

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

IZTAPALAPA

ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA

DIFUSIÓN ANÓMALA DE FLUIDOS

NO NEWTONIANOS

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN

CIENCIAS

Presenta

ARMANDO CUAUHEMOC PÉREZ-GUERRERO NOYOLA

México D.F a 7 de diciembre de 1998

Margarita

*Si fuera posible pagar el amor de compartir,
Quedo endeudado más allá del devenir.
Vale pues mejor una muestra de mi afecto,
Un pequeño trabajo te dedico,
Es impropio decir que vale mucho,
Vale más el apoyo que me has dado.*

*Gracias compañera
Con cariño y todo mi amor*

Armando

A mi profesor y amigo

Leopoldo García – Colín Scherer

Con mucho cariño y estimación por su invaluable apoyo.

*Todas las cosas no son más que un camino entre cantidades de caminos y debes tener siempre en mente que un camino es sólo eso, un camino; si sientes que no debes seguirlo, no debes quedarte en él bajo ninguna condición. Para tener esta claridad debes llevar una vida disciplinada. Sólo entonces sabrás que un camino no es más que un camino, y que no existe afrenta para uno mismo o para otros al desecharlo, si eso es lo que tu corazón te dice que es lo que debes hacer. Pero tu decisión de mantenerte en el camino o dejarlo debe estar libre de temor o de ambición. Te diré: examina cada camino estrecha y deliberadamente; hazlo cuantas veces creas que es necesario. Luego pregúntate a ti mismo, hazte a ti mismo, y únicamente a ti mismo, una pregunta. Esta pregunta es una que sólo un hombre muy viejo formula. Mi benefactor me la dijo cuando yo era muy joven, y mi sangre era demasiado vigorosa para que la comprendiera:
¿tiene este camino un corazón?*

Juan Matus

Un hombre sin conocimientos es como un pajarito sin alas.

Dicho indigena.

*A mis Padres,
quienes siempre me han apoyado con su cariño
para culminar mis objetivos.
Gracias Pá, Gracias Má.*

*A mis otros papás que también me han apoyado y mucho,
Gracias Don Salvador y Dña. Estela,*

*A mis Hermanos,
Cristina, Victor, Josefina, Marcela,
Salvador y Katrin
Con cariño*

*Y a todos los demás...Cristy, Mary, Victor, Rodrigo, Pancho, Bere, Daniela,
Andrea, Juan Pablo, Jimena, Alejandra y Newton... y a todos los demás...*

Agradecimientos

A mis sinodales que tuvieron la paciencia de corregir este trabajo y de ayudarme a enriquecerlo.

A mi hermanita de leche Paty Goldstein M. Ya que ella estuvo como chicotito.

A mis amigos, Rosa María, Tere, Paco y José Inés, que siempre me animaron.

A mis compañeros de carcel. Irma, Lorena, Miguel, Miguel Angel, Pedro, Jorge, Oswaldo, José Trinidad, Leonardo.

A Cristina por su compañerismo en la oficina.

Introducción	i-1
Referencias	i-16
Capitulo I	
Difusión	
I-1 Difusión térmica y difusión de masa	I-1
I-2 Difusión anómala	I-3
Referencias	I-13
Capitulo II	
Propiedades Físicas De Mezclas De Fluidos Miscibles E Incompresibles.	
Aspectos Cualitativos	
II.1Dinámica de fluidos miscibles	II-15
II.2La mezcla de fluidos incompresibles miscibles y teoría constitutiva.	II-24
II.3Ecuación de estado para la densidad de la mezcla en función de las fracciones de volumen	II-29
Referencias	II-32
Capitulo III	
Hidrodinámica de Mezclas Binarias	
III.1 Ecuaciones de balance hidrodinámico	III-34
III.2 Ecuaciones para la concentración masa-volumen	III-37
III..3 Ecuación de movimiento para el flujo de masa J	III-43

III.4 Ecuación de energía interna en la mezcla binaria III-48

Referencias III-55

Capitulo IV.

Aplicación De La Termodinámica Irreversible Lineal A La Mezcla Binaria De Fluidos Miscibles E Incompresibles

IV. I Termodinámica irreversible lineal. IV-58

IV.2 Ecuación de balance de entropía IV-60

IV.3 Producción de entropía IV-64

IV.4 Ecuaciones constitutivas IV-70

Referencias IV-73

Capitulo V

Discusión de las Ecuaciones Constitutivas V-74

V.1 Procesos de difusión anómala V-75

V.1.1 Procesos de difusión cerca de equilibrio termodinámico V-75

V.1.2 Generalización del tensor de esfuerzos V-84

V.1.3 Procesos de difusión no local -espacio temporal-cerca del equilibrio termodinámico V-85

Referencias V-89

Capitulo VI

Termodinámica de Procesos Irreversibles Fuera de Equilibrio

VI.1 Termodinámica irreversible generalizada	VI-94
VI.2 Ecuaciones de propagación de onda para el flujo de calor y el tensor de esfuerzo	VI-106
Referencias	VI-111
Capitulo VII	
Comentarios Finales y Perspectivas	VII-113
Referencias	VII-121

I. INTRODUCCIÓN

Cualquier Campo de estudio experimental – en algún momento de su evolución - una transición profunda cuando un conjunto de hechos y de hipótesis muy dispersos cristalizan en un esquema lógico unificado por unos cuantos conceptos básicos. La termodinámica de procesos irreversibles ha experimentado tal transición estimulada por el hallazgo de nuevos hechos experimentales y de nuevas apreciaciones realizadas en diferentes campos de la física. Así, la difusión es uno de estos campos donde el amplio espectro de aplicaciones involucra una atención especial tanto en su aspecto dinámico como de su termodinámica, generalmente los primeros subordinados a la segunda.

Estudios experimentales más detallados en sistemas mezclados muestran diversidad de nuevos fenómenos difusivos que no pueden ser descritos por medio de las ecuaciones básicas de la teoría clásica de la difusión por lo que nos ha motivado a su vez a retroalimentar los esquemas básicos de la Termodinámica Irreversible Lineal (TIL) y de la Hidrodinámica Clásica con objeto de mejorar dicho modelo. Esta retroalimentación es gratificante al lograr un posible beneficio de una comprensión integral de los nuevos problemas usando un punto de vista general y esto es esencial.

La difusión es un proceso de movimiento relativo entre componentes en sistemas compuestos, por ejemplo, líquido - líquido, líquido - gas, etc. La dinámica de dicho proceso se analiza con las ecuaciones de balance de concentraciones y la ecuación

constitutiva para el flujo de masa, modelo que fue propuesto por Fick en 1855 con base en observaciones experimentales de la difusión de gas a través de una membrana por Graham y Bertholet en 1825. Posteriormente a estos trabajos, el análisis de la difusión entre sistemas más complejos como los fluidos se fue construyendo tanto desde el punto de vista microscópico como macroscópico. Después de la segunda guerra mundial, con el desarrollo de nuevos materiales, contruidos con compuestos formados por grandes cadenas de polímeros, se descubrieron nuevas propiedades físicas pero también nuevos fenómenos que no estaban contemplados con la teoría constitutiva clásica. Debemos decir que no solamente en el área de polímeros se manifestaron nuevos fenómenos, también dentro de los campos de la Biología, Biomateriales, Cristales Líquidos, Líquidos Reomagnéticos, Ciencias Atmosféricas etc. Gracias a estos avances experimentales y la diversidad de ejemplos donde podemos investigar los nuevos fenómenos nos da la oportunidad de revisar nuevos modelos de la difusión.

Uno de los logros más importantes de la termodinámica irreversible lineal, ha sido la obtención de las ecuaciones de transporte (ó constitutivas) para sistemas hidrodinámicos, en particular para sistemas de muchas componentes donde la difusión se ha discutido ampliamente. Así, se manifiesta en diversos textos de investigadores reconocidos como por ejemplo; De Groot y Mazur [1], Prigogine [2], Gyarmati [3], Wisniewski et al, [4], Lavenda [5], Trusdell [6], García-Colín[7], etc. Este tratamiento clásico se ve acotado por restricciones impuestas por la propia teoría, como por ejemplo la hipótesis de equilibrio termodinámico

local, y el concepto de localidad, lo que conduce a buscar nuevos caminos que amplíen los alcances de la termodinámica irreversible lineal.

El concepto de equilibrio termodinámico local implica que mientras un sistema como un todo está en un estado fuera de equilibrio y existan gradientes de temperatura y gradientes de concentración, un estado de equilibrio local existe en cada pequeño elemento del sistema[11]. En el equilibrio local, la entropía es una función de las mismas variables macroscópicas [10] que para un sistema en equilibrio. Esto significa que el estado de un sistema fuera de equilibrio está descrito por los potenciales termodinámicos locales. Por otra parte estos potenciales dependen de las coordenadas espacial y temporal a través de los parámetros termodinámicos y están definidas por las ecuaciones de la termostática. Por ejemplo si una escogiera como variables independientes la densidad de energía interna $e(x,t)$, el volumen específico $v(x,t)$, y la concentración de diferentes componentes $c(x,t)$ entonces el estado de un pequeño volumen de un sistema físico en la vecindad del punto x en el instante de tiempo t está descrito por la entropía local $s(x,t)$:

$$s = s(e(x,t), v(x,t), \Sigma c_i(x,t)), \quad (1.1)$$

para la cuál la ley de Gibbs es válida:

$$Tds = de + Pd v - \Sigma \mu_i dc_i, \quad (1.2)$$

Con T , P y μ la temperatura local, presión y potencial químico respectivamente. Físicamente, la aproximación de equilibrio local es correcta si el tiempo de relajación τ (el tiempo para el establecimiento al equilibrio en el dominio macroscópicamente pequeño, aunque si bien formado por un gran número de partículas) es considerablemente más pequeño que el tiempo característico del proceso t_0 , esto es,

$$\tau \ll t_0, \quad (1.3)$$

En otras palabras, el estado de equilibrio termodinámico local puede ser establecido en el sistema si la rapidez de desviación de macroparámetros debido a estímulos externos (la rapidez de interrupción del equilibrio) es mucho más pequeña que la rapidez de relajación del sistema dentro del estado de equilibrio local. El concepto de localidad, usado en el desarrollo de cualquiera de las termodinámicas clásicas de procesos irreversibles o de otras teorías termodinámicas asume que las leyes básicas de la mecánica son válidas no solo para el sistema como un todo, también para cualesquiera de sus partes, no importando que tan pequeña pueda ser. De aquí se sigue que una transición límite es posible en las leyes de conservación integral para tales sistemas, cuando el volumen de integración tienda a cero. De esta forma el equivalente a las leyes de conservación en la forma de ecuaciones diferenciales parciales puede ser obtenida. Físicamente, tal procedimiento no es correcto cuando se tiene un medio consistente de micro-objetos (átomos, moléculas, nubes, etc.) con cualitativamente nuevas propiedades. Las propiedades de micro-objetos son incompatibles con el conocimiento clásico de la mecánica de un medio continuo. Sin embargo, si la micro

escala del proceso L es mucho más grande que la escala característica de la micro - estructura del medio h , esto es

$$h \ll L, \tag{i.4}$$

entonces un proceso es local y cumple con las ecuaciones de transporte en la forma local. Por ejemplo, la ley de conservación de densidad de cualquier cantidad A en la forma integral (ecuación de balance) es,

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho A dv = - \int_{\Omega} \mathbf{J}_A d\Omega + \int_V \sigma_A dv \tag{i.5}$$

Aquí ρ es la densidad, \mathbf{J}_A es el flujo de A , σ_A es la producción de A , v es el volumen y Ω es la superficie del sistema. Utilizando el concepto de localidad espacial, se sigue que la ecuación (i.5) es valida cuando, $v \rightarrow 0$ y $\Omega \rightarrow 0$. Una forma diferencial puede ser obtenida usando el teorema de Gauss:

$$\rho \frac{d}{dt} A + \nabla \cdot \mathbf{J}_A = \sigma_A. \tag{i.6}$$

La ecuación (i.6) es local debido a que la ecuación es independiente de las escalas características del sistema. Esta ecuación puede ser aplicada a cualquier parte del sistema, no importando que tan pequeña pueda ser.

Sobre las bases del concepto de equilibrio termodinámico local y el concepto de localidad la termodinámica clásica de procesos irreversibles conduce a una ecuación parabólica de transporte de calor (y una ecuación similar de difusión)(11):

$$\frac{\partial}{\partial t} T = a \nabla^2 T + W, \quad (i.7)$$

donde a es la difusividad térmica y W es la fuente de calor. Como se espera, la ecuación de transporte (i.7) es local, esto es no contiene las escalas características de estos sistemas y, consecuentemente, es válida para cualquier sistema no importando que tan pequeño pueda ser. Por otra parte, la aproximación de equilibrio termodinámico local [desigualdad (i.3)] conduce a una ecuación de transporte la cuál también no contiene las escala de tiempo características (tiempo de relajación). Esto significa que la ecuación (i.7) es local con respecto al tiempo. Así las ecuaciones de transporte parabólica clásica son locales con respecto al tiempo y el espacio. Las escalas de tiempo –espacio características L , h , t_0 y τ determinan dos rapidezces características:

$$V = \frac{L}{t_0}, \quad (1.8)$$

$$V^* = \frac{h}{\tau}, \quad (1.9)$$

La rapidez (1.8) representa la razón de micro-escalas de los procesos y caracteriza la rapidez lineal de desviaciones del parámetro forzadas por influencias externas. La razón de micro - parámetros V^* en la ecuación (1.8) describe una característica interna del sistema e independientes de las condiciones externas. El valor de V^* es la rapidez de propagación de perturbaciones potenciales de transporte, en otras palabras, la rapidez de propagación de calor y ondas difusivas. Por ejemplo, en gases, los micro - parámetros característicos del medio, para ambos, el proceso de transporte de calor o transporte de masa, consiste de un camino libre promedio h y un intervalo de tiempo entre dos subsecuente colisiones de moléculas τ . Por consiguiente V^* es la velocidad promedio de moléculas de gas, y, debido a que en gases $a = D$, entonces $V^* = 3D/h = 3a/h$ (donde D es el coeficiente de difusión). En sistemas más complicados el coeficiente de difusión y conductividad térmica pueden diferir considerablemente. Así, por ejemplo, en metales fundidos, el coeficiente de difusión de una impureza $D \sim 10^{-9} - 10^{-8}$ [m²/s] es considerablemente más pequeño que la conductividad térmica $k_T \sim 10^{-5} - 10^{-4}$ [m²/s]. Consecuentemente, la rapidez de propagación de perturbación de concentraciones (rapidez de difusión) $V_D \sim 1 - 20$ m/s es mucho más pequeña que la rapidez de propagación de las perturbaciones de calor $V_T \sim 10^3 - 10^4$ m/s. En este caso el tiempo característico de relajación de difusión $\tau_D \sim h/V_D$ es mucho más grande que el tiempo de relajación de calor $\tau_T \sim h/V_T$. En otras palabras, en tales sistemas el

equilibrio local térmico se establece en el tiempo τ_T y solo posteriormente al tiempo τ_D el valor de equilibrio local de la concentración se alcanza. La situación entre equilibrio de difusión seguido de equilibrio de calor puede originarse en otros sistemas con estructura complicada, por ejemplo en polímeros o medios porosos capilares.

En el caso de ondas viajando los conceptos de equilibrio y localidad espacial son válidas sujetos a $V \ll V^*$.

Notamos pues, que el proceso de transporte es esencialmente no local, cuando una partícula transporta energía y masa de un punto del espacio a otro en tiempos finitos. Si la aproximación de equilibrio local (i.3) y el concepto de localidad espacial (i.4) se satisfacen entonces estos efectos (no locales) pueden ser despreciables y los procesos de transporte pueden ser descritos por las ecuaciones parabólicas clásicas del tipo (i.7). Estos procesos son locales en el espacio y tiempo y pueden seguirse llamando locales. De otra forma, cuando $t_0 \sim \tau$ y $L \sim h$, los procesos de transporte son no locales y no pueden ser descritos correctamente con las ecuaciones parabólicas de transporte clásicas.

Como indicamos la velocidad de propagación de las perturbaciones difusivas V_D puede ser varios ordenes de magnitud más bajo que la velocidad de propagación de calor V_T . Consecuentemente, es más probable que la rapidez característica de un proceso de transporte puede ser tal que $V_D \sim V \ll V_T$. En este caso el proceso de transporte de calor ocurre en condiciones de equilibrio local y puede ser descrito con la ecuación parabólica

de transporte de calor clásica, mientras que el transporte de difusión de masa no está en equilibrio y no obedece las ecuaciones de transporte de masa clásica.

Así, dadas las limitaciones de la termodinámica irreversible lineal centradas principalmente en la hipótesis de equilibrio local y localidad espacial y temporal se ha visto la necesidad de generar diversas teorías tratando de generalizar las ecuaciones de transporte. Algunos trabajos que podemos mencionar son: la hidrodinámica generalizada propuesta por Grmela [8], los modelos de variables internas por Muchik [9], la descripción de ondas de Gyarmati [10], la "Escuela española de la termodinámica irreversible extendida" con De Jou [11], la termodinámica extendida de Müller [12], o el punto de vista que se ha desarrollado sobre la Termodinámica Irreversible Extendida en México [13].

En particular la llamada termodinámica irreversible extendida TIE es una de las teorías termodinámicas más consistentes y comprensibles basada en la no-localidad espacial de los procesos de transporte y no sobre el concepto de equilibrio local. Esta teoría incorpora tanto las variables clásicas, las cuales cumplen con las leyes de conservación, como flujos termodinámicos disipativos (variables rápidas) que, generalmente no obedecen las leyes de conservación. [8] [10] [11]. La entropía fuera de equilibrio, que evidentemente no es la clásica [10] se puede escribir como,

$$s = s[\varepsilon(x,t), v(x,t), c(x,t), q(x,t), J(x,t), P(x,t)] \quad (1.10)$$

con $\varepsilon(x,t)$ la energía interna, $v(x,t)$ el volumen específico, $c(x,t)$ las concentraciones, $q(x,t)$ el flujo de calor, $J(x,t)$ el flujo de difusión y $P(x,t)$ el tensor de presión.

La introducción de flujos como variables independientes a sido justificada ampliamente desde el punto de vista físico[8][10]. Además como consecuencia de introducir los flujos se produce una direccionalidad en el transporte de calor y/o masa, lo que sugiere que estos sistemas son más ordenados que otros que no contengan flujos y consecuentemente la entropía podría ser menor en estos sistemas y realmente esto es importante.

La Termodinámica Irreversible Extendida (TIE) hace uso de la generalización de la ecuación de Gibbs y proponen ecuaciones para la producción de entropía y el flujo de entropía[8][10], lo cuál conduce a ecuaciones diferenciales (de relajación) para los flujos disipativos en la forma [8][10][17],

$$\begin{aligned}
 \mathbf{q} + \tau_T \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{q} &= -k_T \nabla T, \\
 \mathbf{j} + \tau_j \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{j} &= -k_D \nabla c, \\
 p + \tau_o \frac{\partial}{\partial t} p &= -\zeta \nabla \cdot \mathbf{v}, \\
 \pi^{\sigma} + \tau_{\mu} \frac{\partial}{\partial t} \pi^{\sigma} &= -2\eta \nabla \mathbf{v}
 \end{aligned}
 \tag{1.11}$$

Aquí, $P = p\delta + \pi$, δ es el tensor unitario, p es la presión viscosa ($1/3 \pi$), π es la parte viscosa del tensor con traza igual a cero. k_T es la conductividad térmica, k_D el coeficiente de difusión

ξ la viscosidad volumétrica, η la viscosidad dinámica $\nabla \mathbf{v}$ el gradiente de velocidades. $\tau_\theta, \tau_\Delta, \tau_0, \tau_\mu$, son los tiempos de relajación para los flujos disipativos correspondientes. En contraste al caso de equilibrio local clásico, la inclusión de los flujos disipativos como variables independientes conduce a una situación donde los flujos no están determinados por los gradientes potenciales de transporte respectivamente, solo están determinados por la solución a la ecuación de evolución. Por ejemplo, en un sistema con gradiente de temperatura cero, la relajación de los valores iniciales de flujo de calor \mathbf{q}_0 al valor de equilibrio $\mathbf{q}=0$ obedece la ley exponencial:

$$\mathbf{q}(t) = \mathbf{q}_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_T}\right).$$

Aquí se podría enfatizar que las ecuaciones para los flujos disipativos (1.11) describen el caso más simple de relajación de un paso. Estos casos no toman en consideración por lo general efectos cruzados o efectos espacialmente no locales[11]. Generalmente los sistemas pueden ser aproximados al equilibrio local a través de pasos subsecuentes con tiempos diferentes de relajación y un tal proceso puede ser espacialmente no local.

En los párrafos anteriores se ha tratado de mostrar algunas diferencias relevantes entre los modelos clásicos de la termodinámica irreversible lineal y la propuesta de la termodinámica irreversible extendida como un modelo reconocido por su consistencia en el análisis de diversos problemas lejos del equilibrio termodinámico local. Esta explicación

es importante debido a que sirve de sustento a los objetivos de esta tesis. Una de las aportaciones de los estudios experimentales de sistemas complejos tiene que ver con la influencia del tamaño de las componentes que forman los sistemas de estudio en la difusión anómala y a su vez como la difusión genera inhomogeneidades que dan origen a otros efectos reológicos no lineales de dichos sistemas. Cuando los efectos de tamaño que forman a dichos sistemas (polímeros, micelas, gotas, etc.), son del orden de las dimensiones internas para los cuales los procesos macroscópicamente pequeños se llevan a cabo, se producen problemas de difusión espacial no local, como fue mencionado, sobre estos efectos TIE no da información, por lo cual, uno de los temas de investigación que se presenta en esta tesis tiene que ver con un trabajo por publicarse, en el cual se propone la inclusión de efectos espaciales no locales, para lo cual se propone la inclusión de las fracciones de volumen como una micro estructura afectando la propagación de disturbios locales espacialmente. La metodología que seguida fue a partir de una revisión de las ecuaciones de la hidrodinámica y de la TIL. Con este procedimiento se obtuvo un conjunto de ecuaciones de transporte más generales que las ecuaciones de transporte clásicas para la difusión, calor y esfuerzo, incluyendo la dependencia de las fracciones de volumen.

Por otra parte, como fue descrito anteriormente, los procesos de transporte de calor y esfuerzos tienden al equilibrio más rápidamente que la difusión, es decir, aceptando que la difusión es un proceso más lento, entonces nos preguntamos ¿qué pasa si construimos la producción de entropía de las variables conservadas como normalmente se hace en TIL y

se analiza por separado la evolución en el tiempo de las variables rápidas con la metodología de TIE donde estamos completamente fuera de equilibrio termodinámico?

¿ A que tipo de ecuaciones nos lleva y que información física obtenemos? Y ¿qué pasaría si incluyéramos el flujo de difusión para una mezcla binaria en este tipo de análisis? El resultado obtenido para esta situación ya fue publicado [18] obteniendo resultados muy interesantes en la descripción física de las ondas entre los esfuerzos y el flujo de calor.

Con estos dos aspectos se obtiene una idea más clara de las virtudes y limitaciones de la termodinámica irreversible lineal como de la termodinámica irreversible extendida. También nos permite ubicar los conceptos asociados a la terminología termodinámica, como lejos y/o cerca del equilibrio ó procesos rápidos y/o lentos y finalmente comprender mejor la física involucrada en los aspectos de mezclas binarias donde se presenta la difusión.

El desarrollo de estos objetivos en esta tesis se establece en siete capítulos principales. El primer capítulo esta dirigido al aspecto netamente de la difusión. En el se manifiesta el interés del autor por tratar de englobar aquellos aspectos de la difusión que no pueden ser descritos con las leyes clásicas de Fick.

El segundo capítulo describe de manera breve la historia del desarrollo de la investigación en mezcla de fluidos y se justifica el hecho de incorporar a las fracciones de volumen para definir la ecuación de estado para la densidad de la mezcla.

El tercer capítulo corresponde a la obtención de las ecuaciones de balance de fluidos inhomogéneos, miscibles e incompresibles correspondientes a: concentración, ímpetu y energía para una de las componentes en términos del transporte de masa de la otra.

El cuarto capítulo básicamente comprende la aplicación de la Termodinámica Irreversible Lineal a través del balance de entropía con objeto de obtener la producción de entropía. De la producción de entropía inferir las ecuaciones constitutivas correspondientes.

En el capítulo cinco se realiza un análisis de las ecuaciones constitutivas propuestas en el capítulo cuatro. Se resaltan algunas coincidencias con otras teorías y se proponen ecuaciones de onda para el flujo de difusión.

En el capítulo seis se hace referencia a la termodinámica irreversible generalizada en donde se propone la inclusión de variables rápidas a través de una ampliación del espacio de variables de Gibbs. Asumiendo que este nuevo espacio se pueda construir como la suma de dos funciones una para la entropía clásica de Gibbs y otra función dependiente de variables rápidas, se analiza la ecuación de evolución de variables rápidas y se determina una forma de obtener ecuaciones de relajación para ellas. Por último se establecen ecuaciones de onda acopladas para el flujo de esfuerzo y calor para el espacio de variables rápidas

El capítulo siete se concluye y se hacen algunos comentarios de este trabajo.

Cada capítulo está subdividido en pequeñas secciones que pueden ayudar a clarificar la secuencia del desarrollo del trabajo, así también se anexa en cada capítulo la bibliografía consultada.

Referencias.

1. de Groot S.R. Mazur. P. Non-equilibrium thermodynamics. Dover publications .1984
2. Prigogine. I. Thermodynamics of irreversible processes. Interscience Publishers, a division of Jhon Wiley/Sons. Thir Edition .1967
3. Wisniewski. S., Staniszewski. B., Szymanik. Thermodynamics of non equilibrium processes. D. Rreidel Publishing Company- Polish Scientific Publishers. Warsowa1976.
4. Truesdell. C. Termodinámica Racional. . Editorial Reverté´1973. Edición española.
5. Valanis. C.K., Irreversible Thermodynamics of continuos media. Internal variable theory. Course held at department of mechanics of solids, julio 1971. Courses y Lectures No 77. International centre for mechanical sciences. Udine. Springer-Verlag.
6. Lavenda. H.B. Thermodynamics of irreversible processes. Dover publications 1978
7. Muller I. Ruggeri Tommaso. Extended Thermodynamics . Springer Verlag. 1993
8. Jou D. Casas-Vazquez. J. Lebon, G. Extended irreversible thermodynamics, Springer Verlag, Berlin 1993.
9. Grmela M. Hamiltonian dynamic of incompressible elastic fluids. Physics Letters A. 130(2). (1988)81-86
10. García Colín L. S Termodinámica de Procesos Irreversible, Colección CBI. U.A.M iztapalapa 1989
11. Sobolev S.L. Local non-equilibrium transport models. Physics- Uspekhi 40 (10) (1997), 1043-1053

12. Olivares- Robles, M. A. . L. S. García-Colín. Mesoscopic derivation of hyperbolic transport equations, Phys. Rev. E50 (1994), 2451
13. García- Colín L.S. Olivares-Robles. M.A. Hyperbolic type transport equations. Physica, A220(1995), 165
14. Olivares-Robles. M. A . García – Colín, L. S. On different derivations of telegrapher's type kinetic equations. JNET. 21(1996), 361-379
15. Mushik. W. Remarks on Internal Variables. . Non linear Thermodynamical Processes in Continua. Ein gemeinsamer Workshop der TU Berlin und des Wissenschaftskollegs zu Berlin. Berlin, 11 und 12 Juni 1992. Edited by W. Muschik and G.A. Maugin.
16. Capriz. G. Continua with microstructure Springer –Verlag 1989.
17. Pérez-Guerrero N.A. García-Colín L.S. Diffusion Anomalous in polymeric fluids. An approach in extended irreversible thermodynamic. JNET.(1991)
18. Pérez-Guerrero N. A. Wave equations for the heat flux and the pressure tensor in non equilibrium thermodynamics. J.Non. Equilib. Thermodyn. Vol22.(1997) 20-33

CAPITULO I

DIFUSIÓN

I.1 Difusión térmica y difusión de masa

El proceso de difusión ha sido ampliamente estudiado desde dos puntos de vista, en su aspecto microscópico y en el macroscópico. En 1828, el botánico inglés Robert Brown [1] descubrió el movimiento azaroso de partículas de polen en solución. Este movimiento microscópico de origen térmico es estudiado a través de la teoría cinética [2]. Cabe resaltar los trabajos de Einstein en 1905, Langevin en 1908, Smoluchowski 1916, y otros trabajos más recientes de éste fenómeno [2]. En particular el trabajo de Einstein proporcionó las bases teóricas del desarrollo de la difusión Browniana destacando los siguientes hechos: el comportamiento difusivo se origina en condiciones cercanas al equilibrio térmico, dentro de un régimen denominado "hidrodinámico" es decir, donde los tiempos son grandes comparados con el tiempo libre medio seguido por las partículas Brownianas. Además, Einstein estableció la conexión entre el medio donde se mueve la partícula y el promedio de la trayectoria libre media $\langle x^2(t) \rangle$, a través de la relación; $\langle x^2(t) \rangle = 2Dt$. Aquí x es la distancia de la trayectoria seguida por la partícula, D es el coeficiente de difusión y t es el tiempo. Por otra parte, el coeficiente de difusión lo relacionó con las propiedades hidrodinámicas del medio a través de $D = \frac{\mu}{k_B T}$, con μ la viscosidad k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura de equilibrio local.

El aspecto fenomenológico fue estudiado por Fick, (Adolf Eugene Fick 1831-1879), en 1855[3] analizando los experimentos hechos por, Thomas Graham, que investigaba acerca de la difusión de gases, en los años de 1828 a 1833. Estos experimentos se llevaban a cabo en un tubo de vidrio recto (un tubo de difusión), cerrado por un extremo con un tapón de estuco (yeso fino) y del otro lado se llenaba con hidrogeno sellando la parte final con agua. El hidrógeno se difundía a través del tapón y hacia fuera del tubo, mientras que el aire se difundía hacia atrás a través del tapón y dentro del tubo. Fick codifico los experimentos de Graham a través de una combinación admirable de teorías cualitativas, analogías casuales, y experimentos cuantitativos. Actualmente el modelo de Fick es ampliamente aceptado y describe el movimiento de componentes moleculares en una mezcla asociando los cambios de concentración de masa, tal como la ley de Fourier para la conducción de calor o la ley de Ohm para la conductividad de electricidad. El modelo matemático se establece a través una ecuación de evolución de la concentración de masa "c" dada por la expresión $\rho \frac{d}{dt} c = \nabla \cdot \mathbf{J}$ y una relación constitutiva para el término inercial \mathbf{J} (el flujo de masa) de acuerdo con la relación, $\mathbf{J} = D[\nabla c]$. D el coeficiente de difusión y el operador ∇ , el gradiente, que en este caso corresponde al gradiente de concentración.

En un proceso de mezclado se distinguen varias etapas, por ejemplo la fig. I-1 muestra esquemáticamente tres de estas etapas seguidas normalmente. Es la segunda etapa la que más interesa en este trabajo [4].

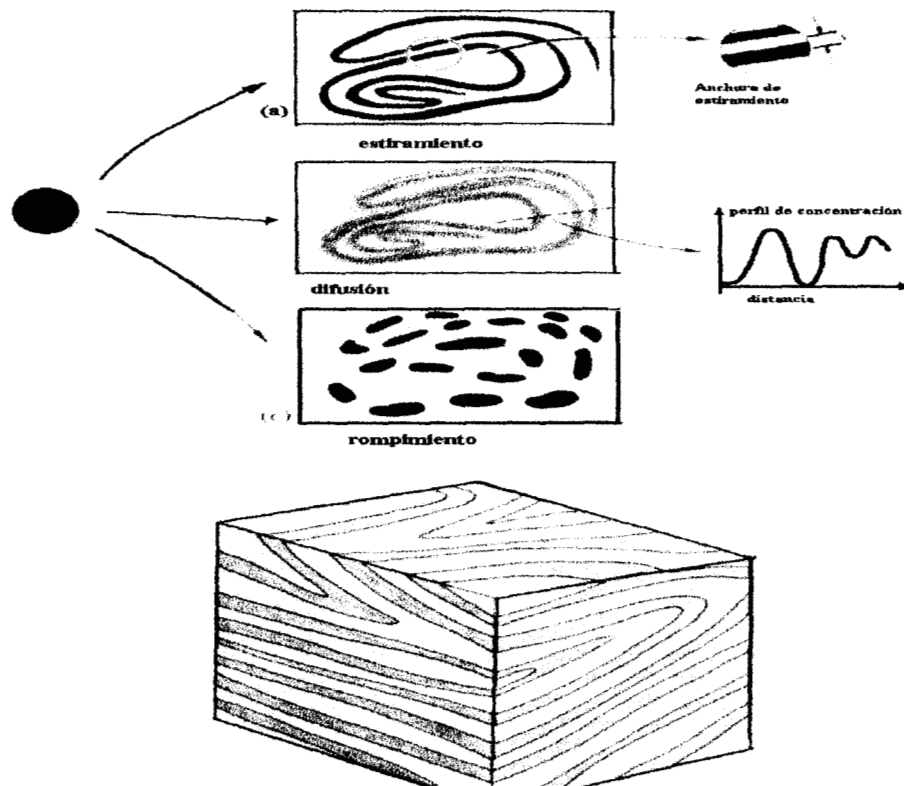


Fig. I-1. Vista esquemática de una mezcla. En la primera figura vemos una primera parte de estiramiento de una componente. La segunda parte corresponde a la difusión de una componente y por último un rompimiento de la componente difundiéndose.

1.2 Difusión anómala

La difusión anómala se distingue de la normal cuando la partícula que se difunde no sigue el comportamiento habitual Browniana ó el comportamiento Fickiano.

De acuerdo con la observación experimental los fenómenos de difusión anómala se presentan como consecuencia de la distribución heterogénea de los agregados de una mezcla. Por ejemplo se ha observado que en experimentos en donde participan macromoléculas o partículas de gran tamaño dentro de otro líquido, determinados agregados moleculares se mueven a veces más rápido que otras partículas las cuales siguen un movimiento típico Browniano, por lo que a este tipo de trayectorias se les describe como "vuelos de Lévy" (término acuñado por Mandelbrot) y cuya característica importante es que siguen un comportamiento superdifusivo más rápido que la ley de difusión usual proporcional a \sqrt{t} [5]. De acuerdo con la relación de Einstein que acabamos de mostrar en la sección anterior, el resultado importante que encontró Einstein fue que la distancia que separa la partícula Browniana de su punto de partida crece como la raíz cuadrada del tiempo y no (como ocurriría en línea recta) proporcionalmente al tiempo. Dicho de un modo más preciso, ya que se trata de un fenómeno aleatorio, la probabilidad de que la partícula esté a una distancia de su punto de partida al cabo de un tiempo t está representado por una Gaussiana que tiende muy rápidamente a cero, centrada en el origen y de anchura (o desviación típica) proporcional a \sqrt{t} . La anchura de la campana da una medida de la distancia mas allá de la cuál no es poco probable encontrar la partícula. El aspecto más notable de este resultado es su universalidad: poco importan los detalles (tipo de partícula, naturaleza del medio, temperatura, etc). Al cabo de un tiempo lo bastante largo se observará siempre esta ley Gaussiana sobre su anchura. La fig.I-1 muestra el comportamiento entre la probabilidad $P(S)$, la probabilidad de encontrar una

partícula después de un tiempo t , versus S , las diferentes posiciones, que establece el teorema de limite central. Por un lado el comportamiento Gaussiano y por otro el comportamiento de una Ley de Lèvy.

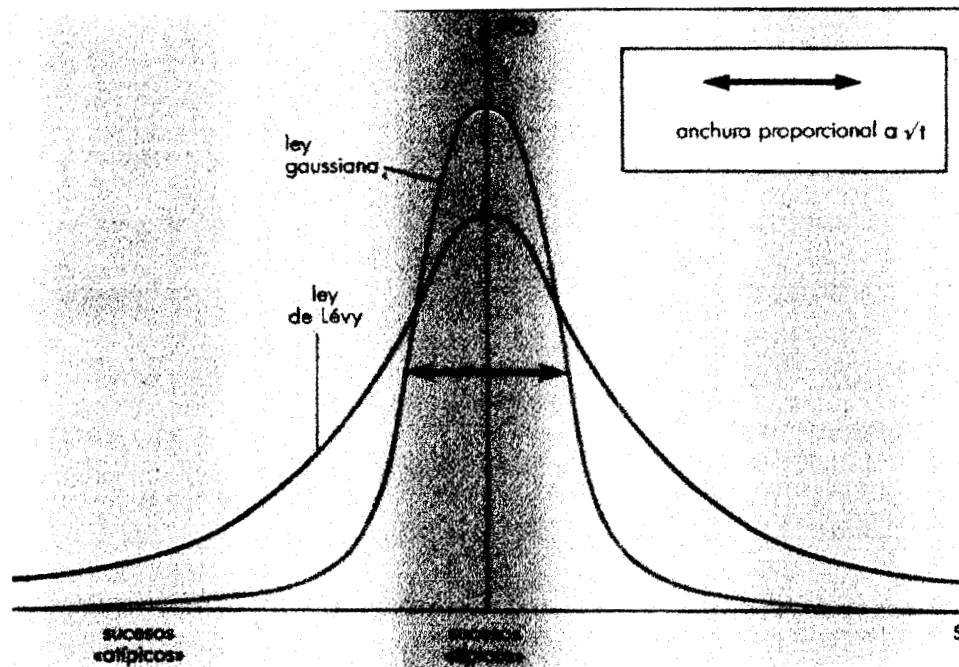


Fig.I-2. Gráfica de la distribución Browniana y la distribución de Lèvy.

Una simulación de una partícula que efectúa un "vuelo de Lèvy" se presenta en la fig I-3. Esta simulación fue realizada con el método de Monte Carlo. La primera

corresponde a una partícula cuya distancia crece de su posición original como $t^{\frac{2}{3}}$.

mientras que en la segunda figura lo hace como $t^{\frac{4}{5}}$.

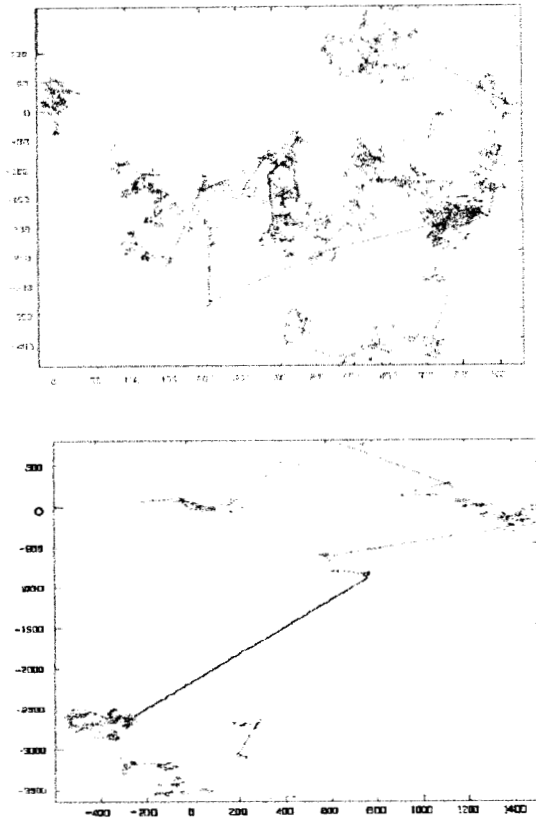


Fig.I-3. Descripción por el método de Montecarlo de partículas en “vuelos de Lèvy”

Este tipo de comportamiento también se ha detectado en otros sistemas físicos como es el movimiento de moléculas fluorescentes dentro de un agregado de “micelas gigantes.” Se trata de largos cilindros flexibles enmarañados, de unos cincuenta angströms de diámetro, fabricados a partir de moléculas tensoactivas y de sales. Vistas de lejos estas micelas se parecen a los polímeros, pero contrariamente a estos, que son objetos estables, las micelas gigantes se cortan y se combinan entre ellas constantemente y al azar. Otro sistemas físico de interés donde se presenta difusión anómala está en el área de geofísica en donde el

transporte de partículas trazadoras en el océano y/o la atmósfera se ve modificado por los vórtices originados por la fuerza de Coriolis [6]. Este tipo de super difusión ha sido identificado en experimentos en fluidos rotando en aparatos de Couette, Fig I-4, donde se observan la formación de vórtices y partículas viajando entre vórtices[7].



Fig I-4. (a) Un ejemplo de una imagen de vídeo antes de ser procesada por el hardware . (b) Resultado de pegar todas las etapas desde el umbral. (c) Composición fotográfica de 14s de superposición de imágenes. Las líneas muestran trayectorias individuales entre los vórtices formados.

La difusión anómala no Fickiana se ha detectado en diferentes sistemas poliméricos, por ejemplo, Acrivos A, et al (1990)[8] comenta sobre la existencia de diferentes hechos experimentales que se observan al medir propiedades reológicas. Ellos forman parte de un rompecabezas de comportamientos anómalos que poco a poco se han explicado. La fig I-5, muestra el comportamiento de la

viscosidad relativa contra las fracciones de volumen ϕ , donde se observa la discrepancia en las medidas de la viscosidad en varios ordenes de magnitud cuando cambia la fracción de volumen.

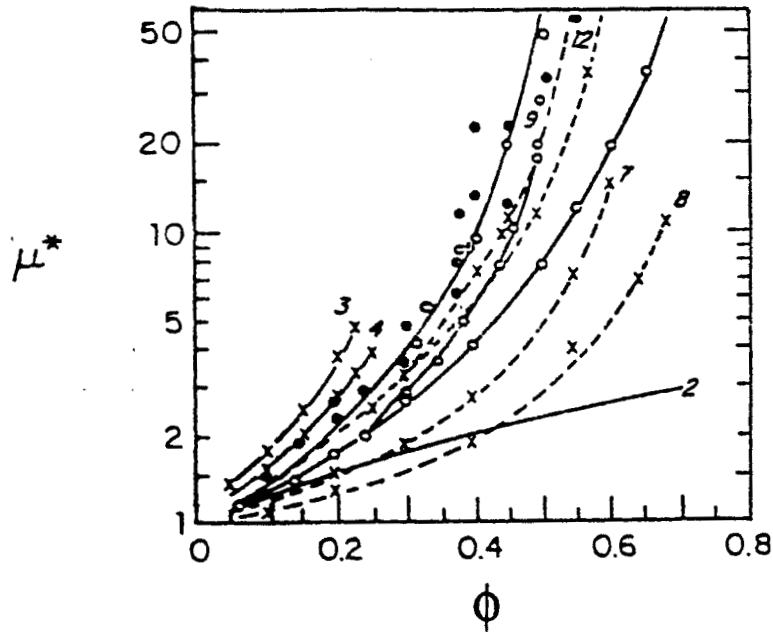


Fig.. I- 5. Datos de la viscosidad relativa efectiva de suspensiones coleccionados por Routgers (1962) correlacionados contra la fracción de volumen. Acrivros A. J. Of Rheology.

V39,5 (1991)

La gráfica de la fig.I- 6 muestra la dependencia de la viscosidad de una solución de glicerol contra la fracción de volumen a diferentes temperaturas [8]. Se observa un comportamiento no lineal respecto a las fracciones de volumen. Una referencia de estos datos es tomada de Segur (1955). Estos datos han sido correlacionados bastante bien con la expresión $\mu = \mu_g \exp(\alpha_1\phi + \alpha_2\phi^2 + \alpha_3\phi^3)$ Aquí los coeficientes α_1, α_2 y α_3 dependen de la temperatura T en la forma mostrada en la figura. μ_g es la viscosidad de la glicerina pura : $\mu_g = 14.99$ poise a 20C. La densidad

de la mezcla de glicerina (G) y agua (A) está dentro de 1% por la expresión $\rho = \phi\rho_a + (1 - \phi)\rho_g$. Desafortunadamente no existe una teoría que proponga la dependencia del coeficiente de difusión D en función de ϕ . Teorías de pequeños gradientes de difusión son inadecuadas para el análisis de mezclas en capas en la cuál ϕ toma valores entre cero y uno[9]

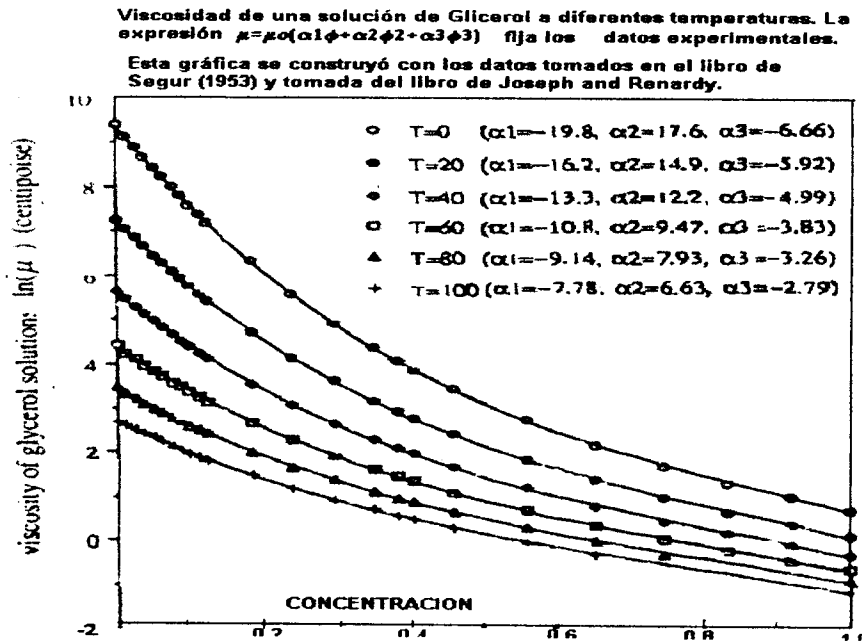


Fig. I-6. Relación entre la viscosidad y las fracciones de volumen.

La fig. I-7, muestra el perfil de velocidades de una suspensión fluyendo en un tubo circular. Esta gráfica muestra un achatamiento pronunciado en la parte media más que uno parabólico como es normal, dicho achatamiento se hace más pronunciado cuando aumenta la fracción de volumen, ϕ [8].

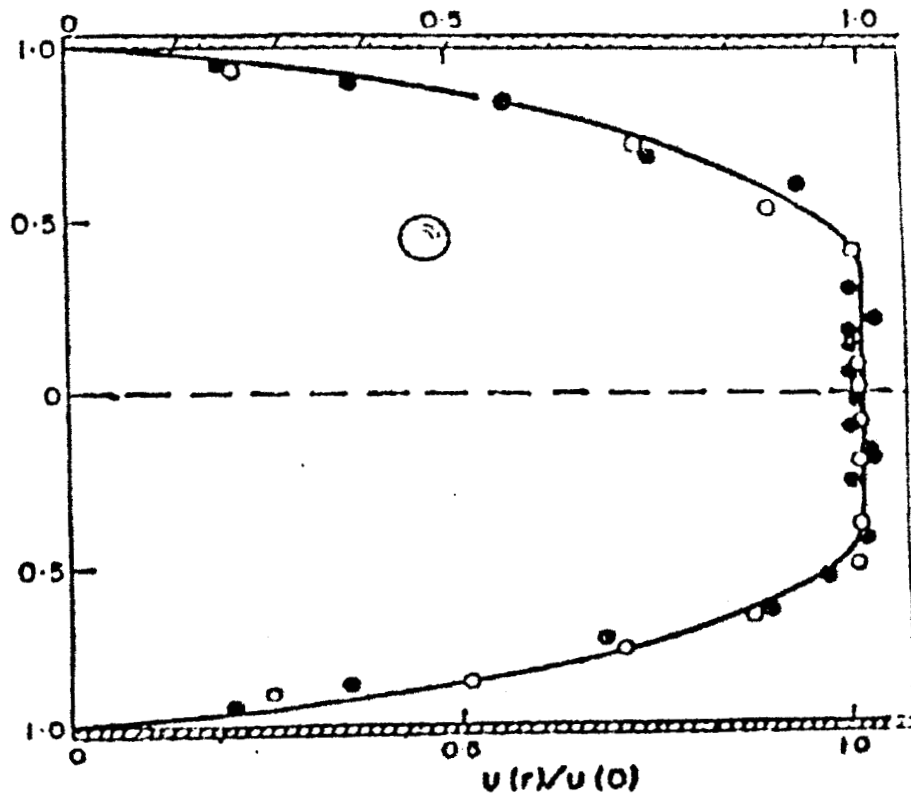


Fig. I-7. Descripción del perfil de velocidades en un tubo circular y su deformación debida a las fracciones de volumen

Otra parte del rompecabezas es el fenómeno llamado resuspensión en el cuál un flujo moléculas se difunden de manera anormal cuando se incrementa la velocidad de corte. En este caso el coeficiente de transporte de difusión "D" depende de la razón de corte y de la fracción de volumen [8][9].

En el flujo de Couette mostrado en la fig. I-8, las macromoléculas emigran de regiones de corte grande a lugares de corte pequeño, este comportamiento se incrementa con el tamaño de la concentración de las macromoléculas que conforman al polímero[10] FigI- 8

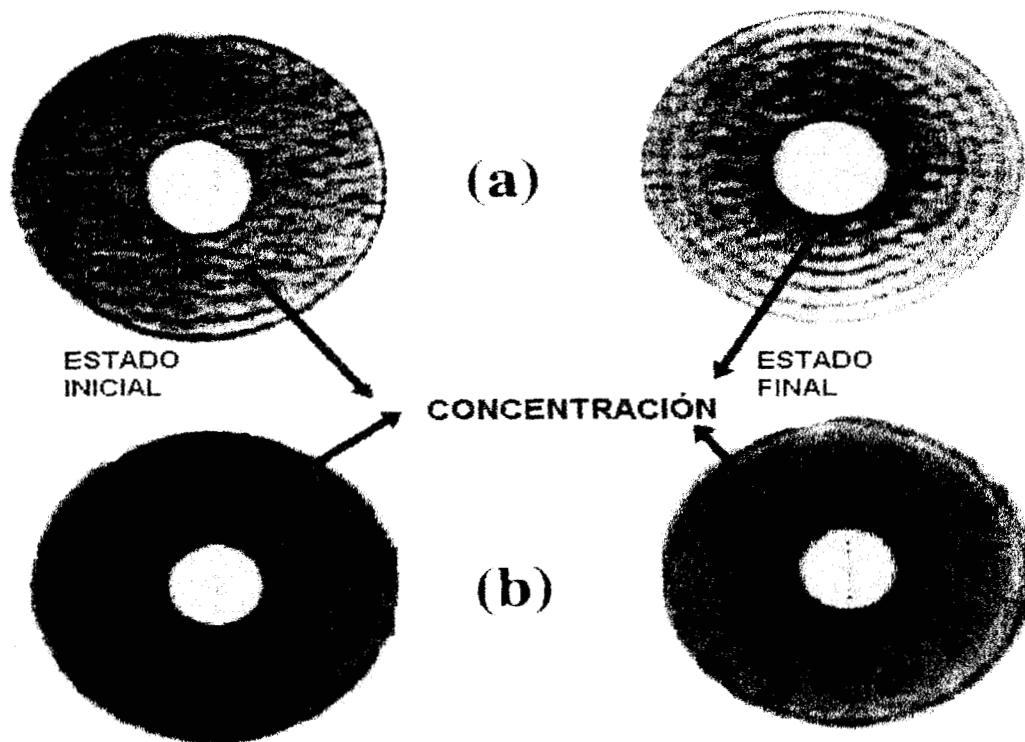


Fig. I-8. Movimiento anómalo de las partículas de gran tamaño al centro del cilindro

Otros tipos de difusión anómala se presentan en la difusión de solutos de bajo peso molecular en vidrios poliméricos los cuales exhiben peculiaridades que no pueden ser descritas por la teoría clásica de la difusión Fickiana. En particular, en la literatura se describen cuatro tipos de resultados experimentales que merecen especial atención: a) efectos de tamaño en las concentraciones, b) transporte, c) absorción dos- estados y d) absorción y disparo, Kolospiros et al (1991)[10].

Anomalías en la difusión se observan también en regiones cercanas a puntos críticos en donde las macromoléculas pueden comportarse como las micelas descritas anteriormente o bien formando estructuras que crecen y se rompen, Nucleación y crecimiento o descomposición espinodal, es decir, la existencia de inestabilidades en estos sistemas [12][13].

En los párrafos anteriores se ha presentado un breve esbozo de la difusión de componentes en diversos sistemas físicos haciendo referencia a los casos de difusión anómala. En todos estos casos se infiere fuertemente la influencia de las fracciones de volumen en el comportamiento anómalo de la difusión, por lo que el siguiente paso será la incorporación de dicha variable en el análisis termodinámico y obviamente analizar su influencia en la dinámica de mezclas.

Referencias

1. Braun. E. El movimiento Browniano. Colección la Ciencia desde México. Editorial Fondo de Cultura Económica. 1993
2. Selected Papers on Noise and Stochastic Processes. Edt. Nelson Wax. Dover Publications. Inc. New York. 1954. Colección de artículos referente a la difusión Browniana.
3. Fick A., Ann. Physik, Leipzig, 170, (1855), 59.
4. Ottino, J. M., The kinematics of mixing: stretching, chaos and transport. Cambridge texts in applied mathematics. 1989
5. P. Lévy., Théorie de l'addition des variables aléatoires Gauthier-Vilars, 1954
6. Weeks R. E. Urbach . J. S, Swinney L. H. Anomalous diffusion in symmetric random walks with a quasi-geostrophic flow example." Physica D. 97(1996)291-310
7. Ott. A. Phys. Rev. Lett. 65, 2201, 1990
8. Acrivos Andreas. Shear- induced particle diffusion in concentrated suspensions of noncolloidal particles. Bingham Award Lecture-1994. J. Rheol. 39(5), 813-826. 1995
9. Jhosep, D. Daniel., Renardy, Y. Yuriko., " Fundamentals of two - fluid dynamics Parte I: Mathematical theory and applications". Springer - Verlag . 1991

10. Brunn, P.O. "Polymer migration phenomena based on the general bead-spring model for flexible polymers," J.Chem.Phys. 80, 5821-5826 (1984)
11. Kalospiros S. N, Ocone. R, Gianni. A. And Meldon . H. J. "Analysis of anomalous diffusion and relaxation in solid polymers" Ind. Eng.Chem. Res. 30 (1991), 851-864
12. Hashimoto Takeji. Structure formation in polymer mixtures by spinodal decomposition. Current Topics in Polymer Science. VolIII. Rheology and polymer processing/multiphase systems. Edit. Ottenbrite/Utracki/Inoue. Hanser Publishiers. 1987
13. Olagoke O. Lloyd M. R. Montgomery T. S. Polymer- Polymer Miscibility. Academic Press. 1990

Capítulo II

Propiedades Físicas de Mezclas de Fluidos Miscibles e Incompresibles.

II.1 Dinámica de Fluidos Miscibles

La interacción dinámica entre fluidos; es decir el mecanismo de cómo se lleva a cabo la dispersión de un fluido dentro de otro, y como afecta dicha interacción a las propiedades físicas como un todo ha sido estudiado con diferentes teorías físicas. En este trabajo nos ha interesado sobre todo la descripción de la difusión entre dos líquidos desde el punto de vista del continuo. Posteriormente a los experimentos de difusión entre gases y líquidos por Graham y el modelo matemático sobre la difusión de Fick [1], se realizaron otras observaciones sobre la difusión entre líquidos. Joseph y Yuriko [2] realizaron una investigación sobre el desarrollo experimental y teórico sobre la difusión. Aquí trataremos de mostrar las ideas más importantes de dicha investigación. De acuerdo con ellos, entre los trabajos experimentales más antiguos, (independiente de los trabajos de Fick) se encuentran los escritos de Boscha en 1871 en la academia de ciencias de Amsterdam y que fueron rescatados por las investigaciones de Korteweg en 1901 debido a una controversia entre Boscha contra Thomson y Newall. En 1871, Boscha describió el movimiento de una solución en agua, o en una solución menos concentrada. En particular describió que la solución

se movía muy lentamente en el agua y que estos dos fluidos fueron miscibles en todas proporciones. De sus observaciones Boscha atribuyó a la existencia de fuerzas capilares entre las capas de los dos líquidos el origen de que el proceso de mezclado fuera lento. En 1885, Thomson y Newall, independientemente de Boscha describieron fenómenos similares a los de Boscha, pero asociaron diferentes causas al comportamiento en la difusión de fluidos miscibles. Dado que no hubo un consenso entre los argumentos de Boscha y aquellos de Thomson y Newall, motivó que Korteweg en 1901, participara en dicha discusión apoyando las ideas de Boscha.

Los experimentos que Boscha realizó describen como es la difusión entre líquidos. Boscha escribe: " En un tubo de prueba de la cuál la base es estrecha en forma de embudo con una fina abertura está parcialmente inmersa en agua. El agua llena un recipiente cilíndrico largo. Cuando el agua en el tubo alcanza la misma altura que en él recipiente, uno inyecta un cristal de una substancia soluble en el agua dentro del tubo. Levantando el tubo, el líquido contenido en él, comienza a fluir alrededor del tubo y forma una delgada hebra. Esta hebra de líquido exhibe todos los detalles de un jet de agua ordinaria, excepto que el flujo es mucho más lento que uno que no tiene necesidad de cualquier artificio para observar directamente todos los fenómenos que lo acompañan. A una distancia de la abertura, se ve la formación de burbujas las cuales más y más toman la forma de gotas, todas ellas unidas por delgadas hebras de líquido. Tan pronto como estas hebras se rompen, las gotas son empujadas, para posteriormente, caer libremente. Debido a la gran resistencia que

encuentran en su caída, las gotas se aplanan y en el centro se forman por sí mismas, pequeñas cápsulas cóncavas sobre sus bases. Estas cápsulas en su momento terminan por romperse de tal forma que cada gota se transforma en un anillo el cual se alarga más y más, dispersándose lentamente, tanto por el mismo movimiento del líquido como por difusión. Algunas veces ocurre que un anillo compacto toma forma de brazalete coniforme. De acuerdo con sus observaciones Boscha concluyó que las formas adquiridas por esos líquidos se deben a la existencia de fuerzas capilares.

Por su parte los experimentos de Thomson y Newall consistieron en poner de manera muy controlada pequeñas porciones de sales diluidas en agua de casi el mismo peso que la del agua sin sales. Al iniciar la difusión observaban como muy lentamente el agua formada por sales iba subiendo o bajando en forma de jets hasta que experimentaban casi una extinción del agua con sales. Pero esto no era todo, posteriormente se formaban anillos o vórtices de diferentes tamaños, como se muestra en la figura II-1. Aunque no había cámaras fotográficas en ese entonces los dibujos fueron muy precisos respecto a comportamientos similares fotografiados actualmente como se muestran en la serie de la figura II- 2.

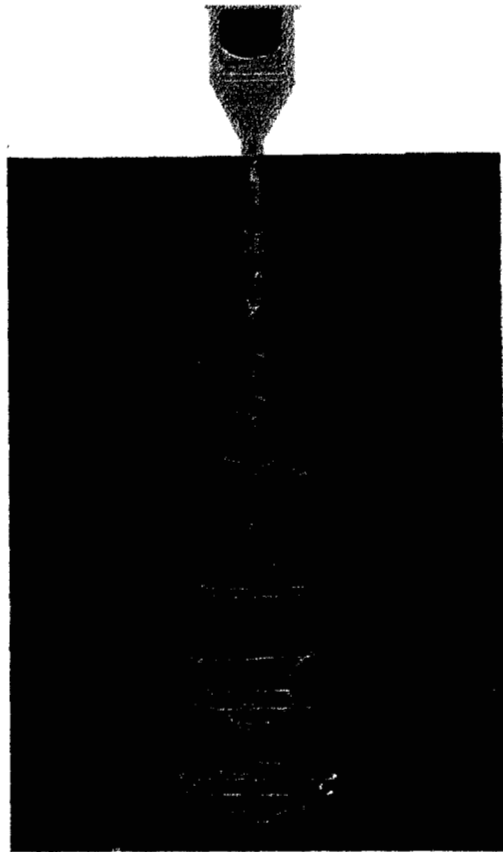


Fig. II-1 Dibujos realizados por Thomson y Newall de agua con sales en agua.

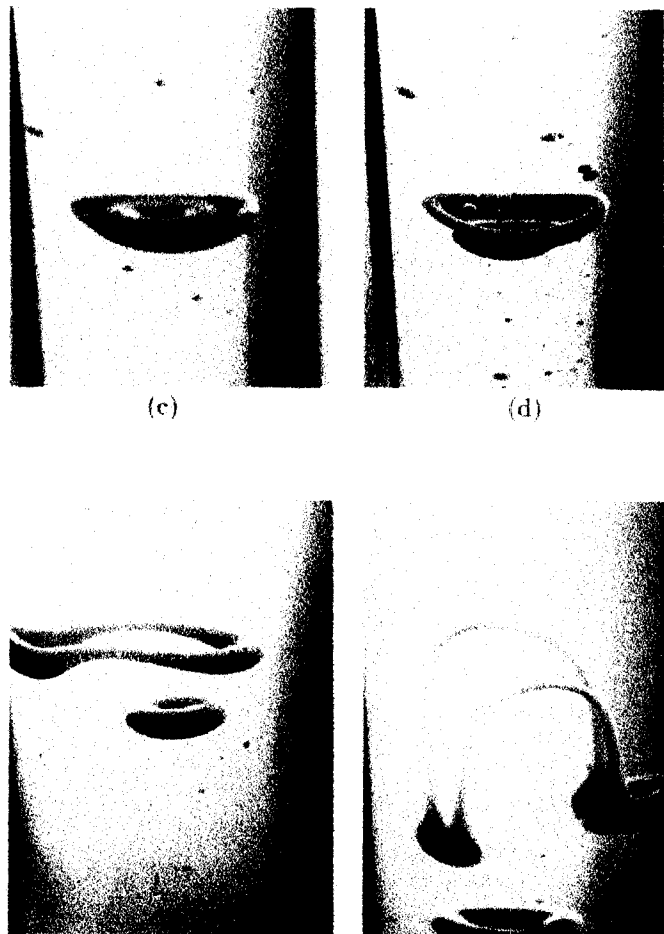


Fig. II-2 Formación de anillos en la mezcla de dos fluidos

Con objeto de encontrar una explicación a la formación de anillos y distensiones en el movimiento de uno de los líquidos, Thomson y Noweell, por su parte, atribuían a otras causas dichas formaciones, principalmente a la inestabilidad del movimiento de los líquidos.

Las observaciones de Bosscha indicaban que aunque en el proceso de mezclado el movimiento era importante la difusión era tan lenta que se podía considerar al fluido

en estado de equilibrio. En 1901, Korteweg participó en la discusión proponiendo una teoría que apoyaba las observaciones de Bosscha, introduciendo la idea de esfuerzos debido a los gradientes de concentración y densidad. Esta teoría en particular permitió considerar fenómenos de capilaridad y desviaciones de capilaridad clásica que han sido observados.

En 1926, Freundlich, en su tratado de coloides y química capilar, discutió varios métodos para medir la tensión entre superficies de líquidos no miscibles y la teoría correspondiente. También escribió sobre líquidos que son miscibles en alguna proporción pero no del todo. Freundlich se percató que la tensión entre fluidos al principio cuando están saturados es fuerte y comienza a decaer hasta cero a medida que se van mezclando completamente.

Por otra parte en 1981 Smith, Van Den Ven y Mason reportaron estimaciones del transitorio de la tensión entre superficies de contacto. De acuerdo con estos autores la difusión entre ellos es lo suficientemente lenta de tal manera que existe la posibilidad de hacer estas medidas. Ellos apuntaron también que... " En principio, si existe una diferencia de potencial químico entre cualquiera dos fases de líquidos separados, una tensión entre la superficie instantánea puede o no persistir en el tiempo." ...Con objeto de comprobar estas ideas, Smith et al, trataron de estimar la tensión entre la superficie basándose en los modelos de Van der Waals (1895) y Cahn y Hilliard (1954)[3][4]. Ellos presentaron una expresión para el potencial químico con base en

expresiones para la energía libre de un sistema no uniforme evaluando la expresión,

$$S \propto \int_{-x_0}^{x_0} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 dx \text{ con } S \text{ la tensión entre superficie, } \phi \text{ la composición local y } x_0 \text{ es la}$$

región entre ellos. La composición ϕ satisface una ecuación de difusión del tipo $\partial_t \phi = -\Delta \nabla^2 \phi$, donde el primer término representa la derivada temporal de la composición y el segundo término después del signo igual representa el Laplaciano de la composición. Los resultados obtenidos por Smith le permitieron concluir que “efectivamente existe una tensión entre los líquidos instantánea válida para pequeñas capas difusivas de ancho $[\sqrt{Dt}]$ ”. En 1988 Davis [2], propuso una forma de determinar el potencial químico basado en la teoría de Irving-Kirkwood, y encontró que la tensión entre líquidos aun cuando es pequeña nunca es completamente cero. La teoría utilizada por Smith et al (1981) y Davis (1988) evidentemente requiere que se suponga que la densidad de una mezcla de fluidos incompresibles es constante e independiente de las concentraciones. Obviamente, una mezcla de líquidos incompresibles no tiene una densidad constante, aún cuando cada uno de sus constituyentes pueda tener su densidad constante a temperatura fija. Al calcular la tensión dinámica con los métodos anteriores permitieron inferir la existencia de una diferencia de presiones entre una capa plana amplia. Sin embargo el aspecto curvado de la componente difusiva se debe más a la tensión entre los líquidos. Davies (1988) expresó que la noción de gradientes de composición puede conducir a fuerzas anisotrópicas que mimifican los efectos de tensión entre los líquidos y por consiguiente a inestabilidades como en los fluidos no miscibles.

En el caso de fluidos no Newtonianos, fluidos más complejos, la composición de la mezcla resulta más difícil identificar regiones líquido - líquido, debido principalmente a que uno de los componentes, esta formado de grandes macromoléculas, los polímeros [5][6][7]. En estas soluciones lo más difícil es seleccionar un buen solvente y muchas veces al creer encontrarlo después de un tiempo se encuentra que existe una separación de fase[5]. Actualmente la investigación se centra en entender la interacción polímero - solvente y polímero - polímero. Esta investigación se realiza principalmente desde el punto de vista de la termodinámica a través de la cinética de la separación de fases, nucleación y crecimiento (NG) o descomposición espinodal (SD)[5,6,7,8,9].

Un polímero se disuelve en dos etapas. Primero, las moléculas del solvente se difunden en el polímero, inchandolo a un estado gel, Entonces el gel gradualmente se desintegra, y las moléculas se difunden en las regiones ricas en solvente. Es importante hacer notar que el estado de gel depende de la estructura del polímero. La concentración de la solución final por supuesto depende de las proporciones de polímero y solvente[11].

Cuando dos polímeros se mezclan el resultado más frecuente es un sistema que exhibe separación de fase total. Dicha situación se puede explicar cualitativamente en términos de una reducción de la entropía de la mezcla de dos tipos de cadenas

poliméricas. En este caso nunca los dos tipos de cadenas pueden intercambiar sus segmentos a causa de sus enlaces covalentes [5,10].

Antes de los 70 se pensaba que la miscibilidad polímero- polímero podría ser siempre una rara excepción[5,6,7]. Esto se confirmaba por numerosos experimentos y el trabajo teórico de Scott [10]. En ese entonces se coincidía en que para mezclarlos la entropía de la mezcla debería ser pequeña y comparable al calor endotérmico de mezclado tal que al combinarse se obtuviera la energía libre negativa necesaria de mezclado. Uno de los aspectos importantes para que ocurra el mezclado tiene que ver con los cambios de volumen al asociarse los diferentes polímeros para establecer una fase única. Así al crecer la concentración se incrementa la energía libre del sistema formado y también la tensión superficial. La tensión superficial se define involucrando una fase única en equilibrio con su vapor. En el caso de polímeros se considera la existencia de una presión osmótica [9,11], esta presión osmótica produce o causa un flujo difusivo o dispersión cuando la tensión disminuye. Así el proceso cinético de la difusión cobra mayor importancia en el estudio de la NC o SD y quizá la diferencia más importantes entre un proceso y otro se da cuando se incrementa el tamaño del sistema con el tiempo. Para el proceso de nucleación (N) el dominio tiende a ser esférico pero para procesos de descomposición espinodal (SD) tiende a desarrollarse en formas cilíndricas. El mecanismo de crecimiento involucra intercambio de masa a través de la frontera, y las fases puras se forman con el tiempo.

II.2 La Mezcla de Fluidos Incompresibles Miscibles y Relaciones Constitutivas

En la sección anterior se describió parcialmente la interacción que se lleva a cabo al mezclar dos fluidos y las posibles causas dinámicas que le dan origen. En esta sección mostraremos como la densidad y las fracciones de volumen asumen un papel importante en el desarrollo de ecuaciones constitutivas en la difusión.

Como se comentó en la sección anterior la medición de la tensión entre la superficie no es una proposición viable en la descripción de la interacción de líquidos miscibles debido a que ésta solo se mide instantáneamente y el equilibrio en la frontera no se preserva. Lo que es más viable es el estudio de la forma en que las diferencias de densidad, composición y temperatura forman parte de los esfuerzos en una mezcla de fluidos. Los parámetros que se necesitan medir son en última instancia aquellos definidos por una teoría que de forma natural incluyan las fuerzas generales que describan los fenómenos de tipo capilar en situaciones particulares. Una de estas teorías es la desarrollada por Korteweg [2].

Korteweg fue motivado por el trabajo de Van de Waals de 1895, en el cuál Van der Waals incluía en el estudio de una mezcla de fluidos (líquido y su vapor) grandes variaciones de densidad. Para dicho problema Korteweg propuso una aproximación con el punto de vista del continuo con un modelo de fluido compresible. Así, que consideró que la discontinuidad en la frontera entre un líquido y su vapor era solo aparente y que ahí existía una pequeña capa de transición, muy delgada para

asegurar la continuidad de las variables ahí tomadas, pero no tan pequeña, bajo condiciones ordinarias, que el radio de una esfera de acción de las moléculas crecen cuando se acercan a temperaturas críticas, fig II-3.

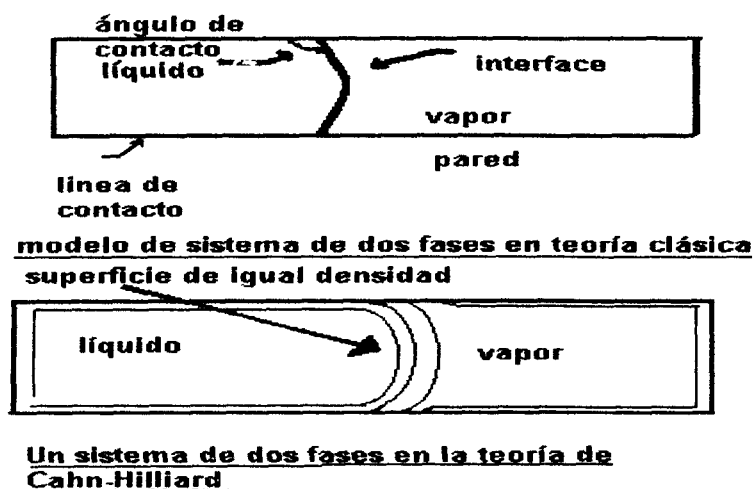


Figura II.3. Modelo de dos fases en la teoría clásica y en la teoría de Cahn e Hilliard.

Bajo estas condiciones describió dentro de la aproximación del continuo el modelo de un fluido compresible en el cuál el esfuerzo total estaba formado por un esfuerzo $T^{(1)}$ del tipo de Navier - Stokes usual más otra parte $T^{(2)}$ dependiendo de las derivadas de la densidad únicamente, esto es

$$T_{\text{tot}} = T_{\text{viscoso}}^{(1)} + T_{\text{densidad}}^{(2)}$$

con,

$$T_{ij}^1 = -p\delta_{ij} + \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) + \lambda \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \delta_{ij}$$

y

$$T_{ij}^2 = \left(\gamma \nabla^2 \rho - \alpha \nabla \rho \cdot \nabla \rho \right) \delta_{ij} - \beta \frac{\partial \rho}{\partial x_i} \frac{\partial \rho}{\partial x_j} + \delta \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_i \partial x_j}$$

En estas ecuaciones p y los coeficientes $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \mu$ y λ son funciones de la densidad ρ y temperatura θ . Korteweg sugirió que su teoría podría ser aplicada a los procesos de difusión lenta de líquidos incompresibles y miscibles tal como los citados por Bosscha. En tales problemas una variable importante de trabajo es la concentración y la densidad. Él escribió:

“Supongamos que uno puede tratar con dos líquidos miscibles en todas proporciones, o de hecho, una solución con concentración variable. En este caso no se puede tener un estado de equilibrio, correctamente hablando, antes de que la difusión iguale la distribución de los líquidos en todas partes. Además, si consideramos que el proceso de difusión es lento, uno puede tratar con equilibrio parcial, donde las ecuaciones anteriores se satisfacen momentáneamente. En tal equilibrio, todas las posibles distribuciones de concentración satisfacen estas ecuaciones, y podría rigurosamente ocurrir, debido a que la distribución en un momento dado depende de la distribución inicial y de las “leyes de la difusión.”

El equilibrio momentáneo de gotas o burbujas significa que cada cosa esta en equilibrio excepto por difusión, debido a los gradientes de concentraciones, la cuál se asume que es lenta comparada con el movimiento del fluido. Esto requiere al menos que la densidad de la mezcla sea independiente de la concentración; de otra manera la fuerza de flotación puede producir movimiento.

Experimentos realizados con densidades iguales muestran difusión o no dependiendo de la forma del mezclado y dicha diferencia se atribuye principalmente a cambios en la densidad en el mezclado. En general es casi imposible tener éxito de emparejar la densidad. El problema se debe a que la suma de los volúmenes de cada constituyente antes de mezclar no da el volumen total después de mezclar. La Fig. II-11 muestra una gráfica tomada del libro de Joseph y Renardy (1993) en donde Segur (1953) reporta la mezcla de glicerina y agua a 20^oC y muestra la contracción de glicerina y agua y se muestra también el uso de una ecuación de estado para la densidad de la mezcla válida dentro del 1%

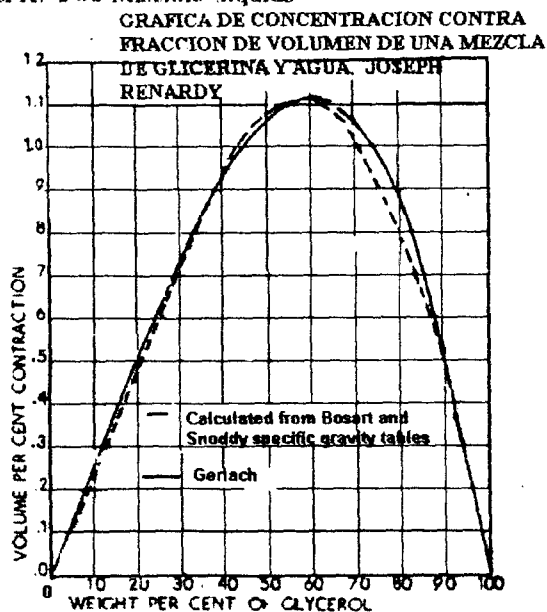


TABLE 7-12. VOLUMETRIC CONTRACTION OF GLYCEROL AND WATER WHEN MIXED AT 20°C
Calc. from sp. gr. Data of Bosart and Snoddy

Parts or % by Wt		Parts by Vol		% by Vol		Sp. Gr. 20/20°C of Soln. Bosart and Snoddy	Vol of 100 g of Soln. at 20°C	% Contraction in Vol
Glyc.	Water	Glyc.	Water	Glyc.	Water			
100	0	79.278	0.0	100.00	0	1.26362	79.278	0.000
90	10	71.350	10.018	87.69	12.31	1.23755	80.945	0.516
80	20	63.423	20.035	75.99	24.01	1.21090	82.730	0.872
75	25	59.499	25.044	70.36	29.64	1.19720	83.676	0.979
70	30	55.495	30.053	64.87	35.13	1.18355	84.641	1.089
65	35	51.531	35.062	59.51	40.49	1.16980	85.636	1.106
62	38	49.153	38.067	56.36	43.64	1.16155	86.245	1.118
60	40	47.567	40.071	54.28	45.72	1.15606	86.865	1.122
58	41	46.774	41.073	53.24	46.76	1.15325	86.865	1.118
58	42	45.981	42.074	52.22	47.78	1.15060	87.073	1.115
56	44	44.396	44.078	50.18	49.82	1.14500	87.491	1.111
54	46	42.810	46.082	48.16	51.84	1.13945	87.917	1.097
52	48	41.225	48.085	46.16	53.84	1.13396	88.344	1.082
50	50	39.639	50.089	44.18	55.82	1.12845	88.774	1.063
40	60	31.711	60.106	34.54	65.46	1.10135	90.989	0.934
30	70	23.783	70.124	25.33	74.67	1.07470	93.214	0.738
20	80	15.856	80.142	16.52	83.48	1.04880	95.516	0.502
10	90	7.929	90.160	8.06	91.92	1.02296	97.634	0.260
0	100	0.0	100.177	0.00	100.00	1.00000	100.177	0.000

Calculations: Density of water at 20°C = 0.99823.

Density of 100% glycerol at 20°C = 1.26138.

$$\text{Volume of liquid} = \frac{Wt + \text{Density of water}}{\text{Sp. gr. of liquid}}$$

Fig. 4.1. [Segur, 1953, *Glycerol*, Reinhold Publishing Corp Reprinted with permission of Van Nostrand-Reinhold] Volume contraction of glycerin and water.

Fig.II-4 contracción del volumen de glicerina y agua

donde indica los cambios del volumen porcentual de glicerina respecto a su peso porcentual una diferencia respecto

II.2.1 Ecuación de estado para la densidad de la mezcla en función de las fracciones de volumen

En orden de tomar en cuenta los cambios de densidad por su dependencia en los cambios de volumen se introducirá el concepto de fracción de masa siguiendo la propuesta de McTigue, (1986)[13]. Así, para cada posición espacial x ocupada por la mezcla y para cada tiempo t se asigna una densidad material a cada constituyente $\gamma_i(x,t)$ la cuál puede representar la masa del constituyente por unidad de volumen ocupado por cada constituyente. La densidad parcial $\rho_i(x,t)$ esta relacionada a la densidad material como sigue,

Sea m la masa total de la mezcla la cuál esta contenida en un volumen V . Por definición la masa total de la mezcla respecto a las masas de cada constituyente (que denotaremos por n y nn por referencia a Newtoniano y no Newtoniano) es equivalente a su suma, es decir,

$$m_m = m_n + m_{nn} \quad (\text{II. 2.1})$$

la cuál se puede escribir en forma integral por,

$$\rho_m V_m = \gamma_n V_n + \gamma_{nn} V_{nn} \quad (\text{II.2.2})$$

dividiendo entre el volumen total obtenemos,

$$\rho_m = \gamma_n \phi_n + \gamma_{nn} \phi_{nn} \quad (\text{II.2.3})$$

con

$$\phi_i \equiv \frac{V_i}{V_m}, \quad (\text{II.2.4})$$

Aquí ϕ_i ($0 \leq \phi_i \leq 1$) es la fracción de volumen del constituyente γ_i y muestra la proporción del volumen total ocupado por el constituyente. Evidentemente, ϕ_i es una medida de los cambios de volumen local los cuales son producidos por el movimiento relativo de las componentes. Aceptando que en caso de que se cumpla la relación

$$\phi_n + \phi_{nn} = 1 \quad (\text{II.2.5})$$

Que es el caso de fluidos simples entonces para cualquier componente newtonianas o no newtonianas, se cumple la ecuación (II.2.1). El hecho de aceptar la aproximación

de mezcla simple, modifica el análisis de fluidos ya que la mezcla de fluidos con la misma densidad pueden no conservar su densidad después de mezclarlos debido a que el volumen total cambia [2]. Esta situación permite que la densidad en una capa de difusión pueda variar de punto a punto aunque en otro lado de la capa la densidad puede ser la misma. En todo caso es muy importante resaltar que la fracción de volumen es la variable más natural en la descripción de mezclas simples. Al definir la ecuación de estado para la densidad de la mezcla de líquidos incompresibles por la relación (II.2.3), aceptamos dos hechos importantes la densidad de una tal mezcla no es constante y el movimiento de tales mezclas no es solenoidal i.e, $\text{div } \mathbf{u} \neq 0$ [2].

Referencias

1. Fick . A. Ann. Phys, Leipzig, 170 (1855)59
2. Joseph, D. Daniel. , Renardy Y. Yuriko., " Fundamentals of two - fluid dynamics Parte I: Mathematical theory and applications". Springer - Verlag . 1991
3. Cahn W. J. and Hilliard. Cahn, J.W and Hilliard J. E. "Free Energy of a Non Uniform System: Interfacial Free Energy" J. Chem. Phys. 28, (1954) 258
4. Cahn W. J. "Spinodal Transaction of the decomposition Metallurgical Society of AIME. The Institute of metal lecture 242, 1977166-179.
5. Olagoke O., Lloyd M. R. Montgomery T. S. Polymer-Polymer Miscibility. Academic Press.1979
6. Hashimoto Takeji. Structure formation in polymer mixtures by spinodal decomposition. Currebnt Topics in Polymer Science. Volume II. Rheology and Processing/Multiphase systems. Ottenbrite/Utracki/Inoue Eds. Hanser Publishers.1987
7. Kamide. K. Thermodynamics of polymer solutions. Phase equilibria and critical phenomena" Editor. A.D. Jenkins. Polymer Science Librery. Elsevier Science Publishing B.V. 1990.
8. Sperling. H.L "Introduction to physical polymer science. Jhon Wiley Sons, Inc. 1992
9. Rangel -Nafail. C. Metzner. B. Wissbrum. K.F Macromolecules 17 (1984) , 1187
10. Doi, M., Onuki, A. "Dynamic coupling between stress and composition in polymer solutions and blend" J. Phys II. France 2 (1992),1631-1656.

11. Larson. R. G., Flow-induced mixing, demixing, and phase transitions in polymeric fluids. *Rheologica Acta* **31**.(1992) 497-520
12. Bunkin. N. F. Lobeev A. V. Lyakhov. G. A. Studies of spinodal decomposition in stratified solutions using laser methods. *Physica- Uspekhi* **40**(10) (1997) 1019-1034.
13. McTigue, D.A., Givler, R.C. Nunziato, J.W. Rheological effects of non-uniform particle distributions in dilute suspensions. *J.Rheol.***30**, (1986) 1053-1076

Capítulo III

Hidrodinámica de Mezclas Binarias

III.1 Ecuaciones de balance hidrodinámico

El estudio dinámico de cualquier fluido se establece a través de las ecuaciones de balance de masa, ímpetu, momento angular y energía. Ellas representan los principios fundamentales de conservación que cualquier sistema debe satisfacer cuando se somete a un proceso y son válidas, como ya se mencionó en la introducción, para cualquier sistema sin importar su tamaño ni las cualidades de que está formado cada sistema ni dependen del observador, lo único que se exige del sistema es que sea continuo (hipótesis de continuidad.)

Basado en esta universalidad de las ecuaciones de balance, en esta sección se obtendrán las ecuaciones de balance de concentraciones, ímpetu y energía para cada componente de la mezcla. Pero como se señaló en la sección anterior si suponemos que la densidad de la mezcla depende de las fracciones de volumen, entonces, las ecuaciones de balance de cada componente cambian al cambiar las fracciones de volumen. Es el propósito de éste capítulo mostrar dichos cambios y las interpretaciones de los nuevos términos que intervienen.

Las ecuaciones de balance generales para cualquier fluido correspondiente a la conservación de masa, energía y momento lineal son [1]:

$$\frac{d}{dt} \rho_m = -\rho_m \nabla \cdot \mathbf{u}_m \quad (\text{III.1.1})$$

$$\rho_m \frac{d}{dt} \mathbf{u}_m = -\nabla \cdot \boldsymbol{\pi}_m \quad (\text{III.1.2})$$

$$\rho_m \frac{d}{dt} e_m = -\nabla \cdot \mathbf{q}_m - \nabla \cdot (\boldsymbol{\pi}_m \cdot \mathbf{u}_m). \quad (\text{III.1.3})$$

El operador $\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla$ representa la derivada total o material. Los operadores ∇ y $\nabla \cdot$ corresponden al gradiente y la divergencia respectivamente. Aquí, ρ_m es la densidad de masa total, \mathbf{u}_m es la velocidad volumétrica de todo el fluido. $\boldsymbol{\pi}_m$, se refiere al tensor de presiones que a su vez representa la suma siguiente; $p_m \delta + \mathfrak{I}_m$, aquí p_m se asocia a la presión escalar y \mathfrak{I}_m al tensor de esfuerzo viscoso dentro del fluido, δ indica al tensor unitario, e la energía total y \mathbf{q} el flujo de calor. De acuerdo con el número de ecuaciones y el número de incógnitas, tenemos cinco ecuaciones y dieciocho variables con lo cuál tenemos un déficit de trece ecuaciones que corresponden a las ecuaciones constitutivas; tres para el flujo de calor, nueve para el tensor de esfuerzos y una ecuación de estado para la presión.

Si tomamos como punto de partida al conjunto de ecuaciones (III.1.1-3) con objeto de establecer las ecuaciones de balance para uno de los fluidos de la mezcla, vemos que el número de incógnitas se incrementa al tener que definir una variable para cada componente, es decir una velocidad, una presión, un esfuerzo, un flujo de calor, una densidad, una temperatura y de trece ecuaciones que faltarían por determinar se incrementaría a casi el doble. Es por esta razón que muchos modelos se simplifican considerando cada fluido de la mezcla como independiente y cuya interacción con el otro fluido casi no existe. De hecho experimentalmente se ha corroborado que cuando se mezcla uno dos o más fluidos la interacción entre ellos cambia las propiedades físicas de la mezcla y así se han observado, por ejemplo, que fluidos que son caracterizados como Newtonianos presentan al mezclarse propiedades reológicas que son características de fluidos complejos [2], de aquí la necesidad de establecer nuevos modelos que tomen en cuenta las propiedades y características de dichos medios como muchos han propuesto [1], [2], [3], [4],[5]. En este caso se está proponiendo incluir a las fracciones de volumen.

Tomando en consideración las ecuaciones de balance hidrodinámico y la ecuación de estado para la densidad de la mezcla definida en el capítulo anterior en términos de la fracción de volumen, ecuación (II.2.2) se presenta la construcción de las ecuaciones de balance de concentración, de movimiento para uno de los flujos y el balance de excedente de energía interna entre los líquidos que incluyen la presencia de las propiedades físicas del otro así como los cambios de masa que se presentan al

difundirse. Al plantear este nuevo conjunto de ecuaciones derivadas de las ecuaciones fundamentales de la hidrodinámica de la mezcla tratamos de definir también el número mínimo de incógnitas suponiendo que se conocen las propiedades de uno de los fluidos que en este caso corresponde al fluido Newtoniano.

III.2 Ecuaciones de balance para la concentración masa - volumen.

En esta sección se introducirá la fracción de volumen como una nueva variable que permitirá generalizar el estudio de la distribución de concentraciones de las componentes en una mezcla.

Es bien conocido que cuando queremos describir la distribución de una componente de una mezcla en una solución empleamos la concentración de masa "c" definida como la razón de la densidad material de cada componente a la densidad total [6], esto es,

$$c_i = \frac{\gamma_i}{\rho_m} \quad (III.2.4)$$

Esta definición se establece tomando en cuenta que la densidad de la mezcla es la suma de las densidades individuales de cada componente. En éste caso al tomar en

cuenta la relación (II.2.3) definimos una nueva definición para las concentraciones en términos de las fracciones de masa y volumen (FMV). Al dividir la ecuación (II.2.3) por la densidad total, obtenemos dos términos correspondientes al producto de la concentración de masa clásica por la fracción de volumen. A este producto lo identificaremos por " χ ", esto es

$$\chi_i = \phi_i c_i \quad (\text{III.2.5})$$

Cuando $i=n$ ó n , obtenemos las componente Newtoniana y no Newtoniana de las fracciones de masa volumen, es decir, χ_n o χ_{nn} de cada fluido. Es evidente que al dividir por ρ_m , en la ecuación (II.2.3) se satisface la siguiente relación,

$$\chi_n + \chi_{nn} = 1 \quad (\text{III.2.6})$$

La relación (III.2.6) nos permite describir una de las fracciones de masa volumen en términos de la otra. En el caso en que la relación entre las densidades sea constante, significa que no existe fuerza de flotación en el fluido[1][7]. Como apuntamos en el capítulo II, dicha situación poco se da debido a que las densidades cambian por cambios en la fracción de volumen.

A continuación se desarrollarán los pasos principales para determinar la ecuación de difusión de las fracciones de masa volumen. A partir de la ecuación de balance de

masa (III.1.1) introducimos la definición (II.2.3) y haciendo un poco de álgebra se obtiene para la derivada total de la densidad los siguiente términos,

$$\frac{d}{dt}\rho_m = \frac{d}{dt}(\gamma_n\phi_n + \gamma_{nn}\phi_{nn}) = \frac{d}{dt}\left(\rho_m \frac{\gamma_n\phi_n}{\rho_m} + \rho_m \frac{\gamma_{nn}\phi_{nn}}{\rho_m}\right) = \frac{d}{dt}(\rho_m\chi_n + \rho_m\chi_{nn}) =$$

$$\rho_m \frac{d}{dt}(\chi_n) + \rho_m \frac{d}{dt}\chi_{nn} + \frac{d}{dt}\rho_m = \rho_m \frac{d}{dt}(\chi_n) + \rho_m \frac{d}{dt}\chi_{nn} - \rho_m\chi_n \nabla \cdot \mathbf{u}_m - \rho_m\chi_{nn} \nabla \cdot \mathbf{u}_m$$

y por otra parte tomando en cuenta la definición de velocidad volumétrica (III.2.10), que se definirá más adelante obtenemos para el término de la divergencia,

$$\rho_m \nabla \cdot (\mathbf{u}_m) = \rho_m \nabla \cdot (\chi_n \mathbf{u}_n + \chi_{nn} \mathbf{u}_{nn}) = \nabla \cdot \rho_m (\chi_n \mathbf{u}_n + \chi_{nn} \mathbf{u}_{nn}) - \mathbf{u}_m \cdot \nabla \rho_m$$

Por lo que al unir las obtenemos,

$$\rho_m \frac{d}{dt}\chi_n + \nabla \cdot \mathbf{J}_{nm} + \rho_m \frac{d}{dt}\chi_{nn} + \nabla \cdot \mathbf{J}_{nmm} = 0 \tag{III.2.7}$$

Aquí cada $\mathbf{J}_{i,m}$ ($i= n$ o nn) representa al flujo de masa definido en términos de la velocidad promedio \mathbf{u}_i de cada componente, la velocidad del centro de masa

("baricentrica")[5] de la mezcla \mathbf{u}_m , la densidad ρ_m , de la mezcla y las fracciones de masa volumen χ_i . Esto es,

$$\mathbf{J}_{i,m} = \rho_m \chi_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_m) \quad (\text{III.2.8})$$

Tomando en cuenta la definición del ímpetu lineal del sistema [7],

$$\rho_m \mathbf{u}_m = \gamma_n \phi_n \mathbf{u}_n + \gamma_{nn} \phi_{nn} \mathbf{u}_{nn} \quad (\text{III.2.9})$$

al dividir por ρ_m , obtenemos para la velocidad del centro de masa ("baricentrica")[7],

$$\mathbf{u}_m = \chi_n \mathbf{u}_n + \chi_{nn} \mathbf{u}_{nn}, \quad (\text{III.2.10})$$

en términos de la fracción de masa volumen.

Al tomar en cuenta la derivada en el tiempo de la ecuación (III.2.6) vemos que se obtiene la condición,

$$\frac{d\chi_n}{dt} = -\frac{d\chi_{nn}}{dt}, \quad (\text{III.2.11})$$

y por tanto de ecuación (III.2.7) obtenemos,

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_{nm} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_{nmm} \quad (\text{III.2.13})$$

En la igualdad anterior se tienen dos posibilidades, o los flujos son iguales y en direcciones opuestas o ellos son diferentes y su resultante tiene una divergencia cero lo cuál posibilita también que dicho flujo se pueda expresar como el rotacional de un vector. La primera condición puede ser escrita por, $\mathbf{J}_{nmm} = -\mathbf{J}_{nm}$, y la segunda como, $\mathbf{J}_{nmm} + \mathbf{J}_{nm} = \mathbf{J}_{ad}$ donde \mathbf{J}_{ad} es un flujo adicional cuya divergencia es cero. Es importante apuntar que dichos resultados están de acuerdo con aquellas ideas expresadas por Joseph et al.[1] que establecen lo siguiente “ es universalmente asumir que $\text{div } \mathbf{u}_m = 0$, pero incorrecto cuando se trata problemas involucrando la difusión de líquidos incompresibles. En este trabajo podemos ver que la $\text{div } \mathbf{u}_m \neq 0$ ya que es la divergencia de dos términos $\text{div} (\mathbf{J}_{nmm} + \mathbf{J}_{nm})=0$, y si uno de estos flujos es diferente de cero entonces $\text{div } \mathbf{u}_m$ será proporcional a cualquiera de ellos, es decir a, $\text{div} (\mathbf{J}_{nn})$ ó $\text{div} (\mathbf{J}_{nm})$, y en particular el flujo será proporcional al $\text{grad } \chi$, de acuerdo con Joseph et al [1].

Tomando en cuenta la primera condición dada por $\mathbf{J}_{nmm} = -\mathbf{J}_{nm}$ se obtiene la siguiente ecuación de balance de concentración para cada componente,

$$\rho_m \frac{d}{dt} \chi_i + \nabla \cdot \mathbf{J}_{im} = 0 \quad (\text{III.2.14})$$

La ecuación (III.2.14) debe ser considerada como la ecuación de difusión para las FMV. De (III.2.14) obtenemos los siguientes dos resultados: si la fracción de volumen, ϕ es constante, pero la relación entre densidades locales no lo es, obtenemos la ecuación de balance de concentración de masa, ya conocida que es,

$$\rho_m \frac{d}{dt} c_i = -\nabla \cdot \mathbf{J}_{icm} \quad (\text{III.2.15})$$

Con $\mathbf{J}_{icm} = \rho_m c_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_m)$ el flujo de masa relativo entre la velocidad de una de las componentes y la velocidad total de la mezcla. c_i es la concentración asociada a una de las componentes. Por otra parte, si la concentración de masa no cambia, es decir, c_i es una constante, entonces de la ecuación (III.2.14) obtenemos la relación,

$$\rho_m \frac{d}{dt} \phi_i = -\nabla \cdot \mathbf{J}_{i\phi m} \quad (\text{III.2.16})$$

$\mathbf{J}_{i\phi m} = \rho_m \phi_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_m)$ es el flujo de masa asociado a la variación de los cambios de la fracción de volumen. Esta expresión fue obtenida por Anderson y Jackson (1967)[10]. Si el movimiento es isocórico entonces la divergencia del flujo \mathbf{J}_{icm} es cero [1,7,10]. Así, pues debemos considerar a la ecuación (III.2.15) una ecuación de balance para la fracción de volumen. En general el desarrollo completo de la ecuación de difusión para las FMV (III.2.14) es,

$$\rho_m c_i \frac{d}{dt} \phi_i + \rho_m \phi_i \frac{d}{dt} c_i + \nabla \cdot \rho_m c_i \phi_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_m) = 0, \quad (\text{III.2.17})$$

o bien,

$$\gamma_i \frac{d}{dt} \phi_i + \rho_m \phi_i \frac{d}{dt} c_i + \phi_i \nabla \cdot \gamma_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_m) + \gamma_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_m) \cdot \nabla \phi_i = 0. \quad (\text{III.2.18})$$

Ecuación que es válida para fluidos miscibles incompresibles.

III.3 Ecuación de movimiento para el flujo de masa J.

Sabemos que el flujo de concentraciones cerca del equilibrio termodinámico se describe por los gradientes de concentraciones de masa, ley de Fick. Sin embargo, cuando existen fenómenos anómalos de difusión los flujos de masa dependen del tiempo y del tamaño espacial de sus constituyentes a través de las contribuciones de los esfuerzos asociados a la estructura compleja de algunos fluidos [1,2 3,10]. Tratando de incorporar estos efectos en éste trabajo se propone partir del principio de balance del ímpetu lineal para construir la relación entre esfuerzos y la razón de cambio de los flujos.

Se ha mencionado que la ecuación de balance de ímpetu lineal descrita por la ecuación (III.1.2) es válida para cualquier flujo general sin especificar su composición.

Por lo tanto si introducimos la relación (III.2.11) en (III.1.2) obtenemos la siguiente expresión,

$$\rho_m \left(\frac{d}{dt} \mathbf{u}_n + \frac{d}{dt} \chi_{mn} (\mathbf{u}_{mn} - \mathbf{u}_n) \right) = \nabla \cdot \boldsymbol{\pi}_m \quad (\text{III.3.19})$$

Al escribir el balance de ímpetu lineal en esta forma nos permite determinar una ecuación de balance para los flujos de las FMV de la siguiente manera: Primero, despejamos la derivada de la componente Newtoniana y considerando como hipótesis que para un fluido newtoniano su ecuación de movimiento esta dada por

$$\gamma_n \frac{d}{dt} \mathbf{u}_n = \nabla \cdot \boldsymbol{\pi}_n \quad (\text{con } \gamma_n \text{ la densidad local y } \boldsymbol{\pi}_n \text{ el esfuerzo Newtoniano})$$

y en segundo lugar la insertamos en la ecuación en (III.3.19). entonces se llega a la siguiente expresión,

$$\rho_m \frac{d}{dt} (\chi_{mn} (\mathbf{u}_{mn} - \mathbf{u}_n)) = \nabla \cdot \left(\boldsymbol{\pi}_m - \pi_n \frac{\phi_n}{\chi_n} \right) + \boldsymbol{\pi}_n \cdot \nabla \frac{\phi_n}{\chi_n} \quad (\text{III.3.20})$$

Esta ecuación representa el balance inercial para las velocidades relativas.

La diferencia de velocidades $(\mathbf{u}_{mn} - \mathbf{u}_n)$ en la ecuación (III.3.20) se puede escribir en términos del flujo de las fracciones de masa y volumen tomando en cuenta la relación (III.2.8). De aquí que podamos escribir como,

$$\mathbf{u}_{nm} - \mathbf{u}_n = \left(\frac{\mathbf{J}_{nnm}}{\rho_m \chi_{nn}} + \mathbf{u}_m \right) - \left(\frac{\mathbf{J}_{nm}}{\rho_m \chi_n} + \mathbf{u}_m \right) = \frac{\mathbf{J}_{nnm}}{\rho_m \chi_{nn} \chi_n}, \quad (\text{III.3.21})$$

en la obtención de la ecuación anterior se usó la relación $\mathbf{J}_{nnm} = -\mathbf{J}_{nm}$.

Introduciendo (III.3.21) en (III.3.20) obtenemos,

$$\rho_m \frac{d}{dt} \left(\frac{\mathbf{J}_{nnm}}{\rho_m \chi_{nn}} \right) = \nabla \cdot \left(\pi_m - \frac{\phi_n}{\chi_n} \pi_n \right) + \pi_n \cdot \nabla \frac{\phi_n}{\chi_n} \quad (\text{III.3.22})$$

ⓧ

Por otra parte siguiendo un procedimiento similar al anterior, se puede escribir una ecuación para la diferencia de velocidades pero pesada respecto a la fracción de masa-volumen, de la componente del fluido newtoniano. Este balance se puede escribir como,

$$\rho_m \frac{d}{dt} \left(\frac{\mathbf{J}_{nm}}{\rho_m \chi_{nn}} \right) = \nabla \cdot \left(\pi_m - \frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} \pi_{nn} \right) + \pi_{nn} \cdot \nabla \frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} \quad (\text{III.3.23})$$

Las ecuaciones (III.3.22) y (III.3.23) deben proporcionar la misma información física ya que partimos de la misma ecuación. Estas ecuaciones están acopladas a las FMV, la densidad total y el tensor de presiones total de la mezcla. La primera ecuación

corresponde al flujo de masa \mathbf{J}_{nm} del fluido no newtoniano y la segunda para el fluido Newtoniano \mathbf{J}_{nn} .

De las ecuaciones (III.3.22 y 23) se definirán los siguientes dos tensores de presión, uno para cada fluido, esto es,

$$\frac{\phi_{nm}}{\chi_{nm}} \pi_{nm} = \pi_m - \frac{\phi_n}{\chi_n} \pi_n \quad (III.3.24)$$

$$\frac{\phi_n}{\chi_n} \pi_n = \pi_m - \frac{\phi_{nm}}{\chi_{nm}} \pi_{nm}$$

y por lo tanto las relaciones (III.3.22 y 23) se pueden escribir en términos de π_{nm} y π_n de la siguiente forma,

$$\rho_m \frac{d}{dt} \left(\frac{\mathbf{J}_{nm}}{\rho_m \chi_{nm}} \right) = \frac{\phi_{nm}}{\chi_{nm}} \nabla \cdot \pi_{nm} + \pi_{nm} \cdot \nabla \frac{\phi_{nm}}{\chi_{nm}} + \pi_n \cdot \nabla \frac{\phi_n}{\chi_n}, \quad (III.3.25a)$$

$$\rho_m \frac{d}{dt} \left(\frac{\mathbf{J}_{nm}}{\rho_m \chi_{nm}} \right) = \frac{\phi_n}{\chi_n} \nabla \cdot \pi_n + \pi_n \cdot \nabla \frac{\phi_n}{\chi_n} + \pi_{nm} \cdot \nabla \frac{\phi_{nm}}{\chi_{nm}}. \quad (III.3.25b)$$

De acuerdo con Givler [7], los términos, $\pi_n \cdot \nabla \left[\frac{\phi_n}{\chi_n} \right]$, y $\pi_{nm} \cdot \nabla \left[\frac{\phi_{nm}}{\chi_{nm}} \right]$,

describen la contribución al flujo originado de la diferencia entre las concentraciones

de los constituyentes. Esta disparidad de fuerzas la atribuye a la existencia de una "fuerza entre los fluidos". Esta fuerza aparente conduce a homogeneizar la mezcla a través del gradiente de concentración de las partículas y es consistente con observaciones experimentales.

Debido a la equivalencia de las ecuaciones (III.3. 25 a y b) siempre se pueden utilizar indistintamente. Los términos adicionales que aparecen en estas ecuaciones debido al transporte de masa son muy parecidos a las que aparecen en la ecuación de movimiento obtenida por Helfand y Fredrickson [11], Doi-Onuki [12] con argumentos de la dinámica molecular o con argumentos de volumen promediado Anderson y Jackson[10]. Así por ejemplo, Helfand y Fredrickson proponen la siguiente relación para la velocidad .

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \mathbf{T}_{\perp} \cdot \left[-\rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} + \eta_s \nabla^2 \mathbf{u} + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \nabla c \frac{\delta H}{\delta \mathbf{c}} + \boldsymbol{\theta}_u \right]$$

Aquí ρ es la densidad de masa, \mathbf{T}_{\perp} es operador de proyección transpuesta reflejando incompresibilidad ($\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$), η_s , es la viscosidad del solvente. $\boldsymbol{\sigma}$ es la contribución del esfuerzo polimérico a la mezcla así como el término $\nabla c \frac{\delta H}{\delta \mathbf{c}}$, el último término $\boldsymbol{\theta}_u$

es una fluctuación lineal al ruido blanco Gaussiano. Es obvio que la diferencia entre los resultados de este trabajo y el de la teoría de Helfand y Fredrickson, se deben principalmente a los puntos de vista con que fueron deducidos.

En nuestro caso de la ecuación de balance de ímpetu total de la mezcla (III.1.2), obtenemos al sustituir el esfuerzo total de la mezcla definidos con las componentes de la parte correspondiente al fluido viscoso y al fluido polimérico, como

$$\rho_m \frac{d}{dt} \mathbf{u} = \frac{\phi_n}{\chi_n} \nabla \cdot \boldsymbol{\pi}_n + \frac{\phi_{nm}}{\chi_{nm}} \nabla \cdot \boldsymbol{\pi}_{nm} + \boldsymbol{\pi}_n \cdot \nabla \frac{\phi_n}{\chi_n} + \boldsymbol{\pi}_{nm} \cdot \nabla \frac{\phi_{nm}}{\chi_{nm}} \quad (\text{III.3.26})$$

Aquí vemos las contribuciones de cada esfuerzo de los diferentes fluidos pero también la contribución de los gradientes de masa al cambio de ímpetu lineal.

III.4 Balance de energía Interna en la mezcla binaria.

En esta sección se determinará el balance de energía interna entre las componentes de la mezcla tomando en cuenta los cambios en las fracciones de masa y volumen que ocurren en la frontera de ambos líquidos. La energía total de la mezcla se define como la suma de las energías totales asignadas a cada componente que en términos de sus fracciones de volumen resulta ser,

$$\rho_m e_m = \gamma_n \phi_n e_n + \gamma_{nm} \phi_n e_{nm} \quad (\text{III.4.27})$$

En esta expresión ρ_m corresponden a la densidad de la mezcla y, γ_n, γ_{nn} a las densidades locales de cada fluido respectivamente. La energía total por unidad de volumen de la mezcla se denotará por e_m . La energía de cada fluido corresponden tanto e_n como e_{nn} . Dividiendo la relación anterior por la unidad de masa total se obtiene,

$$e_m = \chi_{nn} e_{nn} + \chi_n e_n \quad (\text{III.4.28})$$

que nos permite formular la energía total de la mezcla como una combinación de las energías totales individuales multiplicadas por sus fracciones de masa volumen correspondientes. Tomando en cuenta la relación (III.2.6),

$$\chi_n + \chi_{nn} = 1 \quad (\text{III.4.29})$$

y sustituyendo e(III.4.29) n (III.4.28) obtenemos,

$$e_m = e_n + \chi_{nn} (e_{nn} - e_n) \quad (\text{III.4.30})$$

Aquí en la ecuación (III.4.30) vemos que la energía total de la mezcla esta separada en dos términos, el primero, representa solo la energía total del fluido newtoniano, el segundo, representa el exceso de energía total entre los dos fluidos, no Newtoniano y

Newtoniano, multiplicados por la fracción de masa volumen χ_{nn} . Sustituyendo (III.4.30) en (III.1.3) obtenemos,

$$\rho_m \frac{d}{dt} (e_n + \chi_{nn} (e_{nn} - e_n)) = -\nabla \cdot (\mathbf{q}_m + \boldsymbol{\pi}_m \cdot \mathbf{u}_m) . \quad (\text{III.4.31})$$

Con objeto de analizar las diferencias de energía entre los dos fluidos, sustituimos en (III.4.31) la siguiente expresión,

$$\gamma_n \frac{d}{dt} e_n = -\nabla \cdot (\mathbf{q}_n - \boldsymbol{\pi}_n \cdot \mathbf{u}_n) \quad (\text{III.4.32})$$

para describir el balance de energía para el fluido Newtoniano. En ella γ_n representa a la densidad de masa local, \mathbf{q}_n es el flujo de calor y $\boldsymbol{\pi}_n \cdot \mathbf{u}_n$ es el flujo del tensor de esfuerzos viscoso. Así que al sustituirla en (III.4.31) se llega a,

$$\rho_m \frac{d}{dt} (\chi_{nn} e_r) = -\nabla \cdot \frac{\phi_{nn}}{\chi_n} \mathbf{q}_{nn} - (\mathbf{q}_n - \boldsymbol{\pi}_n \cdot \mathbf{u}_n) \cdot \nabla \frac{\phi_n}{\chi_n} - \nabla \cdot \left(\frac{\phi_n}{\chi_n} \boldsymbol{\pi}_n \cdot \mathbf{u}_n - \boldsymbol{\pi}_m \cdot \mathbf{u}_m \right) \quad (\text{III.4.33})$$

donde se ha tomado a $e_r \equiv e_{nn} - e_n$, como la diferencia de energías. Al flujo de calor no Newtoniano \mathbf{q}_{nn} se ha definido como,

$$\mathbf{q}_{nn} \frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} \equiv \mathbf{q}_m - \frac{\mathbf{q}_n \phi_n}{\chi_n}, \quad (\text{III.4.34})$$

el cuál se expresa en términos del flujo de calor total en la mezcla y del flujo de calor del Newtoniano así como de las concentraciones de las fracciones masa - volumen. De la ecuación (III.4.34) es obvio que si ϕ_{nn} es cero, entonces $\mathbf{q}_m = \mathbf{q}_n$ y solo hay un flujo de calor independiente.

La diferencia de energía total e_r , representa la diferencia entre los cambios de energía involucrados en la mezcla por cada constituyente; como son los cambios en la energía interna, energía cinética, etc. En particular deseamos enfatizar aquella diferencia entre los cambios de energía interna relativa producida por todos los flujos principalmente, con aquellos cambios producidos por los flujos de concentraciones de masa - volumen.

La energía total está definida en términos de la suma de las energías interna, cinética y un potencial escalar, generalmente asociado a otras formas de energía, Gyarmati [13,14]. Entonces proponiendo la energía total de la mezcla en términos de cada componente escribimos,

$$\rho_m e_m = \rho_n \varepsilon_n + \rho_{nn} \varepsilon_{nn} + \frac{1}{2} \rho_n \mathbf{u}_n^2 + \frac{1}{2} \rho_{nn} \mathbf{u}_{nn}^2 + \rho_n \Phi_n(\chi_n) + \rho_{nn} \Phi_{nn}(\chi_{nn}),$$

(III.4.35)

en donde los primeros términos corresponden a la energía interna, los segundos son los términos en la energía cinética y los terceros corresponden a un potencial escalar. Aquí tomaremos en cuenta que la energía potencial escalar Φ esta asociada a las concentraciones de masa volumen e involucra principalmente a interacciones en la interface entre los constituyentes, ver por ejemplo Joseph et al. [1] y pueden tener un origen químico o eléctrico, Gyarmati [14]. Tomando en cuenta la relación (III.2.6) y (III.2.5) es posible escribir a (III. 4.35) como,

$$e_m = \varepsilon_n + \chi_{mn}\varepsilon_r + \chi_{mn}(\Phi_{mn}(\chi_{mn}) - \Phi_n(\chi_n)) + \frac{1}{2}\chi_{mn}(\mathbf{u}_{mn}^2 - \mathbf{u}_n^2), \quad (\text{III.4.36})$$

Donde $e_n \equiv \varepsilon_n + 1/2 \mathbf{u}_n^2 + \Phi_n(c_n)$ y también podemos definir a $\varepsilon_r = \varepsilon_{mn} - \varepsilon_n$ representando a la energía interna relativa. Introduciendo (III.4.36) en (III.4.33) y el resultado de dicha operación en (III.4.31) se llega a la ecuación de balance de energía interna deseado,

$$\rho_m \frac{d}{dt} \chi_{nm} \varepsilon_r = - \nabla \cdot \left(\mathbf{q}_m - \pi_m \cdot \mathbf{u}_m + (\mathbf{q}_n + \pi_{nm} \cdot \mathbf{u}_n) \frac{\phi_n}{\chi_n} \right) +$$

$$(\mathbf{q}_n + \pi_n \cdot \mathbf{u}_n) \cdot \nabla \frac{\phi_n}{\chi_n} - \frac{1}{2} \rho_m \frac{d}{dt} \chi_{nm} (\mathbf{u}_{nm}^2 - \mathbf{u}_n^2) - \quad (III.4.37)$$

$$\rho_m \chi_{nm} \left(\frac{\partial \Phi_{nm}}{\partial \chi_{nm}} \frac{d\chi_{nm}}{dt} - \frac{\partial \Phi_n}{\partial \chi_n} \frac{d\chi_n}{dt} \right)$$

Para de simplificar la ecuación (III.4.37) podemos hacer los siguientes cambios: dado que el tercer término después del signo igual corresponde a la diferencia de energías cinéticas de cada fluido, entonces podemos escribir la diferencia en términos del flujo de masa \mathbf{J}_{nm} y de la velocidad del centro de masa \mathbf{u}_m , esto es

$$\mathbf{u}_{nm}^2 - \mathbf{u}_n^2 = (\mathbf{u}_{nm} - \mathbf{u}_n)(\mathbf{u}_{nm} + \mathbf{u}_n) = \left(\frac{\mathbf{J}_{nm}}{\rho_m \chi_n \chi_{nm}} \right) \left(\frac{\mathbf{J}_{nm}}{\rho_m \chi_n \chi_{nm}} (1 - 2\chi_{nm}) + \mathbf{u}_m \right)$$

(III.4.38)

Aquí hicimos uso de las definiciones (III.2.8), (III.2.11) y la condición (III.2.6).

El siguiente cambio está en el cuarto término después del signo igual. Este término involucra la diferencia de las derivadas parciales del potencial debidos también a los

cambios de la concentración masa - volumen, de aquí que la ecuación (III.3.3) se escribe como,

$$\left(\frac{\partial \Phi_{nn}}{\partial \chi_{nn}} \frac{d\chi_{nn}}{dt} - \frac{\partial \Phi_n}{\partial \chi_n} \frac{d\chi_n}{dt} \right) = \left(\frac{\partial \Phi_{nn}}{\partial \chi_{nn}} + \frac{\partial \Phi_n}{\partial \chi_n} \right) \frac{d\chi_{nn}}{dt} = \quad (III.4.39)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi_{nn}}{\partial \chi_{nn}} + \frac{\partial \Phi_n}{\partial \chi_{nn}} \frac{\partial \chi_{nn}}{\partial \chi_n} \right) \frac{d\chi_{nn}}{dt} = \left(\frac{\partial \Phi_{nn}}{\partial \chi_{nn}} - \frac{\partial \Phi_n}{\partial \chi_{nn}} \right) \frac{d\chi_{nn}}{dt} = \left(\frac{\partial \Phi_r}{\partial \chi_{nn}} \right) \frac{d\chi_{nn}}{dt}$$

Usando la definición entre la relación de los flujos de masa (III. 2.13), la velocidad baricéntrica de la mezcla ecuación (III.2.7) y la ecuación de balance para el flujo de masa, ecuación (III.3.26). La ecuación (III.4.31) puede ser escrita como,

$$\begin{aligned} \rho_m \chi_{nn} \frac{d}{dt} \varepsilon_r = & \left(\varepsilon_r + \chi_{nn} \frac{\partial \Phi_r}{\partial \chi_{nn}} \right) \nabla \cdot \mathbf{J}_{nmm} - \nabla \cdot \frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} \mathbf{q}_{nn} - \mathbf{q}_n \cdot \nabla \frac{\phi_n}{\chi_n} + \\ & \frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} \pi_{nn} : \nabla \mathbf{u}_n + \frac{\phi_n}{\chi_n} \pi_n : \nabla \frac{\mathbf{J}_{nmm}}{\rho_m \chi_n} - \frac{1}{2} \rho_m \left(\frac{\mathbf{J}_{nmm}}{\rho_m \chi_n} \right)^2 \frac{d}{dt} \left(\frac{\chi_n}{\chi_{nn}} \right) - \\ & \frac{\mathbf{J}_{nmm}}{\rho_m \chi_{nn}} \cdot \left(\nabla \cdot \frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} \pi_{nn} + \pi_n \cdot \nabla \frac{\phi_n}{\chi_n} \right) \end{aligned} \quad (III.4.41)$$

Esta ecuación (III.4.41) representa el balance relativo entre las energías internas en la mezcla. Sus cambios vienen originados por los cambios en el potencial en la frontera por el transporte de masa, los flujos de calor que se transmiten por transporte de

masa y por sus fronteras, la potencia desarrollada por los tensores de presión de cada fluido y por el transporte de flujo de masa debido a los cambios de esfuerzo del fluido no Newtoniano y por transporte de esfuerzos Newtoniano por cambio de las fracciones de volumen.

Referencias

1. Joseph D. D. Renardy Y.Y. Fundamentals of Two Fluid Dynamics.Vol. I . _Springer – Verlag.New York. 1993
2. Gelbart MW. Ben-Shaul A. The “New” Science of “Complex Fluids”.J.Phys. Chem. **100**, (1996) 13169-13189
3. Capriz. G. Continua With Microstructure. Springer – Verlag 1990.
4. Nonlinear Thermodynamical Processes in Continua. Edt. By Muschik W., and Maugin. G.A. Technische Universitat de Berlin. Berlin 1992.
5. Sobolev S.L. Local non-equilibrium transport models. Physics- Uspekhi 40 (10) (1997), 1043-1053
6. De Groot S. R., Mazur . P. “Non equilibrium Thermodynamics”. Edt. Dover. 1984
7. Mc Tighe, D.A., Givler, R.C., Nunziato J. W. Rheological Effects of Non-Uniform Particle Distributions in Dilute Suspensions. J. Rheology. 30 (1986), 1053-1076
8. Goodman M. A., Coowin. S.C. Continuum Theory for Granular Materials. Arch. Rat. Mech. 44(1987), 249-258
9. Givler. R.C. “An Interpretation for the Solid-Phase Pressure in Slow, Fluid Particle Flows”. Int. J. Multiphase Flow. 13-5(1987), 712-722
10. Sanjay D., Jackson R., Sundaresan S., Developing Flow of Gas-Particle Mixtures in Vertical Ducts. Ind. Eng.ChemRes. 36,(1997)3375-3390
11. Helfand, E. and Fredrickson, G.H. “Large Fluctuations in Polymer Solutions Under Shear.” Phys. Rev. Lett, 62 -21 (1989). 2468-247.
12. Doi M. Onuki A. “Dynamic coupling between stress and composition in polymer solutions and blends”. J. Phys. II. France 2(1992) 1631-1656

13. García-Colín S. L. " Termodinámica de Procesos Irreversible . Colección CBI. Edt. UAM. 1990
14. Gyarmati. I. "Non-equilibrium Thermodynamics. Engineering Science Library. Springer-Verlag, Berlin 1970

Las siguientes referencias son útiles para mostrar algunos modelos termodinámicos y sustentar las influencia de las fracciones de volumen y tamaño en la hidrodinámica de la mezcla de fluidos.

15. Prigogine I. "Thermodynamic of Irreversible processes". Interscience Publishers, Jhon Wiley & Sons.1955.
16. Muller I. Ruggeri Tommaso. "Extended Thermodynamics". Edt. Springer-Verlag.1991
17. Wisniewski.S. Staniszeweski. B. Szysmanik. R. "Thermodynamic of Non Equilibrium Processes" D. Reidel Publishing company. PWN- Plish scientific publishers. Warsowa. 1976.
18. Trusdell. C. "Termodinámica Racional" Edt. Reverté. 1973.
19. Rangel-Nafail C. Metzner B, A., Wissbrun. "Analysis of stress induced phase separations in polymer solutions. Macromolecules 17 .(1984), 1187-1195
20. Larson. R.G. "Flow-induced mixing, demixing, and phase transitions in polymeric fluids". Rheologica Acta. 31 (1992).497-520
21. Doi. M.. Edward. S. F " The theory of polymer dynamics." Oxford University Press, Inc, 1986
22. Marrucci, G., "The free energy constitutive equation for polymer solutions from the dumbbell model." Trans. Soc. Rheol. 16, (1972), 321-330

23. Brunn, O. P., "Diffusion of polymer molecules: The need for a diffusive time scale."

Physica 20D. (1986), 403-412

Capítulo IV

Aplicación de la Termodinámica Irreversible Lineal a la Mezcla Binaria de Fluidos Miscibles e Incompresibles.

IV.1 Termodinámica irreversible lineal.

En esta sección se aplica el modelo de la Termodinámica Irreversible Lineal con el propósito de determinar las ecuaciones constitutivas para la mezcla de líquidos incompresibles a través de la producción de entropía.

Como se sabe, la termodinámica de los procesos irreversibles lineal, es una disciplina de la física relativamente joven interesada en el estudio de problemas relacionados con sistemas macroscópicos cuando estos se encuentran fuera de equilibrio. La argumentación básica en la TIL consiste en tres hipótesis principales, a saber [1]. La hipótesis de que cada variable del sistema está unívocamente determinado en el espacio - tiempo. La llamada hipótesis de equilibrio local, de la cuál ya se mencionó en la introducción, que supone que las variables del sistema guardan la misma relación funcional fuera del equilibrio que en equilibrio. Esto implica aceptar la validez de la ecuación de Gibbs fuera de equilibrio y permiten al mismo tiempo describir como cambia la entropía del sistema en el tiempo en función de sus variables de estado.

Así, para cada proceso termodinámico, los cambios en la entropía se describen por medio de una ecuación de balance que generaliza la ecuación de Gibbs. Por otra parte los cambios de las variables de estado se describen por sus ecuaciones de balance respectivas. Considerando entonces el balance de entropía y las ecuaciones de balance para las variables de estado se puede construir una expresión para la producción de entropía en términos de las fuerzas termodinámicas y los flujos asociados. Una vez establecida la producción de entropía es posible inferir relaciones entre flujos y las llamadas fuerzas a través de relaciones lineales basadas en la hipótesis de Onsager del equilibrio local. Este tipo de ecuaciones se les llama "ecuaciones constitutivas" o "ecuaciones de transporte" y permiten cerrar el sistema de ecuaciones que describen al sistema de análisis fuera del equilibrio termodinámico.

El propósito de la siguiente sección es desarrollar el balance de entropía de tal manera que las variables de estado queden expresadas en función de las ecuaciones de balance obtenidas en el capítulo III. Después, construir la producción de entropía en la frontera entre los componentes. Finalmente de la producción de entropía aplicar la hipótesis de Onsager para obtener las relaciones constitutivas entre flujos y fuerzas.

IV.2 Ecuación de balance de entropía.

En el modelo de la termodinámica irreversible lineal el balance de entropía generaliza la ecuación de Gibbs. El balance se escribe como la rapidez de cambio de la entropía, más un término asociado al flujo de entropía que atraviesa las fronteras del sistema, a través de su divergencia más un término que describe la fuente de entropía (la producción de entropía) [2], esto es,

$$\rho_m \frac{d}{dt} S_m + \nabla \cdot \mathbf{J}_{sm} = \sigma_m \quad (\text{IV.2.1})$$

En la relación (IV.2.1), la derivada en el tiempo corresponde a la derivada total que consta del cambio parcial del tiempo $\frac{\partial}{\partial t}$ más el término convectivo (v.grad). La variable S_m corresponde a la entropía de la mezcla, \mathbf{J}_{sm} al flujo de entropía de la mezcla y σ_m , la producción de entropía de la mezcla.

Siguiendo el procedimiento que se ha venido empleando, se aprovechará que la entropía es una función escalar y se escribirá como la suma de la entropía de cada líquido [3], esto es,

$$\rho_m S_m = \gamma_n \phi_n S_n + \gamma_{nn} \phi_n S_{nn} \quad (\text{IV.2.2})$$

Al dividir la ecuación (IV.2.2) entre la masa total se obtiene la siguiente relación ,

$$s_m = \chi_n s_{nn} + \chi_{nn} s_{nn}, \quad (\text{IV.2.3})$$

o bien, de acuerdo con (III.2.6) establecemos la entropía total de la mezcla como la suma de la entropía de uno de los componentes más un término que corresponde a la diferencia de entropía de cada componente multiplicada por la fracción de masa - volumen. En éste caso, la fracción masa - volumen del no Newtoniano, esto es,

$$s_m = s_n + \chi_{nn} (s_{nn} - s_n). \quad (\text{IV.2.4})$$

Una vez definida la entropía total de la mezcla en términos de la entropía de los constituyentes, el balance de entropía (IV.2.1) se escribe para el exceso de entropía como,

$$\rho_m \frac{d}{dt} \chi_{nn} (s_{nn} - s_n) + \rho_m \frac{d}{dt} s_n + \nabla \cdot \mathbf{J}_m = \sigma_m. \quad (\text{IV.2.5})$$

En el caso de una sola componente, es decir que χ_m sea cero, el balance de entropía se reduce a la siguiente expresión para una sola componente,

$$\gamma_n \frac{d}{dt} s_n + \nabla \cdot \mathbf{J}_n = \sigma_n \quad (\text{IV.2.6})$$

con γ_n la densidad local del fluido Newtoniano, J_n el flujo de entropía del fluido Newtoniano y σ_n el término de producción de entropía. Sustituyendo (IV.2.6) en (IV.2.5) obtenemos,

$$\rho_m \frac{d}{dt} \chi_{nn} s_r + \nabla \cdot \mathbf{J}_{S_{nn}} - \mathbf{J}_{S_n} \cdot \nabla \frac{\phi_n}{\chi_n} = \frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} \sigma_{s_{nn}} \quad (\text{IV.2.7})$$

La expresión (IV.2.7) representa el balance del excedente de entropía en la mezcla. Como se puede ver los nuevos términos que aparecen en la ecuación (IV.7) son: el flujo de entropía correspondiente al fluido no Newtoniano, el flujo de entropía transportado por el gradiente de la fracción de masa - volumen del fluido Newtoniano, también aparece un término de producción de entropía asociada al fluido no Newtoniano. Estos nuevos términos esta definidos de la siguiente manera:

$$\frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} \mathbf{J}_{nn} = \mathbf{J}_m - \frac{\phi_n}{\chi_n} \mathbf{J}_n \quad (\text{IV.2.8})$$

$$\frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} \sigma_n = \sigma_m - \frac{\phi_n}{\chi_n} \sigma_n$$

El primer término en (IV.2.8) define el flujo de entropía asociado al fluido no-Newtoniano y el segundo define a la producción de entropía asociado también al no Newtoniano.

Sabemos que la entropía es una función escalar que se expresa como una función de las variables de estado termodinámico correspondientes a la densidad ρ y la energía interna ε de acuerdo con,

$$s_m = s_m(\rho_m, \varepsilon_m). \quad (\text{IV.2.9})$$

Aquí ρ_m es la densidad y ε_m es la energía interna de la mezcla. Al considerar que la entropía de una mezcla se puede escribir como la suma de las entropías individuales de cada componente se escribirá la ecuación (IV.2.9) en términos de la densidad de entropía de cada constituyente, esto es,

$$\rho_m s_m(\rho_m, \varepsilon_m) = \rho_n s_n(\rho_n, \varepsilon_n) + \rho_{nn} s_{nn}(\rho_{nn}, \varepsilon_{nn}). \quad (\text{IV.2.10})$$

Dividiendo la ecuación (IV.2.10) por ρ_m y expresando la entropía relativa en términos de χ_m obtenemos que,

$$s_m(\rho_m, \varepsilon_m) = s_n(\rho_n, \varepsilon_n) + \chi_{nn} [s_{nn}(\rho_{nn}, \varepsilon_{nn}) - s_n(\rho_n, \varepsilon_n)]. \quad (\text{IV.2.11})$$

La igualdad en (IV.2.11) nos permite separar la entropía de la mezcla en dos términos, uno para la entropía asociada al fluido Newtoniano y el segundo término puede ser usado para evaluar el exceso de entropía debido a los cambios de estado de la mezcla originados por los

cambios de masa y volumen entre cada componente. Sustituyendo la ecuación (IV.2.11) en la ecuación (IV.2.7) y realizando operaciones se obtiene,

$$\rho_m \chi_{mn} \left(\frac{\partial s_{mn}}{\partial \rho_{mn}} \frac{d}{dt} \rho_{mn} - \frac{\partial s_n}{\partial \rho_n} \frac{d}{dt} \rho_n \right) + \rho_m \chi_{mn} \left(\frac{\partial s_{mn}}{\partial \varepsilon_{mn}} \frac{d}{dt} \varepsilon_{mn} - \frac{\partial s_n}{\partial \varepsilon_n} \frac{d}{dt} \varepsilon_n \right) - s_r \nabla \cdot \mathbf{J}_{nmm} + \nabla \cdot \frac{\phi_{nn}}{\chi_{mn}} \mathbf{J}_{S_{nn}} + \mathbf{J}_{S_n} \cdot \nabla \frac{\phi_n}{\chi_n} = \frac{\phi_{mn}}{\chi_{mn}} \sigma_{S_{nn}} \quad (IV.2.12)$$

La ecuación (IV.2.12) representa el balance de entropía en términos de las variaciones de las variables de estado de cada líquido. Ellas contribuyen a la producción de entropía de la componente no Newtoniana. Con objeto de tomar en cuenta el cambio en el tiempo de cada variable de estado se considerarán las ecuaciones de balance obtenidas en el capítulo III. Al tomar en cuenta dichas ecuaciones estamos condicionando el tipo de proceso que seguirán los flujos y por consiguiente la producción de entropía resultante.

IV.3 Producción de entropía

Con objeto de escribir los dos paréntesis en la ecuación (IV.1.12), el primero correspondiente a los cambios de entropía debida a los cambios de la densidad de cada componente, y el segundo correspondiente a los cambios de entropía debidos a la energía interna de cada componente en términos de las ecuaciones de balance de concentraciones de masa y volumen

obtenidas en el capítulo III, se introducirán las ecuaciones (III.2.10) y (II.2.7) en (IV.2.12) obteniendo los siguientes resultados,

a) para el caso del primer paréntesis

$$\rho_m \chi_{mn} \left(\frac{\partial s_{mn}}{\partial \rho_{mn}} \frac{d}{dt} \rho_m \chi_{mn} - \frac{\partial s_n}{\partial \rho_n} \frac{d}{dt} \rho_m \chi_n \right) = \rho_m^2 \chi_{mn} \left(\chi_{nn} \frac{\partial s_{mn}}{\partial \rho_m} - \chi_n \frac{\partial s_n}{\partial \rho_n} \right) \nabla \cdot \mathbf{u}_m$$

(IV.3.13)

$$- \chi_{nn} \left(\frac{\partial}{\partial \chi_{nn}} (s_{nn} - s_n) \right) \nabla \cdot \mathbf{J}_{nmm}$$

En esta relación el primer término después del lado derecho del signo igual significa, de acuerdo con la termodinámica del equilibrio, una relación entre las presiones de cada fluido.

Aquí las presiones termodinámicas están definidas por $\frac{1}{T_{nn}} p_{nn} = \left(\frac{\partial s_{nn}}{\partial \rho_{nn}} \right)_e$ y

$$\frac{1}{T_n} p_n = \left(\frac{\partial s_n}{\partial \rho_n} \right)_e.$$

El segundo paréntesis está relacionado con el potencial químico μ_p entre los fluidos. \mathbf{J}_{nmm} representa el flujo de masa de la componente no Newtoniana.

b) El segundo paréntesis está asociado, como se mencionó, con los cambios de la entropía debido a los cambios de energía interna de cada componente de la mezcla. En este caso sustituyendo la ecuación de balance de energía interna mostrado en la ecuación (III.4.41) que

relaciona al flujo de calor de la componente no Newtoniana, el transporte de calor por la componente Newtoniana por gradientes de masa, la potencia de esfuerzos desarrollados en la mezcla por los esfuerzos de ambos líquidos y finalmente los cambios de energía debidos a los mismos cambios de masa. Es por tal razón que se obtiene la siguiente relación,

$$\begin{aligned} \rho_m \chi_{nn} \left(\frac{\partial s_{nm}}{\partial \varepsilon_{nn}} \frac{d}{dt} \varepsilon_{nm} - \frac{\partial s_n}{\partial \varepsilon_n} \frac{d}{dt} \varepsilon_n \right) &= \rho_m \chi_{nn} \left(\frac{1}{T_{nm}} - \frac{1}{T_n} \right) \frac{d}{dt} \varepsilon_{nm} + \frac{1}{T_n} \varepsilon_n \nabla \cdot \mathbf{J}_{nmm} + \\ \chi_{nn} \frac{1}{T_n} \frac{\partial \Phi_r}{\partial \chi_{nn}} \nabla \cdot \mathbf{J}_{nmm} - \frac{1}{T_n} \nabla \cdot \left(\mathbf{q}_{nm} \frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} \right) - \frac{1}{T_n} \mathbf{q}_n \cdot \nabla \frac{\phi_n}{\chi_n} + \frac{1}{T_n} \frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} \boldsymbol{\pi}_{nm} : \nabla \mathbf{u}_n + \\ \frac{1}{T_n} \frac{\phi_n}{\chi_n} \boldsymbol{\pi}_n : \nabla \frac{\mathbf{J}_{nmm}}{\rho_m \chi_n} - \frac{1}{2T_n} \rho_m \left(\frac{\mathbf{J}_{nmm}}{\rho_m \chi_n} \right)^2 \frac{d}{dt} \left(\frac{\chi_n}{\chi_{nn}} \right) - \frac{1}{T_n} \left(\frac{\mathbf{J}_{nmm}}{\rho_m \chi_n} \right) \rho_m \frac{d}{dt} \left(\frac{\mathbf{J}_{nmm}}{\rho_m \chi_n} \right) \end{aligned} \quad (\text{IV.3.14})$$

En la deducción de esta ecuación se utilizó la definición de temperatura de acuerdo con la

relación clásica dada por, $\frac{1}{T_n} = \left(\frac{\partial s_n}{\partial \varepsilon_n} \right)_{\rho_n}$ y $\frac{1}{T_{nn}} = \left(\frac{\partial s_{nn}}{\partial \varepsilon_{nn}} \right)_{\rho_{nn}}$.

Dado que tenemos dos temperaturas podemos considerar por hipótesis de trabajo el caso isotérmico, entonces, $T_{nm} = T_n = T$, y así el primer término de la ecuación anterior se hace cero, con lo cuál obtenemos,

$$\rho_m \chi_{nn} \left(\frac{\partial s_{nm}}{\partial \varepsilon_{nn}} \frac{d}{dt} \varepsilon_{nn} - \frac{\partial s_n}{\partial \varepsilon_n} \frac{d}{dt} \varepsilon_n \right) = \frac{1}{T} \varepsilon_n \nabla \cdot \mathbf{J}_{nmm} + \chi_{nn} \frac{1}{T} \frac{\partial \Phi_r}{\partial \chi_{nn}} \nabla \cdot \mathbf{J}_{nmm}$$

$$- \frac{1}{T} \nabla \cdot \left(\mathbf{q}_{nn} \frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} \right) - \frac{1}{T} \mathbf{q}_n \cdot \nabla \frac{\phi_n}{\chi_n} + \frac{1}{T} \frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} \pi_{nn} : \nabla \mathbf{u}_n + \quad (\text{IV.3.15})$$

$$\frac{1}{T} \frac{\phi_n}{\chi_n} \pi_n : \nabla \frac{\mathbf{J}_{nmm}}{\rho_m \chi_n} - \frac{1}{2T} \rho_m \left(\frac{\mathbf{J}_{nmm}}{\rho_m \chi_n} \right)^2 \frac{d}{dt} \left(\frac{\chi_n}{\chi_{nn}} \right) - \frac{1}{T} \left(\frac{\mathbf{J}_{nmm}}{\rho_m \chi_n} \right) \rho_m \frac{d}{dt} \left(\frac{\mathbf{J}_{nmm}}{\rho_m \chi_n} \right)$$

Introduciendo este par de ecuaciones (IV.3.15) y (IV.3.14), en (IV.1.13), obtenemos la siguiente expresión,

$$- \rho_{nn} \left(\frac{\partial s_r}{\partial \chi_{nn}} - \frac{1}{T} \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial \chi_{nn}} \right) \nabla \cdot \mathbf{J}_{nmm} - \rho_m^2 \chi_{nn} \left(\chi_{nn} \frac{\partial}{\partial \rho_{nn}} s_{nm} - \chi_n \frac{\partial}{\partial \rho_n} s_n \right) \nabla \cdot \mathbf{u}_m -$$

$$\left(\frac{1}{T} \right) \nabla \cdot \frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} \mathbf{q}_{nn} - \left(\frac{1}{T} \right) \left(\mathbf{q}_n \cdot \nabla \frac{\phi_n}{\chi_n} \right) + \frac{\phi_n}{T \chi_n} \pi_n : \nabla \frac{\mathbf{J}_{nmm}}{\rho_m \chi_n} + \frac{\phi_{nn}}{T \chi_{nn}} \pi_{nn} : \nabla \mathbf{u}_m -$$

$$\quad (\text{IV.3.16})$$

$$\frac{\mathbf{J}_{nmm}}{T \chi_{nn}} \cdot \left(\nabla \cdot \left(\frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} \pi_{nn} \right) + \pi_n \cdot \nabla \frac{\phi_n}{\chi_n} \right) +$$

$$\nabla \cdot \frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} \mathbf{J}_{s_{nm}} + \mathbf{J}_{s_n} \cdot \nabla \frac{\phi_n}{\chi_n} - \frac{1}{2T} \left(\frac{\mathbf{J}_{nmm}}{\rho_m \chi_{nn}} \right)^2 \frac{d}{dt} \left(\frac{\chi_n}{\chi_{nn}} \right) = \frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} \sigma_{s_{nn}}$$

Aquí en (IV.3.16) se sustituyó la diferencia $s_{nn} - s_n$ por s_r , donde s_r representa el exceso de entropía entre los fluidos. Si nosotros definimos g_r como la energía libre relativa entre los dos fluidos, y g_r^i , la energía relativa en su interface, definidas respectivamente como,

$$g_r = \epsilon_r - s_r T \quad \text{y} \quad g_r^i = \Phi_r - s_r T, \quad (\text{IV.3.17})$$

podemos sustituirlas en las ecuación (IV.3.16) y obtener,

$$\begin{aligned} & \rho_{nn} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial g_r^i}{\partial \chi_{nn}} \right) \nabla \cdot \mathbf{J}_{nmm} - \rho_m^2 \chi_{nn} \left(\chi_{nn} \frac{\partial s_{nn}}{\partial \rho_{nn}} - \chi_n \frac{\partial s_n}{\partial \rho_n} \right) \nabla \cdot \mathbf{u}_m - \\ & \frac{1}{T} \nabla \cdot \frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} \mathbf{q}_{nn} + \frac{1}{T} \left(\frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} \pi_{nn} : \nabla \mathbf{u}_m \right) - \frac{1}{T} \mathbf{q}_n \cdot \nabla \frac{\phi_n}{\chi_n} + \\ & \frac{\phi_n}{\chi_n} \pi_n : \nabla \frac{\mathbf{J}_{nmm}}{\rho_m \chi_n} - \frac{\mathbf{J}_{nmm}}{T \rho_m \chi_{nn}} \cdot \rho_m \frac{d}{dt} \frac{\mathbf{J}_{nmm}}{\rho_m \chi_{nn}} + \\ & \nabla \cdot \frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} \mathbf{J}_{s_{nn}} - \mathbf{J}_{s_n} \cdot \nabla \frac{\phi_n}{\chi_n} - \frac{1}{2T} \left(\frac{\mathbf{J}_{nmm}}{\rho_m \chi_{nn}} \right)^2 \frac{d}{dt} \left(\frac{\chi_n}{\chi_{nn}} \right) = \frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} \sigma_{s_{nn}} \end{aligned}$$

(IV.3.18)

Con objeto de obtener información de la ecuación (IV.3.18) se seguirá la convención de TIL identificando a $\mathbf{J}_{s_{nn}}$ y \mathbf{J}_{s_n} por,

$$\mathbf{J}_{s_{nn}} = \frac{\mathbf{q}_{nn}}{T} - \frac{\mathbf{J}_{nnm}}{T} \left(\left(\chi_{nn} \frac{\partial \mathbf{g}_r^i}{\partial \chi_{nn}} + \mathbf{g}_r \right) + \frac{1}{2\chi_{nn}^2} \left(\frac{\mathbf{J}_{nnm}}{\rho_m \chi_n} \right)^2 \right) \quad (\text{IV.3.19a})$$

$$\mathbf{J}_{s_n} = \frac{\mathbf{q}_n}{T}, \quad (\text{IV.3.19b})$$

y además a,

$$\chi_{nn} \frac{\partial s_{nn}}{\partial \rho_{nn}} = \chi_n \frac{\partial s_n}{\partial \rho_n} \quad (\text{IV.3.19c})$$

Bajo estas condiciones llegamos a la siguiente expresión para la producción de entropía para el fluido no newtoniano,

$$\begin{aligned} & \frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} \mathbf{q}_{nn} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \left(\frac{1}{T} \frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} \right) \boldsymbol{\pi}_{nn} : \nabla \mathbf{u}_m + \frac{1}{T} \left(\frac{\phi_n \boldsymbol{\pi}_n}{\chi_n} : \nabla \frac{\mathbf{J}_{nnm}}{\rho_m \chi_n} \right) - \\ & \mathbf{J}_{nnm} \cdot \left[\nabla \frac{1}{T} \left(\chi_{nn} \frac{\partial \mathbf{g}_r^i}{\partial \chi_{nn}} + \mathbf{g}_r \right) - \frac{1}{T} \frac{\mathbf{J}_{nnm}}{\rho_m \chi_{nn}} \cdot \left(\nabla \cdot \frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} \boldsymbol{\pi}_{nn} + \boldsymbol{\pi}_n \cdot \nabla \frac{\phi_n}{\chi_n} \right) \right] - \end{aligned} \quad (\text{IV.3.20})$$

$$\mathbf{J}_{nnm} \cdot \nabla \left[\frac{1}{2\chi_{nn}^2 T} \left(\frac{\mathbf{J}_{nnm}}{\rho_m \chi_{nn}} \right)^2 \right] = \frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} \sigma_{S_{nn}}$$

La ecuación (IV.3.20) representa a la producción de entropía como una suma de productos de fuerzas y flujos.

IV.4 Relaciones constitutivas

De acuerdo con los postulados de TIL, de hecho aquél postulado que establece la existencia de relaciones lineales entre fuerzas y flujos permite establecer las siguientes relaciones constitutivas:

1. La siguiente ecuación establece una relación entre el flujo de difusión de masa, de una de las componentes de la mezcla, con sus fuerzas, esta es

$$\begin{aligned}
 \mathbf{J}_{nmm} = & \frac{\chi_{nn}}{\phi_{nn}} L_{jj1} \nabla \left(\frac{1}{T} \left(\chi_{nn} \frac{\partial g_r^i}{\partial \chi_{nn}} + g_r \right) \right) + \frac{\chi_{nn}}{\phi_{nn}} L_{jq2} \nabla \frac{1}{T} - \\
 & L_{jj3} \left[\frac{\chi_n}{\rho_m T \phi_{nn}} \left(\nabla \cdot \frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} \pi_{nn} + \pi_n \cdot \nabla \frac{\phi_n}{\chi_n} \right) \right] - \\
 & L_{jj4} \nabla \left[\frac{1}{2 \chi_{nn}^2 T} \left(\frac{\mathbf{J}_{nmm}}{\rho_m \chi_{nn}} \right)^2 \right]
 \end{aligned} \tag{IV.4.21}$$

En la ecuación (IV.4.20), L_{jj1} , L_{jq2} , L_{jj3} y L_{jj4} son coeficientes de transporte desconocidos. El subíndice j indica que provienen de la relación entre el flujo de difusión con sus fuerzas respectivas. El subíndice q del coeficiente L_{jq2} significa que corresponde al término asociado al flujo de calor.

2. Para el tensor de presiones del fluido no Newtoniano se escribe la siguiente relación entre flujos y fuerzas,

$$\pi_{nm} = L_{\pi_{nn}\pi_{nn}1} \frac{1}{T} \nabla \mathbf{u}_m + \frac{c_{nn}}{c_n} L_{\pi_{nn}\pi_n2} \nabla \frac{\mathbf{J}_{nmm}}{\rho_m \chi_n}, \quad (\text{IV.4.22a})$$

y para el Newtoniano,

$$\pi_n = L_{\pi_n\pi_n1} \frac{c_n}{T c_m} \nabla \frac{\mathbf{J}_{nmm}}{\rho_m \chi_m} + L_{\pi_n\pi_{nn}2} \nabla \mathbf{u}_m \quad (\text{IV.4.22b})$$

respectivamente. Los coeficientes $L_{\pi_{nn}\pi_n1}$ y $L_{\pi_n\pi_{nn}1}$, así como $L_{\pi_n\pi_n2}$ y $L_{\pi_{nn}\pi_{nn}2}$, son coeficientes de transporte fenomenológicos indeterminados para los tensores de esfuerzos. Es importante destacar de las relaciones (IV.4.22 a y b) que ellas son idénticas en cuanto a los términos que las componen, lo cuál es lógico o era de esperarse debido a que las ecuaciones de movimiento para los flujos (III.22) o (III.23) son equivalentes.

- i) Finalmente la ecuación constitutiva asociada al vector flujo de calor se escribe en los siguientes términos,

$$\mathbf{q}_{nn} = \frac{\chi_{nn}}{\phi_{nn}} \left[L_{qq1} \nabla \frac{1}{T} + L_{qj2} \nabla \left(\frac{1}{T} \left(\chi_{nn} \frac{\partial \mathbf{g}_r^i}{\partial \chi_{nn}} + \mathbf{g}_r \right) \right) \right] -$$

(IV.4.23)

$$L_{qj3} \frac{\chi_{nn}}{\phi_{nn}} \left[\frac{1}{T \rho_m \chi_{nn}} \left(\nabla \cdot \frac{\phi_{mn}}{\chi_{nn}} \pi_{nn} + \pi_n \cdot \nabla \frac{\phi_n}{\chi_n} \right) \right].$$

Aquí en esta ecuación (IV.4.23) los coeficientes fenomenológicos L_{qq1} , L_{qji} $i=2,3$ corresponden a los flujos de calor y masa respectivamente, y ellos son desconocidos.

Los coeficientes de transporte que aparecen en estas ecuaciones están asociados a fenómenos cruzados y son dependientes de las fracciones de masa-volumen. Nosotros podemos constatar que no tenemos una forma cuadrática para la producción de entropía y por lo tanto podríamos obtener coeficientes fenomenológicos negativos. Un análisis de las ecuaciones (IV.4.21), (IV.4.22 a y b) y (IV.4.23) nos permiten extraer útiles consecuencias sobre el comportamiento difusivo de la mezcla binaria y que serán discutidas en la siguiente sección.

Referencias.

A continuación se escriben diferentes libros de termodinámica de procesos irreversibles. En general el procedimiento para establecer las relaciones entre flujos y fuerzas es el mismo, la diferencia principal radica en el detalle de su deducción.

1. De Groot S. R., Mazur . P. "Non equilibrium thermodynamics". Edt. Dover. 1984 García-Colín S. L. " Termodinámica de Procesos Irreversible . Colección CBI. Edt. UAM. 1990
2. De Groot S. R., Mazur . P. "Non equilibrium thermodynamics". Edt. Dover. 1984
3. Truesdell. C. "Termodinámica Racional". Edt. Revertè.S.A. 1973
4. Gyarmati. I. "Non-equilibrium thermodynamics. Engineering Science Library. Springer-Verlag, Berlin 1970.
5. Prigogine. I. "Thermodynamic of Irreversible processes". Interscience Publishers, Jhon Wiley & Sons.1955.
6. Muller I. Ruggeri Tommaso. "Extended Thermodynamics". Edt. Springer-Verlag.1991
7. Wisniewski.S. Staniszeweski. B. Szysmanik. R. "Thermodynamic of non equilibrium processes" D. Reidel Publishing company. PWN- Plish scientific publishers. Warsowa. 1976.

Capítulo V

Discusión de las Ecuaciones Constitutivas

Uno de los aportes de la Termodinámica Irreversible Lineal TIL conjuntamente con la hipótesis de Onsager es que permite construir, cerca del equilibrio termodinámico local, las ecuaciones constitutivas clásicas de Fick, Newton y Fourier que permiten cerrar el conjunto de ecuaciones de balance de la hidrodinámica. En este trabajo también hemos construido un conjunto de ecuaciones constitutivas (IV. 4.24))17-20) para los flujos de masa J_{nm} , esfuerzo π_{nm} y flujo de calor q_{nm} , en función de la temperatura T , velocidad de una de las componentes u_m , la energía libre en las interfaces g_r^i , la energía libre de una de las componentes g_r , la concentración de masa volumen χ_{nm} , la velocidad del centro de masa de todo el fluido u_m , la densidad de todo el fluido ρ_m . Estas nuevas ecuaciones están acopladas entre sí y por consiguiente no son linealmente independientes. Dado que los flujos son los mismos que los flujos clásicos podemos decir que las nuevas ecuaciones constitutivas son generalizaciones de las clásicas para fluidos miscibles e incompresibles. Los nuevos términos que aparecen en ellas amplían la descripción hidrodinámica para sistemas mezclables contribuyendo a una mejor aproximación a los hechos experimentales mencionados en la sección II y que retomaremos como discusión en esta sección.

V.1 Procesos de difusión anómala

Como se mencionó en la introducción y el capítulo II, una de las propiedades físicas que contribuyen a la existencia de difusión anómala se debe principalmente al tamaño y la forma de los constituyentes que intervienen en una mezcla. Estas dos propiedades están involucradas en las ecuaciones constitutivas obtenidas a través de los nuevos términos que aparecen y que trataremos de explicar.

V.1.1 Proceso de difusión cerca de equilibrio termodinámico.

Como se mencionó en el capítulo I, la difusión de fluidos miscibles produce varios fenómenos de interés tanto por su aplicación industrial como teórico y experimental. Un aspecto importante es la formación de estructuras por agregación molecular y por la separación de fases. Sobre este tema se han desarrollado muchas técnicas experimentales cuyos objetivos tratan de relacionar la formación de estructuras nucleación[N] y/o descomposición espinodal [SD] con la concentración a través de la difusión y en el análisis de los datos con el factor de estructura. Así por ejemplo se encuentran diversos trabajos en este campo realizados por, Takeji [1], Fujioka et al[2,3], Bunkin et al. [4] Lai y Fuller[5], Beysenes et al [6], Laradji et al [7] entre otros.

Desde el punto de vista teórico varios mecanismos han sido propuestos con objeto de

asociar la relación entre concentración y las propiedades reológicas y difusivas en la mezcla de fluidos. Así por ejemplo el trabajo ya mencionado en el capítulo II de Korteweg de Vries por Joseph et al [8]. En metalurgia con sólidos fundidos cerca de la transición de fase, el trabajo de Cahn [9] y posteriormente de Cahn e Hilliard [10]. Estas teorías se han expuesto en el marco de la teoría del campo promedio. Posteriormente Rangel-Nafail et al, realizo un estudio de la descomposición espinodal y la nucleación analizando potenciales termodinámicos [11]. Recientemente, Helfand y Fredrikson (HF)[12] desarrollaron un modelo hidrodinámico para un fluido no Newtoniano (polimérico) basado en el modelo de Rouse y la mecánica estadística modificando las ecuaciones de balance al tomar en cuenta efectos de cambios de masa o fracciones de volumen. Otros resultados se han obtenido de la teoría de la dinámica crítica de Halperin y Hohenberg [13] quienes propusieron el modelo H para soluciones moleculares. Kolospiros et al[14] propusieron ecuaciones del tipo de Maxwell-Cattaneo-Vernotte con objeto de analizar los problemas de difusión en sólidos poliméricos con gases. Larson [15] propuso un conjunto de ecuaciones constitutivas para mezclas y soluciones y ha hecho un estudio comparativo con los modelos de Helfand et al, Osaki y Doi, Rangel-Nafail et al y otros [16]. Onuki [17] a través de la teoría de Helfand y incluyó efectos elásticos en las ecuaciones hidrodinámicas. Doi y Onuki [18], tomando en consideración la idea de "velocidad de tubo" introducida por Brochard propusieron un conjunto de ecuaciones hidrodinámicas fenomenológicas obtenidas por un principio variacional de Rayleigh, con objeto de estudiar el factor de estructura y la

relajación reológica y predecir inhomogeneidades en la mezcla de fluidos. Milner[19] a través de ecuaciones de Focker- Plank propuso un modelo hidrodinámico para soluciones poliméricas introduciendo propiedades elásticas al entablado de polímeros del modelo de Rouse. Uno de los artículos más recientes es de Sobolev [20] quién propuso un modelo que toma en cuenta las propiedades inhomogeneas de un medio considerando para esto distintas propiedades físicas de transmisión de los efectos térmicos y de masa. De hecho propone la existencia de dos temperaturas una para cada componente y establece una relación entre los medios vía argumentos de la termodinámica extendida con resultados que mejoran la descripción del comportamiento de los sistemas al relajar al equilibrio. Langer [37] mejoró los métodos computacionales sobre la descomposición espinodal. Binder [21] ha hecho una revisión sobre descomposición espinodal tomando en cuenta el modelo de Ginzburg – Landau. Mavrantzas y Beris [22] con la teoría de Brackets de Poisson también han propuesto nuevas ecuaciones hidrodinámicas con objeto de analizar los cambios de concentración por flujos inducidos.

Como podemos ver el problema de la nucleación y la descomposición espinodal es un tema actual que aunque investigado desde hace tiempo sigue presentando controversias. Existen modelos importantes como el de Kolospiros et al, ó el de Helfand y Fredrickson tratando de destrabar algunos puntos de conflicto en medios metálicos y poliméricos. Así por ejemplo, Helfand y Fredrickson cuestionan severamente al modelo de Rangel-Nafail debido a que utilizó argumentos de la

termodinámica clásica. Con dicho modelo no es posible predecir el factor de estructura de la solución fluyente. Por otra parte el modelo de Rangel – Nafail predice que un corrimiento en la temperatura crítica induce descomposición espinodal cuando la separación de fase ocurre [11]. A diferencia del modelo de Rangel et al, el modelo de Helfand et al, esta basado en argumentos de la teoría cinética con él es posible determinar el factor de estructura y este predice que tal corrimiento no es posible para obtener descomposición espinodal. . La idea esencial en la teoría de HF es que las fluctuaciones de concentración, las cuales existen en el fluido estando en reposo, pueden ser amplificadas y distorsionada por esfuerzos visco- elásticos de flujo inducido, de esta manera se afecta la turbidez y dispersión de la luz. Así entonces, la teoría de HF es más compleja que la teoría de Rangel –Nafail et al, tomando en cuenta el tamaño y la forma en las fluctuaciones de la concentración y tiene una fundamentación teórica más formal. Sin embargo la controversia entre la teoría de Rangel –Nafail et al y la de HF sigue abierta debido a que en experimentos reciente llevados a cabo por Bunkin et al[4], obtienen descomposición espinodal tomando en cuenta un corrimiento en la temperatura crítica.

El modelo que se está presentando permite obtener un conjunto de ecuaciones hidrodinámicas. Como ya se vio en el capítulo III. En el capítulo IV, se obtuvo un conjunto de ecuaciones constitutivas (IV.3.22-26) a partir de la TIL. Una de las preguntas que surge entonces es sobre el alcance y limitaciones de las ecuaciones así

determinadas y como podemos comparar con los otros casos. Así pues se comenzará por el caso de la difusión con los siguientes comentarios de la ecuación (IV.3.22) y su relación con otros resultados. Sea,

$$\mathbf{J}_{nmm} = D_{11} \nabla \left(\chi_{nn} \frac{\partial \mathbf{g}_r^i}{\partial \chi_{nn}} + \mathbf{g}_r \right) - D_{13} \left[\frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} \nabla \cdot \boldsymbol{\pi}_{nn} + \boldsymbol{\pi}_{nn} \cdot \nabla \frac{\phi_{nn}}{\chi_{nn}} + \boldsymbol{\pi}_n \cdot \nabla \frac{\phi_n}{\chi_n} \right],$$

(V.2.1)

Con,

$${}_j L_{11} \frac{\chi_{nn}}{T \phi_{nn}} = D_{11}; \quad {}_j L_{13} \frac{\chi_n}{T \rho_m \phi_{nn}} = D_{13}.$$

(V.2.2)

Aquí, D_{11} y D_{13} son coeficientes de difusión que dependen de las fracciones de masa y volumen. Como se observa, el término correspondiente a los gradientes de temperatura no se ha tomado en cuenta por lo que no se considera la existencia de doble difusión. Una primera observación sobre los coeficientes de difusión es su dependencia de las fracciones de volumen y masa tal como lo a propuesto tanto Acrivos [23] como Joseph et al [8]

El primer término dentro del paréntesis en la ecuación (IV.2.1) esta dado por

$\left(\chi_{nn} \frac{\partial g_r^i}{\partial \chi_{nn}} + g_r \right)$ que se identificaría de acuerdo con la teoría de Osaki y Doi [18]

como la presión osmótica [16] siempre y cuando $\frac{\partial g_r^i}{\partial \chi_{nn}} \leq 0$ ¿Que significado tiene

esta condición? Desde el punto de vista de la termodinámica clásica esta relación por definición corresponde al potencial químico μ_r entre las componentes y evidentemente es negativa [24,25,26] para poder definir las relaciones lineales entre flujos y fuerzas. De acuerdo con Osaki y Doi, la presión osmótica explica en parte el comportamiento anómalo de la difusión hacia adentro de un sistema cono y plato en flujo de corte. También el gradiente de presión osmótica es responsable de un flujo secundario que origina inhomogeneidades en la concentración. En orden de poder evaluar la presión osmótica uno puede recurrir siempre a la expresión de la energía libre propuesta por Flory-Huggins en 1953, a saber,

$$g = \frac{k_B T}{v} \left[(1-\chi) \ln(1-\chi) + \frac{\chi}{c} \ln \chi + \xi \chi (1-\chi) \right] \quad (V.2.3)$$

Aquí, v es el volumen específico de una molécula del solvente, c es la fracción de concentración entre polímero a solvente y χ es un parámetro de interacción polímero - solvente.

A continuación se escribirá la ecuación de difusión de Helfand y Fredrickson con objeto de conocer su propuesta y comparar con el resultado obtenidos en este trabajo. La ecuación de difusión de la teoría de HF es la siguiente [12],

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi + \mathbf{u} \cdot \nabla \phi - \frac{\lambda}{\kappa_B T} \nabla \cdot \left(\phi \nabla \frac{\delta H}{\delta \phi} \right) + \frac{\lambda}{\kappa_B T} \nabla \nabla : \pi = \Theta(t), \quad (V.2.4)$$

Aquí ϕ es la fracción de volumen. Esta ecuación y la de balance del ímpetu son similares a las propuestas por el modelo H de la dinámica crítica. La teoría de HF fue derivada proyectando una descripción microscópica de Rouse de la dinámica de polímeros sobre las variables $[\phi, \mathbf{u}, \pi]$. Los términos segundo y tercero, antes del signo igual, se originan de la convección y disipación del flujo. H no incluye la parte elástica del Hamiltoniano, La parte elástica se manifiesta en el cuarto término. Este término no se presenta en el modelo H, y representa un flujo difusivo originado de esfuerzos elásticos inhomogéneos (poliméricos) en el fluido. Para el análisis lineal se toma el potencial químico dado por, $\frac{\delta g}{\delta c} = \left[\varepsilon - \alpha^2 \nabla^2 \right] \delta c$, obtenido de una aproximación de fase caótica para soluciones poliméricas, donde $\varepsilon = (N\phi_0)^{-1} + (1-\phi_0)^{-1} - 2\chi$ y $\alpha^2 = R_g^2 / 3N\phi_0$, Doi - Edwards [27]. Entonces el equilibrio espinodal ocurre cuando ε es cero. Para el modelo de Rouse los coeficientes de Onsager en el tercer y en el cuarto término de la ecuación (V.2.4) son iguales y están dados por $\lambda = \kappa_B T / \zeta$, donde ζ es el coeficiente de fricción del

monómero. HF hacen notar que quizá una teoría no lineal podría renormalizar los dos coeficientes diferentemente. El último término corresponde a ruido blanco Gaussiano con covariancia que satisface el teorema de fluctuación – disipación. Esta covariancia depende de la variable ϕ pero a ordenes pequeños en las inhomogeneidades o cuando la aplicación se hace sobre el promedio de fluctuaciones ϕ puede ser reemplazada por ϕ_0 .

Comparando la relación (V.2.1) de éste trabajo respecto al modelo de Helfand y Fredrickson y al modelo de pseudo termodinámica de Rangel-Nafail et al [11], apreciamos lo siguiente:

- 1) En el análisis del primer paréntesis de la ecuación (V.2.1) observamos que todo este término corresponde a la presión osmótica de la teoría presentada por Rangel-Nafail et al, sin embargo vemos que el primer término dentro del paréntesis corresponde efectivamente al potencial químico, de la teoría de Helfand y Fredrickson. El segundo término dentro del primer paréntesis de (V.2.1) corresponde a la energía libre relativa. Este término fue propuesto por Marrucci [28] quién argumentó sobre la existencia de gradientes de energía libre para explicar aspectos de la termodinámica de la difusión anómala que se presentan en flujos de Couette. Dicho análisis fue comentado por Brunn [29] y por Prakash y Mashelkar [30].

2) Respecto al término de la divergencia de los esfuerzos poliméricos que diferencia al modelo de Helfand y Fredrickson sobre el de Rangel-Nafail et al, vemos que si aparece en los resultados del modelo que se está proponiendo en este trabajo, tal como se muestra en el segundo paréntesis a la derecha del signo igual. De hecho no solo aparece la contribución de la divergencia del esfuerzo del fluido no Newtoniano, también la presencia de una contribución por el fluido Newtoniano a través de un transporte de dicho esfuerzo por gradiente de masa, mismos que son compensados por el transporte de esfuerzo del no Newtoniano y ellos son importantes cuando el flujo es obviamente inhomogéneos. Este resultado es quizá la contribución más importante a partir de TIL. Estos resultados son corroborados por los resultados de Aubert y Tirrel [41].

3) Una última observación sobre la relación (IV.2.1) se refiere a su último término el cuál se identifica también con cambios espacio - temporal de los flujos como lo indica la ecuación (III.2.24), un análisis más a fondo entre la ecuación de balance de concentraciones de masa-volumen, nos muestra como la inclusión del flujo de masa en la de concentraciones nos conduce a una ecuación hiperbólica, que finalmente nos puede llevar a calcular el factor de estructura como es el caso

del modelo de Helfand y Fredrickson.

V.1.2 Generalización del Tensor de Esfuerzos

La ecuación constitutiva para el tensor de esfuerzos (V.1.18) o (V.1.19) relaciona el gradiente de la velocidad del centro de masa de la mezcla y el gradiente del flujo de masa del fluido no newtoniano. Sustituyendo la ecuación (IV.2.13) en (V.2.18) y asumiendo el caso estacionario, llegamos a la siguiente expresión,

$$\pi_{nn} = \mu \frac{1}{T} \nabla \mathbf{u}_m + \Gamma \nabla \nabla \left(\frac{1}{\rho_m \chi_n} \left(\chi_{nn} \frac{\partial g_r^i}{\partial \chi_{nn}} \right) + g_r \right), \quad (V.2.6)$$

Con μ y Γ dos constantes arbitrarias definidas en términos de,

$$\rho_{mn} L_{11} \frac{1}{T} = \mu \quad \text{y} \quad \frac{c_{mn}}{c_n} \rho_{mn} L_{12} D_{11} \frac{1}{T} = \Gamma \quad (V.2.7)$$

El primer termino en (V.2.6) representa la ley de Newton, pero el segundo termino representa las contribuciones al tensor de esfuerzos de los cambios de masa. Las ecuaciones constitutivas que involucran gradientes de masa se han identificado como fluidos de segundo gradiente de masa ó fluidos de Cahn-Hilliard, Shepperd [32] ó fluidos de Korteweg de Vries, [8].

V.1.3 Procesos de difusión no local- espacio temporal - cerca del equilibrio termodinámico

Cuando consideramos el segundo término en la ecuación de difusión (V.2.2), el término corresponde a la rapidez de cambio del flujo de difusión. La interpretación física de este término se da en términos de procesos rápidos que toman lugar lejos del equilibrio termodinámico. Brunn en 1987, propone la necesidad de una escala de tiempos difusiva que tome en cuenta procesos de difusión anómala que no son considerados en tiempos donde es válida la difusión Fickiana. En dicho trabajo Brunn demuestra que el flujo difusivo es controlado en parte por la divergencia del tensor de esfuerzos del fluido polimérico y dado que la ecuación constitutiva del tensor de esfuerzo polimérico sigue una ecuación de relajación, entonces el flujo de difusión adopta dichos tiempos. El modelo de Helfand y Fredrickson también establece la misma dependencia en la divergencia del tensor de esfuerzos poliméricos y un término de ruido blanco ya que su modelo está construido en términos de una hidrodinámica fluctuante. Al igual que Brunn[1986], Helfand y Fredrickson [1989], proponen una ecuación de relajación para el polímero y cierran su sistema de ecuaciones. Nuestros resultados confirman que el flujo de difusión depende del término de la divergencia del tensor de esfuerzos, ecuación (V.4.1) e incluyen además

la participación del transporte del fluido Newtoniano por lo que en este caso generalizan los resultados de Helfand y Fredrickson.

Otro de los resultados que deseamos resaltar está en el hecho de que la ecuación de difusión de Fick, da origen a una ecuación para las concentraciones de tipo hiperbólico las cuales predicen que la concentración en un sistema puede tener una velocidad de propagación máxima en cualquier lugar si se introduce en algún punto la masa de otro constituyente. Una tal propagación de masa instantáneamente es imposible y debemos asumir que si bien la ecuación de difusión tipo parabólico es correcta, esta debe ser aplicada cuando un tiempo suficiente largo a transcurrido, Morse y Feshbach[33], Sobolev [20]. Recientemente García-Colín y Olivares en una serie de trabajos sobre procesos fuera de equilibrio descritos por ecuaciones hiperbólicas [34,35,36] mostraron de primeros principios que efectivamente no hay tal paradoja de las ecuaciones de tipo parabólico, pero una ecuación de onda de tipo telegrafista (hiperbólica) es más adecuada a la descripción de procesos rápidos fuera de equilibrio termodinámico y este hecho confirma también la necesidad de diferentes escalas de tiempo en los diferentes procesos. Sobolev [20] también nos hace ver que no solo basta la no-localidad temporal para definir procesos anómalos, la no localidad espacial es importante, y en este aspecto el tamaño de los componentes del sistema es importante.

En este trabajo utilizando la ecuación (IV.2.2) y la ecuación (IV.2.10) es posible

obtener una ecuación de onda hiperbólica del tipo del telegrafista, independiente de la introducción de una ecuación de relajación para el esfuerzo polimérico por lo que hemos llamado procesos rápidos intermedios.

Insertando la ecuación (IV.2.21a) en (IV.2.17) obtenemos,

$$\mathbf{J}_{nm} = D_{11} \nabla \left(\chi_{nn} \frac{\partial \mathbf{g}_r^i}{\partial \chi_{nn}} + \mathbf{g}_r \right) - D_{13} \frac{d}{dt} \left(\frac{\mathbf{J}_{nm}}{\rho_m \chi_n} \right) \quad (\text{V.2.3})$$

Aquí D_{11} y D_{13} son coeficientes de difusión, pero en particular el coeficiente D_{13} debe tener unidades de un tiempo de relajación debido a las propiedades no locales espaciales, tal como, el tamaño en las fracciones de volumen. Esto es fácil de mostrar de la ecuación (V.2.2) donde definimos D_{13} . Haciendo un poco de álgebra se obtiene,

$$\rho_m \frac{\partial^2 \chi_{nn}}{\partial t^2} + \rho_m \frac{\partial \chi_{nn}}{\partial t} = -\nabla \cdot D_{12} \nabla \frac{1}{T} \left(\chi_{nn} \frac{\partial}{\partial \chi_{nn}} \mathbf{g}_r^i + \mathbf{g}_r \right) - \quad (\text{V.3.5})$$

$$\nabla \mathbf{u}_m \cdot \nabla \frac{\mathbf{J}_{nn}}{\rho_m \chi_{nn}} - \rho_m \mathbf{u}_m \cdot \frac{\partial}{\partial t} \chi_{nn}$$

Esta relación representa una ecuación de onda para la concentración de masa volumen. Es importante remarcar que la ecuación constitutiva para el flujo de masa

se obtiene de un proceso cuasilinear y cercano al equilibrio termodinámico. El punto es que, los casos de procesos rápidos se producen con variables rápidas y su estudio se ha desarrollado a través de otros modelos como son: la llamada termodinámica extendida [39,40,41,42] la termodinámica generalizada, etc. [38]. En lo que sigue trataremos de exponer como se pueden construir ecuaciones de balance fuera de equilibrio con variables rápidas y bajo que condiciones llegar a formular ecuaciones de onda como la anterior (V.2.4) para el tensor de presiones y el flujo de calor cercana al equilibrio local, Pérez-Guerrero [38].

Referencias

1. Takeji, Hashimoto "Structure formation in polymer mixtures by spinodal decomposition." Current topics in polymer science. Vol. II. Ottenbrite/Utracki/Inoue. Editors. Hanser publishers, Munich-Vienna-New York. 1987
2. Fujioka. K., Takebi. T. y Hashimoto. T., " Shear- induced homogenization of semidilute solution of polymer mixture. II. Composition dependence J.Chem.Phys., 98,-1, (1993).717-728
3. Inoue T. Ougizawa T. Miyasaka K. Development of modulated structure in polymer Blends. Current topics in polymer Science. Vol II. Ottenbrite/Utracki/Inoue. Editors. Hanser publishers, Munich-Vienna-New York. 1987
4. Bunkin. N. F., Lobehev, A. V., Lyakhov, G. A. Studies of spinodal decomposition in stratified solutions using laser methods. Physics-Upekhi 40(10=, 1997 1019-1034
5. Lai. J., Fuller, G. G., "Dynamic response of a near - critical polymer blend solution under oscillatory shear flow." J.Rheol. V40 - 1, (1996), 153-166
6. Beyesens D. Gbadamassi M. Boyer, L. Light – scattering study of a critical mixture with shear flow. Phys. Rev. Lett. 43-17,(1979)1253-1256
7. Laradji M. Mouritsen O.G., toxvaerd S., Spinodal decomposition in multicomponent fluid mixtures: A molecular dynamic study. Physical Rev. E. 53,

4-(1996)3673

8. Joseph.D.D and Renardy. Y.Y., "Fundamentals of two-fluid dynamics." Springer-Verlag. New York. 1993 Morse.
9. Cahn J.W. Trans. Metall. Soc. AIME. (1968),242
10. Cahn, J.W and Hilliard J. E. "Free Energy of a Non Uniform SystemI: Interfacial Free Energy" J. Chem. Phys. 28, 1954, 258
11. Rangél-Nafgail C. Metzner B. A., Wissbrum K. F. Analysis of stress-induced phase separations in polymer solutions. Macromolecules 17. (1984) 1187-1195
12. Helfand, E. and Fredrickson, G.H. "Large fluctuations in polymer solutions under shear." Phys. Rev. Lett, 62 -21 (1989). 2468-247
13. Hohenberg, P.C., Halperin, B.I "Theory of dynamic critical phenomena." Rev. Mod. Phys. 49-3, (1977), 435-47923]
14. Kalospiros S, Nikolaos, Ocone Raffaella, Astarita Gianni, and Meldon H. Jerry. "Analysis of Anomalous diffusion and relaxation in solid polymers." Ind. Eng. Chem. Res. V30, (1991), 851-864.
15. Larson. R.G. "Flow-induced mixing, demixing, and phase transitions in polymeric fluids". Rheologica Acta. 31 (1992).497-520
16. Larson R.G, Rheol. Acta. 31(1992), 213
17. Onuki. A. Phys rev. Lett 62. (1989)2472
18. Doi M. Onuki A. "Dynamic coupling between stress and composition in polymer solutions and blends". J. Phys. II. France 2(1992) 1631-1656
19. Milner. S. T. Hydrodynamics of semidilute polymer solutions. Phys Rev Lett. 66-

- 11, (1991) 14771480
20. Sobolev. S.L Local non-equilibrium transport models. *Physics. Uspekhi.* 40(10), (1997), 1043-1053
21. Binder. K Theory of first-order phase transitions. *Rep.Prog.Phys.* 50, (1987) 783-859
22. Mavrantaz V.G. Beris N. A. Modeling of the rheology and flow-induced concentration changes in polymer solutions. *Phys Rev. Lett.* 69-2,(1992)273-276
23. Acrivos Acrivos Andreas. "Shear induced particle diffusion in concentrated suspensions of noncolloidal particles. *Journal of rheology.*" Bingham Award lecture V39 - 5, (1995) 813-826
24. Gyarmati I. Non-equilibrium thermodynamics. Engineering science library. Springer-Verlag. 1970
25. García Colín L. S. Termodinámica de procesos fuera de equilibrio. Colección CBI. UAM-Iztapalapa. 1989
26. DeGroot S. R. and Mazur P. Non-equilibrium thermodynamics. Dover Publications 1984.
27. Doi. M. Edward. and S. F " The theory of polymer dynamics." Oxford University Press, Inc, 1986
28. Marrucci, G., "The free energy constitutive equation for polymer solutions from the dumbbell model." *Trans. Soc. Rheol.* 16, (1972), 321-330
29. Brunn, O. P., "Diffusion of polymer molecules: The need for a diffusive time scale." *Physica* 20D. (1986), 403-412

30. Prakash, J. Ravi. and Mashelkar, R. A. The diffusion tensor for Hookean dumbbells in steady
31. Aubert, J.H. M. Tirrel, "Macromolecules in nonhomogeneous velocity gradient fields,"
J.Chem. Phys." V72, (1980) 2694-2701.
32. Seppacher. P. "Thermodynamique des zones capillaires." Annales de Physique, V13, (1988),13-22
33. Morse, P. M. Feshbach. H., "Methods of Theoretical Physics." Vol. 1, pag 865. Mc. Graw-Hill Book Company, 1953
34. García-Colín, S. L., and Olivares-Robles, M. A., "Hyperbolic type transport equations," Phys.A V220, (1995), 165-172
35. Olivares-Robles, M. A. L. S. García Colín. On diferent derivations of telegrapher's type kinetic equations. JNET. 21(1996) 361-379
36. Olivares-Robles, M. A. L. S. García Colín Mesoscopic derivations of hyperbolic transport equations. Phys. Rev. E 50,4 (1994), 2451-2457
37. Langer. J. S. Bar-on M. Miller. H. D. New computational method in the theory of spinodal decomposition. Phys Rev. A. 11-4,(1975) 1417-1429
38. Pérez-Guerrero N. A., "Wave equations for the heat flux and the pressure tensor in non-equilibrium thermodynamics." Journal of Non-Equilib. thermodyn. V22, (1997), 20-33
39. Goldstein P., García-colín. L. S., "A thermodynamic basis for transport phenomena in viscoelastic fluids." J. Chem. Phys. V99 - 5, (1993), 3913-3918

40. Jou, D., Casas -Vázquez J. Lebon, G. Extended Irreversible Thermodynamics(Berlin: Springer-Verlag), 1993
41. García-Colín S. L. Extended Irreversible Thermodynamics: Some Unsolved Questions. American Institute of Physics. 1995
42. Compte. A., Jou D. Non equilibrium thermodynamics and anomalous diffusion. J. Phys. A. Math. Gen. 29, (1996) 4321-4329
43. Olagoke O. Lloyd M. R. Montgomery. T. S. Polymer -Polymer miscibility. Academic press. 1979.
44. Aubert, J.H. M. Tirrel, "Macromolecules in nonhomogeneous velocity gradient fields," J.Chem. Phys." V72, (1980) 2694-2701.

Capítulo VI

Termodinámica de Procesos Irreversibles Fuera de Equilibrio.

VI.1 Termodinámica irreversible generalizada.

En esta sección presentamos un camino alternativo para obtener ecuaciones de relajación en fluidos complejos. Este camino es similar al propuesto por la termodinámica irreversible extendida (TIE) (6) para la descripción de procesos lejos de equilibrio. Aquí se deducirán ecuaciones de onda para el esfuerzo y flujo de calor de un sistema de una componente.

Sabemos que los resultados obtenidos de la TIL [6] son válidos dentro de ciertos tiempos y longitudes característicos de un sistema y dejan fuera otros procesos que toman lugar en otras escalas de tiempo por lo que deseamos clarificar como construir en otro modelo termodinámico con la inclusión de variables rápidas. Para cumplir nuestro propósito usamos la misma idea que TIE [6], es decir, construyendo una función que contenga dentro de sus espacio de variables, tanto variables lentas definidas en el equilibrio local como variables rápidas como los flujos de esfuerzo y calor. A partir de esta información se analiza el comportamiento de dicha función por medio de una ecuación de evolución. Una vez que se introducen las ecuaciones de balance correspondiente como en TIL, se

identifica el término fuente de dicha ecuación y se separan aquellos términos evaluados en equilibrio local como se hace en TIL, es decir, identificamos la producción de entropía local. Una vez que separamos los términos asociados a la producción de equilibrio local analizamos la parte restante correspondiente a los casos de procesos rápidos.

Esta idea simple en principio permite obtener ecuaciones de relajación acopladas entre el tensor de presiones y flujo de calor. Dado que la representación que se obtiene es ajena a condiciones de equilibrio local no es posible obtener a tiempos largos las ecuaciones constitutivas lineales (que pueden ser propuestas a través de la producción de entropía) de Fourier y Newton. Sin embargo las ecuaciones que se obtienen en el espacio de variables rápidas pueden ser escritas de tal manera que permiten obtener ecuaciones de onda hiperbólicas (del tipo telegrafista) con diferentes velocidades de propagación.

La justificación de estas ideas la encontramos otra vez de argumentos experimentales sobre procesos rápidos en la conducción del calor. In 1989, Joseph et al. [3] revisaron un gran número de modelos relacionados a las ondas de calor presentando sus ventajas y desventajas en particular para este trabajo resultó ilustrativo el análisis de los modelos originados de la TIE. Ellos argumentan que las ecuaciones de evolución de los flujos tienen solo un tiempo de relajación asociado, lo cuál es un inconveniente debido a que es realmente imposible fijar datos de tiempo de relajación si hay un solo tiempo constante. Joseph [4] apunto además que la idea de un solo tiempo constante no es adecuado en la aplicación de teorías estructurales considerando que cada material tiene distribuciones de

componente material de diferentes tamaño, forma etc., cuyas propiedades están relacionadas con diferentes tiempos de relajación. Así por ejemplo, en una solución polimérica hay por lo menos dos tiempos de relajación, uno para el polímero y otro para el solvente. Por otra parte, esta concepción también es un tanto simplificada ya que en el caso de una solución polímero-solvente no forman entidades separadas sino que ellas interactúan conjuntamente aún en caso de dilución extrema, se forma una estructura inestable en la cuál las moléculas del polímero pueden interactuar unas con otras a través del solvente.

Para entender por qué es necesario que los modelos puedan tener diferentes tiempos de relajación podemos considerar la siguiente justificación. Joseph [5] mostró con objeto de medir el tiempo de relajación de un fluido complejo, por ejemplo, un polímero con alta rigidez del orden de 10^9 Pa, tal como vidrio, es necesario por consiguiente enfriarlos a temperatura del estado vidrioso. En estas circunstancias los líquidos actúan al igual que los vidrios sólidos, en dicho estado la configuración molecular no puede seguir las rápidas oscilaciones del esfuerzo y entonces los líquidos no pueden fluir. Para procesos lentos los líquidos pueden fluir y si la relajación es suficientemente rápida él líquido puede parecer newtoniano. Para propósitos prácticos no hay diferencias entre líquidos Newtonianos y líquidos no Newtonianos con rigideces del orden de 10^9 Pa y tiempos de relajación promedio de 10^{-10} segundos. En efecto, es conveniente considerar tales líquidos como

Newtonianos. Por consiguiente si el tiempo de relajación no puede ser obtenido experimentalmente en estado líquido no significa que éste no exista.

La termodinámica irreversible lineal [6] representa una formulación que permite obtener ecuaciones constitutivas válidas en equilibrio local, esto es, cuando los gradientes de las funciones termodinámicas intensivas son pequeñas y sus valores locales varían relativamente despacio respecto al estado local del sistema. Este es el caso en el cual los cambios en los parámetros intensivos son pequeños comparados con el camino molecular medio y el tiempo de observación grande comparado con el tiempo de relajación a su estado local.

En este trabajo nos proponemos analizar el proceso fuera de equilibrio considerando una descripción de variables rápidas que cambian en el tiempo y el espacio en órdenes equivalentes a la velocidad de propagación del sonido y donde, las propiedades estructurales del medio participan en la propagación de aquellos flujos. Como un primer paso para describir procesos fuera de equilibrio se podría comenzar con la misma idea que la TIE, de hecho, proponemos una función que dependa de la densidad local y de la energía interna, con objeto de asegurar que en el equilibrio termodinámico local obtendremos los mismos resultados que en TIL e incorporamos las variables rápidas, flujo de calor y el tensor de presiones las cuales son variables que pueden participar en los procesos fuera de equilibrio local. A ésta nueva función por semejanza de la entropía

clásica se le puede llamar “función de entropía fuera de equilibrio” que a priori no tiene que ver en nada con la entropía convencional de la termodinámica clásica. Llamamos a esta función por la letra Ξ y su funcionalidad dada por,

$$\Xi = \Xi(\rho, \varepsilon, \mathbf{q}, \boldsymbol{\pi}). \quad (\text{VI.1.2})$$

Aquí se ve que las primeras dos variables corresponden a las conservadas con las cuales nosotros definimos la entropía termodinámica local. Las dos últimas variables son consideradas rápidas en el contexto de TIE. Como Ξ es una función escalar se escribirá como la suma de dos términos uno la entropía termodinámica local y otro como una función que denotaremos por $\eta(\mathbf{q}, \boldsymbol{\pi})$. Nosotros nos referiremos a ésta función como “la función de procesos rápidos”. Así entonces, Ξ se puede escribir como la suma,

$$\Xi = s(\rho, \varepsilon) + \eta(\mathbf{q}, \boldsymbol{\pi}) \quad (\text{VI.1.3})$$

y su evolución temporal se asume por la siguiente ecuación de balance,

$$\frac{d}{dt} \rho \eta + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \eta + \mathbf{J}_{s\eta}) = \sigma_{s\eta}. \quad (\text{VI.1.4})$$

Aquí $\mathbf{J}_{s\eta}$ es una función vectorial representando los flujos de entropía entrando y saliendo a través de la frontera del sistema. $\sigma_{s\eta}$ es el término fuente por unidad de volumen. Por consistencia $\mathbf{J}_{s\eta}$ y $\sigma_{s\eta}$ son funciones del mismo argumento que en Ξ .

Usando la ecuación (VI.1.3) y utilizando la ecuación de conservación de masa, la ecuación (VI.1.4) puede ser escrita como,

$$\rho \frac{d}{dt} s(\rho, \varepsilon) + \rho \frac{d}{dt} \eta(\mathbf{q}, \pi) + \nabla \cdot \mathbf{J}_{s\eta} = \sigma_{s\eta} \quad (\text{VI.1.5})$$

y usando la regla de la cadena,

$$\rho \frac{\partial s}{\partial \varepsilon} \frac{d}{dt} \varepsilon + \rho \frac{\partial s}{\partial \rho} \frac{d}{dt} \rho + \rho \frac{\partial s}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{d}{dt} \mathbf{q} + \rho \frac{\partial s}{\partial \pi} : \frac{d}{dt} \pi + \nabla \cdot \mathbf{J}_{s\eta} = \sigma_{s\eta} \quad (\text{VI.1.6})$$

Usando las condiciones de equilibrio local, definimos la presión termodinámica

$$\frac{p_t}{T} = -\rho^2 \frac{\partial s}{\partial \rho} \quad \text{y la temperatura como } \frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial \varepsilon} \quad \text{y entonces las ecuaciones (VI.1.1)}_{a,c} \quad \text{nos dan de}$$

(VI.1.6) la siguiente expresión,

$$\frac{p_t}{T} \nabla \cdot \mathbf{u} - \frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{q} - \frac{1}{T} \pi : \nabla \mathbf{u} + \rho \frac{\partial s}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{d}{dt} \mathbf{q} + \rho \frac{\partial s}{\partial \pi} : \frac{d}{dt} \pi + \nabla \cdot \mathbf{J}_{s\eta} = \sigma_{s\eta} \quad (\text{VI.1.7})$$

Por otra parte, escribiendo $\mathbf{J}_{s\eta}$ y $\sigma_{s\eta}$ en la siguiente forma

$$\mathbf{J}_{s\eta}(\rho, \varepsilon, \mathbf{q}, \pi) = \mathbf{J}_s(\rho, \varepsilon) + \mathbf{J}_\eta(\mathbf{q}, \pi) \quad (\text{VI.1.8})$$

$$\sigma_{s\eta}(\rho, \varepsilon, \mathbf{q}, \pi) = \sigma_s(\rho, \varepsilon) + \sigma_\eta(\mathbf{q}, \pi)$$

En esta ecuación \mathbf{J}_s representa el flujo de entropía local dado $\frac{\mathbf{q}}{T}$. Por otra parte \mathbf{J}_η , es el flujo para la función de procesos rápidos, σ_s y σ_η la producción de entropía local y la producción de entropía de procesos rápidos, respectivamente.

Sustituyendo (VI.1.8) en (VI.1.7) llegamos a la siguiente relación,

$$\frac{p_t}{T} \nabla \cdot \mathbf{u} + \mathbf{q} \cdot \nabla \frac{1}{T} - \frac{1}{T} \pi : \nabla \mathbf{u} + \rho \frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{d}{dt} \mathbf{q} + \rho \frac{\partial \eta}{\partial \pi} : \frac{d}{dt} \pi + \nabla \cdot \mathbf{J}_\eta = \sigma_s(\rho, \varepsilon) + \sigma_\eta(\mathbf{q}, \pi) \quad (\text{VI.1.9})$$

identificando la producción de entropía local σ_s de acuerdo con TIL por,

$$\sigma_s = \frac{p_t}{T} \nabla \cdot \mathbf{u} - \pi : \nabla \mathbf{u} + \mathbf{q} \cdot \nabla \frac{1}{T} \quad (\text{VI.1.10})$$

y en consecuencia es posible separar la relación (VI.1.9) en aquellos términos que no corresponden al equilibrio local [6,10]. Así obtenemos la siguiente expresión,

$$\rho \frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{d}{dt} \mathbf{q} + \rho \frac{\partial \eta}{\partial \pi} : \frac{d}{dt} \pi + \nabla \cdot \mathbf{J}_\eta(\mathbf{q}, \pi) - \sigma_\eta(\mathbf{q}, \pi) = 0 \quad (\text{VI.1.11})$$

donde (VI.1.11) representa explícitamente la ecuación de balance para la función de procesos rápidos.

Con el propósito de separar las contribuciones asociadas a cada campo, nosotros podemos hacer uso de los teoremas de representación de funciones tensoriales [8] que nos indican como construir funciones escalares, vectoriales y tensoriales en función de los invariantes del espacio correspondiente. En este caso los invariantes del espacio corresponden a,

$$\begin{aligned}
 \mathbf{I}_q &= \mathbf{q} \cdot \mathbf{q} \\
 \mathbf{I}_{1\pi} &= \text{tr}\pi \\
 \mathbf{I}_{2\pi} &= \frac{1}{2}(\mathbf{I}_{1\pi}^2 - \text{tr}(\pi^2)) \\
 \mathbf{I}_{3\pi} &= \det(\pi) = \frac{1}{6}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{pqr}\pi_{ip}\pi_{jq}\pi_{kr}
 \end{aligned}
 \tag{VI.1.12}$$

donde \mathbf{I}_q , representa el invariante vectorial asociado con el flujo de calor, $\mathbf{I}_{1\pi}, \mathbf{I}_{2\pi}, \mathbf{I}_{3\pi}$, son el primer, segundo y tercer invariante asociado al tensor de presión. Utilizando estos la función escalar de procesos rápidos η se escribe como,

$$\eta(\mathbf{q}, \pi) = n_0 + n_1\mathbf{I}_q + n_2\mathbf{I}_{1\pi} + n_3\mathbf{I}_{2\pi} + n_4\mathbf{I}_{3\pi} + n_{11}\mathbf{I}_q\mathbf{I}_{1\pi} + n_{12}\mathbf{I}_q\mathbf{I}_{2\pi}\mathbf{q}^2 + n_{13}\mathbf{I}_q\mathbf{I}_{3\pi} + \dots$$

(VI.1.13)

donde las n_i 's son constantes del material, en particular cerca del equilibrio local, η es cero y por consiguiente η_0 es cero. La notación en cada coeficiente es como sigue: un sólo subíndice corresponde a un único invariante dos subíndices corresponden a invariantes cruzados incluyendo el producto de invariantes propios. En esta tesis se ha descartado las contribuciones cruzadas tomando en cuenta sólo hasta las contribuciones de segundo orden en los invariantes. En este caso hasta el término η_3 . Sustituyendo (VI.1.13) en las derivadas parciales indicadas en (VI.1.11) obtenemos el siguiente resultado,

$$\frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{q}} = 2n_1 \mathbf{q}. \quad (VI.1.14)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \pi_{ij}} = \frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{I}_{n\pi}} \frac{\partial \mathbf{I}_{n\pi}}{\partial \pi_{ij}} = n_2 \delta_{ij} + n_3 \pi_{ii} \delta_{ij} - n_3 \pi_{ji}.$$

Aquí δ , es la delta de Kronecker y $n_i = \frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{I}_{i\pi}}$ son constantes del material. Siguiendo el mismo procedimiento anterior, podemos escribir la función vectorial \mathbf{J}_η como,

$$\mathbf{J}_\eta = \mathbf{q} \bullet (j_0 \delta + j_1 \pi + j_2 \pi \bullet \pi). \quad (VI.1.15)$$

En la ecuación (VI.1.15) podemos ver el producto escalar entre cantidades vectoriales y tensoriales. Los coeficientes j 's son las mismas funciones escalares que pueden escribirse en término de expansión polinomial en términos de los invariantes. Por ejemplo, el primer coeficiente en (2.15) puede ser reescrito como,

$$j_0 = j_{00}^0 + j_{00}^1 \mathbf{I}_q + j_{01}^2 \mathbf{I}_{1\pi} + j_{02}^2 \mathbf{I}_{2\pi} + j_{03}^2 \mathbf{I}_{3\pi} + j_{11}^{12} \mathbf{I}_q \mathbf{I}_{1\pi} + j_{12}^{12} \mathbf{I}_q \mathbf{I}_{2\pi} + j_{13}^{12} \mathbf{I}_q \mathbf{I}_{3\pi} + \dots$$

(VI.1.16)

Aquí la notación para el J_{im}^n , es como sigue: el superíndice corresponde al coeficiente de la variable que se están considerando. Por ejemplo, J_{13}^{12} , corresponde al coeficiente cruzado del flujo de calor (1) y el tensor de presiones (2). Los subíndices en el coeficiente significan el invariante considerado, en este caso será el primer invariante y único del flujo de calor y el tercer invariante del tensor de presiones. Este procedimiento muestra que la serie polinomial puede ser escrita arriba de los términos cuadráticos que dan origen a términos no lineales en la ecuación de evolución aquí considerada. Con objeto de ilustrar el caso más simple fuera de equilibrio despreciaremos efectivamente los términos cruzados y orden superior a tres, Así que sólo nos quedaremos hasta el tercer invariante de los esfuerzos en la serie presentada.

Finalmente, el término fuente en la ecuación de balance σ_η asociado a la producción de los procesos rápidos puede ser escrita como una combinación análoga a la ecuación (VI.1.13) que en su forma más simple es,

$$\sigma_\eta = \sigma_0 \mathbf{I}_q + \sigma_1 \mathbf{I}_{1\pi} + \sigma_2 \mathbf{I}_{2\pi} + \sigma_3 \mathbf{I}_{3\pi} + \dots \quad (\text{VI.1.17})$$

donde $\sigma_i, i=0,1,2,3$ son constantes. Es importante notar que la representación de σ_η no es única, la función también puede escribirse en la siguiente forma general[7],

$$\sigma_\eta = \mathbf{q} \bullet \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \pi) + \pi: \wp(\mathbf{q}, \pi) \quad (\text{VI.1.18})$$

La ecuación (VI.1.18) conduce a una representación escalar con las fuerzas conjugadas y sus acciones que podemos considerarlas más tarde. Con objeto de simplificar nuestro modelo consideraremos la relación (VI.1.17). Así pues, sustituyendo (VI.1.17),(VI.1.16), (VI.1.15), (VI.1.14) en (VI.1.11) nos da la siguiente ecuación a primer orden en \mathbf{q} y π ,

$$\begin{aligned} & \pi: \left(-\rho n_3 \frac{d}{dt} \pi + j_{00}^1 \nabla \mathbf{q} + \frac{1}{2} \sigma_3 \pi \right) + \text{tr} \pi \left(\rho n_3 \frac{d}{dt} \text{tr} \pi + j_{01}^1 \nabla \bullet \mathbf{q} - \frac{1}{2} \sigma_2 \text{tr} \pi \right) \\ & \mathbf{q} \bullet \left(2\rho n_1 \frac{d}{dt} \mathbf{q} + j_{00}^1 \nabla \bullet \pi + j_{01}^1 \nabla \text{tr} \pi - \sigma_0 \mathbf{q} \right) + \left(\rho n_2 \frac{d}{dt} \text{tr} \pi + j_{00}^0 \nabla \bullet \mathbf{q} - \sigma_1 \text{tr} \pi \right) = 0 \end{aligned} \quad (\text{VI.1.19})$$

La relación (VI.1.19) tiene cuatro términos, el primero corresponde a una función tensorial del sistema, la segunda esta relacionada a los elementos escalares de la traza del tensor de presiones, el tercero se puede identificar con aquellos términos de orden vectorial y el cuarto con funciones escalares restantes. Los términos que aparecen dentro de cada paréntesis representan ecuaciones de relajación de los campos tensoriales fuera de equilibrio local. En efecto, ya que los campos \mathbf{q} , $\text{tr} \pi$ y π son independientes, con objeto de

preservar la igualdad a cero, los argumentos dentro de cada paréntesis debe ser igual a cero lo mismo con el último paréntesis. Así pues llegamos a las siguientes cuatro ecuaciones,

$$\begin{aligned}
 \rho n_3 \frac{d}{dt} \pi - j_{00}^1 \nabla \mathbf{q} &= \frac{1}{2} \sigma_3 \pi \\
 \rho n_3 \frac{d}{dt} \text{tr} \pi + j_{01}^1 \nabla \bullet \mathbf{q} &= \frac{1}{2} \sigma_2 \text{tr} \pi \\
 2\rho n_1 \frac{d}{dt} \mathbf{q} + j_{00}^1 \nabla \bullet \pi + j_{01}^1 \nabla \text{tr} \pi &= \sigma_0 \mathbf{q} \\
 \rho n_2 \frac{d}{dt} \text{tr} \pi + j_{00}^0 \nabla \bullet \mathbf{q} &= \sigma_1 \text{tr} \pi
 \end{aligned}
 \tag{VI.1.20}$$

Las ecuaciones (VI.1.20)_d por consistencia tienen que ser idéntica a (VI.1.20)_b siempre que identifiquemos a , $n_2 = n_3$, $j_{00}^0 = j_{01}^1$ y $\sigma_1 = \frac{1}{2} \sigma_2$. Por consiguiente solo las siguientes tres ecuaciones deben ser consideradas

$$\begin{aligned}
 \rho n_3 \frac{d}{dt} \pi - j_{00}^1 \nabla \mathbf{q} &= \frac{1}{2} \sigma_3 \pi \\
 2\rho n_1 \frac{d}{dt} \mathbf{q} + j_{00}^1 \nabla \bullet \pi + j_{01}^1 \nabla \text{tr} \pi &= \sigma_0 \mathbf{q} \\
 \rho n_2 \frac{d}{dt} \text{tr} \pi + j_{00}^0 \nabla \bullet \mathbf{q} &= \sigma_1 \text{tr} \pi
 \end{aligned}
 \tag{VI.1.21}$$

Estas ecuaciones representan los primeros resultados esperados, esto es, determinar las ecuaciones de evolución para procesos lejos del equilibrio termodinámico de las variables rápidas consideradas. Se debe hacer énfasis que estos resultados se han establecido de un

procedimiento matemático y no de consideraciones físicas. Se admite también que ellas representan ecuaciones truncadas hasta segundo orden en los términos involucrando al tensor de presiones y el flujo de calor y donde, también, no hemos considerado términos cruzados entre estas variables.

De las ecuaciones anteriores podemos establecer los siguientes tiempos de relajación,

$$\begin{aligned}\tau_{\pi}^{-1} &= \frac{\sigma_3}{2\rho n_3}, \\ \tau_q^{-1} &= \frac{\sigma_0}{2\rho n_1}, \\ \tau_{\text{tr}\pi}^{-1} &= \frac{\sigma_1}{\rho n_2}\end{aligned}\tag{VI.1.22}$$

Estos tiempos son obtenidos de manera directa al no considerar los términos en la divergencia y gradientes en las relaciones (VI.1.22)

VI.2 Ecuaciones de propagación de onda para el flujo de calor y el tensor de presión

Las ecuaciones (VI.1.21) muestran una cercana reminiscencia con las ecuaciones de

Maxwell [14] solo si los coeficientes satisfacen la siguiente condición $\frac{j_{00}^0}{2\rho n_1}, \frac{j_{00}^1}{2\rho n_2}, \frac{j_{00}^1}{2\rho n_3}$

$\ll 1$. En estos casos los términos en los gradientes y divergencias de los campos que

aparecen en las ecuaciones (2.21) son despreciables, resultado que está en acuerdo con la ecuación de Boltzmann [14]. Físicamente el hecho de no tener acoplamiento entre campos significa que mientras un campo esté cambiando, por ejemplo el flujo de calor, no está intercambiando energía con el otro campo, en este caso el tensor de presiones. Por otra parte, los flujos disipativos en este caso no están determinados por gradientes potenciales de transporte respectivo como lo es en la termodinámica extendida [16]. Así en el caso del flujo de calor, su gradiente de temperatura. En particular un sistema con gradiente de temperatura cero la relajación del valor inicial del flujo de calor \mathbf{q}_0 al valor de equilibrio $\mathbf{q}=0$ obedece la ley exponencial: $\mathbf{q}=\mathbf{q}_0 \exp(-t/\tau_T)$, por lo que las ecuaciones (VI.1.21) describen el caso más simple de relajación de un paso. En general, los sistemas pueden aproximarse al equilibrio local a través de varios pasos subsecuentes con tiempos de relajación diferentes y un tal proceso puede ser no local.

Para obtener más información de las ecuaciones (VI.1.21) estas pueden ser escritas en forma de ecuaciones de onda del tipo telegrafista. Así una combinación simple de las ecuaciones (VI.1.21)_a y (VI.1.21)_b conduce de inmediato a esos resultados, esto es,

$$\rho_3 \frac{d^2}{dt^2} \pi - j_{00} \left(\nabla \left(\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{q} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{q} \right) - \nabla \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{q} \right) = \frac{1}{2} \sigma_3 \frac{d}{dt} \pi \quad (\text{VI.2.1})$$

sustituyendo ahora (VI.1.21)_b y después de un poco de álgebra obtenemos,

$$\frac{d^2}{dt^2} \pi + \nabla \cdot \mathbf{u} \frac{d}{dt} \pi + \frac{\sigma_3}{2\rho n_3} \frac{d}{dt} \pi - \frac{(j_{00}^1)^2}{2\rho^2 n_3 n_1} \nabla \nabla \cdot \pi - \frac{j_{00}^1 j_{01}^1}{2\rho^2 n_1 n_3} \nabla \nabla \text{tr} \pi =$$

$$\frac{j_{00}^1 \sigma_0}{2\rho^2 n_3 n_1} \nabla \mathbf{q} + \frac{j_{00}^1}{\rho n_3} \nabla \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{q}$$

(VI.2.2)

Para obtener la representación de una ecuación de onda para el flujo de calor nosotros procedemos de manera similar al caso anterior llegando a,

$$\frac{d^2}{dt^2} \mathbf{q} - \nabla \cdot \mathbf{u} \frac{d}{dt} \mathbf{q} - \frac{\sigma_0}{2\rho n_1} \frac{d}{dt} \mathbf{q} + \frac{(j_{00}^1)^2}{2\rho^2 n_1 n_3} \nabla \cdot \nabla \mathbf{q} - \frac{(j_{01}^1)^2}{2\rho^2 n_1 n_3} \nabla \nabla \cdot \mathbf{q} =$$

$$+ \frac{(j_{01}^1 \sigma_2)}{4\rho^2 n_1 n_3} \nabla \cdot \pi + \frac{(j_{00}^1)}{2\rho n_1} \nabla \mathbf{u} \cdot \nabla \pi - \sigma_3 \frac{(j_{00}^1)}{4\rho^2 n_1 n_3} \nabla \text{tr} \pi + \frac{(j_{00}^1)}{2\rho n_1} \nabla \mathbf{u} \cdot \nabla \text{tr} \pi$$

(VI.2.3)

Finalmente la ecuación de onda para la traza del tensor de presión está dada por

$$\frac{d^2}{dt^2} \text{tr} \pi - \frac{\sigma_2}{\rho n_3} \frac{d}{dt} \text{tr} \pi - \nabla \cdot \mathbf{u} \frac{d}{dt} \text{tr} \pi - \frac{j_{00}^0 j_{00}^1}{2\rho^2 n_1 n_3} \nabla^2 \pi - \frac{j_{00}^0 j_{01}^1}{2\rho^2 n_1 n_3} \nabla \cdot \nabla \text{tr} \pi =$$

$$- \frac{j_{00}^0 \sigma_0}{2\rho^2 n_1 n_3} \nabla \cdot \mathbf{q} + \frac{j_{00}^0}{2\rho n_3} \nabla \mathbf{u} : \nabla \mathbf{q}$$

(VI.2.4)

Las ecuaciones (VI.2.2), (VI.2.3) y (VI.2.4) forman un conjunto de ecuaciones de onda no lineales inhomogeneas conteniendo un término de forzamiento. Todos los términos del lado izquierdo corresponden a un solo campo, y los términos fuente corresponden a los otros campos. La no linealidad en este caso proviene de la derivada temporal y además que aparece como un término hasta de orden dos. El desarrollo de este término para cualquier función f es,

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla\right)\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla\right)f(x, y, z, t) = \frac{\partial^2}{\partial t^2}f + 2\mathbf{u} \cdot \nabla \frac{\partial}{\partial t}f + \frac{\partial}{\partial t}\mathbf{u} \cdot \nabla f + (\mathbf{u} \cdot \nabla f)^2$$

Considerando este resultado lo aplicaremos en las ecuaciones (VI.2.2-4) tomando solo los primeros tres términos hasta orden dos en cada caso. Así tenemos que,

$$-\zeta \frac{d}{dt}f - \nabla \cdot \mathbf{u} \frac{d}{dt}f = -\zeta \frac{\partial}{\partial t}f - \zeta \mathbf{u} \cdot \nabla f - \nabla \cdot \mathbf{u} \left(\frac{\partial}{\partial t}f + \mathbf{u} \cdot \nabla f\right) =$$

$$-\zeta \frac{\partial}{\partial t}f - \zeta \mathbf{u} \cdot \nabla f - \nabla \cdot \mathbf{u} \frac{\partial}{\partial t}f$$

Por lo tanto los términos correspondientes a la derivada en el tiempo (primera, segunda y tercera) en las ecuaciones (VI.2-4) justo a segundo orden son,

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}f + 2\mathbf{u} \cdot \nabla \frac{\partial}{\partial t}f + \left(\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{u}\right) \cdot \nabla f + \frac{\partial}{\partial t}f - \mathbf{u} \cdot \nabla f - \nabla \cdot \mathbf{u} \frac{\partial}{\partial t}f$$

Finalmente cuando usamos el momento lineal obtenemos para el tercer término de esta última expresión la siguiente relación

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} f + 2\mathbf{u} \cdot \nabla \frac{\partial}{\partial t} f - \nabla \cdot \boldsymbol{\pi} \cdot \nabla f - \zeta \frac{\partial}{\partial t} f - \zeta \mathbf{u} \cdot \nabla f - \nabla \cdot \mathbf{u} \frac{\partial}{\partial t} f \quad (\text{VI.2.5})$$

Por otro lado, a segundo ordenen los términos espaciales podemos encontrar dos tipos de coeficientes constantes, los cuales corresponden esencialmente a las velocidades de propagación de los campos y ciertamente ellas pueden depender de las propiedades físicas de cada medio bajo estudio,

$$- \frac{j_{ab}^c j_{de}^f}{4\rho^2 n_1 n_5} \nabla^2 f - \frac{j_{ef}^g j_{hi}^l}{4\rho^2 n_1 n_5} \nabla \cdot \nabla f \quad (\text{VI.2.6})$$

De las ecuaciones (VI.2.6) podemos definir la velocidad de propagación para la propagación del flujo de calor, el tensor de presiones y su traza, cuando $f = \mathbf{q}, \mathbf{p}, \text{trp}$. Por consiguiente **podemos definir las velocidades asociadas con los coeficientes localizados en los términos en los Laplacianos en las ecuaciones (VI.2.32-4) son,**

$$\mathbf{u}_{\text{pc}}^2 = \frac{(j_{00}^1)^2}{4\rho^2 n_5 n_1}, \text{ velocidad de propagación de la presión en corte}$$

$$\mathbf{u}_q^2 = \frac{j_{00}^1 j_{01}^1}{4\rho^2 n_1 n_5}, \quad \text{velocidad de propagacion del flujo de calor en la direccion de corte}$$

$$\mathbf{u}_{pn}^2 = \frac{j_{00}^1 j_{00}^0}{4\rho^2 n_1 n_5}, \quad \text{velocidad de propagacion en la direccion normal}$$

(VI.2.7)

Note que los coeficientes del lado derecho de la ecuación (VI.2-4) contienen parámetros los cuales, como apuntamos antes, están relacionados a la velocidad de propagación de cada onda para alcanzar el equilibrio termodinámico. En términos de las velocidades de propagación los coeficientes de la ecuación (VI.2.2) se pueden escribir como,

$$\frac{j_{00}^1 \sigma_1}{4\rho^2 n_5 n_1} = \frac{\mathbf{u}_{pc}^2 \sigma_1}{j_{00}^1}, \quad \frac{j_{00}^1}{4\rho n_5} = \frac{\rho n_1}{j_{00}^1} \mathbf{u}_{pc}^2, \quad \frac{\sigma_2}{4\rho n_5} = \frac{\rho \sigma_2 n_1}{(j_{00}^1)^2} \mathbf{u}_{pc}^2, \quad (\text{VI.2.8})$$

Ahora sustituyendo en la ecuación (VI.2.2) las relaciones (VI.2.5-8), obtenemos las siguientes expresión,

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \pi + 2\mathbf{u} \cdot \nabla \frac{\partial}{\partial t} \pi - \frac{\rho \sigma_2 n_1}{(j_{00}^1)^2} \mathbf{u}_{pc}^2 \left(\frac{\partial}{\partial t} \pi + \mathbf{u} \cdot \nabla \pi \right) - \nabla \cdot \mathbf{u} \frac{\partial}{\partial t} \pi +$$

(VI.2.9)

$$\mathbf{u}_{pc}^2 \nabla \nabla \cdot \pi + \mathbf{u}_q^2 \nabla \nabla \text{tr} \pi = \frac{\sigma_1}{j_{00}^1} \mathbf{u}_{pc}^2 \nabla \mathbf{q} + \frac{\rho n_1}{j_{00}^1} \mathbf{u}_{pc}^2 \nabla \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{q}$$

En la ecuación (VI.2.9) cada coeficiente puede ser comparado con la velocidad de propagación definida anteriormente tal que si el producto entre la velocidad de propagación y el otro parámetro son suficientemente significativos, ellos no podrán ser despreciados.

Hasta este punto se ha llegado a mostrar como ampliando el espacio de estados termodinámico con las variables rápidas es posible construir una termodinámica de proceso fuera de equilibrio termodinámico, entendido este último como una situación en la cuál las variables rápidas relajan con más prontitud que las variables lentas del sistema. Queda por resolver ahora lo que pasa cuando se incluye al flujo de difusión en este contexto pero tomando en cuenta las fracciones de masa y volumen que hemos implementado en el capítulo III.

Por otra parte queremos dejar en claro que los resultados obtenidos para la ecuación de transporte de calor coincide fuertemente con los aspectos de la teoría cinética como se muestra en el trabajo de Velasco et al [11]. Queda claro que la investigación en procesos rápidos para materiales mezclables todavía deja mucho por investigar. El caso de superdifusión [17] aún no está contemplado.

Referencias.

1. Banerjee D.K. Pao, Y-H. Thermoelastic Waves in Anisotropic Solids. J.Acoust. Soc. Am. 56(1974)1444-1450
2. Guyer, R. A. Krumhansi, J. A. Dispersion relation for second sound in solids. Physical Review, 133^a(1964) 1411-1421
3. Joseph D. , Preziosi, L., Heat waves. Rev. Mod. Phys, 61(1989) 41-49
4. Joseph D. , Preziosi, L., Addendum to the paper "Heat waves". Rev. Mod. Phys, 62(1990) 375-390
5. Joseph D. D.- Fluid dynamics of viscoelastic liquids, Springer-Verlag, Berlin, 1990
6. García- Colín L. S., Uribe, F. J., Extended irreversible thermodynamics beyond the linear regime: A critical overview, J. Non Equilib. Thermodyn., 16(1991), 89-128
7. Wisniewski, S., Stanisewski, B., Rzymanik S.R. Thermodynamics of nonequilibrium processes. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1976
8. Wang. C. C., A new representation theorem for isotropic function: An answer to Proffesor G.F. Smith's criticism of my paper on representation for isotropic functions. A Rational Mech. Annls., 33(1969), 166-223
9. Prohofsky. E. W., Krumhansl. J.A., Second sound propagation in dielectric solids, Physcal Review. 133 (1964) A1403
10. Sabri Öncü, T,S, Bryant, T., Moodie, T. B., On the constitutive relations for second sound in elastic solids. Arch. Rat. Mech. Annals., 33(1992)87-99.
11. Velasco R.M., García- Colín S.L., The kinetic foundations of extended irreversible thermodynamics revisited. Jof Stat. Phys. 69(1992),1-18

12. Coleman . B. D., Fabrizio. M., Owen, D. R., On the thermodynamics of second sound in dielectric crystals, Arch. Rat. Mech. Annals. 80. (1982)135-158.
13. Vedavarz, A. Mitra.K., Kumar. S., Hyperbolic temperature profiles for laser surface interactions. J. Appl. Phys.76(1994), 5014.
14. Truesdell C., Muncaster R.G., Fundamentals of Maxwell's Kinetic Theory of a Simple Monoatomic Gas. Academic Press, New York . 1980
15. Truesdell. C. Rational Thermodynamics, Second edition, Springer-Verlag, Berlin, 1984.
16. Sobolev S. L., Local non-equilibrium transport models. Physics-Uspekhi 40(10), (1997) 1043-1053
17. Compte. A., Jou. D. Non equilibrium thermodynamics and anomalous diffusion. J. Phys. A. Math. Gen. 29(1996) 4321-4329.

CAPITULO VII

Comentarios finales y Perspectivas

Es difícil llegar a conclusiones finales cuando las perspectivas apenas comienzan. El planteamiento original de éste trabajo fue, y es, caracterizar un sistema adscribiendo ciertas propiedades particulares que lo distinguan de otros. Es obvio que no todos los materiales se comportan igual ante los mismos estímulos. Ciertas características como un material con huecos, espín, o los cristales líquidos que tienen una dirección preferente de orientación, los distingue de otros.

Desde 1991 que se inició ésta investigación se tuvo la idea de proponer una nueva variable que caracterizara a los materiales poliméricos [1]. En ese entonces se propuso la inclusión de una variable lenta, asociada a la estructura macromolecular de fluidos viscoelásticos ó poliméricos, "la conformación". Se planteo entonces utilizar la termodinámica irreversible extendida como medio para obtener ecuaciones constitutivas que incorporaran esta nueva variable. Si bien se obtuvieron algunos resultados respecto al comportamiento del tensor de esfuerzos respecto a la conformación quedaron muchos cabos sueltos sobre la utilización de la TIE para estos casos, es decir con variables lentas. Uno de los principales problemas en TIE es que no hay restricciones en el tipo de variables que pueden involucrarse para aumentar el espacio de variables, sin embargo como se expuso en la introducción y el capítulo VI, son las variables rápidas como los flujos los que permiten al sistema relajarse más rápido

al equilibrio y además con cierta orientación. ¡ Y esto es importante!, ¿Pero entonces que papel juegan las variables lentas dentro de un proceso fuera de equilibrio? Si la conformación es una variable lenta, ¿por qué se utiliza en la teoría cinética y corrige al tensor de esfuerzos polimérico?

Estas preguntas ante el semi fracaso anterior fueron la base para pensar en otra forma de analizar la introducción de este tipo de variables, tal como se hizo en este trabajo con la fracción de volumen. Desde el punto de vista experimental, para cada proceso de medición de una variable, siempre se mide el cambio de dicha variable con respecto a los cambios en la fracción de volumen, entonces, la tome como una variable que podría modificar el comportamiento de los materiales. Y no fue solo especulación muchos investigadores lo han hecho pero con otros procedimientos. Aquí el procedimiento que se quería seguir era el de la TIL, debido a que la fracción de volumen es una variable lenta, pero lo principal del procedimiento de TIL como de TIE, es que para calcular la producción de entropía hay que introducir las ecuaciones de balance hidrodinámico para tomar en cuenta la evolución de las variables lentas y de ahí determinar las ecuaciones constitutivas. Este proceso es rutinario, pero cuando introdujimos la densidad como función de las fracciones de volumen se presentó un problema cuando tratamos de separar las ecuaciones de balance para cada fluido. Así se obtuvo un nuevo conjunto de ecuaciones de balance que no eran independientes de la masa debido a que esta está cambiando por la difusión.

Aceptar esta premisa, es decir una ecuación de estado para la densidad de la mezcla en términos de las fracciones de volumen, fue importante y no fácil, en este trabajo. Importante pues tomaban en cuenta el transporte de masa, pero no fue fácil debido a que no se sabía si las ecuaciones obtenidas eran correctas o no, hasta que dos artículos, uno experimental de Lai y Fuller[2] y otro de Helfand y Fredrickson [3] nos permitieron comparar sus resultados con los nuestros y verificar que las apreciaciones sobre la densidad eran correctas. Adicionalmente una lectura a un ejemplar reciente de Joseph[4] nos permitió reafirmar la elección de las fracciones de volumen como una buena variable. Sin embargo un resultado inesperado alteró nuevamente la credibilidad del modelo empleado, es decir de TIL, ya que al calcular la producción de entropía a una derivada temporal del flujo de difusión se preservaba y que no estaba contemplado en la decimonomía de TIL. Este resultado también es importante ya que entonces uno se pregunta ¿que significa encontrar ecuaciones de relajación en TIL si solamente se habían encontrado ecuaciones de relajación con TIE ?

Por ese entonces ya se había incursionado en indagar el significado de dejar de lado la hipótesis de equilibrio local e investigar una nueva forma de obtener ecuaciones constitutivas partiendo de algunas ideas de TIE. Así, tomando en consideración que la función que uno utiliza en TIE como "entropía" la podríamos dividir en dos partes, una relacionada con las variables lentas y otra con las variables rápidas, entonces se obtuvo la producción de entropía clásica en el equilibrio termodinámico local y otra producción para la función de procesos rápidos fuera de equilibrio asociada a los

flujos. Así tomando en cuenta solo los términos fuera del equilibrio se analizó la ecuación de balance que queda en función de las variables rápidas únicamente, ¿A que condujo dicho análisis? ¿Cuál fue el resultado físico? Los resultados de dicho trabajo se publicaron primero que el de difusión anómala y se muestran en él los siguientes hechos significativos: En primer lugar se obtuvieron ecuaciones para cada flujo (calor y esfuerzos) del tipo de relajación y acopladas. De ellas no se llega a obtener las ecuaciones constitutivas del equilibrio local, ya que habíamos apartado previamente la producción de entropía local. Así que las ecuaciones resultantes para cada flujo aunque de relajación para los flujos no decían nada sobre su conexión con, principalmente, los gradientes de temperatura. En segundo lugar, de no tomar en cuenta los efectos de acoplamiento con las otras variables (los esfuerzos), cada flujo relaja al equilibrio de manera natural, es decir una relajación exponencial normal. De ahí que el único camino para obtener más información sobre la información física de ellas fue tratando de quitar los términos cruzados manipulando las ecuaciones obtenidas en VI.1.22-24). Al hacerlo quedo una ecuación de onda tipo Maxwell, hiperbólica, pero con términos de forzamiento, es decir como la del telegrafista. Cada ecuación de onda contenía dos velocidades de propagación bien definidas. Con objeto de analizar la validez de estas ecuaciones se investigó sobre lo que se había hecho en propagación de ondas en sólidos donde los esfuerzos y el flujo de calor son importantes. De dicha investigación se constató que en un experimento sobre pulsos de calor en sólidos anisotrópicos realizado por Banerjee et al,[5]habían medido cuatro diferentes velocidades de transmisión, a diferencia de tres velocidades de propagación

con lo cuál pudimos concluir que dicho enfoque proporciona una mejor descripción de procesos rápidos lejos de equilibrio local y además que para dichos procesos la temperatura no juega un papel importante a menos que uno se acerque al equilibrio local. Esta aseveración ha sido también pensada por García-Colín [8] y que TIE ha dejado abierta a la discusión

Con objeto de explicar estas diferentes velocidades de propagación, fue generado otra vez, por ideas de Joseph quién en su libro [6] menciona la necesidad de incorporar las diferentes estructuras que distinguen a un material con objeto de encontrar los diferentes tiempos de relajación. Así también hace notar que en líquidos es más difícil pues para poder medir el tiempo de relajación asociado a ellos, se tienen que sobre enfriar, lo cuál lo hacen casi un sólido y no un fluido. Esta lectura sugirió entonces analizar las ecuaciones que había obtenido suponiendo que el fluido casi no se mueve y al hacerlo se obtuvo una ecuación de segundo orden para el flujo de calor homogénea, pero sin relajación al caso de ley de Fourier en equilibrio local. De aquí que uno se preguntara ¿Cómo conectar o bajo que condiciones puedo llegar a establecer una relación con la temperatura para obtener condiciones de equilibrio local?

Una forma de introducir la temperatura fue por medio de la ecuación de balance de energía, Así que tomando la divergencia de la ecuación para el flujo de calor, se obtuvieron términos donde podía introducir la energía interna como función de la

capacidad calorífica específica a presión constante y la temperatura. Así se llegó a otro resultado importante, una ecuación para la temperatura como la de Maxwell-Cattaneo- Vernotte, pero generalizada, muy parecida a una ecuación para la temperatura propuesta por Velasco et al [7] con el método de Grad para momentos mayores de 16.

Al finalizar el trabajo de ondas para el flujo de calor y esfuerzo, me quedo la inquietud sobre si un proceso fuera de equilibrio, lejos de equilibrio, necesariamente significaba hablar de procesos rápidos, es decir que involucraran ecuaciones de relajación para únicamente los flujos rápidos. El haber obtenido de la termodinámica irreversible lineal, una ecuación de relajación para el flujo de masa, contradice una de las hipótesis más fuertes referente al equilibrio termodinámico local en donde solo las ecuaciones constitutivas dependen de los gradientes de las variables lentas.

Las ecuaciones constitutivas obtenidas en el capítulo IV, describen con cierta lógica aspectos de la termodifusión anómala. También, aspectos de las teorías de segundos gradientes como la de Cahn- Hilliard y/o Korteweg de Vries, entonces surge la pregunta ¿sí a partir de TIL podemos deducir ecuaciones de relajación, tiene objeto construir una TIE? Este último punto se puede argumentar y quizá no sea conclusivo, con base en las ideas presentadas por Sobolev [9] y cuyas ideas son semejantes a las propuestas por García-Colín [8], independientemente.

Ellos hacen notar que TIE da cuenta de aquellas anomalías debida a la no localidad temporal al introducir los flujos. Los tiempos de relajación en este caso son comparables a los tiempos en los cuales las variables del equilibrio local cambian. No sucede así en la difusión. La difusión relaja más lentamente del orden de 10^4 respecto a la relajación del flujo de calor del orden de 10^9 , por lo que cuando hay intercambio de masa no tiene mucho sentido hablar de procesos rápidos en el flujo de calor debido a que el sistema está fuera de equilibrio, para los tiempos de relajación del flujo de calor. Esto nos llevaría a concluir que cuando no exista intercambio "lento" de masa, es posible utilizar TIE

Por otra parte, dice Sobolev, la TIE no toma en cuenta efectos no locales espaciales, y, precisamente, el término de la derivada temporal que aparece en la ecuación constitutiva para el flujo de masa fue generado por la fracción de volumen, por lo que la influencia del tamaño tiene sentido cuando los tamaños relativos entre la localidad espacial, donde se transportan las partículas, son del orden de las propiedades del tamaño de los sistemas involucrados. Esta no localidad espacial es la que adolece TIE pero que si aparece en la TIL De hecho el tiempo de relajación asociado al flujo de masa involucra a las fracciones de volumen con lo cuál se asevera que la TIL es ideal cuando se involucran propiedades espaciales no locales.

Lo anterior es una explicación fenomenológica y no de primeros principios, como lo demostraron García-Colín y Olivares [10,11,12] para el caso de la no localidad temporal con objeto de sustentar los resultados obtenidos por la TIE, pero por el momento se trata de entender las limitaciones y virtudes de ambos modelos, así como dar una explicación coherente a los resultados obtenidos. Una demostración de primeros principios se puede trabajar al futuro.

Finalmente, ¿qué pasaría si en el modelo de la TIE, incorporamos flujos de masa y fracciones de volumen? ¿Es necesario introducir tanto el flujo de difusión y las fracciones de volumen al mismo tiempo? ¿Qué pasa cuando se introducen otras propiedades como partículas ferromagnéticas? ¿Es posible explicar las anomalías geostróficas de la difusión de contaminantes? ¿Cómo se explicaría la superdifusión? ¿Cómo se describirían sistemas complejos como los biológicos? etc., Estas son algunas perspectivas por estudiar y aprender en el camino.

Referencias.

1. Pérez-Guerrero N.A., L.S. García- Colín., Anomalous diffusion in polymers. An Approach in Extended Irreversible Thermodynamics. JNET, (1991)
2. Lai, J., Fuller, G. G., "Dynamic response of a near - critical polymer blend solution under oscillatory shear flow." J.Rheol. V40 - 1, (1996), 153-166
3. Helfand E., Fredrickson, H.G. Large fluctuations in polymer solutions under shear. Phys. Rev. Lett. 62(21),(1989),2468-2471
4. Joseph. D. D. Renardy. Y. Fundamentals of two fluid dynamics. Miscible Liquids. Vol II. Cap. X Pag. 334. Springer-Verlag 1993.
5. Banerjee D.K. Pao, Y-H. Thermoelastic Waves in Anisotropic Solids. J.Acoust, Soc. Am. 56(1974)1444-1450
6. Joseph D. D.- Fluid dynamics of viscoelastic liquids, Springer-Verlag, Berlin, 1990
7. Velasco R.M., García- Colín S.L., The kinetic foundations of extended irreversible thermodynamics revisited. Jof Stat. Phys. 69(1992),1-18
8. García-Colín S. L. Extended Irreversible Thermodynamics: Some Unsolved Questions. American Institute of Physics. 1995
9. Sobolev S. L., **Local non-equilibrium transport models. Physics-Uspekhi 40(10), (1997) 1043-1053**
10. García-Colín, S. L., and Olivares-Robles, M. A., "Hyperbolic type transport equations," Phys.A V220, (1995), 165-172

11. Olivares-Robles, M. A. L. S. García Colín. On diferent derivations of telegrapher's type kinetic equations. JNET. 21(1996) 361-379
12. Olivares-Robles, M. A. L. S. García Colín Mesoscopic derivations of hyperbolic transport equations. Phys. Rev. E **50,4** (1994), 2451-2457