

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES**



**"PRODUCCION DE ENTROPIA EN  
FLUIDOS VISCOSOS"**

**T E S I S**

**QUE PRESENTA COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OPTAR AL GRADO ACADEMICO DE  
MAESTRIA EN: CIENCIAS  
ESPECIALIDAD: INGENIERIA QUIMICA**

**POR**

**EDUARDO ARTEMIO RAMIREZ GONZALEZ**

**AÑO . 1980**



ITEM

QC318

E57

R3

C.1



1080074530

FAC. CIENCIAS  
QUIMICAS



DIVISION ESTUDIOS  
SUPERIORES BIBLIOTECA

BIBLIOTECA, DIVISION  
ESTUDIOS SUPERIORES

INVENTARIADO  
AUDITORIA  
U. A. N. L.

---

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



"PRODUCCION DE ENTROPIA EN  
FLUIDOS VISCOSOS"

T E S I S

QUE PRESENTA COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OPTAR AL GRADO ACADEMICO DE  
MAESTRIA EN CIENCIAS  
ESPECIALIDAD: INGENIERIA QUIMICA

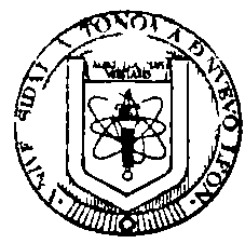
POR

EDUARDO ARTEMIO RAMIREZ GONZALEZ

AÑO - 1980

TM  
96318  
ESM  
R





FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

Apartado Postal 515  
Tels 75-34-47, 75-64-31 y 74-81-38  
San Nicolás de los Garza, N. L., México

Señor Coordinador de la Maestría en:

INGENIERIA - QUIMICA

La Tesis elaborada por el: Ing. Quím. Eduardo  
A. Ramírez González.

Intitulada: "PRODUCCION DE ENTROPIA EN FLUIDOS  
VISCOSOS".

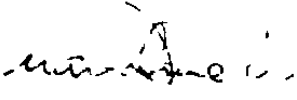
Ha sido aceptada como requisito parcial para optar al Grado Académico de:


MAESTRO EN CIENCIAS

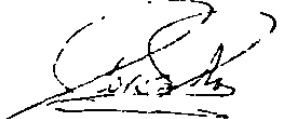
Especialidad: INGENIERIA QUIMICA.

En virtud de haber cumplido integralmente con el reglamento de Tesis vigente y a la vez solicitamos a Ud. la aprobación final.

COMITE DICTAMINADOR DE LA TESIS

  
\_\_\_\_\_  
ASESOR  
DR. JUAN L. AGUIRRE V.

  
\_\_\_\_\_  
SINODAL  
DR. RODOLFO SALINAS

  
\_\_\_\_\_  
SINODAL  
DR. GUSTAVO FLORES

Vo. Bo.

  
\_\_\_\_\_  
COORDINADOR DE LA MAESTRIA  
DR. HECTOR GUTIERREZ.

*Con todo cariño, a mi esposa:*

*Laura María Rangel de Ramírez.*



### *Agradecimientos*

*Al Dr. Juan Lauro Aguirre Villafaña, coordinador de la maestría de Fisicoquímica, por haberme asesorado en mi trabajo de tesis. Al Dr. Héctor Gutiérrez Durán, coordinador de la maestría de Ingeniería Química, por haberme asesorado durante toda la maestría.*

## CONTENIDO

CAPITULO	Página
INTRODUCCION .....	i-ii
I PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA.....	1
1. Sistema aislado.....	1
2. Sistema cerrado.....	1
3. Sistema abierto.....	1
4. Entalpía y Energía.....	4
II ENTROPIA Y SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA..	6
1. Entropía.....	6
2. Segunda Ley de la Termodinámica e irrever- sibilidad de un proceso.....	8
3. Estequiometría. Ley de combinación de pes- sos. Grado de avance de una reacción.....	10
4. Producción de entropía debido a reaccio- nes químicas - Afinidad - Acoplamiento de reacciones químicas.....	13
5. Diferenciales de entropía, energía en tér- mino de los varios grupos de variables...	16
6. Criterio para el cambio irreversible y pa- ra el equilibrio químico en las variables S,V,ξ y S,P,ξ.....	17
7. Energía libre de Helmholtz y energía libre de Gibbs.....	19
8. Relaciones diferenciales de la afinidad..	20
III LOS POTENCIALES QUIMICOS Y LA AFINIDAD QUIMI- CA.....	22
1. Las ecuaciones de Gibbs.....	22
2. La afinidad química en término de los po- tenciales químicos.....	25

CAPITULO	Página.
IV LA TEORIA DE LA TERMODINAMICA DE LOS PROCESOS IRREVERSIBLES.....	29
1. Teoría de Onsager.....	29
2. Producción de entropía en sistemas abiertos.....	36
3. Diferencia de presión termomolecular y efecto termomecánico.....	46
4. Efectos electrocinéticos.....	50
V BALANCES EN SISTEMAS CONTINUOS.....	56
1. Ecuaciones fundamentales.....	56
2. Balance y producción local de entropía..	69
VI PRODUCCIÓN DE ENTROPIA DEBIDO A LA VISCOSIDAD.....	76
1. Fluido Newtoniano.....	76
2. Fluido no-Newtoniano.....	84
3. El fluido viscoelástico.....	100
VII CONCLUSIONES.....	105
- El teorema de Euler.....	107
- Bibliografía.....	109



## INTRODUCCION

El presente trabajo de Tesis proporciona y amplía un poco el panorama general sobre la entropía, estudiada desde el punto de vista de una rama de la Termodinámica que ha adquirido impulso debido a la necesidad de trabajar con estados fuera del equilibrio; la Termodinámica de los Procesos Irreversibles. Esta teoría ha logrado conformarse en una forma mas o menos completa a partir a partir de los últimos veinte años. Al menos para estados cercanos al equilibrio. Se base principalmente en el caso de la producción de entropía; es decir, cuando el cambio total de entropía es positivo. La investigación de los procesos con estados muy fuera del equilibrio es muy intensa y muy prometedora, pero aquí no nos concierne.

La Termodinámica de los Procesos Irreversibles ofrece un modelo lineal de flujos y fuerzas que puede ser de gran utilidad si se hace una elección adecuada de tales flujos y fuerzas. Ofrece una forma de correlacionar efectos cruzados debido a la ocurrencia de fenómenos simultáneos .

En los primeros tres capítulos de esta tesis se exponen los conceptos de Termodinámica clásica, necesarios para la formulación de la teoría. Así en el primer capítulo se presenta la Primera Ley de la Termodinámica; en el segundo se trata la Segunda Ley de la Termodinámica y se maneja el concepto de entropía, y en el tercero se presentan las relaciones de Gibbs. En el capítulo cuatro se desarrolla la teoría de la Termodinámica de los Procesos Irreversibles y se maneja la entropía como el concepto principal de esta teoría. En el capítulo cinco se proporcionan los balances para sistemas continuos, procurando presentar en forma general los términos de producción de entropía debido al --

transporte y a las reacciones químicas. En estos capítulos se pretendió ser breve y explícito, exponiendo los conceptos necesarios para que esta Tesis se entienda por sí sola, manejando el concepto de entropía desde el punto de vista de la Termodinámica de Procesos Irreversibles, que es, de hecho, como se llega a las ecuaciones que se manejan en el capítulo seis. En este capítulo se muestra la producción de entropía por efectos de disipación viscosa y es aquí -- donde se encuentra la contribución de este trabajo a esta teoría que ofrece cada vez más posibilidades de aplicación práctica. En el capítulo seis se evalúa la producción de entropía para fluidos newtonianos - compresibles e incompresibles - y para varios modelos de fluidos no newtonianos - incompresibles -. Se genera también, de una forma -- sencilla, un término de producción de entropía por efectos viscoelásticos.

Lo ya reportado y consultado sólo incluye lo referente a fluidos newtonianos incompresibles. Finalmente, en una forma concreta, se presentan las conclusiones en el capítulo siete.

## CAPITULO I

### PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA

#### 1. Sistema aislado.

Se dice que un sistema es aislado cuando no intercambia con los alrededores ni materia ni energía. Es decir, si definimos una función E de estado del sistema llamada "energía" tendremos, para una determinada unidad de tiempo:

$$dE = 0 \quad \text{o} \quad \frac{dE}{dt} = 0 \quad \text{o} \quad E = \text{constante} \quad (\text{I.1.1})$$

Igualmente sucede para la masa total m del sistema:

$$dm = 0 \quad \text{o} \quad \frac{dm}{dt} = 0 \quad \text{o} \quad m = \text{constante} \quad (\text{I.1.2})$$

#### 2. Sistema cerrado.

Se dice que un sistema es cerrado cuando puede intercambiar energía calorífica, Q, y trabajo mecánico, W, con los alrededores, pero no existe intercambio de materia.

Convencionalmente se puede decir que Q es positivo cuando el sistema recibe calor de los alrededores y W es positivo cuando los alrededores trabajan sobre el sistema. De finido de esta forma, tenemos:

$$dE = dQ + dW \quad \text{con} \quad dm = 0 \quad (\text{I.2.1})$$

Este es el principio de conservación de la energía o -- primera ley de la termodinámica para este tipo de sistema.

Siguiendo esta misma definición podemos expresar para el sistema aislado

$$dQ = 0 \quad \text{y} \quad dW = 0 \quad (\text{I.2.2})$$

#### 3. Sistema abierto

Se dice que un sistema es abierto si tiene cuando menos



una región de su frontera que es permeable a la masa. Es decir, el sistema puede intercambiar materia y energía con los alrededores. La extensión de la primera ley a sistemas abiertos no requiere postulados adicionales.

Consideremos ahora un sistema que posee una superficie  $w$  como frontera. Parte de la superficie  $w$  es diatérmica y parte es movable de manera que puede existir intercambio de calor y trabajo,  $Q_w$  y  $W_w$ , con los alrededores. La superficie  $w$  también contiene una región a través de la cual puede entrar masa.

Consideremos un tiempo,  $\delta t$ , durante el cual una cantidad pequeña de masa,  $\delta m_e$ , entra al sistema. Las propiedades de la masa que entra son: presión,  $P_e$ , volumen específico,  $\bar{V}$  (volumen por unidad de masa), y energía específica  $\bar{E}$  (por unidad de masa).

Aplicando la primera ley a ambas partes del universo, obtenemos:

$$E_2 - (E_1 + \bar{E} \delta m_e) = Q_w + (W_w + P_e \bar{V} \delta m_e) \quad (I.3.1)$$

donde los subíndices 1 y 2 se refieren a las condiciones iniciales y finales respectivamente, y  $P_e \bar{V} \delta m_e$  es el trabajo requerido para empujar  $\delta m_e$  al sistema.

La ecuación (I.3.1) puede reorganizarse en una forma similar a la Primera Ley para un sistema cerrado:

$$\Delta E = Q_w + W_w + (\bar{E} + P_e \bar{V}) \delta m_e \quad (I.3.2)$$

donde  $\Delta E$ ,  $Q_w$  y  $W_w$  se aplican solamente a la región limitada por la superficie  $w$  y el último término se aplica al flujo de masa que entra al sistema.

La forma diferencial de la ecuación (I.3.2) es

$$dE = dQ_w + dW_w + (\bar{E} + P_e \bar{V}) dm_e \quad (I.3.3)$$

Para el caso general en el cual el sistema tiene múltiples entradas y salidas, la Primera Ley para el sistema abierto es

$$dE = dQ_w + dW_w + \sum_e (\bar{E} + P_e \bar{V}) dm_e - \sum_s (\bar{E}_s + P_e \bar{V}_s) dm_s \quad (I.3.4)$$

donde las sumatorias se toman sobre todas las corrientes de entrada y de salida y donde  $dm_e$  y  $dm_s$  se toman como cantidades positivas. O sea,

$$dm = \sum_e dm_e + \sum_s dm_s \quad (I.3.5)$$

Si  $dW$  es exclusivamente el trabajo requerido para el cambio de volumen  $dV$  del sistema bajo la presión normal -- del sistema a la superficie limitante del sistema tenemos (sistema isotrópico):

$$dW = - PdV \quad (I.3.6)$$

y la Primera Ley para sistemas cerrados se transforma en

$$dE = dQ - PdV \quad (I.3.7)$$

si consideramos

$$d\phi = dQ + \sum_e (\bar{E} + P\bar{V}) dm_e - \sum_s (\bar{E}_s + P_e \bar{V}_s) dm_s \quad (I.3.8)$$

tenemos, para un sistema abierto

$$dE = d\phi - PdV \quad (I.3.9)$$

que es semejante a (I.3.7)

#### 4.- Entalpía y energía.

La entalpía de un sistema se define por:

$$H = E + PV \quad (\text{I.4.1})$$

Entonces podemos escribir

$$dH = dQ + VdP \quad (\text{I.4.2})$$

para un sistema cerrado y para un sistema abierto:

$$dH = d\phi + VdP \quad (\text{I.4.3})$$

Los cambios en la entalpía son iguales al intercambio de calor si la presión permanece constante.

En (I.3.7)  $dE$  es el diferencial exacto de una función de dos variables independientes, por ej., la temperatura empírica  $T$  y el volumen  $V$ . El diferencial total de  $E$ , que da escrito como:

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \quad (\text{I.4.4})$$

Podemos usar esta fórmula para obtener una expresión para  $dQ$  en términos de los cambios de las variables independientes  $dT$  y  $dV$  durante el intervalo de tiempo  $dt$ .

Tomando en cuenta (I.3.7) tenemos:

$$dQ = C_V dT + l_T dV \quad (\text{I.4.5})$$

Entonces de (I.3.7) tenemos:

$$dQ = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left\{ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right\} dV \quad (\text{I.4.6})$$

y por comparación con (I.4.5) tenemos las siguientes expresiones para las derivadas de  $E$ :

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = C_V, \quad \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = l_T - P \quad (\text{I.4.7})$$



$C_V$  es la capacidad calorífica a volumen constante,  $l_T$  es el calor de expansión a temperatura constante.

Para el caso particular de gases ideales tenemos:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{Y} \quad l_T = P \quad (\text{I.4.8})$$

En términos de las variables T y P, escribimos para H:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad (\text{I.4.9})$$

y en lugar de (I.4.5) tenemos:

$$dQ = C_P dT + h_T dP \quad (\text{I.4.10})$$

utilizando (I.4.2) obtenemos:

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right) dT + \left\{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right) - v\right\} dP \quad (\text{I.4.11})$$

y comparando con (I.4.10) tenemos:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = h_T + v \quad (\text{I.4.12})$$

$C_P$  es la capacidad calorífica a presión constante,  $h_T$  es el calor de compresión a temperatura constante.

Para el caso particular de los gases ideales tenemos:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0 \quad \text{Y} \quad h_T = -v \quad (\text{I.4.13})$$

Cabe advertir que las expresiones (I.4.5) y (I.4.10) no implican que Q sea una función de estado; el dQ no es un diferencial exacto, su integral (Q) depende de la trayectoria entre los estados inicial y final.

## CAPITULO II

### ENTROPIA Y SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA.

#### 1. Entropía.

En el capítulo anterior se vio el hecho de que la energía es una diferencial exacta de ciertas variables independientes como la temperatura y el volumen. Esto no es cierto para  $dQ$  y  $dW$ . Sin embargo, si ahora suponemos que  $\frac{dQ}{T}$  sea un diferencial exacto, tenemos, de (I.4.6)

$$\frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left\{ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right\} dV \quad (\text{II.1.1})$$

De esta expresión obtenemos la relación de reciprocidad entre las derivadas segundas:

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left\{ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right\} \right\} \quad (\text{II.1.2})$$

de donde deducimos fácilmente que

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (\text{II.1.3})$$

similarmente obtenemos, de (I.4.11):

$$\frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \frac{1}{T} \left\{ \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right\} dP \quad (\text{II.1.4})$$

con la relación de reciprocidad dada por:

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left\{ \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right\} \right\} \quad (\text{II.1.5})$$

de donde fácilmente se deduce que:

$$h_T = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (\text{II.1.6})$$

Las fórmulas (II.1.3) y (II.1.6) demuestran que a temperatura constante, se tiene (ver (I.4.5) y (I.4.10)):

$$dQ = I_T dV = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV = h_T dP = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (\text{II.1.7})$$

Estas expresiones para  $dQ$  están de acuerdo con los hechos observados\* y se pueden considerar como una justificación para establecer que  $\frac{dQ}{T}$  sea un diferencial exacto, el cual llamaremos el diferencial de una nueva función  $S$  de estado del sistema designada como la "entropía" del sistema. Entonces, en función de las variables  $T$  y  $V$ , tenemos:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (\text{II.1.8})$$

o bien:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (\text{II.1.9})$$

Las derivadas parciales son, por lo tanto:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (\text{II.1.10})$$

y en las variables  $T$  y  $P$ :

$$dS = \frac{dQ}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \quad (\text{II.1.11})$$

o de (I.4.10) y (II.1.6):

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (\text{II.1.12})$$

\* en el caso de cierto tipo de procesos que llamaremos -- reversibles.

Las derivadas parciales son

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (\text{II.1.13})$$

2. Segunda Ley de la Termodinámica e irreversibilidad de un proceso.

El segundo principio de la Termodinámica se basa en la existencia de la entropía, la cual posee las siguientes propiedades:

- a) La entropía del sistema es una propiedad extensiva. Si un sistema consiste de varias partes, entonces, la entropía total es igual a la suma de las entropías de cada parte.
- b) El cambio de entropía  $dS$  puede separarse en dos partes. Denotando por  $d_e S$  el flujo de entropía debido a las interacciones con el exterior, y por  $d_i S$  la contribución debido a cambios internos del sistema tenemos:

$$dS = d_e S + d_i S \quad (\text{II.2.1})$$

El incremento de entropía  $d_i S$ , debido a cambios dentro del sistema nunca es negativo. Es cero cuando el sistema se somete a cambios reversibles solamente, pero es positivo si el sistema se sujeta a procesos irreversibles. Es decir:

$$d_i S = 0 \quad (\text{procesos reversible}) \quad (\text{II.2.2})$$

$$d_i S > 0 \quad (\text{procesos irreversibles}) \quad (\text{II.2.3})$$

Para sistemas aislados no hay flujo de entropía, de manera que estas últimas expresiones se reducen a

$$dS = d_i S \geq 0 \quad (\text{sistema aislado}) \quad (\text{II.2.4})$$

Para sistemas aislados, esta relación es equivalente al estatuto clásico de que la entropía nunca puede decrecer, de manera que en este caso el comportamiento de la función-entropía nos provee de un criterio que nos permite detectar

la presencia de procesos irreversibles. De hecho, el único criterio general de irreversibilidad está dado por la producción de entropía de acuerdo a (II.2.2) y (II.2.3)

Para un sistema cerrado podemos escribir:

$$d_i S = dS - \frac{dQ}{T} > 0 \quad (\text{II.2.5})$$

y si consideramos un sistema que sometiéndose a un cambio infinitesimal obedece la expresión de conservación de energía (Primera Ley), podemos escribir la expresión modificada:

$$dE = TdS - PdV - Td_i S \quad (\text{II.2.6})$$

De Donder y los miembros de su escuela han usado frecuentemente, en lugar de producción de entropía, el "calor-descompensado de Clausius"  $dQ'$  el cual se conecta con  $d_i S$  por la fórmula:

$$dQ' = Td_i S \quad (\text{II.2.7})$$

sustituyendo este concepto en (II.2.5) obtenemos:

$$dQ' = TdS - dQ > 0 \quad (\text{II.2.8})$$

Y aplicando esa misma relación a (II.2.6), esta se puede expresar como:

$$dE = TdS - PdV - dQ' \quad (\text{II.2.9})$$

Otro concepto usado por De Donder es el de "poder de irreversibilidad"  $p$  y que se define como sigue:

$$p = \frac{dQ'}{dt} = T \frac{d_i S}{dt} \quad (\text{II.2.10})$$

Cuando está ocurriendo un proceso irreversible estos nuevos términos,  $dQ'$  y  $p$ , al igual que la generación de entropía,  $d_i S$ , son positivos. Cuando se tiene el equilibrio

todas estas cantidades son iguales a cero. Esto lo podemos reducir a expresiones matemáticas que resumen el criterio de irreversibilidad y equilibrio y establecen la segunda ley de la termodinámica para sistemas cerrados a temperatura uniforme:

$$dS - \frac{dQ}{T} = d_i S \geq 0 \quad (\text{II.2.11})$$

$$T dS - dQ = dQ' \geq 0 \quad (\text{II.2.12})$$

$$T \frac{dS}{dt} - \frac{dQ}{dt} = p \leq 0 \quad (\text{II.2.13})$$

Las cantidades  $d_i S$  y  $dQ'$  y  $p$  nunca pueden ser negativas para un proceso irreversible que está ocurriendo a un  $dt > 0$ .

3. Estequiometría. Ley de combinación de pesos. Grado de avance de una reacción.

Consideremos un sistema cerrado que contiene componentes ( $\gamma = 1 \dots c$ ) entre los cuales puede ocurrir una reacción química. En un sistema cerrado cualquier variación en las masas resultará solamente de una reacción química. Así que el cambio de la masa  $m_\gamma$  del componente  $\gamma$  durante el intervalo de tiempo  $dt$  puede escribirse como

$$dm_\gamma = v_\gamma M_\gamma d\xi \quad (\text{II.3.1})$$

donde  $M_\gamma$  es la masa molar del componente  $\gamma$  y  $v_\gamma$  su coeficiente estequiométrico en la reacción química. Este coeficiente se toma positivo cuando aparece en el miembro del lado derecho de la ecuación de la reacción y negativo cuando aparece en el lado izquierdo;  $\xi$  es el grado de avance o extensión de la reacción introducido por De Donder.

Tomemos como un ejemplo la siguiente reacción simple:



De acuerdo a lo anterior, los coeficientes estequimétricos quedan como:

$$0 = -N_2 - 3H_2 + 2NH_3 \quad (\text{II.3.3})$$

es decir:

$$v_{N_2} = -1, \quad v_{H_2} = -3, \quad v_{NH_3} = +2 \quad (\text{II.3.4})$$

La ley de combinación de pesos o masas nos da lo siguiente:

$$\frac{m_{N_2} - m_{N_2}^{\circ}}{-1 \times M_{N_2}} = \frac{m_{H_2} - m_{H_2}^{\circ}}{-3 \times M_{H_2}} = \frac{m_{NH_3} - m_{NH_3}^{\circ}}{+2 \times M_{NH_3}} = \xi - \xi^{\circ} \quad (\text{II.3.5})$$

donde el superíndice  $\circ$  representa las masa a tiempo cero. Es conveniente considerar el hecho de que  $\xi^{\circ} = 0$  dado que la reacción a tiempo cero no se ha desplazado hacia la derecha; así que  $\xi$  por sí misma representa el grado de avance de la reacción. Si expresamos (II.3.5) en forma diferencial, para un  $dt$ , obtenemos:

$$\frac{dm_{N_2}}{-M_{N_2}} = \frac{dm_{H_2}}{-3M_{H_2}} = \frac{dm_{NH_3}}{+2M_{NH_3}} = d\xi \quad (\text{II.3.6})$$

La masa total del sistema se da por

$$m = \sum_Y m_Y \quad (\text{II.3.7})$$

sumando (II.3.1) sobre  $Y$ , obtenemos la expresión

$$dm = \left( \sum_Y v_Y M_Y \right) d\xi = 0 \quad (\text{II.3.8})$$



que nos representa el principio de conservación de la masa. La ecuación

$$\sum_Y \nu_Y M_Y = 0 \quad (\text{II.3.9})$$

es la llamada ecuación de la reacción química o más brevemente, la ecuación estequiométrica.

En lugar de las masas frecuentemente es más común considerar el número de moles  $n_1 \dots n_C$ .

Entonces (II.3.1) la expresamos como:

$$dn_Y = \nu_Y d\xi \quad (\text{II.3.10})$$

de donde es fácil ver que:

$$n_Y = n_Y^0 + \nu_Y \cdot \xi \quad (\text{II.3.11})$$

La extensión de la reacción por unidad de tiempo

$$v = \frac{d\xi}{dt} \quad (\text{II.3.12})$$

nos define la velocidad de la reacción química.

De acuerdo a (II.3.10) y (II.3.12), el incremento del número de moles  $n_Y$  será:

$$\frac{dn_Y}{dt} = \nu_Y v \quad (\text{II.3.13})$$

Todas estas ecuaciones pueden extenderse fácilmente a reacciones simultáneas\*. Para este caso designaremos las diferentes reacciones por los índices  $\rho$  ( $\rho=1 \dots r$ ). El cambio total de la masa  $m_Y$  entonces es igual a la suma de los cambios resultantes de las diferentes reacciones:

$$dm_Y = M_Y \sum_{\rho} \nu_{Y\rho} d\xi_{\rho} \quad (\text{II.3.14})$$

\* independientes

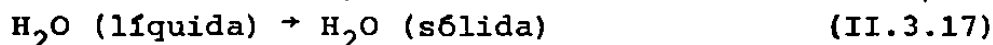
o bien, para el número de moles:

$$dn_{\gamma} = \sum_{\rho} \nu_{\gamma\rho} d\xi_{\rho} \quad (\text{II.3.15})$$

donde  $\nu_{\gamma\rho}$  denota el coeficiente estequiométrico de  $\gamma$  en la--  
reacción. La velocidad de la  $\rho$ -ésima reacción claramente es:

$$v_{\rho} = \frac{d\xi_{\rho}}{dt} \quad (\text{II.3.16})$$

Las ecuaciones (II.3.1) a (II.3.16) aplican igualmente--  
para los cambios simples de fase, los cuales pueden ser tra--  
tados como reacciones químicas. Así por ejemplo la solidifi--  
cación del agua puede representarse por la reacción



4. Producción de entropía debido a reacciones químicas -Afi--  
nidad - Acoplamiento de reacciones químicas.

El estado instantáneo de un sistema que se somete a una  
reacción química se define por tres variables:  $T, V, \xi$  o  $T, P,$   
 $\xi$ , por ejemplo.

Entonces, en lugar de (I.4.5) podemos escribir:

$$dQ = C_{V\xi} dT + 1_{T\xi} dV - r_{TV} d\xi \quad (\text{II.4.1})$$

y en lugar de (I.4.10):

$$dQ = C_{P\xi} dT + h_{T\xi} dP - r_{TP} d\xi \quad (\text{II.4.2})$$

en donde  $r_{TV}$  y  $r_{TP}$  son los calores de reacción. Se puede obser--  
var que a  $T$  y  $P$  constantes (II.4.2) se reduce a:

$$(dQ)_{TP} = - r_{TP} \cdot d\xi \quad (\text{II.4.3})$$

Sustituyendo las expresiones (II.4.1) y (II.4.2) en --- (I.3.7) y (I.4.2), obtenemos respectivamente:

$$dE = C_{V\xi} dT + (l_{T\xi} - P) dV - r_{TV} d\xi \quad (\text{II.4.4})$$

$$dH = C_{P\xi} dT + (h_{T\xi} + V) dP - r_{TP} d\xi \quad (\text{II.4.5})$$

Si el sistema reaccionante se inhibe, de estas últimas expresiones podemos obtener relaciones del tipo de las obtenidas en el capítulo I, a saber:

$$l_{T\xi} = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V\xi} \quad (\text{II.4.6})$$

$$h_{T\xi} = - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P\xi} \quad (\text{II.4.7})$$

Igualmente podemos obtener a T y V constantes y a T y P constantes expresiones para los calores de reacción en función de E y H respectivamente para (II.4.4) y (II.4.5):

$$\left( \frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{TV} = - r_{TV} \quad , \quad \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{TP} = - r_{TP} \quad (\text{II.4.8})$$

De (II.4.1) o (II.4.2) se puede verificar fácilmente -- que  $\frac{dQ}{T}$  no es más una diferencial exacta, en contraste con lo discutido anteriormente. Por ejemplo, tomando (II.4.2) y haciendo uso de (II.4.5) tenemos lo siguiente:

$$\frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P\xi} dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T\xi} - V \right] dP - \frac{r_{TP}}{T} d\xi \quad (\text{II.4.9})$$

se puede notar que las relaciones de reciprocidad para derivadas segundas requerirían condiciones imposibles, tales como que  $r_{TP} = 0$  y  $\left( \frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{TP} = 0$ . Esto se debe obviamente al hecho de que, tomando en cuenta la reacción irreversible, debemos añadir un  $d_i S$  a  $\frac{dQ}{T}$  para obtener el diferencial exacto  $dS$ :

$$dS = \frac{C_{P\xi}}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P\xi} dP - \frac{r_{TP}}{T} d\xi + d_i S \quad (\text{II.4.10})$$

Puesto que las derivadas de S con respecto a T y P deben ser las mismas independientemente de que el sistema se inhíba o se desarrollen solamente cambios físicos o bien -- que la reacción ocurra irreversiblemente, es claro que  $d_i S$  consiste exclusivamente de un término en  $d\xi$ , el cual escribiremos en forma general, de acuerdo a lo mencionado anteriormente para  $d_i S$ , como:

$$d_i S = \frac{A}{T} d\xi \geq 0 \quad (\text{II.4.11})$$

Aquí A es una función de T, P y  $\xi$  y que, como se verá, -- tiene todas las propiedades esperadas para la afinidad de -- una reacción química, Si la reacción procede de izquierda a derecha A es positiva y  $d\xi$  es también positiva. Al contrario, A es negativa si la reacción ocurre de derecha a izquierda y por consiguiente  $d\xi$  es negativo. En el equilibrio  $A = 0$ ,  $d\xi = 0$  y  $d_i S = 0$ .

De los conceptos definidos en (II.2.7) y (II.2.10), tenemos las relaciones:

$$dQ' = Ad\xi \geq 0 \quad (\text{II.4.12})$$

y

$$p = A \cdot \frac{d\xi}{dt} \geq 0 \quad (\text{II.4.13})$$

o bien,

$$p = A \cdot v \geq 0 \quad (\text{II.4.14})$$

Estas expresiones se deben también a De Donder. Fácilmente se puede ver que para el caso en el cual varias reacciones ocurren simultáneamente, obtenemos:

$$dQ' = \sum_{\rho} A_{\rho} d\xi_{\rho} \geq 0 \quad \text{o} \quad d_i S = \frac{1}{T} \sum_{\rho} A_{\rho} d\xi_{\rho} \geq 0 \quad (\text{II.4.15})$$

y

$$P = \sum_{\rho} A_{\rho} \dot{v}_{\rho} \geq 0 \quad \text{o} \quad \frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} \sum_{\rho} A_{\rho} v_{\rho} \geq 0 \quad (\text{II.4.16})$$

En el equilibrio todas las afinidades son cero:

$$A_1 = A_2 = \dots = A_r = 0 \quad (\text{II.4.17})$$

La segunda ley de la termodinámica requiere que la producción de entropía resultante de todas las reacciones simultáneas sea positiva. Sin embargo, puede darse el caso en el cual el sistema se someta a dos reacciones simultáneas de manera que:

$$A_1 v_1 < 0 \quad , \quad A_2 \dot{v}_2 > 0 \quad (\text{II.4.18})$$

pero la suma:

$$A_1 v_1 + A_2 v_2 > 0 \quad (\text{II.4.19})$$

Ambas reacciones se llaman por esto reacciones "acopladas". El acoplamiento termodinámico permite que una de las reacciones progrese en sentido contrario al prescrito por su propia afinidad. Por ejemplo, en termodifusión, la difusión de materia contra su gradiente de concentración se acompaña por una producción de entropía negativa pero su efecto se compensa por la producción de entropía positiva debido al flujo de calor.

Es bien conocido el hecho de que las reacciones acopladas son de gran importancia en procesos biológicos.

Se ha verificado experimentalmente que la producción total de entropía es positiva.

5. Diferenciales de entropía, energía y entalpía en término de los varios grupos de variables.

De las fórmulas de secciones anteriores, fácilmente se puede deducir que:

$$dS = \frac{C_{V\xi}}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V\xi} dV + \frac{A - r_{TV}}{T} d\xi \quad (\text{II.5.1})$$

$$dS = \frac{C_{P\xi}}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P\xi} dP + \frac{A - r_{TP}}{T} d\xi \quad (\text{II.5.2})$$

y otras propiedades importantes de la afinidad.

$$A = r_{TV} + T \left( \frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{TV}, \quad A = r_{TP} + T \left( \frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{TP} \quad (\text{II.5.3})$$

La energía tiene los diferenciales  $T, V$ , dados en (II.4.4) y en los siguientes diferenciales de  $S, V, \xi$  se obtienen fácilmente de (II.2.6) y (II.4.11):

$$dE = TdS - PdV - Ad\xi \quad (\text{II.5.4})$$

La entalpía tiene los diferenciales de  $T, P, \xi$  dados en (II.4.5) y los siguientes diferenciales de  $S, P, \xi$  se obtienen fácilmente de (I.4.1) y (II.5.4):

$$dH = TdS + VdP - Ad\xi \quad (\text{II.5.5})$$

nótese que

$$A = - \left( \frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{SV} = - \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{SP} \quad (\text{II.5.6})$$

6. Criterio para el cambio irreversible y para el equilibrio químico en las variables  $S, V, \xi$  y  $S, P, \xi$ .

Una reacción química que esté ocurriendo, de tal manera que tenga un grado de avance  $\xi$ , seguirá procediendo hasta que

$$dQ' = Ad\xi = TdS - dQ > 0 \quad (\text{II.6.1})$$

si el sistema está aislado  $dQ = 0$  y

$$(dS)_{dQ=0} = \frac{dQ'}{T} = \frac{Ad\xi}{T} > 0 \quad (\text{II.6.2})$$

que es el estatuto de Clausius de la segunda ley de la termodinámica para el caso de una reacción química irreversible en un sistema aislado. En el equilibrio, de acuerdo a (II.4.17), S es máxima.

Rearreglando (II.5.4) obtenemos:

$$dQ' = Ad\xi = TdS - PdV - dE > 0 \quad (\text{II.6.3})$$

Si el sistema se mantiene a S y V constantes, (II.6.3) se convierte en:

$$(dE)_{SV} = -dQ' = Ad\xi < 0 \quad (\text{II.6.4})$$

De acuerdo a (II.4.17) en el equilibrio E es mínima.

El comportamiento de la entalpía se puede ver a partir de (II.5.5), la cual rearrreglada se escribe como:

$$dQ' = Ad\xi = TdS + VdP - dH > 0 \quad (\text{II.6.5})$$

A S y P constantes esta expresión se reduce a:

$$(dH)_{SP} = -dQ' = -Ad\xi < 0 \quad (\text{II.6.6})$$

De nuevo con la ayuda de (II.4.17), en el equilibrio H es mínima.

Estos criterios para cambios irreversibles son inconvenientes debido a que S es una variable a la cual se le tiene que asignar un determinado valor, o bien es una función de estado de un sistema aislado. Como las expresiones finales no son explícitas en cuanto a S, para saber si un sistema reaccionó o alcanzó el equilibrio, habría que sumar los alrededores a tal sistema y probar el criterio  $dS \geq 0$ , siendo S



la entropía total del sistema aislado resultante.

### 7. Energía libre de Helmholtz y energía libre de Gibbs.

Estos nuevos conceptos son de gran utilidad en las relaciones termodinámicas. El primero de ellos, la energía libre de Helmholtz, se define como:

$$F = E - TS \quad (\text{II.7.1})$$

y la energía libre de Gibbs o entalpía libre:

$$G = H - TS = E - TS + PV \quad (\text{II.7.2})$$

De las relaciones anteriores es fácil obtener propiedades para cada una de estas funciones.

De (II.2.3) y con las definiciones (II.7.1) y (II.7.2) obtenemos:

$$dF = - SdT - PdV - Td_i S \quad (\text{II.7.3})$$

$$dG = - SdT + VdP - Td_i S \quad (\text{II.7.4})$$

Combinando (II.5.4) con (II.7.1) y (II.5.5) con (II.7.2) para el caso de una reacción química, tenemos:

$$dF = - SdT - PdV - Ad\xi \quad (\text{II.7.5})$$

$$dG = - SdT + VdP - Ad\xi \quad (\text{II.7.6})$$

de donde se deduce (compárese con II.5.6):

$$A = - \left( \frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{TV} = - \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{TP} \quad (\text{II.7.})$$

De acuerdo a estos conceptos, se obtienen los siguientes criterios para cambios irreversibles y el equilibrio:

$$(dF)_{TV} = - dQ' = - Ad\xi \leq 0 \quad (\text{II.7.9})$$

$$(dG)_{TP} = - dQ' = - Ad\xi \leq 0 \quad (\text{II.7.9})$$

En el equilibrio  $F$  es mínima a  $T$  y  $V$  dados;  $G$  es mínima a  $T$  y  $P$  dados.

### 8. Relaciones diferenciales de la afinidad.

Restringiéndonos al grupo de variables  $T, P$  y  $\xi$ , presentadas en (II.7.6):

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{P\xi} &= \left( \frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{TP} , \quad \left( \frac{\partial A}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{TP} , \\ \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{TP} &= - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{TP} \end{aligned} \quad (\text{II.8.1})$$

Entonces el diferencial total de  $A$  es:

$$dA = \left( \frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{TP} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{TP} dP - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right) d\xi \quad (\text{II.8.2})$$

De las ecuaciones (II.5.3) fácilmente se encuentra que

$$\left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{P\xi} = - \frac{r_{TP}}{T^2} \quad (\text{II.8.3})$$

Entonces el diferencial total de  $A/T$  es:

$$d \left( \frac{A}{T} \right) = - \frac{r_{TP}}{T^2} dT - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{TP} dP - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{TP} d\xi \quad (\text{II.8.4})$$

Considérese un sistema en equilibrio en el cual obviamente  $A = 0$  y  $\xi = \xi_{\text{equil.}}$ . Tal equilibrio puede mantenerse sin cambio en  $\xi$  si  $T$  y  $P$  se modifican de tal manera que --- (II.8.4):

$$\frac{dP}{dT} = - \frac{r_{TP}}{T \left( \frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{TP}} \quad (\text{II.8.5})$$

Se puede ver que (II.8.5) para el caso de equilibrio entre dos estados físicos de la misma sustancia coincide con la familiar ecuación de Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (\text{II.8.6})$$

Si el sistema está en equilibrio a un dado  $P$ , el equilibrio permanecerá a una temperatura  $T + dT$  si  $\xi$  se cambia por un  $d\xi$  de manera que:

$$\frac{d\xi}{dT} = - \frac{r_{TP}}{T \cdot \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}} \quad (\text{II.8.7})$$

Puesto que  $G$  es mínima a  $T$  y  $P$  dados, tenemos:

$$A = - \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{TP} = 0, \quad \left( \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{TP} > 0 \quad (\text{II.8.8})$$

y en (II.8.7) se ve que  $d\xi/dT$  es de signo contrario a  $r_{TP}$ .

Similarmente, si el sistema está en equilibrio a una dada  $T$ , el equilibrio permanecerá a una  $P+dP$  si  $\xi$  se cambia -- por  $d\xi$  de manera que

$$\frac{d\xi}{dP} = - \frac{\frac{\partial V}{\partial \xi}}{\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}} \quad (\text{II.8.9})$$

y se ve que  $d\xi/dP$  es de signo opuesto al de  $\partial V/\partial \xi$ .

## CAPITULO III

### LOS POTENCIALES QUIMICOS Y LA AFINIDAD QUIMICA.

#### 1. Las ecuaciones de Gibbs.

La fórmula (II.5.4) nos da el diferencial de la energía a composición constante. Ahora tenemos que generalizar esta fórmula tomando en cuenta todos los cambios posibles en el número de moles  $n_1 \dots n_c$ .

Entonces, en lugar de (II.5.4) escribimos la forma diferencial de E dada por la ecuación de Gibbs:

$$dE = TdS - PdV + \sum_Y \mu_Y dn_Y \quad (\text{III.1.1})$$

en donde las cantidades  $\mu_Y$  se denominan "potenciales químicos" y se definen como la derivada parcial de E con respecto a  $n_Y$ , siendo S, V y todos los otros  $n'_Y$  constantes:

$$\mu_Y = \left( \frac{\partial E}{\partial n_Y} \right)_{S, V, n'_Y} \quad (\text{III.1.2})$$

Para el caso más general en el cual el sistema es heterogéneo, es decir, se compone de varias fases, y usando las notaciones  $\mu_Y^\alpha$  y  $n_Y^\alpha$  en las cuales  $\alpha$  designa la fase, escribimos:

$$dE = TdS - PdV + \sum_Y \sum_\alpha \mu_Y^\alpha dn_Y^\alpha \quad (\text{III.1.3})$$

Similarmente, para dH, dF y dG escribimos:

$$dH = TdS + VdP + \sum_Y \sum_\alpha \mu_Y^\alpha dn_Y^\alpha \quad (\text{III.1.4})$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_Y \sum_\alpha \mu_Y^\alpha dn_Y^\alpha \quad (\text{III.1.5})$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_Y \sum_\alpha \mu_Y^\alpha dn_Y^\alpha \quad (\text{III.1.6})$$

Estas cuatro fórmulas son llamadas "ecuaciones de Gibbs" De acuerdo a éstas se puede ver que los potenciales químicos se pueden expresar en varias formas equivalentes, que son:

$$\begin{aligned} \mu_Y^\alpha &= \left( \frac{\partial E}{\partial n_Y^\alpha} \right)_{SVn_Y^\beta} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_Y^\alpha} \right)_{SPn_Y^\beta} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_Y^\alpha} \right)_{TVn_Y^\beta} = \\ &= \left( \frac{\partial G}{\partial n_Y^\alpha} \right)_{TPn_Y^\beta} \end{aligned} \quad \text{(III.1.7)}$$

Se puede ver que  $\mu_Y^\alpha$  es una cantidad molar solamente con respecto a  $G$  ya que en general ésta es la derivada -- parcial de una cantidad extensiva con respecto al número de moles de un constituyente en una fase, permaneciendo constantes la temperatura, la presión y los otros números de moles. Algunos ejemplos de cantidades extensivas son  $E, H, F, G, S, V, C_p$ , etc. Estas son funciones homogéneas de grado uno en los  $n_Y^\alpha$ 's. De acuerdo con el teorema de Euler\* tenemos, por ejemplo:

$$V^\alpha = \sum_Y n_Y^\alpha \left( \frac{\partial V}{\partial n_Y^\alpha} \right)_{TPn_Y^\alpha} = \sum_Y n_Y^\alpha v_Y^\alpha \quad \text{(III.1.8)}$$

$$G^\alpha = \sum_Y n_Y^\alpha \left( \frac{\partial G}{\partial n_Y^\alpha} \right)_{TPn_Y^\alpha} = \sum_Y n_Y^\alpha g_Y^\alpha = \sum_Y n_Y^\alpha \mu_Y^\alpha \quad \text{(III.1.9)}$$

Las cantidades como  $T, P$  y todas las cantidades molares -- parciales son intensivas. Estas son homogéneas y de grado cero en los  $n_Y^\alpha$ 's. El teorema de Euler da:

$$\sum_Y n_Y^\alpha \left( \frac{\partial v_Y}{\partial n_Y^\alpha} \right)_{TPn_k^\alpha} = 0 \quad \text{(III.1.10)}$$

$$\sum_Y n_Y^\alpha \left( \frac{\partial \mu_Y}{\partial n_Y^\alpha} \right)_{TPn_k^\alpha} = 0 \quad \text{(III.1.11)}$$

\* ver al final

Tomando en cuenta la relación:

$$\frac{\partial \mu_Y^\alpha}{\partial n_Y^\alpha} = \frac{\partial \mu_Y^\alpha}{\partial n_Y^\alpha} = \frac{\partial^2 G}{\partial n_Y^\alpha \partial n_Y^\alpha} \quad (\text{III.1.12})$$

la fórmula (III.1.11) puede transformarse en:

$$\sum_Y n_Y^\alpha \left( \frac{\partial \mu_Y^\alpha}{\partial n_Y^\alpha} \right)_{TP n_k^\alpha} = 0 \quad (\text{III.1.13})$$

Por otro lado, escribiendo (III.1.9) en forma derivada:

$$dG^\alpha = \sum_Y n_Y^\alpha d\mu_Y^\alpha + \sum_Y \mu_Y^\alpha dn_Y^\alpha \quad (\text{III.1.14})$$

y expresando (III.1.6) para la fase  $\alpha$  :

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dP + \sum_Y \mu_Y^\alpha dn_Y^\alpha \quad (\text{III.1.15})$$

obtenemos:

$$S^\alpha dT - V^\alpha dP + \sum_Y n_Y^\alpha d\mu_Y^\alpha = 0 \quad (\text{III.1.16})$$

que es la famosa ecuación de Gibbs- Duhem. A T y P constantes tenemos:

$$\sum_Y n_Y^\alpha (d\mu_Y^\alpha)_{TP} = 0 \quad (\text{III.1.17})$$

y si además todos los  $n_k^\alpha$  excepto  $n_Y^\alpha$  permanecen constantes, - esta última expresión se vuelve idéntica a la fórmula (III.1.13).

Algunas propiedades importantes de los potenciales químicos se derivan a continuación. De (III.1.15) se obtiene:

$$\frac{\partial \mu_Y^\alpha}{\partial T} = - \frac{\partial S^\alpha}{\partial n_Y^\alpha} = -s_Y^\alpha \quad (\text{III.1.18})$$

y:

$$\frac{\partial \mu_Y^\alpha}{\partial P} = \frac{\partial v_Y^\alpha}{\partial n_Y} = v_Y^\alpha \quad (\text{III.1.19})$$

otra expresión útil es la entalpía molar parcial,  $h_Y^\alpha$ :

$$\frac{\partial \frac{\mu_Y^\alpha}{T}}{\partial T} = - \frac{T s_Y^\alpha - \mu_Y^\alpha}{T^2} = - \frac{h_Y^\alpha}{T^2} \quad (\text{III.1.20})$$

2. La afinidad química en términos de los potenciales químicos.

Considérese, como ejemplo de un proceso heterogéneo, la evaporación de un líquido puro en una fase vapor pura  $\beta$ . Entonces, durante el tiempo  $dt$  tenemos (ver(III.1.6)).

$$dG = - SdT + VdP + \mu_1^\alpha dn_1^\alpha + \mu_1^\beta dn_1^\beta \quad (\text{III.2.1})$$

y

$$\frac{dn_1^\alpha}{-1} = \frac{dn_1^\beta}{+1} = d\xi \quad (\text{III.2.2})$$

Entonces la fórmula (III.2.1) puede escribirse en la forma (II.7.6), con:

$$A = \mu_1^\alpha - \mu_1^\beta \quad (\text{III.2.3})$$

El proceso de evaporación del líquido puro  $\alpha$  continuará en tanto el potencial químico de  $\alpha$  sea mayor que el de  $\beta$ , es decir:

$$A > 0 \quad \text{o} \quad \mu_1^\alpha > \mu_1^\beta \quad (\text{III.2.4})$$

El equilibrio se alcanza cuando ambos potenciales químicos se igualan y entonces el proceso de evaporación se suspende :

$$A = 0 \quad \text{o} \quad \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta \quad (\text{III.2.5})$$



Si llega el momento en el cual  $\mu_i^\beta > \mu_i^\alpha$  la condensación -  
ocurre.

Considérese ahora una reacción química homogénea.  
De (II.3.10) y (III.1.6) obtenemos:

$$\begin{aligned} dG &= - SdT + VdP + \sum_Y \mu_Y dn_Y \\ &= - SdT + VdP + \left( \sum_Y \nu_Y \mu_Y \right) \cdot d\xi \end{aligned} \quad (\text{III.2.6})$$

y comparando con (II.7.6) encontramos la relación entre la -  
afinidad química y los potenciales químicos para una reac---  
ción química:

$$A = - \sum_Y \nu_Y \mu_Y \quad (\text{III.2.7})$$

o bien, separando las gammas en reactantes  $\gamma''$  y productos  $\gamma'$ :

$$A = \sum_{\gamma''} |\nu_{\gamma''}| \mu_{\gamma''} - \sum_{\gamma'} \nu_{\gamma'} \mu_{\gamma'} \quad (\text{III.2.8})$$

La reacción procederá de izquierda a derecha en tanto la -  
afinidad química sea positiva, es decir:

$$A > 0 \quad \circ \quad \sum_{\gamma''} |\nu_{\gamma''}| \mu_{\gamma''} > \sum_{\gamma'} \nu_{\gamma'} \mu_{\gamma'} \quad (\text{III.2.9})$$

y el equilibrio se alcanza cuando:

$$A = 0 \quad \circ \quad \sum_{\gamma''} |\nu_{\gamma''}| \mu_{\gamma''} = \sum_{\gamma'} \nu_{\gamma'} \mu_{\gamma'} \quad (\text{III.2.10})$$

Para muchos sistemas conocidos como "sistemas ideales" -  
(mezclas de gases ideales, soluciones perfectas, soluciones  
diluidas) los potenciales químicos toman la forma:

$$\mu_Y = \zeta(P,T) + RT \ln N_Y \quad (\text{III.2.11})$$

donde  $\zeta_Y(P,T)$  es independiente de la composición mientras que  $N_Y$  denota la fracción molar ( $=n_Y/n$ ). Los diferentes sistemas-ideales pueden diferir con respecto al valor de la función  $\zeta(P,T)$ . Para los gases ideales la dependencia en la presión de  $\zeta(P,T)$  es de la forma:

$$\zeta(P,T) = RT \ln P + \eta_Y(T) \quad (\text{III.2.12})$$

donde  $\zeta_Y(T)$  es independiente de la presión y la composición. Para sistemas no ideales se conservan lo más posible las formas (III.1.18) - (III.1.20) y se escribe:

$$\mu_Y = \zeta(P,T) + RT \ln f_Y N_Y \quad (\text{III.2.13})$$

donde  $f_Y$  es el "coeficiente de actividad", introducido por G.-N. Lewis. Combinando esta expresión con (III.2.7), obtenemos para un sistema ideal, ( $f_Y = 1$ ):

$$A = - \sum_Y \nu_Y \zeta_Y(P,T) - RT \sum_Y \nu_Y \ln N_Y \quad (\text{III.2.14})$$

Introduciendo la constante de equilibrio  $K(T,P)$  definida por

$$RT \ln K(P,T) = - \sum_Y \nu_Y \zeta_Y(P,T) \quad (\text{III.2.15})$$

podemos escribir la afinidad en la forma

$$A = RT \ln \frac{K(P,T)}{N_1^{\nu_1} \dots N_c^{\nu_c}} \quad (\text{III.2.16})$$

y en el equilibrio tenemos que:

$$K(P,T) = N_1^{\nu_1} \dots N_c^{\nu_c} \quad (\text{III.2.17})$$

Esta es la forma familiar de la ley de acción de masas. Para sistemas no ideales esta ley debe corregirse introduciendo-

los coeficientes de fugacidad de acuerdo a (III.2.13). Una expresión alterna puede obtenerse usando la última de las relaciones de (III.1.7):

$$A = - \sum_Y v_Y \left( \frac{\partial G}{\partial n_Y} \right)_{P,T,n'_Y} \quad \text{(III.2.18)}$$

Usando (II.3.10) se ve que:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{PT} = \sum_Y \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{PT} \frac{dn_Y}{d\xi} = \sum_Y \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{PTn'_Y} v_Y \quad \text{(III.2.19)}$$

y la afinidad puede escribirse como en (II.7.7)

## CAPITULO IV.

### LA TEORIA DE LA TERMODINAMICA DE LOS PROCESOS IRREVERSIBLES.

#### 1. Teoría de Onsager.

Existen un gran número de leyes fenomenológicas que describen los procesos irreversibles en forma de proporcionalidades; tales son la ley de Fourier entre el flujo calorífico y el -- gradiente de temperatura, la ley de Fick entre el flujo de materia de un componente en una mezcla y su gradiente de concentración, la ley de Ohm entre la corriente eléctrica y el gradiente de potencial, la ley de Newton entre el esfuerzo de corter y el gradiente de velocidad, la ley de las reacciones -- químicas entre la velocidad de reacción y los potenciales químicos. Usualmente los gradientes son denominados "fuerzas" en la termodinámica de los procesos irreversibles y los denominaremos con el símbolo  $X_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ). Este nombre no debe tomarse en un sentido muy estricto ya que no tiene ningún punto en común con las fuerzas en el sentido Newtoniano. De hecho, -- quizá está más relacionado con las "afinidades" como algunos -- autores han propugnado.

Estas fuerzas originan ciertos fenómenos irreversibles, -- tales como el flujo de calor, difusión de materia, corriente -- eléctrica y velocidad de reacción química. Estos fenómenos se denominan conjuntamente "flujos" y los designaremos con el -- símbolo  $J_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ). Así, pues, los fenómenos irreversibles pueden expresarse por relaciones fenomenológicas del tipo general:

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (\text{IV.1.1})$$

que establecen que cualquier flujo es causado por contribuciones de todas las fuerzas. Los coeficientes  $L_{ik}$  ( $i, k=1, 2, \dots, n$ ) se llaman coeficientes fenomenológicos. Los coeficientes  $L_{ii}$  -- son, por ejemplo, la conductividad térmica, el coeficiente de

\* lineales

difusión ordinaria, la conductividad eléctrica y el coeficiente de arrastre químico\*. Los coeficientes  $L_{ik}$  con  $i \neq k$  están conectados con los fenómenos de interferencia; son ejemplos el coeficiente de difusión térmica, el coeficiente de Dufour, etc.

Formularemos ahora un teorema fundamental en la termodinámica de los procesos irreversibles y que para los propósitos del presente trabajo aceptaremos sin demostración. El teorema de Onsager establece que siempre que se realice una elección apropiada para los "flujos"  $J_i$  y las "fuerzas"  $X_i$ , la matriz de los coeficientes fenomenológicos  $L_{ik}$  es simétrica, es decir:

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{IV.1.2})$$

Estas identidades se conocen como "Relaciones Recíprocas de Onsager". Otra forma de interpretar estas identidades es que cuando el flujo que corresponde al proceso irreversible  $i$ , está influenciado por la afinidad  $X_k$  del proceso irreversible  $k$ , entonces el flujo  $k$  está, influenciado por la afinidad  $X_i$  a través del mismo coeficiente de interferencia  $L_{ik}$ .

Los fenómenos irreversibles simultáneos que involucran estos flujos y fuerzas deben ser del mismo carácter tensorial: todos escalares (por ejemplo, reacciones químicas simultáneas), todos vectoriales (difusión y transferencia de calor), todos tensoriales (fuerzas viscosas).

La comprobación general del teorema de Onsager se basa en el principio de reversibilidad microscópica, el cual implica la invariancia de todas las ecuaciones mecánicas de movimiento de partículas individuales con respecto a la transformación  $t \rightarrow -t$ , y sobre el tratamiento de las fluctuaciones por mecánica estadística.

\* Afinidad química

Otro postulado de la termodinámica de los procesos irreversibles es que para un sistema que se somete a un proceso irreversible, todas las funciones termodinámicas de estado existen y son las mismas funciones las variables de estado locales que las cantidades de equilibrio correspondientes.

En base a lo anterior se demuestra que la producción de entropía puede escribirse como la suma de los productos de las fuerzas generalizadas o afinidades y de las correspondientes razones (o "flujos" generalizados) de los procesos irreversibles:

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k J_k X_k > 0 \quad (\text{IV.1.3})$$

Con esta notación, la producción de entropía debido a una reacción química puede escribirse como:

$$\frac{d_i S}{dt} = J_{ch} X_{ch} \quad \text{con} \quad J_{ch} = v, \quad X_{ch} = \frac{A}{T} \quad (\text{IV.1.4})$$

Para investigar hasta que extensión estas cantidades están definidas consideramos el ejemplo particular de un sistema en el cual ocurren dos isomerizaciones:



Las afinidades correspondientes son:

$$A_1 = \mu_A - \mu_B, \quad A_2 = \mu_B - \mu_C \quad (\text{IV.1.6})$$

y el cambio del número de moles por unidad de tiempo, como resultado de las reacciones (1) y (2), está dado por la relación (II.3.13):

$$\frac{dn_A}{dt} = -v_1 ; \quad \frac{dn_B}{dt} = v_1 - v_2 ; \quad \frac{dn_e}{dt} = v_2 \quad (\text{IV.1.7})$$

Entonces, la correspondiente producción de entropía es:

$$T \frac{d_i S}{dt} = A_1 v_1 + A_2 v_2 > 0 \quad (\text{IV.1.8})$$

Es claro desde el punto de vista macroscópico que los cambios químicos pueden ser igualmente descritos por las dos reacciones



las cuales son combinaciones lineales de las reacciones - (IV.1.5). Las nuevas afinidades, correspondientes a (IV.1.9) se relacionan con las anteriores por

$$\begin{aligned} A_1' &= \mu_A - \mu_C = A_1 + A_2 \\ A_2' &= \mu_B - \mu_C = A_2 \end{aligned} \quad (\text{IV.1.10})$$

Esta ley de transformación muestra que las afinidades químicas se transforman al igual que las correspondientes - ecuaciones estequiométricas.

Para obtener la ley de transformación correspondiente - para las velocidades de reacción, aplicamos a (IV.1.9) la - fórmula para cambios del número de moles (II.3.13):

$$\frac{dn_A}{dt} = -v_1' ; \quad \frac{dn_B}{dt} = -v_2' ; \quad \frac{dn_C}{dt} = v_1' + v_2' \quad (\text{IV.1.11})$$

y por comparación obtenemos:

$$\begin{aligned}
 v_1 &= v_1' \\
 v_2 &= v_1' + v_2' \qquad \qquad \qquad (IV.1.12)
 \end{aligned}$$

Esta ley de transformación para las velocidades de reacción es complementaria a la de las afinidades de manera que se mantiene la producción de entropía invariante.

$$T \frac{dis}{dt} = A_1 v_1 + A_2 v_2 = A_1' v_1' + A_2' v_2' \quad (IV.1.13)$$

Desde el punto de vista termodinámico, la descripción por (IV.1.5) es equivalente a la de (IV.1.9.) de manera que podemos llamar a estos sistemas "sistemas equivalentes".

Las condiciones precedentes pueden ser generalizadas fácilmente. Supóngase que hemos escrito la producción de entropía en la fórmula (IV.1.3) usando un grupo dado de afinidades  $X_k$  y sus correspondientes flujos  $J_k$ , podemos introducir un nuevo grupo de afinidades  $X_k'$ , que son combinaciones lineales de las anteriores, y escoger un nuevo grupo de flujos  $J_k'$  de manera que la producción de entropía es invariante.

$$\sum_k J_k X_k = \sum_k J_k' X_k' \qquad \qquad \qquad (IV.1.14)$$

La descripción en términos de  $(J_k, X_k)$  es macroscópicamente equivalente a aquella en términos de  $(J_k', X_k')$ . Un procedimiento alternativo podría ser el de introducir primero un grupo nuevo de flujos  $J_k'$ , los cuales son combinaciones lineales de los anteriores, y luego escoger las nuevas  $X_k'$  para satisfacer (IV.1.14). De esta expresión se puede deducir que la nueva matriz de coeficientes fenome



nológica será simétrica sólo si la matriz original es simétrica o todos los términos fuera de la diagonal son cero:

$$L'_{ik} = L'_{ki} \quad \text{si} \quad L_{ik} = L_{ki} \quad (\text{IV.1.15})$$

y

$$L'_{ik} = L'_{ki} \quad \text{si} \quad L_{ik} = L_{ki} = 0 \quad (\text{IV.1.16})$$

Esto es esencialmente la comprobación de las relaciones recíprocas de Onsager.

Regresando a la expresión general para la producción de entalpía, en el equilibrio termodinámico, tenemos simultáneamente para todos los procesos irreversibles.

$$J_k = 0 \quad \text{y} \quad X_j = 0 \quad (\text{IV.1.17})$$

Basado en esto, es completamente lógico asumir que - al menos cerca del equilibrio tenemos relaciones lineales entre los flujos y las fuerzas. Este esquema automáticamente incluye leyes empíricas como la ley de Fourier para el flujo de calor o la ley de Fick para la difusión. Las leyes lineales de esta clase se llaman relaciones fenomenológicas. Es claro que la existencia de tales relaciones es una hipótesis extratermodinámica y es completamente concebible que en algunos casos particulares la relación entre flujo y fuerza sea no lineal. Sin embargo, las relaciones lineales suministran información muy importante sobre los coeficientes que aparecen en estas relaciones.

Para ver esto, considérese el caso dos procesos irreversibles simultáneos para los cuales las relaciones fenomenológicas son:

$$\begin{aligned}
 J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 \\
 J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2
 \end{aligned}
 \tag{IV.1.18}$$

Sustituyendo estas expresiones en la expresión general de la generación de entalpía obtenemos:

$$\frac{\bar{a}_i S}{\bar{a}t} = L_{11}X_1^2 + (L_{12}+L_{21})X_1X_2 + L_{22}X_2^2 > 0 \tag{IV.1.19}$$

Esta forma cuadrática tiene que ser positiva para to dos los valores positivos y negativos de las variables  $X_1$  y  $X_2$  excepto cuando  $X_1 = X_2 = 0$ , en cuyo caso la producción de entropía desaparece. Se sabe que los coeficientes  $L_{ik}$  deben satisfacer las siguientes desigualdades:

$$L_{11} > 0, \quad L_{22} > 0 \tag{IV.1.20}$$

$$(L_{12}+L_{21})^2 < 4L_{11} L_{22} \tag{IV.1.21}$$

De aquí que los coeficientes fenomenológicos propios  $L_{11}$  y  $L_{22}$  son positivos y los coeficientes fenomenológicos mutuos pueden ser positivos o negativos, estando su magnitud restringida a (IV.1.21). Esto está de acuerdo con la observación empírica de que los coeficientes como la conductividad térmica o la conductividad eléctrica son siempre positivos y el coeficiente de termodifusión, por ejemplo, no tiene signo definido.

## 2.- Producción de entropía en sistemas abiertos

Antes de continuar con derivaciones de la teoría de Onsager es preciso determinar las relaciones de la entropía para sistemas abiertos. Empecemos por considerar una fase homogénea  $\alpha$  dentro y fuera de la cual puede efectuarse intercambio de masa. De acuerdo a (I.3.9) y (I.4.3.) tenemos:

$$dE^\alpha = d\phi^\alpha - p^\alpha dV^\alpha \quad (\text{IV.2.1})$$

$$dH^\alpha = d\phi^\alpha + V^\alpha dp^\alpha \quad (\text{IV.2.2})$$

en donde  $d\phi^\alpha$  es el total de energía debido a la transformación de masa. Considérese ahora una segunda fase homogénea  $\beta$  en contacto con  $\alpha$  y de tal forma que el sistema total  $\alpha\beta$  es cerrado. La ecuación de energía para esta fase es:

$$dE^\beta = d\phi^\beta - p^\beta dV^\beta \quad (\text{IV.2.3})$$

sumando esta expresión a (IV.2.1) tenemos:

$$dE^{\alpha\beta} = d\phi^\alpha + d\phi^\beta - p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta \quad (\text{IV.2.4.})$$

puesto que  $\alpha\beta$  es un sistema cerrado tenemos:

$$d\phi^\alpha + d\phi^\beta = d_e Q^\alpha + d_e Q^\beta \quad (\text{IV.2.5.})$$

donde  $d_e Q^\alpha$  y  $d_e Q^\beta$  son las cantidades de calor recibidas por  $\alpha$  y  $\beta$  de los alrededores al sistema cerrado  $\alpha\beta$ . En forma separada, expresamos:

$$\begin{aligned}
 d\phi^\alpha &= d_e Q^\alpha + d_i \phi^\alpha \\
 d\phi^\beta &= d_e Q^\beta + d_i \phi^\beta
 \end{aligned}
 \tag{IV.2.6}$$

en donde  $d_i \phi^\alpha$  es la energía interna que se intercambia de  $\beta$  a  $\alpha$  y  $d_i \phi^\beta$  es la energía interna que se intercambia de  $\alpha$  a  $\beta$ . Por comparación de (IV.2.5) y (IV.2.6) vemos que:

$$d_i \phi^\alpha = -d_i \phi^\beta
 \tag{IV.2.7}$$

En base a la ecuación general de Gibbs (III.1.1) para el caso en el cual ocurren  $r$  reacciones juntas con transferencia de masa de los reactantes, productos o inertes en la fase  $\alpha$ , podemos escribir:

$$dE^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - PdV + \sum_j \mu_j^\alpha d_e n_j^\alpha - \sum_\rho A_\rho^\alpha d\xi_\rho^\alpha
 \tag{IV.2.8}$$

en donde  $d_e n_j^\alpha$  representa el número de moles de  $j$  que entra en la fase  $\alpha$  durante un intervalo de tiempo  $dt$ .

De (IV.2.1), (IV.2.6) y (IV.2.8) obtenemos:

$$dS^\alpha = \frac{d_e Q^\alpha}{T^\alpha} + \frac{d_i \phi^\alpha}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\alpha} \sum_j \mu_j^\alpha d_e n_j^\alpha + \frac{1}{T^\alpha} \sum_\rho A_\rho^\alpha d\xi_\rho^\alpha$$

$$\tag{IV.2.9}$$

Este cambio de entropía de la fase  $\alpha$  puede descomponerse en contribuciones internas y externas de acuerdo a

lo siguiente:

$$d_e S^\alpha = \frac{d_e Q^\alpha}{T^\alpha} + \frac{d_i \phi^\alpha}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\alpha} \sum_j \mu_j^\alpha d_e n_j^\alpha \quad (\text{IV.2.10})$$

$$d_i S^\alpha = \frac{1}{T^\alpha} \sum_\rho A_\rho^\alpha d \xi_\rho^\alpha \geq 0 \quad (\text{IV.2.11})$$

Para la fase  $\beta$  obtenemos ecuaciones similares. En base a (IV.2.7) y de la expresión similar para  $dS^\beta$ , tenemos:

$$dS^{\alpha\beta} = \frac{d_e Q^\alpha}{T^\alpha} + \frac{d_e Q^\beta}{T^\beta} + \left( \frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) d_i \phi^\alpha - \sum_j \left( \frac{\mu_j^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu_j^\beta}{T^\beta} \right) d_e n_j^\alpha + \sum_\rho \frac{A_\rho^\alpha d \xi_\rho^\alpha}{T^\alpha} + \sum_\rho \frac{A_\rho^\beta d \xi_\rho^\beta}{T^\beta}$$

Las contribuciones internas y externas a  $dS^{\alpha\beta}$  son:

$$d_e S^{\alpha\beta} = \frac{d_e Q^\alpha}{T^\alpha} + \frac{d_e Q^\beta}{T^\beta} \quad (\text{IV.2.13})$$

$$d_i S^{\alpha\beta} = \left( \frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) d_i \phi^\alpha - \sum_j \left( \frac{\mu_j^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu_j^\beta}{T^\beta} \right) d_e n_j^\alpha + \sum_\rho \frac{A_\rho^\alpha d \xi_\rho^\alpha}{T^\alpha} + \sum_\rho \frac{A_\rho^\beta d \xi_\rho^\beta}{T^\beta} \quad (\text{IV.2.14})$$

La producción total de entropía  $d_i S^{\alpha\beta}$  puede descomponerse en una porción debida al fenómeno del transporte entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$  y una porción debida a las reacciones químicas homogéneas. Esta última porción puede por sí misma descomponerse en dos contribuciones separadas las cuales son ambas positivas o iguales a cero en el caso límite del equilibrio químico. La contribución al transporte se debe a los fenómenos vectoriales\* simultáneos dentro de los cuales se esperan efectos acoplados. Es entonces la suma de los términos de la producción de entropía lo que es positivo o igual a cero en el caso límite de equilibrio. Entonces tenemos:

$$d_i S_{tr}^{\alpha\beta} = \left( \frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) d_i \phi^\alpha - \sum_j \sum_j \left( \frac{\mu_j^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu_j^\beta}{T^\beta} \right) d_e n_j^\alpha \geq 0$$

(IV.2.15)

$$d_i S_r^\alpha = \sum_\rho \frac{A_\rho^\alpha d \xi_\rho^\alpha}{T^\alpha} > 0, \quad d_i S_r^\beta = \sum_\rho \frac{A_\rho^\beta d \xi_\rho^\beta}{T^\beta} > 0$$

(IV.2.16)

La energía producida  $d_i \phi^\alpha$  puede ser considerada como la suma de calor producido  $d_i Q^\alpha$  y de la energía transportada de  $\beta$  a  $\alpha$  por medio de la transferencia de masa. Entonces escribimos:

\* Tensores de orden uno.

$$d_i \phi^\alpha = d_i Q^\alpha + \sum_j e_j^{*\alpha} d_n j^\alpha \quad (\text{IV.2.17})$$

con:

$$d_i Q^\beta = -d_i Q^\alpha, \quad e_j^{*\alpha} = e_j^{*\beta} \quad (\text{IV.2.18})$$

usando esto en (IV.2.15) obtenemos

$$d_i S_{tr}^{\alpha\beta} = \left( \frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) d_i Q^\alpha + \sum_j \left( \frac{e_j^{*\alpha} - \mu_j^\alpha}{T^\alpha} - \frac{e_j^{*\beta} - \mu_j^\beta}{T^\beta} \right) \cdot d_n j^\alpha > 0 \quad (\text{IV.2.19})$$

En esta expresión podemos distinguir que la razón de producción de entropía  $\frac{d_i S_{tr}^{\alpha\beta}}{dt}$  debida al fenómeno del transporte

está integrada por la razón de producción de entropía debida al flujo de calor  $\frac{d_i Q^\alpha}{dt}$  bajo la fuerza  $\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta}$  y por la

suma de las razones de producción de entropía por los flujos de materia  $\frac{d_n j^\alpha}{dt}$  bajo las fuerzas  $\frac{e_j^{*\alpha} - \mu_j^\alpha}{T^\alpha} -$

$$- \frac{e_j^{*\beta} - \mu_j^\beta}{T^\beta}$$

Consideramos el caso particular de que las fases  $\alpha$  y  $\beta$  están formadas por un solo constituyente, siendo  $\Delta T = T^\alpha - T^\beta$  pequeño comparado con  $T^\alpha$  y  $T^\beta$ ,  $\Delta P = P^\alpha - P^\beta$ . Entonces:

$$\frac{d_i S_{tr}^{\alpha\beta}}{dt} = \frac{\Delta T}{T^{\alpha^2}} \frac{d_i Q^{\alpha}}{dt} - \frac{\Delta T}{T^{\alpha^2}} \cdot e^{*\alpha} \cdot \frac{d_{en}^{\alpha}}{dt} - \Delta \left( \frac{\mu}{T} \right) \cdot \frac{d_{en}^{\alpha}}{dt}$$

(IV.2.20)

donde:

$$\Delta \left( \frac{\mu}{T} \right) = \frac{\partial \frac{\mu}{T}}{\partial T} \Delta T + \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial P} \cdot \Delta P \quad (\text{IV.2.21})$$

o bien:

$$\Delta \left( \frac{\mu}{T} \right) = - \frac{h^{\alpha}}{T^{\alpha^2}} \Delta T + \frac{v^{\alpha}}{T^{\alpha}} \Delta P \quad (\text{IV.2.22})$$

se puede reorganizar (IV.2.20) para obtener:

$$\frac{d_i S_{tr}^{\alpha\beta}}{dt} = - \frac{\Delta T}{T^{\alpha^2}} \left[ \frac{d_i Q^{\alpha}}{dt} + (e^{*\alpha} - h^{\alpha}) \frac{d_{en}^{\alpha}}{dt} \right] - \frac{v^{\alpha} \Delta P}{T^{\alpha}} \cdot \frac{d_{en}^{\alpha}}{dt}$$

(IV.2.23)

La diferencia  $e^{*\alpha} - h^{\alpha}$  es el calor transferido por mol. lo representaremos por  $q^{*\alpha}$



Definiendo un flujo térmico total  $J_{th}^\alpha$  . por :

$$J_{th}^\alpha = \frac{d_i \dot{Q}^\alpha}{dt} + q^{*\alpha} \frac{d_e n^\alpha}{dt} \quad (IV.2.24)$$

y un flujo de materia  $J_m^\alpha$  por:

$$J_m^\alpha = \frac{d_e n^\alpha}{dt} \quad (IV.2.25)$$

tenemos:

$$\frac{d_i S_{tr}^{\alpha\beta}}{dt} = \frac{\Delta T}{T^{\alpha 2}} \cdot J_{th}^\alpha - \frac{v^\alpha \Delta P}{T^\alpha} J_m^\alpha \quad (IV.2.26)$$

Las fuerzas que corresponden a estos flujos son:

$$X_{th}^\alpha = - \frac{\Delta T}{T^{\alpha 2}} \quad (IV.2.27)$$

$$X_m^\alpha = - \frac{v^\alpha \Delta P}{T^\alpha} \quad (IV.2.28)$$

Se puede observar que cuando  $\Delta P = 0$ ,  $J_{th}^\alpha$  es positivo cuando  $\Delta T < 0$ . Similarmente, si  $\Delta T = 0$ ,  $J_m^\alpha$  es positivo si  $\Delta P < 0$ .

En base a lo discutido en la sección anterior, podemos escribir las siguientes relaciones lineales entre los flujos  $J_{th}^\alpha$  y  $J_m^\alpha$  y las correspondientes fuerzas  $X_{th}^\alpha$  y  $X_m^\alpha$  :

$$J_{th}^{\alpha} = L_{11} \cdot X_{th}^{\alpha} + L_{12} \cdot X_m^{\alpha} \quad (IV.2.29)$$

$$J_m^{\alpha} = L_{12} \cdot X_{th}^{\alpha} + L_{22} \cdot X_m^{\alpha}$$

en las cuales se ha tomado en cuenta la relación de simetría de Onsager  $L_{12} = L_{21}$ . Más explícitamente:

$$J_{th}^{\alpha} = -L_{11} \cdot \frac{\Delta T}{T^{\alpha 2}} - L_{12} \cdot \frac{v^{\alpha} \Delta P}{T^{\alpha}}$$

$$J_m^{\alpha} = -L_{12} \cdot \frac{\Delta T}{T^{\alpha 2}} - L_{22} \cdot \frac{v^{\alpha} \Delta P}{T^{\alpha}} \quad (IV.2.30)$$

Observamos que hay un flujo térmico  $J_{th}^{\alpha}$  aún cuando  $\Delta T = 0$ . Entonces tenemos:

$$\left[ \frac{J_{th}^{\alpha}}{J_m^{\alpha}} \right]_{\Delta T=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}} \quad (IV.2.30)$$

Para esta condición, el flujo de calor  $\frac{d_i Q^{\alpha}}{dt}$  de la ecuación (IV.2.24) desaparece y la expresión se reduce a:

$$(J_{th}^{\alpha})_{\Delta T=0} = q^{*\alpha} \cdot (J_m^{\alpha})_{\Delta T=0} \quad (IV.2.31)$$

de aquí vemos que:

$$q^{*\alpha} = \frac{L_{12}}{L_{22}} \quad (\text{IV.2.32})$$

De esta forma la existencia del calor de transferencia está relacionada con el coeficiente de influencia mutua  $L_{12}$ .

También vemos en (IV.2.29) que aún cuando  $\Delta P = 0$  hay flujo de materia. Aplicando esto obtenemos:

$$\left[ \begin{array}{c} J_m^\alpha \\ J_{th}^\alpha \end{array} \right]_{\Delta P = 0} = \frac{L_{12}}{L_{11}} \quad (\text{IV.2.33})$$

que también está conectado con el calor de transferencia puesto que  $q^{*\alpha}$  es proporcional a  $L_{12}$ .

Ajustando las diferencias entre  $\Delta T$  y  $\Delta P$  para las dos -- fases resultará el establecimiento de un estado estacionario con  $J_m^\alpha = 0$  y entonces tenemos:

$$\left[ \frac{\Delta P}{\Delta T} \right]_{J_m^\alpha = 0} = - \frac{L_{12}}{L_{22} v^\alpha T^\alpha} \quad (\text{IV.2.34})$$

con:

$$\left[ J_{th}^\alpha \right]_{J_m^\alpha = 0} = - \left( L_{11} - \frac{L_{12}^2}{L_{22}} \right) \frac{\Delta T}{T^{\alpha^2}} \quad (\text{IV.2.35})$$

o bien:

$$\left[ \begin{array}{c} \alpha \\ J_{th} \end{array} \right]_{J_m^\alpha = 0} = - \left( L_{12} - \frac{L_{11}L_{22}}{L_{12}} \right) \cdot \frac{v^\alpha \Delta P}{T^\alpha} \quad (IV.2.36)$$

Similarmente podríamos tener que el flujo térmico es igual a cero y en tal caso:

$$\left[ \frac{\Delta P}{\Delta T} \right]_{J_{th}^\alpha = 0} = - \frac{L_{11}}{L_{12} v^\alpha T^\alpha} \quad (IV.2.37)$$

con

$$\left[ \begin{array}{c} \alpha \\ J_m \end{array} \right]_{J_{th}^\alpha = 0} = - \left[ L_{12} - \frac{L_{11}L_{22}}{L_{12}} \right] \cdot \frac{\Delta T}{T^{\alpha^2}} \quad (IV.2.38)$$

o bien:

$$\left[ \begin{array}{c} \alpha \\ J_m \end{array} \right]_{J_{th}^\alpha = 0} = - \left( L_{22} - \frac{L_{12}^2}{L_{11}} \right) \cdot \frac{v^\alpha \Delta P}{T^\alpha} \quad (IV.2.39)$$

comparando (IV.2.30) y (IV.2.34) vemos que:

$$\left[ \begin{array}{c} \alpha \\ J_{th} \\ J_m^\alpha \end{array} \right]_{\Delta T = 0} = - v^\alpha T^\alpha \left( \frac{\Delta P}{\Delta T} \right)_{J_m^\alpha = 0} \quad (IV.2.40)$$

Esta es una relación de reciprocidad entre una propiedad de un estado estacionario, que corresponde a un flujo nulo de materia, y una propiedad de un estado no estacionario isotérmico. La relación de reciprocidad es una consecuencia directa de la regla de simetría de Onsager  $L_{12} = L_{21}$ .

Similarmente, comparando (IV.2.33) y (IV.2.37) vemos que:

$$\frac{J_{th}^{\alpha}}{J_m^{\alpha}} \Big|_{\Delta P = 0} = - \frac{v^{\alpha} T^{\alpha} \frac{\Delta P}{\Delta T}}{J_{th}^{\alpha}} \Big|_{\Delta T = 0} \quad (IV.2.41)$$

Y así podemos encontrar un gran número de otras relaciones de reciprocidad resultantes de la regla de simetría de Onsager.

Sustituyendo (IV. 2.32) en (IV.2.34) obtenemos:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} \Big|_{J_m = 0} = - \frac{q^{\alpha}}{v^{\alpha} T^{\alpha}} \quad (IV.2.42)$$

Nótese la semejanza entre esta expresión y la expresión de Clapeyron.

### 3. Diferencia de presión termomolecular y efecto termomecánico.

El desarrollo de las ecuaciones anteriores se aplica a un sistema compuesto de dos vasos conectados por un tubo capilar, un hoyo pequeño, una membrana o una pared porosa y --

ocupados por un gas simple o una mezcla de gases, o un líquido o mezcla de líquidos.

En el caso estudiado anteriormente por las ecuaciones (IV.2.34) o (IV.2.42) que corresponden a un estado estacionario con flujo nulo de materia y manteniendo la diferencia de temperaturas entre las dos fases, la diferencia de presión se llama "diferencia de presión termomolecular". En este estado estacionario las variables de estado permanecen constantes en el curso del tiempo, pero hay un flujo de calor  $d_i Q/dt$  y una correspondiente producción de entropía.

Como se puede ver, la diferencia de presión termomolecular es un fenómeno cruzado que se debe a la interferencia de los procesos irreversibles de transporte de energía y materia.

La diferencia de presión termomolecular aparece cuando el sistema consiste de un gas y los vasos están separados por capilares angostos o aberturas pequeñas. Este es el llamado efecto Knudsen. Cuando el diámetro de las aberturas es pequeño comparado con la trayectoria libre media entonces estamos tratando con un gas de Knudsen. En este caso, cualquier molécula que llegue a una abertura, con una componente de velocidad diferente de cero a lo largo del eje de la abertura, pasará libremente a través de la abertura. De acuerdo a la teoría cinética de los gases, el número de moléculas que pasan de la fase  $\beta$  a la  $\alpha$ , es proporcional a  $P^\beta / \sqrt{T^\beta}$ ; similarmente, el correspondiente número de moléculas que pasan de la fase  $\alpha$  a la  $\beta$  es proporcional a  $P^\alpha / \sqrt{T^\alpha}$ . Para el estado estacionario, en el cual el flujo resultante de materia es cero, tenemos:

$$\frac{P^\alpha}{P^\beta} = \frac{T^\alpha}{T^\beta}^{1/2} \quad (\text{IV.3.1})$$

Esta es la relación de Knudsen para la diferencia de presión termolecular. En forma diferencial la relación puede escribirse de acuerdo a lo siguiente:

$$P = KT^{1/2}, \quad dP = \frac{1}{2} KT^{-1/2} dT = \frac{1}{2} P \frac{dT}{T}$$

o bien:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{R}{2v} \approx \left( \frac{\Delta P}{\Delta T} \right)_{J_m^\alpha} = 0 \quad (\text{IV.3.2})$$

en donde  $v$  debe tomarse como  $v^\beta$ , puesto que hemos tomado  $\Delta T = T^\alpha - T^\beta$  y  $\Delta P = P^\alpha - P^\beta$ . Por otro lado, la fórmula (IV.3.42) puede escribirse como:

$$\left[ \frac{\Delta P}{\Delta T} \right]_{J_m^\beta} = 0 = \frac{q^* \beta}{v^\beta T^\beta} \quad (\text{IV.3.3})$$

y de aquí obtenemos, por comparación con (IV.3.2) el valor del calor de transferencia para el gas de Knudsen:

$$q^{*\beta} = - \frac{RT}{2} \quad (\text{IV.3.4})$$

también tenemos que:

$$e^{*\alpha} = e^{*\beta} \quad \text{o} \quad h^{\alpha} + q^{*\alpha} = h^{\beta} + q^{*\beta} \quad (\text{IV.3.5})$$

y de aquí tenemos para un gas monoatómico:

$$q^{*\alpha} = \frac{5}{2} R (T^{\beta} - T^{\alpha}) - \frac{RT^{\beta}}{2} \quad (\text{IV.3.6})$$

o bien

$$q^{*\alpha} = - \frac{RT^{\alpha}}{2} - 2R\Delta T \approx - \frac{RT^{\alpha}}{2} \quad (\text{IV.3.7})$$

$$e^{*\beta} = RT^{\beta} \quad (\text{IV.3.8})$$

mientras que la energía translacional por mol es:

$$e^{\alpha} = \frac{3}{2} RT^{\alpha}, \quad e^{\beta} = \frac{3}{2} RT^{\beta} \quad (\text{IV.3.9})$$

La diferencia  $e^{*} - e = \frac{RT}{2}$  puede considerarse como una energía cinética adicional a lo largo del eje del capilar o del hoyo.

Cuando las fases  $\alpha$  y  $\beta$  están separadas por una membrana y estas fases están ocupadas por gases o líquidos el efecto de la diferencia de presión termomolecular se llama "termo-ósmosis".



En este caso, el signo de  $\Delta P$  para un valor dado de  $\Delta T$  depende esencialmente de la naturaleza de la membrana.

Si se mantiene una cierta diferencia de presión entre las dos fases, mientras que impera una temperatura uniforme a través del sistema, la materia fluye de una fase a la otra y se observa un flujo proporcional de energía al flujo de materia. El flujo de energía se puede medir determinando el calor necesario para mantener la temperatura constante en el sistema. Este efecto se llama "efecto termo-mecánico" y se expresa en términos de los coeficientes fenomenológicos por (IV.2.30).

#### 4.- Efectos Electrocínéticos.

Otros ejemplos de interferencia de procesos irreversibles están conectados con los varios efectos electrocínéticos. Considérese un sistema que consiste de dos fases  $\alpha$  y  $\beta$  que se comunican por medio de una pared porosa o un capilar. La temperatura y la composición son uniformes y el fluido común que ocupa las fases es una solución de varias especies iónicas  $j$ . Ambas fases difieren solamente con respecto a la presión,  $\Delta P = P^\alpha - P^\beta$ , y los potenciales eléctricos,  $\Delta Q = \phi^\alpha - \phi^\beta$ .

El balance de entropía para el sistema cerrado  $\alpha\beta$  es:

$$dE^{\alpha\beta} = dQ^{\alpha\beta} - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta - (\phi^\alpha - \phi^\beta) \cdot \sum_j z_j F d_i n_j^\alpha \quad (\text{IV.4.1.})$$

siendo  $Z_j F$  la carga molar por especies  $j$ .

El balance de entropía es:

$$dS^{\alpha\beta} = \frac{dQ^{\alpha\beta}}{T} = \frac{1}{T} \sum_j (\mu_j^\alpha - \mu_m^\beta) d_e n_j^\alpha - \frac{\phi^\alpha - \phi^\beta}{T} \sum_j Z_j F d_e n_j^\alpha \quad (\text{IV.4.2.})$$

donde los dos últimos términos son las contribuciones del fenómeno del transporte a la producción de entropía. Tenemos que:

$$\mu_j^\alpha - \mu_j^\beta = \Delta\mu_j = \frac{\partial\mu_j}{\partial P} \Delta P = v_j \Delta P \quad (\text{IV.4.3})$$

en donde  $v_j$  es el volumen molar parcial de  $j$  a la presión promedio entre  $P^\alpha$  y  $P^\beta$ . Definiendo el flujo resultante de materia o de volumen  $J^\alpha$  por:

$$J^\alpha = \sum_j v_j \frac{d_e n_j^\alpha}{dt} \quad (\text{IV.4.4})$$

y la corriente eléctrica resultante por:

$$I^\alpha = F \sum_j Z_j \frac{d_e n_j^\alpha}{dt} \quad (\text{IV.4.5})$$

tenemos:

$$\frac{d_i S}{dt} = - \frac{\Delta P}{T} J^\alpha - \frac{\Delta \phi}{T} I^\alpha \quad (\text{IV.4.6})$$

Obviamente las fuerzas son  $-\frac{\Delta P}{T}$  y  $-\frac{\Delta \phi}{T}$ . Entonces las ecuaciones fenomenológicas están dadas para:

$$\begin{aligned} J^\alpha &= -L_{11} \frac{\Delta P}{T} - L_{12} \frac{\Delta \phi}{T} \\ I^\alpha &= -L_{12} \frac{\Delta P}{T} - L_{22} \frac{\Delta \phi}{T} \end{aligned} \quad (\text{IV.4.7})$$

Con la relación de Onsager  $L_{12} = L_{21}$ .

Aquí tenemos dos efectos irreversibles: el transporte de materia bajo la influencia de una diferencia de presión y la corriente eléctrica debida a la diferencia de un potencial eléctrico. Aún más, tenemos un efecto cruzado relacionado por los coeficientes  $L_{12} = L_{21}$ , el cual se debe a la interferencia de los dos procesos irreversibles.

Veamos los efectos electrocinéticos. En primer lugar tenemos el "potencial de corriente" definido como la diferencia de potencial por unidad de diferencia de presión en el estado con cero corriente eléctrica. De (IV. 4.7). obtenemos:

$$\left[ \frac{\Delta \phi}{\Delta P} \right]_{I^\alpha = 0} = - \frac{L_{12}}{L_{22}} \quad (\text{potencial de corriente}) \quad (\text{IV.4.8})$$

El segundo efecto electrocinético es el llamado "electro-ósmosis" y se define como el flujo de materia por unidad de corriente eléctrica en el estado con presión uniforme. Usando de nuevo (IV.4.7). tenemos:

$$\left[ \begin{array}{c} J^\alpha \\ I^\alpha \end{array} \right]_{\Delta P=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}} \quad (\text{electro-ósmosis}) \quad (\text{IV.4.9})$$

El tercer efecto es el llamado "presión electro-osmótica" y se define como la diferencia de presión por unidad de diferencia de potencial cuando el flujo  $J^\alpha$  es cero:

$$\left[ \frac{\Delta P}{\Delta \phi} \right]_{J^\alpha=0} = - \frac{L_{12}}{L_{11}} \quad (\text{presión electro-osmótica}) \quad (\text{IV.4.10})$$

El cuarto efecto es la "corriente de flujo"

$$\left[ \begin{array}{c} I^\alpha \\ J^\alpha \end{array} \right]_{\Delta \phi=0} = \frac{L_{12}}{L_{11}} \quad (\text{corriente de flujo}) \quad (\text{IV.4.11})$$

Entre estos cuatro efectos la relación de Onsager nos da las dos conexiones:

$$\left[ \frac{\Delta \phi}{\Delta P} \right]_{I^\alpha=0} = - \left[ \frac{J^\alpha}{I^\alpha} \right]_{\Delta P=0} \quad (\text{IV.4.12})$$

$$\left[ \frac{\Delta P}{\Delta \phi} \right]_{J^\alpha=0} = - \left[ \frac{I^\alpha}{J^\alpha} \right]_{\Delta \phi=0} \quad (\text{IV.4.13})$$

La relación (IV.4.12) se conoce como la relación de Saxen. También podemos obtener:

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\Delta\phi}{\Delta P} \right]_{I^\alpha = 0} \cdot \left[ \frac{\Delta P}{\Delta\phi} \right]_{J^\alpha = 0} &= \begin{bmatrix} J^\alpha \\ I^\alpha \end{bmatrix}_{\Delta P = 0} \cdot \begin{bmatrix} I^\alpha \\ J^\alpha \end{bmatrix}_{\Delta\phi = 0} \\ &= \frac{L_{12}}{L_{11} L_{22}} \quad (\text{IV.4.14}) \end{aligned}$$

Los fenómenos electrocinéticos también se pueden definir de la siguiente forma:

Potencial de corriente

$$\begin{bmatrix} \Delta\phi \\ J^\alpha \end{bmatrix}_{I^\alpha = 0} = \frac{L_{12} \cdot T}{L_{11} L_{22} - L_{12}^2} \quad (\text{IV.4.15})$$

Electro-Osmosis

$$\begin{bmatrix} J^\alpha \\ \Delta\phi \end{bmatrix}_{\Delta P = 0} = - \frac{L_{12}}{T} \quad (\text{IV.4.16})$$

Presión Electro-Osmótica:

$$\begin{bmatrix} \Delta P \\ I^\alpha \end{bmatrix}_{J^\alpha = 0} = \frac{L_{12} T}{L_{11} L_{22} - L_{12}^2} \quad (\text{IV.4.17})$$

Corriente de Flujo:

$$\left[ \frac{I^\alpha}{\Delta P} \right]_{\Delta \phi = 0} = - \frac{L_{12}}{T} \quad (\text{IV.4.18})$$

Las relaciones de reciprocidad son entonces:

$$\left[ \frac{\Delta \phi}{J^\alpha} \right]_{I^\alpha = 0} = \left[ \frac{\Delta P}{I^\alpha} \right]_{J^\alpha = 0} \quad (\text{IV.4.19})$$

$$Y \left[ \frac{J^\alpha}{\Delta \phi} \right]_{\Delta P = 0} = \left[ \frac{I^\alpha}{\Delta P} \right]_{\Delta \phi = 0} \quad (\text{IV.4.20})$$

## CAPITULO V

### BALANCES EN SISTEMAS CONTINUOS

#### 1. Ecuaciones fundamentales.

A diferencia de lo estudiado anteriormente, las variables de los sistemas que se tratarán en este capítulo no sólo dependen del tiempo, sino que son también no uniformes, es decir, funciones de las coordenadas espaciales. Considérese un sistema abierto de volumen  $V$  contenido dentro de una superficie  $\Omega$  y de manera que las varias cantidades intensivas (temperatura, presión, fracciones mol, cantidades molares - parciales) varían con respecto a las coordenadas  $X, Y, Z$  y el tiempo. En un elemento infinitesimal de volumen  $dV = dx \cdot dy \cdot dz$  residirá una cantidad infinitesimal  $dB$  de cualquier propiedad extensiva  $B$  del sistema. La densidad  $b_V$  de  $B$  en  $dV$  se define como:

$$b_V = \frac{dB}{dV} \quad (V.1.1)$$

El caso más conocido es la "densidad de masa"  $m_V = \rho$  dada por:

$$m_V = \rho = \frac{dm}{dV} \quad (V.1.2)$$

Por unidad de masa en  $dV$  tenemos

$$b_m = \frac{dB}{dm} = \frac{dB}{dV} \cdot \frac{dV}{dm} = \frac{1}{\rho} b_V \quad (V.1.3)$$

Designando por  $\bar{w}$  la velocidad de transporte de materia en X, Y, Z, t el flujo de materia es, por definición, el vector:

$$\bar{\phi} = \rho \bar{w} \quad (V.1.4)$$

La conservación de masa en un sistema continuo se expresa por la renombrada ecuación de continuidad para la densidad como:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \text{div} (\rho \bar{w}) \quad (V.1.5)$$

o bien:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho \bar{w}_x)}{\partial x} + \frac{\partial (\rho \bar{w}_y)}{\partial y} + \frac{\partial (\rho \bar{w}_z)}{\partial z} = 0 \quad (V.1.6)$$

Esta es la forma local del balance de materia. La densidad de masa  $\rho$  es la suma de las densidades  $\rho_j$  de los varios constituyentes. Algunos de éstos pueden estar involucrados en reacciones químicas. Aún más, no todos los constituyentes se mueven a la misma velocidad. Introduciendo las velocidades  $\bar{w}_j$  y las velocidades de reacción  $v_{\rho v}$  por unidad de volumen escribiremos:

$$\frac{\partial \rho_j}{\partial t} = - \text{div} (\rho_j \bar{w}_j) + \sum_{\rho} v_{\rho} M_j V_{\rho v} \quad (V.1.7)$$

Esta es la forma local de la ecuación de continuidad, la cual contiene un término de "flujo" y un término de "fuente" que se debe a la reacción química. Representando por



$\bar{\Phi}$  (B) el flujo de B y por  $\sigma$  (B) la fuente, tenemos:

$$\frac{\partial b_v}{\partial t} = -\text{div } \bar{\Phi} (B) + \sigma (B) \quad (\text{V.1.8})$$

La energía total, U, se escribe como:

$$\frac{\partial u_v}{\partial t} = -\text{div } \bar{\Phi} (U) \quad (\text{V.1.9})$$

y la entropía por unidad de volumen y por unidad de tiempo se expresa como:

$$\frac{\partial s_v}{\partial t} = -\text{div } \bar{\Phi} (S) + \sigma (S) \quad (\text{V.1.10})$$

La velocidad del centro de gravedad o "velocidad bari-céntrica" de  $dm = \sum_j dm_j$  se dá por:

$$\bar{\omega} = \frac{\sum_j \rho_j \bar{\omega}_j}{\sum_j \rho_j} \quad (\text{V.1.11})$$

o bien, usando  $\rho = \sum_j \rho_j$  :

$$\rho \bar{\omega} = \sum_j \rho_j \bar{\omega}_j \quad (\text{V.1.12})$$

Las velocidades de difusión con respecto a la velocidad baricéntrica se definen por:

$$\bar{v}_j = \bar{\omega}_j - \bar{\omega} \quad (\text{V.1.13})$$

se puede verificar que:

$$\sum_j \rho_j \bar{v}_j = 0 \quad (\text{V.1.14})$$

También se puede definir una "velocidad del centro molar" en términos de las concentraciones de los volúmenes molares:

$$C\bar{\omega}_c = \sum_j C_j \bar{\omega}_j, \quad \text{con } C = \sum_j C_j \quad (\text{V.1.15})$$

Las velocidades de difusión son entonces:

$$v_{cj} = \bar{\omega}_j - \bar{\omega}_c \quad (\text{V.1.16})$$

con

$$\sum_j C_j \bar{\omega}_{cj} = 0$$

El flujo del constituyente  $j$  con respecto al movimiento del baricentro se da en la expresión:

$$\bar{J}_j = \rho_j (\bar{\omega}_j - \bar{\omega}) \quad (\text{V.1.18})$$

y substituyendo en (V.1.7) obtenemos:

$$\frac{\partial \rho_j}{\partial t} = -\rho_j \text{div} \bar{\omega} - \text{div} \bar{J}_j + \sum_{\rho} \frac{\Sigma v_{j\rho}}{\rho} M_j v_{\rho v} \quad (\text{V.1.19})$$

Definamos por  $\bar{F}$  la forma externa por unidad de masa, - la cual puede ser función de  $X, Y, Z$  o  $t$ , o puede ser constante. Por el momento no consideraremos las fuerzas viscosas, de tal manera que la presión es isotrópica aunque función de  $X, Y, Z$  y  $t$ . El movimiento del fluido se gobierna por la ecuación de movimiento:

$$P \frac{d\bar{\omega}}{dt} = \rho \bar{F} - \text{grad } P \quad (\text{V.1.20})$$

La energía cinética macroscópica por unidad de volumen se define como:

$$l_v = \frac{1}{2} \rho \bar{\omega}^2 \quad (\text{V.1.21})$$

y por unidad de masa:

$$l_m = \frac{1}{2} \bar{\omega}^2 \quad (\text{V.1.22})$$

El producto escalar de la velocidad  $\bar{\omega}$  y de la aceleración  $\frac{d\bar{\omega}}{dt}$  es:

$$\bar{\omega} \cdot \frac{d\bar{\omega}}{dt} = \bar{\omega}_x \cdot \frac{d\bar{\omega}_x}{dt} + \bar{\omega}_y \cdot \frac{d\bar{\omega}_y}{dt} + \bar{\omega}_z \cdot \frac{d\bar{\omega}_z}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d\bar{\omega}^2}{dt} = \frac{dl_m}{dt}$$

(V.1.23)

Por otro lado, de (V.1.20), encontramos:

$$\bar{\omega} \cdot \frac{d\bar{\omega}}{dt} = \bar{F} \cdot \bar{\omega} - \frac{1}{\rho} \cdot \bar{\omega} \cdot \text{grad } P = \frac{dl_m}{dt} \quad (\text{V.1.24})$$

La energía potencial por unidad de masa  $de_m$ , pot. decrece en una cantidad igual al trabajo hecho por una fuerza externa. Entonces tenemos:

$$\frac{de_m, \text{ pot.}}{dt} = - \bar{F} \cdot \bar{\omega} \quad (\text{V.1.25})$$

Sumando (V.1.24) a (V.1.25) y añadiendo el cambio de energía interna, para el cambio total de energía (ver (V.1.9))

tenemos:

$$\frac{du_m}{dt} = \frac{de_m}{dt} - \frac{1}{\rho} \cdot \bar{\omega} \cdot \text{grad } P \quad (\text{V.1.26})$$

Ahora bien, puesto que no hay difusión, el elemento de volumen  $dV$  puede considerarse como un sistema cerrado que se mueve en el espacio y la primera ley de la termodinámica puede escribirse en la forma:

$$\frac{de_m}{dt} = \frac{dq_m}{dt} - P \frac{dv_m}{dt} \quad (\text{V.1.27})$$

en la cual  $dq_m$  es el calor añadido por unidad de masa durante el intervalo de tiempo  $dt$  y  $v_m = 1/\rho$ . Para  $q_m$  tenemos:

$$\frac{dq_m}{dt} = - \frac{1}{\rho} \cdot \text{div } \bar{J}_q \quad (\text{V.1.28})$$

en la cual  $\bar{J}_q$  es el flujo de calor relativo al flujo de materia. Introduciendo esta expresión en (V.1.27) y utilizando (V.1.26) tenemos la siguiente expresión para el principio de conservación de energía:

$$\frac{du_m}{dt} = - \frac{1}{\rho} \cdot \text{div } \bar{J}_q - P \cdot \frac{d}{dt} \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho} \cdot \bar{\omega} \cdot \text{grad } P \quad (\text{V.1.29})$$

tenemos que:

$$u_m = \frac{1}{\rho} u_v, \quad \rho \frac{du_m}{dt} = \frac{du_v}{dt} - \frac{1}{\rho} \cdot u_v \cdot \frac{d\rho}{dt} \quad (\text{V.1.30})$$

con:

$$\frac{du_v}{dt} = \frac{\partial u_v}{\partial t} + \bar{\omega} \cdot \text{grad } u_v \quad (\text{V.1.31})$$

y:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho} \cdot u_v \cdot \frac{d\rho}{dt} &= \frac{1}{\rho} \cdot u_v \{ -\text{div}(\rho \bar{\omega}) + \bar{\omega} \cdot \text{grad } \rho \} \\ &= -u_v \text{div} \bar{\omega} \end{aligned} \quad (\text{V.1.32})$$

entonces, de (V.1.30)

$$\begin{aligned} \rho \frac{du_m}{dt} &= \frac{\partial u_v}{\partial t} + \bar{\omega} \cdot \text{grad } u_v + u_v \text{div} \bar{\omega} = \frac{\partial u_v}{\partial t} \\ &\quad + \text{div}(u_v \bar{\omega}) \end{aligned}$$

Introduciendo este resultado en (V.1.29) obtenemos la - expresión transformada:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_v}{\partial t} + \text{div}(u_v \bar{\omega}) &= -\text{div} \bar{J}_q + \frac{1}{\rho} P \cdot \frac{d\rho}{dt} - \bar{\omega} \cdot \text{grad } P \\ &= -\text{div} \bar{J}_q + \frac{1}{\rho} P \{ -\text{div}(\rho \bar{\omega}) + \bar{\omega} \cdot \text{grad } \rho \} - \bar{\omega} \cdot \text{grad } P \\ &= -\text{div} \bar{J}_q - \text{div}(\rho \bar{\omega}) \end{aligned} \quad (\text{V.1.33})$$

o bien:

$$\frac{\partial u_v}{\partial t} = - \operatorname{div} (u_v \bar{\omega} + \bar{J}_q + \rho \bar{\omega}) \quad (\text{V.1.34})$$

que da la forma explícita del flujo  $\Phi$  (U) de la fórmula - (V.1.9) para el caso del fluido sin viscosidad y sin difusión.

De acuerdo a la definición de  $\bar{F}$  para la ecuación - - (V.1.20), se define ahora  $\bar{F}_j$  para el constituyente j:

$$\rho \bar{F} = \sum_j \rho_j \bar{F}_j \quad (\text{V.1.35})$$

La energía cinética macroscópica por unidad de volumen - es:

$$l_v = \frac{1}{2} \sum_j \rho_j \omega_j^2 = \frac{1}{2} \sum_j \rho_j \omega^2 + \frac{1}{2} \sum_j \rho_j v_j^2 \quad (\text{V.1.36})$$

puesto que  $\sum_j \rho_j v_j = 0$ , según se vió antes

Vemos que  $l_v$  es igual a la suma de la energía cinética baricéntrica

$$l_{vb} = \frac{1}{2} \rho \omega^2 \quad (\text{V.1.37})$$

y de la energía cinética de difusión

$$l_{vd} = \frac{1}{2} \sum_j \rho_j v_j^2 \quad (\text{V.1.38})$$

La ecuación de movimiento del baricentro sigue siendo (V.1.20) y tenemos:

$$\frac{dl_m}{dt} = \frac{dl_{mb}}{dt} = \bar{F} \cdot \bar{w} - \frac{1}{\rho} \cdot \bar{w} \cdot \text{grad } p \quad (\text{V.1.39})$$

En lugar de (V.1.25) tenemos ahora:

$$\frac{de_{m,pot}}{dt} = - \frac{1}{\rho} \sum_j \rho_j \bar{F}_j \cdot \bar{w}_j \quad (\text{V.1.40})$$

o de (V.1.13) y (V.1.14):

$$\frac{de_{m,pot}}{dt} = - \bar{F} \cdot \bar{w} - \frac{1}{\rho} \sum_j \rho_j \bar{F}_j \bar{u}_j \quad (\text{V.1.41})$$

El primer término del lado derecho representa el trabajo contra las fuerzas externas y se transforma en energía cinética baricéntrica, mientras que el segundo término representa el trabajo que se transforma en energía interna.

Tomando en cuenta la difusión el elemento del volumen  $dV$  es ahora un sistema abierto y en lugar de (V.1.27) escribiremos:

$$\frac{de_m}{dt} = \frac{d\phi_m}{dt} - p \frac{dv_m}{dt} + \frac{1}{\rho} \sum_j \rho_j \bar{F}_j \bar{u}_j \quad (\text{V.1.42})$$

siendo el último término el respectivo de la expresión (V.1.41) tomado con signo contrario y  $d\phi_m$  representa la energía añadida por unidad de masa durante el intervalo de

tiempo  $dt$ , con:

$$\frac{d\phi_m}{dt} = \frac{1}{\rho} \cdot \text{div } \bar{J}_\phi \quad (\text{V.1.43})$$

El flujo  $\bar{J}_\phi$  difiere del flujo  $\bar{J}_q$  de la expresión (V.1.28) porque además de los intercambios de calor entre los elementos vecinos de volumen, también puede haber intercambios de energía debido a la transferencia de masa.

Sumando (V.1.39), (V.1.41) y (V.1.42) modificada según (V.1.43) obtenemos:

$$\frac{du_m}{dt} = - \frac{1}{\rho} \text{div } \bar{J}_\phi - \dot{p} \frac{dv_m}{dt} - \frac{1}{\rho} \bar{\omega} \cdot \text{grad } p \quad (\text{V.1.44})$$

que es de la misma forma que (V.1.29). Puede demostrarse fácilmente que:

$$\frac{\partial u_v}{\partial t} = - \text{div } (u_v \bar{\omega} + \bar{J}_\phi + p \bar{\omega}) \quad (\text{V.1.45})$$

Veamos ahora las ecuaciones de Gibbs escritas en forma local. Para una base macroscópica en términos de los potenciales químicos referidos a la unidad de masa las ecuaciones de Gibbs pueden escribirse como sigue:

$$dE^\alpha = T^\alpha ds^\alpha - P^\alpha dv^\alpha + \sum_j \mu_{mj}^\alpha dm_j^\alpha \quad (\text{V.1.46})$$



$$dH^\alpha = T^\alpha ds^\alpha + V^\alpha dP^\alpha + \sum_j \mu_{mj}^\alpha dm_j^\alpha \quad (\text{V.1.47})$$

$$dF^\alpha = -S^\alpha dT^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + \sum_j \mu_{mj}^\alpha dm_j^\alpha \quad (\text{V.1.48})$$

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT^\alpha + V^\alpha dP^\alpha + \sum_j \mu_{mj}^\alpha dm_j^\alpha \quad (\text{V.1.49})$$

Tomando como la fase  $\alpha$  el elemento de volumen  $dV$  tenemos:

$$E^\alpha = e_v dV, \quad S^\alpha = s_v dV, \quad m_j^\alpha = \rho_j dV, \text{ etc.} \quad (\text{V.1.50})$$

y (V.1.46) se transforma en:

$$d(e_v dV) = Td(s_v dV) - Pd(dV) + \sum_j \mu_{mj} d(\rho_j dV) \quad (\text{V.1.51})$$

tomando  $dV$  como una constante tenemos:

$$de_v = Tds_v + \sum_j \mu_{mj} d\rho_j \quad (\text{V.1.52})$$

y similarmente:

$$dh_v = Tds_v + dP + \sum_j \mu_{mj} d\rho_j \quad (\text{V.1.53})$$

$$df_v = -s_v dT + \sum_j \mu_{mj} d\rho_j \quad (\text{V.1.54})$$

$$dg_v = s_v dT + dP + \sum_j \mu_{mj} d\rho_j \quad (\text{V.1.55})$$

Las ecuaciones (V.1.52) a (V.1.55) son las ecuaciones de Gibbs escritas en forma local y en términos de las cantidades reducidas por unidad de volumen. Nótese en particular que:

$$s_v = - \left( \frac{\partial f_v}{\partial T} \right) e_1 \dots e_j \quad (V.1.56)$$

y que:

$$\mu_{mj} = \left( \frac{\partial f_v}{\partial \rho_j} \right)_{T, \rho_1, \dots} \quad (V.1.57)$$

Es útil escribir también la ecuación de Gibbs-Duhem en forma local. Integrando (V.1.55) a  $T, P$  y  $\mu_{mj}$  constantes, variando  $g_v$  de 0 a  $g_v$  y  $\rho_j$  de 0 a  $\rho_j$  tenemos:

$$g_v = \sum_j \mu_{mj} \rho_j \quad (V.1.58)$$

Diferenciando esta expresión de nuevo y comparándola - con (V.1.55) obtenemos:

$$dP = s_v dT + \sum_j \rho_j d\mu_{mj} \quad (V.1.59)$$

que es la ecuación de Gibbs-Duhem en forma local.

Ahora escribiremos las ecuaciones de Gibbs en forma local y en términos de las cantidades referidas a la unidad - de masa. En el elemento de volumen  $dV$  tenemos:

$$dE = d(TS) - d(PV) + \sum_j d(\mu_{mj} N_{mj}) \quad (V.1.60)$$

dividiendo por  $dm$ :

$$e_m = Ts_m - Pv_m + \sum_j \mu_{mj} N_{mj} \quad (V.1.61)$$

donde:

$$N_{mj} = \frac{\rho_j}{\rho} \quad (V.1.62)$$

diferenciando (V.1.61) tenemos:

$$de_m = Tds_m - PdV_m + \sum_j \mu_{mj} dN_{mj} \quad (V.1.63)$$

puesto que, de la ecuación de Gibbs-Duhem (V.1.59):

$$v_m dP = \frac{1}{\rho} dP = s_m dT + \sum_j N_{mj} d\mu_j \quad (V.1.64)$$

Las otras ecuaciones de Gibbs son:

$$dh_m = Tds_m + v_m dP + \sum_j \mu_{mj} dN_{mj} \quad (V.1.65)$$

$$df_m = -s_m dT - PdV_m + \sum_j \mu_{mj} dN_{mj} \quad (V.1.66)$$

$$dg_m = -s_m dT + v_m dP + \sum_j \mu_{mj} dN_{mj} \quad (V.1.67)$$

Escribiendo (V.1.63) para un intervalo de tiempo  $dt$  tenemos:

$$\frac{de_m}{dt} = T \frac{ds_m}{dt} - P \frac{dv_m}{dt} + \sum_j \mu_{mj} \frac{dN_{mj}}{dt} \quad (\text{V.1.68})$$

o bien:

$$\frac{ds_m}{dt} = \frac{1}{T} \cdot \frac{de_m}{dt} + \frac{P}{T} \cdot \frac{dv_m}{dt} - \frac{1}{T} \sum_j \mu_{mj} \frac{dN_{mj}}{dt} \quad (\text{V.1.69})$$

Al escribir estas últimas dos ecuaciones asumimos que el cambio de entropía  $ds_m$  se relaciona al cambio de energía interna  $de_m$  por el mismo tipo de ecuación de Gibbs que en ausencia de movimiento baricéntrico y de cambio de energía potencial. Sin embargo,  $de_m$  contiene la contribución de trabajo correspondiente al último término de la ecuación (V.1.41) y de (V.1.42).

2.- Balance y producción local de entropía:

De (V.1.69), (V.1.42) y (V.1.48) obtenemos:

$$\rho \frac{ds_m}{dt} = - \frac{1}{T} \operatorname{div} \bar{J}_\phi + \frac{1}{T} \sum_j \rho_j \bar{F}_j \bar{U}_j - \frac{\rho}{T} \sum_j \mu_{mj} \frac{dN_{mj}}{dt}$$

(V.2.1)

Fácilmente se encuentra que para un constituyente que no está reaccionando:

$$\rho \frac{dN_{mj}}{dt} = - \operatorname{div} (\rho_j \bar{u}_j) \quad (\text{V.2.2})$$

para un constituyente reaccionante (ver (V.1.7)).

$$\rho \frac{dN_{mj}}{dt} = - \operatorname{div} (\rho_j \bar{u}_j) + M_j \sum_{\rho} v_{j\rho} v_{\rho v} \quad (\text{V.2.3})$$

La fórmula (V.2.1) se transforma entonces en:

$$\begin{aligned} \frac{ds_m}{dt} = & - \frac{1}{T} \operatorname{div} \bar{J}_\phi + \frac{1}{T} \sum_j \rho_j \bar{F}_j \bar{u}_j + \frac{1}{T} \sum_j \mu_{mj} \operatorname{div} (\rho_j \bar{u}_j) \\ & - \frac{1}{T} \sum_j \sum_{\rho} v_{j\rho} M_j \mu_{mj} v_{\rho v} \end{aligned} \quad (\text{V.2.4})$$

Ahora hagamos las siguientes transformaciones

$$\rho \frac{ds_m}{dt} = \frac{\partial s_v}{\partial t} + \operatorname{div} (s_v \bar{\omega}) \quad (\text{V.2.5})$$

$$\operatorname{div} \left( \frac{\bar{J}_\phi}{T} \right) = \frac{1}{T} \operatorname{div} \bar{J}_\phi + \bar{J}_\phi \cdot \operatorname{grad} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (\text{V.2.6})$$

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \left( \sum_j \rho_j \cdot \frac{\mu_{mj}}{T} \cdot \bar{u}_j \right) = & \sum_j \frac{\mu_{mj}}{T} \operatorname{div} (\rho_j \bar{u}_j) \\ & + \sum_j \rho_j \bar{u}_j \cdot \operatorname{grad} \left( \frac{\mu_{mj}}{T} \right) \end{aligned} \quad (\text{V.2.7})$$

$$\sum_{j\rho} v_{j\rho} M_j \mu_{mj} v_{\rho v} = - \sum_{\rho} A_{\rho} v_{\rho v} \quad (\text{V.2.8})$$

Introduciendo estas expresiones en (V.2.11) obtenemos:

$$\frac{\partial s_v}{\partial t} = - \operatorname{div} (s_v \bar{\omega} + \frac{1}{T} \bar{J}_\phi - \frac{1}{T} \sum_j \rho_j \mu_{mj} \bar{U}_j) \quad (\text{V.2.9})$$

$$+ \frac{1}{T} \sum_\rho A_\rho v_\rho$$

$$+ \bar{J}_\phi \cdot \operatorname{grad} \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T} \sum_j \rho_j \bar{U}_j \left\{ F_j - T \operatorname{grad} \left( \frac{\mu_{mj}}{T} \right) \right\}$$

El término de la divergencia negativa en el lado derecho de esta ecuación representa la contribución externa a  $\frac{\partial s_v}{\partial t}$  y desglosa como sigue:

-  $\operatorname{div} (s_v \bar{\omega})$  corresponde a la entropía que lleva el elemento de volumen debido a la materia transportada por el movimiento baricéntrico.

-  $\operatorname{div} \left( \frac{1}{T} \bar{J}_\phi \right)$  corresponde a la entropía que lleva el elemento de volumen debido al flujo de energía.

-  $\operatorname{div} \left( \frac{1}{T} \sum_j \rho_j \mu_{mj} \bar{U}_j \right)$  corresponde a la entropía que lleva el elemento de volumen debido a los flujos de difusión.

Los otros términos del lado derecho de la última expresión son términos fuente y corresponden a la producción de entropía que se especifica como sigue:

$\frac{1}{T} \sum_{\rho} A_{\rho} v_{\rho v}$  es la producción de entropía debida a las reacciones químicas en el elemento de volumen.

$\bar{J}_{\phi} \cdot \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right)$  es la producción de entropía debida al flujo de calor en el elemento de volumen.

$\frac{1}{T} \sum_j \rho_j \bar{v}_j \left\{ F_j - T \text{grad} \left( \frac{\mu_{mj}}{T} \right) \right\}$  es la producción de entropía debida a los flujos de difusión  $\rho_j \bar{v}_j$  dentro del elemento de volumen.

Cada término de la producción de entropía es un producto escalar de un flujo y una fuerza. En forma más general podemos escribir estos términos como:

$$\sigma_{tr} = \bar{J}_{\phi} \cdot \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T} \sum_j \rho_j \bar{v}_j \left\{ F_j - T \text{grad} \left( \frac{\mu_{mj}}{T} \right) \right\} \geq 0 \quad (\text{V.2.10})$$

$$\sigma_r = \frac{1}{T} \cdot \sum_{\rho} A_{\rho} v_{\rho v} \geq 0 \quad (\text{V.2.11})$$

de forma que se satisface la segunda ley, la cual requiere que la producción total de entropía sea positiva. Nótese que se ha designado por  $\sigma_{tr}$  la producción de entropía debida al fenómeno del transporte y por  $\sigma_r$  la debida a reacciones químicas.

Al igual que en los sistemas discontinuos, pueden existir acoplamientos entre los varios fenómenos vectoriales - que contribuyen a  $\sigma_{tr}$  o entre las varias reacciones químicas escalares que contribuyen a  $\sigma_r$ . Sin embargo las reacciones químicas también pueden afectar indirectamente el fenómeno - del transporte.

Nótese en la expresión (V.2.10) que el factor fuerza que corresponde al flujo de difusión  $\rho_j \bar{v}_j$  contiene la cantidad  $\text{grad} \left( \frac{\mu_{mj}}{T} \right)$  la cual, siendo de la forma:

$$\text{grad} \left( \frac{\mu_{mj}}{T} \right) = \frac{1}{T} \cdot \text{grad} \frac{\mu_{mj}}{T^2} \cdot \text{grad} T \quad (\text{V.2.12})$$

es indefinida a la extensión de un término proporcional a  $\text{grad} T$  tomando en cuenta la constante indeterminada contenida en  $\mu_{mj}$ . Sin embargo, si sustraemos de  $\bar{J}_\phi$  la suma

$\sum_j \rho_j \bar{v}_j h_{mj}$  y agregamos el correspondiente término de producción de entropía debida a los flujos difusionales tenemos:

$$\bar{J}_{th} = \bar{J}_\phi - \sum_j \rho_j \bar{v}_j h_{mj} \quad (\text{V.2.13})$$

y en lugar de (V.2.10):

$$\sigma_{tr} = \bar{J}_{th} \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) + \sum_j \rho_j \bar{v}_j \left\{ \frac{\bar{F}_j}{T} + h_{mj} \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) - \text{grad} \left( \frac{\mu_{mj}}{T} \right) \right\} \geq 0 \quad (\text{V.2.14})$$



El nuevo flujo  $\bar{J}_{th}$  se llama flujo de calor reducido  
tenemos que:

$$h_{mj} \cdot \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) - \text{grad} \left( \frac{\mu_{mj}}{T} \right) = - \frac{h_{mj} - \mu_{mj}}{T^2} \text{grad} T$$

$$- \frac{1}{T} \cdot \text{grad} \mu_{mj} = - \frac{1}{T} (s_{mj} \text{grad} T + \text{grad} \mu_{mj})$$

(V.2.15)

Por otro lado tenemos que:

$$\text{grad} \mu_{mj} = - s_{mj} \text{grad} T + v_{mj} \text{grad} P + \sum_k \frac{\partial \mu_{mj}}{\partial N_{mk}} \text{grad} N_{mk}$$

(V.2.16)

si escribimos:

$$(\text{grad} \mu_{mj})_T = v_{mj} \text{grad} P + \sum_k \frac{\partial \mu_{mj}}{\partial N_{mk}} \text{grad} N_{mk} \quad (\text{V.2.17})$$

el factor fuerza que corresponde a  $\rho_j \bar{v}_j$  en (V.2.14) se  
transforma en:

$$\bar{X}_j = \frac{1}{T} \cdot \{ \bar{F}_j - (\text{grad} \mu_{mj})_T \} \quad (\text{V.2.18})$$

la cual está libre de cualquier término indeterminado propor-

cional a grad T y (V.2.14) puede reescribirse como:

$$\sigma_{tr} = \bar{J}_{th} \cdot \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T} \sum_j \rho_j \bar{U}_j \{ \bar{F}_j - (\text{grad } \mu_{mj})_T \} \geq 0 \quad (\text{V.2.19})$$

o en términos de las concentraciones molares  $C_j$  y de los potenciales químicos molares  $\mu_j$ :

$$\sigma_{tr} = \bar{J}_{th} \cdot \text{grad} \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T} \sum_j C_j \bar{U}_j \{ M_j \bar{F}_j - (\text{grad } \mu_j)_T \} \geq 0 \quad (\text{V.2.20})$$

Se llama "afinidad de difusión" del constituyente j a la cantidad vectorial:

$$\begin{aligned} \bar{A}_j &= M_j \bar{F}_j - (\text{grad } \mu_j)_T \\ &= M_j \bar{F}_j - \text{grad } \mu_j - s_j \text{ grad } T \end{aligned} \quad (\text{V.2.21})$$

En el caso particular de un sistema en el cual no actúan fuerzas externas y se encuentra a temperatura uniforme tenemos:

$$\bar{A}_j = - \text{grad } \mu_j \quad (\text{V.2.22})$$

Para flujos de difusión simultáneos a temperatura uniforme (V.2.20) se reduce a:

$$\sigma_{dif} = \frac{1}{T} \sum_j C_j \bar{U}_j \bar{A}_j \geq 0 \quad (\text{V.2.23})$$

## CAPITULO VI.

### PRODUCCION DE ENTROPIA DEBIDO A LA VISCOSIDAD.

#### 1. Fluido Newtoniano.

Se vio en el capítulo anterior que la ecuación de movimiento -- para un fluido no viscoso se da por la fórmula (v.1.20). Tomando es ta expresión a lo largo de los ejes  $x_i$  ( $i = 1,2,3$ ) tenemos:

$$\rho \frac{d\omega_i}{dt} = \rho F_i - \frac{\partial P}{\partial x_i} \quad (\text{VI.1.1})$$

con:

$$F_i = \frac{1}{\rho} \sum_j \rho_j F_{ji} \quad (\text{VI.1.2})$$

en el cual  $j$  representa un constituyente del fluido.

Evaluaremos ahora los fluidos viscosos y consideraremos en esta sección los fluidos newtonianos. Para este caso tenemos que la fuerza total ejercida sobre un cuerpo se define por el tensor de esfuerzos o tensor viscosidad:

$$\pi_{ik} = -P \cdot \delta_{ik} + \tau_{ik} \quad (i = 1,2,3; k = 1,2,3) \quad (\text{VI.1.3})$$

en donde  $\delta_{ik}$  es la delta de Kronecker y es 1 cuando  $i = k$  y 0 cuando  $i \neq k$ . Entonces, para obtener la ecuación de movimiento para un fluido viscoso debemos sustituir  $-P$  por  $\pi_{ik}$  en (VI.1.1) y así:

$$\rho \frac{d\omega_i}{dt} = \rho F_i - \frac{\partial P}{\partial x_i} + \sum_k \frac{\partial \pi_{ik}}{\partial x_k} \quad (\text{VI.1.4})$$

o bien, separando la ecuación en sus correspondientes términos,

$$\rho \frac{d\omega_i}{dt} = \rho F_i - \frac{\partial P}{\partial x_i} + \sum_k \frac{\partial \tau_{ik}}{\partial x_k} \quad (\text{VI.1.5})$$

Analizando las fuerzas desde el punto de vista de (VI.1.4), vemos que el tensor de esfuerzos totales se puede separar en dos par-

tes: los esfuerzos dinámicos  $\tau_{ik}$  y el esfuerzo normal medio  $P$  o presión hidrodinámica para un fluido en reposo, en el cual  $\tau_{ik} = 0$ ,

$$P = -\frac{1}{3} (\pi_{11} + \pi_{22} + \pi_{33}) \quad (\text{VI.1.6})$$

con

$$\tau_{11} + \tau_{22} + \tau_{33} = 0 \quad (\text{VI.1.7})$$

Para un fluido newtoniano, el tensor de esfuerzos dinámicos está dado por:

$$\tau_{ik} = \tau_{ki} = \eta \left\{ \frac{\partial \omega_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \omega_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right) \delta_{ik} \right\} \quad (\text{VI.1.8})$$

Para un fluido incompresible  $(\nabla \cdot \omega) = 0$ , es decir:

$$\frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} = 0 \quad (\text{VI.1.9})$$

y el tensor de esfuerzos se reduce a:

$$\tau_{ik} = \tau_{ik} = \eta \left( \frac{\partial \omega_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \omega_k}{\partial x_i} \right) \quad (\text{VI.1.10})$$

o bien:

$$\tau_{ik} = \tau_{ki} = \eta \Delta_{ik} \quad (\text{VI.1.11})$$

donde  $\Delta_{ik}$  es el tensor velocidad de deformación, el cual se ha desarrollado para los distintos sistemas de coordenadas al igual que el tensor de esfuerzos y todas las ecuaciones que se relacionen con el movimiento de un fluido.

La ecuación de energía para un fluido puramente viscoso se encuentra sustituyendo  $P$  por  $P\delta_{ik} - \tau_{ik}$  en la fórmula (V.1.42):

$$\frac{de_m}{dt} = \frac{d\phi_m}{dt} - \sum_{ik} (P\delta_{ik} - \tau_{ik}) \frac{dv_m}{dt} + \frac{1}{\rho} \sum_j \rho_j \bar{F}_j \bar{U}_j \quad (\text{VI.1.12})$$

dado que

$$\sum_i \frac{\partial \omega_i}{\partial x_i} = \rho \cdot \frac{dv_m}{dt} \quad (\text{VI.1.13})$$

y usando ( V.1.42 ) en (VI.1.12) obtenemos:

$$\frac{de_m}{dt} = - \frac{1}{\rho} \text{div } \bar{J}_\phi - \frac{1}{\rho} \sum_{ik} (P\delta_{ik} - \tau_{ik}) \frac{\partial \omega_k}{\partial x_i} + \frac{1}{\rho} \sum_j \rho_j \bar{F}_j \bar{U}_j \quad (\text{VI.1.14})$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación de Gibbs dada por la ecuación (V.1.69) tenemos:

$$\rho \frac{ds_m}{dt} = \frac{1}{T} \left\{ - \text{div } \bar{J}_\phi - \sum_{ik} (P\delta_{ik} - \tau_{ik}) \frac{\partial \omega_k}{\partial x_i} + \sum_j \rho_j \bar{F}_j \bar{U}_j \right\} + \frac{\rho P}{T} \cdot \frac{dv_m}{dt} - \frac{\rho}{T} \sum_{mj} \mu_{mj} \frac{dN_{mj}}{dt} \quad (\text{VI.1.15})$$

usando (VI.1.13) y simplificando:

$$\rho \frac{ds_m}{dt} = - \frac{1}{T} \text{div } \bar{J}_\phi + \frac{1}{T} \sum_j \rho_j \bar{F}_j \bar{U}_j - \frac{\rho}{T} \sum_{mj} \mu_{mj} \frac{dN_{mj}}{dt} + \frac{1}{T} \sum_{ik} \tau_{ik} \frac{\partial \omega_k}{\partial x_i} \quad (\text{VI.1.16})$$

Observamos que, además de la generación de entropía debida al transporte  $\sigma_{tr}$  y a las reacciones químicas  $\sigma_r$ , hay un nuevo término de producción de entropía debida a la viscosidad o fricción interna:

$$\sigma_\eta = \frac{1}{T} \sum_{ik} \tau_{ik} \frac{\partial \omega_k}{\partial x_i} > 0 \quad (\text{VI.1.17})$$

Lo mismo que los otros términos de producción de entropía, esta expresión tiene la forma de una suma de productos de flujos,  $\tau_{ik}$ , y-

fuerzas,  $\partial\omega_k/\partial x_i$ . No hay acoplamientos explícitos entre estos términos y los debidos al fenómeno del transporte o a las reacciones químicas.

Es importante observar que si el tensor de esfuerzos dinámicos, definido por (VI.1.8), es simétrico, también lo es la matriz de los coeficientes fenomenológicos que se obtiene de esta expresión. O sea, desarrollando la expresión obtenemos:

$$\tau_{11} = \eta \left( \frac{4}{3} \frac{\partial\omega_1}{\partial x_1} - \frac{2}{3} \frac{\partial\omega_2}{\partial x_2} - \frac{2}{3} \frac{\partial\omega_3}{\partial x_3} \right)$$

$$\tau_{22} = \eta \left( -\frac{2}{3} \frac{\partial\omega_1}{\partial x_1} + \frac{4}{3} \frac{\partial\omega_2}{\partial x_2} - \frac{2}{3} \frac{\partial\omega_3}{\partial x_3} \right)$$

$$\tau_{33} = \eta \left( -\frac{2}{3} \frac{\partial\omega_1}{\partial x_1} - \frac{2}{3} \frac{\partial\omega_2}{\partial x_2} + \frac{4}{3} \frac{\partial\omega_3}{\partial x_3} \right)$$

(VI.1.18)

$$\tau_{12} = \tau_{21} = \eta \left( \frac{\partial\omega_1}{\partial x_2} + \frac{\partial\omega_2}{\partial x_1} \right)$$

$$\tau_{13} = \tau_{31} = \eta \left( \frac{\partial\omega_1}{\partial x_3} + \frac{\partial\omega_3}{\partial x_1} \right)$$

$$\tau_{23} = \tau_{32} = \eta \left( \frac{\partial\omega_2}{\partial x_3} + \frac{\partial\omega_3}{\partial x_2} \right)$$

y si formamos la matriz de los coeficientes, colocando en línea los términos  $\partial\omega_i/\partial x_k$  y en columna el tensor de esfuerzos correspondiente tenemos:

		$\partial\omega_i/\partial x_k$								
		11	12	21	22	23	32	33	31	13
$\tau_{ik}$	11	$\frac{4}{3}\eta$	0	0	$-\frac{2}{3}\eta$	0	0	$-\frac{2}{3}\eta$	0	0
	12	0	$\eta$	$\eta$	0	0	0	0	0	0
	21	0	$\eta$	$\eta$	0	0	0	0	0	0
	22	$-\frac{2}{3}\eta$	0	0	$\frac{4}{3}\eta$	0	0	$-\frac{2}{3}\eta$	0	0
	23	0	0	0	0	$\eta$	$\eta$	0	0	0
	32	0	0	0	0	$\eta$	$\eta$	0	0	0
	33	$-\frac{2}{3}\eta$	0	0	$-\frac{2}{3}\eta$	0	0	$\frac{4}{3}\eta$	0	0
	31	0	0	0	0	0	0	0	$\eta$	$\eta$
	13	0	0	0	0	0	0	0	$\eta$	$\eta$

Igualmente es simétrica la matriz de los coeficientes fenomenológicos para un fluido incompresible, para el cual tales coeficientes se modifican de acuerdo a:

$$\begin{aligned}\tau_{11} &= \eta \left( 2 \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} \right) \\ \tau_{22} &= \eta \left( 2 \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} \right) \\ \tau_{33} &= \eta \left( 2 \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right)\end{aligned}\tag{VI.1.19}$$

En el primer caso, 21 de 81 coeficientes son diferentes de cero; en este último caso sólo 15 coeficientes son diferentes de cero y se puede comprobar desarrollando la matriz de coeficientes.

Ahora evaluemos la producción de entropía para un fluido viscoso-compresible, tal como se caracteriza por (VI.1.18). Sustituyendo tenemos:

$$\begin{aligned}\sigma_\eta &= \frac{1}{T} \left\{ \tau_{11} \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} \right) + \tau_{12} \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right) + \tau_{13} \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right) + \right. \\ &+ \tau_{21} \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} \right) + \tau_{22} \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} \right) + \tau_{23} \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right) + \\ &+ \left. \tau_{31} \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} \right) + \tau_{32} \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} \right) + \tau_{33} \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right) \right\}\end{aligned}\tag{VI.1.20}$$

Desarrollando:

$$\begin{aligned}\sigma_\eta &= \frac{\eta}{T} \left\{ \frac{4}{3} \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} \right)^2 - \frac{2}{3} \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} \right) \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} \right) - \frac{2}{3} \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right) \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} \right) + \right. \\ &+ \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} \right) \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right) + \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} \right) \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right) + \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right)^2 + \\ &+ \left. \frac{4}{3} \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} \right)^2 - \frac{2}{3} \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} \right) \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} \right) - \frac{2}{3} \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right) \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} \right) + \right.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right) \cdot \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} \right) + \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right) \cdot \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} \right) + \\
& \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right)^2 + \frac{4}{3} \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right)^2 - \frac{2}{3} \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} \right) \cdot \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right) - \frac{2}{3} \cdot \\
& \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} \right) \cdot \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right) + \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right) \cdot \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} \right) + \\
& \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right) \cdot \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} \right) \} \qquad \qquad \qquad \text{(VI.1.21)}
\end{aligned}$$

simplificando y reorganizando obtenemos:

$$\begin{aligned}
\sigma_{\eta} = \frac{\eta}{T} & \left[ \frac{2}{3} \cdot \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} - \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} \right)^2 + \frac{2}{3} \cdot \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} - \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right)^2 \right. \\
& + \frac{2}{3} \cdot \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} - \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} + \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right)^2 + \\
& \left. \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} + \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} \right)^2 \right] > 0 \qquad \text{(VI.1.22)}
\end{aligned}$$



Esta es la parte de la producción total de entropía,  $\sigma$ , que es definida positiva de acuerdo a la segunda ley de la Termodinámica. Por tanto, resulta que el coeficiente de viscosidad  $\eta$  es  $\geq 0$ .

La magnitud  $T\sigma_\eta$  es igual a la energía disipada en el flujo viscoso y se conoce como función de - disipación de Rayleigh.

Para el caso de un fluido incomprensible, la expresión (VI.1.20) podemos simplificarla a:

$$\begin{aligned} \sigma_{\eta inc} = \frac{\eta}{T} & \left[ \Delta_{11} \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} \right) + \Delta_{12} \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right) + \Delta_{13} \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right) \right. \\ & + \Delta_{21} \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} \right) + \Delta_{22} \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} \right) + \Delta_{23} \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right) + \Delta_{31} \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} \right) \\ & \left. + \Delta_{32} \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} \right) + \Delta_{33} \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right) \right] \quad (VI.1.23) \end{aligned}$$

desarrollando tenemos:

$$\sigma_{\eta inc} = \frac{\eta}{T} \left[ 2 \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} \right) \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right) + \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right)^2 \right]$$

$$\begin{aligned}
& + \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} \right) \cdot \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right) + \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right) \cdot \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} \right) + \\
& \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} \right)^2 + 2 \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} \right) \cdot \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right) + \\
& \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right) \cdot \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} \right) + \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right) \cdot \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} \right) + \\
& \left. \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} \right)^2 + 2 \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right)^2 \right] \quad \text{(VI.1.24)}
\end{aligned}$$

Rearreglando tenemos:

$$\begin{aligned}
\sigma_{\eta \text{inc}} &= \frac{\eta}{T} \left[ 2 \left\{ \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right)^2 \right\} + \right. \\
& \left. \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} + \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right)^2 \right] > 0
\end{aligned} \quad \text{(VI.1.25)}$$

Comparando esta ecuación con (VI.1.22) se aprecia

claramente la diferencia.

## 2. Fluido no-Newtoniano

Este caso se ha desarrollado en una forma simple y prácticamente esta sección y la siguiente son la contribución de este trabajo a la Termodinámica de los procesos irreversibles. En el caso específico de un fluido no newtoniano puramente viscoso, los balances de energía y entropía se representan por las ecuaciones desarrolladas en la sección anterior.

Se ha pretendido mucho llegar a una generalización para la evaluación de la viscosidad de fluidos no newtonianos, sin embargo, tal cosa no ha sido posible. Para un fluido newtoniano incomprensible se vió que hay una relación dada por la ecuación (VI.1.11), misma que se considera aplicable para fluidos no newtonianos incomprensibles, aunque en realidad no existe una relación única entre  $\tau$  y  $\Delta$ . No obstante, para algunos tipos sencillos de fluidos no newtonianos podemos escribir:

$$\tau = \eta \Delta \quad (\text{VI.2.1})$$

en la cual la viscosidad no newtoniana, un escalar, es función de  $\Delta$  ( o  $\tau$ ), de la temperatura y la presión. - considerándola como una función escalar del tensor velocidad de deformación, entonces solamente puede ser fun-

ción de los "invariantes escalares" de  $\Delta$ :

$$I_{\Delta} = (\Delta : \delta) = \sum_i \Delta_{ii} = 2 \operatorname{div} \omega \quad (\text{VI.2.2})$$

$$II_{\Delta} = (\Delta : \Delta) = \sum_{ij} \sum \Delta_{ij} \Delta_{ji} \quad (\text{VI.2.3})$$

$$III_{\Delta} = \det \Delta = \sum_{ijk} \sum \sum \epsilon_{ijk} \Delta_{1i} \Delta_{2j} \Delta_{3k} \quad (\text{VI.2.4})$$

en donde  $\epsilon_{ijk}$  es el tensor alternante unidad y que se define de la siguiente forma:

$$\epsilon_{ijk} = 1 \quad \text{si } ijk = 123, 231 \text{ ó } 312$$

$$\epsilon_{ijk} = -1 \quad \text{si } ijk = 321, 132 \text{ ó } 312 \quad (\text{VI.2.5})$$

$$\epsilon_{ijk} = 0 \quad \text{si dos índices cualesquiera son iguales.}$$

Dado que estamos tratando con fluidos incomprensibles, el primer invariante desaparece y en general, para muchos flujos sencillos (flujo axial en un tubo, - flujo tangencial entre cilindros concéntricos, flujo - en una película) el tercer invariante se anula y para - muchos otros tipos de flujos se admite que no es importante. De acuerdo con esto, se acostumbra suponer que  $\eta$  puede tomarse como una función de  $(\Delta : \Delta)$ . Estudiaremos entonces tres modelos empíricos sencillos que son

la Ley de Potencia, el fluido de Prandtl-Eyring y el modelo de Bingham. Además estudiaremos el modelo molecular de Zimm. Los primeros tres modelos se definen en función del segundo invariante; este se desarrolla como:

$$\begin{aligned}
 II_{\Delta} = & 4 \left[ \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right)^2 \right] + \\
 & 2 \left[ \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} + \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right)^2 + 2 \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right)^2 + 2 \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right)^2 \right]
 \end{aligned}$$

(VI.2.6)

#### A. La Ley de Potencia

Este modelo de viscosidad se da por

$$\eta = K \left( \sqrt{\frac{1}{2} II_{\Delta}} \right)^{n-1}$$

(VI.2.7)

donde K y n son constantes. Para n=1 se transforma en la ley de viscosidad de Newton siendo K = η; por consiguiente la desviación del valor de n con respecto a la unidad es una medida del grado de desviación del comportamiento newtoniano. Cuando n es menor que uno el comportamiento es pseudoplástico, - mientras que para valores superiores a la unidad es

dilatante. Ejemplos del uso de la ley de potencia para describir efectos viscosos en flujos comple--jos pueden encontrarse en flujo turbulento en tuberías, requerimientos de potencia para agitadores, convención en flujos de capa fina y flujo en extru--sores.

El tensor de esfuerzos dinámicos para la ley de potencia se obtiene sustituyendo (VI.2.7) en (VI.1.11):

$$\tau_{ik} = K \left( \sqrt{\frac{1}{2} II_{\Delta}} \right)^{n-1} \Delta_{ik} \quad (VI.2.8)$$

Sustituyendo y desarrollando en (VI.1.17) o bien en (VI.1.20) obtenemos:

$$\begin{aligned} \sigma_{11} = \frac{K}{T} & \left[ 2 \left( \sqrt{2} \left\{ \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} \right\} \right)^{n-1} \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} + \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right)^{n-1} \cdot \right. \\ & \left. \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} + \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right) \cdot \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right) + \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right)^{n-1} \cdot \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right) \cdot \right. \\ & \left. \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right) + 2 \left( \sqrt{2} \left\{ \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} \right\} \right)^{n-1} \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} + \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right)^{n-1} \cdot \right. \\ & \left. \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} + \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right) \cdot \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} \right) + \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right)^{n-1} \cdot \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right) \cdot \right. \\ & \left. \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right) + 2 \left( \sqrt{2} \left\{ \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right\} \right)^{n-1} \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right)^{n-1} \cdot \right. \\ & \left. \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right) \cdot \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right) \right] \end{aligned}$$

$$\left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right) \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} \right) + \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right)^{n-1} \cdot \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right) \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} \right) \right] > 0 \quad (\text{VI.2.9})$$

Rearreglando tenemos:

$$\sigma_{\eta} = \frac{K}{T} \left[ \frac{2^{(n+1)}}{2} \left\{ \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} \right)^{n+1} + \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} \right)^{n+1} + \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right)^{n+1} \right\} + \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} + \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right)^{n+1} + \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right)^{n+1} + \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right)^{n+1} \right] > 0 \quad (\text{VI.2.10})$$

al igual que el modelo de potencia de viscosidad, observamos que para  $n = 1$  la producción de entropía para un fluido que sigue la ley de potencia se reduce a la producción de entropía de un fluido newtoniano dada por la relación (VI.1.25) y que podemos escribir en función de los invariantes como:

$$\sigma_{\eta \text{inc}} = \frac{n}{T} \left( \frac{1}{2} \text{II}_{\Delta} \right) \quad (\text{VI.2.11})$$

Es obvio que las expresiones de la producción de entropía escritas en forma simplificada son, - para fluido newtoniano incomprensible y el fluido que sigue la ley de potencia respectivamente:

$$\sigma_{\eta inc} = \frac{\eta}{T} \sum_{ik} \Delta_{ik} \cdot \frac{\partial \omega_k}{\partial x_i} > 0 \quad (VI.2.12)$$

$$\sigma_{\eta LP} = \frac{K}{T} \sum_{ik} \left( \sqrt{\frac{1}{2} II_{\Delta}} \right)^{n-1} \Delta_{ik} \cdot \frac{\partial \omega_k}{\partial x_i} > 0 \quad (VI.2.13)$$

Definiendo una diferencia  $\Delta\sigma$  entre la ley de potencia y el fluido newtoniano tenemos que:

$$\Delta\sigma = \frac{1}{T} \sum_{ik} \Delta_{ik} \cdot \frac{\partial \omega_k}{\partial x_i} \left[ K \left( \sqrt{\frac{1}{2} II_{\Delta}} \right)^{n-1} - \eta \right] \quad (VI.2.14)$$

Fácilmente se ve que para  $n = 1$  y  $K = \eta$ ,  $\Delta\sigma = 0$  tomando ésto como base y el hecho de que para  $n = 1$   $\tau$  tiene una desviación positiva con respecto al fluido newtoniano, encontramos que  $\Delta\sigma$  es positivo para  $n > 1$  y negativo para  $n < 1$ , dado que puede considerarse la doble sumatoria como un término constante y positivo como se demuestra en (VI.1.25) y (VI.2.11).

## B. Modelo de Bingham

Este modelo se define como:



$$\tau_{ik} = \left\{ \eta_0 - \frac{\tau_0}{\sqrt{\frac{1}{2} II_{\Delta}}} \right\} \Delta_{ik} \quad (\text{VI.2.15})$$

para el caso en el cual  $\tau_{ik}$  es positivo. Toda sustancia que se comporta de acuerdo con este modelo se llama plástico de Bingham. Esta sustancia permanece rígida mientras el esfuerzo constante permanece debajo de un determinado valor  $\tau_0$ , al alcanzar este valor empieza a comportarse como un fluido newtoniano. Este modelo se aplica con suficiente exactitud para muchas pastas y suspensiones finas, tales como suspensiones de partículas de combustibles nucleares en agua pesada. Cuando  $\tau_0 = 0$  el fluido es completamente newtoniano.

Sustituyendo en (VI.1.17) tenemos:

$$\sigma_{\eta} = \frac{1}{T} \sum_{ik} \left\{ \eta_0 - \frac{\tau_0}{\sqrt{\frac{1}{2} II_{\Delta}}} \right\} \Delta_{ik} \cdot \frac{\partial \omega_k}{\partial x_i} > 0 \quad (\text{VI.2.16})$$

Desarrollando tenemos:

$$\sigma_{\eta} = \frac{1}{T} \left[ 2 \left\{ \eta_0 - \frac{\tau_0}{2 \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} \right)} \right\} \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} \right)^2 + 2 \left\{ \eta_0 - \frac{\tau_0}{2 \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} \right)} \right\} \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} \right)^2 + 2 \left\{ \eta_0 - \frac{\tau_0}{2 \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right)} \right\} \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right)^2 + \dots \right]$$

$$\left\{ \eta_0 - \frac{\tau_0}{\left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} + \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right)} \right\} \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} + \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right) \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right) +$$

$$\left\{ \eta_0 - \frac{\tau_0}{\left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right)} \right\} \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right) \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right) +$$

$$\left\{ \eta_0 - \frac{\tau_0}{\left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} + \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right)} \right\} \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} + \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right) \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} \right) +$$

$$\left\{ \eta_0 - \frac{\tau_0}{\left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right)} \right\} \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right) \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right) +$$

$$\left\{ \eta_0 - \frac{\tau_0}{\left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right)} \right\} \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right) \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} \right) +$$

$$\left\{ \eta_0 - \frac{\tau_0}{\left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right)} \right\} \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right) \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} \right) \right] > 0$$

(VI.2.17)

Rearreglando:

$$\begin{aligned} \sigma_{\eta} = & \frac{1}{T} \left[ 2\eta_0 \left\{ \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right)^2 \right\} + \right. \\ & \eta_0 \left\{ \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} + \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right)^2 + \right. \\ & \left. \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right)^2 \right\} - 2 \tau_0 \left\{ \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right\} - \\ & \left. - \tau_0 \left\{ \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} + \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right) + \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right) + \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right) \right\} \right] > 0 \end{aligned}$$

(VI.2.18)

Observamos que para  $\tau_0 = 0$  esta expresión se reduce a la expresión para la producción de entropía de un fluido newtoniano. También vemos que dado que los gradientes de velocidad son negativos  $\tau_0$  debe ser positivo o igual a cero para que se cumpla la segunda ley de la Termodinámica.

Restando (VI.2.12) a (VI.2.16) encontramos  $\Delta\sigma$ :

$$\Delta\sigma = \frac{1}{T} \sum_{ik} (\eta_0 - \eta) \Delta_{ik} \cdot \frac{\partial \omega_k}{\partial x_i} - \frac{\tau_0}{T} \sum_{ik} \frac{\Delta_{ik}}{\frac{1}{2} II_{\Delta}} \cdot \frac{\partial \omega_k}{\partial x_i} \quad (VI.2.19)$$

vemos que para el caso de un fluido newtoniano,  $\eta_0 = \eta$  y  $\tau_0 = 0$ ,  $\Delta\sigma = 0$ . Para  $\tau_0$  positivo  $\Delta\sigma$  es positivo hasta el punto en el cual el esfuerzo de corte del modelo de Bingham iguale al esfuerzo de corte del modelo newtoniano; en este caso  $\Delta\sigma$  también es igual a cero. Después del punto de intersección,  $\Delta\sigma$  es negativo.

También se ve en (VI.2.19) que para el caso en el cual  $\eta_0 = \eta$  y  $\tau_0$  es positivo,  $\Delta\sigma$  es positivo y se puede interpretar fácilmente como: dos fluidos de la misma viscosidad, uno de Bingham y otro newtoniano, presentan un gradiente de producción de entropía,  $\Delta\sigma$ , positivo.

### C. El fluido de Prandtl-Eyring.

La viscosidad de este fluido se da por:

$$\eta = \frac{\eta_0 \operatorname{arcsenh} \left( B \sqrt{\frac{1}{2} II_{\Delta}} \right)}{B \sqrt{\frac{1}{2} II_{\Delta}}} \quad (\text{VI.2.20})$$

el cual se aproxima a la viscosidad newtoniana a bajos esfuerzos de corte. B es una constante positiva. Este modelo se deriva de la teoría cinética - (absolute rate theory) para líquidos.

Sustituyendo en (VI.1.17) tenemos:

$$\sigma_{\eta} = \frac{\eta_0}{T} \sum_{ik} \frac{\operatorname{arcsenh} \left( B \sqrt{\frac{1}{2} II_{\Delta}} \right)}{B \sqrt{\frac{1}{2} II_{\Delta}}} \cdot \Delta_{ik} \frac{\partial \omega_k}{\partial x_i} > 0 \quad (\text{VI.2.21})$$

desarrollando tenemos:

$$\begin{aligned} \sigma_{\eta} = \frac{\eta_0}{BT} & \left[ 2 \frac{\operatorname{arcsenh} \left( B \sqrt{2} \left\{ \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} \right\} \right)}{\sqrt{2}} \cdot \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} \right) + \right. \\ & 2 \frac{\operatorname{arcsenh} \left( B \sqrt{2} \left\{ \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} \right\} \right)}{\sqrt{2}} \cdot \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} \right) \\ & \left. + 2 \frac{\operatorname{arcsenh} \left( B \sqrt{2} \left\{ \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right\} \right)}{\sqrt{2}} \cdot \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right) + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \operatorname{arcsenh} \left( B \left\{ \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} + \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right\} \right) \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right) \\
& + \operatorname{arcsenh} \left( B \left\{ \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right\} \right) \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right) \\
& + \operatorname{arcsenh} \left( B \left\{ \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} + \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right\} \right) \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} \right) \\
& + \operatorname{arcsenh} \left( B \left\{ \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right\} \right) \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right) \\
& + \operatorname{arcsenh} \left( B \left\{ \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right\} \right) \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} \right) \\
& + \operatorname{arcsenh} \left( B \left\{ \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right\} \right) \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} \right) \Big] > 0
\end{aligned}$$

(VI.2.22)

Rearreglando:

$$\sigma_{\eta} = \frac{\eta_0}{BT} \left[ \sqrt{2} < \operatorname{arcsenh} \left( \sqrt{2} B \left\{ \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} \right\} \right) \cdot \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} \right) \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \operatorname{arcsenh} \left( \sqrt{2} B \left\{ \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} \right\} \right) \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} \right) + \\
& + \operatorname{arcsenh} \left( \sqrt{2} B \left\{ \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right\} \right) \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right) > + \\
& + \operatorname{arcsenh} \left( B \left\{ \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} + \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} \right\} \right) \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} + \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right) \\
& + \operatorname{arcsenh} \left( B \left\{ \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right\} \right) \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right) \\
& + \operatorname{arcsenh} \left( B \left\{ \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right\} \right) \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right) \Big] > 0
\end{aligned}$$

(VI.2.23)

De esta forma, se tiene la expresión para la generación de entropía para un fluido de Prandtl - Eyring.

Es importante hacer notar que este modelo de viscosidad describe el comportamiento de fluidos pseudoplásticos al ser igual la Ley de Potencia para  $n$  mayor que 1. Debido a esto, el comportamiento de la producción de entropía debe ser semejante al descrito por la Ley de Potencia.

La diferencia de producción de entropía entre el fluido de Prandtl-Eyring y el fluido newtoniano se da por la relación:

$$\Delta\sigma = \frac{1}{T} \sum_{ik} \left( \eta_0 \frac{\operatorname{arcsenh} \left( B \sqrt{\frac{1}{2}} \Pi \Delta^{-\eta} \right) \Delta_{ik}}{B \sqrt{\frac{1}{2}} \Pi \Delta} \cdot \frac{\partial \omega_k}{\partial x_i} \right)$$

(VI.2.24)

Fácilmente se ve que la única posibilidad de que  $\Delta\sigma$  sea cero es cuando los fluidos están en reposo y del comportamiento de los fluidos de Prandtl-Eyring con respecto a los newtonianos se puede apreciar  $\Delta\sigma$  siempre será positivo.

#### D. Modelo molecular de Zimm.

Este modelo se aplica a soluciones de polímeros y se define por:

$$\eta^* = \eta_s + \frac{CRT}{M} \sum_{P=1}^n \frac{\lambda_1}{P^2 + i\tilde{\omega} \lambda_1}$$

(VI.2.25)

donde  $\eta^*$  es la viscosidad de la solución, C es la con-



centración, R la constante de los gases, M el peso molecular del polímero, P es la contribución de cada partícula,  $\lambda_1^i$  es un tiempo de relajación característico y  $\tilde{\omega}$  es una frecuencia. Para un estudio más completo ver la referencia (5).  $\eta_s$  es la viscosidad del solvente.

Sustituyendo (VI.2.25) en la expresión para la evaluación de la producción de entropía tenemos:

$$\begin{aligned} \sigma_\eta = \frac{1}{T} & \left[ \eta^* \Delta_{11} \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} \right) + \eta^* \Delta_{12} \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right) + \eta^* \Delta_{13} \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right) + \right. \\ & \eta^* \Delta_{22} \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} \right) + \eta^* \Delta_{21} \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} \right) + \eta^* \Delta_{23} \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right) + \\ & \left. + \eta^* \Delta_{31} \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} \right) + \eta^* \Delta_{32} \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} \right) + \eta^* \Delta_{33} \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right) \right] \end{aligned}$$

(VI.2.26)

Desarrollando obtenemos:

$$\sigma_\eta = \frac{1}{T} \left[ \eta_s \left\{ 2 \left\{ \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right)^2 \right\} \right. \right]$$

$$\begin{aligned}
& + \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} + \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right)^2 \} \\
& + \frac{\text{CRT}}{M} \sum_{P=1}^n \frac{\lambda_1^i}{P^2 + i\tilde{\omega} \lambda_1^i} \left\{ 2 \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} \right)^2 + \right. \\
& \left. \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right)^2 \right\} + \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} + \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right)^2 + \\
& \left. \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right)^2 \right\} > 0 \quad (\text{VI.2.27})
\end{aligned}$$

simplificando:

$$\sigma_\eta = \frac{1}{T} \left[ \eta_s \left( \frac{1}{2} \text{II}_\Delta \right) + \frac{\text{CRT}}{M} \sum_{P=1}^n \frac{\lambda_1^i}{P^2 + i\tilde{\omega} \lambda_1^i} \left( \frac{1}{2} \text{II}_\Delta \right) \right] \quad (\text{VI.2.28})$$

o bien

$$\sigma_\eta = \frac{\eta^*}{T} \left( \frac{1}{2} \text{II}_\Delta \right) > 0 \quad (\text{VI.2.29})$$

Como se ve, la expresión es muy sencilla y es interesante ver la diferencia de producción de entropía con respecto al fluido newtoniano. Fácilmente se ve que esta diferencia se expresa como:

$$\Delta\sigma = \frac{1}{T} \sum_{ik} \left\{ (\eta_s + \frac{CRT}{M} \sum_{P=1}^n \frac{\lambda_1^i}{p^2 + i\tilde{\omega} \lambda_1^i}) - \eta \right\}.$$

$$\Delta_{ik} \frac{\partial \omega_k}{\partial x_i} \quad (\text{VI.2.30})$$

para la cual:

$$\Delta\sigma > 0 \quad ; \quad C > 0 \quad (\text{VI.2.31})$$

$$\Delta\sigma = 0 \quad ; \quad C = 0 \quad (\text{VI.2.32})$$

es decir que, la diferencia de producción de entropía es positiva cuando la concentración del polímero o soluto es positiva y es nula cuando la concentración es nula y nos referimos al mismo fluido.

### 3. El fluido viscoelástico

En esta sección se analizan las ecuaciones de energía y entropía para el caso de un fluido viscoelástico incomprensible de Maxwell, que es una superposición de

sólido hookeano y líquido newtoniano. El tensor de esfuerzos totales se modifica de acuerdo a:

$$\pi_{ik} = -P \cdot \delta_{ik} + \tau_{ik} + \tau_0 \frac{d\tau_{ik}}{dt} \quad (i=1,2,3, k = 1,2,3,)$$

(VI.3.1)

Donde  $t_0$  es un tiempo característico del fluido y es igual a  $\eta/G$ , siendo  $G$  el módulo de rigidez cortante.

Siguiendo el mismo procedimiento que en la sección 1 de este capítulo, encontramos la ecuación de energía:

$$\frac{dc_m}{dt} = -\frac{1}{\rho} \operatorname{div} J_\phi - \frac{1}{\rho} \sum_{ik} (\rho \cdot \delta_{ik} - \tau_{ik} - t_0 \frac{d\tau_{ik}}{dt}) \cdot$$

$$\frac{\partial \omega_k}{\partial x_i} + \frac{1}{\rho_j} \rho_j \bar{F}_j^u j \quad (\text{VI.3.2})$$

y la expresión para la entropía queda:

$$\rho \cdot \frac{ds_m}{dt} = -\frac{1}{T} \operatorname{div} \bar{J}_\phi + \frac{1}{T} \sum_j \rho_j \bar{F}_j^u - \frac{\rho}{T} \sum_j \mu_{mj} \frac{dN_j}{dt} +$$

$$+ \frac{1}{T} \sum_{ik} (\tau_{ik} + t_o \frac{d\tau_{ik}}{dt}) \cdot \frac{\partial \omega_k}{\partial x_i} \quad (\text{VI.3.3})$$

observamos que existe ahora un término de producción de entropía debido a la viscoelasticidad del fluido:

$$\sigma_{nel} = \frac{1}{T} \sum_{ik} (\tau_{ik} + t_o \frac{d\tau_{ik}}{dt}) \cdot \frac{\partial \omega_k}{\partial x_i} \geq 0 \quad (\text{VI.3.4})$$

Cuando la elasticidad es nula la expresión se nos reduce a (VI.1.17).

Utilizando el modelo de Maxwell:

$$\tau_{ik} + t_o \frac{d\tau_{ik}}{dt} = \eta_o \Delta_{ik} \quad (\text{VI.3.5.})$$

en (VI.3.4) tenemos:

$$\sigma_{nel} = \frac{\eta_o}{T} \sum_{ik} \Delta_{ik} \cdot \frac{\partial \omega_k}{\partial x_i} \geq 0 \quad (\text{VI.3.6})$$

Desarrollando y rearreglando obtenemos:

$$\sigma_{\eta el} = \frac{\eta_o}{T} \left[ 2 \left\{ \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_1} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_2} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_3}{\partial x_3} \right)^2 \right\} + \right. \\ \left. \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_2} + \frac{\partial \omega_2}{\partial x_1} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_1}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_1} \right)^2 + \left( \frac{\partial \omega_2}{\partial x_3} + \frac{\partial \omega_3}{\partial x_2} \right)^2 \right] \\ > 0 \quad (VI.3.7)$$

que es semejante a (VI.1.25), la ecuación de producción de entropía de origen puramente viscoso para un fluido newtoniano incomprensible. De hecho, podemos escribir esta expresión semejante a (VI.2.11):

$$\sigma_{\eta el} = \frac{\eta_o}{T} \left( \frac{1}{2} II_{\Delta} \right) \quad (VI.3.8)$$

Este resultado es lógico si comparamos los modelos de esfuerzo de corte para ambos casos (ver (VI.1.11) y (VI.3.5)).

Vemos que el lado derecho de ambas ecuaciones es idéntico; es decir, ambos dependen directamente del tensor velocidad de deformación y la viscosidad es constante.

La diferencia:

$$\Delta\sigma = \sigma_{\eta_{el}} - \sigma_{\eta} \text{ newtoniano}$$

es:

$$\Delta\sigma = \left(\frac{\eta_0 - \eta}{T}\right) \sum_{ik} \Delta_{ik} \cdot \frac{\partial \omega_k}{\partial x_i} \quad (\text{VI.3.9})$$

o bien:

$$\Delta\sigma = \left(\frac{\eta_0 - \eta}{T}\right) \cdot \left(\frac{1}{2} \Pi_{\Delta}\right) \quad (\text{VI.3.10})$$

donde se ve claramente que

$$\Delta\sigma > 0 \text{ para } \eta_0 > \eta$$

$$\Delta\sigma = 0 \text{ para } \eta_0 = \eta \quad (\text{VI.3.11})$$

$$\Delta\sigma < 0 \text{ para } \eta_0 < \eta$$

## CAPITULO VII.

### CONCLUSIONES

La Segunda Ley de la Termodinámica nos dice que cualquier cambio espontáneo en un sistema cerrado se acompaña por un incremento en entropía. Este estatuto implica que las variaciones espaciales de presión, temperatura y potenciales químicos tienden a uniformizarse al paso del tiempo. Se hizo la formulación del incremento de entropía en dos sistemas idealizados: el sistema discontinuo y el sistema continuo. El sistema discontinuo consiste de un número finito de regiones, cada una con valores uniformes para las variables intensivas de estado. El sistema continuo adopta formulaciones locales; las variables intensivas de estado son funciones continuas de la posición en el espacio y del tiempo.

La Termodinámica de los Procesos Irreversibles en una forma lineal da las ecuaciones de transporte y las reacciones químicas; representándolas por flujos y fuerzas. Cada flujo se supone que es una función lineal de todas las fuerzas. Los coeficientes que relacionan los flujos con las fuerzas se denominan coeficientes fenomenológicos  $L_{ik}$  y las ecuaciones que representan un fenómeno lineal se llaman ecuaciones fenomenológicas.

El teorema de Onsager establece que los coeficientes fenomenológicos son recíprocos:  $L_{ik} = L_{ki}$ . Otro concepto importante es que varios fenómenos pueden ocurrir simultáneamente e interferirse entre sí; tales fenómenos se llaman procesos acoplados y se relacionan por un coeficiente de acoplamiento común.



La entropía es la principal propiedad de un sistema que maneja la termodinámica de los Procesos Irreversibles. Un proceso es irreversible cuando la producción de entropía es positiva. La producción de entropía se debe principalmente a cuatro causas: Los fenómenos de transporte de materia y energía, las reacciones químicas y el transporte de cantidad de movimiento. Se presentan aquí las expresiones para la producción de entropía por efectos de disipación viscosa para flúidos newtonianos compresibles e incompresibles, ya reportados, y se derivan las correspondientes para ciertos flúidos no newtonianos incompresibles; para estos últimos se utilizaron cuatro modelos de viscosidad y se desarrollaron las ecuaciones que expresan las diferencias de producción de entropía de un flúido no newtoniano y un newtoniano, ambos incompresibles. Para flúidos viscoelásticos se logró establecer un término de producción de entropía por efectos de elasticidad. Utilizando la relación sencilla de Maxwell, este término es semejante al derivado para un flúido newtoniano.

\* El teorema de Euler.

Considérese una función  $f(a,b,x,y)$  que es homogénea de grado  $h$  - en  $x$  y  $y$ . Por definición, si las variables  $x$  y  $y$  se multiplican por - un factor  $k$ , el valor de  $f(a,b,kx,ky)$  se incrementará por un factor -  $k^h$ . Entonces, para cualquier valor de  $k$ , tenemos:

$$f(a,b,X,Y) = k^h f(a,b,x,y) \quad (1)$$

donde

$$X = kx \quad y \quad Y = ky$$

Igualando los diferenciales de la ecuación (1) y tratando a  $k$  co- mo una variable puesto que la ecuación (1) es válida para toda  $k$ , ob- tenemos:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial a} [f(a,b,X,Y)]_{b,X,Y} da + \frac{\partial}{\partial b} [f(a,b,X,Y)]_{a,X,Y} db \\ & + \frac{\partial}{\partial X} [f(a,b,X,Y)]_{a,b,Y} dX + \frac{\partial}{\partial Y} [f(a,b,X,Y)]_{a,b,X} dY \\ & = (k^h) \frac{\partial}{\partial a} f(a,b,x,y)_{b,x,y} da + (k^h) \frac{\partial}{\partial b} f(a,b,x,y)_{a,x,y} db \\ & + (k^h) \frac{\partial}{\partial X} [f(a,b,x,y)]_{a,b,y} dx + (k^h) \frac{\partial}{\partial Y} [f(a,b,x,y)]_{a,b,x} dy \\ & + (hk^{h-1}) f(a,b,x,y) dk \end{aligned} \quad (2)$$

pero

$$dX = kdx + xdk \quad y \quad dY = kdy + ydk \quad (3)$$

sustituyendo (3) en (2) y agrupando términos, obtenemos:

$$\begin{aligned} & \left\langle \frac{\partial}{\partial a} [f(a,b,X,Y)] - (k^h) \frac{\partial}{\partial a} [f(a,b,x,y)] \right\rangle da \\ & + \left\langle \frac{\partial}{\partial b} [f(a,b,X,Y)] - (k^h) \frac{\partial}{\partial b} [f(a,b,x,y)] \right\rangle db \\ & + \left\langle (k) \frac{\partial}{\partial X} [f(a,b,X,Y)] - (k^h) \frac{\partial}{\partial X} [f(a,b,x,y)] \right\rangle dx \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned}
& + \left\langle (k) \frac{\partial}{\partial Y} [f(a,b,X,Y)] - (k_h) \frac{\partial}{\partial Y} [f(a,b,x,y)] \right\rangle dy \\
& + \left\langle (x) \frac{\partial}{\partial X} [f(a,b,X,Y)] + (y) \frac{\partial}{\partial Y} [f(a,b,X,Y)] \right. \\
& \left. - hk^{h-1} [f(a,b,x,y)] \right\rangle dk = 0
\end{aligned}$$

Puesto que  $a, b, x, y$  y  $k$  son independientes, la ecuación (4) es válida solamente si los coeficientes de  $da, db, dx, dy$  y  $dk$  son cero.

Entonces:

$$\frac{\partial}{\partial a} [f(a,b,X,Y)] = (k^h) \frac{\partial}{\partial a} [f(a,b,x,y)] \quad (5)$$

$$\frac{\partial}{\partial b} [f(a,b,X,Y)] = (k^h) \frac{\partial}{\partial b} [f(a,b,x,y)] \quad (6)$$

$$\frac{\partial}{\partial X} [f(a,b,X,Y)] = (k^{h-1}) \frac{\partial}{\partial X} [f(a,b,x,y)] \quad (7)$$

$$\frac{\partial}{\partial Y} [f(a,b,X,Y)] = (k^{h-1}) \frac{\partial}{\partial Y} [f(a,b,x,y)] \quad (8)$$

$$(x) \frac{\partial}{\partial X} [f(a,b,X,Y)] + (y) \frac{\partial}{\partial Y} [f(a,b,X,Y)] = (hk^{h-1}) [f(a,b,x,y)] \quad (9)$$

Sustituyendo (7) y (8) en (9), obtenemos:

$$(x) \frac{\partial}{\partial X} [f(a,b,x,y)] + (y) \frac{\partial}{\partial Y} [f(a,b,x,y)] = h [f(a,b,x,y)] \quad (10)$$

La ecuación (10) es la forma general del teorema de Euler. Nótese que contiene términos solamente para aquellas variables para las cuales  $f$  es homogénea al grado  $h$ , en esta caso  $x$  y  $y$ .

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Modell, M.; Reid, R.C.; "Thermodynamics and its Applications", Primera edición, Prentice-Hall International Series, New Jersey, 1974.
- 2.- Van Rysselberghe, P. "Thermodynamics of Irreversible Processes", primera edición, Hermann, Paris, 1963.
- 3.- Prigogine, I., "Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes", tercera edición, Interscience Publishers, New York, 1967.
- 4.- De Groot, S.R. "Termodinámica de los Procesos Irreversibles", primera edición española, Editorial Alhambra, S.A. Madrid, 1968.
- 5.- Middleman, S. "The Flow of High Polymers", primera edición, Interscience Publishers, New York, 1968.
- 6.- Bird, R.B.; Stewart, W.E., Lightfoot, E.N.; "Fenómenos de Transporte", primera edición española, Editorial Reverté, S.A. Barcelona, 1975.
- 7.- Wei, J. "Irreversible Thermodynamics in Engineering" Industrial and Engineering Chemistry. 58,55(1966).
- 8.- Pings. C.J.; Nebeker, E.B. "Thermodynamics of Chemical Coupling", Industrial and Engineering Chemistry 4, 376 (1965).
- 9.- Duda, J.L. Vrentas, J.S., "Macroscopic Approach to Irreversible Thermodynamics", Industrial and Engineering Chemistry, 3, 272. (1964).

10.- Wei, J.; Zahner, J.C. "Generalized Reciprocity Relation Between Rates and Affinities of Simultaneous Chemical Reactions", Industrial and Engineering Chemistry, 5, 151, (1966).

11.- Sliepcevich, C.M.; Finn, D. "A Macroscopic Approach to Irreversible Thermodynamics", Industrial and Engineering Chemistry, 5, 249 (1963).

12.- Andrews, F.C., "Macroscopic Approach to Reciprocal Relations in Irreversible Thermodynamics" Industrial and Engineering Chemistry, 6, 48 (1967).

13.- Holmes, C.F.; Mortimer, R.G. "Derivation of Higher Order Reciprocal Relations". Industrial and Engineering Chemistry, 6, 321 (1967).

ESTUDIOS 21 e 11  
BIBLIOTECA DE QUÍMICA  
M 12' 10 . 1967 11818

FAC. CIENCIAS  
QUIMICAS



DIVISION ESTUDIOS  
SUPERIORES BIBLIOTECA

BIBLIOTECA, DIVISION  
ESTUDIOS SUPERIORES



