

06362

2015

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

EL ORDEN EN LA TERMODINAMICA IRREVERSIBLE EXTENDIDA.

Tesis de Maestría.

Jesús Antonio del Río Portilla.

Director Mariano López de Haro.

**BIBLIOTECA CENTRAL**

enero 1987.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## INTRODUCCION.

En la primera mitad de este siglo surge una teoría en el campo de la termodinámica que, con unos postulados mínimos, puede explicar procesos irreversibles; esta teoría es conocida con el nombre de Termodinámica Irreversible Lineal (TIL) <sup>1</sup>. No obstante el haber conseguido estructurar bajo un cuerpo teórico compacto algunos fenómenos irreversibles, la TIL está en contradicción con los datos experimentales, ya que a partir de sus postulados se obtienen ecuaciones parabólicas para la evolución de las variables intensivas del sistema y por lo tanto una velocidad infinita de propagación para las perturbaciones en el mismo. Varios autores <sup>2,3</sup> han propuesto ecuaciones del tipo Maxwell-Cattaneo (hiperbólicas) para los procesos de evolución de las variables termodinámicas. Al buscar la solución a este problema, surgen algunas teorías conocidas con el nombre genérico de Termodinámica Irreversible Extendida (TIE) <sup>4</sup>, en particular la versión mexicana ha sido fundamentada desde el punto de vista cinético para gases diluidos tanto monoatómicos como poliatómicos <sup>5,6</sup>; esta es la versión que será utilizada en este trabajo.

La característica distintiva y fundamental de la TIE es la elección de las variables termodinámicas que describen los estados fuera de equilibrio del sistema. A diferencia de la Termodinámica Clásica (TC) y la TIL, para las que el espacio termodinámico es esencialmente el mismo, aunque la TIL acepta la dependencia local y temporal de las variables, en la TIE éste se amplía de tal forma que resulta un espacio donde variables no conservadas son consideradas como variables independientes; es decir, el espacio termodinámico extendido es la unión del espacio de la TIL y el espacio generado por algunas variables no conservadas. Para ilustrar este espacio consideremos un fluido simple; las variables independientes del sistema desde el punto de vista de la TIE son: las densidades de masa y energía, el campo de velocidades, los flujos de calor y impetu, siendo estas dos últimas las variables no conservadas, a las que usualmente se les designa por variables rápidas.

La TIE se puede considerar como una teoría con dos postulados y un criterio de orden, de la siguiente manera:

1. Existe una función  $\eta$  que juega el papel de un potencial termodinámico y describe el estado termodinámico del sistema siendo función de las variables relevantes del mismo. El espacio termodinámico extendido consta de la unión de dos espacios, el de las variables conservadas y el de las variables no conservadas, elegidas de acuerdo a la naturaleza del sistema. La evolución temporal de esta función está descrita por la ecuación generalizada de Gibbs.

2. La función  $\eta$  obedece una ecuación de balance en la que aparecen

un flujo y una producción, no necesariamente positiva definida, esta última no es un elemento del espacio termodinámico extendido y en su construcción se pueden incluir parámetros que no estén en el espacio  $\mathcal{G}$ , pero que sean relevantes para la descripción del sistema en sus estados de no equilibrio. Esto último es conocido como la hipótesis de cerradura.

Los elementos en el espacio termodinámico extendido, como el flujo de la función  $\eta$ , y la producción de  $\eta$  (con la salvedad anterior) y las derivadas temporales de las variables no conservadas, son construidos en forma general y posteriormente desarrollados alrededor de un estado de referencia dentro del espacio mismo. Para truncar los desarrollos de manera consistente se usa un criterio de orden.

A continuación se presenta brevemente el proceder, de la TIE, para obtener de una manera consistente relaciones que cierran el sistema de ecuaciones que describen la evolución temporal del sistema en estudio. Si la TIL logra este fin relacionando los flujos o variables rápidas con los gradientes de las variables lentas o fuerzas termodinámicas, al postular las relaciones comúnmente conocidas como ecuaciones constitutivas, la TIE lo consigue a través de las ecuaciones de evolución para las variables rápidas que se deducen de la propia teoría después de extender el espacio de variables independientes que describen al sistema termodinámico.

El espacio termodinámico extendido  $\mathcal{G}$  consta de la unión de dos subconjuntos de variables independientes: el conjunto  $\mathcal{C}$  formado por las densidades localmente conservadas, variables lentas, y el subconjunto  $\mathcal{R}$  integrado por las variables no conservadas o rápidas. La elección de las variables adicionales para describir al sistema dependerá de qué sistema se trate. Para ciertos sistemas como en el caso de un fluido simple, se escogen los flujos hidrodinámicos, ya que dichas variables aparecen en las ecuaciones de balance de las variables lentas, esta elección puede ser más o menos obvia. Este es uno de los puntos donde difieren algunas versiones de la TIE que escogen a los gradientes de las variables conservadas como variables independientes en el espacio termodinámico extendido. Esta última forma de proceder acarrea dificultades conceptuales.

Al asumir la estructura del espacio termodinámico extendido se condiciona la dependencia funcional de todas las variables termodinámicas asociadas al sistema. Por ejemplo, para un fluido simple e isotrópico la función  $\eta$  está dada por:

$$\eta = \eta(e, q, \rho, \Pi, T, J, \dots) \quad (1)$$

Aquí,  $e$  es la densidad de energía interna,  $\rho$  la densidad de masa,  $q$  el flujo de calor,  $\Pi$  el tensor de esfuerzos viscosos sin traza,  $T$  la traza del tensor de esfuerzos viscosos y  $J$ , el flujo volumétrico asociado al fluido cuando no está contenido en un recipiente de

paredes rígidas<sup>7</sup>.

La velocidad o densidad de impetu no ha sido incluida dado que un movimiento uniforme y global del sistema no afecta sus propiedades macroscópicas. También se pide que la función  $\eta$  sea continua, bien comportada y diferenciable, tanto en el espacio termodinámico como en el espacio euclídeo y temporal. En particular, la evolución en el tiempo de la densidad de entropía está dada por la ecuación generalizada de Gibbs, que sustituye a la hipótesis de equilibrio local de la TIL. Para un fluido simple e isotrópico:

$$\frac{d\eta}{dt} = \left(\frac{\partial\eta}{\partial e}\right) \frac{de}{dt} + \left(\frac{\partial\eta}{\partial p}\right) \frac{dp}{dt} + \left(\frac{\partial\eta}{\partial T}\right) \frac{dT}{dt} + \left(\frac{\partial\eta}{\partial q}\right) \frac{dq}{dt} + \left(\frac{\partial\eta}{\partial \Pi}\right) \frac{d\Pi}{dt} + \left(\frac{\partial\eta}{\partial J}\right) \frac{dJ}{dt} \quad (2)$$

La densidad  $\eta$  obedece una ecuación de transporte, es decir, una ecuación de balance donde intervienen un flujo  $J_0$  y una producción  $\sigma$ .

$$\rho \frac{d\eta}{dt} + \nabla \cdot J_0 = \sigma \quad (3)$$

El flujo de la densidad  $\eta$  está en el espacio  $\theta$ , y por lo tanto se debe expresar en términos de las variables independientes de  $\theta$ ; de igual forma los coeficientes de las derivadas materiales de las variables de  $\theta$  en la ecuación generalizada de Gibbs, debeden expresarse en términos de las variables independientes consideradas; pero como  $\sigma$  no es un elemento del espacio termodinámico extendido pueden ser necesarios algunos parámetros adicionales en su construcción<sup>8</sup>.

Al construir, usando los teoremas de representación, las ecuaciones de estado generalizadas (i.e. las derivadas de  $\eta$  respecto a las variables de  $\theta$ ),  $J_0$  y  $\sigma$  respectivamente en términos de todas las variables de  $\theta$ , se obtienen dos expresiones para  $\sigma$ : una al sustituir las ecuaciones de estado generalizadas y las ecuaciones de balance para las variables conservadas en la ecuación de Gibbs generalizada (ec. (2)) y sumar la expresión resultante de la divergencia de  $J_0$  (cf. ec. (3)); y la otra, una expresión implícita para  $\sigma$  en términos de los invariantes escalares de  $\theta$ , consecuencia de que se trata de una cantidad escalar. La primera expresión contiene las derivadas temporales de las variables no conservadas, que son cantidades desconocidas, y éstas deben ser encontradas de manera consistente. Debido a que la segunda expresión para  $\sigma$  es implícita, no es posible determinar de manera general las ecuaciones de evolución para las variables no conservadas simplemente igualando ambas expresiones para  $\sigma$ . Para llevar a cabo este esquema, lo que se hace es desarrollar todos los escalares de la teoría, (es decir, tanto aquellos que aparecen en las expresiones generales obtenidas con los teoremas de representación de las ecuaciones de estado generalizadas y el flujo  $J_0$ , como la propia  $\sigma$ ) alrededor de un estado de referencia, generalmente de equilibrio local. Truncando estos

desarrollos, con criterios de orden que se especificarán posteriormente, es posible obtener las ecuaciones de evolución para las variables no conservadas después de igualar ambas expresiones para  $\sigma$ . En particular, al orden más bajo, se obtienen las ecuaciones de Maxwell-Cattaneo que permiten eliminar el problema de la propagación de perturbaciones con velocidad infinita en el sistema.

Este trabajo analiza los dos criterios de orden usados en la literatura y provee de un esquema general para considerar el orden de aproximación para las distintas teorías, que describen los procesos que ocurren en el sistema termodinámico, partiendo desde la versión más sencilla que involucra equilibrio local, pasando por la TIL y culminando en la TIE.

En la primera sección se discuten los problemas conceptuales y operacionales de usar uno u otro criterio de orden y se establece el considerado como conceptualmente correcto. Se analizan las formas de considerar el orden en las ecuaciones de Gibbs generalizada y de balance, explicitando los escalares vectores y tensores más generales de la teoría y truncando sus desarrollos a los órdenes necesarios para la discusión posterior. Usando un fluido simple e isotrópico se realiza de forma consistente el desarrollo del formalismo de la TIE a los órdenes más bajos, usando el criterio que supone la homogeneidad de las variables rápidas y los gradientes de las variables lentas, mostrándose la dificultades conceptuales y metodológicas que implica este criterio de orden. Además se desarrolla el formalismo de la TIE usando el criterio alternativo, que involucra únicamente a las variables no conservadas, para el mismo sistema físico. Primeramente se realiza el desarrollo a orden cero obteniéndose explícitamente el estado de referencia para los desarrollos posteriores; después a primer orden se obtiene el formalismo de la TIL. A segundo orden aparecen las ecuaciones del tipo Maxwell-Cattaneo para las variables no conservadas. También se desarrolla el formalismo a tercer orden, obteniéndose ecuaciones de evolución para las variables no conservadas y se establece un criterio para realizar desarrollos a órdenes posteriores.

En la segunda sección se estudia un medio poroso obteniéndose la ecuación de Darcy-Brinkman usando el criterio que considera a las variables no conservadas del espacio termodinámico extendido como único indicio del orden en los desarrollos. Para esto se analiza la primera deducción de esta ecuación hecha por G. Lebon<sup>C</sup>, que tiene algunos puntos oscuros y que en esta ocasión se tratan de salvar usando el formalismo de la versión mexicana de la TIE y el criterio de orden propuesto como válido. De esta forma se muestra como este criterio tiene ventajas operacionales y conceptuales respecto al que está basado en las inhomogeneidades de las variables conservadas.

Finalmente, se hacen algunos comentarios y se establecen las conclusiones generales del trabajo.

## I. EL CRITERIO DE ORDEN EN LA TERMODINAMICA IRREVERSIBLE EXTENDIDA.

En esta sección se analiza brevemente el formalismo macroscópico de la TIE utilizando los dos criterios comúnmente usados en la literatura y se establece una técnica posible para realizar los desarrollos alrededor de un estado de referencia de equilibrio local, considerando un criterio de orden. Para poder fijar ideas se utilizará como ejemplo un fluido simple e isotrópico.

### A. EXPRESIONES GENERALES

Las ecuaciones de balance que describen a un fluido son:

$$\text{balance de masa} \quad \frac{d\rho}{dt} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (1)$$

$$\text{balance de momento} \quad \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla \cdot \Pi - \nabla \mathcal{J} - \nabla p \quad (2)$$

balance de energía

$$\rho \frac{de}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} - \Pi : \nabla \mathbf{v} - \mathcal{J} \nabla \cdot \mathbf{v} - p \nabla \cdot \mathbf{v} - T \mathbf{J}_v \cdot \nabla (p/T) \quad (3)$$

donde  $\rho$  es la densidad de masa,  $\mathbf{v}$  la velocidad,  $e$  la energía interna,  $\mathbf{q}$  el flujo de calor,  $\Pi$  el tensor de esfuerzos viscoso sin traza,  $\mathcal{J}$  la traza del tensor de esfuerzos viscoso,  $p$  la presión,  $T$  la temperatura y  $\mathbf{J}_v$  es el flujo volumétrico asociado al  $\nabla(p/T)$ <sup>10</sup>.

El sumando debido al flujo volumétrico es de vital importancia como lo asegura R.M. Velasco (1984), debido a que en equilibrio local no existen paredes rígidas; como se verá posteriormente este término no puede ser omitido y en su lugar utilizar la hipótesis de cerradura, como lo hicieron L.S. García Colín y M. López de Haro (1982) para obtener las ecuaciones de Burnett, pues faltarían los términos debidos al flujo volumétrico en el flujo de  $\eta$ .

Con el objeto de manipular con facilidad la ecuación generalizada de Gibbs, esta se puede reescribir como:

$$\rho \frac{d\eta}{dt} = \rho \alpha_1 \frac{de}{dt} + \frac{\alpha_2}{\rho} \frac{d\rho}{dt} + \alpha_3 \frac{d\mathbf{q}}{dt} + \frac{\alpha_4}{dt} \frac{d\Pi}{dt} + \alpha_0 \frac{dT}{dt} + \alpha_5 \frac{d\mathbf{J}_v}{dt} \quad (4)$$

donde los  $\alpha_i$  están relacionados con las derivadas parciales de  $\eta$  (cf. ec. (2) de la introducción).

Para lograr obtener ecuaciones de evolución para las variables no

conservadas reescribimos la ecuación de balance generalizada como:

$$\rho \frac{dn}{dt} = - \nabla \cdot J_\sigma + \sigma \quad (5)$$

de tal forma que ahora los miembros derechos de las ecuaciones (4) y (5) deben coincidir. Este procedimiento es totalmente equivalente al comúnmente usado en los trabajos de la TIE de igualar las dos expresiones para  $\sigma$ , como se indicó en la introducción, pero tiene la ventaja de que el orden estará determinado por el que se le asigne a:

$$\rho \frac{dn}{dt} \quad (5)$$

y que se discutirá posteriormente.

Para poder expresar de forma general a las variables  $q_i$  de (4) y  $J_\sigma$ ,  $\sigma$  de (5) en términos de las variables independientes de  $\theta$  se requiere de teoremas de representación para el tensor más general de orden  $k$  que se pueda construir con el conjunto de tensores independientes que posea el espacio termodinámico del sistema a describir, en este caso el fluido simple.

Los teoremas de representación<sup>11</sup> establecen para un escalar:

$$K = K(\epsilon, \rho, I_1, I_2, I_3, I_4, I_5, I_6, I_7, I_8, I_9, I_{10}, I_{11}, I_{12}) \quad (7)$$

donde los  $I_i$  son los invariantes del espacio termodinámico extendido dados por:

$$I_1 = \mathcal{T},$$

$$I_2 = \text{tr}(\Pi \cdot \Pi), \quad I_3 = q \cdot q, \quad I_4 = J_\nu \cdot J_\nu, \quad I_5 = q \cdot J_\nu$$

$$I_6 = \text{tr}(\Pi \cdot \Pi \cdot \Pi), \quad I_7 = q \cdot \Pi \cdot q, \quad I_8 = J_\nu \cdot \Pi \cdot J_\nu, \quad I_9 = q \cdot \Pi \cdot J_\nu$$

$$I_{10} = q \cdot (\Pi)^2 \cdot q, \quad I_{11} = J_\nu \cdot (\Pi)^2 \cdot J_\nu, \quad I_{12} = q \cdot (\Pi)^2 \cdot J_\nu$$

para un vector:

$$K = a_1 q + a_2 J_\nu + a_3 \Pi \cdot q + a_4 \Pi \cdot J_\nu + a_5 \Pi \cdot \Pi \cdot q + a_6 \Pi \cdot \Pi \cdot J_\nu \quad (8)$$

para un tensor de orden dos:

$$\underline{K} = b_1 \Pi + b_2 q q + b_3 J_\nu J_\nu + b_4 q J_\nu + b_5 \Pi \cdot \Pi + b_6 q \Pi \cdot q + \\ + b_7 J_\nu \Pi \cdot J_\nu + b_8 q \Pi \cdot J_\nu + b_9 q \Pi \cdot \Pi \cdot q + b_{10} J_\nu \Pi \cdot \Pi \cdot J_\nu + b_{11} q \Pi \cdot \Pi \cdot J_\nu \quad (9)$$

donde los  $a_i$  y  $b_i$  son funciones escalares de los invariantes escalares del espacio. Hasta este momento no se ha hecho desarrollo alguno, sino que las expresiones (7) y (8) son completamente generales.

Notese que el sustituir las expresiones resultantes para los  $\alpha_i$  en (4) y para  $J_v$  y  $\sigma$  en (5) e igualar los resultados NO conduce directamente a las ecuaciones de evolución para las variables no conservadas. Además dado que las formas de los vectores y tensores están fijas, la única posibilidad de seguir adelante es hacer alguna suposición acerca de las cantidades escalares. Lo más natural es efectuar un desarrollo en serie de Taylor alrededor de un estado de referencia. Por conveniencia se escoge aquel especificado por variables no conservadas nulas. así se tiene:

$$K = K_0 + K_1 \mathcal{J} + K_2 I_2 + K_3 I_3 + \dots \quad (10)$$

donde los  $K_i$  son las derivadas parciales del escalar  $K$  con respecto a la potencia correspondiente del invariante escalar  $i$ , evaluadas en el estado de referencia y por lo tanto pueden depender únicamente de las variables conservadas.

En este momento surge la importancia del criterio de orden en el formalismo. para saber donde truncar los desarrollos. En algunos trabajos se ha usado como criterio de orden el hecho de que los gradientes de las variables conservadas son del mismo orden que las variables de  $\mathcal{R}$ , i.e., los operadores diferenciales espaciales incrementan el orden del término al que son aplicados y las variables conservadas son de orden cero (CRITERIO DE LOS GRADIENTES)<sup>12, 13</sup>. El otro criterio empleado solamente considera a las variables de  $\mathcal{R}$  como indicadores del orden (CRITERIO DE LAS VARIABLES NO CONSERVADAS)<sup>14</sup>. No obstante ser criterios diferentes, en el momento de construir términos a algun orden en particular donde no intervengan operadores espaciales son criterios equivalentes.

A continuación se construirán los términos de las ecuaciones (4) y (5) a los órdenes más altos que se vayan a utilizar en el trabajo.

$$\alpha_1 = \alpha_{10} + \alpha_{11} \mathcal{J} + \alpha_{12} \mathcal{J}^2 + \alpha_{13} \Pi : \Pi + \alpha_{14} q \cdot q + \alpha_{15} J_v \cdot J_v + \alpha_{16} q \cdot J_v \quad (11)$$

$$\alpha_2 = \alpha_{20} + \alpha_{21} \mathcal{J} + \alpha_{22} \mathcal{J}^2 + \alpha_{23} \Pi : \Pi + \alpha_{24} q \cdot q + \alpha_{25} J_v \cdot J_v + \alpha_{26} q \cdot J_v + \alpha_{27} \text{tr}(\Pi \cdot \Pi \cdot \Pi) + \alpha_{28} q \cdot \Pi \cdot q + \alpha_{29} J_v \cdot \Pi \cdot J_v + \alpha_{210} q \cdot \Pi \cdot J_v \quad (12)$$

$$\alpha_0 = \alpha_{00} + \alpha_{01} \mathcal{J} \quad (13)$$

$$\alpha_3 = \alpha_{31} q + \alpha_{32} J_v \quad (14)$$

$$\alpha_5 = \alpha_{51} q + \alpha_{52} J_v \quad (15)$$

$$\underline{\alpha}_4 = \alpha_{41} \Pi \quad (16)$$

$$\sigma = \mu_{00} + \mu_{01} \mathcal{J} + \mu_{01} \mathcal{J}^2 + \mu_{02} q \cdot q + \mu_{03} \Pi : \Pi + \mu_{04} q \cdot J_v + \mu_{012} \mathcal{J}^3 + \mu_{06} \mathcal{J} q \cdot q + \mu_{07} J_v \cdot J_v + \mu_{07} \mathcal{J} J_v \cdot J_v + \mu_{08} \mathcal{J} \Pi : \Pi + \mu_{09} \Pi : q q +$$

$$+ \mu_{010} \Pi: J_v J_v + \mu_{011} \Pi: q J_v + \mu_{013} \Pi: (\Pi \cdot \Pi) + \mu_{014} \mathcal{J} q \cdot J_v \quad (17)$$

$$J_0 = \beta_{11} q + \beta_{12} J_v + \beta_{13} \mathcal{J} q + \beta_{14} \Pi \cdot q + \beta_{15} \mathcal{J} J_v + \beta_{16} \Pi \cdot J_v + \\ + \beta_{17} \mathcal{J}^2 q + \beta_{18} \mathcal{J}^2 J_v + \beta_{19} (q \cdot q) q + \beta_{110} (J_v \cdot J_v) J_v + \beta_{111} (q \cdot J_v) q + \\ + \beta_{112} (q \cdot J_v) J_v + \beta_{113} \mathcal{J} \Pi \cdot q + \beta_{114} \mathcal{J} \Pi \cdot J_v + \beta_{115} \Pi \cdot \Pi \cdot q + \\ + \beta_{116} \Pi \cdot \Pi \cdot J_v \quad (18)$$

donde ahora todos los coeficientes son funciones de las variables conservadas únicamente.

Aún persiste el problema de qué va a entenderse por orden y para ello se utilizará la expresión (6). Al desarrollar a orden  $n$  se puede desarrollar cualquier ecuación de estado generalizada a orden  $i$  y su correspondiente derivada material a orden  $j$  con tal que se cumpla  $n=i+j$ . No obstante, como lo que se desea es obtener las ecuaciones de evolución temporal para las variables no conservadas, éstas se tomarán siempre de orden  $n-1$ . Como el proceso es iterativo, las otras combinaciones posibles únicamente redefinirán coeficientes fenomenológicos.

Con esto en mente, a continuación se discutirán los dos criterios de orden, primeramente el criterio de los gradientes y después el criterio de las variables no conservadas.

## B. CRITERIO DE LOS GRADIENTES.

Primeramente se discutirán algunos aspectos generales del criterio y posteriormente se ejemplificará con el fluido simple e isotrópico.

Este criterio implica que los operadores espaciales al actuar sobre cualquier elemento de  $\mathcal{Q}$  incrementan el orden del término, aunque no hay justificación para considerar a los operadores como parte integrante del espacio termodinámico extendido, e incrementar con ellos el orden. Además, al aceptar este criterio se está otorgando a las inhomogeneidades espaciales la capacidad de medir la cercanía con el estado de referencia, capacidad que, en principio, también podría ser otorgada a las inhomogeneidades temporales<sup>12</sup>.

Por otro lado, en la mayoría de los trabajos donde se ha empleado este criterio la derivada material de las variables rápidas ha sido considerada como de orden uno, cuando para un fluido es de orden dos mínimamente, debido al término de arrastre:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial q}{\partial t} + v \cdot \nabla q \quad (19)$$

Este último hecho repercutirá en los desarrollos de la ecuación generalizada de Gibbs, ya que el término convectivo tiene determinado un orden implícito e independientemente de los desarrollos.

Las ecs. (1)-(5) describen al sistema y solamente se tendrán que desarrollar los coeficientes de la ecuación generalizada de Gibbs, el vector de flujo de entropía generalizada y la producción de entropía generalizada en términos de las variables independientes de  $\theta$ .

En las siguientes subsecciones se obtienen formas explícitas para las dos expresiones de la derivada material de la entropía generalizada a orden cero, uno, dos y tres (cf. las ecs. (4) y (5)).

#### B. 1 Desarrollo a Orden Cero.

Al usar este criterio las ecuaciones de balance de masa y energía son en general de orden uno y dos respectivamente, la única posibilidad de obtener una expresión de orden cero para el término (6) usando la ecuación de Gibbs generalizada es haciendo  $q = \nabla p = 0$ ,  $J = \nabla \cdot v = 0$  y  $\Pi = 0$  en ellas. Por otra parte los términos que involucran las variables no conservadas en esta ecuación son de orden al menos uno por lo que deben desprejarse. Así pues bajo estas condiciones se obtiene de (4):

$$\rho \frac{dn}{dt} = 0 \quad (20)$$

Por otra parte  $J_0$  debe ser construido a orden cero, por lo que  $J_0 = 0$  y  $\sigma$  a orden cero es  $\sigma = \mu_{00}$ , de donde:

$$\sigma = \mu_{00} = \rho \frac{dn}{dt} = 0 \quad (21)$$

Las variables de  $R$  y los gradientes de las variables de  $\zeta$  son de orden uno, y por lo tanto la descripción del sistema no debe depender de ellos. Esto y (21) implican que a este orden, se está describiendo el fluido en equilibrio termodinámico global. Notemos que este estado no es el estado de referencia, hecho conceptualmente cuestionable.

## B. 2 Primer Orden.

A primer orden las ecuaciones de balance se reducen a las ecuaciones de Euler para un fluido ideal, al despreñar los términos de segundo orden en las ecuaciones de balance de energía y momento. En la ecuación generalizada de Gibbs aparecerá, además de los términos de las variables conservadas, el término de la derivada material de  $\mathcal{J}$  acompañada de un coeficiente de orden cero, desarrollando estos coeficientes a orden cero se tiene:

$$\alpha_1 = T^{-1} + \theta(1) \quad (22)$$

$$\alpha_2 = pT^{-1} + \theta(1) \quad (23)$$

$$\alpha_0 = \alpha_{00} + \theta(1) \quad (24)$$

donde se pide compatibilidad con equilibrio local y se determinaron los primeros dos coeficientes como la temperatura y presión de equilibrio local. Al pedir que  $\eta$  cumpla con las relaciones de Maxwell generalizadas<sup>15</sup> se obtiene que  $\alpha_{00}=0$ , por lo tanto no se puede determinar la evolución de  $\mathcal{J}$  a orden cero. Entonces al sustituir las ecuaciones de balance en (4) da cero.

Notese además que en la ecuación de balance de entropía generalizada habría que anular el término de la divergencia del vector  $J_0$ , ya que por el operador divergencia este término es de orden dos mínimamente, así para  $\sigma$  se tiene:

$$\sigma = \mu_{01} \mathcal{J} = 0 \quad (25)$$

al usar el resultado de (4) a orden uno.

A primer orden se obtiene un sistema descrito totalmente por las ecuaciones de Euler, que son un sistema cerrado de ecuaciones.

## B. 3 Segundo Orden.

Al buscar la siguiente aproximación para la ecuación generalizada de Gibbs, orden dos, se procede a desarrollar los coeficientes  $\alpha_i$  a orden uno, y esperando obtener unas ecuaciones para las derivadas materiales de los flujos de primer orden.

Con esto el término (6) está desarrollado a segundo orden, donde las derivadas temporales de las variables conservadas también estarían desarrolladas a segundo orden y por lo tanto en la ecuación de balance de entropía el vector y el escalar deberán ser desarrollados a primer y segundo orden respectivamente. Para el vector de flujo de entropía se tiene (cf. ec. (17)):

$$J_e = \beta_{11} q + \beta_{12} J_v \quad (26)$$

donde los  $\beta_{ij}$  pueden ser funciones de las variables lentas, por concordancia con la termodinámica de equilibrio se pide que  $\beta_{11} = 1/T$ , y  $\beta_{12} = p/T$ . Al sustituir en la ecuación de balance de entropía por la divergencia sobre el vector de flujo de entropía generalizada se tiene un término de segundo orden.

La producción de entropía generalizada se debe desarrollar a segundo orden obteniéndose:

$$\sigma = \mu_{03} q \cdot q + \mu_{04} J^2 + \mu_{05} \Pi : \Pi + \mu_{06} J_v \cdot J_v \quad (27)$$

donde los  $\mu_{ij}$  pueden depender de las variables conservadas y así, lograr obtener un escalar de segundo orden. Se ha usado el resultado de las dos primeras aproximaciones.

Los coeficientes a primer orden  $\alpha_{ij}$  (cf. ec. (11)-(18) serían:

$$\alpha_1 = 1/T + \Theta(1) \quad (28)$$

$$\alpha_2 = -p/T + \alpha_{21} J + \Theta(2) \quad (29)$$

$$\alpha_3 = \alpha_{31} q + \alpha_{32} J_v + \Theta(2) \quad (30)$$

$$\alpha_4 = \alpha_{41} \Pi + \Theta(2) \quad (31)$$

$$\alpha_0 = \alpha_{00} + \alpha_{01} J + \Theta(2) \quad (32)$$

$$\alpha_5 = \alpha_{51} q + \alpha_{52} J_v + \Theta(2) \quad (33)$$

donde  $\alpha_{21} = \alpha_{00} = 0$  al pedir las relaciones de Maxwell para esta entropía generalizada<sup>16</sup>.

Igualando ambas expresiones, factorizando las variables no conservadas, igualando a cero sus coeficientes consecuencia de su independencia y considerando solamente el término de primer orden de la derivada temporal total se obtienen las ecuaciones de evolución de las variables rápidas:

Flujo de calor:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \gamma_{00} q + \gamma_{01} \nabla(1/T) + \gamma_{02} \nabla(p/T) + \gamma_{03} J_v \quad (34)$$

Flujo volumétrico:

$$\frac{\partial J_v}{\partial t} = \gamma_{10} J_v + \gamma_{11} \nabla(p/T) + \gamma_{12} \nabla(1/T) + \gamma_{13} q \quad (35)$$

Tensor de esfuerzos:

$$\frac{\partial \Pi}{\partial t} = \gamma_{20} \Pi + \gamma_{21} \nabla v / T \quad (36)$$

Traza del tensor de esfuerzos:

$$\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial t} = \gamma_{30} \mathcal{T} + \gamma_{31} \nabla \cdot v / T \quad (37)$$

que son verdaderamente ecuaciones del tipo Maxwell-Cattaneo, al tenerse la derivada temporal parcial. Para recuperar las ecuaciones constitutivas de la TIL se puede considerar el estado estacionario.

### B.3 Desarrollo a Tercer Orden.

El desarrollo a tercer orden de la ecuación generalizada de Gibbs ha sido abordado por L. S. García-Colín y M. López de Haro (1982), y R. M. Velasco (1984), pero con la característica de mencionar que es un desarrollo a segundo orden de las ecuaciones de evolución para los flujos y no mencionar nada acerca del orden de la derivada total temporal.

En los dos trabajos no se observó que el coeficiente  $\alpha_2$  debería ser desarrollado a segundo orden, dejando de ser la presión de equilibrio local y transformándose en:

$$\alpha_2 = PT^{-1} + \alpha_{22} \mathcal{T}^2 + \alpha_{23} q \cdot q + \alpha_{24} \Pi : \Pi + \alpha_{25} J_v \cdot J_v \quad (38)$$

y afectando los tiempos de relajamiento en las ecuaciones de evolución de las variables no conservadas.

Por otro lado en el trabajo de L. S. García-Colín y M. López de Haro se usa implícitamente la hipótesis de cerradura para introducir el gradiente de presiones y en su desarrollo no aparecen los términos del gradiente y la divergencia del gradiente de presiones, los cuales sí aparecen en el desarrollo de R. M. Velasco donde usa la ecuación de energía con el término del flujo volumétrico.

A órdenes superiores al segundo en las ecuaciones de evolución para las variables no conservadas, usando el criterio gradientes, existen contradicciones conceptuales, ya que de antemano se le asigna un orden al término convectivo de la derivada temporal total, esto dificultaría entender sus desarrollos a órdenes superiores; al suponer implícitamente que los desarrollos son para la derivada temporal parcial.

### C. CRITERIO DE LA VARIABLES NO CONSERVADAS.

Este criterio evita las dificultades conceptuales y operacionales del criterio de los gradientes. Al no asignar un orden a los operadores, tanto espaciales como temporales y medir la "cercanía" al estado de referencia con las variables de  $R$ . En la presente sección se utilizará al sistema del fluido simple e isotrópico a orden cero, uno, dos y tres en el desarrollo del término (6), con el fin de obtener ecuaciones de evolución para las variables conservadas a distintos órdenes.

Notemos que este criterio de orden también otorga de antemano un orden a las ecuaciones de balance, orden cero a la ecuación de balance de masa y orden uno a las ecuaciones de balance de momento y energía.

#### C. 1 Desarrollo a Orden Cero.

En un primer caso se aproxima el término (6) a orden cero, de la ecuación generalizada de Gibbs se observa que las ecuaciones de balance se deben restringir a este orden, por lo tanto se deben desprestigiar los términos donde aparezcan los flujos hidrodinámicos, obteniéndose así las ecuaciones de Euler. Notemos que los coeficientes  $\alpha_i$  deberán ser desarrollados a orden cero, y estarán dados por las ecuaciones (22)-(24); donde nuevamente  $\alpha_{00}=0$  al utilizar las relaciones generalizadas de Maxwell. Por lo tanto a orden cero nuevamente el término (6) es nulo.

Por otro lado, en la ec.(5) el vector  $J_0$  es nulo a orden cero, quedando solamente el coeficiente  $\mu_{00}$  en la expresión para la  $\sigma$ . Por lo cual este coeficiente debe ser cero. En estas condiciones se cae en la hipótesis de equilibrio local, i.e., el sistema está descrito únicamente por las variables conservadas a través de las ecuaciones de Euler, siendo éstas un sistema de ecuaciones cerrado.

Notemos que con este criterio a orden cero se obtiene el estado de referencia, donde los flujos hidrodinámicos son nulos.

#### C. 2 Primer Orden.

Al buscar la siguiente aproximación para el término de evolución de la función  $h$  en la ecuación (4) se debe introducir la ecuación de balance de energía (3) en ella y desarrollar los coeficientes  $\alpha_1$  y  $\alpha_0$  a orden cero y el coeficiente  $\alpha_2$  a orden uno, teniéndose así:

$$\alpha_1 = T^{-1} + \Theta(1) \quad (39)$$

$$\alpha_2 = pT^{-1} + \alpha_{2,1} \mathcal{J} + \Theta(2) \quad (40)$$

$$\alpha_0 = \alpha_{0,0} + \Theta(1) \quad (41)$$

pero nuevamente al exigir las relaciones de Maxwell para  $\eta$  se tiene  $\alpha_{2,1} = \alpha_{0,0} = 0$ .

Este resultado nos indica que a orden uno en la evolución de la entropía generalizada, no podemos determinar las ecuaciones de evolución para las variables no conservadas. Manteniéndose el mismo problema que la TIL resuelve postulando las ecuaciones constitutivas lineales.

### C. 3 Segundo Orden.

A continuación se buscará obtener la primera aproximación para las ecuaciones de evolución de los flujos hidrodinámicos, al desarrollar el término (6) a segundo orden de la siguiente manera: los coeficientes  $\alpha_1$ ,  $\alpha_0$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$  y  $\alpha_5$  a primer orden, el coeficiente  $\alpha_2$  a segundo igualmente que el vector  $J_\sigma$  y el escalar  $\sigma$ .

En las ecuaciones (11)-(18) se observa que en estas condiciones todos los coeficientes participaran en el desarrollo y debemos notar que ahora al hacer realmente termodinámica irreversible extendida el primer indicio de este hecho es que ahora el coeficiente  $\alpha_2$  ya no es la presión de equilibrio local, esto reafirma que la TIE es una teoría fuera de equilibrio local.

En el desarrollo del vector  $J_\sigma$  por concordancia con la termodinámica de equilibrio local se pide que  $\beta_{1,1} = 1/T$  y  $\beta_{1,2} = p/T$ .

Por otro lado, para  $\sigma$  a segundo orden se pide que  $\mu_{0,1} = 0$ .

De esta forma sustituyendo las ecs. (10)-(15) en la ec. (4) y las ecs. (16) y (17) en la ec. (5), restándolas, factorizando las variables rápidas y anulando los coeficientes de las variables independientes, se tienen las ecuaciones de evolución de las variables rápidas:

$$v_{3,1} \frac{dq}{dt} = \gamma_{0,1} q + \nabla \left( \frac{i}{T} \right) - \gamma_{1,3} \nabla \mathcal{J} - \gamma_{1,4} \nabla \cdot \Pi - \alpha_{5,1} \nabla (p/T) + \gamma_{0,5} J_\nu \quad (42)$$

$$\alpha_{4,1} \frac{d\Pi}{dt} = \gamma_{0,3} \Pi + \nabla v - \beta_{1,4} \nabla q - \beta_{1,6} \nabla J_\nu \quad (43)$$

$$\alpha_{01} \frac{dT}{dt} = \gamma_{02} T + \nabla \cdot v - \beta_{13} \nabla \cdot q - \beta_{15} \nabla \cdot J_v \quad (44)$$

$$\nu_{51} \frac{dJ_v}{dt} = \gamma_{04} J_v + \nabla \left( \frac{p}{T} \right) - \gamma_{15} \nabla T - \gamma_{16} \nabla \cdot \Pi + \alpha_{32} \nabla (1/T) + \gamma_{05} q \quad (45)$$

donde los coeficientes  $\gamma_{0j}$  y  $\nu_{1j}$  están definidos en términos de los  $\beta_{ij}$ ,  $\mu_{ij}$  y  $\alpha_{ij}$ , además de que los  $\gamma_{0j}$  incluyen a  $\nabla \cdot v$  debido al coeficiente  $\alpha_2$ . Estas ecuaciones no de relajamiento son unas generalizaciones de las ecuaciones del tipo Maxwell-Cataneo. Si se requiere recuperar las ecuaciones constitutivas no basta con considerar el caso estacionario sino se requiere pedir que los coeficientes de las derivadas temporales totales tiendan a cero, y despreñar los gradientes de las variables no conservadas.

#### C.4 Desarrollo a Tercer Orden.

En esta parte se desarrolla el formalismo a tercer orden en las variables no conservadas para obtener las ecuaciones de evolución para los flujos hidrodinámicos a segundo orden.

Ahora el desarrollo de la ecuación generalizada de Gibbs y la de balance de entropía generalizada será de la siguiente manera: los coeficientes  $\alpha_0$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$ , y  $\alpha_5$  serán desarrollados a primer orden, el coeficiente  $\alpha_1$  a segundo y el coeficiente  $\alpha_2$ , el vector  $J_q$  y el escalar  $\sigma$  a tercer orden, ahora se utilizarán las ecuaciones (11)-(18) en su forma completa, pero con los resultados de orden uno en los coeficientes correspondientes.

Notemos que a este orden los primeros dos coeficientes en la ecuación generalizada de Gibbs ya no son la temperatura y presión de equilibrio local, a tercer orden ya no se conserva deficiencia alguna de equilibrio local.

Así se obtienen dos expresiones para la evolución de la entropía generalizada:

$$\begin{aligned} T p \frac{d\eta}{dt} = & -(1 + \alpha_1(2)) \nabla \cdot q - \Pi : \nabla v - \nabla \nabla \cdot v - T J_v \cdot \nabla (p/T) + (\alpha_2(2) + \alpha_2(3)) \nabla \cdot v + \\ & + (\alpha_{31} q + \alpha_{32} J_v) \cdot \frac{dq}{dt} + \\ & + \alpha_{01} T \frac{dT}{dt} + \alpha_{42} \Pi : \frac{d\Pi}{dt} \\ & + (\alpha_{51} q + \alpha_{52} J_v) \cdot \frac{dJ_v}{dt} \quad (46) \end{aligned}$$

donde para abreviar los términos de segundo y tercer orden en los

coeficientes  $\alpha_i$  y  $\alpha_j$  han sido expresados en forma sintética.

$$\begin{aligned} \rho \frac{dn}{dt} = & -\nabla \cdot [\beta_{11}q + \beta_{12}J_v + \beta_{13}\mathcal{T}q + \beta_{14}\Pi \cdot q + \beta_{15}\mathcal{T}J_v + \beta_{16}\Pi \cdot J_v + \\ & + \beta_{17}\mathcal{T}^2q + \beta_{18}\mathcal{T}^2J_v + \beta_{19}(q \cdot q)q + \beta_{110}(J_v \cdot J_v)J_v + \beta_{111}(q \cdot J_v)q + \\ & + \beta_{112}(q \cdot J_v)J_v + \beta_{113}\mathcal{T}\Pi \cdot q + \beta_{114}\mathcal{T}\Pi \cdot J_v + \beta_{115}\Pi \cdot \Pi \cdot q + \\ & + \beta_{116}\Pi \cdot \Pi \cdot J_v] + \mu_{01}\mathcal{T}^2 + \mu_{02}q \cdot q + \mu_{03}\Pi \cdot \Pi + \mu_{04}q \cdot J_v + \mu_{012}\mathcal{T}^3 + \mu_{06}\mathcal{T}q \cdot \\ & + \mu_{05}J_v \cdot J_v + \mu_{07}\mathcal{T}J_v \cdot J_v + \mu_{08}\mathcal{T}\Pi \cdot \Pi + \mu_{09}\Pi \cdot qq + \\ & + \mu_{010}\Pi \cdot J_v J_v + \mu_{011}\Pi \cdot qJ_v + \mu_{013}\Pi \cdot (\Pi \cdot \Pi) + \mu_{014}\mathcal{T}q \cdot J_v \end{aligned} \quad (47)$$

De esta forma se tienen dos expresiones alrededor del estado de referencia para la evolución de la entropía, las ecs. (46) y (47), restando una de otra se pueden factorizar las variables rápidas e igualar los coeficientes a cero. Usando la misma restricción que en la ec. (14) para los  $\beta_i$ , se tiene:

Para la traza del tensor de esfuerzos:

$$\begin{aligned} \alpha_{00} \frac{dT}{dt} = & \beta_{01}\mathcal{T} + \nabla \cdot v/T + \beta_{012}\mathcal{T}^2 - \nabla \cdot (\beta_{13}q) + \beta_{014}q \cdot J_v + \\ & + \nabla \cdot (\beta_{15}J_v) + \beta_{06}q \cdot q/2 + \beta_{07}J_v \cdot J_v/2 + \beta_{08}\Pi \cdot \Pi/2 - \beta_{17}\mathcal{T}\nabla \cdot q + \\ & - \beta_{18}\mathcal{T}\nabla \cdot J_v - \beta_{113}\nabla \cdot (\Pi \cdot q) - \beta_{114}\nabla \cdot (\Pi \cdot J_v) \end{aligned} \quad (48)$$

Para el flujo de calor y el flujo volumétrico:

$$\begin{aligned} v_{31} \frac{dq}{dt} = & \gamma_{02}q + \nabla(1/T) - \nabla(\gamma_{13}\mathcal{T}) - \nabla \cdot (\gamma_{14}\Pi) + \gamma_{06}\mathcal{T}q/2 + \\ & + \gamma_{09}\Pi \cdot q + \gamma_{011}\Pi \cdot J_v + \gamma_{014}\mathcal{T}J_v - \gamma_{17}\nabla\mathcal{T}^2 - \gamma_{19}\nabla(q \cdot q) + \\ & - \gamma_{19}q\nabla \cdot q - \gamma_{111}\nabla(q \cdot J_v) - \gamma_{113}\nabla \cdot (\mathcal{T}\Pi) - \gamma_{115}\nabla \cdot (\Pi \cdot \Pi) \\ & - \alpha_{51}\nabla(p/T) + \gamma_{05}J_v + \alpha_{53}\mathcal{T}\nabla(p/T) + \alpha_{54}\Pi \cdot \nabla(p/T) + \\ & - \gamma_{110}J_v \cdot \nabla \cdot J_v - \gamma_{112}q\nabla \cdot J_v - \gamma_{112}J_v \cdot \nabla \cdot q - \gamma_{110}\nabla(J_v \cdot J_v) \end{aligned} \quad (49)$$

$$\begin{aligned} v_{52} \frac{dJ_v}{dt} = & \xi_{05}J_v + \nabla(p/T) - \nabla(\xi_{15}\mathcal{T}) - \nabla \cdot (\xi_{16}\Pi) + \xi_{04}q + \\ & + \xi_{07}\mathcal{T}J_v + \xi_{010}\Pi J_v + \xi_{014}\mathcal{T}q - \xi_{18}\nabla\mathcal{T}^2 - \xi_{110}\nabla(J_v \cdot J_v) + \\ & - \xi_{110}J_v \cdot \nabla \cdot J_v + \xi_{111}q\nabla \cdot q - \xi_{112}\nabla(q \cdot J_v) + \\ & - \xi_{112}q\nabla \cdot J_v - \xi_{112}J_v \cdot \nabla \cdot q + \xi_{114}(\mathcal{T}\Pi) - \xi_{116}\nabla \cdot (\Pi \cdot \Pi) \end{aligned} \quad (50)$$

$$- \alpha_{32} \nabla(1/T) - \xi_{19} q \nabla \cdot q - \xi_{17} \nabla(q \cdot q) - \xi_{111} \nabla(q \cdot J_v)$$

Para el tensor de esfuerzos:

$$\begin{aligned} \alpha_{41} \frac{d\Pi}{dt} = & \beta_{03} \Pi + \nabla v/T + \mu_{08} \nabla \Pi/2 + \mu_{011} q J_v/2 - \nabla(\beta_{14} q) + \\ & - \nabla(\beta_{16} J_v) + \beta_{013} \Pi \cdot \Pi + \mu_{09} q q + \mu_{010} J_v J_v + \mu_{011} q J_v + \\ & - \beta_{113} \nabla(\nabla q) - \beta_{114} \nabla(\nabla J_v) - 2\beta_{115} \nabla(\Pi \cdot q) - 2\beta_{116} \nabla(\Pi \cdot J_v) \end{aligned} \quad (51)$$

algunos coeficientes han sido redefinidos; en particular todos los coeficientes que afectan a terminos de orden menor que dos ahora dependen de las divergencia de la velocidad y flujo de calor.

Estas ecuaciones tampoco son ecuaciones de relajamiento. Con la relaciones para la evolucion de los flujos hidrodinamicos se cierra el sistema de ecuaciones que describen a un fluido simple. Al suponer los coeficientes de las derivadas temporales tendiendo a cero y despreciar los gradientes de terminos de segundo orden en las variables no conservadas, se obtienen las ecuaciones de Burnett para el fluido. Notemos que a segundo orden se despreciaron los gradientes de terminos de primer orden en las variables no conservadas para recuperar las ecuaciones constitutivas y ahora al tercer orden se requiere despreciar los gradientes de terminos de segundo orden para recuperar Burnett.

IV. LA LEY DE DARCY-BRINKMAN Y LA TIE.

En esta sección se utilizará el formalismo de la TIE y el criterio de orden únicamente considerando a las variables no conservadas como elementos que nos indican la cercanía con el estado de referencia, para estudiar un sistema constituido por un fluido y un sólido, en la combinación conocida como medio poroso.

Un primer intento para deducir la ecuación de Darcy-Brinkman (D-B) usando "un formalismo de Termodinámica Extendida" fue realizado por Lebon (1985); en esta sección nos dedicaremos a obtener esta ecuación de una forma libre de contradicciones conceptuales y evitando las manipulaciones oscuras de los términos. Se partirá de las mismas ecuaciones de balance que Lebon establece para el sistema del medio poroso imbuido de un fluido y con el formalismo teórico de la escuela mexicana se deducirá la ecuación D-B y su región de validez.

Se considera al medio poroso como formado de un cuerpo rígido permeado por un fluido unicomponente, asumiendo que el tamaño del poro es pequeño comparado con la escala macroscópica. Se supone que el material sólido tiene orificios uniformemente distribuidos, de tal forma que macroscópicamente sea homogéneo. De esta forma el medio poroso puede verse como una mezcla sólido-fluido donde cada punto del espacio está ocupado de sólido y fluido simultáneamente<sup>17</sup>. Despreciaremos efectos químicos, de interfase sólido-fluido y los cambios de fase.

En estas condiciones las ecuaciones que describen al sistema son:

balance de masa

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (1)$$

$$\rho \frac{dc_\phi}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_\phi \quad (2)$$

$c_\phi$  la concentración del fluido,  $\mathbf{J}_\phi$  el flujo de masa del fluido definido:

$$\mathbf{J}_\phi = \rho_\phi (\mathbf{v}_\phi - \mathbf{v}) \quad (3)$$

$\rho = \rho_\phi + \rho_s$  es la densidad total,  $\mathbf{v}$  la velocidad baricéntrica, dada por

$$\rho \mathbf{v} = \epsilon \gamma_\phi \mathbf{v}_\phi + (1-\epsilon) \gamma_s \mathbf{v}_s \quad (4)$$

con  $\mathbf{v}_\phi$  y  $\mathbf{v}_s$  las velocidades del fluido y del sólido respectivamente,  $\epsilon$  la porosidad, y  $\gamma_s$  la densidad verdadera de la componente  $s$ , esta densidad difiere de  $\rho$  por ser considerado el

volumen que ocupa el fluido para su cálculo, en lugar del volumen total.

balance de Impetu

$$\rho \frac{dv}{dt} = -\nabla p - \nabla \cdot \Pi - \nabla \mathcal{T} \quad (5)$$

donde  $p$  es la presión,  $\Pi$  es el tensor de esfuerzos viscoso y  $\mathcal{T}$  la traza del tensor de esfuerzos viscoso.

balance de energía

$$\rho \frac{de}{dt} = -\nabla \cdot q - \Pi : \nabla v - \mathcal{T} \nabla \cdot v - p \nabla \cdot v - T J_v \cdot \nabla (p/T) \quad (6)$$

donde  $q$  es el flujo de calor y  $J_v$  el flujo volumétrico.

Una vez que se tienen las ecuaciones de balance se puede construir el espacio termodinámico extendido y postular la dependencia funcional de la entropía generalizada, en este caso se tiene:

$$\eta = \eta(e, \rho, c_\phi, q, J_\phi, \Pi, \mathcal{T}, J_v) \quad (7)$$

Así la ecuación generalizada de Gibbs adquiere la forma:

$$\rho \frac{d\eta}{dt} = \alpha_1 \frac{de}{dt} - \alpha_2 \frac{d\rho}{dt} - \alpha_3 \frac{dc_\phi}{dt} + \alpha_4 \frac{dq}{dt} + \alpha_5 \frac{dJ_\phi}{dt} + \alpha_6 \frac{d\Pi}{dt} + \alpha_7 \frac{d\mathcal{T}}{dt} + \alpha_8 \frac{dJ_v}{dt} \quad (8)$$

En este punto hay algunas discrepancias con el formalismo utilizado por Lebon(1985). El considera un espacio termodinámico extendido formado por las variables conservadas, sus gradientes y las variables no conservadas como el flujo de calor y el tensor de esfuerzos. El hecho de no considerar la traza del tensor de esfuerzos es razonable, ya que considera un fluido incompresible; pero el hecho de que considere los gradientes de las variables conservadas como variables independientes puede llevar a contradicciones con las ecuaciones de balance, al tener dos expresiones posiblemente contradictorias para la evolución temporal de los gradientes de las variables lentas, una obtenida de igual forma que la evolución de las variables rápidas y la otra al derivar las ecuaciones de balance. Tampoco considera que un fluido en un medio poroso no está contenido en un recipiente de paredes rígidas y por lo tanto existe un flujo volumétrico que debe ser considerado en el espacio termodinámico extendido.

Ahora se procederá a desarrollar los coeficientes  $\alpha_i$  de igual forma que en las secciones pasadas, solamente que en esta ocasión se consideraran los desarrollos a primer orden (i.e. segundo orden para la ecuación generalizada de Gibbs) así se tiene:

$$\alpha_1 = 1/T + \alpha_{1,1} \mathcal{T} \quad (9)$$

$$\alpha_2 = p/T + \alpha_{21} \mathcal{T} + \alpha_{22} \mathcal{T}^2 + \alpha_{23} q \cdot q + \alpha_{24} \Pi \cdot \Pi + \alpha_{25} J_v \cdot J_v \quad (10)$$

$$\alpha_3 = \mu/T + \alpha_{31} \mathcal{T} \quad (11)$$

$$\alpha_4 = \alpha_{40} + \alpha_{41} \mathcal{T} \quad (12)$$

$$\alpha_5 = \alpha_{51} q + \alpha_{52} J_\varphi + \alpha_{53} J_v \quad (13)$$

$$\alpha_6 = \alpha_{61} \Pi \quad (14)$$

$$\alpha_7 = \alpha_{71} q + \alpha_{72} J_\varphi + \alpha_{73} J_v \quad (15)$$

$$\alpha_8 = \alpha_{81} q + \alpha_{82} J_\varphi + \alpha_{83} J_v \quad (16)$$

donde al pedir que se cumplan las relaciones de Maxwell generalizadas, i. e., la igualdad de las segundas derivadas cruzadas de  $\eta$  se tiene:

$$\alpha_{11} = \alpha_{21} = \alpha_{31} = \alpha_{40} = 0.$$

Por otro lado, se tiene la ecuación de balance de  $\eta$ :

$$\rho \frac{d\eta}{dt} = -\nabla \cdot J_\sigma + \sigma \quad (17)$$

donde  $J_\sigma$  y  $\sigma$  deberán ser desarrollados a segundo orden para poder posteriormente empatar con el desarrollo de la ec. (8). Así para  $J_\sigma$  se tiene:

$$J_\sigma = \beta_{11} q + \beta_{12} J_\varphi + \beta_{13} J_v + \beta_{14} \Pi \cdot q + \beta_{15} \Pi \cdot J_v + \beta_{16} \Pi \cdot J_\varphi + \beta_{17} \mathcal{T} q + \\ + \beta_{18} \mathcal{T} J_v + \beta_{19} \mathcal{T} J_\varphi \quad (18)$$

al desarrollar  $\sigma$  a segundo orden se tiene:

$$\sigma = \beta_{01} \mathcal{T}^2 + \beta_{02} q \cdot q + \beta_{03} \Pi \cdot \Pi + \beta_{04} J_v \cdot J_v + \beta_{05} J_\varphi \cdot J_\varphi + \beta_{06} q \cdot J_v + \\ + \beta_{07} q \cdot J_\varphi + \beta_{08} J_v \cdot J_\varphi \quad (19)$$

ahora se tienen dos expresiones para la evolución de la función  $\eta$  una al sustituir (9)-(16) en (8) y la otra introduciendo (18) y (19) en (17); igualándolas y factorizando las variables no conservadas se obtienen ecuaciones de evolución para las variables rápidas. Usando el hecho de que  $\beta_{11} = 1/T$ ,  $\beta_{12} = \mu/T$  y  $\beta_{13} = p/T$  se tiene:

$$\alpha_{41} \frac{d\mathcal{T}}{dt} = -\frac{\nabla \cdot v}{T} + \beta_{01} \mathcal{T} - \beta_{17} \nabla \cdot q - \beta_{18} \nabla \cdot J_v - \beta_{19} \nabla \cdot J_\varphi \quad (20)$$

$$\alpha_{61} \frac{d\Pi}{dt} = -\frac{\nabla v}{T} + \beta_{03} \Pi - \beta_{14} \nabla q - \beta_{15} \nabla J_v - \beta_{16} \nabla J_\varphi \quad (21)$$

$$\alpha_{51} \frac{dq}{dt} + \alpha_{71} \frac{dJ_{\phi}}{dt} + \alpha_{81} \frac{dJ_{\nu}}{dt} = \frac{\nabla(\rho)}{T} + \beta_{02} q - \beta_{14} \nabla \cdot \Pi - \beta_{17} \nabla T + \frac{\beta_{06} J_{\nu}}{2} + \frac{\beta_{07} J_{\phi}}{2} \quad (22)$$

$$\alpha_{52} \frac{dq}{dt} + \alpha_{72} \frac{dJ_{\phi}}{dt} + \alpha_{82} \frac{dJ_{\nu}}{dt} = \frac{\nabla(\mu)}{T} + \beta_{04} J_{\phi} - \beta_{15} \nabla \cdot \Pi - \beta_{19} \nabla T + \frac{\beta_{08} J_{\nu}}{2} + \frac{\beta_{07} q}{2} \quad (23)$$

$$\alpha_{53} \frac{dq}{dt} + \alpha_{73} \frac{dJ_{\phi}}{dt} + \alpha_{83} \frac{dJ_{\nu}}{dt} = \frac{\nabla(p)}{T} + \beta_{05} J_{\nu} - \beta_{16} \nabla \cdot \Pi - \beta_{18} \nabla T + \frac{\beta_{08} J_{\phi}}{2} + \frac{\beta_{06} q}{2} \quad (24)$$

donde los  $\beta_{01} - \beta_{05}$  son funciones de las variables conservadas y de la divergencia de la velocidad, esto último debido a que el coeficiente  $\alpha_2$  no es la presión de equilibrio local.

Con estas ecuaciones se cierra el sistema de ecuaciones que describen al medio poroso. En este trabajo se obtuvieron estas ecuaciones de relajamiento en tanto que en el trabajo de Lebon (1985) se postulan. Como el objetivo de esta sección es obtener la ecuación de D-E, consideremos el caso donde los  $\alpha_i$  sean cero, obteniéndose:

$$T = \frac{\gamma_{01} \nabla \cdot v}{T} + \gamma_{17} \nabla \cdot q + \gamma_{18} \nabla \cdot J_{\nu} + \gamma_{19} \nabla \cdot J_{\phi} \quad (25)$$

$$\Pi = \lambda_{03} \nabla v + \lambda_{14} \nabla q + \lambda_{15} \nabla J_{\nu} + \lambda_{16} \nabla J_{\phi} \quad (26)$$

$$q = -\epsilon_{02} \nabla(1/T) + \epsilon_{14} \nabla \cdot \Pi - \epsilon_{17} \nabla T + \epsilon_{06} J_{\nu} + \epsilon_{07} J_{\phi} \quad (27)$$

$$J_{\phi} = -\xi_{04} \nabla(\mu/T) + \xi_{15} \nabla \cdot \Pi - \xi_{19} \nabla T + \xi_{08} J_{\nu} + \xi_{07} q \quad (28)$$

$$J_{\nu} = -\chi_{05} \nabla(p/T) + \chi_{16} \nabla \cdot \Pi - \chi_{18} \nabla T + \chi_{06} q + \chi_{08} J_{\phi} \quad (29)$$

donde se han redefinido coeficientes que absorben los coeficientes que acompañaban a las variables no conservadas.

Consideremos únicamente la ecuación (28) y sustituyamos en ella las ecs. (25) y (26), se tiene:

$$J_{\phi} = -\xi_{04} \nabla(\mu/T) + \nu_{15} \nabla \cdot \nabla v - \nu_{19} \nabla \nabla \cdot v + \xi_{08} J_{\nu} + \xi_{07} q + \omega_{18} \nabla \nabla \cdot J_{\nu} + \omega_{19} \nabla \nabla \cdot J_{\phi} \quad (30)$$

donde se redefinieron los algunos coeficientes. Despreciando los segundos gradientes de las variables no conservadas y sustituyendo las ecuaciones (27) y (29) en (30) se tiene:

$$J_{\phi} = -\xi_{04} \nabla(\mu/T) + \kappa_{15} \nabla \cdot \nabla v - \kappa_{19} \nabla \nabla \cdot v + \kappa_{08} \nabla(p/T) + \kappa_{07} \nabla(1/T) \quad (31)$$

donde nuevamente se redefinieron coeficientes. Al usar las ec. (3) y (4) con  $v_s = 0$  se tiene:

$$\kappa v_{\phi} = -\kappa_{04} \nabla(\mu/T) + \kappa_{15} \nabla \cdot \nabla v_{\phi} - \kappa_{19} \nabla \nabla \cdot v_{\phi} + \kappa_{08} \nabla(p/T) + \kappa_{07} \nabla(1/T) \quad (32)$$

donde los  $\kappa_i$ , han retomado las constantes de acoplamiento. Se observa en la ecuación (32) una relación entre la velocidad del fluido y sus gradientes, la presión, la temperatura y el potencial químico; los primeros dos términos son conocidos como ecuación de Brinkman, los últimos dos términos se pueden interpretar como un efecto cruzado del flujo de calor y el último es el término de difusión, que generalmente es considerado mucho menor que el término convectivo. Es así como en el caso isotermico, con difusión despreciable ( $v_s=0$ ) entre el fluido y el sólido y al considerar un fluido incompresible se obtendría la ecuación tal y como se encuentra en la literatura:

$$\kappa v_\phi = \kappa_{15} \nabla \cdot \nabla v + \kappa_{08} \nabla p \quad (33)$$

En la primera deducción<sup>18</sup> de esta ecuación usando un formalismo de Termodinámica Extendida permanecen algunos puntos oscuros: se manipula con alguna soltura que la derivada total temporal es igual a la derivada parcial temporal, hecho cuestionable para un fluido y finalmente se utiliza una técnica que parece no ser limpia cuando considera el estado estacionario y conserva la derivada temporal total de la velocidad baricéntrica y la sustituye por la ec. (5), con el objeto de poder reproducir la estructura de la ecuación de Darcy-Brinkman.

Notemos que debido a que aparecen en la ec. (28) los términos de divergencia y gradiente del tensor de esfuerzos no se requiere utilizar la técnica propuesta por Lebon, cuyas dificultades se han comentado; por otra parte, el desarrollo del término equivalente a (I.6) hasta orden dos utilizando el criterio de los gradientes no lleva la presencia de dichos términos y habría que irse hasta tercer orden (lo que conduciría a una ecuación con términos adicionales) o seguir las manipulaciones de Lebon. He aquí pues un ejemplo donde se ve que el criterio de los gradientes no resulta menos adecuado al que involucra únicamente a las variables de  $R$  para determinar el orden.

## V. Comentarios y Conclusiones.

En este trabajo se han revisado los dos criterios de orden que se han utilizado para encontrar resultados dentro del marco de la TIE. El primer criterio, íntimamente ligado a la hidrodinámica, los hemos cuestionado por asignar diferente importancia a las inhomogeneidades espaciales que a las temporales. Ciertamente en el caso del fluido simple, la evidencia experimental y los desarrollos teóricos apoyan en alguna medida esta jerarquización. Pero en un marco teórico más general, por ejemplo aquel en el que las variables no conservadas estén relacionadas con las derivadas materiales de las conservadas (teoría de Onsager - Machlup) la validez de la jerarquización también quedará cuestionada. Por otra parte, como todos los desarrollos se efectúan alrededor de un estado de referencia y las variables no conservadas han sido elevadas a la categoría de variables independientes, deja de tener sentido el equipararlas con inhomogeneidades tanto espaciales como temporales de las variables conservadas. Es así como los operadores diferenciales tanto espaciales como temporales no deben, en nuestra opinión, ser indicadores de la "cercanía" con el estado de referencia.

En cuanto a las diferencias entre el criterio de los gradientes y aquel que únicamente toma en cuenta a las variables no conservadas, notamos que desde las ecuaciones de balance el orden de las derivadas materiales de las variables conservadas es distinto. Igualmente, a orden cero se obtiene, en el primer caso, la descripción del fluido en equilibrio global, mientras que en el segundo se llega a las ecuaciones de Euler. A primer orden el criterio de los gradientes nos conduce a las ecuaciones de Euler, mientras que el criterio de las variables de  $R$  nos lleva al formalismo TIL. En este caso se obtienen las ecuaciones de Navier-Stokes. A segundo orden obtenemos ecuaciones de Maxwell-Cattaneo (con la derivada parcial temporal sustituyendo a la material) con el primer criterio y a generalizaciones de éstas incluyendo una presión generalizada, con el segundo. Finalmente, a tercer orden se obtienen en ambos casos generalizaciones distintas de las ecuaciones de Grad a orden Burnett: la diferencia esencial radica en que en un caso aparece una presión generalizada mientras que en el otro aparecen temperatura y presión generalizadas e inhomogeneidades de términos de segundo orden en las variables no conservadas. Conviene mencionar que dichos términos aparecerían con el criterio de los gradientes si se considerara el cuarto orden.

Cabe resaltar que, independientemente del criterio que se use, en cuanto aparecen la temperatura o presión generalizada las ecuaciones de evolución de las variables rápidas dejan de ser ecuaciones de relajación. Así pues, para recuperar las ecuaciones constitutivas usuales se deben seguir los siguientes pasos:

- 1) Imponer que  $\alpha_1 = T^{-1}$ ,  $\alpha_2 = pT^{-1}$  a todo orden.
- 2) Hacer que los tiempos de relajación tiendan a cero.
- 3) En el caso del segundo criterio, despreciar aquellas inhomogeneidades de términos que contengan variables no conservadas del mismo orden que las ecuaciones de relajamiento.
- 4) Sustituir en los términos restantes de inhomogeneidades de variables rápidas las ecuaciones constitutivas del orden anterior.

El primer requerimiento está en completa concordancia con el resultado encontrado por L. S. García-Colín, Robles Domínguez y Fuentes; el segundo y el cuarto han sido utilizados en trabajos anteriores, mientras que el tercero es posible que tenga que ser revisado para sistemas que no sean fluidos y en los cuales las inhomogeneidades espaciales no jueguen un papel tan preponderante en la definición de los estados de no equilibrio.

Utilizando el criterio de orden basado únicamente en las variables de  $\mathcal{R}$ , se obtuvo la ecuación de Darcy-Erunkman como un caso particular de una formulación general de un fluido imbuído en un medio poroso. El desarrollo se contrasta con el realizado por Lebon mostrando, por una parte, la conveniencia de haber escogido el mencionado criterio de orden que permite dilucidar los límites de validez de dicha ecuación (estados estacionarios, isotérmicos, con difusión despreciable y para un fluido incompresible). Y por otra evidenció una de las diferencias entre la versión mexicana de la TIE y la formulación de Lebon, particularmente en cuanto a la deducción (y no construcción ad hoc) de las ecuaciones de evolución para las variables rápidas, la elección de las variables de  $\mathcal{R}$  y la restricción para  $\sigma$  de ser positiva definida.

En cuanto al método para asignar el orden y deducir las ecuaciones de evolución de las variable de  $\mathcal{R}$ , cabe destacar el enfoque que hemos utilizado al escoger  $\sigma = \frac{dn}{dt}$  tanto en la ecuación de Gibbs generalizada como en la ecuación de balance para  $n$ . Como se ha mencionado, este enfoque es equivalente a igualar las dos expresiones para  $\sigma$  pero permite indicar claramente el orden de las derivadas materiales de las variable no conservadas.

Finalmente, debe señalarse que en este trabajo no se ha hecho uso de la hipótesis de cerradura. Con cualquiera de los dos criterios, a primer orden, únicamente se modificarían algunos coeficientes fenomenológicos, pero no la forma de las ecuaciones; mientras que a segundo orden aparecerían algunos términos nuevos. No obstante para nuestros propósitos la inclusión de dicha hipótesis únicamente complicaría el álgebra, pero no añadiría elementos adicionales a las conclusiones a que hemos llegado.

## REFERENCIAS

1. S. de Groot. y P. Mazur. "Non-Equilibrium Thermodynamics" North-Holland. 1969.
2. F. Morse y H. Fershbach "Methods of theoretical Physics" Mcgraw-Hill. 1953.
3. Eckert y Drake "Analysis of Heat and mass Transfer". Mc Graw-Hill. 1972
4. L. S. García-Colín "Selected Topics in Non-Equilibrium Phenomena". Grupo Interdepartamental de Física Teórica. Universidade Estadual de Campinas. 1984
5. L. S. García-Colín y G. Fuentes, J. Stat. Phys. 29, 387 (1982).
6. R. F. Rodríguez, L. S. García-Colín y L. F. del Castillo, J. Chem. Phys. (En prensa 1987)
7. R. M. Velasco Las Ecuaciones de Burnett en la Termodinámica Irreversible Extendida. Reporte Interno. UAM-I. 1984.
8. R. F. Rodríguez y M. López de Haro On the Closure Assumption in Extended Irreversible Thermodynamics. J. Non-Equilib. Thermodynamics (en prensa).
9. G. Lebon y A. Cloot. Int. J. Heat Mass Transfer 29, 381 (1986).
10. idem ref. 7.
11. D. Jou, J. Casas-Vásquez y G. Lebon, J. Non-Equilib. Thermodyn. 4, 349 (1979).
12. L. S. García-Colín y M. López de Haro The Burnett Equations in E. I. T. J. Non-equilibrium Thermodynamics. vol 7, 1982, No 2.
13. M. López de Haro, L. F. del Castillo y R. F. Rodríguez, Rheological Acta 25, 207 (1986).
14. D. Jou, C. Perez-García, L. S. García-Colín, M. López de Haro, R. F. Rodríguez. Generalized Hydrodynamics and Extended Irreversible Thermodynamics. Physical Review A. 31.4 abril 1985.
15. L. S. García-Colín notas inéditas (1981).
16. idem. ref. 15
17. idem ref. 9.

18. idem ref. 9.

19. L. S. García-Colín, J. A. Robles-Domínguez y G. J. Fuentes. Beyond the Navier Stokes Regime in Hydrodynamics. Physic Letters 84A, num. 4, 1981.

## I N D I C E

INTRODUCCION .....	1
EL CRITERIO DE ORDEN EN LA TERMODINAMICA IRREVERSIBLE EXTENDIDA	6
LA LEY DE DARCY-BRINKMAN Y LA TIE .....	19
COMENTARIOS Y CONCLUSIONES .....	24
REFERENCIAS .....	26