chi(t_2) \chi(t_2+\tau) \rangle \quad (5-D)$$

1.- Propiedades de  $\psi(\tau)$

a).- Cuando el intervalo de tiempo entre fluctuaciones sucesivas tiende a infinito, la función de correlación tiende a cero.

Demostración:

Sea  $\psi(\tau) = \langle \chi(t) \chi(t+\tau) \rangle$  la función de correlación; cuando  $\tau \rightarrow \infty$ ,  $\chi(t)$ ,  $\chi(t+\tau)$  son eventos independientes por tanto

$$\psi(\tau) = \langle \chi(t) \rangle \langle \chi(t+\tau) \rangle \quad (6-D)$$

Pero  $\langle \chi(t) \rangle = 0 = \langle \chi(t+\tau) \rangle$  puesto que una fluctuación

surge de un proceso estocástico; por tanto:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \psi(\tau) = 0 \quad (7-D)$$

b).-

$$\psi(0) \geq |\psi(\tau)| \quad (8-D)$$

Demostración:

$$\langle (\chi(t+\tau) \pm \chi(t))^2 \rangle > 0 \quad (9-D)$$

$$\langle (\chi(t+\tau) \pm \chi(t))^2 \rangle = \langle \chi^2(t+\tau) + \chi^2(t) \pm 2\chi(t+\tau)\chi(t) \rangle > 0 \quad (10-D)$$

$$\langle (\chi(t+\tau) \pm \chi(t))^2 \rangle = \langle \chi^2(t+\tau) \rangle + \langle \chi^2(t) \rangle \pm 2 \langle \chi(t+\tau)\chi(t) \rangle > 0 \quad (11-D)$$

Por la misma propiedad que se uso para obtener 5-D se tiene que:

$$\langle \chi^2(t) \rangle \pm \langle \chi(t+\tau)\chi(t) \rangle > 0 \quad (12-D)$$

Pero puesto que  $\psi(\tau)$  es estacionaria finalmente se tiene

$$\psi(0) \geq |\psi(\tau)| \quad (13-D)$$

2.- Espectro de potencia del proceso, Teorema de Winer Khintchine.

Se define la transformada de Fourier de las fluctuaciones  $\chi(\tau)$  como:

$$\chi(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \quad (14-D)$$

Puesto que las fluctuaciones son reales:

$$\chi^*(\omega) = \chi(-\omega) \quad (15-D)$$

Sea  $\psi(\omega)$  el espectro de potencia del proceso definido por:

$$\psi(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} 1/T \chi(\omega) \chi^*(\omega) \quad (16-D)$$

Haciendo uso de la expresión para  $\chi(\omega)$  así como de 15-D se tiene:

$$\psi(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} 1/T \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \chi(\tau) \chi(\tau') e^{-i\omega\tau} e^{-i\omega\tau'} d\tau d\tau' \quad (17-D)$$

La cual con el Teorema Ergódico que dice que el promedio estadístico en el espacio de fase es exactamente igual al promedio temporal, así como efectuando un cambio de variable se tiene:

$$\psi(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle \chi(\tau) \chi(\tau+\tau) \rangle e^{i\omega\tau} d\tau. \quad (18-D)$$

Pero puesto que  $\psi(\tau) = \langle \chi(\tau) \chi(\tau + \tau) \rangle$  se tiene que:

$$\psi(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau. \quad (19-D)$$

Es decir que el espectro de potencia del proceso es la transformación de fourier de la matriz de correlación.

Por teorema de inversión se tiene:

$$\psi(\tau) = 1/2\pi \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\omega) e^{-i\omega\tau} d\omega \quad (20-D)$$

Esto es que conocido el espectro de potencia del proceso se puede obtener la matriz de correlación.

Puesto que  $\psi(\tau) = \psi(-\tau)$  lo cual dice que la matriz de correlación es una función par del tiempo; y con la relación de Euler:

$$\psi(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\tau) (\cos \omega\tau + i \text{Sen} \omega\tau) d\tau \quad (21-D)$$

$$\psi(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\tau) \cos \omega\tau d\tau + i \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\tau) \text{Sen} \omega\tau d\tau. \quad (22-D)$$

Se sabe que el seno es una función impar del argumento así que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi(\tau) \text{Sen} \omega\tau d\tau = 0 \quad (23-D)$$

quedando reducida la expresión 22-D a:

$$\psi(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\tau) \cos \omega \tau d\tau \quad (24-D)$$

### 3.- Correlación de derivadas:

Para cierto tipo de procesos se requiere conocer la correlación entre la velocidad y aceleración de cierto tipo de fluctuaciones en el sistema.

De acuerdo con la definición de la transformada de Fourier para  $\chi(t)$  se tiene por Teorema de inversión:

$$\chi(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (25-D)$$

$$\dot{\chi}(t) = - \int_{-\infty}^{\infty} i\omega \chi(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (26-D)$$

$$\ddot{\chi}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 \chi(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (27-D)$$

Lo cual implica que:

$$\dot{\chi}(\omega) = -i \chi(\omega) \quad (28-D)$$

$$\ddot{\chi}(\omega) = \omega^2 \chi(\omega) \quad (29-D)$$

Sea

$$\Theta(\omega) = |\dot{\chi}(\omega) \ddot{\chi}(\omega)| \quad (30-D)$$

que con 28-D queda:

$$\dot{\Theta}(\omega) = \omega^2 |\chi(\omega)|^2 \quad (31-D)$$

Lo cual implica:

$$\dot{\Theta}(\omega) = \omega^2 \Theta(\omega) \quad (32-D)$$

y por otro lado:

$$\dot{\Theta}(\bar{\tau}) = \langle \dot{\chi}(\tau) \dot{\chi}(t+\bar{\tau}) \rangle \quad (33-D)$$

Que por Teorema de Winer Khintchine:

$$\dot{\Theta}(\bar{\tau}) = \int_{-\infty}^{\infty} \dot{\Theta}(\omega) e^{-i\omega\bar{\tau}} d\omega \quad (34-D)$$

Haciendo uso de 31-D se tiene para 34-D

$$\dot{\Theta}(\bar{\tau}) = \int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 |\Theta(\omega)| e^{-i\omega\bar{\tau}} d\omega. \quad (35-D)$$

Es decir que basta conocer el espectro de potencia del proceso para tener determinada la matriz de correlación de la velocidad de fluctuaciones.

#### 4.- Función Respuesta.

Por cuestión de claridad didáctica la función respuesta y el

Teorema fluctuación disipación, serán introducidos a través de un ejemplo de la mecánica clásica.

Se tiene un oscilador armónico simple sometido a una fuerza externa  $F(t)$  y sumergido en un fluido viscoso. La ecuación de movimiento de este oscilador tiene la forma:

$$m\ddot{q} + \gamma\dot{q} + kq = f(t) \quad (36-D)$$

Donde  $m$  es la masa del oscilador,  $\gamma$  es la viscosidad del medio  $k$  es la constante de fuerza del resorte.

Si se toma la transformada de Fourier de la aceleración, la velocidad y la coordenada, así como de la fuerza, la expresión 36-D toma la forma:

$$Q(\omega) = G(\omega) F(\omega) \quad (37-D)$$

Aquí  $G(\omega)$  es la llamada función de respuesta, y corresponde a la susceptibilidad del sistema para el componente de la fuerza de frecuencia  $\omega$  aplicada. Para el oscilador armónico descrito, la función respuesta tiene la forma:

$$G(\omega) = \frac{1}{m(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma(\omega)} \quad (38-D)$$

5.- Teorema Fluctuación Disipación.

El hamiltoniano del oscilador armonico simple resulta ser:

$$H = m/2 \dot{q}^2 + m\omega^2/2 q^2 \quad (39-D)$$

Y con la transformada de Fourier respectiva:

$$H = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ m/2 (\omega\omega' + \omega_0^2) \varphi(\omega) \varphi^*(\omega') \right\} e^{-i(\omega-\omega')t} d\omega d\omega' \quad (40-D)$$

Tomando el valor esperado del hamiltoniano:

$$\langle H \rangle = kT = -m \int_{-\infty}^{\infty} (\omega^2 + \omega_0^2) \Theta(\omega) d\omega \quad (41-D)$$

pero hay que tomar en cuenta la expresión:

$$\Theta(\omega) = |\xi(\omega)|^2 \psi(\omega) \quad (42-D)$$

Y con esta última 41-D quedará:

$$\langle H \rangle = m \int_{-\infty}^{\infty} (\omega^2 + \omega_0^2) |\xi(\omega)|^2 \psi(\omega) d\omega = kT \quad (43-D)$$

La unica justificación posible para el resultado anterior es que:

$$\psi(\omega) = \left\{ m \int_{-\infty}^{\infty} (\omega^2 + \omega'^2) |\xi(\omega)|^2 d\omega \right\}^{-1} \cdot kT \quad (44-D)$$

Efectuando el cálculo correspondiente en la expresión 44-D finalmente se tiene:

$$\psi(\omega) = 2 \gamma k T \quad (45-D)$$

Que con el Teorema de Winer Khintchine queda:

$$\psi(\tau) = 2 \gamma k T \delta(\tau) \quad (46-D)$$

Haciendo uso de 45-D, así como 42-D se tiene para la función de correlación de fluctuaciones:

$$\Theta(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} |G(\omega)|^2 2 \gamma k T e^{i\omega\tau} d\omega \quad (47-D)$$

Que con la expresión 38-D se transforma a:

$$\Theta(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2 \gamma k T e^{i\omega\tau}}{m^2(\omega_0^2 - \omega^2) + \gamma^2 \omega^2} d\omega. \quad (48-D)$$

Este último resultado es conocido como el teorema fluctuación disipación; en este caso aplicado al caso del oscilador armónico.

La importancia que reviste el Teorema Fluctuación disipación consiste en que relaciona la matriz de susceptibilidad del sistema con la matriz de correlación de fluctuaciones.

## II.- Análisis de Fluctuaciones.

Partiendo de la suposición usual de que la cinética de decaimiento de fluctuaciones espontáneas es la misma que la de las inducidas por perturbaciones externas débiles; tal que se cumple la cercanía del equilibrio, se procede a hacer el análisis de las fluctuaciones de la densidad de los componentes que se difunden en una membrana, mediante el mecanismo de transporte facilitado. Las fluctuaciones se definen como la desviación de las densidades respecto de los valores que tienen en el equilibrio; esto es:

$$\underline{\alpha}(t) = N(t) - N^e$$

Se ha observado que las fluctuaciones obedecen la ecuación diferencial:

$$\dot{\underline{\alpha}}(t) = \underline{M} \cdot \underline{\alpha}(t) \quad (49-D)$$

Donde  $\underline{M}$  contiene el conjunto de coeficientes cinéticos; asociados con los flujos termodinámicos involucrados.

La solución a la expresión 49-D da como resultado:

$$\underline{\alpha}(t) = \underline{\alpha} \circ e^{-\underline{M}t} \quad (50-D)$$

Es decir que la fluctuación decae de forma exponencial.

Tomando el promedio de 50-D con  $\underline{\alpha}(0)$  como valor inicial se tiene:

$$\langle \underline{\alpha}(\tau) \rangle = \underline{\alpha}(0) \cdot e^{-\underline{M}\tau} \quad (51-D)$$

Y con esta la expresión 4-D toma la forma:

$$\underline{\Psi}(\underline{\tau}) = \langle \underline{\alpha}(0) \underline{\alpha}(0) \rangle \cdot e^{-\underline{M}\underline{\tau}}. \quad (52-D)$$

Que si se inserta en la expresión modificada del Teorema de Winer Khintchine:

$$\underline{\Psi}(\omega) = 2 \operatorname{Re} \int_{-\infty}^{\infty} \underline{\Psi}(\underline{\tau}) e^{i\omega\underline{\tau}} d\underline{\tau} \quad (53-D)$$

$$\underline{\Psi}(\omega) = 2 \operatorname{Re} \left\{ (\underline{M} - i\omega\underline{U})^{-1} \cdot \underline{\sigma} + (\underline{M} + i\omega\underline{U})^{-1} \cdot \underline{\sigma} \right\} \quad (54-D)$$

$$\underline{\Psi}(\omega) = 2 (\underline{M} + \omega^2 \underline{U}) \cdot \underline{M} \cdot \underline{\sigma} \quad (55-D)$$

### III.- Análisis de Ruido.

Este análisis fué introducido por Nyquist<sup>(18)</sup> con circuitos eléctricos; y se usa en el presente trabajo para obtener información de los coeficientes cinéticos del sistema.

Se tiene la siguiente ecuación diferencial, que como ya se dijo

indica el comportamiento de las fluctuaciones en equilibrio, respecto del tiempo:

$$\underline{R} \circ \dot{\underline{\alpha}}(\tau) + \underline{S} \circ \underline{\alpha}(\tau) = 0 \quad (56-D)$$

Donde  $\underline{R}$ ,  $\underline{S}$  están definidas de tal manera que:

$$\underline{R}^{-1} \circ \underline{S} = \underline{M} \quad (57-D)$$

Si ahora se tiene una fuerza periódica externa del tipo:

$$\underline{F}(\tau) = \underline{F}_m e^{-i\omega\tau} \quad (58-D)$$

La expresión 56-D tiene ahora la forma:

$$\underline{R} \circ \frac{d\underline{\alpha}(\tau)}{d\tau} + \underline{S} \circ \underline{\alpha}(\tau) = \underline{F}(\tau) \quad (59-D)$$

Derivando esta última respecto del tiempo se tiene:

$$\underline{R} \circ \frac{d^2\underline{\alpha}(\tau)}{d\tau^2} + \underline{S} \circ \underline{\alpha}(\tau) = -i\omega \underline{F}(\tau) \quad (60-D)$$

La solución de la ecuación resulta ser:

$$\dot{\underline{\alpha}}(\tau) = (\underline{R} + \underline{S}/i\omega)^{-1} \circ \underline{F}(\tau) \quad (61-D)$$

Se define la admitancia del sistema como:

$$\underline{Y}(\omega) = (\underline{R} + \underline{S}/i\omega)^{-1} \quad (62-D)$$

El espectro de potencia para la variable resulta ser:

$$\Psi(\omega) = 4 K_b \omega^{-2} \underline{R}_a \underline{Y}(\omega) \quad (63-D)$$

Por otro lado se tiene que:

$$\underline{R}_a \underline{Y}(\omega) = (\underline{R}^2 \omega^2 + \underline{S}^0 \circ \underline{R}^{-1} \circ \underline{S}^0) \quad (64-D)$$

De donde:

$$\Psi(\omega) = 4 K_b (\underline{R}^2 \omega^2 + \underline{S}^0 \circ \underline{R}^{-1} \circ \underline{S}^0)^{-1} \quad (65-D)$$

Efectuando el algebra respectiva junto con la relación 57-D se obtiene:

$$\Psi(\omega) = 4 (\underline{M}^2 + \omega^2 \underline{U})^{-1} \circ \underline{M} \circ \underline{D} \quad (66-D)$$

Es decir que midiendo el espectro de potencia del proceso se determina la matriz de coeficientes cinéticos del sistema.

#### IV. DETERMINACION DE COEFICIENTES CINETICOS POR MEDIO DE ANALISIS DE RUIDO.

Lo que se pretende hacer ahora es aplicar el analisis de ruido esbozado en las páginas anteriores; a la expresión 37-C que describe la evolución de fluctuaciones de la concentración

de las especies químicas que participan en el llamado transporte facilitado, descrito en la segunda parte de este trabajo.

Si se integra la expresión 37-C sobre la longitud total de la membrana se obtiene la expresión:

$$\frac{d}{d\tau} \underline{C}(\tau) - \underline{K}^* \cdot \underline{C}(\tau) - \underline{D}^* \cdot \underline{Q} = 0 \quad (67-D)$$

La cual describe la evolución temporal de las fluctuaciones de concentración del sistema en ausencia de fuerzas externas.

En presencia de fuerzas externas oscilantes del tipo:

$$\underline{F}(t) = \underline{F} e^{i\omega t} \quad (68-D)$$

La expresión 67-D se transforma a:

$$\underline{D}^{*-1} \cdot \underline{C}(\tau) - (\underline{D}^{*-1} \cdot \underline{K}^*) \cdot \underline{C}(\tau) - \underline{Q}(\tau) = \underline{F}(\tau) \quad (69-D)$$

Derivando esta última expresión respecto del tiempo:

$$\underline{D}^{*-1} \cdot \frac{d}{d\tau} \underline{C}(\tau) - (\underline{D}^{*-1} \cdot \underline{K}^*) \cdot \underline{C}(\tau) = i\omega \underline{F}(\tau) \quad (70-D)$$

Por similitud con la expresión 60-D se define la admitancia del sistema como:

$$\underline{Y}(\omega) = \left( \underline{D}^{*-1} + \left( \underline{D}^{*-1} \circ \underline{K}^{*r} \right) / i\omega \right)^{-1} \quad (71-D)$$

Y por tanto el espectro de potencia del proceso será:

$$\underline{S}(\omega) = 4 k_b \circ \underline{D}^{*} \left( \omega^2 \underline{U} + \underline{K}^{*} \right)^{-2} \quad (72-D)$$

Cuando  $\omega = 0$

$$\underline{S}(0) = 4 k_b \underline{D}^{*} \circ \underline{K}^{*-2} \quad (73-D)$$

Quedando así determinados  $\underline{D}^{*}$  y  $\underline{K}^{*}$  esta última en conjunción con la expresión 57-C permite calcular  $\underline{D}^{*}$  o  $\underline{K}^{*}$  conocido el espectro de potencia del proceso para frecuencia cero. Con esto último se da por terminado este capítulo con la seguridad de que los resultados obtenidos además de ser congruentes con la estructura del modelo presentado, y de tener una gran simplicidad son de gran utilidad, dado que relacionan propiedades físicas fácilmente medibles, con cantidades físicas difíciles de calcular como lo son los coeficientes de difusión y las constantes de velocidad de reacción.

## C A P I T U L O    I V

APLICACION DE TEORIA DE EYRING DE VELOCIDADES  
ABSOLUTAS DE REACCION AL ANALISIS DE DIFUSION  
FACILITADA.

Hasta este punto dentro de este trabajo, no se había propuesto modelo microscópico alguno que describiese el fenómeno de difusión facilitada.

Lo que se pretende en esta última parte del trabajo es hacer uso de un modelo microscópico de gran simplicidad, que ha sido establecido con anterioridad pero que no había sido aplicado a el caso particular que aquí se trata. No obstante la sencillez del modelo propuesto los resultados que se obtienen son de validez en el problema abordado, pues estos concuerdan con los resultados obtenidos en las secciones anteriores.

Se cree que el presente desarrollo abre la posibilidad para estudios posteriores de situaciones más complicadas.

I.- CONSIDERACIONES INICIALES.

Supóngase que el conjunto de moléculas de las especies participantes en el transporte, se difunden a través de un conjunto de barreras de energía potencial (las barreras de energía potencial tienen una forma única para cada especie, y son diferentes para especies diferentes, puesto que dependen de la forma y estructura de las moléculas que se difunden).

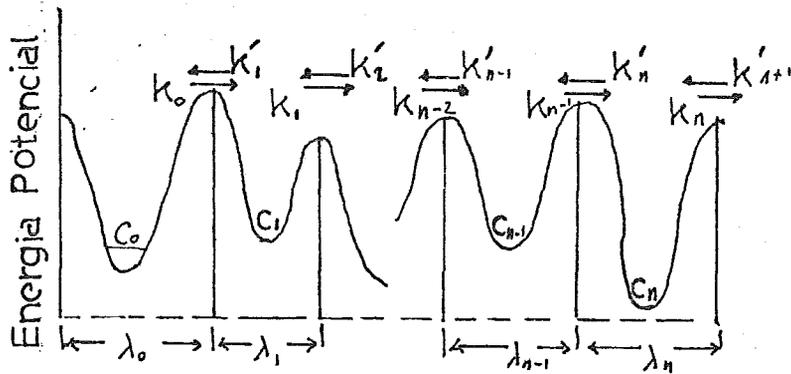


Figura 8

El flujo de las moléculas a través de cada máximo está dado por la diferencia de flujos en direcciones opuestas a lo largo de la barrera de potencial, por lo cual su expresión resulta ser:

$$J_n = \lambda_{n-1} C_{n-1} \kappa_{n-1} - \lambda_n C_n \kappa_n \quad (1-E)$$

Donde  $\lambda_n$  es la distancia entre dos máximos sucesivos,  $C_n$  es la concentración de las partículas cercanas al máximo de energía potencial "y"  $\kappa_n$  es la velocidad de pase de las partículas a través del máximo.

En el estado estacionario los flujos entre los máximos son todos iguales y resolviendo el conjunto de ecuaciones entre todos los flujos para una solo se obtiene la expresión:

$$J = \frac{\lambda_0 C_0 \kappa_0 - \lambda_n C_n \kappa_n \prod_1^u \kappa'_i / \kappa_i}{1 + \kappa'_1 / \kappa_1 + \kappa'_1 \kappa'_2 / \kappa_1 \kappa_2 + \dots + \prod_1^u \kappa'_i / \kappa_i} \quad (2-D)$$

## II.- DETERMINACION MICROSCOPICA DE LOS FLUJOS DIFUSIVOS.

Se efectúa un análisis de una región diferencial de la membrana con el objeto de evaluar los flujos difusivos. Para lo cual se elije una sección que contiene por lo menos una barrera de potencial del tipo:

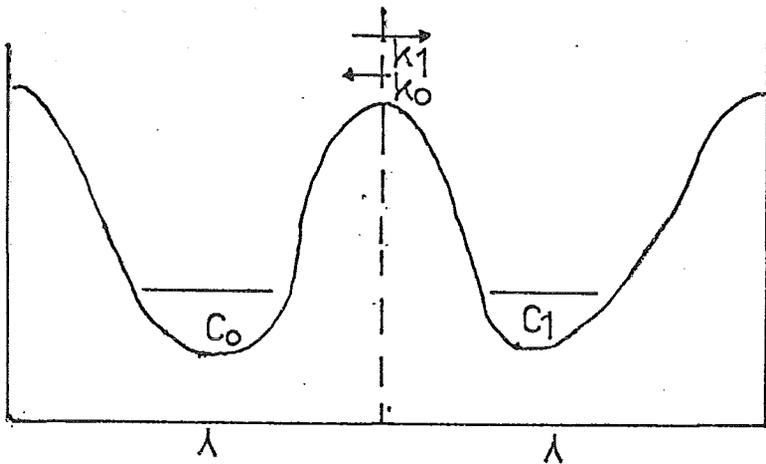


Figura 9

Esta sección diferencial se hace corresponder a la sección presentada en la figura 7. Ahora puesto que la membrana es simétrica se supone que las curvas de potencial son aproximadamente simétricas e igualmente espaciadas a lo largo de ésta, para cada especie química que se difunde.

Con el uso de la expresión 1-E y de las consideraciones anteriores (hay que hacer notar que no se ha supuesto que el sistema haya alcanzado el estado estacionario, por tanto se

está tratando con un sistema fuera del estado estacionario, pero en la cercanía del equilibrio), los flujos que aparecen en el transporte están dados por (notese que se sigue haciendo referencia a la figura 7):

$$J_x^* = K_x^{\circ} \lambda_0 X(\ell, t) - K_x' \lambda_1 X(\ell + d\ell, t) \quad (3-E)$$

$$J_y = K_y' \lambda_1 Y(\ell + d\ell, t) - K_y^{\circ} \lambda_0 Y(\ell, t) \quad (4-E)$$

$$J_{y_{\bar{B}}} = K_{y_{\bar{B}}}^{\circ} \lambda_0'' Y_{\bar{B}}(\ell, t) - K_{y_{\bar{B}}}^{\prime} \lambda_1'' Y_{\bar{B}}(\ell + d\ell, t) \quad (5-E)$$

Las constantes de velocidad se pueden expresar (analíticamente) en función de los máximos de energía potencial en la forma:

$$K_i^{\circ} = K_i^{\circ} e^{-\alpha v_i / RT} \quad (6-E)$$

$$K_i^{\prime} = K_i^{\circ} e^{-\beta v_i / RT} \quad (7-E)$$

Se supone que cualquier perturbación en las condiciones externas que rodean la membrana alteran la forma de la barrera

de energía potencial de cada especie, pero no el máximo.

Las constantes pueden calcularse por medio de la expresión:

$$k_i^* = \left\{ \frac{\tilde{k} \kappa \pi}{h} Q^\# \right\} \left\{ Q_i e^{-\psi_0/RT} \right\}^{-1} \quad (8-E)$$

Aquí " $\tilde{k}$ " es la constante de Boltzman, " $\kappa$ " es el llamado coeficiente de transmisión, " $h$ " es la constante de Plank,  $Q^\#$  es la función de partición para los máximos de energía potencial,  $Q_i$  es la función de partición para los mínimos de energía potencial,  $\psi_0$  corresponde al mínimo de energía potencial.

Con las consideraciones iniciales, así como con las expresiones 6-E, 7-E los flujos que aparecen en las ecuaciones 3-E-5-E quedan dados en la forma:

$$J_x^* = \lambda k_x^* e^{-\alpha_x \psi_x/RT} (X(l,t) - X(l+d\ell, t)) \quad (9-E)$$

$$J_y = -\lambda' k_y^* e^{-\alpha_y \psi_y/RT} (Y(l,t) - Y(l+d\ell, t)) \quad (10-E)$$

$$J_{YX\bar{D}} = \lambda \bar{k}'_{YX\bar{D}} e^{-\alpha_{YX\bar{D}} \psi_{YX\bar{D}}/RT} (YX\bar{D}(l,t) - YX\bar{D}(l+d\ell, t)) \quad (11-E)$$

Expandiendo las concentraciones en series de potencias y despreciando términos de orden superior al primero en perturbaciones se obtiene:

$$J_x^* = -\lambda^2 k_x^* e^{-\alpha_x v_x / RT} \frac{\partial X(l,t)}{\partial l} \quad (12-E)$$

$$J_y = -\lambda^2 k_y^* e^{-\alpha_y v_y / RT} \frac{\partial Y(l,t)}{\partial l} \quad (13-E)$$

$$J_{YX\bar{D}} = -\lambda^2 k_{YX\bar{D}} e^{-\alpha_{YX\bar{D}} v_{YX\bar{D}} / RT} \frac{\partial YX\bar{D}(l,t)}{\partial l} \quad (14-E)$$

### 3.- Cálculo de los coeficientes de difusión.

Los flujos microscópicos se hacen coincidir con los flujos macroscópicos, los cuales están determinados por las expresiones 5-B--7-B, que con el uso de 24-B, toman la forma:

$$J_x^* = -D_x^* \frac{\partial X(l,t)}{\partial l} \quad (15-E)$$

$$J_y = -D_y \frac{\partial Y(l,t)}{\partial l} \quad (16-E)$$

$$J_{YX\bar{D}} = -D_{YX\bar{D}} \frac{\partial YX\bar{D}(l,t)}{\partial l} \quad (17-E)$$

Por tanto los coeficientes de difusión quedan dados en la forma:

$$D_x^* = \lambda^2 k_x^* e^{-\alpha_x v_x / RT} \quad (18-E)$$

$$D_y = \lambda'^2 k_y^* e^{-\alpha_y v_y / RT} \quad (19-E)$$

$$D_{yx\bar{\delta}} = \lambda''^2 k_{yx\bar{\delta}} e^{-\alpha_{yx\bar{\delta}} / RT} \quad (20-E)$$

Haciendo uso de 8-E, así como asignándole el cero de energía potencial a los valles se tiene:

$$D_x^* = \lambda^2 K_x^{\#} \frac{k k_x T}{h} \quad (21-E)$$

$$D_y = \lambda'^2 K_y^{\#} \frac{k k_y T}{h} \quad (22-E)$$

$$D_{yx\bar{\delta}} = \lambda''^2 K_{yx\bar{\delta}}^{\#} \frac{k k_{yx\bar{\delta}} T}{h} \quad (23-E)$$

Donde las constantes "K", "k", "h" y "T" tienen el mismo significado. La constante  $K^{\#}$  no es más que la relación de las funciones de partición:

$$K_i^{\#} = \frac{Q^{\#}}{Q_i} e^{-\alpha_i v_i / RT} \quad (24-E)$$

Haciendo uso de la hipótesis de equilibrio local:

$$K_i^{\#} = e^{-\Delta G_i^{\#}/RT} \quad (25-E)$$

Con esta última los coeficientes de difusión (exp. 21-E--23-E) toman la forma:

$$D_x^* = \lambda^2 e^{-\Delta G_x^{\#}/RT} \frac{k K_x^{\#} T}{h} \quad (26-E)$$

$$D_y = \lambda'^2 e^{-\Delta G_y^{\#}/RT} \frac{k K_y^{\#} T}{h} \quad (27-E)$$

$$D_{yX\bar{D}} = \lambda''^2 e^{-\Delta G_{yX\bar{D}}^{\#}/RT} \frac{k K_{yX\bar{D}}^{\#} T}{h} \quad (28-E)$$

Expandiendo la exponencial que aparece en las expresiones 26-E--28-E se tiene para los coeficientes de difusión:

$$D_x = \lambda^2 \left\{ 1 - \frac{\Delta G_x^{\#}}{RT} + \frac{(\Delta G_x^{\#}/RT)^2}{2!} + \dots \right\} \frac{k K_x^{\#} T}{h} \quad (29-E)$$

$$D_y = \lambda'^2 \left\{ 1 - \frac{\Delta G_y^{\#}}{RT} + \frac{(\Delta G_y^{\#}/RT)^2}{2!} + \dots \right\} \frac{k K_y^{\#} T}{h} \quad (30-E)$$

$$D_{yX\bar{D}} = \lambda''^2 \left\{ 1 - \frac{\Delta G_{yX\bar{D}}^{\#}}{RT} + \frac{(\Delta G_{yX\bar{D}}^{\#}/RT)^2}{2!} + \dots \right\} \frac{k K_{yX\bar{D}}^{\#} T}{h} \quad (31-E)$$

Si  $\Delta G \ll RT$  se tiene:

$$D_x^* = \lambda^2 \left\{ 1 - \Delta G_x^\ddagger / RT \right\} \frac{\tau K_x}{h} \quad (32-E)$$

$$D_y = \lambda^2 \left\{ 1 - \Delta G_y^\ddagger / RT \right\} \frac{\tau K_y}{h} \quad (33-E)$$

$$D_{yx\bar{b}} = \lambda^2 \left\{ 1 - \Delta G_{yx\bar{b}}^\ddagger / RT \right\} \frac{\tau K_{yx\bar{b}}}{h} \quad (34-E)$$

Estas expresiones que resultan muy útiles por su sencillez permiten evaluar los coeficientes de difusión que intervienen en el transporte facilitado.

Con lo anteriormente expuesto se da por terminado este capítulo, haciendo notar que aún cuando el modelo presentado es bastante simple los resultados que se obtienen son de gran importancia y acordes con los resultados obtenidos en las otras secciones.

## COMENTARIOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

En general se puede decir que el trabajo presentado es bastante sencillo. Este se avoca al estudio de un fenómeno simple como es la difusión facilitada; sin embargo presenta un tratamiento novedoso que abre la puerta al estudio de situaciones más complicadas como lo es el transporte activo o bien la difusión de iones y especies cargadas. Tiene algunas limitaciones fuertes como lo son:

- 1.- Considerar el sistema cercano al estado de equilibrio, y a un estado estacionario.
- 2.- Suponer que los potenciales químicos de las especies participantes tienen la expresión del potencial químico de una mezcla ideal.
- 3.- Suponer que la membrana bajo estudio, es simétrica homogénea y de paredes delgadas, lo cual conduce en la última parte a suponer que las barreras de energía potencial son simétricas e igualmente espaciadas.
- 4.- El haber supuesto la constancia de los coeficientes cinéticos.
- 5.- Considerar constante el flujo de substrato en las cercanías del estado estacionario y por tanto la derivada temporal del vector  $Q$  haberla hecho igual a cero.

No obstante las limitaciones mencionadas, se piensa que dada la sencillez del análisis, el trabajo es de gran utilidad en la estimación de cantidades como los flujos difusivos, coeficientes de difusión, flujos reactivos y constantes de velocidad de reacción; para todo aquel interesado en el tema.

En cuanto a los resultados se puede decir lo siguiente:

I.- Lo obtenido en el primer capítulo son expresiones sencillas (Véase el coeficiente de permeabilidad del flujo de oxígeno externo y la función disipación); y de gran utilidad puesto que:

- 1.- Permiten estimar la proporción del incremento del flujo difusional simple, debido al acoplamiento que presenta el transporte facilitado de flujos difusivos y reactivos; lo cual se puede apreciar con el coeficiente de permeabilidad del flujo de oxígeno externo.
- 2.- Dan información sobre el acoplamiento de los flujos y fuerzas internas que intervienen en el transporte y muestran como los procesos internos de la membrana dependen de las condiciones externas impuestas a la misma. Lo cual

es de esperarse, pues recuerdese que la evolución de un sistema que no se encuentra en equilibrio depende de las condiciones a la frontera que le fueron impuestas.

II.- Los resultados obtenidos en el segundo capítulo de este trabajo, aún cuando resultan ser novedosos no son sorprendentes, pues uno espera que la variación de la concentración de las especies químicas que se encuentran contenidas en una membrana permeable varíen de forma exponencial o bien de senos y cosenos hiperbólicos puesto que se supuso durante el desarrollo del trabajo que el sistema se encuentra en las cercanías del equilibrio. Estos a su vez revelan en el caso estacionario la estructura interna de la membrana, puesto que dan la distribución de la concentración de las especies químicas que participan en el transporte.

Fuera del estado estacionario los resultados que se presentan, además de la belleza que guardan por su estructura matricial son físicamente aceptables, pues cumplen con las condiciones iniciales y las condiciones a la frontera impuestas al sistema, por tanto ratifican la estabilidad asintótica de el estado de equilibrio; lo cual es ratificado por la derivada temporal de la producción de entropía.

III.- En cuanto al capítulo tres se refiere se puede decir que los resultados obtenidos son de bastante simplicidad matemática, tal y como lo muestran las expresiones 72-D y 73-D. A su vez estas últimas son de gran utilidad, puesto que relacionan cantidades difícilmente medibles como lo son los coeficientes de difusión y constantes de velocidad de reacción con cantidades fácilmente medibles como lo es el espectro de potencia del proceso, que como es bien sabido se puede medir fácilmente con instrumentos de dispersión luminosa.

La estructura teórica de la que se hace uso durante este capítulo, además de ser general en el sentido de haberse desarrollado de manera rigurosa, permite ser aplicada a situaciones muy alejadas del equilibrio.

IV.- Este último capítulo presenta un modelo microscópico que se originó en el tratamiento estadístico de la cinética química y que sorprendentemente es fácilmente aplicable para tratar problemas de difusión. Lo obtenido en esta última parte es de mucha utilidad puesto que basta una estimación de la concentración de las especies que se difunden, a ambos lados de la barrera de potencial; para poder obtener una apreciación del tamaño de los coeficientes de difusión.

Si bien es cierto que se usaron aproximaciones algo fuertes

durante el desarrollo de esta última parte, como lo fué el haber supuesto simetría a los máximos de energía potencial, y el haber hecho uso de la hipótesis de equilibrio local; los resultados obtenidos no distan mucho en cuanto a las expresiones obtenidas por otros tratamientos en situaciones similares.

Con esto último se da por terminado el presente trabajo esperando que todo lo presentado en el sea de utilidad y fácil entendimiento para los interesados en este tipo de problemas.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Hill T.L. Free Energy Transduction in Biology Academic Press, Inc. New York 1971.
- 2.- Hill T.L. Studies in Irreversible Thermodynamics. Diagrammatic representation of steady state fluxes for unimolecular systems. J. Theoretical Biology 10 - 442-459 (1966).
- 3.- Y'Der Chen. Noise Analysis of Kinetic Systems and its applications to membrane channels. Advances in Chemical Physics Vol. 37 - 1978 Wiley Interscience.
- 4.- Robert De Levie. Mathematical Modeling of Transport of Lipid - soluble ions and ion -carrier complexes through lipid bilayer membrane. Advances in Chemical Physics. Vol. 37 1978. Wiley Interscience.
- 5.- Simoni; D.R. Postma W.P. The Energetics of Bacterial Active Transport. Ann Review of Biochem. 44, 523 (1975).
- 6.- Contribution of electro diffusion to the dynamics of electrically stimulated changes in mechanical properties of collagen membranes. Biopolymers 19 (2) (1980).
- 7.- Bunow Barry. Chemical reactions and Membranes: A microscopic basis for facilitated transport. Chemiosmosis and active transport. Part I linear analysis. J. Theoretical Biology 75 (1), 51-58 (1978).
- 8.- Bunow Barry Chemical reactions and Membranes: A macroscopic basis for active transport II non linear aspects. J. Theor. Biol. 75, 79-96 (1978).

- 9.- West C.I. and Michell P. Stoichiometri of lactosa protein symport across the plasma membrane of escherichia coli. Biochem. J. 131, 587-592 (1973).
- 10.- Hoogervorst, C.J.P. Van Dick J.A.P.P. Smith J.A.M; Nonstationary diffusion through a membrane separating; two unequal volumes of well stirred solutions, J. Phys. Chem. 82, 1311 (1978).
- 11.- Rothschild K.J. Elias A.S. Nonequilibrium linear behavior of biological systems. Biophysical Journal 30, (2) (1980).
- 12.- Hess B Boiteux, A. Annu. Rev. Biochem. 40, 237-258 (1971).
- 13.- Richter H. Procaccia. I. Ross J. Chemical instabilities Advances in Chemical Physics. Vol. 43 (1980). Wiley Interscience.
- 14.- G. Nicoli's and I. Prigogine. Self Organization in Non equilibrium Systems. (Wiley- Interscience). New York. 1977.
- 15.- Modern Chemical Kinetics  
H. Eyring and Eyring  
Reinhold Publishing Co.
- 16.- Kinetic Behavior of enzymes in artificial Membranes - Inhibition and Reversibility effects Thomas. D' Bour. Dill, C; Broun G., Kernevez. J.P., Biochem. 13 (14): 2995-3000 (1974).

- 17.- Thomas. D., Broun, G., Selegny E. Monoenzimatic Model  
Membranes - Diffusions-Reactions Kinetics and Phenomena.  
Biochemie 54 (2) 229 (1972).
- 18.- A.A.Verveén and H.E.Dersken, Kybernetic, 2, 152 (1965)
- 19.- Nonequilibrium Thermodynamics and its Statistical  
Foundations.  
H.J.Kreuzer.  
Clarendon Press.Oxford.  
1981.