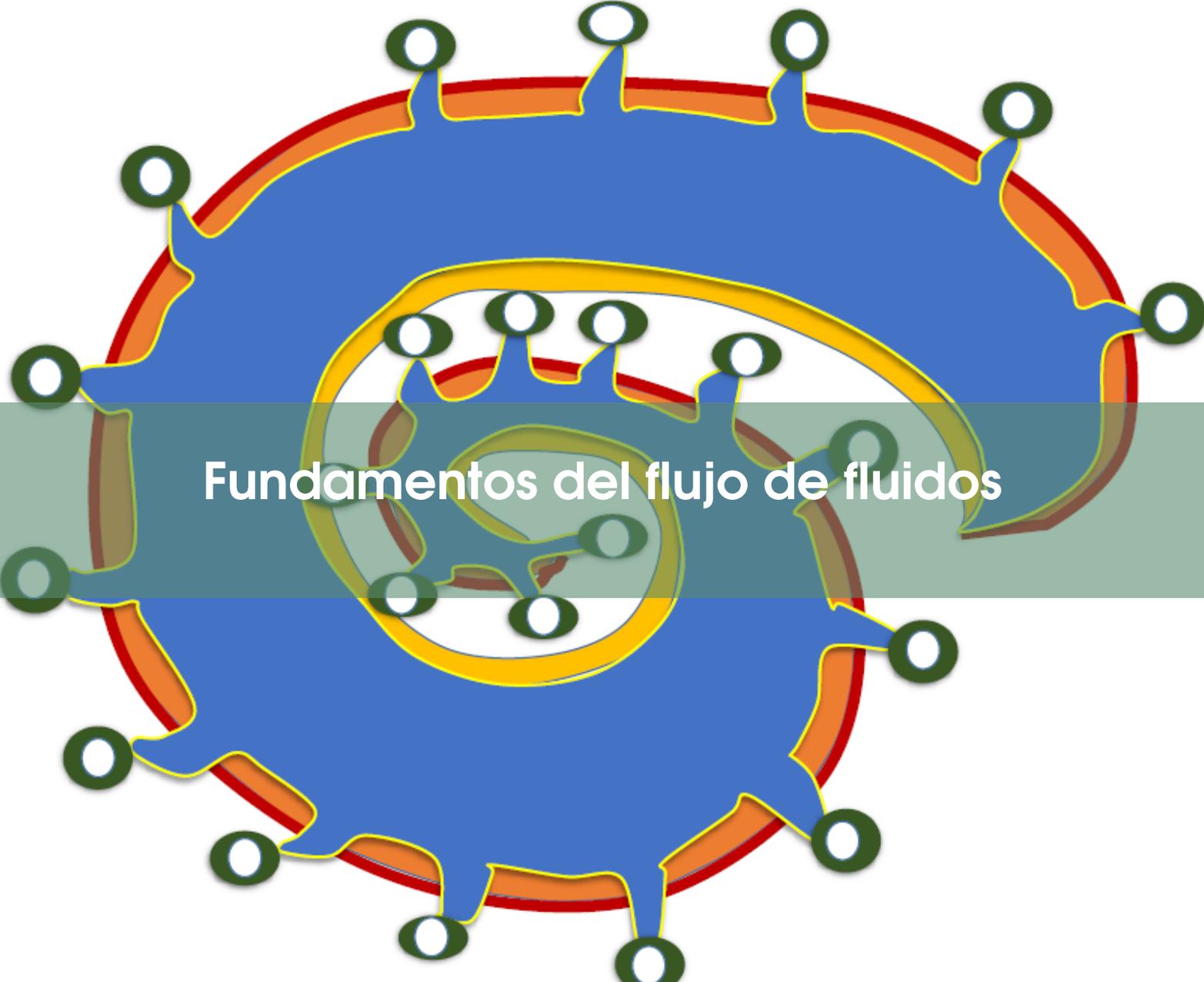




UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
Unidad Iztapalapa

*Libro de texto*



Fundamentos del flujo de fluidos

Alberto Soria López





Casa abierta al tiempo

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

*Rector General*

Dra. Norma Rondero López

*Secretaria General*

Dra. Verónica Medina Bañuelos

*Rector de la Unidad Iztapalapa*

Dr. Juan José Ambriz García

*Secretario de Unidad*

Dr. Román Linares Romero

*Director de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería*

Mtro. Federico Bañuelos Bárcena

*Coordinador de Extensión Universitaria*

Lic. Adrián Felipe Valencia Llamas

*Jefe de la Sección de Producción Editorial*

---

Fundamentos del flujo de fluidos

© UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

Av. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, Del. Iztapalapa, C. P. 09340, CDMX, México

ISBN Colección: 978-607-477-998-1

ISBN Volumen: 978-607-28-2578-9

*Impreso en México / Printed in Mexico*

Dedicado a la memoria de

Lolita López Rosete,  
Salomón Soria Téllez  
y  
Diego Bricio Hernández Castaños

## Índice general

<b>1</b>	<b>Notaciones en el lenguaje de vectores y tensores</b> .....	<b>17</b>
<b>1.1</b>	<b>Operaciones vectoriales desde un punto de vista geométrico</b>	<b>17</b>
1.1.1	¿Qué son los vectores? .....	17
1.1.2	Suma y diferencia de vectores .....	18
1.1.3	Producto vectorial (producto cruz) .....	19
1.1.4	Vectores axiales y vectores polares .....	21
1.1.5	Multiplicación por un escalar .....	21
1.1.6	Dependencia lineal, vectores colineales y coplanares .....	21
1.1.7	Producto escalar (producto punto) .....	22
1.1.8	Producto escalar de tres vectores (producto caja) .....	22
1.1.9	Productos vectoriales múltiples entre tres vectores .....	23
<b>1.2</b>	<b>Operación de vectores en representación matricial-vectorial</b>	<b>24</b>
1.2.1	Independencia lineal y bases del espacio euclidiano $\mathbb{E}^3$ .....	24
1.2.2	Operaciones matriciales-vectoriales de bases cartesianas en $\mathbb{E}^3$ .....	25
1.2.3	Representación matricial-vectorial de vectores .....	27
1.2.4	Suma de vectores .....	28
1.2.5	Producto escalar o proyección de vectores .....	28
1.2.6	Producto vectorial o rotación de vectores .....	28
1.2.7	Productos múltiples de vectores .....	29
1.2.8	Producto diádico o atadura de dos vectores .....	30
<b>1.3</b>	<b>Operación de tensores en representación matricial-vectorial</b>	<b>30</b>
1.3.1	Tensores de segundo orden .....	30
1.3.2	Transformación de coordenadas de vectores y tensores .....	31
1.3.3	Suma de tensores de segundo orden .....	33
1.3.4	Simetría y anti-simetría de tensores .....	33
1.3.5	Producto escalar o proyección de tensores de segundo orden .....	34
1.3.6	Producto vectorial o rotación de tensores de segundo orden .....	34

1.3.7	Producto tensorial o atado de tensores de segundo orden . . . . .	36
<b>1.4</b>	<b>Álgebra de vectores y tensores en notación indicial</b>	<b>36</b>
1.4.1	Representación indicial de vectores y tensores cartesianos . . . . .	36
1.4.2	Convenciones de índices repetidos y de índices libres . . . . .	37
1.4.3	Tensor delta de Kronecker y tensor de Levy-Civita . . . . .	38
1.4.4	Producto vectorial de dos tensores . . . . .	39
1.4.5	Productos múltiples de dos tensores . . . . .	40
1.4.6	Invariantes de vectores y de tensores de segundo orden . . . . .	42
<b>1.5</b>	<b>Derivación de funciones y campos tensoriales</b>	<b>45</b>
1.5.1	Funciones y campos con sus derivadas . . . . .	45
1.5.2	Gradiente de un campo escalar . . . . .	46
1.5.3	Derivada direccional . . . . .	47
1.5.4	Divergencia de campos tensoriales . . . . .	48
1.5.5	Rotacional de campos tensoriales . . . . .	48
1.5.6	Gradiente de campos tensoriales . . . . .	48
1.5.7	Laplaciano y otros operadores de segundas derivadas . . . . .	49
<b>1.6</b>	<b>Teoremas integrales</b>	<b>51</b>
1.6.1	Teorema del valor medio . . . . .	51
1.6.2	Fórmula de Leibniz . . . . .	51
1.6.3	Integral de línea . . . . .	52
1.6.4	Teorema de Gauss . . . . .	52
1.6.5	Teorema de la divergencia . . . . .	53
1.6.6	Teorema del gradiente . . . . .	54
1.6.7	Teorema de Green . . . . .	54
1.6.8	Teorema de Stokes . . . . .	54
<b>2</b>	<b>Cinemática de los fluidos puros</b> . . . . .	<b>57</b>
<b>2.1</b>	<b>Descripción del movimiento de un fluido</b>	<b>57</b>
2.1.1	Niveles de descripción . . . . .	57
2.1.2	Hipótesis del medio continuo . . . . .	61
2.1.3	Cuerpos puntuales e hipótesis del equilibrio local . . . . .	61
2.1.4	Movimiento y deformación de un fluido . . . . .	62
2.1.5	Derivadas temporales de una propiedad local $A$ . . . . .	65
<b>2.2</b>	<b>Descriptores de flujo escalares y vectoriales</b>	<b>67</b>
2.2.1	Trayectorias . . . . .	67
2.2.2	Líneas de corriente . . . . .	69
2.2.3	Vorticidad. . . . .	70
2.2.4	Dilatación. . . . .	70
2.2.5	Derivada temporal de la dilatación . . . . .	72
2.2.6	Divergencia de la velocidad $\mathbf{v}_s$ . . . . .	74
2.2.7	Teorema generalizado de transporte. . . . .	75
2.2.8	Teorema de transporte de Reynolds . . . . .	76
<b>2.3</b>	<b>Descriptores de flujo tensoriales</b>	<b>76</b>
2.3.1	Operador de deformación . . . . .	77
2.3.2	Tensor de deformación . . . . .	78
2.3.3	Significado físico de las componentes del tensor de deformación . . . . .	79
2.3.4	Tensor de rapidez de deformación . . . . .	80
2.3.5	Significado físico de las componentes del tensor de rapidez de deformación . . . . .	81
2.3.6	Diada de rotación local . . . . .	82

2.3.7	Tensor de vorticidad	83
2.3.8	Significado físico de las componentes del tensor de vorticidad	84
2.3.9	Relación entre la vorticidad y el tensor de vorticidad	85
<b>3</b>	<b>Dinámica de flujos isotérmicos de fluidos puros</b>	<b>89</b>
<b>3.1</b>	<b>El principio de conservación de la masa de un cuerpo</b>	<b>89</b>
3.1.1	Ecuación de continuidad	89
3.1.2	Condición de salto de masa.	91
3.1.3	Principio de balance de masa en una región fija del espacio	93
<b>3.2</b>	<b>Estado de esfuerzos en un fluido</b>	<b>94</b>
3.2.1	Leyes de Euler	94
3.2.2	Tensor de esfuerzos	97
<b>3.3</b>	<b>Balances del ímpetu y de momento del ímpetu</b>	<b>99</b>
3.3.1	Primera ley de Cauchy	99
3.3.2	Simetría del tensor de esfuerzos	100
3.3.3	Segunda ley de Cauchy para fluidos polares.	102
<b>3.4</b>	<b>Relaciones de comportamiento de los fluidos</b>	<b>103</b>
3.4.1	Presión y esfuerzos viscosos	103
3.4.2	Fluidos de Stokes	104
3.4.3	Fluidos newtonianos	106
3.4.4	Relaciones de comportamiento empíricas.	107
3.4.5	Relaciones de comportamiento para los fluidos viscoelásticos	109
<b>3.5</b>	<b>Ecuaciones de cambio locales de la mecánica de fluidos</b>	<b>112</b>
3.5.1	Ecuaciones de Navier-Stokes	113
3.5.2	Ecuaciones hiperbólicas de movimiento	113
3.5.3	Otras formas de las ecuaciones de movimiento	114
<b>3.6</b>	<b>Energía cinética de flujos isotérmicos</b>	<b>117</b>
3.6.1	Potenciales, fuerzas conservativas y rapidez de trabajo local	117
3.6.2	Ecuación de la energía cinética sobre una partícula material de fluido	118
3.6.3	Balance de la energía cinética	120
<b>4</b>	<b>Flujos alotérmicos de fluidos puros</b>	<b>125</b>
<b>4.1</b>	<b>Formas de la energía y sus modos de transferencia</b>	<b>125</b>
4.1.1	Energía cinética y energía interna	125
4.1.2	Calentamiento y flujo de trabajo a una partícula material $\xi$	127
<b>4.2</b>	<b>Balances de energía de fluidos puros</b>	<b>129</b>
4.2.1	Balance de energía interna de fluidos puros en flujos alotérmicos	129
4.2.2	Balance de entalpía y rapidez temporal del cambio de presión	133
4.2.3	Balance de energía total	134
4.2.4	Balance de energía total en función de la entalpía	135
<b>4.3</b>	<b>Balance de entropía y el segundo principio de la termodinámica</b>	<b>136</b>
4.3.1	Ecuación de Gibbs y expresión local de la entropía	136
4.3.2	Cantidades conservadas y cantidades no conservadas	137
4.3.3	Balance de entropía en flujos alotérmicos de fluidos puros	138
4.3.4	Segundo principio de la termodinámica y relaciones de comportamiento	139
4.3.5	Relaciones de comportamiento en el marco de la TPI lineal	140

<b>4.4</b>	<b>Cambios térmicos, variables, parámetros y aproximaciones</b>	<b>141</b>
4.4.1	Variables y parámetros en flujos alotérmicos	142
4.4.2	Flujos alotérmicos incompresibles	143
4.4.3	Aproximación de Boussinesq	143
<b>5</b>	<b>Cinemática y dinámica de flujos multicomponentes</b>	<b>145</b>
<b>5.1</b>	<b>Movimiento de una especie química en un fluido multicomponente</b>	<b>145</b>
5.1.1	Configuración y movimiento de una especie química	146
5.1.2	Derivadas temporales de los atributos de una especie química	147
5.1.3	Dilatación y teoremas de transporte para una especie química	148
<b>5.2</b>	<b>Balances de masa de una especie química</b>	<b>149</b>
5.2.1	Principio de balance de masa de una especie química	149
5.2.2	Condición de salto de masa de una especie química	149
5.2.3	Balances en unidades de concentración molar	151
<b>5.3</b>	<b>Cinemática de mezclas multicomponentes</b>	<b>151</b>
5.3.1	Propiedades aditivas de fluidos multicomponentes	151
5.3.2	Flujo medio y difusión de especies en mezclas multicomponentes	153
5.3.3	Condición de salto de masa de una mezcla multicomponente	154
<b>5.4</b>	<b>Cinemática de cuerpos multicomponentes</b>	<b>155</b>
5.4.1	El movimiento de cuerpos multicomponentes	156
5.4.2	Teorema de transporte para cuerpos multicomponentes	157
5.4.3	Conservación de la masa en flujos multicomponentes	157
5.4.4	Cantidades cinemáticas tensoriales de cuerpos multicomponentes	158
<b>5.5</b>	<b>Dinámica de cuerpos multicomponentes</b>	<b>159</b>
5.5.1	Leyes fundamentales del flujo de cuerpos multicomponentes	159
5.5.2	Balances de energía de cuerpos fluidos multicomponentes	161
5.5.3	Relaciones de comportamiento para el tensor de esfuerzos	162
<b>5.6</b>	<b>Relaciones de comportamiento para fluxes difusivos</b>	<b>162</b>
5.6.1	Difusión de Fick	165
5.6.2	Difusión multicomponente	167
5.6.3	Coeficiente de difusividad efectiva	167
5.6.4	Difusión de Maxwell-Stefan	169
5.6.5	Difusividad termodinámica	171
<b>5.7</b>	<b>Termodinámica de cuerpos multicomponentes</b>	<b>175</b>
5.7.1	Primera ley de la termodinámica de cuerpos multicomponentes	175
5.7.2	Entropía de cuerpos multicomponentes	176
5.7.3	Balance de entropía y segundo principio de la termodinámica	177
5.7.4	Flujos y fuerzas en la función de disipación	179
5.7.5	Ecuaciones fenomenológicas en el marco de la TPI lineal	184
<b>6</b>	<b>Flujos de electrolitos en campos eléctricos</b>	<b>187</b>
<b>6.1</b>	<b>Electromagnetismo</b>	<b>187</b>
6.1.1	Nota histórica	187
6.1.2	Ecuaciones de Maxwell en el espacio vacío (nivel molecular)	190
6.1.3	Fuerzas gravitacionales y fuerzas eléctricas	192
6.1.4	Distribución continua de la carga	194
6.1.5	Polarización y desplazamiento	195
6.1.6	Permitividad eléctrica	197

6.1.7	Ecuaciones de Maxwell para medios continuos (nivel local) . . . . .	198
6.1.8	Desacoplamiento de las fuerzas eléctricas y magnéticas . . . . .	198
<b>6.2</b>	<b>Electrocinemática de soluciones electrolíticas</b>	<b>199</b>
6.2.1	Especies electrolíticas . . . . .	199
6.2.2	Movimiento de los cuerpos puntuales iónicos o electrolíticos . . . . .	200
6.2.3	Principio de electroneutralidad . . . . .	201
6.2.4	Ecuación de conservación de la carga . . . . .	202
6.2.5	Densidad de flujo másico y densidad de corriente . . . . .	202
6.2.6	Convección, difusión y migración de electrolitos . . . . .	204
6.2.7	Migración y movilidad de iones en mezclas electrolíticas . . . . .	205
<b>6.3</b>	<b>Hidrostática y electrostática</b>	<b>207</b>
6.3.1	Potencial hidrostático de mezclas multicomponentes . . . . .	207
6.3.2	Potencial electrostático de mezclas electrolíticas . . . . .	210
6.3.3	Densidad superficial de carga desde el sólido . . . . .	211
6.3.4	Teoría de la doble capa eléctrica (DCE) . . . . .	213
6.3.5	Densidad superficial de carga desde la DCE . . . . .	219
<b>6.4</b>	<b>Electrohidrodinámica</b>	<b>221</b>
6.4.1	Balances del ímpetu de soluciones electrolíticas . . . . .	221
6.4.2	Energía cinética de soluciones electrolíticas . . . . .	222
6.4.3	Balance de energía total de soluciones electrolíticas . . . . .	222
6.4.4	Ecuación de la energía eléctrica aplicada a cuerpos electrolíticos . . . . .	223
<b>6.5</b>	<b>Termodinámica de cuerpos puntuales electrolíticos</b>	<b>225</b>
6.5.1	Energía interna de soluciones electrolíticas . . . . .	225
6.5.2	Entropía de soluciones electrolíticas . . . . .	225
6.5.3	Producción local de entropía y segundo principio de la termodinámica . . .	226



## Prefacio

Todas las grandes civilizaciones del mundo se han esforzado por comprenderlo y explicarlo; algunas situándose dentro del mundo, como parte de la misma existencia, de la misma vida; desde donde es posible afirmar que *la tierra no nos pertenece, más bien nosotros pertenecemos a la tierra*. El sentido de estas palabras, cuando son profunda convicción, ha sido base para la fundación ecológica de la convivencia y la historia de las comunidades insertas en estas civilizaciones. Otras civilizaciones han preferido situarse desde fuera del mundo, es decir, como amos y señores de todo lo existente, escudriñando en la naturaleza de las cosas para *asignarle sus leyes* y doblegarla a los deseos de estos supuestos dueños de todos y de todo, siguiendo el mandato *creced y multiplicaos, henchid la tierra y enseñoreaos de ella*. Esta convicción, también es muy profunda, ha arraigado como base para la explotación absurda e indiscriminada de la tierra, y ha confundido a otros seres humanos con recursos naturales, disponibles para la explotación, incluso entre los mismos integrantes de dicha civilización, y más aún cuando esos seres humanos son habitantes de otras culturas que fueron un día parte de formidables civilizaciones autónomas.

En este panorama el desarrollo de la ciencia, impulsado desde la civilización occidental, ha seguido ciertas pautas conocidas como método científico, que ha colaborado en lograr hazañas tecnológicas muy importantes, como los alunizajes, la elaboración de vacunas suficientes para toda la humanidad y la confirmación de predicciones de la física cuántica en el gran colisionador de hadrones. Hazañas similares han sido logradas también por otras civilizaciones, cuya grandeza nos resulta ahora incomprensible, ya que no nos hemos esforzado en comprenderlas en sus posibles significados del universo y en sus propios medios de conocimiento. Baste mencionar que nos sorprenden, aunque desdeñamos y trivializamos, algunos notables desarrollos que tenemos a la vista, como las porcelanas procedentes de hornos de alta temperatura hace más de dos mil años, las pirámides y los propósitos de su edificación en todas las civilizaciones con origen y desarrollo autónomo, la medicina china y de otros pueblos, la imprenta, la máquina de vapor, el conocimiento astronómico de la civilización del Anáhuac<sup>1</sup>, con el cual se corrigió el calendario europeo. Hay evidencias de muchos conocimientos de los cuales queda apenas algún registro, y hay otros cuyos

---

<sup>1</sup>Dos de las seis civilizaciones originarias en el mundo florecieron en América; el Cem Anáhuac se conoce también como Mesoamérica y el Abya Yala como Sudamérica, ver p. ej. León-Portilla (1980), cuadro comparativo, pags. 48-49.

registros se han perdido del todo, aunque persiste la grandeza de los logros que no pueden ser soslayados.

Hemos perdido, en particular, el cuerpo epistemológico de los conocimientos y técnicas de los pueblos de la civilización del Anáhuac para el manejo del agua y el aire, los dos fluidos vitales en los cuales vivimos inmersos, que por ello generan toda clase de reflexiones y observaciones en las más diversas culturas. La invasión y la ambición de los conquistadores no se auto-contuvieron y, en consecuencia, destruyeron la mayor parte de los registros de estos saberes, que hemos de recuperar por otros medios y con el apoyo de la misma ciencia occidental, que también es nuestra.

Las modernas universidades son eurocéntricas;<sup>2</sup> lo que en ellas discutimos sigue pautas coloniales, señaladas desde occidente, en gran medida porque el mundo entero se mimetizó en occidental, cada vez más, desde hace quinientos años. Hay civilizaciones, sin embargo, que conservan e incluso fortalecen sus culturas, como la india y la china. El empeño del conquistador ante ellos, contrariamente a lo que hizo en el Anáhuac y en Abya Yala, no pretendía borrar sus culturas con violencia de la faz de la tierra. Por estas particularidades es muy importante reconstruir los bloques de saberes comunitarios desde nuestra memoria colectiva que no pudo ser quemada con los códices, en las calles de la entonces incipiente ciudad de México.

En nuestro empeño por recordar, algunos indagamos en la ciencia actual; parece ser el camino largo, aunque el único que nos es dado recorrer, el único transitible, aunque haya otros caminos que desconocemos. Nuestro camino es señalado en estas páginas con detenimiento y no pretende dar otros pasos más que aquellos que somos capaces de explicar. Tampoco pretende que nuestros métodos y conocimientos sean el único modo de proceder racionalmente, pues otras maneras de comprender son posibles, pero no sabemos cómo transitar por esos caminos. Cuando yo era niño, tenía dificultades con las matemáticas, porque debía seguir procedimientos fuera de mi comprensión. El consejo de mi madre fue resolver los problemas como yo los entendiera, sin pretender seguir procedimientos incomprensibles que quedarán fuera de mis capacidades. Así lo hice entonces y aún sigo ese consejo, que me ayudó a decidir un futuro que tuvo mucho que ver con las matemáticas, en la ingeniería.

Este manuscrito inició como notas para el curso de *mecánica de fluidos avanzada*, que impartí en la UAM, desde el año de 1984, en adelante. Poco a poco, a través de los años y apoyado por las preguntas y las discusiones propuestas o motivadas por los estudiantes, se fueron fortaleciendo los tres primeros capítulos, que forman la base más amplia de un tradicional curso sobre los fundamentos mecánicos de los flujos de fluidos. En el programa aprobado del curso, estos capítulos son seguidos por otros capítulos donde se expone cierta gama de casos límite, que da lugar al desarrollo de lo que he dado en llamar *las teorías clásicas de los flujos de los fluidos*. Estas teorías, en las que se elaboran soluciones de las ecuaciones de movimiento para rangos específicos del número de Reynolds, en regiones con geometrías simples, bien determinadas, **no forman parte** de este manuscrito.

En este manuscrito se expone la teoría general, siguiendo el ordenamiento clásico de analizar primero la cinemática y luego la dinámica. En esto y en un capítulo introductorio de bases matemáticas, este escrito coincide y apoya el programa actual de la UEA (unidad de enseñanza-aprendizaje) de Mecánica de Fluidos del posgrado en ingeniería química. Luego de estos tres capítulos, el texto que se presenta correspondería a una reestructuración de los planes y programas de estudio de éste y de otro curso, que propongo como fundamentales para el posgrado de ingeniería química.

En efecto, en los programas de estudio actuales existe un curso de mecánica de fluidos y uno de transferencia de calor y masa, que generalmente se ofrecen de manera secuencial, aunque no son prerequisites, uno del otro. En mi opinión, estos cursos están sobrecargados de conceptos, pues tienen que abarcar, por una parte, la conceptualización de la teoría general de los fenómenos de

---

<sup>2</sup> Así las identifican actualmente filósofos críticos como Enrique Dussel y Boaventura de Souza Santos, a quienes citamos en la bibliografía.

transporte, con conceptos tales como partícula material de fluido, derivada material, hipótesis del medio continuo, hipótesis del equilibrio local, condiciones de salto y teorema generalizado del transporte, por mencionar los más sobresalientes. Además, quien estudia debe adquirir habilidades en el manejo de vectores y tensores, utilizar sus propiedades y los significados de sus operaciones, comprender y deducir las distintas formas que pueden adquirir las ecuaciones de balance y manejar una diversidad de clases de fluidos: ideales, viscosos, incompresibles y compresibles, plásticos y pseudoplásticos, viscoelásticos, etc. Todo esto, en la primera parte del curso, para saltar de allí, en la segunda parte del curso actual, a otra problemática relacionada con la simplificación de las ecuaciones de balance, la propuesta de condiciones iniciales y a la frontera y la búsqueda de soluciones únicas por una variedad de procedimientos que llevan a soluciones prototípicas, aplicaciones y extensiones de ellas, así como, si queda entre las prioridades del profesor, la solución numérica de algunos casos. Esto se repite para diversas consideraciones simplificadoras, guiadas principalmente por los rangos del número de Reynolds.

La propuesta, que implicaría el texto que aquí se presenta, consistiría en mantener el primer conjunto de conceptualizaciones, que es como se presentan en los primeros tres capítulos, pero luego, **en vez de saltar a la problemática relacionada con la solución de algunas clases de casos, se pondría profundizar en la conceptualización asociada a los tres primeros capítulos**, para comprender y relacionar mejor los conceptos más importantes, al utilizarlos para definir conceptos específicos de su clase, incorporando la termodinámica local y el tratamiento de mezclas multicomponentes y mezclas iónicas en campos eléctricos. Sobresalen dos de estos conceptos, que es conveniente señalar:

- Por una parte, *el flujo de trabajo tiene una parte conservativa y una parte disipativa*. De esta última se tiene un término reversible y otro irreversible. El término reversible está asociado a los cambios de volumen y desaparece al sustituir la ecuación de Gibbs-Duhem para despejar la entropía; es decir, no contribuye al incremento de la entropía. La parte irreversible equivale a la disipación viscosa y conduce a confirmar que la ley de Newton de la viscosidad, por ejemplo, satisface el segundo principio de la termodinámica.
- El otro concepto que sobresale es el de *partícula material o cuerpo puntual*, sobre el cual se aplica la hipótesis del equilibrio local. En el capítulo tres se discute su significado para los fluidos puros isotérmicos. En el capítulo cuatro se extiende y aclara su significado, para los fluidos puros alotérmicos, en el contexto de la aplicación local del primer principio de la termodinámica. En el capítulo cinco se define un nuevo concepto aplicable a mezclas de varias especies químicas: el de *cuerpo puntual multicomponente*, cuya velocidad coincide con la velocidad media de flujo local de la mezcla y en el capítulo seis se extiende este concepto para definir el de *cuerpo puntual multicomponente electroquímico*, aplicable a las partículas materiales que contienen iones. Este conjunto de puntualizaciones y extensiones razonadas, en mi opinión, ayuda a comprender conceptos muy importantes, como el de cuerpo puntual de los fluidos puros y los multicomponentes, sus relaciones con las ecuaciones locales de balance y con los principios de la termodinámica y la electroquímica, en una forma comprensible e integradora, para el conocimiento y la experiencia del estudiantado.

**El flujo de los fluidos tiene fundamentos mucho más amplios que sus fundamentos mecánicos.** Es importante tratar la diversidad de fuerzas que actúan en los flujos; desde luego las fuerzas mecánicas, pero también las fuerzas térmicas, las fuerzas químicas y las fuerzas electromagnéticas. Los fundamentos de los flujos están firmemente relacionados con la acción de todas estas fuerzas sobre el fluido, cuyo tratamiento es abordado por una diversidad de enfoques, destacando la mecánica, la termodinámica y la electroquímica.

Por lo anterior, considero conveniente la modificación a los planes de estudio con una nueva organización de dos cursos secuenciales, aplicados a los fluidos, con énfasis en los fundamentos. Estos dos cursos obligatorios podrían ser apoyados por el texto que aquí se entrega. Propongo

que el primer curso abarque los primeros cuatro capítulos y el segundo los dos restantes, que pueden incorporar un capítulo adicional de magnetohidrodinámica (MHD), debido a su creciente importancia para la elaboración y operación de instrumentos y aparatos. Además, los temas específicos considerados por las teorías clásicas pueden ser cursos optativos. Podemos mencionar algunos de ellos: (1) Estática de fluidos, donde se trate hidrostática, electrostática y magnetostática, (2) Flujos laminares y reptantes con diversas fuerzas impulsoras: mecánicas, térmicas, químicas y electromagnéticas (3) capa límite de movimiento, térmica, química, doble capa eléctrica, así como las soluciones potenciales lejos de las capas límites y (4) flujos turbulentos.

Sólo me resta hacer una síntesis de los principales aspectos que no son muy frecuentes de encontrar en los libros de docencia de su tipo, incluyendo algunos que son originales, a mi entender, porque no los he visto desarrollados en otros libros de texto.

El primer capítulo trata algunos fundamentos matemáticos de los flujos, como son los objetos que llamamos vectores y tensores. El aspecto que aquí se enfatiza está en considerar sus reglas de aplicación como un lenguaje por utilizar con propiedad. Abordamos la *notación vectorial-matricial*, porque proporciona mucha claridad a las operaciones que sistematizamos, más allá del tratamiento dado por Eisenman<sup>3</sup>, al grado de que definimos **múltiples productos mixtos** de tensores en una notación del álgebra matricial combinada con la notación vectorial de Gibbs. Así, es posible calcular el doble producto escalar al aplicar conjuntamente las propiedades de las matrices, así como las de los vectores y tensores, y extender el procedimiento para obtener dobles productos cruz-punto, punto-cruz y otros productos que relacionan vectores y tensores. Cabe aclarar que dicha notación vectorial-matricial no se encuentra en los libros de texto consultados y es un aspecto original de este libro. Por otra parte, el *Apéndice A* del Bird<sup>4</sup> contiene una excelente y concisa presentación de las operaciones vectoriales en notación indicial.

Del segundo capítulo destaca el tratamiento de las componentes de los tensores de segundo orden más usados en la mecánica de fluidos: primero definimos el tensor de deformación y la dádada de rotación local y luego encontramos tanto el tensor de rapidez de deformación como el tensor de vorticidad, al aplicar la derivación temporal a los primeros.<sup>5</sup> Siguiendo la metodología de Slattery y extendiendo sus alcances, analizamos el sentido físico de las componentes cartesianas de estos dos tensores. El teorema de transporte se establece a partir de una regla de transformación uno-a-uno muy general, para obtenerlo en su versión generalizada y luego encontrar el teorema de Reynolds como un caso particular. El teorema generalizado permite el tratamiento de las superficies de discontinuidad con transferencia de masa, con mayor claridad, al distinguir apropiadamente la velocidad del fluido y la velocidad de desplazamiento de la superficie.

El tercer capítulo trata la dinámica de los flujos isotérmicos. Se propone el tratamiento de los fluidos micropolares para ver cómo se rompe con la idea de la simetría del tensor de los esfuerzos viscosos. Se presenta de manera sencilla la elaboración modular de las relaciones de comportamiento para los fluidos viscoelásticos y se usa el fluido de Maxwell para obtener balances del ímpetu como EDP hiperbólicas. Muy significativamente, se analiza la diferencia entre las fuerzas conservativas y las no conservativas, estableciendo los nexos entre las últimas con los términos disipativos y entre las primeras con los potenciales de flujo. Se define el potencial de Bernoulli y se identifica la presión modificada como un potencial de flujo.

La distinción entre la disipación reversible y la irreversible sólo se completa en el capítulo cuarto donde, al proponer el balance de energía interna para un fluido puro en sistemas alotérmicos, resulta evidente el significado de los términos de disipación como incrementos de energía interna. Se introduce en este capítulo la relación de Gibbs-Duhem y se analizan sus consecuencias, tanto

<sup>3</sup>Uno de los escasos libros donde se presenta la notación vectorial-matricial.

<sup>4</sup>El libro *Fenómenos de transporte* (2006), de Bird, Stewart y Lightfoot es elegido como mi referencia guía en cuanto a notación y muchos conceptos claves, y es referido simplemente como "*el Bird*".

<sup>5</sup>No he encontrado esta manera de proceder para la definición del tensor rapidez de deformación y del tensor de vorticidad en la literatura del tema.

---

para la distinción entre la pérdida de trabajo reversible y la irreversible, como para comprobar que las relaciones de comportamiento de la viscosidad de Newton y de la conducción de energía térmica de Fourier satisfacen el segundo principio de la termodinámica.

En el capítulo quinto se tratan los flujos asociados a los potenciales químicos de mezclas homogéneas multicomponentes. Se establecen los conceptos de mezcla multicomponente y de cuerpo multicomponente y se analiza una diversidad de enfoques asociados a distintos coeficientes de difusión. También se amplía la aplicación del análisis de la entropía y la aplicación de la relación de Gibbs-Duhem para incluir los términos de disipación asociados a los procesos difusivos de diversas especies químicas en una mezcla homogénea.

En el capítulo sexto, finalmente, se extiende el tratamiento de los fluidos multicomponentes a los flujos de electrolitos en campos eléctricos. Se plantea cómo el electromagnetismo clásico da lugar a las descripciones más usadas en la electroquímica, definiendo primero el potencial electroquímico como un potencial electrostático, comparable al parámetro conocido como la presión modificada de la mecánica de los fluidos, cuyo valor constante determina el comportamiento hidrostático. De manera semejante, se encuentra que el potencial electrostático se mantiene constante en condiciones electrostáticas, explorando semejanzas entre el tratamiento de la hidrostática y la teoría de la doble capa eléctrica en la electrostática. Se presenta la incorporación de la energía eléctrica externa mediante un balance de energía eléctrica que, cuando se considera en el balance de entropía, se encuentra que la función de disipación en los flujos de electrolitos puede dar lugar a restricciones eléctricas que se expresan por medio del balance anterior, en términos de cantidades medibles. Esto deja varias puertas abiertas al estudio y la exploración independiente de los interesados quienes, como yo, más que buscar respuestas publicables, acicateados por las modas y las cuotas, disfrutamos las búsquedas y los encuentros del camino.

En retrospectiva, lo que inició algún día como un libro de texto para un curso típico de posgrado en mecánica de fluidos, se ha convertido en un estudio de los principales elementos que gobiernan el flujo de los fluidos, los cuales no se limitan a los temas de la mecánica. El tratamiento de las fuerzas que intervienen en el movimiento de los fluidos principió por considerar las fuerzas mecánicas, pero luego hemos incorporado las fuerzas térmicas asociadas a los cambios de la temperatura, luego las asociadas con la diversidad de especies químicas presentes, cuyas fluctuaciones térmicas producen también los fenómenos de difusión de unas especies en otras, es decir, las fuerzas químicas. Finalmente, consideramos también las fuerzas eléctricas; las internas que son los efectos de atracción y repulsión de las cargas de los materiales iónicos y las externas, que son los campos eléctricos impuestos desde el exterior a los fluidos. Sin embargo, no hemos tratado las fuerzas magnéticas, lo cual habría hecho necesario extender el contenido con un capítulo más sobre la magnetohidrodinámica (MHD), que es un nuevo campo de la ciencia y la tecnología, abierto por Hannes Arfvén quien, en 1942, dió a conocer un nuevo campo de exploración: unas ondas electromagnético-hidrodinámicas que hoy llevan su nombre. Estas ondas ocurren en la naturaleza, por ejemplo en la fusión nuclear y en las llamaradas solares. Es previsible que el estudio de los flujos generados por fuerzas MHD será cada día de mayor importancia por sus aplicaciones.

Agradezco a mis estudiantes, quienes con sus preguntas y observaciones me dieron respuestas durante años de trabajo. Nuestras discusiones están aquí, condensadas en palabras y en ideas que quieren alcanzar mayor claridad cuando alguien reconfigure las propias considerando las nuestras. Agradezco a mi madre su sabio consejo que ha iluminado mi vida; a mis profesores y muy significativamente a mi maestro, el Dr. Diego Bricio Hernández Castaños, hacer del conocimiento un diálogo libertario. Agradezco a mi padre, el maestro Salomón Soria, haberme mostrado, con su ejemplo, la diferencia entre un profesor y un Maestro. A ellos tres, quienes siguen viviendo mientras haya alguien que los nombre con cariño, va dedicado este trabajo. Agradezco a Juan Carlos Rodríguez Sierra haber escrito en LaTeX la primera versión del manuscrito y a Francisco Valdés Parada sus generosas enseñanzas que me permitieron seguir escribiendo en LaTeX, así

como su apoyo para la edición final del libro. Agradezco a mi compañera Sandra Araceli Cantoral Uriza, su apoyo invaluable que me ha dado la necesaria tranquilidad para concluir el trabajo en tiempo, aunque la forma depende más del deseo, ya urgente, de compartir estos pensamientos con quienes se interesen, para dedicarme a intentar una etapa más en la recuperación de nuestra memoria comunitaria y a la integración de la diversidad de formas del pensamiento que, desde mi punto de vista, trascienden posiblemente los enfoques científicos y también los holísticos tan de moda en la actualidad.

Agradezco de corazón la revisión del manuscrito, realizada por mi amigo, el profesor Humberto Vázquez Torres; su ojo avizor ha notado algunos errores y descuidos que son inevitables cuando, a fuerza de repetir la lectura, han venido a parecer invisibles. Agradezco a los revisores del manuscrito, nombrados por el comité editorial, hacerme notar las precisiones que era necesario incluir o modificar; todo ello a contribuido a mejorar el manuscrito. Sospecho que pueden permanecer errores e imprecisiones, por descuido o de concepto, que se deben seguramente a mis limitaciones; quedo en la mejor disposición de recibir los comentarios de quienes me benefician al hacérmelos notar, asegurándoles mi agradecimiento y respetuosa consideración. Estaré atento al diálogo y la comunicación con quienes se interesen en compartir sus experiencias sobre los temas tratados, para enriquecernos mutuamente con nuestros puntos de vista, que siempre son únicos e irrepetibles; me encuentro en la dirección electrónica [arxipelagos.uamiq@gmail.com](mailto:arxipelagos.uamiq@gmail.com)

Muchas de las vertientes seguidas en el paisaje que aquí se presenta, del análisis de los flujos, no se encuentran frecuentemente en un solo libro, el empeño en tratarlas en un sólo texto es, desde mi punto de vista, señalar la convergencia de una diversidad de estudios de matemáticas, mecánica, termodinámica y electroquímica en un solo propósito, casi tan amplio como la vida misma: fluir.

*San Baltazar Tetela, 12 de enero de 2022.  
vigésimo octavo aniversario de la manifestación popular de apoyo al EZLN,  
en la ciudad de México.*

# 1. Notaciones en el lenguaje de vectores y tensores

Es un hecho conocido que, en toda comunicación humana, usar el lenguaje apropiado facilita el entendimiento y enriquece la comprensión de lo expresado. También sabemos que el lenguaje propio de las ciencias físicas y químicas es el de las matemáticas, y es conveniente decir que, en este capítulo, sólo **proponemos algunos semas y sintagmas matemáticos que nos facilitan la descripción y predicción de las manifestaciones de los flujos de los fluidos**, de acuerdo a ciertos principios y simplificaciones de carácter científico, para las cuales los fluidos se aprecian como algunos medios continuos, con propiedades que podemos percibir sensorialmente y determinar con instrumentos adecuados, como termómetros, manómetros, viscosímetros, cámaras, anemómetros, conductímetros, etc... **El lenguaje matemático más apropiado para el estudio de los fundamentos del flujo de fluidos es el de los vectores y los tensores**, principalmente porque facilita la comprensión de los movimientos y fuerzas que se manifiestan en los fluidos y las superficies que los limitan. También porque permite representar compactamente grandes conjuntos de términos y operar con ellos en conjunto, de manera directa. Por estas razones, **este capítulo trata del significado de las principales operaciones vectoriales y tensoriales, de las reglas que deben cumplirse para su correcta ejecución y de las diversas notaciones que se usan** en la mayoría de los libros y revistas que tratan del flujo de fluidos, **señalando equivalencias entre algunas notaciones**. Por lo anterior, este capítulo es un resumen que **no sustituye, ni constituye en sí mismo, un curso de álgebra y cálculo vectorial**, sino un estudio de los semas y sintagmas que serán de utilidad para comprender el significado de los descriptores de los flujos y sus consecuencias.<sup>1</sup>

## 1.1 Operaciones vectoriales desde un punto de vista geométrico

### 1.1.1 ¿Qué son los vectores?

*Un vector es un segmento de línea dirigido.*

Los vectores pueden ser **libres, acotados o deslizantes**.

Dos **vectores libres** son iguales si y solo si tienen la misma longitud y la misma dirección.

<sup>1</sup>Dos excelentes tratados de vectores y tensores con aplicaciones son el libro de Borishenko y Tarapov (1968) y el de Aris (1962).

Dos vectores *son acotados* cuando parten del mismo punto.

Dos vectores acotados *son iguales* si y solo si tienen la misma dirección y la misma longitud.

*Dos vectores son deslizantes* si y solo si los dos extremos de cada uno de ellos están sobre la misma línea recta.

**Ejercicio 1.1** De los siguientes conceptos, ¿cuáles tienen representación vectorial? (a) peso, (b) calor específico, (c) energía interna, (d) momentum lineal, (e) rapidez, (f) velocidad, (g) intensidad del campo magnético, (h) aceleración de la gravedad, (i) energía cinética, (j) temperatura, (k) edad, (l) flujo de calor, (m) masa, (n) volumen específico, (ñ) gravedad específica. ■

**Ejercicio 1.2** Representa los siguientes términos como segmentos de línea dirigidos: (a) el desplazamiento de la luna relativo al centro de la tierra y el desplazamiento de la tierra relativo al centro del sol, (b) el desplazamiento de la luna relativo al centro del sol (c) la fuerza gravitacional sobre un aerolito, cuya masa es de 2,000 kg, entrando a la atmósfera terrestre, (d) la fuerza, en newtons, N sobre un motociclista que acelera de 0 a 100 km / h en 5 s. ■

### 1.1.2 Suma y diferencia de vectores

La **suma de dos o más vectores** se obtiene colocando los vectores, uno a continuación del otro, de modo que la punta del que antecede coincida con el inicio del siguiente, mientras cada uno conserva su dirección y sentido, ver figura 1.1. El vector suma o resultante es el vector que une el inicio del primer vector con la punta del último.

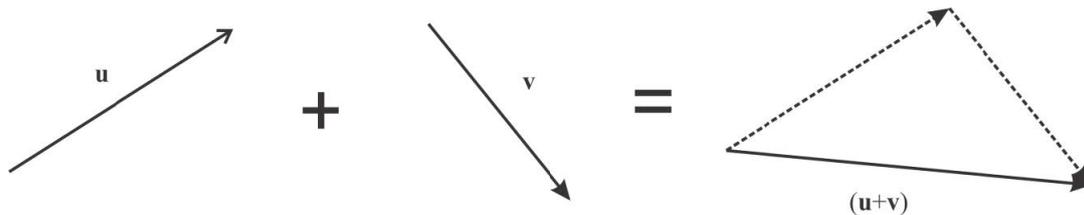


Figura 1.1: Suma de dos vectores.

La suma tiene propiedades:

i) asociativa,

$$\mathbf{u} + \mathbf{v} + \mathbf{w} = (\mathbf{u} + \mathbf{v}) + \mathbf{w} = \mathbf{u} + (\mathbf{v} + \mathbf{w}), \quad (1.1.1)$$

ii) conmutativa,

$$\mathbf{u} + \mathbf{v} + \mathbf{w} = \mathbf{u} + \mathbf{w} + \mathbf{v} = \mathbf{v} + \mathbf{u} + \mathbf{w} = \mathbf{v} + \mathbf{w} + \mathbf{u} = \mathbf{w} + \mathbf{u} + \mathbf{v} = \mathbf{w} + \mathbf{v} + \mathbf{u}. \quad (1.1.2)$$

La resultante de una suma es nula o cero cuando la punta del último vector coincide con el inicio del primero. Por ejemplo cuando  $\mathbf{u} + \mathbf{v} + \mathbf{w} + \mathbf{x} = \mathbf{0}$ .

Si la suma de dos vectores da cero:  $\mathbf{u} + \mathbf{v} = \mathbf{0}$ , decimos que el segundo vector es el negativo del primero:  $\mathbf{v} = -\mathbf{u}$ , es decir que  $\mathbf{v}$  tiene la misma longitud que  $\mathbf{u}$ , pero su punta coincide con el inicio de  $\mathbf{u}$  y viceversa. En otras palabras, el negativo del vector  $\mathbf{u}$  es un vector  $-\mathbf{u}$  de su misma magnitud, pero con dirección opuesta.

La **diferencia de dos vectores** corresponde a la suma del primero y el negativo del segundo:  $\mathbf{u} - \mathbf{v} = \mathbf{u} + (-\mathbf{v})$ , ver figura 1.2.

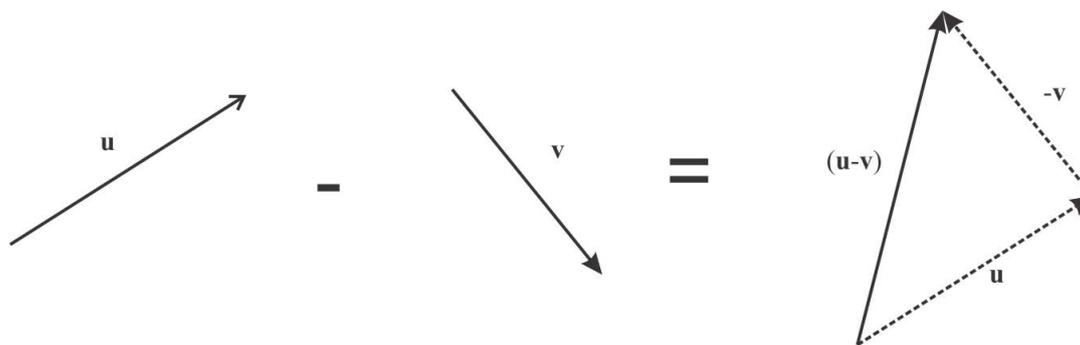


Figura 1.2: Diferencia de dos vectores.

**Ejercicio 1.3** Haciendo bosquejos, convéncete de las propiedades asociativa y conmutativa de la suma de vectores. Además, representa gráficamente la igualdad  $\mathbf{u} + \mathbf{v} + \mathbf{w} + \mathbf{x} = \mathbf{0}$ . ■

**Ejercicio 1.4** Un avión viaja  $300 \text{ km}$  al norte y luego  $200 \text{ km}$  a  $60^\circ$  al norte del oeste. Determina el movimiento resultante en forma gráfica y encuentra la distancia entre el punto inicial y el final, en línea recta. ■

**Ejercicio 1.5** Un satélite está sujeto a las fuerzas que se muestran en la figura 1.3. ¿Cuál es la fuerza requerida para que el satélite no se mueva? ■

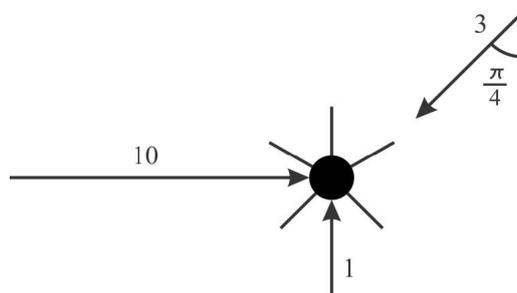


Figura 1.3: Fuerzas sobre un satélite (ejercicio 1.5).

### 1.1.3 Producto vectorial (producto cruz)

El producto vectorial tiene los siguientes tres elementos:

1. Dos vectores no-colineales  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{v}$ , que determinan un plano en el espacio euclidiano  $\mathbb{E}^3$ .
2. La dirección normal al plano es única y se le puede asociar un vector  $\mathbf{n}$  de longitud unitaria  $|\mathbf{n}| = 1$ , cuya dirección, positiva o negativa, se debe establecer mediante una convención.
3. El área del paralelepípedo generado por dos vectores no-colineales  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{v}$  es  $|\mathbf{u}||\mathbf{v}|\sin\theta$ , donde  $|\mathbf{u}|$  y  $|\mathbf{v}|$  son las longitudes de los vectores  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{v}$ , en tanto que  $\theta$  es el ángulo entre  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{v}$  (ver figura 1.4).

Definimos el **producto vectorial** de  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{v}$  como

**Definición 1.1.1 — Producto vectorial o rotación.** El producto vectorial de dos vectores  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{v}$  es un tercer vector, en la dirección ortogonal al plano generado por los dos vectores, cuya

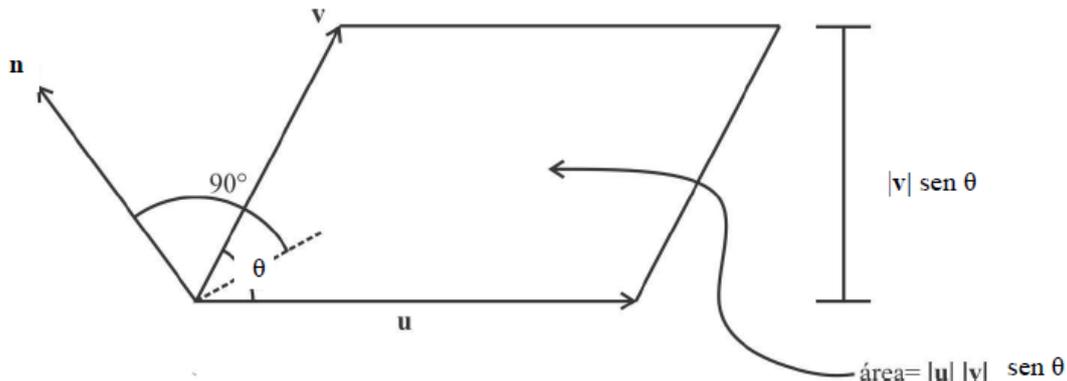


Figura 1.4: Interpretación geométrica del producto vectorial.

dirección se asigna de acuerdo con la regla de la mano derecha y cuya magnitud equivale al área del plano generado por los dos vectores (ver figura 1.4):

$$\mathbf{u} \times \mathbf{v} = |\mathbf{u}| |\mathbf{v}| \sin \theta \mathbf{n}. \quad (1.1.3)$$

La convención elegida para determinar la dirección normal  $\mathbf{n}$  es conocida como **la regla de la mano derecha**, ver la figura 1.5, es decir que  $\mathbf{n}$  apunta en la dirección del pulgar de la mano derecha (punto 1), cuando el vector  $\mathbf{u}$  (el primer vector del producto vectorial) está cercano a la palma de la mano, (punto 2), en tanto que  $\mathbf{v}$  (el segundo vector del producto vectorial) queda cercano a las puntas de los dedos de la mano derecha, (punto 3).

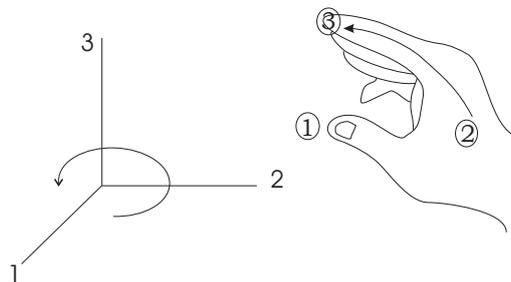


Figura 1.5: Regla de la mano derecha.

Por el contrario, el vector  $\mathbf{v} \times \mathbf{u}$  es un vector de magnitud también igual al área generada entre los vectores  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{v}$ , pero la dirección asociada a este producto vectorial es ahora la del vector unitario  $(-\mathbf{n})$ , es decir que aquí, el giro de la mano derecha conforme va del primer vector (ahora  $\mathbf{v}$ ) hacia el segundo (ahora  $\mathbf{u}$ ), apunta en la dirección opuesta a la del pulgar, es decir, apunta ahora en la dirección  $(-\mathbf{n})$ . Como resultado tenemos la propiedad de **antisimetría** del producto vectorial:

$$\mathbf{v} \times \mathbf{u} = -\mathbf{u} \times \mathbf{v} \quad (1.1.4)$$

**Ejercicio 1.6** Interpreta el producto  $\mathbf{u} \times \mathbf{v}$  como el momento angular de una fuerza  $\mathbf{v}$  por un brazo de palanca situado en  $\mathbf{u}$  con respecto al origen, cuya distancia perpendicular a la línea de acción de la fuerza es  $|\mathbf{u}| \sin \theta$  (ver figura 1.4). ■

**Ejercicio 1.7** Si  $\{\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}\}$  es un conjunto de vectores, ordenado por la regla de la mano derecha,

¿cuáles de los siguientes conjuntos están ordenados también según la regla de la mano derecha?  $\{\mathbf{v}, \mathbf{u}, \mathbf{w}\}$ ,  $\{\mathbf{w}, \mathbf{u}, \mathbf{v}\}$ ,  $\{\mathbf{w}, \mathbf{v}, \mathbf{u}\}$ ,  $\{\mathbf{u}, \mathbf{w}, \mathbf{v}\}$ ,  $\{\mathbf{v}, \mathbf{w}, \mathbf{u}\}$ . ■

### 1.1.4 Vectores axiales y vectores polares

Las cantidades que inicialmente hemos identificado como vectores tienen una magnitud asociada directamente a su intensidad. Además, su dirección está también unívocamente determinada por la línea de acción de dicha intensidad. Tales son los vectores de posición, la velocidad, una fuerza o un flux de calor. Todos ellos son **vectores polares**. Además,

**Definición 1.1.2 — vector axial.** el producto vectorial de dos vectores polares es un vector axial,

es decir, un vector axial tiene su dirección ortogonal al plano donde residen los dos vectores polares de los cuales procede. Esta es llamada dirección axial, en tanto que su magnitud depende de ambos vectores polares y del ángulo entre ellos.<sup>2</sup>

### 1.1.5 Multiplicación por un escalar

Si  $\mathbf{u}$  es un vector y  $\alpha$  un escalar, el vector  $\mathbf{v} = \alpha\mathbf{u}$  es paralelo a  $\mathbf{u}$  y su magnitud es  $\alpha$  veces la magnitud de  $\mathbf{u}$ .

La multiplicación por un escalar tiene las propiedades

distributiva:  $\alpha(\mathbf{u} + \mathbf{v}) = \alpha\mathbf{u} + \alpha\mathbf{v}$ ,  
 asociativa:  $\alpha(\beta\mathbf{u}) = (\alpha\beta)\mathbf{u}$  y  
 conmutativa:  $\alpha(\beta\mathbf{u}) = \beta(\alpha\mathbf{u})$

### 1.1.6 Dependencia lineal, vectores colineales y coplanares

**Definición 1.1.3 — Vectores colineales.**  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{v}$  son colineales si existen escalares  $(\alpha, \beta) \neq 0$ , tales que

$$\alpha\mathbf{u} + \beta\mathbf{v} = \mathbf{0}. \quad (1.1.5)$$

**Definición 1.1.4 — Vectores coplanares.**  $\mathbf{u}$ ,  $\mathbf{v}$  y  $\mathbf{w}$  son coplanares si existen escalares  $(\alpha, \beta, \gamma) \neq 0$ , tales que

$$\alpha\mathbf{u} + \beta\mathbf{v} + \gamma\mathbf{w} = \mathbf{0}. \quad (1.1.6)$$

**Definición 1.1.5 — Vectores linealmente dependientes.** El conjunto  $\{\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_n\}$  es linealmente dependiente si existen escalares  $(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ , **no todos cero**, tales que

$$\sum_{k=1}^n \alpha_k \mathbf{u}_k = \mathbf{0}. \quad (1.1.7)$$

**Ejercicio 1.8** Demuestre que los siguientes conjuntos de vectores son linealmente dependientes:  $\{\mathbf{u}, -\mathbf{u}\}$ ,  $\{\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{0}\}$ ,  $\{\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{u} - \mathbf{v}\}$ ,  $\{\mathbf{u}, \mathbf{v}, 2\mathbf{u} + 3\mathbf{v}\}$ . ■

**Ejercicio 1.9** Determine si los siguientes conjuntos son linealmente dependientes: (a) dos vectores cuya suma es cero, (b) dos vectores ortogonales, (c) dos vectores colineales, (d) los tres

<sup>2</sup>Landau y Lifshitz (1985), pp. 71-73, utilizan esta propiedad de intercambio entre vectores axiales y polares para proponer una elegante solución al flujo laminar de un fluido newtoniano alrededor de una esfera.

vectores de desplazamiento de las bolas de billar al hacer una carambola. ■

### 1.1.7 Producto escalar (producto punto)

Sean  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{v}$  dos vectores cuyas direcciones unitarias se definen como los vectores de magnitud uno en la dirección del vector original, es decir

$$\boldsymbol{\lambda}_u = \frac{\mathbf{u}}{|\mathbf{u}|} \quad \text{y} \quad \boldsymbol{\lambda}_v = \frac{\mathbf{v}}{|\mathbf{v}|} \quad (1.1.8)$$

Definimos la proyección de  $\boldsymbol{\lambda}_u$  en la dirección de  $\boldsymbol{\lambda}_v$ , que es igual a la proyección de  $\boldsymbol{\lambda}_v$  en la dirección de  $\boldsymbol{\lambda}_u$ , ver figura 1.6, como

**Definición 1.1.6 — Proyección de  $\boldsymbol{\lambda}_u$  en la dirección de  $\boldsymbol{\lambda}_v$ .**

$$\boldsymbol{\lambda}_u \cdot \boldsymbol{\lambda}_v = \boldsymbol{\lambda}_v \cdot \boldsymbol{\lambda}_u = \cos \theta. \quad (1.1.9)$$

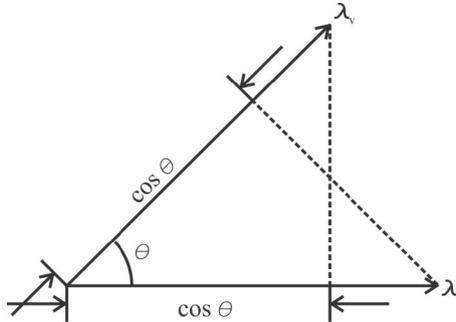


Figura 1.6: Proyección de uno de los dos vectores unitarios  $\boldsymbol{\lambda}_u$  o  $\boldsymbol{\lambda}_v$ , en el otro.

Sustituyendo la ecuación (1.1.8) en (1.1.9) y despejando tenemos

$$\frac{\mathbf{u}}{|\mathbf{u}|} \cdot \frac{\mathbf{v}}{|\mathbf{v}|} = \frac{\mathbf{v}}{|\mathbf{v}|} \cdot \frac{\mathbf{u}}{|\mathbf{u}|} = \frac{\mathbf{u} \cdot \mathbf{v}}{|\mathbf{u}||\mathbf{v}|} = \frac{\mathbf{v} \cdot \mathbf{u}}{|\mathbf{v}||\mathbf{u}|} = \cos \theta, \quad (1.1.10)$$

de donde definimos el **producto escalar o producto punto** de  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{v}$  como

**Definición 1.1.7 — Producto escalar o proyección.** El producto escalar de dos vectores equivale a la magnitud de uno de los dos vectores multiplicada por la magnitud de la proyección del otro en la dirección del primero.

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{v} = \mathbf{v} \cdot \mathbf{u} = |\mathbf{u}||\mathbf{v}| \cos \theta. \quad (1.1.11)$$

Una consecuencia directa de la definición del producto escalar es la posibilidad de calcular la magnitud de un vector, efectuando el producto escalar del vector consigo mismo, ya que entonces:

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{u} = |\mathbf{u}||\mathbf{u}| \cos(0) = |\mathbf{u}|^2. \quad (1.1.12)$$

### 1.1.8 Producto escalar de tres vectores (producto caja)

Consiste de dos productos que operan sobre tres vectores  $\mathbf{u}$ ,  $\mathbf{v}$  y  $\mathbf{w}$ . El primero es un producto cruz entre dos de los vectores ( $\mathbf{u} \times \mathbf{v}$ ), que da el área generada por los dos vectores, en la dirección ortogonal al plano de los dos vectores. El siguiente producto es escalar y representa la proyección del tercer vector  $\mathbf{w}$  en la dirección ortogonal al plano de los dos primeros vectores, dando un escalar equivalente al volumen del paralelepípedo generado por los tres vectores originales (volumen = área de la base  $\times$  altura), ver figura 1.7.

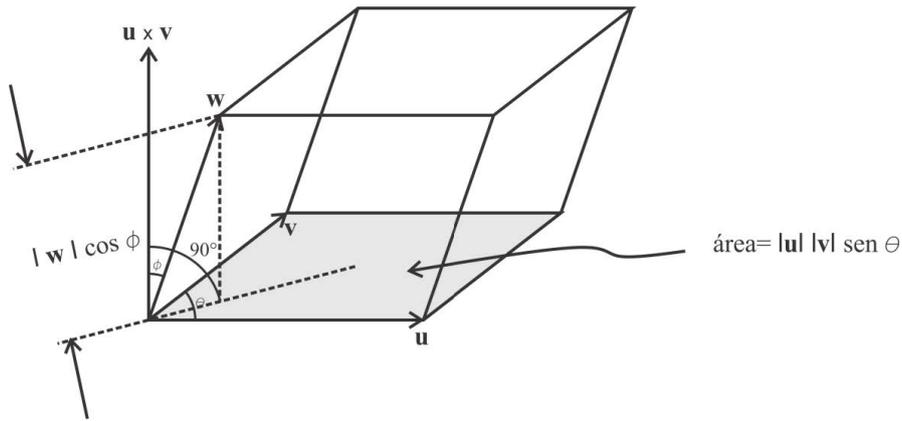


Figura 1.7: Producto escalar de tres vectores, o producto caja.

Cualquier cara del paralelepípedo puede tomarse como su base, cuidando la orientación de la dirección ortogonal al plano de la base elegida, de acuerdo con la regla de la mano derecha, ya que por la antisimetría del producto vectorial, ecuación (1.1.4), tenemos que  $(\mathbf{u} \times \mathbf{v}) \cdot \mathbf{w} = -(\mathbf{v} \times \mathbf{u}) \cdot \mathbf{w}$ . El **producto escalar de tres vectores** tiene la propiedad

$$\text{Volumen}(\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}) = (\mathbf{u} \times \mathbf{v}) \cdot \mathbf{w} = (\mathbf{w} \times \mathbf{u}) \cdot \mathbf{v} = (\mathbf{v} \times \mathbf{w}) \cdot \mathbf{u} \tag{1.1.13}$$

### 1.1.9 Productos vectoriales múltiples entre tres vectores

El producto vectorial  $\mathbf{u} \times \mathbf{v}$  es un vector ortogonal al plano generado por los vectores  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{v}$ . Entonces, el **doble producto vectorial**  $\mathbf{w} \times (\mathbf{u} \times \mathbf{v})$  es un vector ortogonal al plano generado por los vectores  $\mathbf{w}$  y  $\mathbf{u} \times \mathbf{v}$  y debe, por lo tanto, ser un vector que reside en el plano de  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{v}$ . Dicho vector se puede expresar como una combinación lineal de los dos vectores usados para definir dicho plano, es decir que  $\mathbf{w} \times (\mathbf{u} \times \mathbf{v}) = \alpha \mathbf{u} + \beta \mathbf{v}$ , ver Figura 1.8.

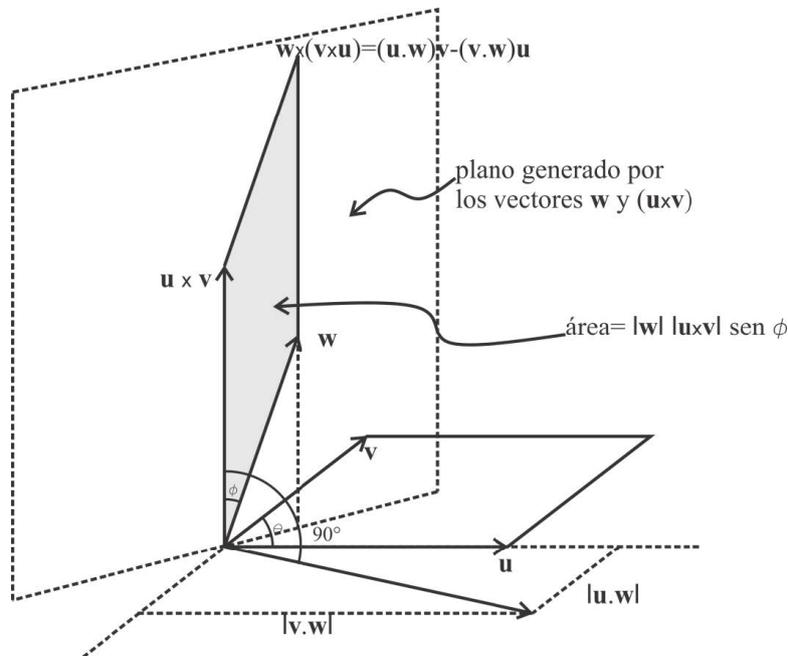


Figura 1.8: Doble producto vectorial de tres vectores

Como este vector es ortogonal a  $\mathbf{w}$ , su proyección en este último vector debe ser nula, es decir

que  $[\mathbf{w} \times (\mathbf{u} \times \mathbf{v})] \cdot \mathbf{w} = \alpha \mathbf{u} \cdot \mathbf{w} + \beta \mathbf{v} \cdot \mathbf{w} = 0$ . Si escogemos  $\alpha = \mathbf{v} \cdot \mathbf{w}$  y  $\beta = -\mathbf{u} \cdot \mathbf{w}$ , la igualdad anterior se satisface idénticamente, con lo que llegamos al resultado

$$\mathbf{w} \times (\mathbf{u} \times \mathbf{v}) = (\mathbf{v} \cdot \mathbf{w})\mathbf{u} - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{w})\mathbf{v} \quad (1.1.14)$$

Por la anti-simetría del producto vectorial, se satisface que

$$\mathbf{w} \times (\mathbf{v} \times \mathbf{u}) = (\mathbf{u} \cdot \mathbf{w})\mathbf{v} - (\mathbf{v} \cdot \mathbf{w})\mathbf{u}. \quad (1.1.15)$$

También, por la anti-simetría del producto vectorial, podemos encontrar que

$$\mathbf{w} \times (\mathbf{u} \times \mathbf{v}) = (\mathbf{v} \times \mathbf{u}) \times \mathbf{w}. \quad (1.1.16)$$

Comparando esta igualdad con la ecuación (1.1.14) y con la (1.1.15), podemos establecer como una regla mnemotécnica que, de los dos vectores que determinan el plano del vector resultante (los vectores  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{v}$ ), el más próximo al vector fuera de este plano (el vector  $\mathbf{w}$ ) tiene por coeficiente el producto escalar de los otros dos vectores, con signo positivo; en tanto que el coeficiente del otro vector que define el mismo plano (el vector más alejado de  $\mathbf{w}$ ), es el negativo del producto escalar de los otros dos vectores.

**Ejercicio 1.10** Demuestra el teorema de Pitágoras usando vectores. ■

## 1.2 Operación de vectores en representación matricial-vectorial

### 1.2.1 Independencia lineal y bases del espacio euclidiano $\mathbb{E}^3$

Hemos dicho que el conjunto de vectores  $\{\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_n\}$  es linealmente dependiente si se cumple la ecuación (1.1.7) para escalares  $(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ , **no todos cero**.

**Definición 1.2.1 — Conjunto de vectores linealmente independiente.** El conjunto de vectores  $\{\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_n\}$  es linealmente independiente si la combinación lineal  $\sum_{k=1}^n \alpha_k \mathbf{u}_k = \mathbf{0}$  **solo se satisface cuando** los coeficientes  $(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$  **son todos cero**.

Entonces decimos que el conjunto  $\{\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_n\}$  es un conjunto de vectores *linealmente independiente*.

**Definición 1.2.2 — Base.** Una base del espacio en  $\mathbb{E}^n$  es un conjunto dado de  $n$  vectores linealmente independientes.

Una base se elige para representar cualquier otro vector en  $\mathbb{E}^n$  como una combinación lineal de los vectores elegidos como base.

■ **Ejemplo 1.1 — Aplicación en  $\mathbb{E}^2$ .** Consideremos el resultado de la Sección anterior, por ejemplo la Ecuación (1.1.14), donde el vector resultante se puede expresar como una combinación lineal de los vectores  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{v}$ , es decir

$$\mathbf{w} \times (\mathbf{u} \times \mathbf{v}) = \mathbf{z} = \beta_1 \mathbf{u} + \beta_2 \mathbf{v} = (\mathbf{v} \cdot \mathbf{w})\mathbf{u} - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{w})\mathbf{v}. \quad (1.2.1)$$

Aquí es fácil ver que el conjunto  $\{\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{z}\}$  es linealmente dependiente, ya que  $\alpha_1 \mathbf{u} + \alpha_2 \mathbf{v} + \alpha_3 \mathbf{z} = \mathbf{0}$  se puede obtener sustituyendo la Ecuación (1.2.1) y factorizando, de donde tenemos que la igualdad a cero:  $(\alpha_1 + \alpha_3 \beta_1)\mathbf{u} + (\alpha_2 + \alpha_3 \beta_2)\mathbf{v}$  se cumple si  $\alpha_1/\alpha_3 = -\beta_1$  y  $\alpha_2/\alpha_3 = -\beta_2$ , para  $\alpha_3 \neq 0$ . Esto implica valores de  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  distintos de cero, ya que  $\beta_1$  y  $\beta_2$  son distintos de cero.

También es fácil ver que el conjunto  $\{\mathbf{u}, \mathbf{v}\}$  es linealmente independiente y puede ser definido como una base en  $\mathbb{E}^2$ . En efecto, la combinación lineal  $\alpha_1 \mathbf{u} + \alpha_2 \mathbf{v} = \mathbf{0}$  solo puede ser satisfecha si  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ . ■

**Bases cartesianas en  $\mathbb{E}^3$** 

Sean  $\mathbf{b}_k; k = 1, 2, 3$ , los vectores de una base en  $\mathbb{E}^3$ . La base  $\boldsymbol{\beta}^3 = \{\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3\}$  es ortogonal si

$$\mathbf{b}_j \cdot \mathbf{b}_k = 0; \forall k \neq j \quad (1.2.2)$$

Además, la base  $\boldsymbol{\beta}^3 = \{\mathbf{b}_k\}, k = 1, 2, 3$  está normalizada si cada uno de sus elementos, distintos de cero, tiene magnitud unitaria, es decir si

$$\mathbf{b}_k \cdot \mathbf{b}_k = |\mathbf{b}_k|^2 = 1; k = 1, 2, 3. \quad (1.2.3)$$

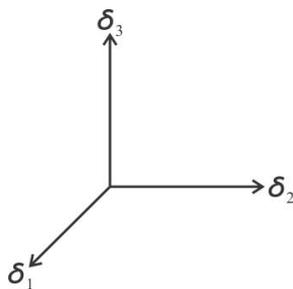
En un sistema de coordenadas rectangulares  $(x, y, z)$ , o equivalentemente  $(x_1, x_2, x_3)$ , definimos su **base cartesiana** como el conjunto de tres vectores mutuamente ortogonales, de magnitud unitaria  $\{\boldsymbol{\delta}_1, \boldsymbol{\delta}_2, \boldsymbol{\delta}_3\}$ , dirigidos en la dirección de los ejes coordenados.

**Definición 1.2.3** Una base de coordenadas rectangulares  $\boldsymbol{\rho}$  es un arreglo matricial de tres filas por una columna (el vector columna:  $[3 \times 1]$ ):

$$\boldsymbol{\rho} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\delta}_1 \\ \boldsymbol{\delta}_2 \\ \boldsymbol{\delta}_3 \end{pmatrix}, \quad (1.2.4)$$

que satisface **condiciones de ortonormalidad**.

En la figura 1.9 se muestra la base cartesiana en las coordenadas rectangulares  $(1, 2, 3)$ .



*Figura 1.9:* Base cartesiana  $\boldsymbol{\rho}$  de las coordenadas rectangulares  $(x_1, x_2, x_3)$

**1.2.2 Operaciones matriciales-vectoriales de bases cartesianas en  $\mathbb{E}^3$** 

Si aplicamos el **producto escalar o proyección** a  $\boldsymbol{\rho}$  por su transpuesta, el vector fila  $\boldsymbol{\rho}^T$ ,  $[1 \times 3]$ , tenemos el siguiente producto escalar matricial de la base cartesiana:

**Definición 1.2.4 — Matriz unitaria o delta de Kronecker.** Es la proyección de los elementos de la base cartesiana en sí misma, de modo que

$$\boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\rho}^T = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\delta}_1 \\ \boldsymbol{\delta}_2 \\ \boldsymbol{\delta}_3 \end{pmatrix} \cdot (\boldsymbol{\delta}_1 \boldsymbol{\delta}_2 \boldsymbol{\delta}_3) = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\delta}_1 \cdot \boldsymbol{\delta}_1 & \boldsymbol{\delta}_1 \cdot \boldsymbol{\delta}_2 & \boldsymbol{\delta}_1 \cdot \boldsymbol{\delta}_3 \\ \boldsymbol{\delta}_2 \cdot \boldsymbol{\delta}_1 & \boldsymbol{\delta}_2 \cdot \boldsymbol{\delta}_2 & \boldsymbol{\delta}_2 \cdot \boldsymbol{\delta}_3 \\ \boldsymbol{\delta}_3 \cdot \boldsymbol{\delta}_1 & \boldsymbol{\delta}_3 \cdot \boldsymbol{\delta}_2 & \boldsymbol{\delta}_3 \cdot \boldsymbol{\delta}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = [1], \quad (1.2.5)$$

lo cual consiste en multiplicar los elementos de las filas de la primera matriz por los elementos de las columnas de la segunda matriz. Este tipo de multiplicación entre ambos arreglos es el producto de matrices  $[3 \times 1][1 \times 3] = [3 \times 3]$ . Además, en su carácter vectorial, efectuar el producto escalar o producto punto, que es la proyección mutua del primer vector en el segundo por la proyección del

segundo en el primero, siendo en este caso la base ortonormal  $\boldsymbol{\rho}$ , determinamos el resultado como la **matriz unitaria**, que en la representación indicial se reconoce también, como el **tensor delta de Kronecker**  $\delta_{jk}$ :

$$\boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\rho}^T = [1] = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (1.2.6)$$

Como en esta sección estamos interesados en desarrollar la representación **matricial-vectorial**, reconocemos la matriz unitaria como el arreglo matricial  $[3 \times 3]$  con la unidad repetida en la diagonal principal, definida en (1.2.6) y reservamos el concepto de tensor para las ataduras o productos diádicos de los vectores de la base  $\boldsymbol{\rho}$ , de la siguiente sección. Por otra parte, si aplicamos el producto punto a los vectores de la base en la forma:

$$\boldsymbol{\rho}^T \cdot \boldsymbol{\rho} = (\boldsymbol{\delta}_1 \ \boldsymbol{\delta}_2 \ \boldsymbol{\delta}_3) \cdot \begin{pmatrix} \boldsymbol{\delta}_1 \\ \boldsymbol{\delta}_2 \\ \boldsymbol{\delta}_3 \end{pmatrix} = \boldsymbol{\delta}_1 \cdot \boldsymbol{\delta}_1 + \boldsymbol{\delta}_2 \cdot \boldsymbol{\delta}_2 + \boldsymbol{\delta}_3 \cdot \boldsymbol{\delta}_3 = \text{Tr}[1] = 3, \quad (1.2.7)$$

el resultado es un arreglo  $[1 \times 3][3 \times 1] = [1 \times 1]$ , es decir un escalar, al cual llamamos la **traza de la matriz unitaria**,  $\text{Tr}[1]$ , que corresponde a la suma de los elementos de su diagonal principal, con valor igual a tres.

El segundo producto que podemos aplicar a la base  $\boldsymbol{\rho}$  es el **producto vectorial o rotación**, de modo que obtenemos dos resultados; por una parte definimos

**Definición 1.2.5 — Matriz de Levi-Civita o matriz de rotación.** Es el producto

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\rho} \times \boldsymbol{\rho}^T &= \begin{pmatrix} \boldsymbol{\delta}_1 \\ \boldsymbol{\delta}_2 \\ \boldsymbol{\delta}_3 \end{pmatrix} \times (\boldsymbol{\delta}_1 \ \boldsymbol{\delta}_2 \ \boldsymbol{\delta}_3) = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\delta}_1 \times \boldsymbol{\delta}_1 & \boldsymbol{\delta}_1 \times \boldsymbol{\delta}_2 & \boldsymbol{\delta}_1 \times \boldsymbol{\delta}_3 \\ \boldsymbol{\delta}_2 \times \boldsymbol{\delta}_1 & \boldsymbol{\delta}_2 \times \boldsymbol{\delta}_2 & \boldsymbol{\delta}_2 \times \boldsymbol{\delta}_3 \\ \boldsymbol{\delta}_3 \times \boldsymbol{\delta}_1 & \boldsymbol{\delta}_3 \times \boldsymbol{\delta}_2 & \boldsymbol{\delta}_3 \times \boldsymbol{\delta}_3 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \boldsymbol{\delta}_3 & -\boldsymbol{\delta}_2 \\ -\boldsymbol{\delta}_3 & \mathbf{0} & \boldsymbol{\delta}_1 \\ \boldsymbol{\delta}_2 & -\boldsymbol{\delta}_1 & \mathbf{0} \end{pmatrix} = [\boldsymbol{\varepsilon}] = \boldsymbol{\varepsilon} \end{aligned} \quad (1.2.8)$$

y es también conocida en la notación indicial como el **símbolo de permutación**. Debemos asociar tres índices a este vector, los dos primeros corresponden a su posición en el arreglo de la matriz en (1.2.8) y el tercero aparece explícitamente como el del vector unitario que ocupa dicha posición, con el signo que le corresponde, de acuerdo con la regla de la mano derecha. Por otra parte, podemos construir también un producto vectorial de la base  $\boldsymbol{\rho}$  con su transpuesto en orden invertido con respecto a la operación anterior, es decir:

$$\boldsymbol{\rho}^T \times \boldsymbol{\rho} = (\boldsymbol{\delta}_1 \ \boldsymbol{\delta}_2 \ \boldsymbol{\delta}_3) \times \begin{pmatrix} \boldsymbol{\delta}_1 \\ \boldsymbol{\delta}_2 \\ \boldsymbol{\delta}_3 \end{pmatrix} = \boldsymbol{\delta}_1 \times \boldsymbol{\delta}_1 + \boldsymbol{\delta}_2 \times \boldsymbol{\delta}_2 + \boldsymbol{\delta}_3 \times \boldsymbol{\delta}_3 = \mathbf{0}, \quad (1.2.9)$$

El tercer producto que aplicamos a la base cartesiana  $\boldsymbol{\rho}$  es el **producto tensorial o atadura**, de manera que definimos:

**Definición 1.2.6 — Producto diádico, producto tensorial o atadura.** Es el producto que

surge de la yuxtaposición de los elementos de la base, de modo que

$$\boldsymbol{\rho}\boldsymbol{\rho}^T = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\delta}_1 \\ \boldsymbol{\delta}_2 \\ \boldsymbol{\delta}_3 \end{pmatrix} (\boldsymbol{\delta}_1 \ \boldsymbol{\delta}_2 \ \boldsymbol{\delta}_3) = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\delta}_1\boldsymbol{\delta}_1 & \boldsymbol{\delta}_1\boldsymbol{\delta}_2 & \boldsymbol{\delta}_1\boldsymbol{\delta}_3 \\ \boldsymbol{\delta}_2\boldsymbol{\delta}_1 & \boldsymbol{\delta}_2\boldsymbol{\delta}_2 & \boldsymbol{\delta}_2\boldsymbol{\delta}_3 \\ \boldsymbol{\delta}_3\boldsymbol{\delta}_1 & \boldsymbol{\delta}_3\boldsymbol{\delta}_2 & \boldsymbol{\delta}_3\boldsymbol{\delta}_3 \end{pmatrix} = \boldsymbol{\Delta}, \quad (1.2.10)$$

es la **matriz diádica o matriz de atadura**  $\boldsymbol{\Delta}$ , cuyas nueve componentes corresponden a las nueve díadas unitarias. Esta matriz diádica resulta en la matriz unidad o tensor unidad (delta de Kronecker) cuando se aplica un producto escalar entre los elementos de cada díada, proyectando mutuamente los elementos de la misma:  $[\boldsymbol{\Delta} \cdot] = \boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\rho}^T = [1] = \mathbf{1}$ . Además, resulta en la matriz de Levi-Civita, tensor de Levi-Civita o símbolo de permutación, cuando se aplica un producto vectorial entre los elementos de cada díada, determinando la dirección de la rotación de cada díada:  $[\boldsymbol{\Delta}_\times] = \boldsymbol{\rho} \times \boldsymbol{\rho}^T = [\boldsymbol{\varepsilon}] = \boldsymbol{\varepsilon}$ .

### 1.2.3 Representación matricial-vectorial de vectores

En la **notación matricial-vectorial**<sup>3</sup> cualquier vector en  $\mathbb{E}^3$  se representa multiplicando la base unitaria  $\boldsymbol{\rho}$  por un arreglo matricial que contiene tres números, que corresponden a los coeficientes de los vectores unitarios de la base  $\boldsymbol{\rho}$ , por los que cada uno de dichos vectores unitarios debe multiplicarse, para dar el vector deseado. Estos coeficientes son las componentes del vector en las direcciones correspondientes y se colocan en un arreglo matricial  $[3 \times 1]$ , de modo que el vector  $\mathbf{u}$  corresponde al producto matricial del vector fila  $\boldsymbol{\rho}^T$  por el vector columna de las componentes cartesianas de  $\mathbf{u}$ , entonces:

$$\mathbf{u} = \boldsymbol{\rho}^T [u] = \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} = (\boldsymbol{\delta}_1 \ \boldsymbol{\delta}_2 \ \boldsymbol{\delta}_3) \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} = \boldsymbol{\delta}_1 u_1 + \boldsymbol{\delta}_2 u_2 + \boldsymbol{\delta}_3 u_3 = \sum_{j=1}^3 \boldsymbol{\delta}_j u_j. \quad (1.2.11)$$

Existe otra representación del vector  $\mathbf{u}$ , por medio de su transpuesta, es decir:

$$\mathbf{u}^T = [u]^T \boldsymbol{\rho} = (u_1 \ u_2 \ u_3) \boldsymbol{\rho} = (u_1 \ u_2 \ u_3) \begin{pmatrix} \boldsymbol{\delta}_1 \\ \boldsymbol{\delta}_2 \\ \boldsymbol{\delta}_3 \end{pmatrix} = \boldsymbol{\delta}_1 u_1 + \boldsymbol{\delta}_2 u_2 + \boldsymbol{\delta}_3 u_3 = \sum_{j=1}^3 \boldsymbol{\delta}_j u_j. \quad (1.2.12)$$

Notamos aquí que la **representación matricial-vectorial** pone en evidencia que cualquier vector satisface la igualdad  $\mathbf{u} = \mathbf{u}^T$ , por lo que es equivalente representar el vector  $\mathbf{u}$  como el producto del arreglo de sus componentes por el arreglo de los vectores de la base, o viceversa. Lo importante es que, de sus dos elementos, el primero sea transpuesto, es decir, un arreglo  $[1 \times 3]$  y el segundo sea un arreglo  $[3 \times 1]$ , para que el resultado sea  $[1 \times 1]$ , es decir, la suma de las componentes del vector multiplicadas por los correspondientes vectores de la base, lo cual constituye su descomposición en esa base y corresponde a la representación del vector como la suma de sus tres componentes en coordenadas ortogonales. Podemos comprobar que las componentes de  $\mathbf{u}$  son sus proyecciones en las direcciones de los ejes coordenados, proyectando el vector en cada una de las direcciones de la base, es decir, aplicando el producto escalar al vector  $\mathbf{u}$  por el vector unitario  $\boldsymbol{\delta}_k$ ;  $k = 1, 2, 3$ , de donde tenemos:

$$\boldsymbol{\delta}_k \cdot \mathbf{u} = \boldsymbol{\delta}_k \cdot \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} = (\boldsymbol{\delta}_k \cdot \boldsymbol{\delta}_1 \ \boldsymbol{\delta}_k \cdot \boldsymbol{\delta}_2 \ \boldsymbol{\delta}_k \cdot \boldsymbol{\delta}_3) \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix}; \quad k = 1, 2, 3. \quad (1.2.13)$$

Por la ortonormalidad de la base  $\boldsymbol{\rho}$ , el vector fila de los productos internos de los vectores de la base se determina como un vector de ceros con un único elemento unitario; aquel que corresponde a la elección del valor de  $k$ , por ejemplo para  $k = 1$  tenemos  $\boldsymbol{\delta}_1 \cdot \boldsymbol{\rho}^T = (1 \ 0 \ 0)$  y de (1.2.13) resulta

<sup>3</sup>Eisenman (1963) es uno de los pocos autores que desarrollan la notación matricial-vectorial.

que  $\boldsymbol{\delta}_1 \cdot \mathbf{u} = u_1$ . En general, tenemos que  $\boldsymbol{\delta}_k \cdot \mathbf{u} = u_k$ ,  $k = 1, 2, 3$ . Así, las componentes del vector son sus proyecciones en las direcciones de los tres ejes coordenados.

En lo que sigue tendremos presente que

*en la representación matricial-vectorial de los vectores, se cumplen tanto las reglas de operación de las matrices, las cuales se efectúan sobre los arreglos matriciales, como las reglas que corresponden a los vectores, las cuales se aplican, específicamente, sobre los vectores de la base.*

La representación expandida de un vector en la forma (1.2.11) implica el uso de las reglas de multiplicación de matrices. Empleando la misma representación, vamos a desarrollar expresiones para efectuar la diversidad de operaciones que hemos definido anteriormente desde un punto de vista geométrico. Iniciaremos por la

### 1.2.4 Suma de vectores

Sean

$$\mathbf{u} = \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} = \boldsymbol{\rho}^T [u] = \sum_{j=1}^3 \boldsymbol{\delta}_j u_j \quad \text{y} \quad \mathbf{v} = \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = \boldsymbol{\rho}^T [v] = \sum_{j=1}^3 \boldsymbol{\delta}_j v_j \quad (1.2.14)$$

dos vectores en  $\mathbb{E}^3$ . Definimos su vector suma como la operación matricial:

$$\begin{aligned} \mathbf{u} + \mathbf{v} &= \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} + \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} u_1 + v_1 \\ u_2 + v_2 \\ u_3 + v_3 \end{pmatrix} = \boldsymbol{\rho}^T [u + v] \\ &= (u_1 + v_1)\boldsymbol{\delta}_1 + (u_2 + v_2)\boldsymbol{\delta}_2 + (u_3 + v_3)\boldsymbol{\delta}_3 = \sum_{j=1}^3 \boldsymbol{\delta}_j (u_j + v_j), \end{aligned} \quad (1.2.15)$$

donde la base unitaria  $\boldsymbol{\rho}^T$  se agrupó como factor común y luego se efectuó la suma matricial de las componentes de  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{v}$ .

### 1.2.5 Producto escalar o proyección de vectores

Entendemos el producto escalar de dos vectores  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{v}$ , en la notación matricial-vectorial, como la aplicación del producto punto al primer vector transpuesto por el segundo. En la expresión (1.2.16) el lado izquierdo representa la notación vectorial, llamada **notación de Gibbs**, la cual es independiente de los sistemas coordenados, seguida por la notación matricial-vectorial, donde al aplicar la identidad (1.2.6) se introduce la matriz unitaria, la cual es luego aplicada al arreglo de coeficientes  $[u]^T$  o al arreglo  $[v]$ , dando el producto matricial de un arreglo fila para  $[u]^T$  por un arreglo columna para  $[v]$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{u} \cdot \mathbf{v} &= (u_1 \ u_2 \ u_3) \boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = (u_1 \ u_2 \ u_3) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} \\ &= (u_1 \ u_2 \ u_3) \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = u_1 v_1 + u_2 v_2 + u_3 v_3 = \sum_{j=1}^3 u_j v_j. \end{aligned} \quad (1.2.16)$$

### 1.2.6 Producto vectorial o rotación de vectores

Entendemos el producto vectorial de dos vectores  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{v}$ , en la notación matricial-vectorial, como la aplicación del producto cruz al primer vector transpuesto por el segundo. Encontramos que

el tensor de Levi-Civita, definido en la Ecuación (1.2.8), puede ser sustituido, lo cual conduce a

$$\mathbf{u} \times \mathbf{v} = (u_1 \ u_2 \ u_3) \boldsymbol{\rho} \times \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = (u_1 \ u_2 \ u_3) \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \boldsymbol{\delta}_3 & -\boldsymbol{\delta}_2 \\ -\boldsymbol{\delta}_3 & \mathbf{0} & \boldsymbol{\delta}_1 \\ \boldsymbol{\delta}_2 & -\boldsymbol{\delta}_1 & \mathbf{0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix}, \quad (1.2.17)$$

que, al efectuar las multiplicaciones, nos lleva a:

$$\begin{aligned} \mathbf{u} \times \mathbf{v} &= (u_1 \ u_2 \ u_3) \begin{pmatrix} \boldsymbol{\delta}_3 v_2 - \boldsymbol{\delta}_2 v_3 \\ -\boldsymbol{\delta}_3 v_1 + \boldsymbol{\delta}_1 v_3 \\ \boldsymbol{\delta}_2 v_1 - \boldsymbol{\delta}_1 v_2 \end{pmatrix} \\ &= \boldsymbol{\delta}_3 u_1 v_2 - \boldsymbol{\delta}_2 u_1 v_3 - \boldsymbol{\delta}_3 u_2 v_1 + \boldsymbol{\delta}_1 u_2 v_3 + \boldsymbol{\delta}_2 u_3 v_1 - \boldsymbol{\delta}_1 u_3 v_2, \end{aligned} \quad (1.2.18)$$

donde se pueden reagrupar los términos, factorizando en los vectores unitarios y **expresando los factores como menores**,  $M_p$ ;  $p = 1, 2, 3$ , **de un determinante**, o como el vector resultante de dicho determinante resuelto por menores:

$$\begin{aligned} \mathbf{u} \times \mathbf{v} &= \boldsymbol{\delta}_1 (u_2 v_3 - u_3 v_2) + \boldsymbol{\delta}_2 (u_3 v_1 - u_1 v_3) + \boldsymbol{\delta}_3 (u_1 v_2 - u_2 v_1) \\ &= \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} M_1 \\ M_2 \\ M_3 \end{pmatrix} = \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} u_2 v_3 - u_3 v_2 \\ u_3 v_1 - u_1 v_3 \\ u_1 v_2 - u_2 v_1 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} \boldsymbol{\delta}_1 & \boldsymbol{\delta}_2 & \boldsymbol{\delta}_3 \\ u_1 & u_2 & u_3 \\ v_1 & v_2 & v_3 \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (1.2.19)$$

El último arreglo en la ecuación (1.2.19) equivale a proponer que **la operación matricial-vectorial corresponde**, en resumen, **a operar directamente sobre el determinante de las componentes de los dos vectores**.

## 1.2.7 Productos múltiples de vectores

### Producto escalar de tres vectores (producto caja)

Resulta de proyectar el tercer vector  $\mathbf{w}$ , en la dirección del producto vectorial  $\mathbf{u} \times \mathbf{v}$ , obtenido en (1.2.19):

$$\begin{aligned} \mathbf{w} \cdot (\mathbf{u} \times \mathbf{v}) &= (w_1 \ w_2 \ w_3) \boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} u_2 v_3 - u_3 v_2 \\ u_3 v_1 - u_1 v_3 \\ u_1 v_2 - u_2 v_1 \end{pmatrix} \\ (w_1 \ w_2 \ w_3) \begin{pmatrix} u_2 v_3 - u_3 v_2 \\ u_3 v_1 - u_1 v_3 \\ u_1 v_2 - u_2 v_1 \end{pmatrix} &= \begin{vmatrix} w_1 & w_2 & w_3 \\ u_1 & u_2 & u_3 \\ v_1 & v_2 & v_3 \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (1.2.20)$$

### Doble producto vectorial de tres vectores

Resulta de aplicar el producto cruz al vector  $\mathbf{w}$  transpuesto por el vector producto  $\mathbf{u} \times \mathbf{v}$ , desarrollado en (1.2.19):

$$\mathbf{w} \times (\mathbf{u} \times \mathbf{v}) = (w_1 \ w_2 \ w_3) \boldsymbol{\rho} \times \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} u_2 v_3 - u_3 v_2 \\ u_3 v_1 - u_1 v_3 \\ u_1 v_2 - u_2 v_1 \end{pmatrix} = (w_1 \ w_2 \ w_3) [\boldsymbol{\epsilon}] \begin{pmatrix} u_2 v_3 - u_3 v_2 \\ u_3 v_1 - u_1 v_3 \\ u_1 v_2 - u_2 v_1 \end{pmatrix}, \quad (1.2.21)$$

donde también se ha sustituido el tensor de Levi-Civita de la ecuación (1.2.8). Ahora se pueden desarrollar y agrupar los productos matriciales hasta obtener

$$\begin{aligned} \mathbf{w} \times (\mathbf{u} \times \mathbf{v}) &= (w_1 v_1 \ w_2 v_2 \ w_3 v_3) (u_1 \boldsymbol{\delta}_1 + u_2 \boldsymbol{\delta}_2 + u_3 \boldsymbol{\delta}_3) \\ &\quad - (w_1 u_1 \ w_2 u_2 \ w_3 u_3) (v_1 \boldsymbol{\delta}_1 + v_2 \boldsymbol{\delta}_2 + v_3 \boldsymbol{\delta}_3) = (\mathbf{w} \cdot \mathbf{v}) \mathbf{u} - (\mathbf{w} \cdot \mathbf{u}) \mathbf{v}, \end{aligned} \quad (1.2.22)$$

que es el resultado de la ecuación (1.1.14), expresado en términos de sus componentes de coordenadas rectangulares.

### 1.2.8 Producto diádico o atadura de dos vectores

Un tercer producto entre dos vectores es el **producto diádico, tensorial o atadura**. Consiste en reunir las direcciones de ambos vectores en un solo objeto, que obtiene así dos direcciones asociadas, una por cada uno de los dos vectores. El **producto atado** de dos vectores  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{v}$  es la aplicación de la **atadura del primer vector al segundo transpuesto**. La transposición es aplicable solamente a los vectores, como un recurso necesario al elaborar operaciones matriciales con ellos. Sustituyendo ambos vectores de la ecuación (1.2.14), tenemos que:

$$\begin{aligned} \mathbf{uv} &= \boldsymbol{\rho}^T [u] [v]^T \boldsymbol{\rho} = \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} (v_1 \ v_2 \ v_3) \boldsymbol{\rho} = \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} u_1 v_1 & u_1 v_2 & u_1 v_3 \\ u_2 v_1 & u_2 v_2 & u_2 v_3 \\ u_3 v_1 & u_3 v_2 & u_3 v_3 \end{pmatrix} \boldsymbol{\rho} = \boldsymbol{\rho}^T [uv] \boldsymbol{\rho} \\ &= [u]^T \boldsymbol{\rho} \boldsymbol{\rho}^T [v] = (u_1 \ u_2 \ u_3) \begin{pmatrix} \boldsymbol{\delta}_1 \boldsymbol{\delta}_1 & \boldsymbol{\delta}_1 \boldsymbol{\delta}_2 & \boldsymbol{\delta}_1 \boldsymbol{\delta}_3 \\ \boldsymbol{\delta}_2 \boldsymbol{\delta}_1 & \boldsymbol{\delta}_2 \boldsymbol{\delta}_2 & \boldsymbol{\delta}_2 \boldsymbol{\delta}_3 \\ \boldsymbol{\delta}_3 \boldsymbol{\delta}_1 & \boldsymbol{\delta}_3 \boldsymbol{\delta}_2 & \boldsymbol{\delta}_3 \boldsymbol{\delta}_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = [u]^T \boldsymbol{\Delta} [v]. \end{aligned} \quad (1.2.23)$$

En el primer renglón de la ecuación (1.2.23), se aplica la multiplicación matricial a las componentes de  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{v}$ , en la forma de un vector fila por un vector columna, es decir  $[3 \times 1][1 \times 3] = [3 \times 3]$ , resultando una **matriz de componentes**,  $[uv]$ , la cual se encuentra pre-multiplicada y post-multiplicada por los vectores de la base: el vector fila  $\boldsymbol{\rho}^T$  y el vector columna  $\boldsymbol{\rho}$ , respectivamente. En cambio, en el segundo renglón de la ecuación (1.2.23), antes de efectuar las multiplicaciones matriciales, se ha expresado cada uno de los vectores  $\mathbf{u}$  y  $\mathbf{v}$  en su forma transpuesta, de modo que  $\mathbf{u} = \mathbf{u}^T = [u] \boldsymbol{\rho}$  y  $\mathbf{v}^T = \mathbf{v} = \boldsymbol{\rho}^T [v]$ , quedando en el centro la **matriz de díadas de la base o tensor diádico**:  $\boldsymbol{\rho} \boldsymbol{\rho}^T = \boldsymbol{\Delta}$ , pre-multiplicado por la matriz fila de las componentes del vector  $\mathbf{u}$  y post-multiplicado por la matriz columna de las componentes del vector  $\mathbf{v}$ . Cualquiera de estos dos desarrollos, ya sea el del primer renglón o el del segundo, cuando se completan las multiplicaciones matriciales indicadas, conducen a un solo resultado final:

$$\mathbf{uv} = \boldsymbol{\rho}^T [uv] \boldsymbol{\rho} = [u]^T \boldsymbol{\Delta} [v] = \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \boldsymbol{\delta}_j \boldsymbol{\delta}_k u_j v_k, \quad (1.2.24)$$

sin embargo, las dos representaciones equivalentes:  $\boldsymbol{\rho}^T [uv] \boldsymbol{\rho} = [u]^T \boldsymbol{\Delta} [v]$  sólo son posibles para los **productos diádicos de vectores**.

## 1.3 Operación de tensores en representación matricial-vectorial

### 1.3.1 Tensores de segundo orden

Cuando la existencia de díadas ya no representa dos vectores distintos y separados aunque yuxtapuestos, sino **una sola entidad física con dos direcciones asociadas que corresponden a funciones vectoriales distintas, aunque inseparables**, entonces sólo es posible la primera de las dos representaciones matriciales-vectoriales del producto diádico representado en la ecuación (1.2.24). **Llamaremos tensores de segundo orden a estas entidades físicas con dos direcciones asociadas**. Tomemos como un ejemplo el **tensor de presiones o tensor de esfuerzos totales**  $\boldsymbol{\pi}$ , el cual tiene dos direcciones asociadas, por lo que puede escribirse como:

$$\boldsymbol{\pi} = \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} \pi_{11} & \pi_{12} & \pi_{13} \\ \pi_{21} & \pi_{22} & \pi_{23} \\ \pi_{31} & \pi_{32} & \pi_{33} \end{pmatrix} \boldsymbol{\rho} = \boldsymbol{\rho}^T [\boldsymbol{\pi}] \boldsymbol{\rho}, \quad (1.3.1)$$

sin embargo, **no es posible representarlo** en la forma  $[u]^T \Delta [v]$ . La primera dirección del tensor  $\boldsymbol{\pi}$  está asociada a la dirección de la superficie, en todo punto donde se aplica la presión, recordando que una superficie se orienta por su vector normal al plano tangente local. La segunda dirección del tensor  $\boldsymbol{\pi}$  está asociada a la magnitud y dirección de la presión aplicada.

En general, si  $\mathbf{T}$  es un tensor de segundo orden, podemos representarlo en términos de sus componentes en un sistema de coordenadas rectangulares como:

$$\mathbf{T} = \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix} \boldsymbol{\rho} = \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 T_{jk} \boldsymbol{\delta}_j \boldsymbol{\delta}_k. \quad (1.3.2)$$

Extenderemos a los tensores las operaciones del álgebra vectorial que hemos desarrollado arriba para los vectores. Hemos visto que en dichas operaciones se cumplen las reglas del álgebra de matrices, sobre los arreglos matriciales, así como las reglas del análisis vectorial, sobre los vectores de la base. Lo mismo aplica al análisis tensorial: sean  $\mathbf{T}$  y  $\mathbf{U}$  dos tensores de segundo orden, donde el primero está dado por (1.3.2) y el segundo por la siguiente expresión en sus componentes de coordenadas rectangulares:

$$\mathbf{U} = \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{21} & U_{22} & U_{23} \\ U_{31} & U_{32} & U_{33} \end{pmatrix} \boldsymbol{\rho} = \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 U_{jk} \boldsymbol{\delta}_j \boldsymbol{\delta}_k. \quad (1.3.3)$$

Antes de abordar las operaciones tensoriales más elaboradas, de esta sección, desarrollamos en la siguiente subsección las reglas de transformación de los vectores y los tensores de segundo orden, cuando son sujetos a rotaciones de los ejes coordenados.

### 1.3.2 Transformación de coordenadas de vectores y tensores

No todos los arreglos de tres cantidades escalares representan vectores, ni todos los arreglos  $[3 \times 3]$  representan tensores. Una condición necesaria para que dichos arreglos o matrices representen vectores o tensores es que correspondan a entidades del mundo físico con magnitudes y direcciones, como la representación geométrica que elaboramos, representando los vectores por medio de flechas. En la notación matricial-vectorial las direcciones se hacen explícitas en la presencia de la base unitaria, al definir los objetos que llamamos vectores. Si cambiamos el sistema coordenado, por ejemplo conservando el origen, pero haciendo girar los ejes con respecto a los **ejes coordenados anteriores**, los valores de las componentes del mismo vector, en el **nuevo sistema coordenado**, serán distintas. Sin embargo, el tamaño de los vectores y de los tensores, y sus orientaciones en el espacio físico, permanecerán fijas ante la rotación del sistema coordenado. En esta subsección aclaramos la relación entre los vectores y tensores del espacio físico, descritos en la notación de Gibbs, no sujetos a un sistema coordenado, con su descripción en términos de sus componentes y las relaciones que dicha entidad física establece, ante los cambios del sistema coordenado, que se somete a rotaciones de sus planos coordenados.

#### Rotación de coordenadas de un vector

En la notación de Gibbs, un vector que existe en el mundo físico tiene una representación matemática por medio de un símbolo, digamos  $\mathbf{u}$ . Si generamos un sistema coordenado rectangular, cuya base de vectores es  $\boldsymbol{\rho}$ , podemos expresar el vector  $\mathbf{u}$  como

$$\mathbf{u} = \boldsymbol{\rho}^T [u] = [u]^T \boldsymbol{\rho}. \quad (1.3.4)$$

Supongamos ahora que generamos una nueva base ortonormal  $\boldsymbol{\rho}'$ , mediante una rotación de, al menos, dos planos coordenados, tal que en esta nueva base

$$\mathbf{u} = \boldsymbol{\rho}'^T [u'] = [u']^T \boldsymbol{\rho}'. \quad (1.3.5)$$

Ahora, proyectamos el vector de la ecuación (1.3.4) en el sistema coordenado nuevo  $\boldsymbol{\rho}'$ , de modo que

$$\boldsymbol{\rho}' \cdot \mathbf{u} = [u'] = \boldsymbol{\rho}' \cdot \boldsymbol{\rho}^T [u]. \quad (1.3.6)$$

Aquí, la proyección de la nueva base en la anterior conduce a

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\rho}' \cdot \boldsymbol{\rho}^T &= \begin{pmatrix} \boldsymbol{\delta}'_1 \\ \boldsymbol{\delta}'_2 \\ \boldsymbol{\delta}'_3 \end{pmatrix} \cdot (\boldsymbol{\delta}_1 \ \boldsymbol{\delta}_2 \ \boldsymbol{\delta}_3) = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\delta}'_1 \cdot \boldsymbol{\delta}_1 & \boldsymbol{\delta}'_1 \cdot \boldsymbol{\delta}_2 & \boldsymbol{\delta}'_1 \cdot \boldsymbol{\delta}_3 \\ \boldsymbol{\delta}'_2 \cdot \boldsymbol{\delta}_1 & \boldsymbol{\delta}'_2 \cdot \boldsymbol{\delta}_2 & \boldsymbol{\delta}'_2 \cdot \boldsymbol{\delta}_3 \\ \boldsymbol{\delta}'_3 \cdot \boldsymbol{\delta}_1 & \boldsymbol{\delta}'_3 \cdot \boldsymbol{\delta}_2 & \boldsymbol{\delta}'_3 \cdot \boldsymbol{\delta}_3 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos(1', 1) & \cos(1', 2) & \cos(1', 3) \\ \cos(2', 1) & \cos(2', 2) & \cos(2', 3) \\ \cos(3', 1) & \cos(3', 2) & \cos(3', 3) \end{pmatrix} = [C], \end{aligned} \quad (1.3.7)$$

que es llamada la **matriz de los cosenos directores**  $[C]$  de la transformación directa. Esta transformación es llamada directa porque las componentes anteriores son cambiadas en las del nuevo sistema coordenado por la aplicación de  $[C]$ , cuando se efectúa la rotación del sistema de coordenadas. Aquí la notación  $(j', k)$  significa el ángulo formado entre el eje de coordenadas nuevo  $x'_j$ , cuya dirección es  $\boldsymbol{\delta}'_j$  y el eje de coordenadas anterior  $x_k$ , cuya dirección es  $\boldsymbol{\delta}_k$ . La expresión para esta rotación del sistema coordenado es:

$$[u'] = [C][u]. \quad (1.3.8)$$

La transformación inversa consiste en obtener las componentes anteriores,  $[u]$ , a partir de las componentes nuevas  $[u']$ . Una manera de hacerlo es encontrando la matriz inversa de los cosenos directores  $[C]^{-1}$  y multiplicando por ella la ecuación (1.3.8):

$$[C]^{-1}[u'] = [C]^{-1}[C][u], \quad \text{de donde} \quad [u] = [C]^{-1}[u']. \quad (1.3.9)$$

Otra forma de encontrar esta transformación inversa es seguir un procedimiento semejante al que se configuró a partir de la ecuación (1.3.4) para obtener la ecuación (1.3.8), pero ahora encontrando las componentes anteriores de  $\mathbf{u}$  multiplicando este vector, expresado en la ecuación (1.3.5), en términos de la base nueva, por la base anterior, de modo que

$$\boldsymbol{\rho} \cdot \mathbf{u} = [u] = \boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\rho}'^T [u'], \quad (1.3.10)$$

donde la proyección entre las bases resulta:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\rho}'^T &= \begin{pmatrix} \boldsymbol{\delta}_1 \\ \boldsymbol{\delta}_2 \\ \boldsymbol{\delta}_3 \end{pmatrix} \cdot (\boldsymbol{\delta}'_1 \ \boldsymbol{\delta}'_2 \ \boldsymbol{\delta}'_3) = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\delta}_1 \cdot \boldsymbol{\delta}'_1 & \boldsymbol{\delta}_1 \cdot \boldsymbol{\delta}'_2 & \boldsymbol{\delta}_1 \cdot \boldsymbol{\delta}'_3 \\ \boldsymbol{\delta}_2 \cdot \boldsymbol{\delta}'_1 & \boldsymbol{\delta}_2 \cdot \boldsymbol{\delta}'_2 & \boldsymbol{\delta}_2 \cdot \boldsymbol{\delta}'_3 \\ \boldsymbol{\delta}_3 \cdot \boldsymbol{\delta}'_1 & \boldsymbol{\delta}_3 \cdot \boldsymbol{\delta}'_2 & \boldsymbol{\delta}_3 \cdot \boldsymbol{\delta}'_3 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos(1, 1') & \cos(1, 2') & \cos(1, 3') \\ \cos(2, 1') & \cos(2, 2') & \cos(2, 3') \\ \cos(3, 1') & \cos(3, 2') & \cos(3, 3') \end{pmatrix} = [C]^T. \end{aligned} \quad (1.3.11)$$

Así, de la proyección  $\boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\rho}'^T$  resulta la matriz transpuesta de los cosenos directores de la transformación, de donde

$$[u] = [C]^T [u']. \quad (1.3.12)$$

Comparando la ecuación (1.3.12) con la segunda de (1.3.9), vemos que

$$[C]^{-1} = [C]^T. \quad (1.3.13)$$

La aplicación de matrices cuya inversa es igual a su transpuesta se conocen como **transformaciones ortogonales**, cual es el caso de esta rotación de sistemas coordenados.

### Rotación de coordenadas de un tensor de segundo orden

El procedimiento seguido para vectores puede ser aplicado a los tensores de segundo orden y órdenes superiores. Un tensor de segundo orden puede representarse en la notación de Gibbs e igualarse a sus componentes cartesianas en un sistema coordenado dado, como

$$\mathbf{T} = \boldsymbol{\rho}^T [T] \boldsymbol{\rho}, \quad (1.3.14)$$

de modo que sus componentes en el sistema coordenado nuevo son:

$$\boldsymbol{\rho}' \cdot \mathbf{T} \cdot \boldsymbol{\rho}'^T = [T'] = \boldsymbol{\rho}' \cdot \boldsymbol{\rho}^T [T] \boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\rho}'^T, \quad (1.3.15)$$

donde, considerando las proyecciones que dan la matriz de los cosenos directores  $[C]$ , así como  $[C]^T$ , ecuaciones (1.3.7) y (1.3.11), tenemos:

$$[T'] = [C][T][C]^T, \quad (1.3.16)$$

que es la **regla de la transformación directa de los tensores de segundo orden**, ante las rotaciones del sistema coordenado.

En las siguientes subsecciones elaboramos las operaciones vectoriales correspondientes a los tensores, definidos arriba, por las ecuaciones (1.3.2) y (1.3.3). También expresamos los resultados en la forma de las sumatorias que corresponden a ejecución de las operaciones matriciales indicadas representando, explícitamente, los vectores unitarios de la base  $\boldsymbol{\rho}$ .

**Ejercicio 1.11** Encontrar la regla de la transformación inversa de los tensores de segundo orden (1) utilizando la matriz inversa y (2) partiendo de las componentes del sistema coordenado nuevo. ■

### 1.3.3 Suma de tensores de segundo orden

La suma de tensores corresponde a factorizar los dos tensores, considerando las bases unitarias como factores comunes de la matriz de componentes, donde se suman las componentes correspondientes:

$$\mathbf{T} + \mathbf{U} = \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} T_{11} + U_{11} & T_{12} + U_{12} & T_{13} + U_{13} \\ T_{21} + U_{21} & T_{22} + U_{22} & T_{23} + U_{23} \\ T_{31} + U_{31} & T_{32} + U_{32} & T_{33} + U_{33} \end{pmatrix} \boldsymbol{\rho} = \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 (T_{jk} + U_{jk}) \boldsymbol{\delta}_j \boldsymbol{\delta}_k. \quad (1.3.17)$$

Podemos sumar entidades tensoriales del mismo orden aún cuando no sean tensores, por ejemplo un tensor de segundo orden con un producto diádico, como cuando  $\mathbf{U} = \mathbf{u}\mathbf{v}$ .

### 1.3.4 Simetría y anti-simetría de tensores

Un **tensor de segundo orden  $\mathbf{T}$  es simétrico** si  $\mathbf{T} = \mathbf{T}^T$ . En notación matricial-vectorial compacta el tensor de segundo orden y su simétrico, se escriben como:

$$\mathbf{T} = \boldsymbol{\rho}^T [T] \boldsymbol{\rho} \quad \text{y} \quad \mathbf{T}^T = \boldsymbol{\rho}^T [T]^T \boldsymbol{\rho}, \quad (1.3.18)$$

respectivamente, de modo que el estudio de la simetría, en los tensores de segundo orden, se reduce al estudio de la matriz de sus componentes en coordenadas cartesianas. Entonces, un tensor de segundo orden es simétrico si  $[T] = [T]^T$ . Además, todo tensor  $\mathbf{T}$  de segundo orden se puede representar como la suma de una parte simétrica  $\mathbf{S}$  y otra antisimétrica  $\mathbf{A}$ . Para **simetrizar un tensor**, lo separamos en dos mitades, es decir que  $\mathbf{T} = \frac{1}{2}\mathbf{T} + \frac{1}{2}\mathbf{T}$ , luego sumamos y restamos el tensor  $\frac{1}{2}\mathbf{T}^T$ , para obtener:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2}(\mathbf{T} + \mathbf{T}^T) \quad \text{y} \quad \mathbf{A} = \frac{1}{2}(\mathbf{T} - \mathbf{T}^T), \quad (1.3.19)$$

ya que resulta  $\mathbf{T} = \mathbf{S} + \mathbf{A}$ . En notación matricial-vectorial, esto significa que  $[T] = [S] + [A]$ , donde  $[S] = \frac{1}{2}([T] + [T]^T)$  y  $[A] = \frac{1}{2}([T] - [T]^T)$  y en notación indicial compacta se escribe como  $T_{jk} = S_{jk} + A_{jk}$ , donde  $S_{jk} = \frac{1}{2}(T_{jk} + T_{kj})$  y  $A_{jk} = \frac{1}{2}(T_{jk} - T_{kj})$ .

### 1.3.5 Producto escalar o proyección de tensores de segundo orden

El producto escalar de dos tensores de segundo orden se efectúa al aplicar el operador producto punto entre ambos tensores y actúa sobre las dos direcciones de la base  $\boldsymbol{\rho}$  más próximas al operador, una por cada uno de los tensores:

$$\begin{aligned} \mathbf{T} \cdot \mathbf{U} &= \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix} \boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{21} & U_{22} & U_{23} \\ U_{31} & U_{32} & U_{33} \end{pmatrix} \boldsymbol{\rho} \\ &= \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix} [1] \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{21} & U_{22} & U_{23} \\ U_{31} & U_{32} & U_{33} \end{pmatrix} \boldsymbol{\rho}. \end{aligned} \quad (1.3.20)$$

El producto de la matriz unitaria  $[1]$  por la matriz  $[U]$  es idéntico a  $[U]$  y cada elemento de la matriz producto  $[T][U]$  corresponde a la sumatoria de los elementos de una fila de  $[T]$  por una columna de  $[U]$ , como se muestra abajo:

$$\begin{aligned} \mathbf{T} \cdot \mathbf{U} &= \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} \sum_{p=1}^3 T_{1p}U_{p1} & \sum_{p=1}^3 T_{1p}U_{p2} & \sum_{p=1}^3 T_{1p}U_{p3} \\ \sum_{p=1}^3 T_{2p}U_{p1} & \sum_{p=1}^3 T_{2p}U_{p2} & \sum_{p=1}^3 T_{2p}U_{p3} \\ \sum_{p=1}^3 T_{3p}U_{p1} & \sum_{p=1}^3 T_{3p}U_{p2} & \sum_{p=1}^3 T_{3p}U_{p3} \end{pmatrix} \boldsymbol{\rho} \\ &= \sum_{p=1}^3 \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} T_{1p}U_{p1} & T_{1p}U_{p2} & T_{1p}U_{p3} \\ T_{2p}U_{p1} & T_{2p}U_{p2} & T_{2p}U_{p3} \\ T_{3p}U_{p1} & T_{3p}U_{p2} & T_{3p}U_{p3} \end{pmatrix} \boldsymbol{\rho} = \sum_{p=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \boldsymbol{\delta}_j \boldsymbol{\delta}_k T_{jp} U_{pk}. \end{aligned} \quad (1.3.21)$$

En el segundo renglón de la ecuación (1.3.21) se extrajeron las sumatorias en  $p$ , haciendo uso de la propiedad de la suma de matrices, ecuación (1.3.17). También se expresó el resultado en términos de sumatorias, donde **se debe conservar el orden de las díadas** que indican las características vectoriales de las componentes del producto, es decir, el vector unitario  $\boldsymbol{\delta}_j$  indica el primer carácter vectorial del resultado, que corresponde al primer índice del arreglo matricial de  $[T]$ , y el segundo carácter vectorial corresponde al vector unitario  $\boldsymbol{\delta}_k$  y al segundo índice del arreglo matricial  $[U]$ .

### 1.3.6 Producto vectorial o rotación de tensores de segundo orden

El producto vectorial de dos tensores de segundo orden se efectúa sustituyendo directamente las ecuaciones (1.3.2) y (1.3.3), con el operador producto cruz entre ellos:

$$\begin{aligned} \mathbf{T} \times \mathbf{U} &= \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix} \boldsymbol{\rho} \times \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{21} & U_{22} & U_{23} \\ U_{31} & U_{32} & U_{33} \end{pmatrix} \boldsymbol{\rho} \\ &= \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \boldsymbol{\delta}_3 & -\boldsymbol{\delta}_2 \\ -\boldsymbol{\delta}_3 & \mathbf{0} & \boldsymbol{\delta}_1 \\ \boldsymbol{\delta}_2 & -\boldsymbol{\delta}_1 & \mathbf{0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{21} & U_{22} & U_{23} \\ U_{31} & U_{32} & U_{33} \end{pmatrix} \boldsymbol{\rho}, \end{aligned} \quad (1.3.22)$$

En el segundo renglón aparece el vector de Levi-Civita en su forma matricial tomada de la ecuación (1.2.8), que conduce, después de varias operaciones matriciales a

$$\mathbf{T} \times \mathbf{U} = \boldsymbol{\rho}^T (\boldsymbol{\delta}_1 \mathbf{M}_1 + \boldsymbol{\delta}_2 \mathbf{M}_2 + \boldsymbol{\delta}_3 \mathbf{M}_3) \boldsymbol{\rho} = \boldsymbol{\rho}^T \left[ \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} \mathbf{M}_1 \\ \mathbf{M}_2 \\ \mathbf{M}_3 \end{pmatrix} \right] \boldsymbol{\rho} \quad (1.3.23)$$

que representa un tensor de tercer orden, cuya base  $\boldsymbol{\rho}$  de vectores unitarios se muestra explícitamente en la última expresión. Los arreglos  $\mathbf{M}_p$ ;  $p = 1, 2, 3$ , son:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_1 &= \begin{pmatrix} T_{12}U_{31} - T_{13}U_{21} & T_{12}U_{32} - T_{13}U_{22} & T_{12}U_{33} - T_{13}U_{23} \\ T_{22}U_{31} - T_{23}U_{21} & T_{22}U_{32} - T_{23}U_{22} & T_{22}U_{33} - T_{23}U_{23} \\ T_{32}U_{31} - T_{33}U_{21} & T_{32}U_{32} - T_{33}U_{22} & T_{32}U_{33} - T_{33}U_{23} \end{pmatrix} \\ \mathbf{M}_2 &= \begin{pmatrix} T_{13}U_{11} - T_{11}U_{31} & T_{13}U_{12} - T_{11}U_{32} & T_{13}U_{13} - T_{11}U_{33} \\ T_{23}U_{11} - T_{21}U_{31} & T_{23}U_{12} - T_{21}U_{32} & T_{23}U_{13} - T_{21}U_{33} \\ T_{33}U_{11} - T_{31}U_{31} & T_{33}U_{12} - T_{31}U_{32} & T_{33}U_{13} - T_{31}U_{33} \end{pmatrix} \\ \mathbf{M}_3 &= \begin{pmatrix} T_{11}U_{21} - T_{12}U_{11} & T_{11}U_{22} - T_{12}U_{12} & T_{11}U_{23} - T_{12}U_{13} \\ T_{21}U_{21} - T_{22}U_{11} & T_{21}U_{22} - T_{22}U_{12} & T_{21}U_{23} - T_{22}U_{13} \\ T_{31}U_{21} - T_{32}U_{11} & T_{31}U_{22} - T_{32}U_{12} & T_{31}U_{23} - T_{32}U_{13} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (1.3.24)$$

los cuales son matrices de productos de las componentes de ambos tensores, que pueden expresarse, para el elemento general  $jk$ -ésimo,  $M_p^{jk}$ , de cada matriz,  $p = 1, 2, 3$ , como los menores del determinante :

$$M_1^{jk} = T_{j2}U_{3k} - T_{j3}U_{2k} = \begin{vmatrix} T_{j2} & T_{j3} \\ U_{2k} & U_{3k} \end{vmatrix} \quad (a)$$

$$M_2^{jk} = T_{j3}U_{1k} - T_{j1}U_{3k} = - \begin{vmatrix} T_{j1} & T_{j3} \\ U_{1k} & U_{3k} \end{vmatrix} \quad (b) \quad (1.3.25)$$

$$M_3^{jk} = T_{j1}U_{2k} - T_{j2}U_{1k} = \begin{vmatrix} T_{j1} & T_{j2} \\ U_{1k} & U_{2k} \end{vmatrix} \quad (c)$$

Estos elementos,  $M_p^{jk}$ , tienen la estructura de **menores de determinantes**  $[3 \times 3]$ , es decir que  $j$  indica las filas y  $k$  las columnas de los elementos de las matrices  $\mathbf{M}_p$ , tales que  $\mathbf{M}_p = \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 M_p^{jk}$ . Entonces, sustituyendo estos elementos y expresando las sumatorias afuera de los vectores, por las propiedades de la suma de vectores y aplicando la base de coordenadas rectangulares, tenemos finalmente:

$$\mathbf{T} \times \mathbf{U} = \boldsymbol{\rho}^T \left[ \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 M_1^{jk} \\ \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 M_2^{jk} \\ \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 M_3^{jk} \end{pmatrix} \right] \boldsymbol{\rho} = \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \boldsymbol{\delta}_j \begin{vmatrix} \boldsymbol{\delta}_1 & \boldsymbol{\delta}_2 & \boldsymbol{\delta}_3 \\ T_{j1} & T_{j2} & T_{j3} \\ U_{1k} & U_{2k} & U_{3k} \end{vmatrix} \boldsymbol{\delta}_k \quad (1.3.26)$$

que corresponde a un tensor de tercer orden. La ecuación (1.3.26), a semejanza de la ecuación (1.2.19) para vectores, **es una representación matricial para calcular el producto vectorial de**

dos cantidades tensoriales por medio de determinantes. Es importante conservar el orden de las díadas unitarias y tríadas unitarias, pues el término en  $\delta_j \delta_1 \delta_k$  es, en general, distinto del término en  $\delta_k \delta_1 \delta_j$ . Cuando es cierto que los términos en las direcciones  $\delta_k \delta_1 \delta_j$  son iguales a los términos en las direcciones  $\delta_j \delta_1 \delta_k$  decimos que existe simetría en el producto vectorial  $\mathbf{T} \times \mathbf{U}$ .

**Ejercicio 1.12** Indaga sobre posibles propiedades de antisimetría de los productos vectoriales de dos tensores de segundo orden, es decir, si se satisface alguna de las igualdades,  $\mathbf{U} \times \mathbf{T} = -\mathbf{T} \times \mathbf{U}$  o  $\mathbf{U}^T \times \mathbf{T}^T = -\mathbf{T} \times \mathbf{U}$ . ■

**Ejercicio 1.13** Encuentra la representación matricial de los productos  $\mathbf{u} \cdot \mathbf{T}$ ,  $\mathbf{T} \cdot \mathbf{v}$ ,  $\mathbf{u} \times \mathbf{T}$ ,  $\mathbf{T} \times \mathbf{v}$ . ■

### 1.3.7 Producto tensorial o atado de tensores de segundo orden

Este producto consiste en hacer el atado de ambos tensores, colocándolos uno al lado del otro, de manera que sus direcciones quedarán atadas ordenadamente, primero las del primer tensor,  $\mathbf{T}$ , y a continuación las del segundo,  $\mathbf{U}$  como ocurrió con las direcciones del producto diádico de dos vectores. Entonces, para los tensores:

$$\mathbf{TU} = \boldsymbol{\rho}^T [T] \boldsymbol{\rho} \boldsymbol{\rho}^T [U] \boldsymbol{\rho} = \boldsymbol{\rho}^T [T] \Delta [U] \boldsymbol{\rho} = \sum_{j=1}^3 \sum_{p=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{q=1}^3 \delta_j \delta_p \delta_k \delta_q T_{jp} U_{kq}. \quad (1.3.27)$$

**Ejercicio 1.14** ¿Cuál podría ser una representación matricial-vectorial de un tensor de cuarto orden, tal como  $\boldsymbol{\mu} = \sum_{j=1}^3 \sum_{p=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{q=1}^3 \delta_j \delta_p \delta_k \delta_q \mu_{jpkq}$ , que es un tensor de viscosidad no-isotrópica con  $[3 \times 3 \times 3 \times 3] = [81]$  componentes? ■

## 1.4 Álgebra de vectores y tensores en notación indicial

El ejercicio anterior ilustra cómo la **notación matricial-vectorial** se hace complicada conforme las operaciones, aplicadas a entidades de mayor orden tensorial, se representan en la notación de matrices y vectores de la base explícitos. Hay varios recursos para simplificar la notación, el primero es evitar el uso explícito de la base  $\boldsymbol{\rho}$ , lo cual da lugar a una representación, simplemente **matricial**, llamada explícitamente **matricial-no-vectorial**. El segundo recurso es convertir todas las operaciones a la **notación indicial**, como en el último término de la ecuación (1.3.27). Esto requiere la definición indicial del tensor unitario de Kronecker y del tensor de permutación de Levi-Civita, entre otros símbolos.<sup>4</sup> La notación vectorial se simplifica con el uso de dos convenciones para simplificar los términos: la **convención sobre índices repetidos** y la **convención sobre índices libres**.

### 1.4.1 Representación indicial de vectores y tensores cartesianos

En la sección anterior hemos empleado el signo de sumatoria en la mayoría de los resultados, para representar operaciones repetidas para las tres componentes de un arreglo o para los tres vectores unitarios. En esta sección vamos a sistematizar el uso de índices en el manejo de vectores y tensores en coordenadas rectangulares.

<sup>4</sup>La notación indicial explícita es usada por Bird en un excelente *Apéndice A*, sobre las reglas del álgebra y el cálculo de tensores cartesianos, mucho en el sentido de un lenguaje, como también lo aplicamos aquí.

Representamos un vector en notación indicial, coincidiendo con su representación matricial en la ecuación (1.2.14), al compactar sus términos en una sumatoria, como se hace aquí:

$$\mathbf{u} = \sum_{j=1}^3 \delta_j u_j \quad \text{y} \quad \mathbf{v} = \sum_{j=1}^3 \delta_j v_j \quad (1.4.1)$$

También, representamos un tensor en notación indicial, compactando sus términos en una doble sumatoria, como en la ecuación (1.3.2):

$$\mathbf{T} = \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \delta_j \delta_k T_{jk} \quad \text{y} \quad \mathbf{U} = \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \delta_j \delta_k U_{jk} \quad (1.4.2)$$

Existen equivalencias en notación indicial, para todas las operaciones de vectores y tensores efectuados en la sección anterior, en notación matricial. Antes de indicar dichas equivalencias es conveniente referirnos a la diversidad de notaciones que se emplean comúnmente para representar a los vectores y tensores, con diversos grados de compactación, que es el propósito de la siguiente subsección.

### 1.4.2 Convenciones de índices repetidos y de índices libres

Ambas convenciones se utilizan para simplificar las notaciones de los vectores y los tensores, y sus operaciones.

La convención de los índices repetidos establece que

*un término, en el cual un subíndice aparece repetido, implica una sumatoria sobre dicho índice, sin necesidad de escribirla explícitamente.*

Entonces un vector  $\mathbf{u}$  y un tensor  $\mathbf{T}$  pueden escribirse, respectivamente, como:

$$\mathbf{u} = \delta_j u_j \quad \text{y} \quad \mathbf{T} = \delta_j \delta_k T_{jk}, \quad (1.4.3)$$

donde, al estar repetido el índice  $j$  del vector  $\mathbf{u}$ , se sobreentiende la sumatoria en  $j$  desde 1 hasta 3. De la misma manera, en el tensor  $\mathbf{T}$ , los índices  $j$  y  $k$  se encuentran repetidos, por lo que se sobreentiende una sumatoria sobre cada uno de estos dos índices, sin necesidad de expresar, explícitamente, dichas sumatorias.

Cuando utilizamos la convención de índices repetidos, si por alguna razón existe un índice repetido que no implica su sumatoria de 1 a 3, debemos **indicar explícitamente que la convención no aplica** a dicho término. Por ejemplo el término  $T_{jj}$  tiene el significado de  $\sum_{j=1}^3 T_{jj}$  si se usa la convención de índices repetidos, pero significa  $T_{11}, T_{22}$  o  $T_{33}$  **si se hace explícito que en ese caso no se aplica dicha convención.**

**La convención de índices libres** implica un grado más de compactación de la notación indicial, pues establece que, además de que los índices repetidos implican sumatorias,

*en un término, en el cual aparecen índices no repetidos, llamados índices libres, cada índice libre equivale a la dirección de un elemento vectorial.*

Así, bajo la convención de índices libres, la ecuación (1.4.3) daría:

$$\mathbf{u} = u_j \quad \text{y} \quad \mathbf{T} = T_{jk}. \quad (1.4.4)$$

Un ejemplo donde ambas convenciones encuentran aplicación simultánea, sería la expresión del producto escalar  $\mathbf{u} \cdot \mathbf{T}$ , donde tenemos:

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{T} = \sum_{j=1}^3 \sum_{p=1}^3 \sum_{k=1}^3 (\delta_j \cdot \delta_p) \delta_k u_j T_{pk} = \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \delta_k u_j T_{jk} = \delta_k u_j T_{jk} = u_j T_{jk}. \quad (1.4.5)$$

Aquí, cada igualdad está relacionada con la aplicación de una operación o una convención, así, a partir del producto escalar en la notación de Gibbs,  $\mathbf{u} \cdot \mathbf{T}$ , tenemos que:

1. Primera igualdad.-**Se representa el producto escalar en notación indicial:** El producto escalar  $\mathbf{u} \cdot \mathbf{T}$  se representa sustituyendo los factores a partir de las ecuaciones (1.4.1) y (1.4.2). En esta sustitución es importante que **los índices de los factores no coincidan los de uno con los del otro** (pues indicarían ya una suma sobre el índice repetido, la cual al inicio no existe). Por ello se ha cambiado el primer índice de  $\mathbf{T}$  del índice  $j$  que tiene en la ecuación (1.4.2) al índice  $p$ , que **no coincide con algún índice que esté siendo usado**. El índice se cambia tanto en el vector unitario  $\delta_j \rightarrow \delta_p$  como en la componente del tensor  $T_{jk} \rightarrow T_{pk}$ . El operador producto escalar o proyección queda ubicado entre el vector unitario del vector  $\mathbf{u}$  y el vector unitario de la primera dirección del tensor  $\mathbf{T}$ , agrupándolos, por conveniencia, con un paréntesis.
2. Segunda igualdad.-**Se efectúa el producto escalar**, notando que las proyecciones  $(\delta_j \cdot \delta_p)$  aportan un factor de 1 si  $j = p$ , y aportan un valor de cero si  $j \neq p$ . Por lo tanto, la doble sumatoria en  $j$  y en  $p$  se reduce a una sola sumatoria, aquella donde los factores o coeficientes valen 1, pues los otros tienen un valor de cero. Esta puede ser, indistintamente, la sumatoria en  $j$  o la sumatoria en  $p$ . Hemos elegido la primera y, consecuentemente, hemos cambiado el primer índice de  $T_{pk}$  a  $T_{jk}$ .
3. Tercera igualdad.-**Se aplica la convención de suma sobre índices repetidos**, eliminando los símbolos de las sumatorias. En el resultado se repiten ambos índices,  $j$  y  $k$ , el último se repite considerando la dirección unitaria  $\delta_k$ . Ambas sumatorias eliminadas se sobreentienden por estar sus índices repetidos.
4. Cuarta igualdad.-**Se aplica la convención de índices libres:** el índice no repetido,  $k$ , indica que, en este caso, la segunda dirección del tensor  $\mathbf{T}$  queda libre, es decir, tiene carácter vectorial. Ya no es necesario escribir el vector unitario  $\delta_k$  que indica dicho carácter vectorial.

En la práctica, los pasos intermedios son pasos mentales y utilizando las dos convenciones de índices libres y repetidos, podemos expresar, directamente, la igualdad  $\mathbf{u} \cdot \mathbf{T} = u_j T_{jk}$ . Conviene enfatizar que **el orden de los factores sí cambia el producto**, excepto si  $\mathbf{T}$  es un tensor simétrico, pero en general  $\mathbf{u} \cdot \mathbf{T} \neq \mathbf{T} \cdot \mathbf{u}$ .

**Ejercicio 1.15** Demostrar que  $\mathbf{u} \cdot \mathbf{T} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{u}$  si  $\mathbf{T}$  es simétrico y que  $\mathbf{T}$  es simétrico si  $\mathbf{T} = \mathbf{T}^T$ , o en notación indicial,  $T_{jk}$  es simétrico si  $T_{jk} = T_{kj}$ . ■

### 1.4.3 Tensor delta de Kronecker y tensor de Levy-Civita

En la representación indicial, el tensor delta de Kronecker se escribe  $\delta_{jk}$ ; significa la proyección de los vectores unitarios en sí mismos, corresponde al objeto resultante de la aplicación del producto escalar a la base  $\boldsymbol{\rho}$  y equivale a la matriz unitaria, ecuación (1.2.6), donde también:

$$\boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\rho}^T = \delta_j \cdot \delta_k = [1] = \delta_{jk} = \begin{cases} 1 & \text{si } j = k, \\ 0 & \text{si } j \neq k. \end{cases} \quad (1.4.6)$$

De manera similar, el tensor de Levi-Civita se relaciona con el símbolo de permutación  $\varepsilon_{ijk}$ , significa la rotación de los planos coordenados unitarios y corresponde a la aplicación del producto vectorial a la base  $\boldsymbol{\rho}$ , de modo que:

$$\boldsymbol{\rho} \times \boldsymbol{\rho}^T = \delta_i \times \delta_j = [\boldsymbol{\varepsilon}] = \varepsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 & \text{si } ijk \rightarrow 123, 231, 312, \\ -1 & \text{si } ijk \rightarrow 321, 213, 132, \\ 0 & \text{si } i = j, j = k \text{ o } k = i. \end{cases} \quad (1.4.7)$$

Las principales propiedades que relacionan los tensores de Kronecker y de Levi-Civita, considerando la notación de índices repetidos e índices libres, son:

$$\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{klm} = \delta_{il}\delta_{jm} - \delta_{im}\delta_{jl} \quad (1.4.8)$$

y

$$\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{kjm} = -2\delta_{im} \quad (1.4.9)$$

**Ejercicio 1.16** Demuestra la igualdad (1.4.9) a partir de la propiedad (1.4.8). ■

#### 1.4.4 Producto vectorial de dos tensores

La rotación en el plano generado por dos direcciones de dos tensores de segundo orden, como los definidos en la ecuación (1.4.2), se realiza aplicando el operador de producto vectorial y se ha realizado utilizando la notación matricial-vectorial en la subsección 1.3.6, cuyo resultado es la ecuación (1.3.26), que en **una notación mixta** se expresa como:

$$\mathbf{T} \times \mathbf{U} = \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \delta_j \begin{vmatrix} \delta_1 & \delta_2 & \delta_3 \\ T_{j1} & T_{j2} & T_{j3} \\ U_{1k} & U_{2k} & U_{3k} \end{vmatrix} \delta_k = \delta_j \begin{vmatrix} \delta_1 & \delta_2 & \delta_3 \\ T_{j1} & T_{j2} & T_{j3} \\ U_{1k} & U_{2k} & U_{3k} \end{vmatrix} \delta_k = \begin{vmatrix} \delta_1 & \delta_2 & \delta_3 \\ T_{j1} & T_{j2} & T_{j3} \\ U_{1k} & U_{2k} & U_{3k} \end{vmatrix} \quad (1.4.10)$$

La primera igualdad representa el resultado obtenido en la ecuación (1.4.2). El lado derecho de la segunda igualdad aplica la convención de índices repetidos y observamos que hay una tríada de vectores unitarios:  $\delta_j|\delta_1, \delta_2, \delta_3$ , o  $\delta_3|\delta_k$ , indicando con esta representación que el segundo vector está dado en la evaluación del determinante por menores, con respecto a la primera fila, ocupada por los vectores de la base. En el lado derecho de la tercera igualdad hemos eliminado los vectores unitarios  $\delta_j$  y  $\delta_k$ , ya que el primer índice de  $T_{jp}$  y el segundo de  $U_{pk}$  son índices libres y equivalen, por lo tanto, a componentes de vectores en esas direcciones. Llamamos mixta la notación del último determinante porque una dirección, que es la segunda, todavía aparece explícitamente en los vectores unitarios de la primera fila del determinante. La representación del producto vectorial como un determinante es muy fácil de recordar y muy sencilla de efectuar. Existe otra forma de llegar al **resultado completo en la notación indicial**. Sabiendo que el producto afecta los dos caracteres vectoriales más cercanos, es decir, las columnas de  $\mathbf{T}$  y las filas de  $\mathbf{U}$ , y considerando la definición del tensor  $\varepsilon$ , ecuación (1.2.8) y su aplicación en la ecuación (1.4.7), aplicando las convenciones de suma y de índices libres, tenemos:

$$\mathbf{T} \times \mathbf{U} = T_{ji}\varepsilon_{ipm}U_{pk}, \quad (1.4.11)$$

que tiene tres índices libres:  $m, j$  y  $k$  y representa, correctamente, un tensor de tercer orden. Así, evaluemos, como un ejemplo el caso de  $m = 1$ , es decir, la componente  $[\mathbf{T} \times \mathbf{U}]_{j1k}$ . Los términos de  $\varepsilon_{ip1}$  distintos de cero son dos:  $\varepsilon_{231} = 1$  y  $\varepsilon_{321} = -1$ , de modo que el término

$$[\mathbf{T} \times \mathbf{U}]_{j1k} = T_{j2}\varepsilon_{231}U_{3k} + T_{j3}\varepsilon_{321}U_{2k} = T_{j2}U_{3k} - T_{j3}U_{2k} = \begin{vmatrix} T_{j2} & T_{j3} \\ U_{2k} & U_{3k} \end{vmatrix} = M_1^{jk}, \quad (1.4.12)$$

ver ecuación (1.3.25)(a). Por otra parte, podemos calcular el coeficiente de  $\delta_1$  en la ecuación (1.4.10), es decir, **calcular el menor del primer elemento de la primera fila**, de donde resulta que

$$\delta_1[\mathbf{T} \times \mathbf{U}]_{j1k} = \delta_1 \begin{vmatrix} T_{j2} & T_{j3} \\ U_{2k} & U_{3k} \end{vmatrix} = \delta_1 M_1^{jk}, \quad (1.4.13)$$

con lo cual comprobamos que la forma indicial (1.4.11) equivale a la forma mixta (1.4.10) y podemos establecer la igualdad:

$$\mathbf{T} \times \mathbf{U} = \begin{vmatrix} \boldsymbol{\delta}_1 & \boldsymbol{\delta}_2 & \boldsymbol{\delta}_3 \\ T_{j1} & T_{j2} & T_{j3} \\ U_{1k} & U_{2k} & U_{3k} \end{vmatrix} = T_{ji} \boldsymbol{\epsilon}_{ipm} U_{pk}. \quad (1.4.14)$$

**Ejercicio 1.17** Encontrar la componente  $\boldsymbol{\delta}_3[\mathbf{T} \times \mathbf{U}^T]_{j3k}$  y compararla con  $\boldsymbol{\delta}_3[\mathbf{T} \times \mathbf{U}]_{j3k}$  y con  $\boldsymbol{\delta}_3[\mathbf{T}^T \times \mathbf{U}]_{j3k}$ . ■

### 1.4.5 Productos múltiples de dos tensores

El producto escalar de dos tensores de segundo orden, ecuación (1.3.21), tiene doble carácter vectorial, que se hace explícito en los vectores unitarios  $\boldsymbol{\delta}_j \boldsymbol{\delta}_k$ , en tanto que el producto vectorial entre dos tensores de segundo orden, ecuación (1.3.26), tiene triple carácter vectorial, explícito en los vectores unitarios  $\boldsymbol{\delta}_j \boldsymbol{\delta}_1$  o  $\boldsymbol{\delta}_2$  o  $\boldsymbol{\delta}_3 \boldsymbol{\delta}_k$ . Ambos casos son susceptibles, por lo tanto, de aplicarles nuevamente un operador producto escalar o vectorial, entre dos de sus direcciones, como haremos a continuación.

#### Doble producto escalar

Definimos el doble producto escalar de  $\mathbf{T}$  y  $\mathbf{U}$  a la aplicación del producto punto al resultado de (1.3.21), es decir:

$$\mathbf{T} : \mathbf{U} = \sum_{p=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{j=1}^3 (\boldsymbol{\delta}_j \cdot \boldsymbol{\delta}_k) T_{jp} U_{pk} = \sum_{p=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{j=1}^3 \delta_{jk} T_{jp} U_{pk} = \sum_{p=1}^3 \sum_{k=1}^3 T_{kp} U_{pk} = T_{kp} U_{pk} \quad (1.4.15)$$

Esta segunda aplicación del operador punto se ha realizado sobre los dos vectores remanentes del producto punto efectuado previamente.

Si efectuamos las operaciones solamente usando la representación indicial compacta, el primer producto punto que ha sido efectuado corresponde a la igualdad  $\mathbf{T} \cdot \mathbf{U} = T_{jp} U_{pk}$ . La aplicación del segundo producto punto corresponde, entonces, a la aplicación del tensor delta de Kronecker, en este caso  $\delta_{jk}$ , para conservar sólo los términos cuando  $j = k$  y eliminar aquellos cuando  $j \neq k$ , lo cual equivale a eliminar la sumatoria en  $j$  y cambiar el índice  $j$  por el índice  $k$ , o viceversa, es decir:

$$\mathbf{T} : \mathbf{U} = \delta_{jk} T_{jp} U_{pk} = T_{kp} U_{pk}. \quad (1.4.16)$$

Para la aplicación sucesiva de productos escalares y vectoriales, entre dos objetos tensoriales de órdenes  $m$  y  $n$ , seguiremos una

**Definición 1.4.1 — Regla de anidamiento.** Regula la aplicación de los productos múltiples entre dos objetos tensoriales, situados a los lados de una columna de operadores producto y consiste en la aplicación del producto en la posición inferior de la columna a los dos índices libres más cercanos, uno de cada uno de los dos objetos, y continua la aplicación de los productos en orden ascendente.

Podemos comprobar que dicha regla coincide con la convención que hemos usado, que se refiere a la actuación de los operadores vectoriales sobre los dos vectores más cercanos al operador, un vector a cada lado del operador. Así, en el resultado de la ecuación (1.4.15) o la (1.4.16), podemos notar la aplicación del primer producto punto en la presencia de los dos índices  $p$ , que son iguales y ocupan las posiciones más cercanas entre los dos tensores  $\mathbf{T}$  y  $\mathbf{U}$ . A continuación se encuentra el índice  $k$ , que corresponde al segundo producto escalar. Este índice también se repite

en los dos tensores  $\mathbf{T}$  y  $\mathbf{U}$ , de acuerdo con esta regla de anidamiento, cuya segunda característica es que procede de manera ascendente, es decir que el primer producto, que se efectúa entre los índices más cercanos, es el que ocupa la posición inferior de la columna de operadores; luego sigue el segundo operador en sentido ascendente, que se efectúa sobre los siguientes dos índices libres del anidamiento y así sucesivamente, con los operadores ordenados de manera ascendente y los vectores o índices libres más cercanos a la columna de los operadores entre los dos objetos tensoriales.

**Ejercicio 1.18** Sea  $\boldsymbol{\mu}$  un tensor de cuarto orden y  $\mathbf{T}$  un tensor de quinto orden. Expresar el producto  $\boldsymbol{\mu} : \mathbf{T}$  en notación indicial e indicar de qué orden es del objeto tensorial resultante. ■

#### Doble producto mixto punto-cruz

Definimos el doble producto mixto punto-cruz de dos tensores de segundo orden  $\mathbf{T}$  y  $\mathbf{U}$  a la aplicación del producto vectorial al resultado de (1.3.21), es decir:

$$\mathbf{T} \times \mathbf{U} = \sum_{p=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{j=1}^3 (\boldsymbol{\delta}_j \times \boldsymbol{\delta}_k) T_{jp} U_{pk} = \sum_{p=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{j=1}^3 \varepsilon_{jkm} T_{jp} U_{pk} = \varepsilon_{jkm} T_{jp} U_{pk}. \quad (1.4.17)$$

El resultado de este producto punto-cruz es un vector, que surge de la rotación efectuada por el producto cruz; es decir, tiene carácter vectorial, puesto que el único índice libre en el resultado es  $m$ . Podemos comprobar que este producto cumple la regla de anidamiento.

#### Dobles productos mixtos cruz-punto

Definimos el doble producto mixto cruz-punto de dos tensores de segundo orden  $\mathbf{T}$  y  $\mathbf{U}$  a la aplicación del **producto escalar anidado** al resultado de (1.4.14), es decir:

$$\mathbf{T} \times \mathbf{U} = \delta_{jk} \begin{vmatrix} \boldsymbol{\delta}_1 & \boldsymbol{\delta}_2 & \boldsymbol{\delta}_3 \\ T_{j1} & T_{j2} & T_{j3} \\ U_{1k} & U_{2k} & U_{3k} \end{vmatrix} = T_{ki} \varepsilon_{ipm} U_{pk} = \varepsilon_{ipm} T_{ki} U_{pk}. \quad (1.4.18)$$

Como el resultado es un vector, ya que el único índice libre es  $m$ , la posición del factor  $\varepsilon_{ipm}$  deja de ser importante, puesto que hay sumatorias implícitas para todos los demás índices, que son repetidos. Esto ha sido tomado en cuenta al proponer la última igualdad.

Sin embargo, ya que el producto vectorial de la ecuación (1.4.14), que es el punto de partida, tiene triple carácter vectorial, puesto que sus índices libres son  $j$ ,  $m$  y  $k$ , existen **otras dos posibilidades** de efectuar productos entre dos vectores, **las cuales no cumplen la regla de anidamiento**. En la primera, el producto punto se efectúa entre la primera dirección del primer tensor (dirección  $j$ ) y la dirección del vector axial que resulta del producto vectorial efectuado previamente (dirección  $m$ ), por lo que localizamos el producto punto entre estos dos objetos, en la notación de Gibbs:

$$\mathbf{T} \cdot \times \mathbf{U} = \delta_{jm} T_{ji} \varepsilon_{ipm} U_{pk} = \varepsilon_{ipj} T_{ji} U_{pk}. \quad (1.4.19)$$

En la segunda forma de un producto que no cumple con la regla de anidamiento, el producto punto se efectúa entre el vector axial que resultó del producto vectorial efectuado antes (dirección  $m$ ) y el carácter vectorial del segundo subíndice del tensor  $\mathbf{U}$  (dirección  $k$ ). Entonces:

$$\mathbf{T} \times \cdot \mathbf{U} = \delta_{mk} T_{ji} \varepsilon_{ipm} U_{pk} = \varepsilon_{ipk} T_{ji} U_{pk}. \quad (1.4.20)$$

**Ejercicio 1.19** Suponiendo que las direcciones de  $\mathbf{T}$  y  $\mathbf{U}$  son polares, convéncete de que el resultado del producto cruz-punto, ecuación (1.4.18) es un vector axial. ■

**Ejercicio 1.20** Si las direcciones de  $\mathbf{T}$  y  $\mathbf{U}$  son polares, ¿cuál es la naturaleza axial o polar de los vectores resultantes de los dobles productos no-anidados, dados por las ecuaciones (1.4.19) y (1.4.20)? ■

**Ejercicio 1.21** Encuentra el vector diferencia  $\mathbf{d}$  entre los vectores que resultan de las ecuaciones (1.4.17) y (1.4.18) y exprésalo en notación de Gibbs, con un solo producto vectorial. Definimos  $\mathbf{d} = \mathbf{T} \times \mathbf{U} - \mathbf{T} \times \mathbf{U}$ . ■

**Ejercicio 1.22** Encuentra el vector diferencia  $\mathbf{d}'$  entre los vectores que resultan de las Ecuaciones (1.4.19) y (1.4.20) y exprésalo en notación de Gibbs, con un solo producto vectorial. Definimos  $\mathbf{d}' = \mathbf{T} \cdot \times \mathbf{U} - \mathbf{T} \times \cdot \mathbf{U}$ . ■

### Doble producto vectorial

Partiendo nuevamente del producto vectorial de dos tensores de segundo orden, ecuación (1.4.14), efectuaremos una segunda aplicación de producto vectorial, siguiendo la regla de anidamiento:

$$\mathbf{T} \times \mathbf{U} = \varepsilon_{jks} \begin{vmatrix} \delta_1 & \delta_2 & \delta_3 \\ T_{j1} & T_{j2} & T_{j3} \\ U_{1k} & U_{2k} & U_{3k} \end{vmatrix} = \varepsilon_{jks} T_{ji} \varepsilon_{ipm} U_{pk} = \varepsilon_{jks} \varepsilon_{ipm} T_{ji} U_{pk}. \quad (1.4.21)$$

El resultado tiene dos índices libres,  $s$  y  $m$ , que corresponden a los dos vectores axiales que representan las rotaciones indicadas por los dos productos vectoriales.

### Producto escalar del doble producto vectorial de dos tensores de segundo orden

Podemos efectuar la contracción de los dos vectores axiales que resultan de los dos productos vectoriales de la ecuación (1.4.21). No es posible realizar esta aplicación siguiendo la regla de anidamiento, ya que con los dos productos vectoriales previos se han agotado los índices de ambos tensores. El producto punto por efectuar se debe aplicar entre los dos vectores existentes, que son resultados de las rotaciones previamente aplicadas. Siguiendo la convención de que los productos se indican situando su símbolo entre los dos vectores a los cuales se aplica, expresamos el producto escalar del doble producto vectorial de dos tensores de segundo orden como la aplicación del producto punto al resultado de la ecuación (1.4.21), que tiene doble característica vectorial:

$$\mathbf{T} \times \mathbf{U} = \delta_{sm} \varepsilon_{jks} \begin{vmatrix} \delta_1 & \delta_2 & \delta_3 \\ T_{j1} & T_{j2} & T_{j3} \\ U_{1k} & U_{2k} & U_{3k} \end{vmatrix} = \delta_{sm} \varepsilon_{jks} T_{ji} \varepsilon_{ipm} U_{pk} = \varepsilon_{jkm} \varepsilon_{ipm} T_{ji} U_{pk}. \quad (1.4.22)$$

El resultado de este producto múltiple es un escalar, que es característico de los tensores originales  $\mathbf{T}$  y  $\mathbf{U}$ .

**Ejercicio 1.23** Utilizando la propiedad (1.4.8), desarrolla el resultado de la ecuación (1.4.22) y expresa su resultado en la notación de Gibbs. ■

## 1.4.6 Invariantes de vectores y de tensores de segundo orden

En la subsección 1.3.2 encontramos las reglas de transformación de los vectores y tensores de segundo orden, ante las rotaciones de los planos coordenados. Las reglas encontradas, mediante el uso de la matriz de los cosenos directores  $[C]$  nos permiten caracterizar los objetos físicos llamados vectores y tensores, los cuales, en principio, se representan en la notación de Gibbs, la cual no está asociada a sistema coordenado alguno. La existencia física de estos objetos, los vectores y

los tensores, a los cuales podemos incorporar los escalares como la temperatura, son cantidades cuyo **tamaño** no depende de la elección del sistema coordenado que se establezca para facilitar su análisis. En esta subsección indagamos sobre el significado de la palabra **tamaño** en los casos de los vectores y los tensores de segundo orden. Es importante enfatizar que **para precisar la noción de tamaño, se requiere la definición de un espacio topológico**, donde esté definido el concepto de distancia entre dos puntos mediante alguna norma, como ocurre en el espacio euclidiano  $\mathbb{E}^3$ , que por ello ha sido elegido para todo nuestro desarrollo de los flujos.

#### Invariante de un vector

El **tamaño de un vector significa su magnitud**, es decir, la longitud de la flecha en la representación geométrica. Entonces **la magnitud del vector permanece invariante ante la rotación del sistema coordenado**. Todos los vectores (con un sentido físico) satisfacen esta condición, puesto que no dependen del sistema coordenado que les asociemos para su estudio.

Podemos representar vectores paralelos a  $\mathbf{u}$  mediante un factor escalar  $\lambda$  y un vector unitario  $\mathbf{v}$  en la dirección de  $\mathbf{u}$ , de modo que podemos establecer el **problema de valores propios**:

$$(\mathbf{u} - \lambda \mathbf{v}) \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (1.4.23)$$

que tiene solución si  $|\mathbf{u} - \lambda \mathbf{v}|^2 = 0$ . En coordenadas cartesianas esto corresponde a la **ecuación característica**:

$$\begin{aligned} ([u]^T - \lambda [v]^T) \boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\rho}^T ([u] - \lambda [v]) &= [u - \lambda v]^T [1] [u - \lambda v] \\ &= [u - \lambda v]^T [u - \lambda v] = \sum_{j=1}^3 (u_j - \lambda v_j)^2 = 0, \end{aligned} \quad (1.4.24)$$

cuya forma polinomial en  $\lambda$  es

$$\sum_{j=1}^3 u_j^2 - 2\lambda \sum_{j=1}^3 u_j v_j + \lambda^2 \sum_{j=1}^3 v_j^2 = 0, \quad (1.4.25)$$

la cual puede expresarse como:

$$\lambda^2 - 2\lambda(\mathbf{u} \cdot \mathbf{v}) + |\mathbf{u}|^2 = 0, \quad (1.4.26)$$

cuyo discriminante es cero y cuya única solución es

$$\lambda = \mathbf{u} \cdot \mathbf{v} \pm \sqrt{(\mathbf{u} \cdot \mathbf{v})^2 - |\mathbf{u}|^2} = \mathbf{u} \cdot \mathbf{v} = |\mathbf{u}|, \quad (1.4.27)$$

como era de esperarse desde que se propuso el problema de valores propios, en la ecuación (1.4.23), ya que  $\mathbf{v} = \mathbf{u}/|\mathbf{u}|$ . Sin embargo, hemos abordado el problema de valores propios para los vectores, con el propósito de mostrar el razonamiento del método en el caso más sencillo, que a continuación será aplicado a los tensores de segundo orden. Hemos mostrado que **los vectores tienen un solo invariante, que es el módulo del vector**, el cual se puede escribir de modo que  $\mathbf{u} = u\mathbf{v}$ , donde  $u = |\mathbf{u}| = \sqrt{\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}}$ .

#### Invariantes de un tensor de segundo orden

El tamaño de un tensor de segundo orden tiene tres aspectos, relacionados con (1) el tamaño del primer carácter vectorial, (2) el tamaño del segundo carácter vectorial y (3) la superficie generada entre estos dos caracteres vectoriales.

Estos tres invariantes son cantidades escalares que se generan exclusivamente a partir del objeto tensorial. Es posible ver que **existen tres invariantes independientes** y un conjunto infinito de

combinaciones de estos invariantes, que resultan en nuevos invariantes, de modo que es importante localizar tres invariantes independientes, en el caso de un tensor de segundo orden. En general, un tensor de orden  $n$  tiene  $3^{n-1}$  invariantes. Por ello, un vector, considerado un tensor de orden uno, tiene un solo invariante y un tensor de orden 3 tiene  $3^{(3-1)} = 9$  invariantes.

Hay una teoría general de los invariantes tensoriales basada en encontrar tres invariantes de un tensor de orden dos, que podemos llamar invariantes principales, encontrando aquellas direcciones en las que la proyección del tensor coincide con la del vector en el cual se proyecta. Esto se elabora al considerar que la proyección del tensor de segundo orden en un vector cualquiera resulta en un vector, es decir que  $\mathbf{T} \cdot \mathbf{u} = \mathbf{v}$ , y que es posible encontrar vectores  $\mathbf{v}$  que coincidan en dirección con  $\mathbf{u}$ , es decir que  $\mathbf{v} = \lambda \mathbf{u}$ , donde  $\lambda$  es un escalar que modifica la magnitud de  $\mathbf{v}$  con respecto a la de  $\mathbf{u}$ , conservando la dirección de  $\mathbf{u}$ . Es decir, que  $\lambda = \mathbf{v} \cdot \mathbf{u} / |\mathbf{u}|^2$ . Supongamos que existen vectores que satisfacen esta condición. Entonces podemos escribir, en notación indicial compacta:

$$T_{jk}u_k = \lambda \delta_{jk}u_k, \quad \text{o igualando a cero, } (T_{jk} - \lambda \delta_{jk})u_k = 0. \quad (1.4.28)$$

Esta ecuación tiene solución solo si su determinante es igual a cero, es decir, si

$$\det(T_{jk} - \lambda \delta_{jk}) = \begin{vmatrix} T_{11} - \lambda & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} - \lambda & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (1.4.29)$$

que corresponde a la ecuación característica:

$$\lambda^3 + I_1 \lambda^2 + I_2 \lambda + I_3 = 0, \quad (1.4.30)$$

cuyos coeficientes son:

$$\begin{aligned} I_1 &= T_{11} + T_{22} + T_{33}, \\ I_2 &= \begin{vmatrix} T_{22} & T_{32} \\ T_{23} & T_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} T_{11} & T_{21} \\ T_{12} & T_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} T_{11} & T_{31} \\ T_{13} & T_{33} \end{vmatrix}, \\ I_3 &= \begin{vmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (1.4.31)$$

**Los valores de estos tres coeficientes no dependen de la elección del sistema coordenado y son, por lo tanto, invariantes a la rotación de los sistemas coordenados.** Con estos tres invariantes podemos formar un conjunto infinito de otras cantidades invariantes que son combinaciones de estos tres invariantes principales.

**Ejercicio 1.24** Elaborar el problema de valores propios de un tensor de segundo orden en la notación matricial vectorial. ■

**Ejercicio 1.25** La cantidad escalar  $\mathbf{T} : \mathbf{T}$  es un invariante del tensor  $\mathbf{T}$ . Encuentra su equivalencia en términos de los invariantes principales. ■

**Ejercicio 1.26** La proyección de dos rotaciones anidadas de un tensor de segundo orden  $\mathbf{T}$  es el producto escalar del doble producto vectorial del tensor dado:  $\mathbf{T} \overset{\times}{\times} \mathbf{T}$ . Escribe este producto en función de los invariantes principales. ■

**Ejercicio 1.27** El producto múltiple  $(\mathbf{T} \times \mathbf{T}) \times \cdot \mathbf{T}$  es un escalar, puesto que el resultado de los productos en el paréntesis es un vector axial, cuya rotación con el primer vector del tercer tensor  $\mathbf{T}$  se proyecta, finalmente en la dirección del segundo vector del mismo tensor. (1) Expresa este producto múltiple en notación indicial compacta y en función de los tres invariantes principales. (2) Escribe el resultado en notación de Gibbs. (3) Demuestra que el resultado es cero si  $\mathbf{T}$  es simétrico. ■

## 1.5 Derivación de funciones y campos tensoriales

En esta sección nos referimos a los objetos matemáticos que estamos estudiando, con un nombre general: **tensores**; ya que podemos pensar que un tensor, en el espacio  $\mathbb{E}^3$ , es un objeto con  $3^n$  componentes, donde  $n \geq 0$  es un número entero. Los tensores en sus representaciones en sistemas coordenados rectangulares son conocidos como **tensores cartesianos**. En estas representaciones se estudian, generalmente, las propiedades de invariancia ante la rotación de los sistemas coordenados. Los tensores tienen un conjunto de  $3^{n-1}$  cantidades escalares invariantes, para  $n \geq 1$ . Por ejemplo, un escalar es un tensor de orden cero y es invariante a las rotaciones de los sistemas coordenados. Un vector es un tensor de orden  $n = 1$  y hay, en general, tensores de orden  $n$ , entre los cuales, en este libro son muy frecuentes los tensores de orden  $n \leq 2$ .

### 1.5.1 Funciones y campos con sus derivadas

#### Funciones tensoriales

Una **función tensorial de un argumento escalar es una regla que asocia un valor único a un tensor  $\mathbf{T}$  para cada valor dado al escalar  $t$** . Dicha función tensorial se representa por el símbolo del tensor asociando el argumento entre paréntesis, es decir  $\mathbf{T}(t)$ .

Vamos a suponer que **las funciones tensoriales que utilizamos son continuas y sus derivadas son continuas**, a menos que se indique lo contrario. Decimos que una función es continua para un valor dado de su argumento  $t$ , si al considerar un pequeño incremento (positivo o negativo) del argumento,  $\Delta t$ , resulta que, en el límite:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \mathbf{T}(t + \Delta t) - \mathbf{T}(t) = \mathbf{0}. \quad (1.5.1)$$

Definimos la **derivada de una función tensorial  $\mathbf{T}(t)$**  como la nueva función tensorial, que es del mismo orden que  $\mathbf{T}$ :

$$\frac{d\mathbf{T}}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\mathbf{T}(t + \Delta t) - \mathbf{T}(t)}{\Delta t}. \quad (1.5.2)$$

#### Campos tensoriales

Sea  $\mathbf{x}$  el radiovector de posición de un punto cualquiera, con respecto al origen de un sistema coordenado dado, en una región  $\mathcal{V} \subset \mathbb{E}^3$ . **Un campo tensorial es una regla que asocia un valor único de un tensor  $\mathbf{T}$  a cada punto  $\mathbf{x}$  de cierta región  $\mathcal{V}$** .

También suponemos que **los campos tensoriales que utilizamos son continuos y sus derivadas con respecto a las coordenadas del espacio son continuas**, a menos que se indique lo contrario. Decimos que un campo tensorial es continuo en un punto dado  $\mathbf{x}$ , si al considerar un pequeño cambio del radiovector,  $\Delta \mathbf{x}$ , resulta que, en el límite:

$$\lim_{|\Delta \mathbf{x}| \rightarrow 0} \mathbf{T}(\mathbf{x} + \Delta \mathbf{x}) - \mathbf{T}(\mathbf{x}) = \mathbf{0}. \quad (1.5.3)$$

La derivada parcial de un campo tensorial  $\mathbf{T}(\mathbf{x})$  con respecto a la coordenada  $x_j$ , manteniendo constantes las otras dos coordenadas, es el nuevo campo tensorial del mismo orden que  $\mathbf{T}$ :

$$\left( \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial x_j} \right)_{x_k \neq j} = \lim_{\Delta x_j \rightarrow 0} \frac{\mathbf{T}(x_j + \Delta x_j, x_k) - \mathbf{T}(x_j, x_k)}{\Delta x_j} \Bigg|_{k \neq j}; \text{ para } j = 1, 2, 3. \quad (1.5.4)$$

### Operador vectorial nabla

Consideremos ahora el vector formado por las tres derivadas parciales, con respecto a las tres coordenadas rectangulares del espacio,  $x_j$ , para  $j = 1, 2, 3$ , de modo que **definimos el vector nabla como:**

$$\nabla = \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} \\ \frac{\partial}{\partial x_2} \\ \frac{\partial}{\partial x_3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} & \frac{\partial}{\partial x_2} & \frac{\partial}{\partial x_3} \end{pmatrix} \boldsymbol{\rho}, \quad (1.5.5)$$

donde es importante destacar que, **en coordenadas rectangulares, la base cartesiana  $\boldsymbol{\rho}$  no depende de la posición,  $\boldsymbol{\rho} \neq \boldsymbol{\rho}(\mathbf{x})$** , por este motivo es cierta la segunda igualdad de la ecuación (1.5.5), ya que **en su carácter de operador diferencial, el operador nabla actúa sobre el campo tensorial que se escribe inmediatamente a continuación de nabla**, o sobre el conjunto de campos agrupados en un paréntesis a continuación del símbolo  $\nabla$ . Así mismo, **en su carácter vectorial, nabla actúa sobre los elementos tensoriales adyacentes, de acuerdo con las reglas del álgebra vectorial**. También se transforma, ante la rotación del sistema coordenado, siguiendo la regla de los vectores. En la ecuación (1.5.5), el símbolo nabla es independiente de cualquier sistema coordenado, es la notación de Gibbs. Las siguientes dos igualdades se refieren a la notación en coordenadas cartesianas y son totalmente equivalentes.

Si realizamos una rotación del sistema coordenado cartesiano al nuevo sistema  $\boldsymbol{\rho}'$ , podemos expresarlo como:

$$\boldsymbol{\rho}' \cdot \nabla = [\nabla'] = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x'_1} \\ \frac{\partial}{\partial x'_2} \\ \frac{\partial}{\partial x'_3} \end{pmatrix} = \boldsymbol{\rho}' \cdot \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} \\ \frac{\partial}{\partial x_2} \\ \frac{\partial}{\partial x_3} \end{pmatrix} = [C] \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} \\ \frac{\partial}{\partial x_2} \\ \frac{\partial}{\partial x_3} \end{pmatrix}, \quad (1.5.6)$$

o en notación matricial compacta, como  $[\nabla'] = [C][\nabla]$ . Las primeras dos igualdades de la ecuación (1.5.6) representan la conversión del operador nabla, no asociado en un principio a sistema coordenado alguno, a un sistema coordenado rectangular, el sistema  $\boldsymbol{\rho}'$ . Las siguientes dos igualdades representan las operaciones que se efectúan en coordenadas rectangulares, cuando el vector nabla se encontraba ya representado en el sistema coordenado anterior,  $\boldsymbol{\rho}$ .

### 1.5.2 Gradiente de un campo escalar

Sea  $\varphi(\mathbf{x})$  un campo escalar que, debido a su propiedad de ser un campo continuo, el lugar donde  $\varphi(\mathbf{x}) = C$ , siendo  $C$  una constante, es una superficie que llamamos **superficie de nivel**. Si el campo  $\varphi$  es una función potencial, tal como un potencial térmico, químico, eléctrico o mecánico, entonces las superficies de nivel se entienden como **superficies isopotenciales o superficies equipotenciales**, por ejemplo en un campo de temperatura  $T(\mathbf{x})$ , el lugar de temperatura constante  $T(\mathbf{x}) = T_0$  es una superficie isotérmica y en un líquido en reposo, la superficie donde la presión es atmosférica  $p(\mathbf{x}) = p_{atm}$  determina la superficie del líquido, que es una superficie isobárica. Hay también superficies isocóricas, superficies isoelectricas (de potencial eléctrico constante) y superficies de isoconcentración (de potenciales químicos constantes).

Dando distintos valores a la constante  $C$  obtenemos **una familia de superficies de nivel las cuales no intersectan**, pues si lo hicieran, el campo escalar  $\varphi$  tendría dos valores distintos en el mismo punto. Estas superficies sirven para caracterizar geoméricamente al campo  $\varphi$ , ya que, donde las superficies de nivel se acercan unas a otras, se tiene una región de grandes cambios de  $\varphi$ , en tanto que donde dichas superficies se alejan unas de otras, el cambio de  $\varphi$  es pequeño.

Cuando aplicamos el operador nabla,  $\nabla$ , al campo escalar  $\varphi(\mathbf{x})$ , el resultado es un vector que llamaremos **el gradiente de  $\varphi$** :

$$\nabla\varphi = \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} \frac{\partial\varphi}{\partial x_1} \\ \frac{\partial\varphi}{\partial x_2} \\ \frac{\partial\varphi}{\partial x_3} \end{pmatrix} = \boldsymbol{\delta}_j \frac{\partial\varphi}{\partial x_j} = \frac{\partial\varphi}{\partial x_j}, \quad (1.5.7)$$

aplicando la convención de suma en la penúltima igualdad y la de índices libres en la última.

**Ejercicio 1.28** Sea  $|\nabla\varphi|$  el módulo del gradiente de  $\varphi$ , expresado en la ecuación (1.5.7). Efectuando una rotación del sistema coordenado, demuestra que  $\nabla\varphi$  es un vector. ■

### 1.5.3 Derivada direccional

Sea  $s(\mathbf{x})$  una curva en el espacio y sea  $\varphi(\mathbf{x})$  un campo escalar. Definimos un vector unitario en un punto dado de la curva, como el vector:

$$\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{x}}{ds}, \quad (1.5.8)$$

y definimos la derivada direccional del campo  $\varphi(\mathbf{x})$ , como:

$$\frac{d\varphi}{ds} = \mathbf{v} \cdot \nabla\varphi. \quad (1.5.9)$$

En particular, uno puede encontrar las derivadas parciales de  $\varphi$  eligiendo los vectores unitarios de la base  $\boldsymbol{\rho}$  como las direcciones de la curva  $s(\mathbf{x})$ , así por ejemplo, si  $\mathbf{v} = \boldsymbol{\delta}_3$ , tenemos que:

$$\frac{d\varphi}{ds} = \boldsymbol{\delta}_3 \cdot \nabla\varphi = \frac{\partial\varphi}{\partial x_3}. \quad (1.5.10)$$

Consideremos también que **la curva  $s_1(\mathbf{x})$  se traza sobre una superficie equipotencial**, donde  $\varphi(\mathbf{x}) = C$ , en cuyo caso  $\mathbf{v} = \boldsymbol{\tau}_1$  es tangente a dicha superficie y

$$\frac{d\varphi}{ds_1} = \boldsymbol{\tau}_1 \cdot \nabla\varphi = \boldsymbol{\tau}_1 \cdot \nabla C = 0. \quad (1.5.11)$$

Ahora tracemos otra curva  $s_2(\mathbf{x})$  **sobre la misma superficie equipotencial**, de modo que intersecta ortogonalmente la primera curva en el punto  $\mathbf{x}_0$ . Como ambos vectores  $\boldsymbol{\tau}_1$  y  $\boldsymbol{\tau}_2$  están en el plano tangente a la superficie de nivel y además  $\boldsymbol{\tau}_1 \cdot \boldsymbol{\tau}_2 = 0$ , Existe allí un vector unitario  $\mathbf{n} = \boldsymbol{\tau}_1 \times \boldsymbol{\tau}_2$ , que es normal a la superficie equipotencial, tal que

$$\frac{d\varphi}{dn} = \mathbf{n} \cdot \nabla\varphi = |\mathbf{n}| |\nabla\varphi| \cos(\mathbf{n}, \nabla\varphi) = |\nabla\varphi|, \quad (1.5.12)$$

es decir que, si sobre el plano tangente a una superficie de nivel la derivada direccional es cero, sobre la dirección ortogonal a esta superficie la derivada debe ser máxima, lo cual ocurre cuando

son paralelos el vector unitario normal y la dirección del mayor cambio de la función  $\varphi$ . Esta ecuación indica que la dirección del gradiente es ortogonal a las superficies equipotenciales, es decir que en un sistema coordenado local, formado por  $\{\boldsymbol{\tau}_1, \boldsymbol{\tau}_2, \mathbf{n}\}$ , orientado por la regla de la mano derecha, la dirección del gradiente de  $\varphi$  es la dirección normal a las superficies de nivel o equipotenciales y apunta en la dirección del máximo incremento de  $\varphi$ .

#### 1.5.4 Divergencia de campos tensoriales

La divergencia de un campo vectorial es el flujo neto local en cualquier punto. Como es un producto punto, corresponde a la eliminación de dos caracteres vectoriales. Se desarrolla al aplicar el operador de producto punto entre el vector nabla y el campo vectorial:

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{u} = \nabla \cdot \mathbf{u} &= \left( \frac{\partial}{\partial x_1} \quad \frac{\partial}{\partial x_2} \quad \frac{\partial}{\partial x_3} \right) \boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} = \left( \frac{\partial}{\partial x_1} \quad \frac{\partial}{\partial x_2} \quad \frac{\partial}{\partial x_3} \right) [1] \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} \\ &= \left( \frac{\partial}{\partial x_1} \quad \frac{\partial}{\partial x_2} \quad \frac{\partial}{\partial x_3} \right) \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3}. \end{aligned} \quad (1.5.13)$$

#### 1.5.5 Rotacional de campos tensoriales

Corresponde al producto vectorial del operador nabla por el vector o tensor:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathbf{u} = \nabla \times \mathbf{u} &= \left( \frac{\partial}{\partial x_1} \quad \frac{\partial}{\partial x_2} \quad \frac{\partial}{\partial x_3} \right) \boldsymbol{\rho} \times \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} = \left( \frac{\partial}{\partial x_1} \quad \frac{\partial}{\partial x_2} \quad \frac{\partial}{\partial x_3} \right) [\boldsymbol{\epsilon}] \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} \boldsymbol{\delta}_1 & \boldsymbol{\delta}_2 & \boldsymbol{\delta}_3 \\ \frac{\partial}{\partial x_1} & \frac{\partial}{\partial x_2} & \frac{\partial}{\partial x_3} \\ u_1 & u_2 & u_3 \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (1.5.14)$$

#### 1.5.6 Gradiente de campos tensoriales

Cuando nabla es aplicado al campo tensorial  $\mathbf{T}$  de orden  $n$ , genera un nuevo campo tensorial de orden  $n + 1$ :

$$\operatorname{grad} \mathbf{T} = \nabla \mathbf{T} = \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial x_1} \\ \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial x_2} \\ \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial x_3} \end{pmatrix} = \left( \frac{\partial}{\partial x_1} \quad \frac{\partial}{\partial x_2} \quad \frac{\partial}{\partial x_3} \right) \boldsymbol{\rho} \mathbf{T}, \quad (1.5.15)$$

donde el primer carácter vectorial es del gradiente. El operador gradiente indica la dirección del incremento máximo del primer carácter vectorial de un tensor, así como su magnitud local. Estas dos características de la dirección y la magnitud de cambio del vector más cercano a la derecha del operador gradiente producen un nuevo campo vectorial, al ser aplicados a un campo vectorial. Así, el gradiente aplicado a un campo escalar es un campo vectorial; aplicado a un campo vectorial es un campo tensorial de segundo orden; aplicado a un campo tensorial de segundo orden da uno de tercer

orden y así sucesivamente, siempre actuando sobre el carácter vectorial más cercano, a la derecha del operador gradiente. El efecto de un paréntesis es el de indicar que dicho operador se aplica a todos los términos dentro del paréntesis, y en cada uno de ellos se aplica sobre todos los factores, siguiendo las reglas de derivación de la suma de los términos y del producto de los factores.<sup>5</sup> En las tres últimas subsecciones hemos aplicado el producto escalar, el producto vectorial y el producto tensorial o diádico, que en términos funcionales hemos nombrado como proyección, rotación y atadura, del operador  $\nabla$ , a los campos tensoriales, que incluyen como sus casos de orden más bajo a los escalares y a los vectores.

**Ejercicio 1.29** Comprobar el carácter tensorial del gradiente de un vector,  $\nabla \mathbf{u}$  y del gradiente de un tensor de segundo orden  $\nabla \mathbf{T}$ , Efectuando rotaciones del sistema coordenado. ■

### 1.5.7 Laplaciano y otros operadores de segundas derivadas

Los operadores de segundas derivadas corresponden a una segunda aplicación del operador nabla, con el propósito de proyección, rotación o atadura, a los campos vectoriales que ya han sido derivados y constituyen, por lo tanto, nuevos campos vectoriales de divergencias, rotacionales o gradientes de algún campo original. El único operador diferencial que puede aplicarse a un campo escalar es el gradiente, pero los tres operadores: divergencia, rotacional y gradiente, pueden aplicarse a los campos vectoriales y tensoriales. Esto ocurre en todos los niveles de aplicación de la derivación. Así, para un campo escalar  $\varphi(\mathbf{x})$ , cuya primera derivada es  $\nabla \varphi$ , como segundas derivadas, podemos aplicar los tres operadores: divergencia, rotacional y gradiente, resultando:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \nabla \varphi &= \mathbf{div grad } \varphi &= \nabla^2 \varphi \\ \nabla \times \nabla \varphi &= \mathbf{rot grad } \varphi &= \mathbf{0} \\ \nabla \nabla \varphi &= \mathbf{grad grad } \varphi.\end{aligned}\tag{1.5.16}$$

Por otra parte, la primera aplicación de nabla a un vector  $\mathbf{u}$  nos da: (1) un escalar en la aplicación de la divergencia de  $\mathbf{u}$ ; (2) un vector en la aplicación del rotacional de  $\mathbf{u}$  y (3) un tensor en la aplicación del gradiente de  $\mathbf{u}$ . De modo que, en segunda derivación, al escalar  $\nabla \cdot \mathbf{u}$  sólo es posible aplicar el gradiente, en tanto que a  $\nabla \times \mathbf{u}$ , así como a  $\nabla \mathbf{u}$ , es posible aplicar los tres operadores

<sup>5</sup>Es importante no confundir el orden de los factores de un campo vectorial. Hacerlo puede conducir a un error frecuente, cuando se utiliza un tensor antisimétrico o la parte antisimétrica de un tensor que implica al vector nabla. Por ejemplo, el gradiente de un campo vectorial como  $\nabla \mathbf{v}$  se puede representar como la suma de su parte simétrica  $\mathbf{S} = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T)$  y su parte anti-simétrica  $\mathbf{A} = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{v} - \nabla \mathbf{v}^T)$ , donde es cierto que  $\nabla \mathbf{v} = \mathbf{S} + \mathbf{A}$ . Sin embargo, en la notación indicial, descuidadamente podemos expresar la equivalencia  $\nabla \mathbf{v} = \frac{\partial v_i}{\partial x_j}$ , porque primero escribimos  $\partial v_i$  y después  $\partial x_j$ , pero cuando sustituimos este término, tanto en la parte simétrica como en la antisimétrica del tensor  $\nabla \mathbf{v}$  escribimos:

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \quad \text{y} \quad A_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right).$$

Estas expresiones, bajo las convenciones que hemos establecido, contienen un error y, cuando las encontramos, **deben ser entendidas bajo una convención distinta** sobre la definición del operador gradiente de una entidad tensorial o vectorial, (ver Slattery, 1999, pag. 658, ecuación A.6.1-4) puesto que, siguiendo nuestra regla del orden de los factores, dada la forma indicial  $\nabla \mathbf{v} = \frac{\partial v_i}{\partial x_j}$ , el primer carácter vectorial es el de  $\nabla$ , es decir,  $\nabla_j$  y el segundo carácter vectorial es el de  $\mathbf{v}$ , es decir,  $v_i$ . Entonces, lo que hemos expresado correctamente son las componentes  $S_{ji}$  y  $A_{ji}$ , pues la forma indicial de  $\nabla \mathbf{v}$  que corresponde a la derivada  $\frac{\partial v_i}{\partial x_j}$  es el término  $ji$ -ésimo, es decir:  $[\nabla \mathbf{v}]_{ji} = \nabla_j v_i = \frac{\partial v_i}{\partial x_j}$ . El error no tiene consecuencias para la parte simétrica, porque  $S_{ij} = S_{ji}$ , pero las tiene para la parte antisimétrica porque  $A_{ij} = -A_{ji}$ . Esta observación debe considerarse cuidadosamente al revisar textos que siguen otra convención para la aplicación del operador gradiente de campos tensoriales, como el ya mencionado de Slattery, y tener presente la diferencia en cuanto a la definición del gradiente de un tensor o vector.

productos:

$$\begin{aligned}
 \nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}) &= \text{grad div } \mathbf{u} &= \text{rot rot } \mathbf{u} + \nabla^2 \mathbf{u} \\
 \nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{u}) &= \text{div rot } \mathbf{u} &= 0 \\
 \nabla \times (\nabla \times \mathbf{u}) &= \text{rot rot } \mathbf{u} \\
 \nabla(\nabla \times \mathbf{u}) &= \text{grad rot } \mathbf{u} & \\
 \nabla \cdot (\nabla \mathbf{u}) &= \text{div grad } \mathbf{u} &= \nabla^2 \mathbf{u} \\
 \nabla \times (\nabla \mathbf{u}) &= \text{rot grad } \mathbf{u} &= \mathbf{0} \\
 \nabla(\nabla \mathbf{u}) &= \text{grad grad } \mathbf{u}.
 \end{aligned} \tag{1.5.17}$$

Aquí, los paréntesis son importantes para indicar que la primera aplicación de nabla genera un nuevo objeto vectorial al cual se aplicará el segundo operador nabla, mediante alguno de los productos. Dicho producto actuará, como es la regla, sobre el primer elemento vectorial que se encuentre a la derecha del operador, como resulta claro al observar, por ejemplo, que en  $\nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{u})$ , el vector  $\nabla \times \mathbf{u} = \mathbf{w}$  es un nuevo vector, perpendicular al plano de la rotación de  $\mathbf{u}$ , al cual se aplica la divergencia:  $\nabla \cdot \mathbf{w}$ , puesto que **el primer objeto vectorial a la derecha de  $\nabla \cdot$  es el vector surgido de la primera aplicación del operador nabla, no el operador nabla**. Algo semejante ocurre a las tres aplicaciones del vector nabla sobre el rotacional de  $\mathbf{u}$ . En cambio, cuando la primera aplicación de nabla es el gradiente, es decir  $(\nabla \mathbf{u})$ , el resultado es un producto diádico, en el cual el primer elemento o carácter vectorial es  $\nabla$ ; así que la segunda aplicación de nabla, ya se trate de la divergencia, el rotacional o el gradiente, se aplican sobre el primer carácter vectorial a la derecha, es decir, sobre nabla. Por ello es que  $\nabla \cdot (\nabla \mathbf{u}) = (\nabla \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla^2 \mathbf{u}$ .

Es posible aplicar los tres productos: punto, cruz y diádico, en la segunda aplicación del operador vectorial  $\nabla$  a un tensor de segundo orden  $\mathbf{T}$  que, en la primera aplicación de nabla resulta en un vector por la aplicación de la divergencia a  $\mathbf{T}$ , en un objeto diádico de segundo orden por la aplicación del rotacional a  $\mathbf{T}$  y en un objeto diádico de tercer orden por la aplicación del gradiente a  $\mathbf{T}$ , es decir que la segunda aplicación de nabla, en la forma de sus tres productos, da:

$$\begin{aligned}
 \nabla \cdot (\nabla \cdot \mathbf{T}) &= \text{div div } \mathbf{T} &= \nabla \nabla : \mathbf{T} \\
 \nabla \times (\nabla \cdot \mathbf{T}) &= \text{rot div } \mathbf{T} &= \nabla \nabla \times \mathbf{T} \\
 \nabla(\nabla \cdot \mathbf{T}) &= \text{grad div } \mathbf{T} &= \nabla \nabla \cdot \mathbf{T} \\
 \nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{T}) &= \text{div rot } \mathbf{T} &= \nabla \nabla \cdot \times \mathbf{T} = 0 \\
 \nabla \times (\nabla \times \mathbf{T}) &= \text{rot rot } \mathbf{T} &= \nabla \nabla \times \times \mathbf{T} \\
 \nabla(\nabla \times \mathbf{T}) &= \text{grad rot } \mathbf{T} &= \nabla \nabla \times \mathbf{T} \\
 \nabla \cdot (\nabla \mathbf{T}) &= \text{div grad } \mathbf{T} &= \nabla^2 \mathbf{T} \\
 \nabla \times (\nabla \mathbf{T}) &= \text{rot grad } \mathbf{T} &= \mathbf{0} \\
 \nabla(\nabla \mathbf{T}) &= \text{grad grad } \mathbf{T} &= \nabla \nabla \mathbf{T}.
 \end{aligned} \tag{1.5.18}$$

Como anteriormente con los vectores, los paréntesis son importantes para indicar cuál es el primer elemento vectorial del objeto entre paréntesis, el cual resulta de la primera aplicación de nabla. Así, el resultado de  $(\nabla \cdot \mathbf{T})$  es un vector que coincide con el segundo elemento vectorial de  $\mathbf{T}$ , al haberse efectuado una contracción o producto punto entre nabla y el primer elemento vectorial de  $\mathbf{T}$ . Por lo tanto, **la segunda aplicación del operador nabla actuará sobre el segundo elemento vectorial de  $\mathbf{T}$** , y es correcto expresar los dobles productos como los **productos anidados**:  $\nabla \nabla : \mathbf{T}$  y  $\nabla \nabla \times \mathbf{T}$ . En cambio, cuando la primera aplicación es el rotacional  $(\nabla \times \mathbf{T})$ , el primer carácter vectorial del objeto resultante es perpendicular al plano de la rotación del primer elemento vectorial de  $\mathbf{T}$  y **es este nuevo vector sobre el cual actuará la segunda aplicación del operador nabla**. Por ello es que  $\nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{T}) = \nabla \nabla \cdot \times \mathbf{T}$ , es decir que la aplicación del producto punto, ubicado entre  $\nabla$  y  $\times$ , actúa precisamente entre estos dos vectores, el vector  $\nabla$  y el vector que representa el producto cruz realizado. Este producto no puede ser representado usando la regla de anidamiento. Finalmente, cuando la primera aplicación de nabla es como el gradiente de  $\mathbf{T}$ , el primer carácter

vectorial del resultado de esta primera aplicación es nula, en el objeto tensorial de tercer orden  $(\nabla \mathbf{T})$ . La segunda aplicación de nabra, ya sea como divergencia, rotacional o gradiente, actuará sobre el vector nabra de la primera aplicación. Así, por ejemplo  $\nabla \cdot (\nabla \mathbf{T}) = (\nabla \cdot \nabla) \mathbf{T} = \nabla^2 \mathbf{T}$  y también  $\nabla \times (\nabla \mathbf{T}) = (\nabla \times \nabla) \mathbf{T} = \mathbf{0}$ .

**Ejercicio 1.30** Demuestra cada una de las igualdades de las Ecuaciones en (1.5.16). ■

**Ejercicio 1.31** Demuestra cada una de las igualdades de las Ecuaciones en (1.5.17). ■

**Ejercicio 1.32** Demuestra cada una de las igualdades de las Ecuaciones en (1.5.18). ■

**Ejercicio 1.33** Encontrar el vector diferencia  $\mathbf{d} = \nabla \nabla \cdot \mathbf{T} - \nabla \nabla \cdot \times \mathbf{T}$  y simplificarlo para el caso de tensores simétricos  $\mathbf{T} = \mathbf{T}^T$ . ■

## 1.6 Teoremas integrales

### 1.6.1 Teorema del valor medio

El teorema del valor medio del cálculo integral es un instrumento matemático de gran utilidad en el estudio de los medios continuos, porque permite estimar el valor de una integral sin efectuarla, requiriendo solamente ciertas propiedades de la función integrando. El teorema del valor medio para una función  $f$  en una variable independiente  $x$  puede expresarse, en su forma diferencial, como:

**Teorema 1.6.1** Sea  $f(x)$  definida en el intervalo  $[a, b] \subset \mathbb{R}$  una función continua y derivable en  $(a, b)$ . Entonces existe algún punto  $c \in (a, b)$  tal que  $f(b) - f(a) = f'(c)(b - a)$ .

Este enunciado corresponde a la siguiente formulación integral:

$$\int_a^b f'(x) dx = \int_{f(a)}^{f(b)} df = f(b) - f(a) = f'(c) \int_a^b dx = f'(c)(b - a), \quad (1.6.1)$$

cuando  $f: [a, b] \subset \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  es una función continua en el intervalo  $[a, b]$  y derivable en  $(a, b)$ .<sup>6</sup>

### 1.6.2 Fórmula de Leibniz

La fórmula de Leibniz se usa para intercambiar el orden de la derivación y la integración de una función, cuando **los límites de integración dependen de la variable con respecto a la cual se está derivando**.

Sea  $f(x, t)$  una función definida, para una coordenada espacial  $x$  en el intervalo  $[a(t), b(t)]$  y para algún intervalo de tiempo  $t$ . Entonces la integral

$$I(t) = \int_{a(t)}^{b(t)} f(x, t) dx \quad (1.6.2)$$

es una función del tiempo, cuya derivada se puede expresar como:

$$\frac{d}{dt} I(t) = \frac{d}{dt} \int_{a(t)}^{b(t)} f(x, t) dx = \int_{a(t)}^{b(t)} \frac{\partial}{\partial t} f(x, t) dx + \frac{db}{dt} f(b, t) - \frac{da}{dt} f(a, t), \quad (1.6.3)$$

<sup>6</sup>El intervalo cerrado  $[a, b]$  es aquel que incluye los puntos  $a$  y  $b$ , en tanto que el intervalo abierto  $(a, b)$  no incluye los puntos  $a$  y  $b$ . Hay intervalos abiertos en un extremo y cerrados en otro, como  $[a, b)$  o  $(a, b]$ .

Derivar esta integral cuyo integrando y cuyos límites de integración cambian con respecto al tiempo, equivale a derivar la función del integrando  $f(x,t)$  con respecto al tiempo a posición constante, más el efecto del cambio de los límites de integración, tomados como el producto de la función evaluada en el límite correspondiente y multiplicada por la rapidez de desplazamiento de dicho límite, en la dirección que apunta hacia el exterior del intervalo de integración, es decir, positiva en el límite superior y negativa en el límite inferior.

**Ejercicio 1.34 — Potencial de presión para flujos compresibles.** Considera la funcional

$$\frac{\partial}{\partial x_k} \int_{P_0}^P \frac{dP}{\rho(P)},$$

donde  $x_k$  es una coordenada del sistema de coordenadas rectangulares y  $P_0$  es una constante. Entonces,

1. Aplica la fórmula de Leibniz para invertir el orden de aplicación de los operadores de derivación e integración.
2. Multiplica ambos lados del resultado por el vector unitario de la base cartesiana  $\delta_k$ .
3. Considera los tres casos, para  $k = 1, 2, 3$ , que son las direcciones ortogonales del sistema de coordenadas rectangulares.
4. Efectúa la sumatoria de las tres igualdades, para  $k = 1, 2, 3$ .
5. Agrupa los términos e identifica el vector nabla  $\nabla$  y demuestra que

$$\nabla \phi_P = \nabla \int_{P_0}^P \frac{dP}{\rho(P)} = \frac{\nabla P}{\rho},$$

donde  $\phi_P = \int_{P_0}^P \frac{dP}{\rho(P)}$  es el potencial de la fuerza de presión.

6. Comprueba tu resultado encontrando una identidad para los flujos incompresibles, es decir, cuando  $\rho = \text{constante}$ .

■

### 1.6.3 Integral de línea

Sea  $\mathbf{u}(\mathbf{x})$  un campo vectorial continuo en una región  $\mathcal{V}$  y sea  $s$  una curva suave trazada en la misma región  $\mathcal{V}$ . En cualquier punto de la curva, digamos  $\mathbf{x}_0$ , sea  $ds$  un elemento diferencial de arco, que es tangente a la curva en el punto  $\mathbf{x}_0$  y sea  $\mathbf{t} = \frac{d\mathbf{x}}{ds}$  un vector unitario tangente a la curva en el mismo punto  $\mathbf{x}_0$ . Entonces

$$\int_s \mathbf{u} \cdot \mathbf{t} ds \tag{1.6.4}$$

es una integral sobre la proyección del campo en la curva  $s$ . Supongamos ahora que trazamos una curva cerrada  $\sigma$ , de modo que definimos la **circulación  $\Gamma$  del vector  $\mathbf{u}$  alrededor del contorno  $\sigma$**  como:

$$\Gamma = \oint_{\sigma} \mathbf{u} \cdot d\mathbf{x}. \tag{1.6.5}$$

### 1.6.4 Teorema de Gauss

El teorema de la divergencia es uno de los instrumentos matemáticos más importantes en el desarrollo teórico del flujo de los fluidos y otros campos de la física como la electricidad y el magnetismo y la mecánica de sólidos. El teorema se nombra también atribuyéndolo a alguno de los estudiosos que lo desarrollaron, entre quienes podemos mencionar a Lagrange (1762), Gauss

(1813), Green (1828) y Ostrogradsky (1831). Aquí enunciamos la forma no-vectorial del teorema, identificándolo con el nombre de Gauss, en la siguiente subsección desarrollamos su forma vectorial, con el nombre de teorema de divergencia y otra versión del mismo, conocida como teorema del gradiente. A continuación nos referimos a la reducción del teorema a su forma bidimensional en el plano, que se atribuye a Green. Esta forma da paso a enunciar el teorema de Stokes en el plano, como una versión más general que la de Green, la cual expresamos, finalmente, en forma vectorial.

**Teorema 1.6.2** Sea  $\mathcal{V} \subset \mathbb{E}^3$  una región limitada por la superficie cerrada  $\mathcal{S}$  y sean  $P(\mathbf{x})$ ,  $Q(\mathbf{x})$ ,  $R(\mathbf{x})$ , tres funciones continuas en  $\mathcal{V} \cup \mathcal{S}$ , de las coordenadas cartesianas, donde el vector de posición  $\mathbf{x} = \boldsymbol{\rho}^T[x]$  corresponde al punto de coordenadas  $(x_1, x_2, x_3)$ . Sean  $\frac{\partial P}{\partial x_1}$ ,  $\frac{\partial Q}{\partial x_2}$ ,  $\frac{\partial R}{\partial x_3}$  derivadas parciales continuas en  $\mathcal{V} \cup \mathcal{S}$ . Entonces

$$\int_{\mathcal{V}} \left( \frac{\partial P}{\partial x_1} + \frac{\partial Q}{\partial x_2} + \frac{\partial R}{\partial x_3} \right) dV = \oint_{\mathcal{S}} [\cos(\mathbf{n}, x_1)P + \cos(\mathbf{n}, x_2)Q + \cos(\mathbf{n}, x_3)R] dS, \quad (1.6.6)$$

donde  $\mathbf{n}$  es un vector unitario normal exterior a  $\mathcal{S}$ . La curvatura de esta superficie debe ser suave, aunque admite un conjunto de aristas como límites de caras con superficies suaves.

El teorema de Gauss sigue siendo válido para una región con hoyos, es decir, una región a la cual no pertenece un subconjunto de regiones internas, como son las burbujas en un líquido.

### 1.6.5 Teorema de la divergencia

Convenimos en nombrar el teorema de la divergencia a la expresión del teorema de Gauss en símbolos vectoriales. En efecto, si consideramos un campo vectorial  $\mathbf{U}$ , tal que

$$\mathbf{U} = \boldsymbol{\rho}^T[U] = \boldsymbol{\rho}^T \begin{pmatrix} P \\ Q \\ R \end{pmatrix},$$

así como el operador vectorial nabla en la forma  $\nabla = \left[ \frac{\partial}{\partial x} \right]^T \boldsymbol{\rho}$ , podemos efectuar la divergencia de  $\mathbf{U}$ :

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = \left[ \frac{\partial}{\partial x} \right]^T \boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\rho}^T[U] = \left[ \frac{\partial}{\partial x} \right]^T [U] = \frac{\partial P}{\partial x_1} + \frac{\partial Q}{\partial x_2} + \frac{\partial R}{\partial x_3}$$

y también podemos efectuar la proyección de  $\mathbf{U}$  en la dirección normal a la superficie  $\mathcal{S}$ :

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{U} = [n]^T \boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\rho}^T[U] = [n]^T[U],$$

y podemos reconocer que  $[n]^T = [n_1 \ n_2 \ n_3]$ , donde  $n_k = \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\delta}_k = \cos(\mathbf{n}, x_k)$ . Entonces el teorema de Gauss se puede rephrasing enunciando el siguiente

**Teorema 1.6.3** Sea  $\mathcal{V} \subset \mathbb{E}^3$  una región limitada por la superficie cerrada  $\mathcal{S}$  y sea  $\mathbf{U}(\mathbf{x})$  un campo vectorial o tensorial continuo, con primeras derivadas continuas en  $\mathcal{V} \cup \mathcal{S}$ . Sea  $\mathbf{n} = \boldsymbol{\rho}^T[n]$  vector unitario normal exterior a  $\mathcal{S}$ . Entonces

$$\int_{\mathcal{V}} \nabla \cdot \mathbf{U} dV = \oint_{\mathcal{S}} \mathbf{n} \cdot \mathbf{U} dS. \quad (1.6.7)$$

La curvatura de la superficie  $\mathcal{S}$  debe ser suave, aunque admite un conjunto de aristas como límites de caras con superficies suaves.

El teorema de la divergencia sigue siendo válido para una región  $\mathcal{V}$  con hoyos, es decir, una región a la cual no pertenece un subconjunto de regiones internas, como son las burbujas en un líquido.

El teorema de divergencia (1.6.7) también es aplicable cuando  $\mathbf{U}(\mathbf{x})$  es un campo tensorial, como se afirma en el enunciado, es decir, se requiere que dicho campo tensorial sea continuo, con primeras derivadas continuas en  $\mathcal{V} \cup \mathcal{S}$ .

**Ejercicio 1.35** Si  $\mathbf{v}$  es la velocidad de flujo, aplica el teorema del valor medio al teorema de la divergencia para demostrar que

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = \lim (\Delta V \rightarrow 0) \frac{1}{\Delta V} \oint_{\mathcal{S}} \mathbf{n} \cdot \mathbf{v} dS,$$

donde  $\Delta V$  es el volumen de la región  $\mathcal{V}$ , y convéncete de que el resultado se puede entender como el flujo neto que sale en un punto, por unidad de tiempo. ■

### 1.6.6 Teorema del gradiente

Sea  $\mathcal{V} \subset \mathbb{E}^3$  una región limitada por la superficie cerrada  $\mathcal{S}$  y sea  $\varphi(\mathbf{x})$  un campo escalar continuo, con primera derivada continua en  $\mathcal{V} \cup \mathcal{S}$ . Sea  $\mathbf{n} = \boldsymbol{\rho}^T[n]$  vector unitario normal exterior a  $\mathcal{S}$ . Entonces

$$\int_{\mathcal{V}} \nabla \varphi dV = \oint_{\mathcal{S}} \mathbf{n} \varphi dS. \quad (1.6.8)$$

### 1.6.7 Teorema de Green

Dada una **región superficial plana**  $\mathcal{S}$ , limitada por un **contorno cerrado**  $\mathcal{C}$ , supongamos que las funciones  $P(x_1, x_2), Q(x_1, x_2)$  y sus derivadas  $\frac{\partial P}{\partial x_2}, \frac{\partial Q}{\partial x_1}$  son continuas en  $\mathcal{S} \cup \mathcal{C}$ . Entonces

$$\int_{\mathcal{S}} \left( \frac{\partial Q}{\partial x_1} - \frac{\partial P}{\partial x_2} \right) dS = \oint_{\mathcal{C}} (P dx_1 + Q dx_2) \quad (1.6.9)$$

donde el contorno  $\mathcal{C}$  es trazado de acuerdo con la regla de la mano derecha.

### 1.6.8 Teorema de Stokes

Sea  $\mathcal{S}$  una superficie limitada por un contorno  $\mathcal{C}$  y sean  $P(\mathbf{x}), Q(\mathbf{x}), R(\mathbf{x})$  tres funciones, continuas en  $\mathcal{S} \cup \mathcal{C}$ , donde el vector de posición  $\mathbf{x} = \boldsymbol{\rho}^T[x]$  corresponde a un punto de coordenadas  $(x_1, x_2, x_3)$ . Sean  $\frac{\partial P}{\partial x_2}, \frac{\partial P}{\partial x_3}, \frac{\partial Q}{\partial x_1}, \frac{\partial Q}{\partial x_3}, \frac{\partial R}{\partial x_1}, \frac{\partial R}{\partial x_2}$  derivadas parciales continuas en  $\mathcal{S} \cup \mathcal{C}$ . Entonces

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{S}} \left\{ \left( \frac{\partial R}{\partial x_2} - \frac{\partial Q}{\partial x_3} \right) \cos(\mathbf{n}, x_1) + \left( \frac{\partial P}{\partial x_3} - \frac{\partial R}{\partial x_1} \right) \cos(\mathbf{n}, x_2) + \left( \frac{\partial Q}{\partial x_1} - \frac{\partial P}{\partial x_2} \right) \cos(\mathbf{n}, x_3) \right\} dS \\ = \oint_{\mathcal{C}} \{ P dx_1 + Q dx_2 + R dx_3 \}, \end{aligned} \quad (1.6.10)$$

donde  $\mathbf{n}$  es un vector unitario normal exterior a  $\mathcal{S}$  y  $\mathcal{C}$  es transitada en el sentido de la regla de la mano derecha.

El teorema de Stokes sigue siendo válido para una región con hoyos, es decir, una región a la cual no pertenece un subconjunto de regiones internas, como son las burbujas en un líquido.

Empleando los mismos términos vectoriales usados al elaborar la representación vectorial del teorema de la divergencia, subsección 1.6.5, así como la definición de  $\mathbf{t}$ , vector unitario tangente al contorno  $\mathcal{C}$ , *c.fr.* ecuación (1.6.4), expresamos el teorema de Stokes como:

$$\int_{\mathcal{S}} (\nabla \times \mathbf{U}) \cdot \mathbf{n} \, dS = \int_{\mathcal{C}} \mathbf{U} \cdot d\mathbf{x} = \int_{\mathcal{C}} \mathbf{U} \cdot \mathbf{t} \, ds. \quad (1.6.11)$$

**Tanto el teorema de Stokes como el teorema de la divergencia contienen al teorema de Green.** En efecto, consideremos como ejemplo el teorema de Stokes, en particular, aplicado a un vector  $\mathbf{U} = \boldsymbol{\delta}_1 P(x_1, x_2) + \boldsymbol{\delta}_2 Q(x_1, x_2) = \boldsymbol{\rho}^T [U]$ , entonces el término del rotacional se reduce a:

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{S}} (\nabla \times \mathbf{U}) \cdot \mathbf{n} \, dS &= \int_{\mathcal{S}} \left( \left[ \frac{\partial}{\partial x} \right]^T \boldsymbol{\rho} \times \boldsymbol{\rho}^T [U] \right) \cdot \boldsymbol{\rho}^T [n] \, dS \\ &= \int_{\mathcal{S}} \left( \left[ \frac{\partial}{\partial x} \right]^T [\boldsymbol{\epsilon}] [U] \right) \cdot \boldsymbol{\rho}^T [n] \, dS = \int_{\mathcal{S}} \left[ \frac{\partial}{\partial x} \right]^T \begin{bmatrix} \boldsymbol{\delta}_3 Q \\ -\boldsymbol{\delta}_3 P \\ \boldsymbol{\delta}_2 P - \boldsymbol{\delta}_1 Q \end{bmatrix} \cdot \boldsymbol{\rho}^T [n] \, dS \\ &= \int_{\mathcal{S}} \left[ \frac{\partial}{\partial x} \right]^T \begin{bmatrix} 0 & 0 & -Q \\ 0 & 0 & -P \\ -Q & P & 0 \end{bmatrix} [n] \, dS = \int_{\mathcal{S}} \left[ -\frac{\partial Q}{\partial x_3}, \frac{\partial P}{\partial x_3}, \frac{\partial Q}{\partial x_1} - \frac{\partial P}{\partial x_2} \right] [n] \, dS \\ &= \int_{\mathcal{S}} \left( \frac{\partial Q}{\partial x_1} - \frac{\partial P}{\partial x_2} \right) dS, \end{aligned} \quad (1.6.12)$$

donde se aplica el hecho de que las superficies son planas y por lo tanto,  $\mathbf{n} = \boldsymbol{\delta}_3$ .

Por la otra parte, evaluamos la integral de contorno, para  $\mathbf{U} = \boldsymbol{\delta}_1 P(x_1, x_2) + \boldsymbol{\delta}_2 Q(x_1, x_2) = \boldsymbol{\rho}^T [U]$ , entonces:

$$\int_{\mathcal{C}} \mathbf{U} \cdot d\mathbf{x} = \int_{\mathcal{C}} [U]^T \boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\rho}^T [dx] = \int_{\mathcal{C}} [U]^T [dx] = \int_{\mathcal{C}} (P dx_1 + Q dx_2) \quad (1.6.13)$$

Sustituyendo los resultados de (1.6.13) y (1.6.12) en el teorema de Stokes, ecuación (1.6.11), obtenemos el teorema de Green, expresado en la ecuación (1.6.9).





## 2. Cinemática de los fluidos puros

### 2.1 Descripción del movimiento de un fluido

La **cinemática de los fluidos** estudia el movimiento de los fluidos en sus manifestaciones, sin hacer referencia a sus causas, es decir, sin tomar en consideración las fuerzas que provocan y mantienen el movimiento, ni el trabajo requerido para realizarlo.

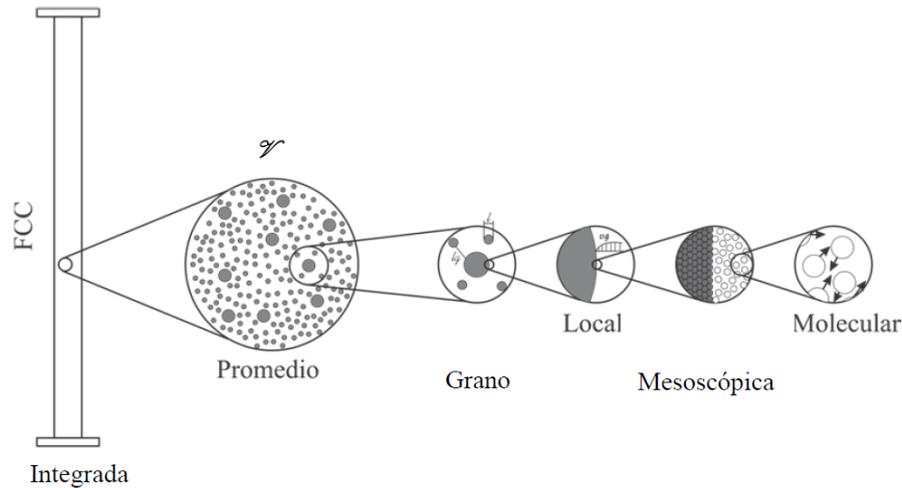
#### 2.1.1 Niveles de descripción

Los **flujos** se presentan en una diversidad de configuraciones, cuyas manifestaciones podemos observar en nuestras experiencias cotidianas, desde los flujos en las escalas cosmológicas y planetarias a los flujos en las nanoescalas. **Los materiales que fluyen son los fluidos**, tales como los líquidos y los gases, aunque, dependiendo de las proporciones o escalas de flujo, los cuerpos que fluyen pueden también ser nubes de partículas sólidas, como ocurre en las tormentas de los desiertos, que forman y mueven dunas con los granos de arena, y las trasladan enormes distancias, como sabemos ahora, al haber detectado en Latinoamérica las arenas del desierto del Sahara, que han sido arrastradas por los vientos, cruzando el océano.

**Llamamos fluidos puros aquellos que están formados por moléculas de una sola especie química, o por mezclas homogéneas de diversas especies químicas, cuya composición no es modificada en el transcurso del flujo.**

Ejemplos de fluidos puros son el agua destilada, una salmuera, el nitrógeno y el aire, cuando no se manifiesta algún cambio de su composición en el curso del flujo. En cambio, la salmuera sometida a un proceso electrolítico, para separar algún ion metálico, o el aire en un proceso de purificación de nitrógeno, no son fluidos puros en aquellas partes del proceso donde cambia la composición de las corrientes de los fluidos, sino fluidos multicomponentes.

Otros flujos se han llamado **flujos complejos**, como los de mezclas multifásicas, que generalmente contienen materiales multicomponentes que intervienen en reacciones químicas que ocurren en el curso del flujo. Un ejemplo de un flujo complejo ocurre en el tubo elevador de un reactor para la desintegración catalítica en lecho fluido, comúnmente conocido como reactor FCC. Podemos identificar en este flujo una diversidad de **escalas de magnitud** o tamaño, asociadas a los diversos



*Figura 2.1:* Tubo elevador de un reactor FCC, mostrando el aglutinamiento de los materiales que fluyen, con seis niveles de descripción del flujo de una mezcla multifásica.

**niveles de descripción** del flujo, que se aprecian en la Figura 2.1.

La escala de mayor tamaño es la **escala integrada**, que corresponde al tamaño del lugar, recipiente, aparato o instrumento donde ocurre el flujo, que en este ejemplo corresponde a las dimensiones del tubo elevador, de unos ocho metros de longitud y unos 0.3 metros de diámetro, verlo en la Figura 2.1. En este tubo elevador asciende una mezcla fluida, compuesta por millones de partículas catalíticas de unos  $80 \mu\text{m}$  de diámetro promedio, mezcladas con un atomizado de gotas de gasóleo que se evapora y luego reacciona para formar hidrocarburos de menores pesos moleculares, que son componentes usuales de las gasolinas. La mezcla reaccionante de gotas evaporándose y granos de zeolita catalítica es arrastrada por una fase gaseosa, compuesta principalmente por vapor de agua. Las características de este complejo flujo en el tubo elevador se pueden determinar con diversos niveles de detalle, de acuerdo con los objetivos que se persigan. **Los descriptores de las diversas escalas son** cantidades definidas en cada uno de los niveles de descripción, que corresponden a **las longitudes o distancias más importantes en cada nivel**, que es la base de la representación de los flujos en dicho nivel, por medio de la definición de los parámetros y variables correspondientes, así como de sus reglas de interacción, asociadas a las leyes físicas que gobiernan los flujos.

Los niveles de descripción no son descripciones alternativas o independientes, sino un sistema multiniveles de relaciones que constituyen el **escalamiento de los fenómenos del proceso**. Estos fenómenos ocurren en una escala y se manifiestan en escalas mayores como la resultante de la acción de fenómenos cooperativos, formando lo que podríamos pensar como una estructura en cascada, que va desde la **descripción microscópica** en el **nivel molecular** (ver Figura 2.1 en el extremo derecho), la cual ocurre con una escala de longitud del orden de la trayectoria libre media entre las moléculas ( $\approx 3.6 \times 10^{-9}$  m, para aire de la atmósfera) y el tamaño mismo de las moléculas y sus espacios intermoleculares ( $\approx 1.8 \times 10^{-10}$  m, para el agua), pasando luego a los fenómenos que ocurren en grupos representativos de unas cuantas moléculas, cuya longitud característica es la base de la **escala mesoscópica**, en el orden de  $10^{-8}$  m. Fenómenos tales como la nucleación de una nueva fase o efectos de tensión interfacial manifiestan fuerzas intermoleculares en la escala mesoscópica. La siguiente escala corresponde a la representación del **nivel local** y está asociada a la posibilidad de definir variables de la termodinámica y de la hidrodinámica, como la temperatura, la velocidad de flujo y la presión, cuyas determinaciones requieren de un número grande de moléculas, que generalmente se asocia con el número de Avogadro, de  $6.022 \times 10^{23}$  moléculas/gmol. Al

tratarse de agua líquida, si proponemos que en una distancia característica de  $1 \mu\text{m}$  hay un número suficientemente grande de moléculas para hacer estimaciones de sus propiedades termodinámicas e hidrodinámicas, estaríamos asociando alrededor de  $3.3 \times 10^{10}$  moléculas, y al tratarse del aire en condiciones atmosféricas, al considerar la misma longitud característica estaríamos asociando alrededor de  $2 \times 10^7$  moléculas, a las estimaciones en el nivel local. Esta longitud y estas cantidades de moléculas corresponden las que podría contener lo que definiremos en la siguiente subsección como una **partícula material o cuerpo puntual** hidrodinámico.

El proceso de integración desde el **nivel molecular** al **nivel local** se lleva a cabo en un espacio probabilístico, propio de la física estadística, conocido como el espacio fase. La integración en este espacio, de cantidades definidas en el nivel molecular, permite obtener sumas de cantidades escalares y resultantes de cantidades vectoriales en el nivel local, las cuales equivalen a las variables macroscópicas de la termodinámica, cuyos significados resultan claros a partir del conocimiento de las integrales que las representan, como son la asociación de la temperatura y la presión a la energía cinética media de las moléculas y a la componente normal de la fuerza de las moléculas al incidir en una superficie, por unidad de superficie, respectivamente. Estos conceptos así representados, y las relaciones entre ellos en ambos niveles de descripción, el molecular y el local, permiten asociar significados a otros parámetros de estado, como la entropía, así como establecer ecuaciones de estado.

El siguiente nivel en la escala, mayor que el nivel local, es el **nivel de grano**, el cual tiene tamaños característicos que se relacionan con el tamaño de las entidades físicas dispersas que componen los flujos multifásicos: pequeñas gotas de líquidos, burbujas de vapores o gases, granos de polvos sólidos, aerosoles, etc., así como las pequeñas separaciones entre las partículas, ya sean líquidas, gaseosas o sólidas, en el seno de un medio continuo. Por ejemplo, una gota esférica de agua de  $1.8 \times 10^{-4}$  m de diámetro contiene alrededor de  $10^{17}$  moléculas, en tanto que 1 gmol de agua cabe en un cubo de 0.026 m de lado. También, hay unos  $35 \text{ gmol/m}^3$  de aire, lo cual equivale a decir que un gmol de aire ocupa un cubo de 0,085 m de lado, y que una burbuja de  $10^{-3}$  m de diámetro contiene alrededor de  $10^{22}$  moléculas.

Las tres primeras escalas de los niveles inferiores tienen ciertas semejanzas con las tres escalas de los siguientes niveles, en cuanto a los fenómenos que se toman en cuenta en un nivel y la transferencia de la información al nivel superior. Así, podemos encontrar cierta **similitud entre el nivel molecular y el nivel local**, en el sentido de que se proponen principios generales de balance o de conservación de ciertas cantidades de interés, como la masa, el ímpetu y la energía, en ambos niveles, aunque para sistemas muy diferentes. En el nivel molecular, para las moléculas (que muchos tratados llaman partículas, en el ámbito de la mecánica de partículas), en tanto que, en el nivel local dichos balances se aplican al material fluido, considerado como un medio continuo y formado por **partículas materiales** que contienen muchas moléculas, como hemos dicho arriba, a manera de ejemplos, en el orden de unas  $10^7$  a  $10^{10}$  moléculas en un volumen de  $10^{-18} \text{ m}^3$ , para el agua y para el aire, respectivamente.

Podemos extender las similitudes a los siguientes dos niveles de descripción, comparando por una parte la escala mesoscópica, donde se efectúan análisis de las interacciones de unas cuantas moléculas representativas de la estructura, lo cual permite estudiar fenómenos tales como la nucleación de burbujas en un líquido cercano a su punto de ebullición, ver Figura 2.1, en tanto que, por ejemplo en un lecho fluidizado, podemos identificar el surgimiento del régimen de fluidización burbujeante, el cual ocurre por una inestabilidad que puede ser asociada al incremento de flujo del medio fluido, que impulsa los granos de polvo sólido, los cuales al aumentar su velocidad incrementan el ímpetu de sus interacciones con otras partículas cercanas, generando zonas heterogéneas de concentración de partículas sólidas, en el nivel de grano, ver Figura 2.1. Estos dos fenómenos: la nucleación de burbujas en un líquido y el surgimiento de la fluidización burbujeante se pueden pensar análogos y **el nivel de descripción mesoscópico se puede considerar**

**análogo, en algunos aspectos, al nivel de grano**, en el cual se pueden analizar otros fenómenos de interacción entre un fluido continuo y una cantidad pequeña de granos, burbujas o gotas dispersas. La **longitud característica de la escala de grano** es de unas cuantas veces el tamaño de las partículas de polvo, unas cuantas veces tanto el diámetro de las gotas de gasóleo como la separación entre los corpúsculos de ambas fases dispersas, ponderadas de acuerdo con los fenómenos a ser descritos, en tanto que **en el nivel mesoscópico, la longitud característica** es de unas cuantas veces el tamaño de la trayectoria libre media entre las moléculas de un gas o unas cuantas veces el tamaño de las moléculas de un líquido.

El análisis en el nivel de grano es importante para proporcionar información de la estructura de las interacciones, para ser empleada en las descripciones en la **escala del nivel de promediado**. El espacio donde se promedia es una región espacial para el promediado volumétrico, una región del espacio y un intervalo de tiempo para el promediado espacio-temporal o un conjunto de realizaciones o repeticiones, que conforman una muestra de un ensamble de algún experimento para el promediado estadístico. Considerando el promedio volumétrico, la región donde se promedia debe contener un conjunto suficientemente numeroso de corpúsculos de cada una de las fases dispersas. **El nivel de descripción promedio tiene ciertas similitudes con el nivel local y también con el nivel molecular**. En el nivel de descripción promedio se pueden proponer, también, conjuntos de balances de masa, ímpetu, energía, etc..., en variables promediadas, que resultan de la integración de similares balances en el nivel local, de acuerdo con el promediado empleado. Hay también otras técnicas de promediado, como los inspirados en la teoría cinética de los gases, que han dado lugar a la definición de propiedades granulares, como la **temperatura granular** y a relaciones similares a las ecuaciones de estado de la termodinámica clásica, aplicables a los medios fluidizados.

Al integrar las ecuaciones promediadas en todo el tubo elevador, obtenemos balances promediados integrados que son ecuaciones diferenciales ordinarias con respecto al tiempo, para la descripción del régimen transitorio, o ecuaciones algebraicas, para la descripción del régimen estacionario. Es necesario proponer condiciones a la frontera apropiadas, para los balances promediados, con el objeto de representar adecuadamente el transporte entre la mezcla multifásica y las superficies que limitan su flujo, como son la pared del tubo elevador y las superficies de entradas y salida de los flujos.

La elaboración de **descripciones multiescala** de los procesos de flujo y transporte en medios multifásicos es un campo de creciente interés, apoyado ampliamente por las capacidades de cómputo que permiten comparar las propuestas teóricas con simulaciones numéricas en extenso, con diversos niveles de sofisticación e idealización, que no parecen comprometer los rasgos fundamentales de los resultados macroscópicos.

En esta sección introductoria hemos situado el estudio de este texto **en el nivel de descripción local**. Corresponde a continuación proponer **dos hipótesis que son fundamentales: la hipótesis del continuo y la hipótesis del equilibrio (termodinámico) local**. El significado de cada una de ambas hipótesis se irá profundizando en la medida que lo requiera el flujo tratado, por lo cual podemos afirmar que **los fundamentos de flujo de los fluidos están en una diversidad de causas del movimiento**; tanto en las **fuerzas mecánicas**, que se analizan en la mecánica de fluidos, como en el trabajo efectuado, no sólo por estas fuerzas mecánicas, sino también por las **fuerzas térmicas** como corresponde a los cambios de temperatura y de composición química, así como por las **fuerzas eléctricas** que actúan sobre las partículas con carga, llamadas iones. Todas estas causas confluyen en los sistemas donde se aplican simultáneamente, generando **los flujos de fluidos**.

### 2.1.2 Hipótesis del medio continuo

En el nivel de descripción local, la **hipótesis del continuo** postula que:

**LA MASA SE DISTRIBUYE CONTINUAMENTE EN EL ESPACIO, CON EXCEPCIÓN DE ALGUNAS SUPERFICIES DE DISCONTINUIDAD (O SUPERFICIES SINGULARES), QUE REPRESENTAN ONDAS DE CHOQUE O INTERFACES, EN LAS CUALES LA DENSIDAD MÁSCA EXPERIMENTA UN CAMBIO DISCONTINUO.**

En contraposición, la **hipótesis del discontinuo** parte del nivel de descripción molecular y establece que:

**LA MASA SE DISTRIBUYE DISCONTINUAMENTE A TRAVÉS DEL ESPACIO; LA MASA ESTÁ FORMADA POR PARTÍCULAS SUBATÓMICAS, TALES COMO ELECTRONES, PROTONES, NEUTRONES, ETC..., LAS CUALES SE ENCUENTRAN SEPARADAS POR ESPACIOS HUECOS MUCHO MAYORES QUE ELLAS, FORMANDO UN CONJUNTO DISCONTINUO DE PARTÍCULAS SUBATÓMICAS.**

Mientras la hipótesis del discontinuo podría dar, en principio, una descripción más real del movimiento de un fluido, el grado de detalle que implica resulta imposible de determinar y también es innecesario para la inmensa mayoría de estudios, en los que **no se necesita** conocer el movimiento de las moléculas individuales, sino solamente el de porciones mucho más grandes de fluido. Para estas necesidades se puede elaborar una descripción en el nivel local. El estudio de los flujos de fluidos se propone **analizar el movimiento de cuerpos continuos del fluido, no de sus moléculas individuales**. Por lo anterior la mecánica de fluidos parte de la hipótesis del continuo.

### 2.1.3 Cuerpos puntuales e hipótesis del equilibrio local

**El fluido es un cuerpo y un cuerpo es un conjunto  $\mathcal{C}$ , donde**

$$\mathcal{C} = \{\xi\}, \quad (2.1.1)$$

aquí los  $\xi^1$  son los elementos del conjunto  $\mathcal{C}$ . Estos elementos son llamados **partículas materiales** o **cuerpos puntuales** y constituyen una manera conveniente de referirse a **la porción más pequeña del fluido, considerado como un medio continuo**. De acuerdo con la discusión de la subsección 2.1.1, sobre los niveles de descripción, podemos establecer aquí que un cuerpo puntual  $\xi$  puede tener un volumen de alrededor de  $1 \mu\text{m}^3$  y contener alrededor de  $10^7$  a  $10^{10}$  moléculas, aunque en los estudios de cargas eléctricas en materiales iónicos, las partículas con carga se han llegado a identificar individualmente, al encontrar cuantitativamente el valor del número de Avogadro, y ha sido así, precisamente, como ha sido posible encontrar la carga del electrón, ver en la subsección 6.1.1 algunos rasgos del desarrollo del electromagnetismo.

En un **elemento material de fluido**, las propiedades termodinámicas locales tales como la densidad  $\rho$ , la temperatura  $T$ , la presión  $P$  y la concentración de cada componente químico  $c_K$ , están bien definidas. Desde un punto de vista teórico, **las variables termodinámicas sólo se consideran bien definidas en los estados de equilibrio**, puesto que para su definición interviene la función de distribución de equilibrio o maxwelliana, es decir, cuando cada una de las variables de estado tiene el mismo valor en todas sus porciones o partículas materiales, y dicho valor no cambia con el tiempo<sup>2</sup>. Sin embargo, desde un punto de vista histórico, las propiedades termodinámicas se

<sup>1</sup>La letra griega  $\xi$  se pronuncia en español como *ji*.

<sup>2</sup>En su capítulo 6, García-Colín (1990) discute la formulación original de Onsager de la termodinámica irreversible lineal (TIL), donde “*el sistema es una colección de pequeños subsistemas cada uno en equilibrio termodinámico y en los cuales se puede usar manipulaciones de equilibrio*”. Criado-Sancho y Casas-Vázquez (2004), en su sección 23.1, mencionan el postulado básico de una entropía fuera del equilibrio, función de las variables termodinámicas usuales y

han determinado experimentalmente con instrumentos adecuados y, por lo tanto, **su definición no depende de que exista un estado de equilibrio del sistema**<sup>3</sup>; en dado caso, para conocer las propiedades del sistema sería importante el tiempo de respuesta del instrumento de medición.

El uso de dichas ecuaciones de estado en condiciones distintas a las de la termostática requiere de una hipótesis adicional, conocida como la **hipótesis del equilibrio local**, que puede enunciarse diciendo que

EL ESTADO TERMODINÁMICO DE CADA PARTÍCULA MATERIAL DE FLUIDO,  $\xi$ , ES UN ESTADO DE EQUILIBRIO.

Esto significa que las ecuaciones de estado pueden aplicarse localmente a las partículas materiales o cuerpos puntuales de un fluido.

### 2.1.4 Movimiento y deformación de un fluido

- **Configuración** es un mapeo continuo uno-a-uno, para cada elemento de  $\mathcal{C}$  en el espacio euclidiano tridimensional  $\mathbb{E}^3$ :

$$\mathbf{x} = \mathbf{f}(\xi), \quad (2.1.2)$$

donde  $\mathbf{x}$  es un vector de posición desde un origen 0, arbitrario pero único. Este mapeo tiene inversa:

$$\xi = \mathbf{f}^{-1}(\mathbf{x}) \quad (2.1.3)$$

- **Movimiento** es la familia de configuraciones en un parámetro (el tiempo):

$$\mathbf{x} = \mathbf{f}(\xi, t), \quad \text{con inversa} \quad \xi = \mathbf{f}^{-1}(\mathbf{x}, t) \quad (2.1.4)$$

- **Configuración de referencia** es alguna configuración específica del cuerpo. Esta configuración sirve para **identificar a los elementos del cuerpo** con la posición que tienen en dicha configuración. Por ejemplo, tomemos como configuración de referencia, la configuración del cuerpo para  $t = t_0$ . Entonces

$$\mathbf{x}_0 = \mathbf{f}(\xi, t_0), \quad \text{con inversa} \quad \xi = \mathbf{f}^{-1}(\mathbf{x}_0, t_0), \quad (2.1.5)$$

es decir, que la partícula material  $\xi$  es aquel elemento del cuerpo (o cuerpo puntual) que al tiempo  $t = t_0$  ocupaba la posición  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_0$  del espacio. Dicha posición  $\mathbf{x}_0$  en la configuración de referencia identifica la partícula material  $\xi$ , que ocupaba ese lugar del espacio.

La configuración de referencia puede ser cualquier configuración del cuerpo, independientemente del parámetro tiempo. Por ejemplo, para el flujo en una tubería desde un tanque elevado, la configuración de referencia podría ser la del fluido en reposo, llenando el tanque y la tubería, antes de iniciar el flujo. En tal caso es claro que el tiempo  $t_0$  no juega papel alguno en la determinación de la configuración de referencia. Más aún, se puede establecer como

de los flujos disipativos, como fundamento de la termodinámica irreversible extendida, aunque se apegan, en su libro de texto, a la formulación de Onsager. Greiner, Neise y Stöcker (1995), pag. 23, indican que “*durante un proceso irreversible, en general no es posible atribuir valores a las cantidades de estado*”.

<sup>3</sup>Truesdell (1973), pags. 2-3, menciona que “*en la actualidad, se adelanta muchas veces que los elementos de volumen en un proceso irreversible sólo sufren cambios reversibles y por lo tanto pueden considerarse como sistemas termodinámicos en equilibrio*”. Sin embargo, también menciona Truesdell, que Duhem y Hadamard enunciaron (a principios del siglo XX) la hipótesis de que en el movimiento de un gas, las ecuaciones que relacionan la presión, el volumen específico y la temperatura, son las mismas que en el equilibrio.

configuración de referencia alguna configuración hipotética del cuerpo, ya que lo importante es solamente la identificación de las partículas materiales con sus posiciones específicas, mediante una relación uno-a-uno. Entonces es conveniente denotar a la **configuración de referencia** por el par:

$$\mathbf{x}_0 = \mathbf{f}_0(\xi), \quad \text{con inversa} \quad \xi = \mathbf{f}_0^{-1}(\mathbf{x}_0) \quad (2.1.6)$$

Estas relaciones indican que las partículas materiales se identifican por sus posiciones en la configuración de referencia. El tiempo ha desaparecido ya que es una constante que no agrega información a la definición de dicha configuración.

- Una **familia de deformaciones** está dada por el movimiento del cuerpo con respecto a su configuración de referencia, esto es:

$$\mathbf{x} = \mathbf{f}(\xi, t) = \mathbf{f}[\mathbf{f}_0^{-1}(\mathbf{x}_0), t] = \mathbf{f}_x(\mathbf{x}_0, t) \quad \text{con inversa} \quad \mathbf{x}_0 = \mathbf{f}_x^{-1}(\mathbf{x}, t) \quad (2.1.7)$$

La familia de deformaciones es un mapeo que nos da la posición de las partículas materiales al tiempo  $t$  con respecto a su posición en la configuración de referencia.

- **Un atributo**,  $A$ , es una cualidad o una cantidad atribuida a los cuerpos puntuales  $\xi$ . Hay atributos cuantificables llamados **propiedades** que pueden determinarse por conjuntos numéricos de cantidades. De aquí, tenemos propiedades escalares, vectoriales o, en general, tensoriales, definidas para todo cuerpo puntual (o partícula material)  $\xi$  del cuerpo  $\mathcal{C}$ . Así, por ejemplo:

- $A = \{\rho, T, C_v, \dots\}$ , la densidad, la temperatura y la capacidad calorífica, son propiedades escalares,
- $\mathbf{a} = \{\mathbf{x}, \mathbf{v}, \mathbf{a}, \dots\}$ , la posición, la velocidad y la aceleración, son propiedades vectoriales y
- $\mathbf{A} = \{\boldsymbol{\gamma}, \dot{\boldsymbol{\gamma}}, \boldsymbol{\tau}, \dots\}$ , la deformación, la rapidez de deformación y los esfuerzos viscosos, son propiedades tensoriales de segundo orden.
- Hay propiedades tensoriales de orden superior.

Para cualquier propiedad  $A$ , tenemos que:

$$A(\xi, t) = A[\mathbf{f}_0^{-1}(\mathbf{x}_0), t] = A[\mathbf{f}_x^{-1}(\mathbf{x}, t), t] = A\{\mathbf{f}_x[\mathbf{f}_x^{-1}(\mathbf{x}, t), t], t\} = A(\mathbf{x}, t), \quad (2.1.8)$$

es decir que  $A$  está definida para toda la región del espacio ocupada por el cuerpo  $\mathcal{C}$ . Se dice entonces que  $A(\mathbf{x}, t)$  es un **campo** (escalar, vectorial o, en general, tensorial).

**Ejercicio 2.1** Considera la siguiente familia de deformaciones  $\mathbf{x} = \mathbf{f}_x(\mathbf{x}_0, t)$  en coordenadas cartesianas:

$$\begin{aligned} x_1 &= x_{01} + \ln(1+t) \\ x_2 &= x_{02} + kt \\ x_3 &= x_{03}. \end{aligned} \quad (E2.1.1)$$

Sabiendo que son ecuaciones dimensionalmente consistentes

1. ¿Cuáles son las dimensiones de la constante  $k$ ?
2. Encuentra  $\mathbf{f}_x^{-1}(\mathbf{x}, t)$ , es decir,  $\mathbf{x}_0$ .
3. ¿A cuál tiempo se ha definido la configuración de referencia  $(x_{01}, x_{02}, x_{03})$ ?
4. Si el campo de la temperatura está dado por:

$$T(\mathbf{x}, t) = T_0 \left(1 - \frac{x_2}{x_1}\right) \left(\frac{1}{kt^2 + 1}\right) \quad (E2.1.2)$$

5. ¿Cuál es la distribución de la temperatura en la configuración de referencia?; aquí  $T_0$  es una constante. ■

**Ejercicio 2.2** Si la familia de deformaciones está dada por:

$$\begin{aligned}x_1 &= x_{01} \pm kx_{02}(t-a)^2 \\x_2 &= kx_{01}(t-a)^2 + x_{02} \\x_3 &= x_{03}\end{aligned}\tag{E2.1.3}$$

y el campo de temperatura es el de la ecuación (E2.1.2),

1. Responde los incisos del ejercicio 2.1. Aquí, dos flujos son generados al considerar por separado los signos del segundo término de  $x_1$ . Resuelve ambos casos y aprecia las diferencias.
2. Discute la siguiente afirmación: Las ecuaciones paramétricas de las trayectorias de los flujos, como (E2.1.1) y (E2.1.3) y las ecuaciones paramétricas de otras propiedades, como la temperatura, en (E2.1.2), son relaciones cinemáticas que representan los estados del movimiento y la temperatura, respectivamente, pero no se encuentran ligadas causalmente a los procesos de transporte que producen dichos estados y, por lo tanto, sólo describen la evolución temporal observada, de cada una de tales propiedades.

4 ■

**Ejercicio 2.3** Un **observador** es un objeto puntual,  $\sigma$ , que se desplaza arbitrariamente en el fluido. Considera que el observador es un cuerpo  $\mathcal{E}_s$  formado por un solo elemento:

$$\mathcal{E}_s = \{\sigma\} = \sigma.\tag{E2.1.4}$$

Si el movimiento del observador está dado por la ecuación general  $\mathbf{x}_s = \mathbf{f}_s(\sigma, t)$  y en particular, las ecuaciones paramétricas de su trayectoria en coordenadas cartesianas, son:

$$\begin{aligned}x_{s1} &= x_{s01} + cx_{s02}t^2 \\x_{s2} &= cx_{s01}t^2 + x_{s02} \\x_{s3} &= x_{s03}\end{aligned}\tag{E2.1.5}$$

1. ¿Cuál es la curva trazada por el observador en el plano  $(x_1, x_2)$  para  $x_3 = x_{s03} = \text{constante}$ ?
2. ¿Cuál es la curva trazada por el observador en el plano  $x_3 = x_{s03} = \text{constante}$ , si  $x_{03} \neq x_{s03}$ ? ¿Qué significa esto?
3. ¿Cuál es la posición del observador en la configuración de referencia de los flujos dados por las ecuaciones (E2.1.1) y (E2.1.3), considerando que todas las ecuaciones comparten el sistema coordenado y la variable tiempo.
4. ¿Cuál es la posición de la partícula material  $\xi$ , que coincide con la posición del observador al tiempo  $t_1 = 1$ , en su configuración de referencia, para los flujos dados por las Ecuaciones (E2.1.1) y (E2.1.3).
5. Si el observador es un termómetro que se desplaza siguiendo la trayectoria dada por (E2.1.5), el cual se encontraba en el punto  $(1, 1, 1)$  al tiempo  $t = 0$ , encuentra su histograma [gráfica  $(t, T)$ ], considerando el campo de temperatura (E2.1.2). ■

### 2.1.5 Derivadas temporales de una propiedad local $A$ .

i) La **derivada parcial** de  $A$  con respecto al tiempo es la derivada temporal de  $A$  en una posición fija del espacio:

$$\frac{\partial A}{\partial t} = \partial_t A = \left( \frac{\partial A}{\partial t} \right)_{\mathbf{x}}, \quad (2.1.9)$$

donde el subíndice  $\mathbf{x}$  de la derivada indica que está evaluada en un punto fijo del espacio.

ii) La **derivada material** de  $A$  es la derivada temporal de  $A$  siguiendo a un cuerpo puntual  $\xi$ . Tiene las siguientes notaciones:

$$\dot{A} = \frac{d_{(m)}A}{dt} = \frac{DA}{Dt} = \left( \frac{\partial A}{\partial t} \right)_{\xi} = \left( \frac{\partial A}{\partial t} \right)_{\mathbf{x}_0}, \quad (2.1.10)$$

pero ya que  $A = A(\mathbf{x}, t)$  tenemos que

$$\frac{DA}{Dt} = \partial_t A + \left( \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} \right)_{\xi} \cdot \left( \frac{\partial A}{\partial \mathbf{x}} \right)_t, \quad (2.1.11)$$

donde

$$\left( \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} \right)_{\xi} = \mathbf{v} \quad (2.1.12)$$

es un vector cuyas componentes son las rapidezces de cambio temporal de las coordenadas de la posición de un cuerpo puntual  $\xi$  de fluido, que en conjunto **definen la velocidad de la partícula material**  $\xi$  y donde

$$\left( \frac{\partial A}{\partial \mathbf{x}} \right)_t = \nabla A \quad (2.1.13)$$

es el gradiente del campo  $A$ . El operador gradiente se define a partir del cambio del campo  $A$  en la dirección de un vector unitario en una dirección arbitraria  $\boldsymbol{\lambda}(t)$ , de manera que dicho cambio está dado por  $\boldsymbol{\lambda} \cdot \nabla$ . En particular  $\mathbf{v} \cdot \nabla$  es el cambio del campo  $A$  en la dirección del flujo, multiplicado por la magnitud de la velocidad de flujo  $\mathbf{v}$ . El término  $\mathbf{v} \cdot \nabla A$  representa el efecto convectivo de  $A$ . Entonces, la ecuación (2.1.11) se puede escribir como

$$\frac{DA}{Dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla A \quad (2.1.14)$$

iii) La **derivada total** de  $A$ , siguiendo la trayectoria arbitraria de un observador  $\sigma$ , cuyo movimiento está dado por  $\mathbf{x}_s = \mathbf{f}_s(\sigma, t)$  en el fluido.

Puesto que el observador es un cuerpo  $\mathcal{C}_s$  con un único elemento  $\sigma$ , su movimiento no es el de un campo, sino una única trayectoria que se puede expresar por

$$\mathbf{x}_s = \mathbf{f}_s(t), \quad (2.1.15)$$

y la derivada temporal del campo  $A$ , siguiendo el movimiento del observador  $\sigma$ , está dada por

$$\frac{d_{(s)}A}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \left( \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} \right)_{\sigma} \cdot \left( \frac{\partial A}{\partial \mathbf{x}} \right)_t, \quad (2.1.16)$$

donde

$$\left( \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} \right)_{\sigma} = \frac{d\mathbf{f}_s}{dt} = \mathbf{v}_s \quad (2.1.17)$$

es la **velocidad del observador**  $\sigma$ . En general, la ecuación (2.1.16) también se puede representar como

$$\frac{d_s A}{dt} = \partial_t A + \mathbf{v}_s \cdot \nabla A, \quad (2.1.18)$$

que tiene dos términos: la derivada temporal en una posición fija más el cambio de  $A$  siguiendo al observador, donde  $\mathbf{v}_s \cdot \nabla A$  es el efecto convectivo de  $A$ , tal como es percibido por el observador  $\sigma$ , viajando a la velocidad  $\mathbf{v}_s$ .

Uno de los propósitos que perseguimos es propiciar la comprensión de una diversidad de notaciones y enfoques usados en los libros de texto sobre flujos de fluidos, por ello no deseamos restringirnos al uso de una sola notación y en los párrafos anteriores hemos mencionado algunas de las más usadas, cuya síntesis podría revisarse al identificar las ecuaciones (2.1.11) con (2.1.14) y (2.1.16) con (2.1.18), y también al señalar las diferencias de las ecuaciones (2.1.14) y (2.1.18), las cuales coinciden cuando el observador  $\sigma$  viaja adherido a la partícula material  $\xi$ . Además conviene señalar que los subíndices ( $m$ ) y ( $s$ ) se han reportado porque son usados por varias referencias, aunque nos parece una profusión innecesaria de signos y preferimos que cada uno de los rasgos o signos que se agreguen a la notación agreguen significado; por ello preferimos usar ambos subíndices sin los paréntesis, como en (2.1.18).

■ **Ejemplo 2.1** Un observador  $\sigma$  describe el movimiento dado por sus ecuaciones escalares en coordenadas cartesianas:  $x_1 = t$ ,  $x_2 = 1 + t^2$ ,  $x_3 = a + t$ , donde  $a = \text{constante}$ . Si el observador está en el punto  $\mathbf{x} = (0, 1, a)^T$  a  $t = 0$ , ¿Cuál es su velocidad?

*Desarrollo:* La velocidad  $\mathbf{v}_s = \left( \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} \right)_\sigma$  tiene componentes

$$v_{s1} = \left( \frac{\partial x_1}{\partial t} \right)_\sigma = \frac{dx_1}{dt} = 1$$

$$v_{s2} = \left( \frac{\partial x_2}{\partial t} \right)_\sigma = \frac{dx_2}{dt} = 2t$$

$$v_{s3} = \left( \frac{\partial x_3}{\partial t} \right)_\sigma = \frac{dx_3}{dt} = 1,$$

de donde,  $\mathbf{v}_s = (1, 2t, 1)^T$ , cuyas dimensiones son las de longitud / tiempo. ¿Cuáles deben ser las dimensiones de las constantes  $\{1, 2, 1\}$ ? ■

**Ejercicio 2.4** Convéznase de que  $\frac{d_s A}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t}$ , para un observador que permanece en un punto fijo del espacio  $\mathbf{x}_s = (c_1, c_2, c_3)^T$ , donde  $c_1$ ,  $c_2$  y  $c_3$  son constantes. ■

**Ejercicio 2.5** Convéznase de que  $\frac{d_s A}{dt} = \frac{DA}{Dt}$ , para un observador que viaja con el fluido. ■

### Ejercicio 2.6

1. ¿Cuál es la rapidez de cambio de la temperatura,  $\dot{T}_{(s)} = \frac{d_{(s)} T}{dt}$ , que se registra con un termómetro que se desplaza con el movimiento dado por las ecuaciones paramétricas (E2.1.5)?
2. ¿Cuál debe ser el valor de la constante  $c$  de la ecuación (E2.1.5) para que la rapidez de

cambio del termómetro, colocado en el punto  $(1, 1, 1)$  al tiempo  $t = 0$ , coincida con la derivada material del flujo dado por la ecuación (E2.1.3)? ■

## 2.2 Descriptores de flujo escalares y vectoriales

### 2.2.1 Trayectorias

La **trayectoria** es la curva  $s(t)$  trazada por el movimiento de un cuerpo. Cada partícula material despliega una trayectoria en el campo de flujo. A partir de la familia de deformaciones  $\mathbf{x} = \mathbf{f}_x(\mathbf{x}_0, t)$ .

Se puede determinar la velocidad de la partícula material  $\xi$ , que estaba en la posición  $\mathbf{x}_0$  en la configuración de referencia. Así

$$\mathbf{v} = \dot{\mathbf{x}} = \frac{D\mathbf{x}}{Dt} \quad (2.2.1)$$

Se puede encontrar la trayectoria de una partícula material  $\xi$  a partir de la familia de deformaciones, eliminando el parámetro  $t$  y se puede encontrar la familia de deformaciones integrando la velocidad, cuando ésta se conoce como una función del espacio y del tiempo,  $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$ . La familia de deformaciones se refiere también como las **ecuaciones paramétricas de las trayectorias**.

■ **Ejemplo 2.2** Sea  $v_k = \frac{x_k}{1+kt}$  la  $k$ -ésima componente de la velocidad en coordenadas cartesianas. Determine la trayectoria de la partícula material que al tiempo  $t = 0$  se encuentra en el punto  $\mathbf{x}_0 = (x_{01}, x_{02}, x_{03})^T$ .

*Desarrollo:*

$$v_k = \frac{dx_k}{dt} = \frac{x_k}{1+kt} \longrightarrow \ln x_k \Big|_{x_{0k}}^{x_k} = \frac{1}{k} \ln(1+kt) \Big|_0^t \longrightarrow \frac{x_k}{x_{0k}} = (1+kt)^{1/k},$$

es decir que

$$\frac{x_1}{x_{01}} = 1+t, \quad \frac{x_2}{x_{02}} = (1+2t)^{\frac{1}{2}}, \quad \frac{x_3}{x_{03}} = (1+3t)^{\frac{1}{3}},$$

son las ecuaciones paramétricas de las trayectorias, podemos despejar el tiempo  $t$  en la primera y sustituirlo en las otras dos para obtener las ecuaciones

$$\left(\frac{x_2}{x_{02}}\right)^2 = 2\left(\frac{x_1}{x_{01}}\right) - 1 \quad \text{y} \quad \left(\frac{x_3}{x_{03}}\right)^3 = 3\left(\frac{x_1}{x_{01}}\right) - 2 \quad (E2.2.1)$$

que determinan la trayectoria seguida por la partícula material  $\xi$ , localizada en  $\mathbf{x}_0$  a  $t = 0$ . ■

**Ejercicio 2.7** Un observador se desplaza en el flujo del ejemplo anterior, siguiendo la trayectoria (E2.1.5). Encuentre la velocidad y la aceleración del flujo, tal como son percibidas por este observador (es decir, velocidad y aceleración relativas al movimiento del observador). ■

**Ejercicio 2.8** Encuentre la velocidad y la aceleración de los flujos dados por las familias de deformaciones (E2.1.1) y (E2.1.3). ■

**Ejercicio 2.9** Encuentre las trayectorias de flujos cuyas velocidades tienen las componentes cartesianas:

1.

$$\begin{aligned}
 v_1 &= 0 \\
 v_2 &= a(x_{02} + x_{03})e^{at} - a(x_{02} - x_{03})e^{-at} \\
 v_3 &= a(x_{02} + x_{03})e^{at} + a(x_{02} - x_{03})e^{-at}
 \end{aligned} \tag{E2.2.1}$$

2.

$$\begin{aligned}
 v_1 &= \frac{x_1}{1+t} \\
 v_2 &= \frac{x_2}{1+2t} \\
 v_3 &= \frac{x_1 x_2}{x_3(1+t)}
 \end{aligned} \tag{E2.2.2}$$

3.

$$\begin{aligned}
 v_1 &= ax_{01}e^{at} \\
 v_2 &= ax_{02}e^{at} \\
 v_3 &= -2ax_{03}e^{-2at}
 \end{aligned} \tag{E2.2.3}$$

4.

$$\begin{aligned}
 v_1 &= a(x_1 + x_2) \\
 v_2 &= a(x_1 - x_2) \\
 v_3 &= V = \text{constante.}
 \end{aligned} \tag{E2.2.4}$$

**Ejercicio 2.10** Encuentre las trayectorias, en coordenadas cartesianas, para los flujos cuyas velocidades en coordenadas cilíndricas están dadas por

$$\mathbf{v} = \frac{1}{r}[A_0\boldsymbol{\delta}_r + B_0(1+at)\boldsymbol{\delta}_\theta] \tag{E2.2.5}$$

y por

$$\mathbf{v} = \frac{1}{r}[A_0(1+bt)\boldsymbol{\delta}_r + B_0\boldsymbol{\delta}_\theta] \tag{E2.2.6}$$

**Ejercicio 2.11** Considere las partículas materiales que forman una circunferencia cuya ecuación es

$$(x - x_c)^2 + (y - y_c)^2 = a^2 \tag{E2.2.7}$$

en coordenadas cartesianas  $(x, y, z)$ , al tiempo  $t = 0$ , donde  $(x_c, y_c)$  son las coordenadas del centro de la circunferencia que se encuentra inmersa en un flujo de Couette plano, dado por

$$\frac{\mathbf{v}}{V} = \frac{y}{L} \boldsymbol{\delta}_x \quad ; \quad 0 \leq y \leq L, \quad (\text{E2.2.8})$$

donde  $V$  es la magnitud de la velocidad para  $y = L$ . Encuentre la ecuación de la curva que describe la posición de dicho conjunto de partículas materiales a un tiempo  $t > 0$ . ■

### 2.2.2 Líneas de corriente

Las **líneas de corriente** son la familia de líneas que corresponden a los valores de la tangente al campo de la velocidad de flujo, en un instante dado. Entonces

$$\frac{d\mathbf{x}}{ds} = \mathbf{v}, \quad (2.2.2)$$

donde  $s$  es un parámetro arbitrario, medido sobre las líneas tangentes al campo de velocidad a un tiempo  $t$  constante.

■ **Ejemplo 2.3** Encontrar las líneas de corriente a un tiempo dado  $t$ , para el ejemplo anterior.

A un tiempo dado, sabemos que

$$\frac{dx_k}{ds} = v_k = \frac{x_k}{1 + kt},$$

de donde tenemos

$$\int_{x_{k,in}}^{x_k} \frac{dx_k}{x_k} = \frac{1}{1 + kt} \int_0^s ds,$$

y efectuando la integración

$$\ln \frac{x_k}{x_{k,in}} = \frac{s}{1 + kt},$$

de donde, despejando  $s$ ,

$$e^s = \left( \frac{x_k}{x_{k,in}} \right)^{1+kt},$$

que se puede expresar para las tres coordenadas, eliminando el parámetro  $s$ , como

$$\left( \frac{x_1}{x_{1,in}} \right)^{1+t} = \left( \frac{x_2}{x_{2,in}} \right)^{1+2t} = \left( \frac{x_3}{x_{3,in}} \right)^{1+3t}. \quad (\text{E2.2.9})$$

La ecuación (E2.2.9) representa las líneas tangentes al campo de velocidad, a un tiempo fijo, en tanto que la Ecuación (E2.2.1) representa el movimiento de una partícula material de fluido, conforme transcurre el tiempo. La configuración de referencia, definida al tiempo  $t = 0$ , por el punto  $\mathbf{x}_0$  no coincide, necesariamente, con el punto  $\mathbf{x}_{in}$ , desde el cual trazamos la línea arbitraria  $s$ , tangente al campo de velocidad, aunque, **como un caso particular**, podemos identificar dicho punto con el lugar de la partícula material en  $\mathbf{x}_0$  al tiempo  $t = 0$ , resultando que, en ese momento, las líneas tangentes al campo de velocidad cumplen la condición.

$$\left(\frac{x_1}{x_{01}}\right) = \left(\frac{x_2}{x_{02}}\right) = \left(\frac{x_3}{x_{03}}\right),$$

En tanto que, en cualquier tiempo posterior, fijo, al considerar líneas de corriente, trazadas desde el punto  $\mathbf{x}_0$ , satisfacen las relaciones:

$$\left(\frac{x_1}{x_{01}}\right)^{1+t} = \left(\frac{x_2}{x_{02}}\right)^{1+2t} = \left(\frac{x_3}{x_{03}}\right)^{1+3t}. \quad (\text{E2.2.10})$$

**Ejercicio 2.12** Elaborar gráficos 3D de la trayectoria de la partícula material que satisface la ecuación (E2.2.1), y que estaba en el punto  $(1, 1, 1)$  al tiempo  $t = 0$ , así como el gráfico de las líneas de corriente, ecuación (E2.2.10), que parten del mismo punto  $(1, 1, 1)$  al tiempo  $t = 0$  y al tiempo  $t = 1$ .

### 2.2.3 Vorticidad.

La vorticidad es la rapidez del giro **local** del flujo. Se representa por

$$\mathbf{w} = \nabla \times \mathbf{v}, \quad (2.2.3)$$

y se le conoce como el **vector de vorticidad**, que **es un vector axial**, y como tal, un vector cuyo signo depende de una convención sobre la dirección asignada al giro. Es importante numerar los ejes del sistema coordenado de acuerdo a la convención de la mano derecha, para evitar confusiones. La vorticidad se puede desarrollar efectuando el determinante:

$$\mathbf{w} = \begin{vmatrix} \boldsymbol{\delta}_1 & \boldsymbol{\delta}_2 & \boldsymbol{\delta}_3 \\ \frac{\partial}{\partial x_1} & \frac{\partial}{\partial x_2} & \frac{\partial}{\partial x_3} \\ v_1 & v_2 & v_3 \end{vmatrix},$$

es decir que, al resolver por los menores de la primera fila,

$$\mathbf{w} = \boldsymbol{\delta}_1 \left( \frac{\partial v_3}{\partial x_2} - \frac{\partial v_2}{\partial x_3} \right) + \boldsymbol{\delta}_2 \left( \frac{\partial v_1}{\partial x_3} - \frac{\partial v_3}{\partial x_1} \right) + \boldsymbol{\delta}_3 \left( \frac{\partial v_2}{\partial x_1} - \frac{\partial v_1}{\partial x_2} \right) \quad (2.2.4)$$

### 2.2.4 Dilatación.

Consideremos una región  $\mathcal{V}_0 \subset \mathbb{E}^3$ , con un volumen  $V_0$ , que es **mapeada continuamente y uno-a-uno** en otra región  $\mathcal{V}_s \subset \mathbb{E}^3$ , en un parámetro  $t$ , como se muestra en la figura 2.2.

Sea

$$\mathbf{x} = \mathbf{f}_s(\mathbf{x}_0, t), \quad (2.2.5)$$

el **mapeo continuo uno-a-uno**, que a cada punto  $\mathbf{x}_0 \in \mathcal{V}_0$  le asocia uno y solo un punto  $\mathbf{x} \in \mathcal{V}_s(t)$  (ver figura 2.2).

Consideremos ahora el elemento diferencial  $d\mathbf{x}_0$ , tal que

$$d\mathbf{x}_0 = (dx_{01}, dx_{02}, dx_{03})^T \quad (2.2.6)$$

Este elemento diferencial genera un paralelepípedo, como se aprecia en la figura 2.2(b). Dicho paralelepípedo tiene por lados las longitudes  $dx_{01}$ ,  $dx_{02}$  y  $dx_{03}$  y su volumen es

$$dV_0 = dx_{01} dx_{02} dx_{03}. \quad (2.2.7)$$

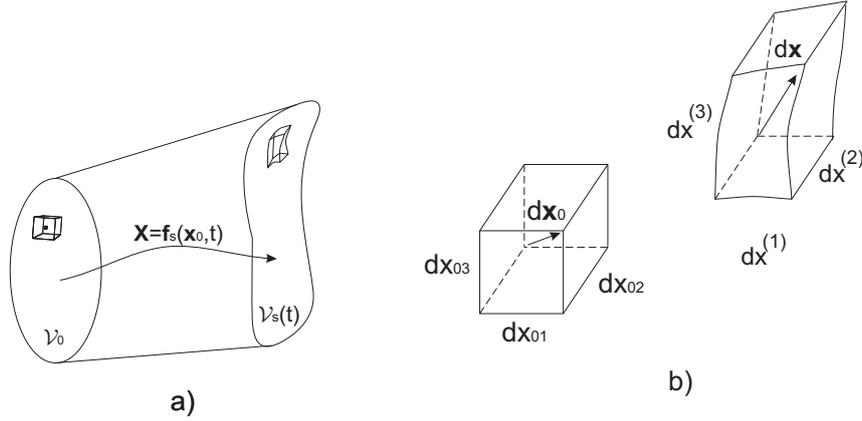


Figura 2.2: (a) Mapeo de  $\mathcal{V}_0$  en  $\mathcal{V}_s(t)$  y (b) elemento diferencial de volumen, en la configuración de referencia y en la configuración actual.

Podemos ahora encontrar  $d\mathbf{x}$  diferenciando la ecuación (2.2.5) a un tiempo fijo arbitrario,  $t = t_0$ :

$$d\mathbf{x} = dx_{01} \frac{\partial \mathbf{f}_s}{\partial x_{01}} + dx_{02} \frac{\partial \mathbf{f}_s}{\partial x_{02}} + dx_{03} \frac{\partial \mathbf{f}_s}{\partial x_{03}} = d\mathbf{x}_0 \cdot \frac{\partial \mathbf{f}_s}{\partial \mathbf{x}_0},$$

que se puede reescribir como

$$d\mathbf{x} = \sum_{j=1}^3 \frac{\partial \mathbf{f}_s}{\partial x_{0j}} dx_{0j} = \sum_{j=1}^3 d(\mathbf{x})^{(j)} = d(\mathbf{x})^{(1)} + d(\mathbf{x})^{(2)} + d(\mathbf{x})^{(3)}, \quad (2.2.8)$$

donde definimos los vectores

$$d(\mathbf{x})^{(j)} = \frac{\partial \mathbf{f}_s}{\partial x_{0j}} dx_{0j}, \quad \text{para } j = 1, 2, 3, \quad (2.2.9)$$

que no implican suma sobre el índice repetido  $j$ . Los vectores  $d(\mathbf{x})^{(j)}$  son, en general, tres vectores no ortogonales y no coplanares. El elemento de volumen  $dV_s$  en la región  $\mathcal{V}_s(t)$  a tiempo fijo se puede encontrar mediante el doble producto:

$$dV_s = d(\mathbf{x})^{(1)} \cdot \left( d(\mathbf{x})^{(2)} \times d(\mathbf{x})^{(3)} \right), \quad (2.2.10)$$

que equivale, en coordenadas cartesianas, al determinante cuyas columnas son los vectores  $d(\mathbf{x})^{(j)}$ . Entonces,

$$dV_s = \begin{vmatrix} \frac{\partial f_{s1}}{\partial x_{01}} dx_{01} & \frac{\partial f_{s1}}{\partial x_{02}} dx_{02} & \frac{\partial f_{s1}}{\partial x_{03}} dx_{03} \\ \frac{\partial f_{s2}}{\partial x_{01}} dx_{01} & \frac{\partial f_{s2}}{\partial x_{02}} dx_{02} & \frac{\partial f_{s2}}{\partial x_{03}} dx_{03} \\ \frac{\partial f_{s3}}{\partial x_{01}} dx_{01} & \frac{\partial f_{s3}}{\partial x_{02}} dx_{02} & \frac{\partial f_{s3}}{\partial x_{03}} dx_{03} \end{vmatrix},$$

o bien

$$dV_s = \begin{vmatrix} \frac{\partial f_{s1}}{\partial x_{01}} & \frac{\partial f_{s1}}{\partial x_{02}} & \frac{\partial f_{s1}}{\partial x_{03}} \\ \frac{\partial f_{s2}}{\partial x_{01}} & \frac{\partial f_{s2}}{\partial x_{02}} & \frac{\partial f_{s2}}{\partial x_{03}} \\ \frac{\partial f_{s3}}{\partial x_{01}} & \frac{\partial f_{s3}}{\partial x_{02}} & \frac{\partial f_{s3}}{\partial x_{03}} \end{vmatrix} dx_{01} dx_{02} dx_{03}, \quad (2.2.11)$$

es decir que

$$dV_s = J_s \quad dV_0, \quad (2.2.12)$$

donde

$$J_s = \left| \frac{\partial \mathbf{x}_s}{\partial \mathbf{x}_0} \right| = \frac{dV_s}{dV_0} \quad (2.2.13)$$

es la razón de cambio del volumen con respecto al volumen de referencia, que podemos definir como la **dilatación**<sup>4</sup>.

### 2.2.5 Derivada temporal de la dilatación

Vemos, entonces, que la dilatación es el determinante de la matriz jacobiana de la transformación de las coordenadas actuales, desde su configuración original o de referencia, de acuerdo con la ecuación (2.2.11), que puede aglutinarse por filas:

$$J_s = \begin{vmatrix} \left( \frac{\partial f_{s1}}{\partial \mathbf{x}_0} \right)^T \\ \left( \frac{\partial f_{s2}}{\partial \mathbf{x}_0} \right)^T \\ \left( \frac{\partial f_{s3}}{\partial \mathbf{x}_0} \right)^T \end{vmatrix}, \quad (2.2.14)$$

o por columnas:

$$J_s = \left| \frac{\partial \mathbf{f}_s}{\partial x_{01}} \quad \frac{\partial \mathbf{f}_s}{\partial x_{02}} \quad \frac{\partial \mathbf{f}_s}{\partial x_{03}} \right|. \quad (2.2.15)$$

Es necesario calcular la derivada de la dilatación con respecto al tiempo, encontrando una expresión que va a ser luego utilizada en desarrollos posteriores. Principiamos por considerar el mapeo dado por la función  $J_s$ , ecuación (2.2.11), cuya derivada temporal corresponde a la derivada de un determinante  $n \times n$  y por lo tanto, equivale a la suma de  $n$  determinantes en los cuales la derivada se efectúa sobre una fila (o columna) distinta en cada uno de ellos. Entonces, aplicando la derivada por filas, ecuación (2.2.14) tenemos:

<sup>4</sup>Seguimos aquí el método de Aris (1962), quien define la dilatación del fluido y encuentra su rapidez temporal de cambio, para desarrollar el teorema de transporte de Reynolds. Generalizamos el concepto de dilatación al considerar cualquier mapeo continuo, uno-a-uno, del espacio en sí mismo,  $\mathbf{f}_s(\mathbf{x}, t)$ , para desarrollar el teorema generalizado de transporte y encontrar, posteriormente, el teorema de transporte de Reynolds como un caso particular.

$$\begin{aligned}
\frac{d_{(s)}J_s}{dt} &= \frac{d_{(s)}}{dt} \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial f_{s1}}{\partial \mathbf{x}_0}\right)^T \\ \left(\frac{\partial f_{s2}}{\partial \mathbf{x}_0}\right)^T \\ \left(\frac{\partial f_{s3}}{\partial \mathbf{x}_0}\right)^T \end{vmatrix} = D_1 + D_2 + D_3 \\
&= \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_0} \frac{d_{(s)}f_{s1}}{dt}\right)^T \\ \left(\frac{\partial f_{s2}}{\partial \mathbf{x}_0}\right)^T \\ \left(\frac{\partial f_{s3}}{\partial \mathbf{x}_0}\right)^T \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial f_{s1}}{\partial \mathbf{x}_0}\right)^T \\ \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_0} \frac{d_{(s)}f_{s2}}{dt}\right)^T \\ \left(\frac{\partial f_{s3}}{\partial \mathbf{x}_0}\right)^T \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial f_{s1}}{\partial \mathbf{x}_0}\right)^T \\ \left(\frac{\partial f_{s2}}{\partial \mathbf{x}_0}\right)^T \\ \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_0} \frac{d_{(s)}f_{s3}}{dt}\right)^T \end{vmatrix},
\end{aligned} \tag{2.2.16}$$

donde se ha intercambiado el orden de aplicación de las derivadas temporales, que se efectúan directamente sobre las componentes del mapeo  $\mathbf{f}_s$ , resultando las componentes de la velocidad  $\mathbf{v}_s$  de dicho mapeo, donde  $\mathbf{v}_s = \mathbf{v}_s(\mathbf{x}, t)$  en la configuración actual. Entonces su derivación con respecto a  $\mathbf{x}_0$  requiere del uso de la regla de la cadena del cálculo diferencial, cuya aplicación da, para la componente  $i$ -ésima:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_0} \frac{d_{(s)}f_{si}}{dt} = \frac{\partial v_{si}}{\partial \mathbf{x}_0} = \frac{\partial \mathbf{f}_s}{\partial \mathbf{x}_0} \cdot \frac{\partial v_{si}}{\partial \mathbf{x}} = \sum_{p=1}^3 \frac{\partial f_{sp}}{\partial \mathbf{x}_0} \frac{\partial v_{si}}{\partial x_p}.$$

Esta expresión se aplica a los términos con derivada temporal de los tres determinantes  $D_1$ ,  $D_2$  y  $D_3$  de la ecuación(2.2.16), donde, en particular para  $D_1$ :

$$D_1 = \begin{vmatrix} \left(\sum_{p=1}^3 \frac{\partial f_{sp}}{\partial \mathbf{x}_0} \frac{\partial v_{s1}}{\partial x_p}\right)^T \\ \left(\frac{\partial f_{s2}}{\partial \mathbf{x}_0}\right)^T \\ \left(\frac{\partial f_{s3}}{\partial \mathbf{x}_0}\right)^T \end{vmatrix} = \sum_{p=1}^3 \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial f_{sp}}{\partial \mathbf{x}_0}\right)^T \\ \left(\frac{\partial f_{s2}}{\partial \mathbf{x}_0}\right)^T \\ \left(\frac{\partial f_{s3}}{\partial \mathbf{x}_0}\right)^T \end{vmatrix} \frac{\partial v_{s1}}{\partial x_p} = \sum_{p=1}^3 D_{1p} \frac{\partial v_{s1}}{\partial x_p} \tag{2.2.17}$$

Para obtener la ecuación (2.2.17) se han aplicado dos propiedades de los determinantes: (1) El determinante de un arreglo donde una de las filas (o columnas) es una sumatoria con  $n$  sumandos, es igual a la sumatoria de los  $n$  determinantes, cada uno de ellos con uno distinto de los sumandos en la fila (o columna) correspondiente y (2) Si cada uno de los elementos en una de las filas (o columnas) de un determinante están multiplicados por el mismo factor, este factor puede extraerse del determinante como un factor común.

En la ecuación (2.2.17) podemos notar, por comparación con (2.2.14) que

$$D_{ip} = \begin{cases} J_s & \text{si } i = p \\ 0 & \text{si } i \neq p \end{cases}; \text{ para } i = 1. \tag{2.2.18}$$

De manera similar se puede mostrar que el segundo y tercer determinante de la ecuación (2.2.16) dan lugar a relaciones semejantes a (2.2.17), de modo que

$$\frac{d_{(s)}J_s}{dt} = \sum_{i=1}^3 \sum_{p=1}^3 D_{ip} \frac{\partial v_{si}}{\partial x_p} = \sum_{i=1}^3 J_s \frac{\partial v_{si}}{\partial x_i} = J_s \sum_{i=1}^3 \frac{\partial v_{si}}{\partial x_i},$$

o en notación de Gibbs:

$$\frac{d_{(s)}J_s}{dt} = J_s \nabla \cdot \mathbf{v}_s. \quad (2.2.19)$$

### 2.2.6 Divergencia de la velocidad $\mathbf{v}_s$

La ecuación (2.2.19) puede también expresarse como:

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_s = \frac{1}{J_s} \frac{d_{(s)}J_s}{dt} = \frac{d_{(s)}}{dt} \ln(J_s), \quad (2.2.20)$$

que nos permite entender la **divergencia de la velocidad** de la transformación o mapeo de  $\mathcal{V}_0$  en  $\mathcal{V}_s$  como la rapidez del cambio de la dilatación para una dilatación unitaria.

Como un caso particular, consideremos que el volumen no cambie en el mapeo dado por la ecuación (2.2.12). Entonces  $dV_s = dV_0$  y la dilatación es  $J_s = 1$ , de donde  $\nabla \cdot \mathbf{v}_s = 0$ . Este es el caso de transformaciones que no cambian de volumen, o **isocóricas**. Los campos cuya divergencia es cero se conocen como **campos solenoidales**.

La transformación o mapeo dado por la expresión (2.2.12) es arbitraria, excepto por la condición de que tiene correspondencia uno-a-uno. Podemos particularizar las relaciones anteriores requiriendo que dicho mapeo sea el de un conjunto de partículas materiales en sí mismas, entonces  $\mathcal{V}_s(t)$  contiene el mismo conjunto de partículas de fluido que el originalmente contenido en  $\mathcal{V}_0$ . Esto requiere que el mapeo (2.2.12) sea exactamente dado por la familia de deformaciones (2.1.7), que mapea las partículas materiales  $\xi$  en sí mismas. En tal caso la región que contiene un conjunto fijo de partículas se conoce como el lugar de un **volumen material**  $V_m(t)$ , cuya dilatación coincide con la **dilatación de flujo**  $J_m$ . Además, la velocidad es también la **velocidad de flujo**  $\mathbf{v}$ . Las relaciones anteriores, para este caso particular, pero muy importante son;

Dilatación de flujo:

$$J_m = \left| \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}_0} \right| = \frac{dV_m}{dV_0} \quad (2.2.21)$$

Derivada material de la dilatación de flujo:

$$\frac{DJ_m}{Dt} = J_m \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad (2.2.22)$$

y en particular, cuando un flujo se realiza a volumen constante, es decir cuando  $dV_m = dV_0$ , tenemos que  $J_m = 1$  y que  $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ . Este es el caso de los **flujos incompresibles**, que resulta cuando la densidad es constante,  $\rho = \rho_0$ .

**Ejercicio 2.13** Convéznase de que la derivada de un determinante  $[n \times n]$  equivale a la suma de  $n$  determinantes, en cada uno de los cuales, la derivada se efectúa en una fila o columna distinta, según sea elegido. ■

**Ejercicio 2.14** Convéznase de que la ecuación (2.2.11) es correcta, a partir de la ecuación (2.2.10). ■

**Ejercicio 2.15** Convéznase de la validez de las ecuaciones (2.2.12) y (2.2.13). ■

**Ejercicio 2.16** Interprete el significado físico de  $\nabla \cdot \mathbf{v}$  a partir de la ecuación (2.2.22). ■

**Ejercicio 2.17** Encuentre la dilatación  $J_m$  y  $\nabla \cdot \mathbf{v}$  para los flujos dados por (E2.1.1) y ((E2.1.3) e interprete físicamente los resultados. ■

**Ejercicio 2.18** Repita el ejercicio anterior para los flujos dados por (E2.2.1), (E2.2.2),..., hasta (E2.2.6) y (E2.2.8). ■

### 2.2.7 Teorema generalizado de transporte.

La masa, la cantidad de movimiento lineal o ímpetu, la energía y la entropía son ejemplos de **cantidades extensivas**, pues son proporcionales a la masa de fluido. Las correspondientes **cantidades intensivas** son densidades másicas o volumétricas y corresponden a las cantidades anteriores por unidad de masa o de volumen, respectivamente. Sea “ $A$ ” una cantidad extensiva y sea “ $a$ ” su correspondiente densidad volumétrica. La relación entre ellas se da a través de la integración de “ $a$ ” en el volumen.

Consideramos, en general, la región arbitraria  $\mathcal{V}_s(t)$ , entonces

$$A = \int_{\mathcal{V}_s(t)} a dV_s \quad (2.2.23)$$

Nos interesa encontrar una relación para la derivada temporal de  $A_{(s)}$  siguiendo el mapeo dado por (2.2.12), es decir para

$$\frac{d_{(s)}A}{dt} = \frac{d_{(s)}}{dt} \int_{\mathcal{V}_s(t)} a dV_s, \quad (2.2.24)$$

y el propósito es intercambiar el orden de aplicación de la derivada y de la integral, es decir, derivar en el integrando. Esta operación requiere algunos pasos, puesto que la integración en  $\mathcal{V}_s(t)$  es función del tiempo. Primero transformaremos la integral a la configuración de referencia con la ayuda de la ecuación (2.2.12). En esta configuración la región no depende del tiempo, de modo que es válida la permutación de la aplicación de la derivada y la integral:

$$\begin{aligned} \frac{d_{(s)}}{dt} \int_{\mathcal{V}_s(t)} a dV_s &= \frac{d_{(s)}}{dt} \int_{\mathcal{V}_0} a J_s dV_0 = \int_{\mathcal{V}_0} \frac{d_{(s)}}{dt} (a J_s) dV_0 \\ &= \int_{\mathcal{V}_0} \left( \frac{d_{(s)}a}{dt} J_s + a \frac{d_{(s)}J_s}{dt} \right) dV_0. \end{aligned}$$

Utilizando ahora la relación (2.2.19), introducimos la divergencia de la velocidad:

$$= \int_{\mathcal{V}_0} \left( \frac{d_{(s)}a}{dt} + a \nabla \cdot \mathbf{v}_s \right) J_s dV_0,$$

y transformando nuevamente a la configuración al tiempo  $t$  resulta, finalmente:

$$\frac{d_{(s)}}{dt} \int_{\mathcal{V}_s(t)} a dV_s = \int_{\mathcal{V}_s(t)} \left( \frac{d_{(s)}a}{dt} + a \nabla \cdot \mathbf{v}_s \right) dV_s, \quad (2.2.25)$$

que es una de las formas del **teorema generalizado de transporte**. Una segunda forma se obtiene aplicando la ecuación (2.1.18) a la derivada total en la ecuación (2.2.25) y reagrupando los términos:

$$\frac{d^{(s)}}{dt} \int_{\mathcal{V}_s(t)} a dV_s = \int_{\mathcal{V}_s(t)} \left[ \frac{\partial a}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}_s a) \right] dV_s. \quad (2.2.26)$$

Una tercera forma se obtiene separando el lado derecho de (2.2.26) en dos integrales y aplicando a la segunda el teorema de la divergencia de Gauss, para transformarlo a una integral de superficie cerrada:

$$\frac{d^{(s)}}{dt} \int_{\mathcal{V}_s(t)} a dV_s = \int_{\mathcal{V}_s(t)} \frac{\partial a}{\partial t} dV_s + \oint_{\partial \mathcal{V}_s(t)} a \mathbf{v}_s \cdot \mathbf{n} dS, \quad (2.2.27)$$

donde  $\partial \mathcal{V}_s(t)$  es la superficie cerrada que limita a la región  $\mathcal{V}_s(t)$  y  $\mathbf{n}$  es un vector unitario en la dirección normal exterior a  $\partial \mathcal{V}_s(t)$ .

### 2.2.8 Teorema de transporte de Reynolds

Cuando restringimos el mapeo a seguir las partículas materiales del fluido, obtenemos una forma particular de este teorema, conocido como el **teorema de transporte de Reynolds**:

#### Teorema 2.2.1

$$\frac{D}{Dt} \int_{\mathcal{V}_m(t)} a dV_m = \int_{\mathcal{V}_m(t)} \frac{\partial a}{\partial t} dV_m + \oint_{\partial \mathcal{V}_m(t)} a \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS_m. \quad (2.2.28)$$

Aquí la derivada temporal que se aplica es la que sigue a las partículas materiales del fluido, es decir, la derivada material o sustancial  $D/Dt$ . La región de integración contiene un conjunto de partículas materiales de fluido, que son las que determinan el mapeo  $\mathbf{x}(t) = \mathbf{f}_m(\mathbf{x}_0, t)$  de dicha región, que es llamada región material  $\mathcal{V}_m(t)$ , la cual tiene un elemento diferencial de volumen material  $dV_m$ , está limitada por una superficie  $\partial \mathcal{V}_m(t)$ , cuya normal unitaria es  $\mathbf{n}$ , con elemento diferencial de área  $dS_m$  y con la velocidad de flujo de las partículas materiales del fluido  $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$ .

**Ejercicio 2.19** A partir del teorema generalizado de transporte, encuentre una relación para  $\frac{1}{V_s} \frac{d^{(s)} V_s}{dt}$ . Tome el límite cuando  $V_s \rightarrow 0$  y encuentre el significado físico de  $\nabla \cdot \mathbf{v}_s$  a partir del resultado. ■

**Ejercicio 2.20** Desarrolle el teorema de divergencia, establezca las condiciones que debe satisfacer la función integrando y diga porqué se requieren dichas condiciones. ■

## 2.3 Descriptores de flujo tensoriales

Hemos desarrollado una expresión para una **familia de deformaciones** como  $\mathbf{x} = \mathbf{f}_x(\mathbf{x}_0, t)$ . En lo que sigue encontraremos lo que se define como la deformación de un cuerpo y la expresaremos en términos de un tensor llamado **tensor de deformación**. También veremos que, en los fluidos la rapidez de deformación tiene una relación más definida con los flujos que la deformación misma, ya que ésta última es infinita, es decir, aumenta sin límites conforme transcurre el tiempo, en tanto que la rapidez de deformación, en las mismas condiciones, es constante. Encontraremos el **tensor de rapidez de deformación** aplicando el concepto de derivada, como cociente incremental,

al tensor de deformación. También definiremos la rotación local del fluido y expresaremos el **tensor de vorticidad** como el operador local que contiene la información de los valores locales de la vorticidad, en cualquier elemento del fluido. Finalmente, encontraremos la relación entre las componentes cartesianas de la vorticidad y el tensor de vorticidad.

### 2.3.1 Operador de deformación

Consideremos dos cuerpos puntuales ( $\xi_A$  y  $\xi_B$ ) de un material, en un dado instante de tiempo  $t$ .<sup>5</sup> Identificaremos dichos cuerpos puntuales, simplemente por las letras  $A$  y  $B$ , y notaremos que se desplazan en un flujo, de manera que sus desplazamientos son los vectores  $\mathbf{y}_A$  y  $\mathbf{y}_B$  desde las posiciones originales  $\mathbf{x}_A$  y  $\mathbf{x}_B$ , al tiempo  $t$ , hasta las nuevas posiciones  $\mathbf{x}'_A$  y  $\mathbf{x}'_B$  en la posición desplazada, o deformada, al tiempo  $t'$ , según se aprecia en el diagrama de la figura 2.3.

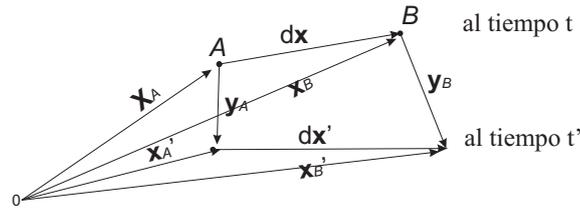


Figura 2.3: Cuerpos puntuales A y B al tiempo  $t$  y al tiempo  $t'$ .

Las posiciones de A y B en función de sus familias de deformaciones son:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_A &= \mathbf{f}_x(\mathbf{x}_{0A}, t) \\ \mathbf{x}_B &= \mathbf{f}_x(\mathbf{x}_{0B}, t) \\ \mathbf{x}'_A &= \mathbf{f}_x(\mathbf{x}_{0A}, t') \\ \mathbf{x}'_B &= \mathbf{f}_x(\mathbf{x}_{0B}, t'). \end{aligned} \quad (2.3.1)$$

Aquí apreciamos que los **vectores de desplazamiento** de los puntos A y B son:  $\mathbf{y}_A = \mathbf{x}'_A - \mathbf{x}_A$  y  $\mathbf{y}_B = \mathbf{x}'_B - \mathbf{x}_B$ .

Consideremos ahora puntos cercanos, tales que  $|\mathbf{x}_A - \mathbf{x}_B| < \varepsilon$ , donde  $\varepsilon > 0$  es una distancia tan pequeña como se quiera imaginar. Entonces podemos expresar los desplazamientos de B en función de los desplazamientos de A, como una serie de Taylor truncada en el término de primer orden:

$$\mathbf{y}_B = \mathbf{y}_A + (\mathbf{x}_B - \mathbf{x}_A) \cdot \nabla \mathbf{y}_A + \delta(\varepsilon^2), \quad (2.3.2)$$

de donde

$$\mathbf{y}_B - \mathbf{y}_A \approx (\mathbf{x}_B - \mathbf{x}_A) \cdot \nabla \mathbf{y}_A. \quad (2.3.3)$$

Por otra parte, restando los desplazamientos directamente, se tiene también que

$$\mathbf{y}_B - \mathbf{y}_A = (\mathbf{x}'_B - \mathbf{x}'_A) - (\mathbf{x}_B - \mathbf{x}_A), \quad (2.3.4)$$

e igualando estas dos últimas expresiones, tenemos

$$(\mathbf{x}'_B - \mathbf{x}'_A) - (\mathbf{x}_B - \mathbf{x}_A) = (\mathbf{x}_B - \mathbf{x}_A) \cdot \nabla \mathbf{y}_A \quad (2.3.5)$$

de donde, en el límite cuando  $\mathbf{x}_B \rightarrow \mathbf{x}_A$ , tenemos la expresión diferencial

$$d\mathbf{x}' - d\mathbf{x} = d\mathbf{x} \cdot \nabla \mathbf{y}, \quad (2.3.6)$$

<sup>5</sup>Al desarrollar el concepto de tensor de deformación, seguimos a Borishenko y Tarapov (1968).

que se puede escribir como la aplicación del operador de deformación sobre un elemento diferencial de posición:

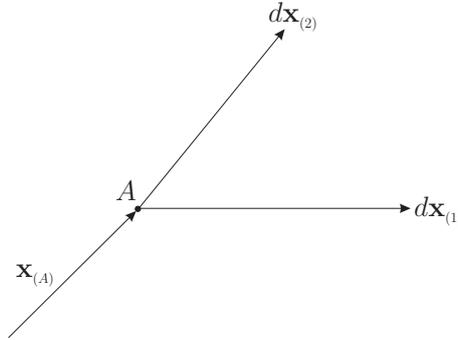
$$d\mathbf{x}' = d\mathbf{x} \cdot (\mathbf{1} + \nabla\mathbf{y}). \quad (2.3.7)$$

Es decir que un vector diferencial de posición  $d\mathbf{x}'$  al tiempo  $t'$  se obtiene como una transformación del vector diferencial de posición  $d\mathbf{x}$  al tiempo  $t$ , mediante el citado **operador de deformación**  $\mathbf{1} + \nabla\mathbf{y}$ .

### 2.3.2 Tensor de deformación

Consideremos ahora la partícula material  $\xi_A$  y a partir de ella, dos vectores diferenciales de posición  $d\mathbf{x}_{(1)}$  y  $d\mathbf{x}_{(2)}$ , en dos direcciones arbitrarias, como se aprecia en la Figura 2.4. En su configuración deformada, los vectores diferenciales se pueden expresar como:

$$\begin{aligned} d\mathbf{x}'_{(1)} &= d\mathbf{x}_{(1)} \cdot (\mathbf{1} + \nabla\mathbf{y}) \\ d\mathbf{x}'_{(2)} &= d\mathbf{x}_{(2)} \cdot (\mathbf{1} + \nabla\mathbf{y}), \end{aligned} \quad (2.3.8)$$



*Figura 2.4:* Dos direcciones de deformación  $d\mathbf{x}_{(1)}$  y  $d\mathbf{x}_{(2)}$  para el cuerpo puntual  $\xi_A$ , situado en el punto  $\mathbf{x}_{(A)}$ .

Podemos encontrar un escalar que mide la deformación, mediante la proyección de una de estas direcciones en la otra, aplicando el producto punto:

$$\begin{aligned} d\mathbf{x}'_{(1)} \cdot d\mathbf{x}'_{(2)} &= [d\mathbf{x}_{(1)} \cdot (\mathbf{1} + \nabla\mathbf{y})] \cdot [d\mathbf{x}_{(2)} \cdot (\mathbf{1} + \nabla\mathbf{y})] \\ d\mathbf{x}'_{(1)} \cdot d\mathbf{x}'_{(2)} &= d\mathbf{x}_{(1)} \cdot (\mathbf{1} + \nabla\mathbf{y}) \cdot (\mathbf{1} + \nabla\mathbf{y}^T) \cdot d\mathbf{x}_{(2)}. \end{aligned} \quad (2.3.9)$$

Aquí se puede efectuar el producto punto entre los tensores de segundo orden, para obtener la igualdad

$$d\mathbf{x}'_{(1)} \cdot d\mathbf{x}'_{(2)} - d\mathbf{x}_{(1)} \cdot d\mathbf{x}_{(2)} = \boldsymbol{\gamma} : d\mathbf{x}_{(2)} d\mathbf{x}_{(1)}, \quad (2.3.10)$$

donde definimos que

$$\boldsymbol{\gamma} = \{ \nabla\mathbf{y} + \nabla\mathbf{y}^T + \nabla\mathbf{y} \cdot \nabla\mathbf{y}^T \} \quad (2.3.11)$$

es el **tensor de deformación**.

#### Ejercicio 2.21

- (a) Demuestra que la Ecuación (2.3.9) da lugar a la igualdad (2.3.11), donde la notación  $\boldsymbol{\gamma} : d\mathbf{x}_{(2)} d\mathbf{x}_{(1)}$  indica un doble producto escalar (la doble contracción o la proyección en

dos direcciones del espacio), de modo que

$$\boldsymbol{\gamma} : d\mathbf{x}_{(2)} d\mathbf{x}_{(1)} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \gamma_{ij} dx_{(2)j} dx_{(1)i}.$$

(b) Verifica, también, que

$$\boldsymbol{\gamma} : d\mathbf{x}_{(2)} d\mathbf{x}_{(1)} = d\mathbf{x}_{(1)} \cdot \boldsymbol{\gamma} \cdot d\mathbf{x}_{(2)} = d\mathbf{x}_{(2)} d\mathbf{x}_{(1)} : \boldsymbol{\gamma}$$

### Ejercicio 2.22

(a) Convéncete de que  $\boldsymbol{\gamma} : \mathbf{a} \mathbf{b} = \boldsymbol{\gamma} : \mathbf{b} \mathbf{a}$  si y solo si  $\boldsymbol{\gamma}$  es simétrico, cuando  $\mathbf{a} \neq \mathbf{b}$ . ( $\boldsymbol{\gamma}$  es simétrico si  $\boldsymbol{\gamma} = \boldsymbol{\gamma}^T$ , o en notación indicial si  $\gamma_{ij} = \gamma_{ji}$ ).

(b) Demuestra que  $\boldsymbol{\gamma} = [\nabla \mathbf{y} + \nabla \mathbf{y}^T + \nabla \mathbf{y} \cdot \nabla \mathbf{y}^T]$  es simétrico.

*Lecturas:*

Aris, sección 2.41; Borishenko & Tarapov sección 2.4.4.

### 2.3.3 Significado físico de las componentes del tensor de deformación

Consideremos la expresión (2.3.10):

$$d\mathbf{x}'_{(1)} \cdot d\mathbf{x}'_{(2)} - d\mathbf{x}_{(1)} \cdot d\mathbf{x}_{(2)} = \boldsymbol{\gamma} : d\mathbf{x}_{(2)} d\mathbf{x}_{(1)},$$

que representa un escalar, que mide diferencia de las proyecciones entre dos vectores acotados en un elemento material, considerados en su configuración deformada menos los mismos vectores en su configuración original.

Las componentes cartesianas del tensor  $\boldsymbol{\gamma}$  pueden ser encontradas, en general, expresando los dos vectores acotados en términos de su magnitud  $ds_k$  y su dirección unitaria  $\boldsymbol{\delta}_k$ , donde  $k = 1, 2, 3$  son las direcciones de los ejes de un sistema coordenado rectangular. Así, la componente  $\gamma_{11}$  se obtiene a partir de los vectores  $d\mathbf{x}_{(1)} = ds_1 \boldsymbol{\delta}_1 = d\mathbf{x}_{(2)}$ , que en la configuración deformada son  $d\mathbf{x}'_{(1)} = ds'_1 \boldsymbol{\lambda}_1 = d\mathbf{x}'_{(2)}$ , donde  $\boldsymbol{\lambda}_1$  es un vector unitario en la dirección de la configuración deformada. De aquí tenemos que

$$(ds'_1 \boldsymbol{\lambda}_1) \cdot (ds'_1 \boldsymbol{\lambda}_1) - (ds_1 \boldsymbol{\delta}_1) \cdot (ds_1 \boldsymbol{\delta}_1) = \boldsymbol{\gamma} : (ds_1 \boldsymbol{\delta}_1)(ds_1 \boldsymbol{\delta}_1). \quad (2.3.12)$$

Efectuando las operaciones tenemos:

$$(ds'_1)^2 - (ds_1)^2 = \gamma_{11} (ds_1)^2, \quad (2.3.13)$$

de donde

$$\gamma_{11} = \frac{(ds'_1)^2 - (ds_1)^2}{(ds_1)^2}, \quad (2.3.14)$$

Si queremos ahora encontrar el significado físico de la componente  $\gamma_{12}$  del tensor de deformación partimos de los dos vectores  $d\mathbf{x}_{(1)} = ds_1 \boldsymbol{\delta}_1$  y  $d\mathbf{x}_{(2)} = ds_2 \boldsymbol{\delta}_2$ , los cuales en la configuración deformada dan  $d\mathbf{x}'_{(1)} = ds'_1 \boldsymbol{\lambda}_1$  y  $d\mathbf{x}'_{(2)} = ds'_2 \boldsymbol{\lambda}_2$ . Ahora tenemos:

$$(ds'_1 \boldsymbol{\lambda}_1) \cdot (ds'_2 \boldsymbol{\lambda}_2) - (ds_1 \boldsymbol{\delta}_1) \cdot (ds_2 \boldsymbol{\delta}_2) = \boldsymbol{\gamma} : (ds_1 \boldsymbol{\delta}_1)(ds_2 \boldsymbol{\delta}_2). \quad (2.3.15)$$

Efectuando las operaciones indicadas vemos que

$$ds'_1 ds'_2 \boldsymbol{\lambda}_1 \cdot \boldsymbol{\lambda}_2 = \gamma_{12} ds_1 ds_2, \quad (2.3.16)$$

de donde

$$\gamma_{12} = \frac{ds'_1 ds'_2}{ds_1 ds_2} \cos \beta_{12}, \quad (2.3.17)$$

### 2.3.4 Tensor de rapidez de deformación

Podemos dividir la expresión (2.3.10), que mide la deformación, entre el intervalo de tiempo  $t' - t$  y luego tomar el límite cuando  $t' \rightarrow t$  para tener:

$$\lim_{t' \rightarrow t} \frac{d\mathbf{x}'_{(1)} \cdot d\mathbf{x}'_{(2)} - d\mathbf{x}_{(1)} \cdot d\mathbf{x}_{(2)}}{t' - t} = \lim_{t' \rightarrow t} \frac{\boldsymbol{\gamma} : d\mathbf{x}_{(2)} d\mathbf{x}_{(1)}}{t' - t}, \quad (2.3.18)$$

aplicando el límite del lado izquierdo, por la definición de la derivada como cociente incremental, tenemos:

$$\frac{d}{dt} (d\mathbf{x}_{(1)} \cdot d\mathbf{x}_{(2)}) = \left( \lim_{t' \rightarrow t} \frac{\boldsymbol{\gamma}}{t' - t} \right) : d\mathbf{x}_{(2)} d\mathbf{x}_{(1)}, \quad (2.3.19)$$

donde el paréntesis del lado derecho determina lo que definimos como el tensor de rapidez de deformación  $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ :

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \lim_{t' \rightarrow t} \frac{\boldsymbol{\gamma}}{t' - t} = \lim_{t' \rightarrow t} \frac{\{\nabla \mathbf{y} + \nabla \mathbf{y}^T + \nabla \mathbf{y} \cdot \nabla \mathbf{y}^T\}}{t' - t}. \quad (2.3.20)$$

En la segunda igualdad se ha sustituido el tensor de deformación  $\boldsymbol{\gamma}$ , de su definición en la ecuación (2.3.11); en cada uno de sus sumandos puede aplicarse el límite temporal, encontrando para el primer sumando:

$$\lim_{t' \rightarrow t} \frac{\nabla \mathbf{y}}{t' - t} = \nabla \left( \lim_{t' \rightarrow t} \frac{\mathbf{y}}{t' - t} \right) = \nabla \left( \lim_{t' \rightarrow t} \frac{\mathbf{x}' - \mathbf{x}}{t' - t} \right) = \nabla \mathbf{v}, \quad (2.3.21)$$

en tanto que el tercer sumando resulta un infinitésimo de orden superior, que en el límite  $t' \rightarrow t$ , tiende a cero, resultando la **definición del tensor de rapidez de deformación**:

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = (\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T). \quad (2.3.22)$$

La ecuación (2.3.22) se puede aplicar en (2.3.19), resultando:

$$\frac{d}{dt} (d\mathbf{x}_{(1)} \cdot d\mathbf{x}_{(2)}) = \dot{\boldsymbol{\gamma}} : d\mathbf{x}_{(2)} d\mathbf{x}_{(1)}, \quad (2.3.23)$$

Esta manera de encontrar el tensor de rapidez de deformación parte del significado de su nombre y calcula simplemente su derivada como el límite de un cociente incremental.

**Ejercicio 2.23** (a) Demostrar que  $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$  es un tensor de segundo orden. (b) Demostrar que  $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$  es simétrico. ■

**Ejercicio 2.24** Obtener la ecuación (2.3.22) aplicando el límite  $t' \rightarrow t$  a cada uno de los sumandos de la Ecuación (2.3.20). ■

### 2.3.5 Significado físico de las componentes del tensor de rapidez de deformación

Consideremos que  $d\mathbf{x}_{(1)} = ds_1 \boldsymbol{\lambda}_1$  y  $d\mathbf{x}_{(2)} = ds_2 \boldsymbol{\lambda}_2$  donde  $\boldsymbol{\lambda}_1$  y  $\boldsymbol{\lambda}_2$  son vectores unitarios en las direcciones seleccionadas. Entonces la expresión (2.3.23) se escribe como<sup>6</sup>

$$\frac{d}{dt} [ds_1 ds_2 \cos(\beta)] = \dot{\boldsymbol{\gamma}} : \boldsymbol{\lambda}_2 \boldsymbol{\lambda}_1 ds_1 ds_2, \quad (2.3.24)$$

donde  $\beta$  es el ángulo entre las direcciones indicadas por los vectores unitarios  $\boldsymbol{\lambda}_1$  y  $\boldsymbol{\lambda}_2$ . Despejando el término que tiene el tensor  $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ :

$$\frac{1}{ds_1 ds_2} \frac{d}{dt} [ds_1 ds_2 \cos(\beta)] = \dot{\boldsymbol{\gamma}} : \boldsymbol{\lambda}_2 \boldsymbol{\lambda}_1. \quad (2.3.25)$$

Derivando el producto del lado izquierdo tenemos que

$$\cos(\beta) \frac{d}{dt} \ln(ds_1 ds_2) - \sin(\beta) \frac{d}{dt} \beta = \dot{\boldsymbol{\gamma}} : \boldsymbol{\lambda}_2 \boldsymbol{\lambda}_1. \quad (2.3.26)$$

Consideremos ahora casos particulares, para determinar las componentes cartesianas de  $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ . Así, para obtener  $\dot{\gamma}_{11}$  hacemos que  $\boldsymbol{\lambda}_2 = \boldsymbol{\lambda}_1 = \boldsymbol{\delta}_1$  y  $ds_1 = ds_2 = ds_{(1)}$ . Por lo tanto  $\beta \rightarrow \beta_{11} = 0$ . Entonces, sustituyendo estos valores en (2.3.26):

$$\frac{d}{dt} \ln(ds_{(1)})^2 = \dot{\gamma}_{11} = 2 \frac{d}{dt} \ln(ds_{(1)}). \quad (2.3.27)$$

Para encontrar  $\dot{\gamma}_{12}$  hacemos  $\boldsymbol{\lambda}_2 = \boldsymbol{\delta}_2$  y  $\boldsymbol{\lambda}_1 = \boldsymbol{\delta}_1$ , de modo que  $\beta_{12} = \frac{\pi}{2}$ . Entonces:

$$-\frac{d\beta_{12}}{dt} = \dot{\gamma}_{12}. \quad (2.3.28)$$

El procedimiento puede repetirse para las otras componentes de  $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ , de modo que es posible, finalmente elaborar el arreglo:

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \begin{pmatrix} 2 \frac{d}{dt} \ln(ds_{(1)}) & -\frac{d\beta_{12}}{dt} & -\frac{d\beta_{13}}{dt} \\ -\frac{d\beta_{21}}{dt} & 2 \frac{d}{dt} \ln(ds_{(2)}) & -\frac{d\beta_{23}}{dt} \\ -\frac{d\beta_{31}}{dt} & -\frac{d\beta_{32}}{dt} & 2 \frac{d}{dt} \ln(ds_{(3)}) \end{pmatrix}, \quad (2.3.29)$$

que es la interpretación física de las componentes del tensor rapidez de deformación. En la diagonal principal están las **tasas de deformación elongacional** y fuera de ella la **tasas de deformación angular**. Es conveniente notar que  $\beta_{ij}$ , el ángulo entre las dos direcciones seleccionadas ( $\boldsymbol{\lambda}_i, \boldsymbol{\lambda}_j$ ) satisface la condición  $\beta_{ij} = \beta_{ji}$ , con lo cual comprobamos que el tensor  $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$  es simétrico. En términos

<sup>6</sup>Este modo de explorar el significado físico de las componentes cartesianas del tensor de la rapidez de deformación se encuentra en Slattery (1973).

de la velocidad tenemos que la ecuación (2.3.22) da:

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \begin{pmatrix} 2\frac{\partial v_1}{\partial x_1} & \left(\frac{\partial v_2}{\partial x_1} + \frac{\partial v_1}{\partial x_2}\right) & \left(\frac{\partial v_3}{\partial x_1} + \frac{\partial v_1}{\partial x_3}\right) \\ \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_2} + \frac{\partial v_2}{\partial x_1}\right) & 2\frac{\partial v_2}{\partial x_2} & \left(\frac{\partial v_3}{\partial x_2} + \frac{\partial v_2}{\partial x_3}\right) \\ \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_3} + \frac{\partial v_3}{\partial x_1}\right) & \left(\frac{\partial v_2}{\partial x_3} + \frac{\partial v_3}{\partial x_2}\right) & 2\frac{\partial v_3}{\partial x_3} \end{pmatrix}. \quad (2.3.30)$$

**Ejercicio 2.25** Demuestre que la traza de  $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$  es:

$$\frac{1}{2}\text{Tr}(\dot{\boldsymbol{\gamma}}) = \mathbf{1} : \dot{\boldsymbol{\gamma}} = \dot{\boldsymbol{\gamma}} : \mathbf{1} = \frac{D}{Dt} \ln J_m$$

**Ejercicio 2.26** Reinterprete la **rapidez de la dilatación**,  $\frac{D}{Dt} \ln J_m$  utilizando los resultados de la interpretación física de las componentes cartesianas del tensor de la rapidez de deformación (2.3.29).

**Ejercicio 2.27** Encuentre la **norma del tensor**  $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ , definida por la operación  $2\dot{\boldsymbol{\gamma}}^2 = \dot{\boldsymbol{\gamma}} : \dot{\boldsymbol{\gamma}}$ , tanto en la notación de Gibbs como en sus componentes rectangulares.

### 2.3.6 Diada de rotación local

Podemos extender el método seguido al encontrar los tensores de deformación y de rapidez de deformación, en las subsecciones 2.3.2 a 2.3.4, ahora para encontrar otros dos tensores muy importantes, conocidos como **la diada de rotación local y el tensor de vorticidad**, que bien podría llamarse el tensor de la rapidez de rotación local. El operador de deformación y la diada de rotación local son operadores de formas específicas de desplazamiento, en tanto que sus derivadas temporales resultan en el tensor de rapidez de deformación y el tensor de vorticidad, respectivamente.

Partiremos por describir el giro local con los elementos mostrados en la figura 2.5. Sean  $d\mathbf{x}_{(1)}$  y  $d\mathbf{x}_{(2)}$  dos elementos materiales de línea que intersectan en el cuerpo puntual  $A$  localizado en la posición  $\mathbf{x}_A$  al tiempo  $t$ . A un tiempo posterior  $t'$ , los vectores de ambas líneas materiales se habrán desplazado a las posiciones  $d\mathbf{x}'_{(1)}$  y  $d\mathbf{x}'_{(2)}$  que se muestran en la figura 2.5.

Podemos estimar el ángulo de giro local del cuerpo  $A$  mediante una expresión que implique la diferencia de los giros  $\phi_{12}$  y  $\phi_{21}$ , es decir, las diferencia entre el ángulo del vector  $d\mathbf{x}'_{(1)}$  con respecto al vector  $d\mathbf{x}^0_{(2)}$  (fijo, al tiempo  $t$ ), que se denotará por  $\phi_{12}$ , y el ángulo del vector  $d\mathbf{x}'_{(2)}$  con respecto al vector  $d\mathbf{x}^0_{(1)}$  (fijo, al tiempo  $t$ ), que se denotará por  $\phi_{21}$ . Propongamos entonces la relación

$$d\mathbf{x}'_{(1)} \cdot d\mathbf{x}^0_{(2)} - d\mathbf{x}'_{(2)} \cdot d\mathbf{x}^0_{(1)}, \quad (2.3.31)$$

donde, sustituyendo las expresiones de (2.3.8), que determinan  $d\mathbf{x}'_{(1)}$  y  $d\mathbf{x}'_{(2)}$ , las cuales utilizan el operador de deformación, definido por la ecuación (2.3.7) tenemos:

$$\begin{aligned} d\mathbf{x}'_{(1)} \cdot d\mathbf{x}^0_{(2)} - d\mathbf{x}'_{(2)} \cdot d\mathbf{x}^0_{(1)} &= [d\mathbf{x}^0_{(1)} \cdot (\mathbf{1} + \nabla \mathbf{y})] \cdot d\mathbf{x}^0_{(2)} \\ &\quad - [d\mathbf{x}^0_{(2)} \cdot (\mathbf{1} + \nabla \mathbf{y})] \cdot d\mathbf{x}^0_{(1)} \\ &= (\mathbf{1} + \nabla \mathbf{y}) : d\mathbf{x}^0_{(2)} d\mathbf{x}^0_{(1)} - (\mathbf{1} + \nabla \mathbf{y}) : d\mathbf{x}^0_{(1)} d\mathbf{x}^0_{(2)}, \end{aligned} \quad (2.3.32)$$

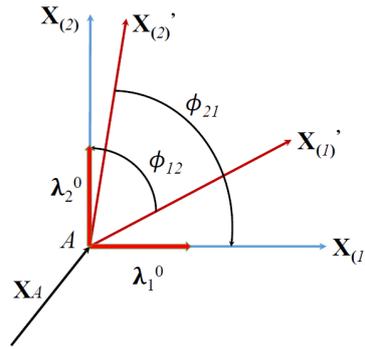


Figura 2.5: Dos elementos de línea material al tiempo  $t$  y al tiempo  $t'$

donde es conveniente transponer ambos factores del segundo término para obtener

$$d\mathbf{x}'_{(1)} \cdot \mathbf{x}^0_{(2)} - d\mathbf{x}'_{(2)} \cdot d\mathbf{x}^0_{(1)} = (\nabla \mathbf{y} - \nabla \mathbf{y}^T) : d\mathbf{x}^0_{(2)} d\mathbf{x}^0_{(1)}. \quad (2.3.33)$$

Aquí, el término entre paréntesis es la **díada de rotación**,  $\mathbf{R}$ , definida como

$$\mathbf{R} = \nabla \mathbf{y} - \nabla \mathbf{y}^T \quad (2.3.34)$$

### 2.3.7 Tensor de vorticidad

A partir de la Ecuación (2.3.34) tenemos que (2.3.33) da:

$$d\mathbf{x}'_{(1)} \cdot d\mathbf{x}^0_{(2)} - d\mathbf{x}'_{(2)} \cdot d\mathbf{x}^0_{(1)} = \mathbf{R} : d\mathbf{x}^0_{(2)} d\mathbf{x}^0_{(1)}. \quad (2.3.35)$$

Podemos ahora considerar la rapidez de la rotación con respecto al tiempo, dividiendo la ecuación (2.3.35) entre el intervalo  $t' - t$ . Antes de hacerlo, sumamos y restamos el término  $d\mathbf{x}^0_{(2)} \cdot d\mathbf{x}^0_{(1)}$  en el lado izquierdo de (2.3.35), factorizando y expresando la razón de cambio en el límite cuando  $t' \rightarrow t$ :

$$\lim_{t' \rightarrow t} \frac{[d\mathbf{x}'_{(1)} - d\mathbf{x}^0_{(1)}] \cdot d\mathbf{x}^0_{(2)} - [d\mathbf{x}'_{(2)} - d\mathbf{x}^0_{(2)}] \cdot d\mathbf{x}^0_{(1)}}{t' - t} = \lim_{t' \rightarrow t} \frac{\mathbf{R} : d\mathbf{x}^0_{(2)} d\mathbf{x}^0_{(1)}}{t' - t} \quad (2.3.36)$$

donde  $d\mathbf{x}^0_{(1)}$  y  $d\mathbf{x}^0_{(2)}$  son constantes. Entonces podemos encontrar las derivadas temporales, en el límite cuando  $t' \rightarrow t$ :

$$\frac{d(d\mathbf{x}_{(1)})}{dt} \cdot d\mathbf{x}^0_{(2)} - \frac{d(d\mathbf{x}_{(2)})}{dt} \cdot d\mathbf{x}^0_{(1)} = \left( \lim_{t' \rightarrow t} \frac{\mathbf{R}}{t' - t} \right) : d\mathbf{x}^0_{(2)} d\mathbf{x}^0_{(1)}, \quad (2.3.37)$$

y a semejanza del tratamiento hecho en el límite con respecto al tiempo, de la rapidez de cambio del tensor de deformación  $\boldsymbol{\gamma}$ , ecuación (2.3.21), la rapidez de cambio de la díada de rotación nos permite definir el tensor  $\mathbf{W}$ :

$$\lim_{t' \rightarrow t} \frac{\mathbf{R}}{t' - t} = \dot{\mathbf{R}} = (\nabla \mathbf{v} - \nabla \mathbf{v}^T) \doteq \mathbf{W}, \quad (2.3.38)$$

por lo que  $\mathbf{W}$  podría llamarse el **tensor de rapidez de rotación**, aunque es conocido con el nombre de **tensor de vorticidad**.

Es conveniente notar que, en tanto  $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$  es un tensor simétrico, es decir que  $\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \dot{\boldsymbol{\gamma}}^T$ , el tensor de vorticidad  $\mathbf{W}$  es antisimétrico, es decir que  $\mathbf{W} = -\mathbf{W}^T$ . Por otra parte, dos veces el gradiente de la

velocidad,  $2\nabla\mathbf{v}$ , es la suma de su parte simétrica y su parte antisimétrica, es decir<sup>7</sup>

$$2\nabla\mathbf{v} = \dot{\boldsymbol{\gamma}} + \mathbf{W} = (\nabla\mathbf{v} + \nabla\mathbf{v}^T) + (\nabla\mathbf{v} - \nabla\mathbf{v}^T) \quad (2.3.39)$$

### 2.3.8 Significado físico de las componentes del tensor de vorticidad

Podemos ahora encontrar el significado físico de las componentes cartesianas del tensor de vorticidad a partir de las ecuaciones (2.3.37) y (2.3.38) combinadas como:

$$\frac{d(d\mathbf{x}_{(1)})}{dt} \cdot d\mathbf{x}_{(2)}^0 - \frac{d(d\mathbf{x}_{(2)})}{dt} \cdot d\mathbf{x}_{(1)}^0 = \mathbf{W} : d\mathbf{x}_{(2)}^0 d\mathbf{x}_{(1)}^0. \quad (2.3.40)$$

Sean  $d\mathbf{x}_{(1)}$  y  $d\mathbf{x}_{(2)}$  dados por

$$d\mathbf{x}_{(1)} = ds_1 \boldsymbol{\lambda}_1 \quad \text{y} \quad d\mathbf{x}_{(2)} = ds_2 \boldsymbol{\lambda}_2, \quad (2.3.41)$$

entonces, la Ecuación (2.3.40) da:

$$\frac{d}{dt}(ds_1 \boldsymbol{\lambda}_1) \cdot ds_2 \boldsymbol{\lambda}_2^0 - \frac{d}{dt}(ds_2 \boldsymbol{\lambda}_2) \cdot ds_1 \boldsymbol{\lambda}_1^0 = \mathbf{W} : \boldsymbol{\lambda}_2^0 \boldsymbol{\lambda}_1^0 ds_1 ds_2. \quad (2.3.42)$$

Dividiendo entre  $ds_1 ds_2$  y derivando los productos del lado izquierdo de (2.3.42) tenemos

$$\begin{aligned} & \frac{\cos\phi_{12}}{ds_1} \frac{d(ds_1)}{dt} - \frac{\cos\phi_{21}}{ds_2} \frac{d(ds_2)}{dt} \\ & - \left[ \text{sen}\phi_{12} \frac{d\phi_{12}}{dt} - \text{sen}\phi_{21} \frac{d\phi_{21}}{dt} \right] = \mathbf{W} : \boldsymbol{\lambda}_2^0 \boldsymbol{\lambda}_1^0, \end{aligned} \quad (2.3.43)$$

donde  $\phi_{12}$  es el ángulo del vector  $d\mathbf{x}'_{(1)}$  con el vector fijo  $d\mathbf{x}_{(2)}^0$  y  $\phi_{21}$  es el ángulo del vector  $d\mathbf{x}'_{(2)}$  con el vector fijo  $d\mathbf{x}_{(1)}^0$ , ver la figura 2.5. Para obtener el tercer término de la Ecuación (2.3.43) es conveniente notar que  $\boldsymbol{\lambda}_j^0$  corresponden a direcciones fijas, por lo que

$$\frac{d\boldsymbol{\lambda}_i}{dt} \cdot \boldsymbol{\lambda}_j^0 = \frac{d}{dt}(\boldsymbol{\lambda}_i \cdot \boldsymbol{\lambda}_j^0) = \frac{d}{dt}(\cos\phi_{ij}) = -\text{sen}\phi_{ij} \frac{d\phi_{ij}}{dt}. \quad (2.3.44)$$

Consideremos ahora un sistema de coordenadas cartesianas. Para determinar  $W_{11}$  tomemos  $\boldsymbol{\lambda}_2^0 = \boldsymbol{\lambda}_1^0 = \boldsymbol{\delta}_1$  y  $ds_1 = ds_2 = ds_{(1)}$ . Entonces  $\phi_{12} = \phi_{21} = 0$  y la Ec.(2.3.43) da:

$$\frac{1}{ds_{(1)}} \frac{d(ds_{(1)})}{dt} - \frac{1}{ds_{(1)}} \frac{d(ds_{(1)})}{dt} = \mathbf{W} : \boldsymbol{\delta}_1 \boldsymbol{\delta}_1 = W_{11} \quad (2.3.45)$$

entonces

$$W_{11} = 0 \quad (2.3.46)$$

Algo similar ocurre para  $W_{22}$  y  $W_{33}$ , de modo que el tensor de vorticidad es un tensor de traza cero:

$$\text{Tr}(\mathbf{W}) = W_{11} + W_{22} + W_{33} = 0 + 0 + 0 = 0. \quad (2.3.47)$$

<sup>7</sup>Es importante poner atención a la ecuación (2.3.39), pues muchos autores definen, tanto al tensor de la rapidez de deformación como al tensor de vorticidad, como la mitad de los que hemos definido arriba, y relacionado en la ecuación señalada. Dichos autores encuentran que  $\nabla\mathbf{v} = \dot{\boldsymbol{\gamma}} + \mathbf{W}$ , de acuerdo con sus definiciones, lo cual es compatible con nuestra ecuación (2.3.39) en su sentido físico, salvo un factor de dos, que debe tenerse en cuenta.

Por otra parte, obtenemos el elemento  $W_{12}$  si hacemos  $\boldsymbol{\lambda}_2^0 = \boldsymbol{\delta}_2$  y  $\boldsymbol{\lambda}_1^0 = \boldsymbol{\delta}_1$ . Entonces  $\phi_{12} = \phi_{21} = \frac{\pi}{2}$ , pero la rapidez de cambio  $\dot{\phi}_{21}$  es, en general, distinta de  $\dot{\phi}_{12}$ . Sustituyendo en la ecuación (2.3.43) tenemos:

$$\frac{1}{2}(\dot{\phi}_{12} - \dot{\phi}_{21}) = W_{12}, \quad (2.3.48)$$

en tanto que tomando  $\boldsymbol{\lambda}_2^0 = \boldsymbol{\delta}_1$  y  $\boldsymbol{\lambda}_1^0 = \boldsymbol{\delta}_2$ , resulta que,  $\phi_{12} = \phi_{21} = \frac{\pi}{2}$  y tenemos:

$$(\dot{\phi}_{21} - \dot{\phi}_{12}) = W_{21}, \quad (2.3.49)$$

cuya extensión a las otras componentes de  $\mathbf{W}$  da lugar al arreglo:

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} 0 & (\dot{\phi}_{12} - \dot{\phi}_{21}) & -(\dot{\phi}_{31} - \dot{\phi}_{13}) \\ -(\dot{\phi}_{12} - \dot{\phi}_{21}) & 0 & (\dot{\phi}_{23} - \dot{\phi}_{32}) \\ (\dot{\phi}_{31} - \dot{\phi}_{13}) & -(\dot{\phi}_{23} - \dot{\phi}_{32}) & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.3.50)$$

donde notamos que la componente  $ij$ -ésima de  $\mathbf{W}$  es la rapidez neta de la rotación del fluido en el plano  $ij$ -ésimo, dirigida en el orden de  $i$ , hacia  $j$ . Por ejemplo, consideramos la rotación de un cuerpo rígido en el plano (1,2) con velocidad angular  $\dot{\phi}_{12}$  positiva, de acuerdo con la convención adoptada (Ver Figura Apéndice). Entonces, para este caso de un cuerpo rígido,  $\dot{\phi}_{21} = -\dot{\phi}_{12}$  y por lo tanto  $W_{12} = \dot{\phi}_{12} = -W_{21}$ .

### 2.3.9 Relación entre la vorticidad y el tensor de vorticidad

Es posible encontrar una relación entre el tensor de vorticidad  $\mathbf{W}$  y el vector de vorticidad  $\mathbf{w}$ . Esto se hace al aplicar el **doble producto mixto** al tensor de vorticidad, con el tensor unitario  $\mathbf{1}$ , de modo que  $\mathbf{W} \times \mathbf{1}$  es un vector cuyas componentes cartesianas pueden encontrarse al efectuar, por menores, el determinante:

$$\begin{aligned} \mathbf{W} \times \mathbf{1} &= \sum_{i=1}^3 \begin{vmatrix} \boldsymbol{\delta}_1 & \boldsymbol{\delta}_2 & \boldsymbol{\delta}_3 \\ W_{1i} & W_{2i} & W_{3i} \\ \boldsymbol{\delta}_{i1} & \boldsymbol{\delta}_{i2} & \boldsymbol{\delta}_{i3} \end{vmatrix} = \boldsymbol{\delta}_1 \sum_{i=1}^3 (W_{2i} \boldsymbol{\delta}_{i3} - W_{3i} \boldsymbol{\delta}_{i2}) \\ &\quad - \boldsymbol{\delta}_2 \sum_{i=1}^3 (W_{1i} \boldsymbol{\delta}_{i3} - W_{3i} \boldsymbol{\delta}_{i1}) \\ &\quad + \boldsymbol{\delta}_3 \sum_{i=1}^3 (W_{1i} \boldsymbol{\delta}_{i2} - W_{2i} \boldsymbol{\delta}_{i1}), \end{aligned} \quad (2.3.51)$$

en el cual, las sumatorias, que surgen del producto punto ( $\mathbf{W} \cdot \mathbf{1}$ ), se han expresado explícitamente, para mayor énfasis en las operaciones implicadas. Entonces los términos diferentes de cero son:

$$\mathbf{W} \times \mathbf{1} = \boldsymbol{\delta}_1 (W_{23} - W_{32}) - \boldsymbol{\delta}_2 (W_{13} - W_{31}) + \boldsymbol{\delta}_3 (W_{12} - W_{21}), \quad (2.3.52)$$

pero por la antisimetría de  $\mathbf{W}$  vemos que

$$\mathbf{W} \times \mathbf{1} = 2(W_{23} \boldsymbol{\delta}_1 - W_{13} \boldsymbol{\delta}_2 + W_{12} \boldsymbol{\delta}_3), \quad (2.3.53)$$

que a partir de la definición de  $\mathbf{W}$ , ecuación (2.3.38), se ve que equivale al doble de la vorticidad, ecuación (2.2.4), es decir que

$$\mathbf{W} \times \mathbf{1} = 2\mathbf{w}, \quad (2.3.54)$$

y también que, comparando las componentes de la vorticidad en la ecuación (2.2.4), con las componentes del tensor de vorticidad en (2.3.38), podemos expresar las componentes de éste último, en términos de las componentes de la vorticidad, de manera que

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} 0 & w_3 & -w_2 \\ -w_3 & 0 & w_1 \\ w_2 & -w_1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.3.55)$$

De la correspondencia entre la ecuación (2.3.55) y la ecuación (2.3.50) surge la interpretación física de las componentes del vector de vorticidad, que en general se puede expresar como:

$$w_k = (\dot{\phi}_{ij} - \dot{\phi}_{ji}), \quad (2.3.56)$$

para  $\{i, j, k\}$  distintos uno del otro, siguiendo el giro de la regla de la mano derecha. Así que en particular, tenemos

$$w_1 = (\dot{\phi}_{23} - \dot{\phi}_{32}); \quad w_2 = (\dot{\phi}_{31} - \dot{\phi}_{13}); \quad w_3 = (\dot{\phi}_{12} - \dot{\phi}_{21}).$$

La ecuación (2.3.56) puede expresarse diciendo que la  $k$ -ésima componente de la vorticidad,  $w_k$ , es la rapidez neta del giro de la partícula material  $A$  en el plano  $(x_i, x_j)$ , perpendicular a la dirección  $x_k$ .

**Ejercicio 2.28** Encontrar la vorticidad y el tensor de vorticidad para el flujo de Couette plano dado por la ecuación (E2.2.9). (ii) Hacer una gráfica del giro de la vorticidad en el flujo de Couette, en un sistema coordenado orientado por la regla de la mano derecha. ■

**Ejercicio 2.29** Encontrar la vorticidad de los flujos dados por las ecuaciones (E2.2.2) a la (E2.2.7). ■

**Ejercicio 2.30** Usando los resultados del ejercicio E2.3-9, probar si se satisface la propiedad:

$$\frac{\partial \mathbf{w}}{\partial t} = \nabla \times \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t},$$

la cual implica que las coordenadas  $\mathbf{x}$  y  $t$  son independientes. ■

**Ejercicio 2.31** Un flujo es irrotacional cuando  $\mathbf{w} = 0$ . Un flujo es potencial cuando la velocidad se puede escribir como el gradiente de una función escalar  $\phi$ , llamada **el potencial de la velocidad**, de modo que  $\mathbf{v} = -\nabla\phi$ . Demuestra que *«todo flujo potencial es irrotacional»*. ■

**Ejercicio 2.32 — Cinemática de un flujo parabólico estacionario.** Un fluido escurre entre dos láminas sólidas paralelas en régimen estacionario. El fluido llena completamente el espacio entre ambas láminas, que están separadas una distancia  $2b$ , tienen una longitud muy extensa y una anchura igualmente extensa, en la dirección perpendicular al plano del papel. Esta dirección perpendicular se representa por líneas a 45 grados (ver figura 2.6). Teniendo cuidado de **utilizar**

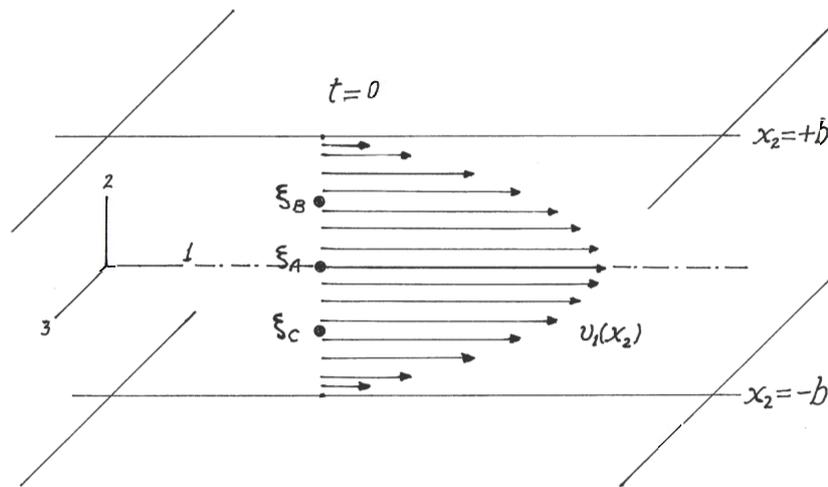


Figura 2.6: flujo parabólico estacionario entre dos placas planas y paralelas

el sistema coordenado que aparece en esta figura, la velocidad tiene la única componente no nula:

$$v_1(x_2) = v_{max} \left[ 1 - \left( \frac{x_2}{b} \right)^2 \right]. \quad (2.3.57)$$

En la figura 2.6 se representa el perfil de velocidad dado por la ecuación (2.3.57). También se distinguen tres partículas materiales, representadas en su configuración de referencia, al tiempo  $t = 0$ , donde sus posiciones son:

$$\xi_A = f_0^{-1}(x_{10}, 0, 0) \quad (2.3.58)$$

$$\xi_B = f_0^{-1}(x_{10}, b/2, 0) \quad (2.3.59)$$

$$\xi_C = f_0^{-1}(x_{10}, -b/2, 0). \quad (2.3.60)$$

A continuación se solicita encontrar algunos resultados, específicamente para este flujo, de modo que **las expresiones generales, aplicables a cualquier flujo, no son los resultados solicitados**, sino su aplicación específica al flujo que satisface la ecuación (2.3.57).

#### 1. Trayectorias:

- a) Representa el vector de velocidad de este flujo, dado por la ecuación (2.3.57), en la forma de un arreglo matricial de sus tres componentes y en la forma de la suma de sus componentes. Los vectores de la base de coordenadas rectangulares son  $(\delta_1, \delta_2, \delta_3)$ .

- b) Determina las ecuaciones paramétricas de las trayectorias de las partículas materiales  $\xi_A$ ,  $\xi_B$  y  $\xi_C$ .
  - c) Considera que las partículas materiales  $\xi_A$ ,  $\xi_B$  y  $\xi_C$  están en los centros de círculos de radio  $r_\xi = b/10$ , en su configuración de referencia, y determina como se deforman dichos círculos, debido al perfil de velocidad, como función del tiempo. Elabora gráficos de estas deformaciones.
2. Continuidad:  
Demuestra que este flujo es incompresible
3. Rapidez de deformación:  
a) Encuentra todas las componentes del gradiente de la velocidad, para este flujo.  
b) Encuentra todas las componentes del tensor de rapidez de deformación, para este flujo.
4. Vorticidad:  
a) Encuentra el vector de vorticidad de las partículas materiales  $\xi_A$ ,  $\xi_B$  y  $\xi_C$ .  
b) Encuentra todas las componentes del tensor de vorticidad, para este flujo.  
c) Encuentra una relación entre el vector de vorticidad y el tensor de vorticidad, a partir de la operación  $\mathbf{W} \times \mathbf{1}$  en general y aplícala en particular a este flujo, para las partículas materiales  $\xi_A$ ,  $\xi_B$  y  $\xi_C$ .
-

### 3. Dinámica de flujos isotérmicos de fluidos puros

En este capítulo enunciamos los postulados fundamentales de la mecánica de fluidos. Establecemos las relaciones fundamentales entre las fuerzas, los torques, el ímpetu y el momento angular, que ocurren en los fluidos. Aplicamos estos postulados a fluidos compuestos por una sola especie química, o que se comportan como tales, por ejemplo el aire o mezclas binarias de líquidos, como etanol-agua, glicerol-agua, etilenglicol-glicerol, etc... Además, consideramos que la temperatura se mantiene en un solo valor constante en todo el fluido.

#### 3.1 El principio de conservación de la masa de un cuerpo

**La conservación de la masa** de un cuerpo fluido es el primero de los postulados o principios fundamentales de la mecánica de fluidos, el cual establece que

**(EN AUSENCIA DE REACCIONES NUCLEARES) LA MASA DE UN CUERPO NO DEPENDE DEL TIEMPO.**

Este postulado, así como los principios en los que se basa el desarrollo de la mecánica de fluidos, está íntimamente ligado al concepto de cuerpo  $\mathcal{C}$ , establecido en el capítulo anterior, así como al concepto de medio continuo, a la definición de propiedades en la escala termodinámica y al concepto de las partículas materiales  $\xi$  de los fluidos, del cual han emergido los descriptores de flujo discutidos previamente.

##### 3.1.1 Ecuación de continuidad

La masa  $M$  de un fluido con densidad másica  $\rho$  [ $\text{Kg}/\text{m}^3$ ], contenido en la región material  $\mathcal{V}_m(t)$ , está dada por la integral:

$$M = \int_{\mathcal{V}_m(t)} \rho dV. \quad (3.1.1)$$

De acuerdo con el postulado de conservación de la masa, expresado arriba, si la masa del cuerpo no es función del tiempo, su rapidez temporal de cambio en la región material  $\mathcal{V}_m(t)$ , es igual a

cero, es decir que

$$\frac{DM}{Dt} = \frac{D}{Dt} \int_{\mathcal{V}_m(t)} \rho dV = 0 \quad (3.1.2)$$

Por el teorema de transporte de Reynolds, ecuación (2.2.28), para la densidad másica  $\rho$  en un volumen material  $\mathcal{V}_m(t)$ , podemos escribir:

$$\int_{\mathcal{V}_m(t)} \left\{ \frac{D\rho}{Dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} \right\} dV_m = 0. \quad (3.1.3)$$

Esta integral es igual a cero independientemente del tamaño y la forma de la región de integración,  $\mathcal{V}_m(t)$ , por lo que **es el integrando mismo lo que debe ser igual a cero** (ver ejercicio 3.1-1, abajo). Entonces obtenemos la expresión

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (3.1.4)$$

o bien

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (3.1.5)$$

que son dos formas que toma la **ecuación de continuidad**. La primera, en la ecuación (3.1.4), con el operador de derivada material, definida por la ecuación (2.1.10), es conocida como la **forma lagrangiana de la ecuación de continuidad**, donde al ser sustituida la derivada material por la relación (2.1.14), conduce a la segunda forma de la ecuación de continuidad, ecuación (3.1.5), que es conocida como la **forma euleriana de la ecuación de continuidad**.

**La densidad de los flujos incompresibles se considera constante:**  $\rho = \text{constante}$ , por lo que la ecuación de continuidad se reduce a

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (3.1.6)$$

Esta es la ecuación de **continuidad para los flujos incompresibles**.

**Ejercicio 3.1** Considere la integral  $\int_a^b f(x) dx = 0$ , donde los límites de integración  $(a, b)$  se eligen arbitrariamente. Aplicando el teorema fundamental del cálculo, convéncese de que  $f(x) = 0$ . ■

**Ejercicio 3.2** Enuncie el **teorema del valor medio** del cálculo integral, con especial atención a las propiedades de las dos funciones del integrando. ■

**Ejercicio 3.3** Encuentre una relación diferencial entre la densidad,  $\rho$ , y la dilatación  $J_m$ . ■

**Ejercicio 3.4** Demuestre la **forma reducida del teorema de transporte de Reynolds**:

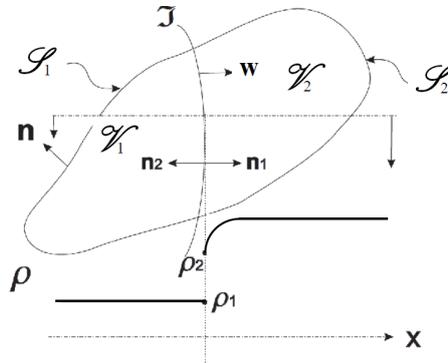
$$\frac{D}{Dt} \int_{\mathcal{V}_m(t)} \rho f dV = \int_{\mathcal{V}_m(t)} \rho \frac{Df}{Dt} dV, \quad (3.1.7)$$

que será de gran utilidad en nuestros desarrollos. ■

### 3.1.2 Condición de salto de masa.

La región que separa dos fluidos con densidades claramente distintas (por ejemplo una burbuja en un líquido, una gota de aceite en agua o una onda de choque generada en el aire por el movimiento de un avión supersónico) se puede considerar con una superficie donde la densidad sufre una discontinuidad de salto. Consideremos un volumen másico  $\mathcal{V}_m = \mathcal{V}_1 + \mathcal{V}_2$ , donde  $\mathcal{V}_1$  y  $\mathcal{V}_2$  son las regiones ocupadas por cada una de las fases; en general,  $\mathcal{V}_1$  y  $\mathcal{V}_2$  **no** son másicas de manera individual, aunque el conjunto de ambas es la región másica  $\mathcal{V}_m$ .

Sea  $\mathbf{w}$  la velocidad de la interfase, y sean  $w_{nk} = \mathbf{w} \cdot \mathbf{n}_k$ ;  $k = 1, 2$ , dos *rapideces de desplazamiento normal de la interfase*, en las direcciones externas a las regiones  $\mathcal{V}_k$ ; para  $k = 1, 2$ , respectivamente. Ver figura 3.1.



*Figura 3.1:* Región material  $\mathcal{V}_m(t) = \mathcal{V}_1(t) \cup \mathcal{V}_2(t) \cup \mathcal{S}(t)$  con una discontinuidad de salto en  $\mathcal{S}(t)$ , al interior de  $\mathcal{V}_m(t)$ .  $\rho_1$  y  $\rho_2$  son valores límites de la densidad, definidos por la Ecuación (3.1.10).

El **principio de conservación de la masa** para la región másica  $\mathcal{V}_m$  establece que

$$\frac{D}{Dt} \int_{\mathcal{V}_m(t)} \rho dV = \frac{d}{dt} \left\{ \int_{\mathcal{V}_1(t)} \rho dV + \int_{\mathcal{V}_2(t)} \rho dV \right\} = 0. \quad (3.1.8)$$

Considerada individualmente, cada región  $\mathcal{V}_k(t)$  **no es una región másica**, por lo cual debemos aplicar la **versión generalizada del teorema de transporte**, ecuación (2.2.27), al intercambiar los operadores derivada e integral, de donde tenemos que

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}_k(t)} \rho dV = \int_{\mathcal{V}_k(t)} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \int_{\mathcal{S}_k(t)} \rho (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) dS + \int_{\mathcal{S}(t)} \rho_k (\mathbf{w} \cdot \mathbf{n}_k) dS, \quad (3.1.9)$$

donde  $\mathcal{S}_k \cup \mathcal{S} = \partial \mathcal{V}_k$  es la superficie cerrada que limita a  $\mathcal{V}_k$ , para  $k = 1, 2$ .

Es importante señalar que, en la ecuación (3.1.9), los subíndices que se aplican en las variables de campo, como la densidad  $\rho(\mathbf{x}, t)$  y la velocidad  $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$ , indican los valores límite de dichas variables acercándose a la interfase desde el interior de la fase  $k$ -ésima, es decir que cualquier variable de campo  $\phi(\mathbf{x}, t)$  con un subíndice  $k$  significa el valor límite:

$$\phi_k(\mathbf{x}, t) = \lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_I} \phi(\mathbf{x}, t); \text{ cuando } \begin{cases} \mathbf{x} \in \mathcal{V}_k(t) \\ \mathbf{x}_I \in \mathcal{S}(t) \end{cases} \quad (3.1.10)$$

Cuando sumamos los dos términos de la ecuación (3.1.8), de acuerdo con sus expresiones correspondientes en la ecuación (3.1.9), tenemos que

$$\int_{\mathcal{V}_1+\mathcal{V}_2} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \int_{\mathcal{S}_1+\mathcal{S}_2} \rho(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) dS + \int_{\mathfrak{S}} (\rho_1 \mathbf{w} \cdot \mathbf{n}_1 + \rho_2 \mathbf{w} \cdot \mathbf{n}_2) dS = 0. \quad (3.1.11)$$

Por otra parte, en cualquier punto dentro de la fase  $k$ -ésima, se cumple la ecuación de continuidad:<sup>1</sup>

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (3.1.12)$$

de donde, al integrar en la región  $\mathcal{V}_k$  y aplicar el teorema de la divergencia, tenemos que

$$\int_{\mathcal{V}_k} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \oint_{\partial \mathcal{V}_k} \rho(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) dS = \int_{\mathcal{V}_k} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \int_{\mathcal{S}_k} \rho(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) dS + \int_{\mathfrak{S}} \rho_k(\mathbf{v}_k \cdot \mathbf{n}_k) dS = 0, \quad (3.1.13)$$

para  $k = 1, 2$ .

Podemos sumar, a continuación, ambas expresiones de la forma de la ecuación (3.1.13) y al resultado restarle la ecuación (3.1.11), para encontrar que

$$\int_{\mathfrak{S}} (\rho_1 \mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{n}_1 + \rho_2 \mathbf{v}_2 \cdot \mathbf{n}_2) dS - \int_{\mathfrak{S}} (\rho_1 \mathbf{w} \cdot \mathbf{n}_1 + \rho_2 \mathbf{w} \cdot \mathbf{n}_2) dS = 0. \quad (3.1.14)$$

Estas dos integrales, combinadas en una sola, donde la región interfacial  $\mathfrak{S}(t)$  es arbitraria, indica que el integrando debe ser cero (ver ejercicio 3.1). Entonces

$$\rho_1(\mathbf{v}_1 - \mathbf{w}) \cdot \mathbf{n}_1 + \rho_2(\mathbf{v}_2 - \mathbf{w}) \cdot \mathbf{n}_2 = 0, \quad (3.1.15)$$

que es la **condición de salto de masa** en una superficie singular, cuya interpretación física es:

**EL FLUX MÁSIKO NETO (FLUJO MÁSIKO POR UNIDAD DE ÁREA INTERFACIAL) QUE AMBAS FASES APORTAN A LA INTERFASE, ES CERO.**

Observando que  $\mathbf{n}_2 = -\mathbf{n}_1$ , podemos re-escribir la ecuación del salto de masa (3.1.15) como:

$$\rho_1(\mathbf{v}_1 - \mathbf{w}) \cdot \mathbf{n}_1 = \rho_2(\mathbf{v}_2 - \mathbf{w}) \cdot \mathbf{n}_1, \quad (3.1.16)$$

que puede entenderse también expresando que

**EL FLUX MÁSIKO INTERFACIAL DESDE LA FASE UNO A LA INTERFASE ES IGUAL AL FLUX MÁSIKO INTERFACIAL DESDE LA INTERFASE A LA FASE DOS.**

Esta interpretación se basa en la observación de que ambos fluxes se encuentran al proyectar **ambas** cantidades vectoriales  $\rho_k(\mathbf{v}_k - \mathbf{w})$ ;  $k = 1, 2$ , en la **única** dirección normal  $\mathbf{n}_1$ , lo cual da dos escalares que coinciden en valor y signo, para ambos lados de la igualdad, lo cual indica que **“lo que entra a la interfase (por unidad de área interfacial y tiempo) es igual a lo que sale”**.

<sup>1</sup>Este procedimiento, desarrollado por Slattery, (1973) y (1999), requiere la versión generalizada del teorema de transporte, en la cual es importante distinguir entre la **velocidad de la superficie interfacial**,  $\mathbf{w}$  y la **velocidad del fluido cruzando** la región interfacial desde la  $k$ -ésima fase,  $\mathbf{v}_k$ . Su valor límite cruzando la interfase se indica, en nuestra notación compacta, con el subíndice  $k$  de acuerdo con la convención establecida por la ecuación (3.1.10).

■ **Ejemplo 3.1 — Evaporación.** Sea la fase 1 = gas y la fase 2 = líquido. Lejos del punto crítico (de la termodinámica), la densidad del líquido es del orden de  $10^3$  veces la densidad de sus vapores. Entonces  $\rho_1 \ll \rho_2$  y la igualdad (3.1.16) implica que  $\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{n}_1 - \mathbf{w} \cdot \mathbf{n}_1 \gg \mathbf{v}_2 \cdot \mathbf{n}_1 - \mathbf{w} \cdot \mathbf{n}_1$ .

Eliminando el término de la rapidez de desplazamiento de la interfase,  $\mathbf{w} \cdot \mathbf{n}_1$ , de ambos lados de la desigualdad, lo anterior equivale a que  $\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{n}_1 \gg \mathbf{v}_2 \cdot \mathbf{n}_1$ , y también a que la componente normal de la velocidad relativa  $(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{n}_1 \gg 0$ .

Sabemos, entonces, que en la evaporación, los vapores se desprenden de la interfase con una rapidez muchísimo mayor que la rapidez del líquido que se aproxima a ella. ■

■ **Ejemplo 3.2 — Interfase impermeable.** Cuando no hay transferencia interfacial de masa, la ecuación (3.1.15), que también se puede expresar como la sumatoria  $\sum_{k=1}^2 \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{w}) \cdot \mathbf{n}_k = 0$ , es tal que cada uno de sus sumandos es cero, es decir que  $(\mathbf{v}_k - \mathbf{w}) \cdot \mathbf{n}_k = 0$ , para  $k = 1, 2$ . Esto significa que el fluido de la fase  $k$ -ésima adyacente a la interfase, viaja con una componente normal de velocidad igual a la rapidez de desplazamiento de la interfase, **por lo que nunca cruza dicha interfase.** ■

**Ejercicio 3.5 — Condición de salto de masa.**

Encuentra la condición de salto de masa, a partir de la ecuación (3.1.11), considerando una sucesión de volúmenes máscicos que se aproximan a la interfase, hasta su límite cuando tienden a cero<sup>a</sup>: ■

<sup>a</sup>Este procedimiento es desarrollado por Truesdell y Toupin (1960), pag. 526.

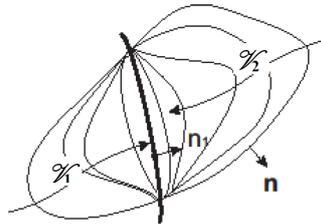


Figura 3.2: Sucesión de volúmenes materiales adyacentes a una superficie singular.

**3.1.3 Principio de balance de masa en una región fija del espacio**

Consideremos una región de flujo **fija** del espacio  $\mathcal{V}_0 \subset \mathbb{E}^3$  y sea  $\partial\mathcal{V}_0$  la superficie que encierra esta región. Dividamos esta superficie en dos casquetes: el casquete  $\mathcal{S}_1$  es la porción de  $\partial\mathcal{V}_0$  por donde el flujo entra a la región  $\mathcal{V}_0$ , véase la figura 3.3; en esta región la proyección de la velocidad de flujo en la dirección  $\mathbf{n}$  es negativa. Además el casquete  $\mathcal{S}_2$ , la otra porción de  $\partial\mathcal{V}_0$ , es la superficie por donde sale el flujo de la región  $\mathcal{V}_0$ ; en este casquete la proyección de la velocidad de flujo en la dirección normal,  $\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}$ , es positiva, puesto que ambos vectores hacen un ángulo menor a  $\pi/2$ . Entonces, el balance de masa para este sistema tiene la forma:

$$\left( \begin{array}{l} \text{Flujo máscico que entra} \\ \text{a la región fija } \mathcal{V}_0 \\ \text{por la superficie } \mathcal{S}_1 \end{array} \right) - \left( \begin{array}{l} \text{Flujo máscico que sale} \\ \text{de la región fija } \mathcal{V}_0 \\ \text{por la superficie } \mathcal{S}_2 \end{array} \right) = \left( \begin{array}{l} \text{Rapidez de cambio} \\ \text{temporal de la masa} \\ \text{en la región fija } \mathcal{V}_0 \end{array} \right)$$

entonces

$$\left[ \int_{\mathcal{S}_1} \rho \mathbf{v} \cdot (-\mathbf{n}) dS \right] - \left[ \int_{\mathcal{S}_2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS \right] = - \oint_{\partial\mathcal{V}_0} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS = \frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathcal{V}_0} \rho dV \quad (3.1.17)$$

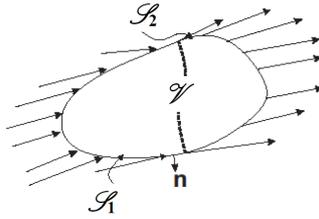


Figura 3.3: Región  $\mathcal{V}$  fija en el espacio, con sus casquetes de flujo de entrada  $\mathcal{S}_1$  y de salida  $\mathcal{S}_2$ .

donde, por el teorema de divergencia, e intercambiando el orden en la aplicación de la derivada temporal y la integración, puesto que la región  $\mathcal{V}_0$  no depende del tiempo, tenemos:

$$-\int_{\mathcal{V}_0} \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) dV = \int_{\mathcal{V}_0} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV \quad (3.1.18)$$

de donde, reconociendo que  $\mathcal{V}_0$  es arbitrario

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (3.1.19)$$

**Ejercicio 3.6** Repite la deducción de la ecuación de continuidad en un sistema Euleriano, especializándola para un flujo incompresible. ■

**Ejercicio 3.7** A partir del postulado de conservación de masa y de las relaciones de la dilatación de un cuerpo, encuentra que

$$\frac{D}{Dt} [\ln(\rho J_m)] = 0 \quad (3.1.20)$$

donde  $J_m$  es la dilatación de un volumen másico, ecuación (2.2.21). ■

**Ejercicio 3.8** Un flujo incompresible se conduce por un tubo de sección transversal variable. Demuestra que el flujo a través de cualquier sección transversal del ducto es constante. ■

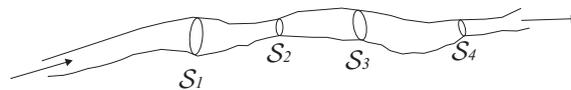


Figura 3.4: Ducto de sección transversal variable.

*Sugerencia:* utiliza el teorema de la divergencia en cualquier subregión del ducto.

## 3.2 Estado de esfuerzos en un fluido

### 3.2.1 Leyes de Euler

Las leyes de Euler son dos postulados de validez general, pertenecientes al conjunto de leyes de balance, que están en la base de conocimientos que hacen posible comprender físicamente los movimientos de los fluidos en la escala local, en la cual están definidas las variables termodinámicas, hidrodinámicas y electrodinámicas de campo, que son aquellas variables que podemos relacionar con los flujos. Dichos enunciados son:

**Primera ley de Euler:**

**LA RAPIDEZ TEMPORAL DE CAMBIO DEL ÍMPETU O MOMENTUM LINEAL DE UN CUERPO, EN UN SISTEMA INERCIAL, ES IGUAL A LA SUMA DE LAS FUERZAS QUE ACTÚAN SOBRE EL CUERPO.**

**Segunda ley de Euler:**

**LA RAPIDEZ TEMPORAL DE CAMBIO DEL MOMENTO DEL ÍMPETU DE UN CUERPO, EN UN SISTEMA INERCIAL, ES IGUAL A LA SUMA DE LOS MOMENTOS DE TODAS LAS FUERZAS QUE ACTÚAN SOBRE EL CUERPO.**

En estas leyes intervienen cinco elementos fundamentales:

- el ímpetu o momentum lineal,
- las fuerzas,
- el momento de momentum,
- el momento de la fuerza y
- el sistema inercial.

**Definición 3.2.1** El **ímpetu local o momentum lineal local** de un cuerpo puntual, o partícula material  $\xi$  es el producto de su masa por su velocidad:  $m_\xi \mathbf{v}$ .

Para cuerpos continuos como los fluidos, la masa del cuerpo puntual  $m_\xi$ , se divide entre su volumen, tomándola en lo sucesivo como la densidad local del fluido,  $\rho$ . Además, la velocidad es, también, la velocidad local del fluido. El producto de ambas cantidades, la masa y la velocidad, se integra para el conjunto de partículas materiales encerradas en una región material  $\mathcal{V}_m(t)$  previamente identificada, es decir que:

$$\mathbf{P} = \int_{\mathcal{V}_m(t)} \rho \mathbf{v} dV \quad (3.2.1)$$

es el **momentum lineal** o **ímpetu** del cuerpo fluido encerrado en la región  $\mathcal{V}_m(t)$ .

Refiriéndonos, nuevamente, al cuerpo puntual  $\xi$ ,

**Definición 3.2.2** el **momento del ímpetu** es el producto vectorial del vector de posición  $\mathbf{x}$  por el momentum lineal local,  $\mathbf{x} \times \rho \mathbf{v}$ .

Integrado, también, para un fluido en la región material  $\mathcal{V}_m(t)$ , tenemos:

$$\mathbf{M} = \int_{\mathcal{V}_m(t)} \mathbf{x} \times \rho \mathbf{v} dV. \quad (3.2.2)$$

Sobre los cuerpos actúan dos tipos de fuerzas,

**Definición 3.2.3** Las **fuerzas volumétricas, externas o másicas**, son aquellas fuerzas que actúan sobre toda la masa (o el volumen) del cuerpo puntual, expresadas por unidad de volumen:  $\rho \mathbf{f}$ .

Entre ellas sobresale la fuerza de gravedad,  $\mathbf{g}$ , con unidades de [fuerza / masa] o bien  $\rho \mathbf{g}$  [fuerza / volumen], pero hay casos en los cuales hay otras fuerzas volumétricas muy importantes, por ejemplo, cuando se impone un campo electromagnético en un precipitador electrostático, o en aplicaciones en microgravedad donde las fuerzas gravitacionales pueden ser muy pequeñas, comparadas con otras fuerzas externas. Sean  $\mathbf{f}$  las fuerzas externas por unidad de masa, de un cuerpo

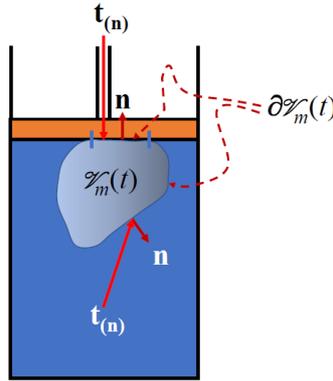


Figura 3.5: Fuerzas superficiales sobre una región másica  $\mathcal{V}_m(t)$ , en la frontera  $\partial\mathcal{V}_m(t)$ .

puntual  $\xi$ . Entonces,

$$\mathbf{F}_{ex} = \int_{\mathcal{V}_m(t)} \rho \mathbf{f} dV \quad (3.2.3)$$

**Definición 3.2.4** Las **fuerzas superficiales o de contacto**, que actúan sobre cuerpos puntuales fronterizos, es decir, los que se encuentran en contacto con la superficie cerrada  $\partial\mathcal{V}_m(t)$  de la región material. Estas fuerzas se denotan por  $\mathbf{t}_{(n)}$  y se presentan con unidades de [fuerza / área].

Así por ejemplo, en una cámara de combustión interna, el pistón ejerce una presión sobre los gases al interior, de modo que si el cuerpo considerado, encerrado en una región másica dada  $\mathcal{V}_m(t)$ , está limitado parcialmente por la superficie interna del pistón, ver figura 3.5, las fuerzas de presión en esa porción de la superficie son ejercidas por la fuerza del pistón. Además, existe otra superficie, donde el fluido exterior al cuerpo considerado, ejerce presión sobre el fluido del interior, a través de una superficie interna, del fluido consigo mismo. En ambas porciones de la superficie, la presión es ejercida sobre el interior del cuerpo  $\mathcal{V}_m(t)$ .

Si la superficie o frontera que limita  $\mathcal{V}_m(t)$  es  $\partial\mathcal{V}_m(t)$  y  $\mathbf{t}_{(n)}$  es la fuerza por unidad de área en la superficie de contacto del cuerpo tenemos que

$$\mathbf{F}_c = \oint_{\partial\mathcal{V}_m(t)} \mathbf{t}_{(n)} dS. \quad (3.2.4)$$

En la notación  $\mathbf{t}_{(n)}$  se subraya la importancia de que las fuerzas de contacto dependen de la orientación del elemento de superficie, lo cual se indica por el subíndice  $(n)$ , donde  $\mathbf{n}$  es un vector unitario normal a la superficie, y apuntando hacia afuera de  $\mathcal{V}_m(t)$ , como se muestra en la Figura 3.5

**Definición 3.2.5** El **momento de una fuerza**, también llamada **torca** o **torque** es el producto vectorial del vector de posición  $\mathbf{x}$  multiplicado por la fuerza.

Con los elementos anteriores, podemos expresar en lenguaje matemático las dos leyes de Euler, enunciadas verbalmente al inicio de esta sección, para obtener las ecuaciones:

Primera ley de Euler:

$$\frac{D}{Dt} \int_{\mathcal{V}_m(t)} \rho \mathbf{v} dV = \oint_{\partial\mathcal{V}_m(t)} \mathbf{t}_{(n)} dS + \int_{\mathcal{V}_m(t)} \rho \mathbf{f} dV, \quad (3.2.5)$$

y si todas las torcas en el cuerpo son resultado de la fuerzas ya mencionadas, la Segunda ley de Euler toma la forma:

$$\frac{D}{Dt} \int_{\mathcal{V}_m(t)} \mathbf{x} \times \rho \mathbf{v} dV = \oint_{\partial \mathcal{V}_m(t)} \mathbf{x} \times \mathbf{t}_{(n)} dS + \int_{\mathcal{V}_m(t)} \mathbf{x} \times \rho \mathbf{f} dV \quad (3.2.6)$$

Estas ecuaciones integrales no podrán ser cambiadas a expresiones diferenciales, a menos que desarrollemos formas adecuadas para representar el **vector de esfuerzos**,  $\mathbf{t}_{(n)}$ . El propósito de la siguiente sección es elaborar el concepto del **tensor de esfuerzos**, que nos permitirá una mejor descripción de estas fuerzas de contacto.

### 3.2.2 Tensor de esfuerzos

Sea  $d$  el tamaño de la longitud característica de la región material  $\mathcal{V}_m(t)$ , cuyo volumen es  $V_m(t)$ . es decir que  $V_m \propto d^3$ . Sea  $\partial \mathcal{V}_m(t)$  la frontera de la región  $\mathcal{V}_m(t)$ , cuya dimensión lineal característica es también  $d$ , y cuya área superficial es  $S_m(t)$ , de modo que  $S_m \propto d^2$ . Tomemos una sucesión de regiones másicas que preserven su forma, cada vez más y más pequeñas, colapsándolas a un punto y apliquemos esta sucesión de regiones a la primera ley de Euler, ecuación (3.2.5). Entonces las dos integrales de volumen decrecerán como  $d^3$ , en tanto que la integral de área decrecerá como  $d^2$ , por lo cual en el límite cuando  $d \rightarrow 0$  tenemos que:

$$\lim_{d \rightarrow 0} \frac{1}{d^2} \oint_{\partial \mathcal{V}_m(t)} \mathbf{t}_{(n)} dS = 0, \quad (3.2.7)$$

que es conocido como el **principio del equilibrio mecánico local**, el cual establece que los esfuerzos están localmente en equilibrio.

**¿De qué manera  $\mathbf{t}_{(n)}$  depende, no solo de  $(x, t)$  sino de la orientación de la superficie que limita al cuerpo?**

Para responder esta pregunta consideremos un cuerpo en la región de un tetraedro formado por los tres planos coordenados cartesianos y un plano oblicuo, como se aprecia en la figura 3.6.

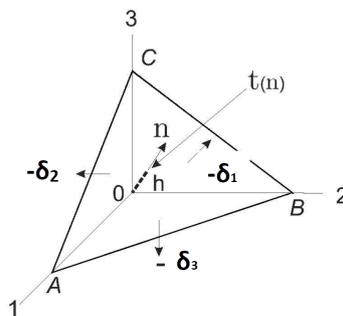


Figura 3.6: Esfuerzos en un tetraedro.

La primera ley de Euler expresada para este cuerpo, luego de aplicar el teorema de transporte al primer término de la ecuación (3.2.5) da:

$$\int_{\mathcal{V}_m(t)} \rho \left\{ \frac{D\mathbf{v}}{Dt} - \mathbf{f} \right\} dV = \oint_{\partial \mathcal{V}_m(t)} \mathbf{t}_{(n)} dS \quad (3.2.8)$$

la última integral se puede dividir en sus contribuciones en el tetraedro

$$\oint_{\partial \mathcal{V}_m(t)} \mathbf{t}_{(n)} dS = \int_{\triangle ABC} \mathbf{t}_{(n)} dS + \int_{\triangle OBC} \mathbf{t}_{(-\delta_1)} dS + \int_{\triangle OCA} \mathbf{t}_{(-\delta_2)} dS + \int_{\triangle OAB} \mathbf{t}_{(-\delta_3)} dS \quad (3.2.9)$$

Esta ecuación se sustituye en (3.2.8) y tras una aplicación del teorema del valor medio, válida si el tetraedro es pequeño, tenemos que

$$\rho \overline{\left\{ \frac{D\mathbf{v}}{Dt} - \mathbf{f} \right\}} \frac{Ah}{3} = \overline{\mathbf{t}_{(\mathbf{n})}}A + \overline{\mathbf{t}_{(-\boldsymbol{\delta}_1)}}A_1 + \overline{\mathbf{t}_{(-\boldsymbol{\delta}_2)}}A_2 + \overline{\mathbf{t}_{(-\boldsymbol{\delta}_3)}}A_3 \quad (3.2.10)$$

donde

$A$  = área del triángulo  $ABC$

$A_1$  = área del triángulo  $OBC$

$A_2$  = área del triángulo  $OCA$

$A_3$  = área del triángulo  $OAB$

La ecuación (3.2.10), dividida entre  $A$  da:

$$\rho \overline{\left\{ \frac{D\mathbf{v}}{Dt} - \mathbf{f} \right\}} \frac{h}{3} = \overline{\mathbf{t}_{(\mathbf{n})}} + \frac{A_1}{A} \overline{\mathbf{t}_{(-\boldsymbol{\delta}_1)}} + \frac{A_2}{A} \overline{\mathbf{t}_{(-\boldsymbol{\delta}_2)}} + \frac{A_3}{A} \overline{\mathbf{t}_{(-\boldsymbol{\delta}_3)}}, \quad (3.2.11)$$

pero las áreas de las caras del tetraedro en los planos coordenados,  $A_i$ , se relacionan con el área de la cara oblicua,  $A$ , de modo que

$$A_i = An_i, \quad (3.2.12)$$

donde

$$n_i = \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\delta}_i \quad (3.2.13)$$

es la proyección del vector unitario normal a la cara oblicua en la dirección del eje coordenado  $\boldsymbol{\delta}_i$ . Entonces tenemos:

$$\rho \overline{\left\{ \frac{D\mathbf{v}}{Dt} - \mathbf{f} \right\}} \frac{h}{3} = \overline{\mathbf{t}_{(\mathbf{n})}} + n_1 \overline{\mathbf{t}_{(-\boldsymbol{\delta}_1)}} + n_2 \overline{\mathbf{t}_{(-\boldsymbol{\delta}_2)}} + n_3 \overline{\mathbf{t}_{(-\boldsymbol{\delta}_3)}} \quad (3.2.14)$$

Si ahora tomamos una sucesión de tetraedros cada vez más pequeños, cuando  $h \rightarrow 0$ , el término del lado izquierdo de la ecuación (3.2.14) se hace cero y tenemos que

$$\mathbf{t}_{(\mathbf{n})} + n_1 \mathbf{t}_{(-\boldsymbol{\delta}_1)} + n_2 \mathbf{t}_{(-\boldsymbol{\delta}_2)} + n_3 \mathbf{t}_{(-\boldsymbol{\delta}_3)} = 0 \quad (3.2.15)$$

Pero ya que  $\mathbf{t}_{(-\boldsymbol{\delta}_i)} = -\mathbf{t}_{(\boldsymbol{\delta}_i)}$ , por el lema de Cauchy [revisar el ejercicio 3.9], tenemos que

$$\mathbf{t}_{(\mathbf{n})} = n_1 \mathbf{t}_{(\boldsymbol{\delta}_1)} + n_2 \mathbf{t}_{(\boldsymbol{\delta}_2)} + n_3 \mathbf{t}_{(\boldsymbol{\delta}_3)} \quad (3.2.16)$$

y podemos escribir, pasando a notación indicial:

$$\begin{aligned} \mathbf{t}_{(\boldsymbol{\delta}_1)} &= t_{(\boldsymbol{\delta}_1)j} = -\pi_{1j} \\ \mathbf{t}_{(\boldsymbol{\delta}_2)} &= t_{(\boldsymbol{\delta}_2)j} = -\pi_{2j} \\ \mathbf{t}_{(\boldsymbol{\delta}_3)} &= t_{(\boldsymbol{\delta}_3)j} = -\pi_{3j}. \end{aligned} \quad (3.2.17)$$

Al sustituir estas tres igualdades en la ecuación (3.2.16), podemos ver que son equivalentes al desarrollo del producto punto

$$\mathbf{t}_{(\mathbf{n})} = -\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\pi}, \quad (3.2.18)$$

donde  $\boldsymbol{\pi} = [\pi_{ij}]$  es conocido como el **tensor de presiones** o **tensor de esfuerzos moleculares** y es tal que el subíndice  $i$  está asociado a las orientaciones de la superficie, en tanto que el subíndice  $j$  está asociado a las direcciones de los esfuerzos, como puede apreciarse en la figura 3.7.

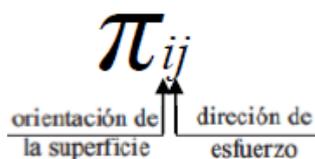


Figura 3.7: Significado de los subíndices del tensor de esfuerzos moleculares  $\pi_{ij}$

El tensor de esfuerzos moleculares  $\boldsymbol{\pi}$  se puede considerar como un **operador local**, que aplicado a la orientación dada de una superficie, indicada por su vector unitario normal externo,  $\mathbf{n}$ , resulta en el esfuerzo aplicado sobre dicha superficie desde el exterior, como se aprecia en la figura 3.8, de acuerdo a la operación expresada por la ecuación (3.2.18).

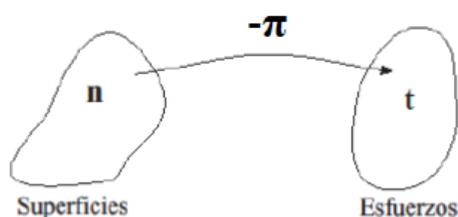


Figura 3.8: El operador  $-\boldsymbol{\pi}$  en un punto  $\mathbf{x}$

#### Ejercicio 3.9 — Lema de Cauchy.

Demuestra que

$$\mathbf{t}_{(\mathbf{n})} = -\mathbf{t}_{(-\mathbf{n})},$$

el cual se conoce como lema de Cauchy. Convéncete de que este lema puede enunciarse diciendo que

**“Los vectores de esfuerzos que actúan sobre las caras opuestas de una misma superficie en un punto dado, son iguales en magnitud y opuestos en dirección.”**

*Sugerencia:* Considera una sucesión de volúmenes másicos que colapsan en una superficie y aplica la primera ley de Euler a esta sucesión, para obtener una integral de área sobre la superficie, cuyo integrando debe ser igual a cero. ■

**Ejercicio 3.10** Siguiendo el mismo procedimiento del ejercicio 3.9 para la segunda ley de Euler, ¿qué resultado obtienes? ■

**Ejercicio 3.11** ¿Qué relación obtienes para el **momento de los esfuerzos**, si elaboras un desarrollo similar al que condujo al principio de equilibrio local, ecuación (3.2.7)? ■

**Ejercicio 3.12** Demuestra la relación (3.2.12). ■

### 3.3 Balances del ímpetu y de momento del ímpetu

#### 3.3.1 Primera ley de Cauchy

La ecuación (3.2.18) puede aplicarse en la ecuación (3.2.8) para obtener

$$\int_{\mathcal{V}_m(t)} \rho \{\mathbf{a} - \mathbf{f}\} dV = \oint_{\partial \mathcal{V}_m(t)} -\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\pi} dS, \quad (3.3.1)$$

donde  $\mathbf{a} = \frac{D\mathbf{v}}{Dt}$  es la aceleración del fluido.

Se puede aplicar ahora el teorema de divergencia a la integral de área de la ecuación (3.3.1) para obtener, después de argumentar sobre la arbitrariedad de la elección de la región material  $\mathcal{V}_m(t)$ , en cuanto a su forma y tamaño, que

$$\rho \mathbf{a} = -\nabla \cdot \boldsymbol{\pi} + \rho \mathbf{f}, \quad (3.3.2)$$

que es la expresión de la **primera ley de Cauchy** para el movimiento de un fluido, también conocida como balance diferencial del ímpetu.

**Ejercicio 3.13** Aplica la ecuación de continuidad a la primera ley de Cauchy para obtener la siguiente forma del balance diferencial del ímpetu:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) = -\nabla \cdot \boldsymbol{\pi} + \rho \mathbf{f} \quad (3.3.3)$$

**Ejercicio 3.14** Considera la familia de deformaciones para los fluidos dados por la ecuación (E2.1.3) y suponiendo que  $\mathbf{f}$  es el campo gravitacional

$$\mathbf{f} = -g \boldsymbol{\delta}_3, \quad (3.3.4)$$

encuentra una igualdad vectorial para  $\nabla \cdot \boldsymbol{\pi}$ .

**Ejercicio 3.15 — Condición de salto del ímpetu.**

Encuentra la condición de salto del ímpetu para una superficie singular, como la que se aprecia en la figura 3.1, por medio de dos procedimientos: (i) Utilizando los balances locales del ímpetu en las regiones homogéneas y (ii) colapsando los volúmenes de las dos fases hacia la región interfacial, como se hizo para la condición de salto de masa, en el ejercicio 3.5.

### 3.3.2 Simetría del tensor de esfuerzos

Al establecer la segunda ley de Euler, ecuación (3.2.6), se ha indicado que esta ecuación resulta cuando todas las torcas que actúan sobre el cuerpo son resultado de las fuerzas macroscópicas. Esto significa que no ocurren torcas relacionadas con el momento angular de pares al nivel molecular, las cuales producirían torcas adicionales debido a la polaridad mecánica de las partículas materiales. Restringiendo el análisis al caso de los fluidos no-polares, la aplicación del teorema de transporte a la ecuación (3.2.6), así como la relación (3.2.18) para los esfuerzos, obtenemos:

$$\int_{\mathcal{V}_m(t)} \rho \frac{D}{Dt}(\mathbf{x} \times \mathbf{v}) dV = - \oint_{\partial \mathcal{V}_m(t)} \mathbf{x} \times (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\pi}) dS + \int_{\mathcal{V}_m(t)} \mathbf{x} \times \rho \mathbf{f} dV \quad (3.3.5)$$

donde los primeros términos requieren desarrollos particulares. Para el primer integrando tenemos:

$$\frac{D}{Dt}(\mathbf{x} \times \mathbf{v}) = \frac{D\mathbf{x}}{Dt} \times \mathbf{v} + \mathbf{x} \times \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \mathbf{x} \times \mathbf{a}, \quad (3.3.6)$$

y para el segundo tenemos:

$$\mathbf{x} \times (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\pi}) = -(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\pi}) \times \mathbf{x} = -\mathbf{n} \cdot (\boldsymbol{\pi} \times \mathbf{x}), \quad (3.3.7)$$

expresión que se puede sustituir en la integral que le corresponde en la ecuación (3.3.5), para luego aplicar el teorema de la divergencia y obtener:

$$-\oint_{\partial \mathcal{V}_m(t)} \mathbf{x} \times (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\pi}) dS = \int_{\mathcal{V}_m(t)} \nabla \cdot (\boldsymbol{\pi} \times \mathbf{x}) dV. \quad (3.3.8)$$

Tomando el último integrando y derivando el producto vectorial  $\boldsymbol{\pi} \times \mathbf{x}$  tenemos:

$$\nabla \cdot (\boldsymbol{\pi} \times \mathbf{x}) = (\nabla \cdot \boldsymbol{\pi}) \times \mathbf{x} + \boldsymbol{\pi}^T \times \nabla \mathbf{x}. \quad (3.3.9)$$

En esta ecuación, el término

$$\boldsymbol{\pi}^T \times \nabla \mathbf{x} = \boldsymbol{\pi}^T \times \mathbf{1} = -\boldsymbol{\pi}_\times = -2\text{vec}(\boldsymbol{\pi}), \quad (3.3.10)$$

es un vector asociado al tensor  $\boldsymbol{\pi}$  mediante el doble producto mixto ( $\times$ ), cuya álgebra desarrollamos previamente, en la ecuación (1.4.17) para sus componentes cartesianos. La aplicación del doble producto mixto a la ecuación (3.3.10), en coordenadas cartesianas, da

$$\begin{aligned} -\boldsymbol{\pi}_\times = \boldsymbol{\pi}^T \times \mathbf{1} &= \sum_{i=1}^3 \begin{vmatrix} \boldsymbol{\delta}_1 & \boldsymbol{\delta}_2 & \boldsymbol{\delta}_3 \\ \pi_{i1} & \pi_{i2} & \pi_{i3} \\ \delta_{i1} & \delta_{i2} & \delta_{i3} \end{vmatrix} = \boldsymbol{\delta}_1 \sum_{i=1}^3 (\pi_{i2} \delta_{i3} - \pi_{i3} \delta_{i2}) \\ &\quad - \boldsymbol{\delta}_2 \sum_{i=1}^3 (\pi_{i1} \delta_{i3} - \pi_{i3} \delta_{i1}) \\ &\quad + \boldsymbol{\delta}_3 \sum_{i=1}^3 (\pi_{i1} \delta_{i2} - \pi_{i2} \delta_{i1}) \end{aligned} \quad (3.3.11)$$

Eliminando los términos nulos, cuando  $\delta_{ij} = 0$  (es decir para  $i \neq j$ ) tenemos que

$$\boldsymbol{\pi}_\times = \boldsymbol{\delta}_1 (\pi_{23} - \pi_{32}) + \boldsymbol{\delta}_2 (\pi_{31} - \pi_{13}) + \boldsymbol{\delta}_3 (\pi_{12} - \pi_{21}), \quad (3.3.12)$$

y la igualdad (3.3.9) da

$$\nabla \cdot (\boldsymbol{\pi} \times \mathbf{x}) = -\mathbf{x} \times (\nabla \cdot \boldsymbol{\pi}) - \boldsymbol{\pi}_\times. \quad (3.3.13)$$

La ecuación (3.3.13) puede aplicarse en (3.3.8) y esta, junto con (3.3.6) puede aplicarse a la ecuación (3.3.5) para obtener

$$\int_{\mathcal{V}_m(t)} \{ \mathbf{x} \times (\rho \mathbf{a} + \nabla \cdot \boldsymbol{\pi} - \rho \mathbf{f}) + \boldsymbol{\pi}_\times \} dV = 0, \quad (3.3.14)$$

pero el término entre paréntesis es cero, por la primera ley de Cauchy, ecuación (3.3.2), entonces

$$\int_{\mathcal{V}_m(t)} \boldsymbol{\pi}_\times dV = 0, \quad (3.3.15)$$

que es cierto para cualquier volumen material,  $\mathcal{V}_m(t)$ , por lo que el integrando mismo debe ser igual a cero.

Considerando la ecuación (3.3.12), este resultado conduce a las igualdades escalares

$$\pi_{23} = \pi_{32}, \quad (3.3.16)$$

$$\pi_{31} = \pi_{13}, \quad (3.3.16')$$

$$\pi_{12} = \pi_{21}, \quad (3.3.16'')$$

lo cual se puede generalizar como

$$\pi_{ij} = \pi_{ji} \quad (3.3.17)$$

o bien, en la notación de Gibbs

$$\boldsymbol{\pi} = \boldsymbol{\pi}^T, \quad (3.3.17')$$

que puede considerarse como la expresión de la **segunda ley de Cauchy** y equivale a decir que

**EN AUSENCIA DE TORCAS INTERNAS Y MOMENTOS INTERNOS, EL TENSOR DE ESFUERZOS MOLECULARES ES SIMÉTRICO.**

### Ejercicio 3.16

Demuestra que la segunda ley de Euler, aplicada a una superficie singular, conduce a una condición de salto que no aporta mayor información sobre el tensor de presiones  $\boldsymbol{\pi}$ . ■

### 3.3.3 Segunda ley de Cauchy para fluidos polares.

Los fluidos polares incluyen en el balance de momento del ímpetu (o momento angular) los siguientes términos adicionales, que ocurren debido a sus **momentos internos**:

1. Un término de momento angular intrínseco,  $\rho \mathbf{I}$ ,
2. Un término de esfuerzos acoplados,  $\mathbf{c}_{(\mathbf{n})}$ , que satisface la relación

$$\mathbf{c}_{(\mathbf{n})} = -\mathbf{n} \cdot \mathbf{C} \quad (3.3.18)$$

3. Un término de torcas volumétricas por unidad de masa  $\mathbf{b}$ .

En este caso la segunda ley de Euler tiene la expresión:

$$\frac{D}{Dt} \int_{\mathcal{V}_m(t)} \rho (\mathbf{I} + \mathbf{x} \times \mathbf{v}) dV = \oint_{\partial \mathcal{V}_m(t)} (\mathbf{c}_{(\mathbf{n})} + \mathbf{x} \times \mathbf{t}_{(\mathbf{n})}) dS + \int_{\mathcal{V}_m(t)} \rho (\mathbf{b} + \mathbf{x} \times \mathbf{f}) dV. \quad (3.3.19)$$

La aplicación de los teoremas de transporte y de divergencia, junto con las relaciones de la sección anterior y los argumentos sobre lo arbitrario del volumen másico, conducen finalmente a la relación

$$\rho \frac{D\mathbf{I}}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{C} + \rho \mathbf{b} - \boldsymbol{\pi}_\times, \quad (3.3.20)$$

que es el **balance local** para el **momento angular interno** de un fluido polar.

El último término representa una fuente de momento angular interno, que es generada por las fuerzas macroscópicas. Esto puede verse si la primera ley de Euler, ecuación (3.3.2) también válida para fluidos polares, se multiplica vectorialmente por el vector de posición  $\mathbf{x}$ , generando una expresión para el momento de momentum debido a fuerzas macroscópicas:

$$\mathbf{x} \times \rho \mathbf{a} = -\mathbf{x} \times (\nabla \cdot \boldsymbol{\pi}) + \mathbf{x} \times \rho \mathbf{f}, \quad (3.3.21)$$

la cual se puede expresar, por las relaciones previamente desarrolladas, como

$$\int_{\mathcal{V}_m(t)} \mathbf{x} \times \rho \mathbf{a} dV = - \oint_{\partial \mathcal{V}_m(t)} \mathbf{x} \times (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\pi}) dS + \int_{\mathcal{V}_m(t)} \mathbf{x} \times \rho \mathbf{f} dV + \int_{\mathcal{V}_m(t)} \boldsymbol{\pi}_{\times} dV, \quad (3.3.22)$$

donde el último término es el negativo del que aparecería en la forma integral de la ecuación (3.3.20), indicando con esto que la pérdida de momento angular externo (por unidad de volumen),  $\boldsymbol{\pi}_{\times}$ , equivalente a la ganancia (o fuente) de momento angular interno.

### 3.4 Relaciones de comportamiento de los fluidos

En las primeras secciones de este capítulo, hemos desarrollado los balances de fuerzas y de los momentos de fuerzas, válidos en cualquier punto del espacio de un flujo, desarrollando las leyes de Cauchy, válidas para cualquier flujo. Estas leyes, sin embargo, requieren establecer relaciones entre los esfuerzos y los movimientos de los fluidos. Las siguientes subsecciones se dedicarán a elaborar dichas conexiones, es decir, establecer las relaciones que representan los comportamientos particulares de ciertos agrupamientos o clases de fluidos, de acuerdo con la naturaleza de sus estructuras moleculares y mesoscópicas, que se manifiestan en el nivel de descripción local siguiendo determinadas relaciones entre los esfuerzos y cambios locales de sus velocidades, para diversas clases de fluidos que se encuentran con frecuencia.

Mientras las leyes de Cauchy son de validez general para los fluidos, las respuestas de los mismos a los esfuerzos aplicados, dependen de su estructura interna, es decir, de las características estructurales de la conformación de sus moléculas y fuerzas intermoleculares. Sin embargo, únicamente establecemos relaciones de comportamiento en términos de las variables de la escala local, es decir, las variables de la termodinámica y de la hidrodinámica, sin elaborar los desarrollos que definen algunos coeficientes de transporte desde los niveles molecular y mesoscópico.

#### 3.4.1 Presión y esfuerzos viscosos

El tensor de esfuerzos puede dividirse en dos partes. Una de ellas es el tensor de **esfuerzos hidrostáticos**, que considera los esfuerzos de los fluidos en reposo, sujetos solamente a la acción de las fuerzas de gravedad, que se muestran como el peso del fluido. Los fluidos en reposo exhiben un sistema de esfuerzos normales a cualquier superficie considerada. Esto significa que, en reposo, los esfuerzos sobre cualquier porción del fluido son proporcionales al vector normal a la superficie que lo limita del resto del fluido y que el parámetro de dicha proporcionalidad es la **presión hidrostática**:

$$\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\pi} = p\mathbf{n}. \quad (3.4.1)$$

Entonces, el tensor de esfuerzos, o tensor de presiones, en el reposo puede escribirse como:

$$\boldsymbol{\pi} = p\mathbf{1}. \quad (3.4.2)$$

Cuando el fluido está en movimiento, se genera la otra parte del tensor de presiones, llamada el **tensor de esfuerzos viscosos, o de esfuerzos extra**; de modo que

$$\boldsymbol{\pi} = p\mathbf{1} + \boldsymbol{\tau}. \quad (3.4.3)$$

Hay fluidos, sin embargo, que para iniciar su movimiento, requieren superar un esfuerzo viscoso mínimo, por encima del hidrostático. Estos esfuerzos se conocen como **esfuerzos de cedencia**,  $\boldsymbol{\tau}_0$ . En tales casos  $\boldsymbol{\tau}_0$  debe ser incluido en la expresión para  $\boldsymbol{\tau}$ .

Si el tensor de esfuerzos viscosos es cero para un fluido en movimiento, se dice que el **flujo es ideal o perfecto**.

La traza de la ecuación (3.4.3) da:

$$\text{Tr}(\boldsymbol{\pi}) = \sum_{i=1}^3 \pi_{ii} = 3p + \sum_{i=1}^3 \tau_{ii}, \quad (3.4.4)$$

de donde

$$p = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 (\pi_{ii} - \tau_{ii}), \quad (3.4.5)$$

que para el caso hidrostático (cuando  $\boldsymbol{\tau} = \mathbf{0}$ ) equivale a la **presión de la termostática**, que representaremos por  $P$ .

La **termostática** estudia las relaciones existentes entre las variables de estado en condiciones de equilibrio termodinámico. Así, **para una sustancia pura** es posible establecer dichas relaciones en la forma de **ecuaciones de estado térmicas**:

$$f(P, \rho, T) = 0. \quad (3.4.6)$$

Por ejemplo, la **ley de los gases ideales** pertenece a este tipo de ecuaciones:

$$\frac{P}{\rho} = RT. \quad (3.4.7)$$

Estas relaciones se han desarrollado y son aplicables en las condiciones de equilibrio termodinámico, es decir cuando todo el sistema es homogéneo. Esto ocurre cuando cada una de las variables de estado tiene el mismo valor para todas sus porciones o partículas materiales, pero también cuando, en condiciones distintas a las de la termostática, se aplica la hipótesis adicional, conocida como la **hipótesis del equilibrio local**, que se ha dejado ya establecida en el capítulo 2 y que puede enunciarse diciendo que

**EL ESTADO TERMODINÁMICO DE CADA PARTÍCULA MATERIAL DE FLUIDO,  $\xi$ , ES UN ESTADO DE EQUILIBRIO.**

Esto significa que las ecuaciones de estado pueden aplicarse localmente a las partículas materiales o cuerpos puntuales de un fluido.

Las ecuaciones de estado térmicas, aún para procesos isotérmicos, son relaciones entre la presión termostática,  $P$  y la densidad,  $\rho$ , del fluido. Una alternativa al uso de una ecuación de estado, cuando la densidad del fluido en el proceso de flujo cambia sólo levemente, es la **hipótesis de flujo incompresible**. En tales casos, las relaciones del tipo (3.4.6) se sustituyen por una densidad constante:

$$\rho = \rho_0, \quad (3.4.8)$$

lo cual equivale a desacoplar el comportamiento de la presión, que ya no puede estar relacionada con la densidad por una ecuación de estado, es decir que **en los flujos incompresibles la presión de la termostática deja de ser una variable de interés y en su lugar usamos la variable  $p$ , que se interpreta como una variable mecánica** que debe ser dada como dato, o determinada como parte de la solución del problema de flujo.

### 3.4.2 Fluidos de Stokes

Los **fluidos de Stokes** forman una clase de fluidos cuyo comportamiento ante los esfuerzos aplicados satisface las siguientes condiciones:

1. El tensor de esfuerzos  $\boldsymbol{\pi}$  es una función continua del tensor de rapidez de deformación  $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$  y del estado termodinámico local del fluido, pero es independiente de otras cantidades cinemáticas.
2. El fluido es homogéneo, de modo que  $\boldsymbol{\pi}$  no depende explícitamente de la posición.
3. El fluido es isotrópico, es decir que no existe una dirección preferente para la propagación del esfuerzo.
4. Si la deformación es nula, el esfuerzo es hidrostático.

Las condiciones 1. y 4. pueden ser satisfechas por la ecuación (3.4.3), si el tensor de esfuerzos viscosos,  $\boldsymbol{\tau}$ , se expresa como una función polinomial del tensor rapidez de deformación,  $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ . Si este polinomio se propone utilizando operadores isotrópicos y no se introducen otras cantidades cinemáticas, más que el tensor de rapidez de deformación, se obtiene una expresión para los fluidos de Stokes.

El único tensor isotrópico de segundo orden es el unitario,  $\mathbf{1}$  [ver el ejercicio (3.4-1)]. Podemos proponer que  $\boldsymbol{\tau}$  es una función polinomial general, de orden 2, en la variable independiente  $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ , que podemos expresar como:

$$\boldsymbol{\tau} = [a_1 + a_2(\mathbf{1} : \dot{\boldsymbol{\gamma}}) + a_3(\dot{\boldsymbol{\gamma}} : \dot{\boldsymbol{\gamma}})] \mathbf{1} + [b_1 + b_2(\mathbf{1} : \dot{\boldsymbol{\gamma}}) + b_3(\dot{\boldsymbol{\gamma}} : \dot{\boldsymbol{\gamma}})] \dot{\boldsymbol{\gamma}} + [c_1 + c_2(\mathbf{1} : \dot{\boldsymbol{\gamma}}) + c_3(\dot{\boldsymbol{\gamma}} : \dot{\boldsymbol{\gamma}})] \dot{\boldsymbol{\gamma}} \cdot \dot{\boldsymbol{\gamma}} \quad (3.4.9)$$

Todos estos términos y los posteriores se pueden reagrupar, considerando las propiedades de simetría de  $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$  y de  $\mathbf{1}$  para obtener finalmente la relación cuadrática:

$$\boldsymbol{\tau} = \alpha(I_1, I_2, I_3) \mathbf{1} + \beta(I_1, I_2, I_3) \dot{\boldsymbol{\gamma}} + \delta(I_1, I_2, I_3) \dot{\boldsymbol{\gamma}} \cdot \dot{\boldsymbol{\gamma}}, \quad (3.4.10)$$

donde en general,  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\delta$  son funciones escalares de los invariantes de  $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ , es decir,  $(I_1, I_2, I_3)$ , ver en la subsección 1.4.6 la discusión sobre los invariantes de un tensor de segundo orden. También, sustituyendo en la ecuación (3.4.3) tenemos:

$$\boldsymbol{\pi} = (p + \alpha) \mathbf{1} + \beta \dot{\boldsymbol{\gamma}} + \delta \dot{\boldsymbol{\gamma}} \cdot \dot{\boldsymbol{\gamma}}, \quad (3.4.11)$$

que es la expresión general para la relación de comportamiento de los fluidos de Stokes.

#### Ejercicio 3.17 — Isotropía.

La isotropía (*ισος* = igual, *τροπος* = dirección o forma) indica que no existe una dirección preferente. En nuestro caso, con respecto a la propagación de los esfuerzos en un fluido. Entonces un tensor isotrópico debe ser invariante ante la rotación del sistema coordenado.

Convéznase de que el único tensor isotrópico de segundo orden es el tensor unidad  $\mathbf{1}$ . Esto se prueba efectuando una rotación del sistema coordenado  $\boldsymbol{\rho}$  al sistema coordenado  $\boldsymbol{\rho}'$ , ante el cual, las componentes del tensor unidad quedan sin cambios. ¿Por qué esto es una prueba de isotropía? Ver subsección 1.5.1. ■

**Ejercicio 3.18** Convéznase de que el producto tensorial (o diádico) de dos tensores isotrópicos, es isotrópico, analizando el caso

$$\mathbf{1}_4 = \mathbf{1} \mathbf{1} \quad (E3.4.2)$$

donde  $\mathbf{1}_4$  es el tensor unitario de cuarto orden. ■

**Ejercicio 3.19** Mediante la rotación de un sistema coordenado, convéznase de que los esfuerzos hidrostáticos de la Ecuación (3.4.2) son isotrópicos. ■

### 3.4.3 Fluidos newtonianos

Un fluido de Stokes con  $\delta = 0$  y  $\beta = \text{constante}$ , establece una relación lineal entre el tensor de esfuerzos y el tensor rapidez de deformación. Los fluidos de Stokes lineales son conocidos como **fluidos newtonianos** y sus coeficientes funcionales son:

$$\alpha = \lambda \text{Tr}(\dot{\boldsymbol{\gamma}}) = \lambda \mathbf{1} : \dot{\boldsymbol{\gamma}} = \lambda \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (3.4.12)$$

y

$$\beta = -\mu = \text{constante}, \quad (3.4.13)$$

donde  $\lambda$  es el **segundo coeficiente de viscosidad**, en tanto que  $\mu$  se conoce simplemente como el **coeficiente de viscosidad**. Entonces

$$\boldsymbol{\pi} = (P + \lambda \nabla \cdot \mathbf{v})\mathbf{1} - \mu \dot{\boldsymbol{\gamma}} \quad (3.4.14)$$

es la relación de comportamiento para el **fluido newtoniano compresible**. Aquí  $P$  es la **presión de la termostática**, que satisface una ecuación de estado. Los flujos incompresibles no emplean la ecuación de estado, ya que la consideración  $\rho = \rho_0$ , ecuación (3.4.8), toma su lugar. En tal caso la presión se considera una variable mecánica, representada por el símbolo  $p$ , y debe ser especificada o encontrada como parte de la solución al problema de flujo. En tal caso,

$$\boldsymbol{\pi} = p\mathbf{1} - \mu \dot{\boldsymbol{\gamma}}, \quad (3.4.15)$$

que es la relación de comportamiento para el **fluido newtoniano incompresible**.

En el caso compresible, los dos coeficientes de viscosidad del fluido newtoniano están relacionados. Encontramos su relación a partir de la traza de la ecuación (3.4.14):

$$\mathbf{1} : \boldsymbol{\pi} = (P + \lambda \nabla \cdot \mathbf{v})\mathbf{1} : \mathbf{1} - \mu \mathbf{1} : \dot{\boldsymbol{\gamma}}, \quad (3.4.16)$$

donde, efectuando los dobles productos punto:

$$\sum_{i=1}^3 \pi_{ii} = 3(P + \lambda \nabla \cdot \mathbf{v}) - 2\mu \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad (3.4.17)$$

de donde

$$\frac{\pi_{11} + \pi_{22} + \pi_{33}}{3} - P = \left( \lambda - \frac{2}{3}\mu \right) \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (3.4.18)$$

y definimos el **esfuerzo normal medio** como:

$$\bar{p} = \frac{\pi_{11} + \pi_{22} + \pi_{33}}{3} \quad (3.4.19)$$

de modo que

$$P - \bar{p} = \left( \frac{2}{3}\mu - \lambda \right) \nabla \cdot \mathbf{v}. \quad (3.4.20)$$

Esta expresión indica que la diferencia entre la presión termóstática y la media de los esfuerzos principales o esfuerzo normal medio, está relacionada con la divergencia de la velocidad a través de un coeficiente constante que podemos llamar el **coeficiente de viscosidad volumétrica** o **viscosidad dilatacional**  $\kappa$ :

$$\kappa = \frac{2}{3}\mu - \lambda. \quad (3.4.21)$$

Este coeficiente es difícil de medir, ya que se requieren valores apreciables de la rapidez de la dilatación [ver el significado de este concepto con relación a la ecuación (2.2.22)] y en tales casos no es posible asegurar la linealidad. Stokes propuso que  $P = \bar{p}$ , con lo que la ecuación (3.4.20), resulta

$$\lambda = \frac{2}{3}\mu. \quad (3.4.22)$$

Se ha encontrado que la proposición de Stokes es adecuada para gases monoatómicos a baja densidad, pero no para gases poliatómicos o líquidos. Sin embargo, para el caso de flujos isocóricos (incompresibles) vemos que al tomar la traza de la ecuación (3.4.15), encontramos que la variable mecánica  $p$  coincide exactamente con la media de los esfuerzos principales:

$$p = \bar{p} \quad (3.4.23)$$

y en tales casos tanto  $\kappa$  como  $\lambda$  son irrelevantes.

**Ejercicio 3.20** Obtener las ecuaciones de movimiento para el fluido newtoniano compresible, cuya relación de comportamiento está dada por la ecuación (3.4.14). ■

**Ejercicio 3.21** Obtener las ecuaciones de movimiento para el fluido newtoniano incompresible, dado por la relación de comportamiento (3.4.15), al ser aplicada a la primera ley de Cauchy, ecuación (3.3.2). ■

#### 3.4.4 Relaciones de comportamiento empíricas.

El modelo del fluido newtoniano no es adecuado para representar el comportamiento de muchos fluidos viscosos. De la ecuación (3.4.10) pueden extraerse varios modelos empíricos que representan un buen número de las características observadas experimentalmente. La clase más común de los modelos empíricos para fluidos incompresibles, derivada de la ecuación (3.4.10), cuando  $\alpha = 0$  y  $\delta = 0$ , se puede escribir como:

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\pi} - p\mathbf{1} = -\eta(\dot{\gamma})\dot{\boldsymbol{\gamma}} \quad (3.4.24)$$

donde el escalar

$$\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{1}{2}\dot{\boldsymbol{\gamma}} : \dot{\boldsymbol{\gamma}}} \quad (3.4.25)$$

es conocido como el **parámetro de la rapidez de deformación** y es función de la norma del tensor  $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ . Además,  $\eta(\dot{\gamma})$  es la **función de viscosidad aparente**.

Definimos también el **parámetro de los esfuerzos viscosos**  $\tau$ , como:

$$\tau = \sqrt{\frac{1}{2}\boldsymbol{\tau} : \boldsymbol{\tau}} \quad (3.4.26)$$

que es función de la norma del tensor de esfuerzos viscosos. Entonces, operando el doble producto punto, miembro a miembro de la ecuación (3.4.24) tenemos:

$$\boldsymbol{\tau} : \boldsymbol{\tau} = \eta^2(\dot{\gamma}) \dot{\boldsymbol{\gamma}} : \dot{\boldsymbol{\gamma}}, \quad (3.4.27)$$

la cual, dividida entre dos, aplicando la raíz cuadrada en ambos miembros, y utilizando las definiciones del parámetro de esfuerzos (3.4.26) y del parámetro de rapidez de deformación (3.4.25), dan el siguiente resultado:

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}, \quad (3.4.28)$$

que es una relación escalar.

Derivando  $\tau$  con respecto a  $\dot{\gamma}$ , en el límite cuando  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$  tenemos

$$\left. \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} \right|_{\dot{\gamma}=0} = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \frac{\tau(\dot{\gamma}) - \tau(0)}{\dot{\gamma}} = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \frac{\tau(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} = \eta(0) > 0$$

y puesto que esta derivada es continua, entonces será positiva en un entorno alrededor de  $\dot{\gamma} = 0$ , por lo que  $\tau(\dot{\gamma})$  es una función creciente y, por lo tanto, tiene inversa. Podemos definir la función inversa  $\vartheta$ , tal que

$$\dot{\gamma} = \vartheta(\tau) \quad (3.4.29)$$

y por lo tanto

$$\frac{1}{\eta(\dot{\gamma})} = \frac{1}{\eta[\vartheta(\tau)]} = \varphi(\tau) \quad (3.4.30)$$

por lo cual, despejando  $\dot{\gamma}$  en la ecuación (3.4.28) tenemos que

$$\dot{\gamma} = \varphi(\tau) \tau \quad (3.4.31)$$

o bien despejando  $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$  en la ecuación (3.4.24), tenemos:

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \varphi(\tau) \boldsymbol{\tau} \quad (3.4.32)$$

Este desarrollo se puede particularizar a modelos específicos como los **viscosos no-elásticos**:

i) Modelo de potencias:

$$\eta(\dot{\gamma}) = m \dot{\gamma}^{n-1} \quad (3.4.33)$$

$$\varphi(\tau) = m^{-\frac{1}{n}} \tau^{\frac{1-n}{n}} \quad (3.4.34)$$

que recupera el fluido newtoniano para  $n = 1$ ,  $m = \mu$ .

ii) Modelo de Ellis:

$$\varphi(\tau) = \frac{1}{\eta_0} \left[ 1 + \left( \frac{\tau}{\tau_{\frac{1}{2}}} \right)^{\alpha-1} \right] \quad (3.4.35)$$

que recupera el fluido de potencias para  $\eta_0^{-1} \rightarrow 0$ ,  $\eta_0(\tau_{\frac{1}{2}})^{\alpha-1} \rightarrow m^{\frac{1}{n}}$ ,  $\alpha \rightarrow \frac{1}{n}$ .

iii) Modelo de Carreau:

$$\eta(\dot{\gamma}) \frac{\eta(\dot{\gamma}) - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = (1 + m \dot{\gamma}^{n-1})^{-1} \quad (3.4.36)$$

- iv) Existen otros fluidos, los **viscoplásticos**, que exhiben una estructura semejante a los sólidos, si los esfuerzos no rebasan cierto valor límite, conocido como **esfuerzo de cedencia**,  $\tau_0$ , superado el cual ocurre el flujo. Una vez superado este valor de  $\tau_0$ , el comportamiento se puede representar como newtoniano o viscoso no-elástico. Así, tenemos el

Modelo de Bingham:

$$\dot{\gamma} = 0 \quad \text{si} \quad \tau < \tau_0$$

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 \pm \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} \quad \text{si} \quad \tau > \tau_0, \quad (3.4.37)$$

para el caso newtoniano. En el caso viscoso no-elástico, en el lugar de  $\eta_0$  tenemos la expresión (3.4.33) para el fluido de potencias. El signo de  $\tau_0$  se elige coincidente con el del las componentes no nulas de  $\nabla \mathbf{v}$ .

El comportamiento de los fluidos viscoelásticos se analizará en la siguiente sección.

**Ejercicio 3.22** Obtener las ecuaciones de movimiento para el fluido de potencias. ■

**Ejercicio 3.23** Obtener las ecuaciones de movimiento para el fluido viscoplástico con flujo viscoso no-elástico y reducirlo como caso particular al fluido de Bingham. ■

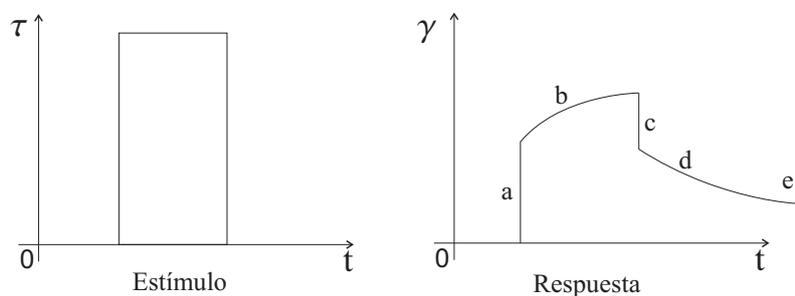
**Ejercicio 3.24** ¿Cuáles de los modelos empíricos pueden ser considerados fluidos de Stokes? ■

### 3.4.5 Relaciones de comportamiento para los fluidos viscoelásticos

Los modelos empíricos son muy útiles para resolver una gama enorme de problemas de flujo para fluidos no-newtonianos. Sin embargo, tales relaciones sólo pueden representar adecuadamente flujos estacionarios y, en general, no es apropiado extender su uso a fenómenos de flujo transitorio. Esto no es grave cuando los tiempos de relajación son pequeños y es por esta razón que muchas relaciones de comportamiento empíricas se usan con éxito en flujos transitorios, sin embargo, cuando la respuesta elástica del fluido, generalmente un polímero, es altamente dependiente del tiempo, el comportamiento viscoelástico del material debe tomarse en cuenta en su relación de comportamiento.

La viscoelasticidad a la manifestación del comportamiento del fluido como el fenómeno conocido como **serpenteo** (inglés: *creeping*) al ser sujeto a un esfuerzo constante, así como a una relajación del esfuerzo al ser sometido a una **deformación constante**.

Los fenómenos indicativos del comportamiento viscoelástico se evidencian en la respuesta del material ante un esfuerzo pulsante, como se muestra en la figura 3.9.



*Figura 3.9:* Fenómenos indicativos del comportamiento viscoelástico.

Las etapas que corresponden a la respuesta del material viscoelástico son:

- (a) elasticidad instantánea,
- (b) serpenteo bajo esfuerzo constante,

- (c) recuperación instantánea,
- (d) recuperación retardada y
- (e) deformación permanente.

En la figura 3.9,  $\gamma$  es el parámetro de la deformación, definido por:

$$\gamma = \sqrt{\frac{1}{2} \boldsymbol{\gamma} : \boldsymbol{\gamma}}, \quad (3.4.38)$$

donde  $\boldsymbol{\gamma}$  es el tensor de deformación, dado por la ecuación (2.3.11).

Por otra parte la relajación del esfuerzo puede apreciarse en un material viscoelástico, al mantener una deformación fija, como se muestra en la figura 3.10.

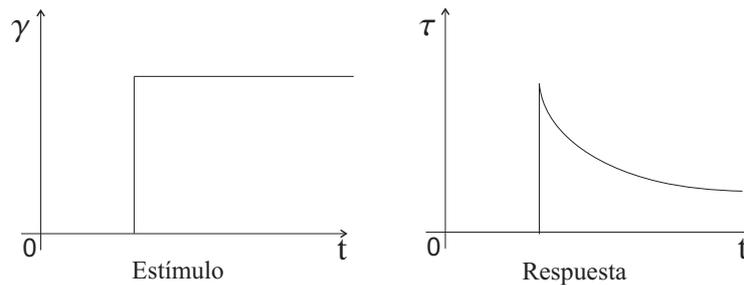


Figura 3.10: Relajación del esfuerzo ante una deformación fija para un material viscoelástico.

La descripción matemática clásica del comportamiento de los materiales viscoelásticos parte de la combinación de dos elementos básicos que representan los extremos de dicho comportamiento. Por una parte, tenemos el comportamiento viscoso de un fluido newtoniano, para el cual los esfuerzos viscosos son linealmente proporcionales a la rapidez de deformación. En el otro extremo del comportamiento, podemos considerar al sólido elástico de Hooke, representado por un resorte lineal. Este sólido presenta una deformación o elongación linealmente proporcional al esfuerzo aplicado. Este resorte exhibe importantes efectos de memoria, como puede apreciarse cuando estiramos un resorte o liga y observamos que al soltarlos, regresan a su configuración original. Estos dos elementos se representan en la figura 3.11.

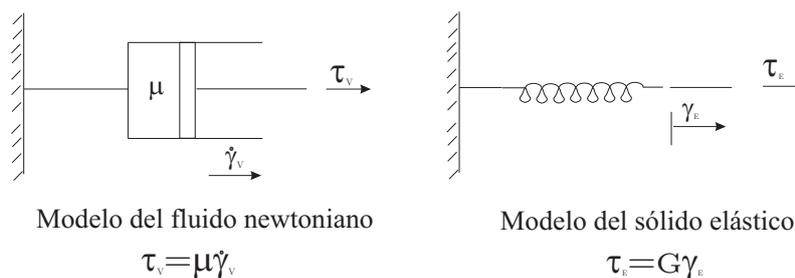


Figura 3.11: Prototipos de comportamiento de los modelos asintóticos de la viscoelasticidad.

Con ambos elementos es posible generar relaciones de comportamiento para los fluidos viscoelásticos, que representan los sistemas observados de una manera aproximada. Uno de los modelos más sencillos es el de **Maxwell** y consiste de una estructura donde los dos elementos mencionados se arreglan en serie, como se aprecia en la figura 3.12.

Al estar conectados en serie ambos elementos, sus deformaciones se suman, es decir que

$$\gamma = \gamma_v + \gamma_e \quad (3.4.39)$$

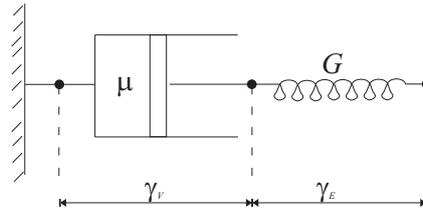


Figura 3.12: Modelo de Maxwell.

y la rapidez de deformación  $\dot{\gamma}$  será

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_V + \dot{\gamma}_E, \quad (3.4.40)$$

en tanto que el esfuerzo es el mismo para los dos elementos en serie:

$$\tau = \tau_V = \tau_E, \quad (3.4.41)$$

y, por lo tanto, tenemos que

$$\dot{\gamma}_V = \frac{1}{\mu} \tau \quad (3.4.42)$$

y

$$\dot{\gamma}_E = \frac{\dot{\tau}}{G} \quad (3.4.43)$$

Sustituyendo ambas expresiones en la ecuación (3.4.40) tenemos

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\mu} + \frac{\dot{\tau}}{G} \quad (3.4.44)$$

o bien multiplicando por  $\mu$ :

$$\theta \frac{d\tau}{dt} + \tau = \mu \dot{\gamma} \quad (3.4.45)$$

donde  $\theta = \frac{\mu}{G}$  es una constante de tiempo conocida como el tiempo de relajación de los esfuerzos.

Los elementos viscoso y elástico están en términos de variables internas ( $\gamma_E, \dot{\gamma}_V$ ) en tanto que el comportamiento global está en términos de variables externas ( $\tau, \dot{\gamma}$ ). En todos los modelos derivados de estos elementos viscoso y elástico, el modelo global se representa en términos de las variables externas, sustituyendo las internas.

Otro modelo muy sencillo es debido a **Kelvin** y consiste en colocar en paralelo el elemento viscoso y el elástico, como se aprecia en la figura 3.13.

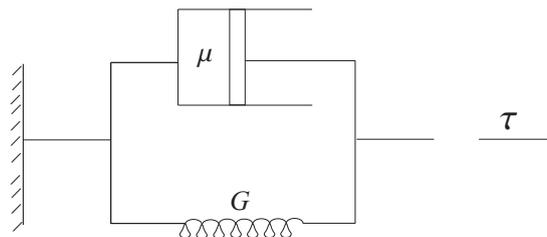


Figura 3.13: Modelo de Kelvin.

En este modelo el esfuerzo total es la suma de los esfuerzos en ambos brazos de la estructura en paralelo. Es decir que

$$\tau = \tau_V + \tau_E \quad (3.4.46)$$

donde, sustituyendo para ambos elementos:

$$\tau = \mu \dot{\gamma} + G \gamma \quad (3.4.47)$$

reordenando y dividiendo entre  $\mu$  tenemos

$$\frac{d\gamma}{dt} + \left(\frac{G}{\mu}\right) \gamma = \frac{1}{\mu} \tau \quad (3.4.48)$$

Vemos entonces que en las estructuras en serie la deformación total es la suma de las deformaciones parciales y el esfuerzo se conserva a través de los elementos de la estructura, en tanto que para las estructuras en paralelo la deformación es similar en tanto que los esfuerzos se suman. Para encontrar la relación final las variables internas deben sustituirse a partir de las expresiones para los elementos fundamentales correspondientes.

A partir de las ecuaciones (3.4.45) y (3.4.48), pueden proponerse relaciones tensoriales de formas similares, por ejemplo:

Modelo tensorial de Maxwell:

$$\theta \frac{d}{dt} \boldsymbol{\tau} + \boldsymbol{\tau} = -\mu \dot{\boldsymbol{\gamma}} \quad (3.4.49)$$

Modelo tensorial de Kelvin:

$$\left(\dot{\boldsymbol{\gamma}} + \frac{1}{\theta} \boldsymbol{\gamma}\right) = \frac{1}{\mu} \boldsymbol{\tau} \quad (3.4.50)$$

En ambos casos se recupera la relación de comportamiento para el fluido newtoniano. En el modelo de maxwell cuando  $\theta \rightarrow 0$  y en el modelo de Kelvin cuando  $\theta \rightarrow \infty$ .

**Ejercicio 3.25** Encuentra la relación de comportamiento tensorial para el fluido de Jeffreys. ■

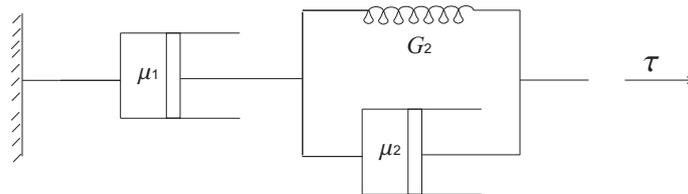


Figura 3.14: Arreglo de elementos del modelo de Jeffreys.

**Ejercicio 3.26** Desarrolla la relación de comportamiento para el fluido de Burgers. ■

### 3.5 Ecuaciones de cambio locales de la mecánica de fluidos

Esta sección tiene dos propósitos, en las primeras subsecciones obtenemos sistemas cerrados de ecuaciones de movimiento, para fluidos que satisfacen algunas relaciones de comportamiento, de las que han sido expresadas en la sección anterior. En la última subsección consideramos diversas formas de agrupar los términos de las ecuaciones de Navier-Stokes y aplicarles algunos operadores vectoriales, para visualizar ciertas propiedades de las ecuaciones resultantes.

### 3.5.1 Ecuaciones de Navier-Stokes

Cuando la primera ley de Cauchy, expresada en la ecuación (3.3.2), se aplica al fluido newtoniano, ecuación (3.4.14), se obtienen las **Ecuaciones de Navier-Stokes** que resultan, principalmente, de hacer explícito el término  $-\nabla \cdot \boldsymbol{\pi}$  de la ecuación (3.3.2) para el fluido newtoniano, como sigue:

$$-\nabla \cdot \boldsymbol{\pi} = -\nabla \cdot \left[ P + \left( \frac{2}{3} \mu - \kappa \right) \nabla \cdot \mathbf{v} \right] \mathbf{1} + \mu \nabla \cdot \dot{\boldsymbol{\gamma}}, \quad (3.5.1)$$

donde se ha sustituido la ecuación (3.4.21), para hacer explícito el coeficiente de viscosidad dilatacional,  $\kappa$ . Al efectuar la divergencia de la rapidez de deformación  $\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T$ , representada en la ecuación (3.5.1), obtenemos la expresión:

$$-\nabla \cdot \boldsymbol{\pi} = -\nabla P - \left( \frac{2}{3} \mu - \kappa \right) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + \mu \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}), \quad (3.5.2)$$

que al aplicarse a la Primera Ley de Cauchy, ecuación (3.3.2) da

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \rho \left( \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) = -\nabla P + \left( \frac{1}{3} \mu + \kappa \right) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + \rho \mathbf{f}, \quad (3.5.3)$$

la cual, junto con la ecuación de continuidad en una de sus formas (3.1.4) o (3.1.5), son las **ecuaciones de Navier-Stokes para los flujos compresibles**. En componentes escalares, tenemos cuatro ecuaciones: una de continuidad y tres de movimiento, en tanto que son cinco las incógnitas escalares:  $\{\rho, P, v_i; i = 1, 2, 3\}$ . Existe entonces un grado de libertad, que es fijado por una ecuación de estado  $\rho = \rho(P)$ , para el flujo isotérmico.

En el caso de los flujos incompresibles la relación  $\rho = \rho_0$ , donde  $\rho_0$  es una constante, sustituye a la ecuación de estado. En este caso, la ecuación de continuidad es (3.1.6), que se usa para simplificar la Ecuación (3.5.3), y obtener las **ecuaciones de Navier-Stokes para flujos incompresibles**:

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \rho \left( \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + \rho \mathbf{f} \quad (3.5.4)$$

En componentes escalares, tenemos cuatro ecuaciones: una de continuidad (3.1.6) y tres de movimiento (3.5.4); también tenemos cuatro incógnitas:  $\{p, v_i; i = 1, 2, 3\}$ , de modo que el sistema está cerrado, es decir, con cero grados de libertad, condición necesaria, aunque no suficiente, para buscar una solución única.

### 3.5.2 Ecuaciones hiperbólicas de movimiento

**Ejercicio 3.27** Demuestre que la ecuación de movimiento para un fluido de Maxwell (incompresible) es

$$\begin{aligned} \rho \theta \left[ \frac{\partial^2 \mathbf{v}}{\partial t^2} + 2\mathbf{v} \cdot \nabla \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \mathbf{v} : \nabla \nabla \mathbf{v} + \left( \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) \cdot \left( \nabla \mathbf{v} + \frac{1}{\theta} \mathbf{1} \right) \right] \\ = -\nabla \left[ \theta \left( \frac{\partial p}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla p \right) + p \right] + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + \rho \mathbf{f} \end{aligned} \quad (3.5.5)$$

*Sugerencia:* Derive la Primera ley de Cauchy con respecto al tiempo y la relación de comportamiento de Maxwell con respecto al espacio; iguale los términos con derivadas cruzadas y reordene el resultado. ■

**Ejercicio 3.28** Encuentre la ecuación de movimiento para un fluido de Kelvin (incompresible). *Sugerencia:* Derive la ecuación (3.4.50) con respecto al tiempo, para sustituir  $\boldsymbol{\gamma}$  en función de  $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$  y luego relacione esta ecuación con la primera ley de Cauchy. ■

### 3.5.3 Otras formas de las ecuaciones de movimiento

Hay otras formas de presentar las ecuaciones de movimiento, con diversos grados de generalidad; algunas sustituyen la velocidad por alguna función que presente ciertas propiedades convenientes, como la función de corriente o el potencial de velocidad, para flujos bidimensionales; otras utilizan particularidades que cumplen ciertas relaciones de comportamiento, como los fluidos newtonianos o los flujos ideales; otras son aplicables solamente a flujos incompresibles, o estacionarios, o uniformes, etc... Aquí abordaremos solo algunos tratamientos para fluidos newtonianos, para lo cual es conveniente tener presentes las siguientes propiedades vectoriales del operador nabla, aplicado a la velocidad de flujo  $\mathbf{v}$ , que es considerada una variable de campo, con las suficientes propiedades de suavidad que permiten establecer que:

$$\nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{v}) = 0 \quad (3.5.6)$$

$$\nabla \times (\nabla \phi) = 0 \quad (3.5.7)$$

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{v}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{v}) - \nabla^2 \mathbf{v} \quad (3.5.8)$$

$$\mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{v}) = \frac{1}{2} \nabla(\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}) - \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}. \quad (3.5.9)$$

Iniciemos por el análisis de la composición de la aceleración del fluido, considerando la aceleración de la partícula material de fluido  $\xi$ :

$$\mathbf{a} = \left( \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} \right)_{\xi} = \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}, \quad (3.5.10)$$

que con el uso de la Ecuación (3.5.9) podemos escribir en la forma

$$\mathbf{a} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \frac{1}{2} \nabla(\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}) + (\nabla \times \mathbf{v}) \times \mathbf{v}, \quad (3.5.11)$$

donde se aprecian tres componentes de la aceleración que son:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} &= \text{aceleración local, en un punto fijo del espacio.} \\ \nabla \left( \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \right) &= \text{gradiente de la energía cinética por unidad de masa, y} \\ (\nabla \times \mathbf{v}) \times \mathbf{v} = \mathbf{w} \times \mathbf{v} &= \text{aceleración de Coriolis.} \end{aligned}$$

La ecuación (3.5.11) puede sustituirse en el lado izquierdo de (3.5.3), para flujos compresibles de los fluidos newtonianos y en (3.5.4) para flujos incompresibles de los fluidos newtonianos, para dar otra forma de las ecuaciones de Navier-Stokes. Un cambio más en estas expresiones se obtiene cuando las fuerzas externas son conservativas, como la fuerza de gravedad, y por lo tanto se pueden expresar como el gradiente de un potencial gravitacional, es decir, cuando

$$\mathbf{f} = -\nabla \hat{\phi}_g = -\nabla gh(\mathbf{x}), \quad (3.5.12)$$

donde el potencial gravitacional  $\hat{\phi}_g$  tiene dimensiones de [longitud<sup>2</sup>/ tiempo<sup>2</sup>], o de [fuerza  $\times$  longitud / masa] o, de manera equivalente, de [energía / masa]. Sustituyendo las ecuaciones (3.5.11) y (3.5.12) en (3.5.4), para flujos incompresibles, tenemos

$$\rho \left[ \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \hat{\phi}_B + (\nabla \times \mathbf{v}) \times \mathbf{v} \right] = \mu \nabla^2 \mathbf{v}, \quad (3.5.13)$$

donde la variable  $\hat{\phi}_B$ , que definimos aquí como

**Definición 3.5.1 — Potencial de Bernoulli.**

El potencial de Bernoulli agrupa tres cantidades escalares, cuyos gradientes se aplican conjuntamente. Las cantidades son el potencial cinético, el potencial intrínseco y el potencial gravitacional:

$$\hat{\phi}_B = \frac{1}{2}(\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}) + \frac{p}{\rho} + gh(\mathbf{x}). \quad (3.5.14)$$

Reiterando, el potencial de Bernoulli es la suma de un potencial cinético  $\hat{\phi}_c = \frac{1}{2}v^2$ , un potencial de presión  $\hat{\phi}_p = p/\rho$  y el potencial gravitacional  $\hat{\phi}_g$  definido por la ecuación (3.5.12). En los flujos de Bernoulli estacionarios, la suma de estos tres términos se conserva igual a una constante, por lo cual hemos llamado a su aglutinamiento en un sólo término, el potencial de Bernoulli.

Una ecuación similar para flujos compresibles requiere manejar apropiadamente el término de la presión, que ya no es independiente de la densidad. Consideremos flujos isotérmicos, como en todo el presente capítulo, de modo que un compuesto puro, o uno que es homogéneo en su composición, tiene una ecuación térmica de estado que puede expresarse simplemente como una función de la forma:

$$\rho = \rho(P). \quad (3.5.15)$$

Además, consideremos la funcional

$$\nabla \int_{P_0}^P \frac{dP}{\rho} \quad (3.5.16)$$

que corresponde a tres términos escalares. A cada uno de ellos se puede aplicar la regla de Leibniz, para derivar bajo el signo de la integral<sup>2</sup>. Al hacerlo y luego representar los términos en su composición vectorial resulta:

$$\nabla \int_{P_0}^P \frac{dP}{\rho} = \int_{P_0}^P \nabla \frac{1}{\rho} dP - \frac{\nabla P_0}{\rho(P_0)} + \frac{\nabla P}{\rho(P)}; \quad (3.5.17)$$

pero  $\rho$  sólo depende de  $P$ , la presión termodinámica. Además,  $P_0$  es constante, de modo que se obtiene la igualdad:

$$\frac{\nabla P}{\rho} = \nabla \int_{P_0}^P \frac{dP}{\rho}, \quad (3.5.18)$$

y el **potencial de Bernoulli para los flujos compresibles**, semejante a la expresión (3.5.14) para los flujos incompresibles, es:

$$\hat{\phi}_B = \frac{1}{2}(\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}) + \int_{P_0}^P \frac{dP}{\rho} + gh(\mathbf{x}). \quad (3.5.19)$$

Entonces las ecuaciones de movimiento del fluido newtoniano compresible, ecuación (3.5.3), se pueden escribir en función del potencial de Bernoulli,  $\hat{\phi}_B$ , ecuación (3.5.19), como:

$$\rho \left[ \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \hat{\phi}_B + (\nabla \times \mathbf{v}) \times \mathbf{v} \right] = \mu \nabla^2 \mathbf{v} + \left( \frac{1}{3} \mu + \kappa \right) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}), \quad (3.5.20)$$

que es una forma alternativa de presentar las ecuaciones de Navier Stokes (3.5.3).

<sup>2</sup>Ver ejercicio 1.34

**Una forma sencilla de probar que una fuerza es conservativa, es aplicarle el operador rotacional y encontrar que es cero.**

Esto ocurre a los tres términos del potencial de Bernoulli pues, por una propiedad de los operadores vectoriales, sabemos que el rotacional de un gradiente es cero.<sup>3</sup>

Podemos, entonces, aplicar el operador rotacional a la ecuación (3.5.20), para obtener una relación donde pueda eliminarse el operador de Bernoulli. En este proceder es útil recordar que la vorticidad se define como  $\mathbf{w} = \nabla \times \mathbf{v}$ . Así obtenemos la **ecuación de la vorticidad para los flujos compresibles de los fluidos newtonianos**:

$$\nabla \rho \times \left[ \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \hat{\phi}_B + \mathbf{w} \times \mathbf{v} \right] + \rho \left[ \frac{\partial \mathbf{w}}{\partial t} + \nabla \times (\mathbf{w} \times \mathbf{v}) \right] = \mu \nabla^2 \mathbf{w}, \quad (3.5.21)$$

donde el término correspondiente a la viscosidad dilatacional ha desaparecido, al estar representado por el gradiente de la divergencia de la velocidad. En cambio, aún aparece el potencial de Bernoulli en el primer término que, sin embargo, eliminamos cuando especializamos la ecuación anterior para los flujos incompresibles, ya que al considerar que  $\nabla \rho = 0$ , la expresión da lugar a una **ecuación de la vorticidad para flujos incompresibles**:

$$\frac{\partial \mathbf{w}}{\partial t} + \nabla \times (\mathbf{w} \times \mathbf{v}) = \nu \nabla^2 \mathbf{w}, \quad (3.5.22)$$

donde  $\nu = \mu / \rho$ , es la viscosidad cinemática.

También podemos filtrar otra parte muy importante de la información que contiene la ecuación (3.5.20), al aplicarle el operador divergencia, de donde obtenemos para los flujos compresibles:

$$\begin{aligned} & \nabla \rho \cdot \left[ \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \hat{\phi}_B + (\nabla \times \mathbf{v}) \times \mathbf{v} \right] + \\ & \rho \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \cdot \mathbf{v}) + \nabla^2 \hat{\phi}_B + \nabla \cdot [(\nabla \times \mathbf{v}) \times \mathbf{v}] \right] = \left( \frac{4}{3} \mu + \kappa \right) \nabla^2 (\nabla \cdot \mathbf{v}), \end{aligned} \quad (3.5.23)$$

que para los flujos incompresibles se reduce a

$$\nabla^2 \hat{\phi}_B + \nabla \cdot (\mathbf{w} \times \mathbf{v}) = 0, \quad (3.5.24)$$

la cual puede también escribirse como:

$$\nabla^2 \hat{\phi}_B - \mathbf{v} \cdot \nabla^2 \mathbf{v} + 2 \nabla \mathbf{v} : \mathbf{W} = 0, \quad (3.5.25)$$

donde  $\mathbf{W}$  es el tensor de vorticidad, definido por la ecuación (2.3.38).

Cuando el término de Coriolis es cercano a cero, es decir que, si  $\nabla \times (\mathbf{w} \times \mathbf{v}) \approx \mathbf{0}$ , en la Ecuación (3.5.22) y si  $\nabla \cdot (\mathbf{w} \times \mathbf{v}) \approx 0$  en la ecuación (3.5.24), entonces encontramos que valen, simultáneamente, tanto la **ecuación de difusión de la vorticidad**:

$$\frac{\partial \mathbf{w}}{\partial t} = \nu \nabla^2 \mathbf{w} \quad (3.5.26)$$

como la **ecuación de la difusión estacionaria del potencial de Bernoulli**:

$$\nabla^2 \hat{\phi}_B = 0. \quad (3.5.27)$$

para flujos incompresibles. Entonces, **la vorticidad se difunde con un coeficiente de difusión que corresponde a la viscosidad cinemática**, ecuación (3.5.26), **mientras el potencial de Bernoulli satisface la ecuación de Laplace**, ecuación (3.5.27).

<sup>3</sup>Ver la segunda ecuación de las propiedades de las segundas derivadas de una función escalar  $\phi$ , ecuación (1.5.16).

**Ejercicio 3.29** Demuestra las propiedades vectoriales (3.5.6) a (3.5.8) y encuentra sus equivalencias en la Sección 1.5.7. ■

**Ejercicio 3.30** Desarrolla la propiedad (3.5.9) aplicando la fórmula de la derivada del producto  $(\mathbf{v} \cdot \mathbf{v})$ . ■

### Ejercicio 3.31

(a) Convéncete de que

$$\nabla \times \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = \frac{\partial \mathbf{w}}{\partial t} \quad \text{y} \quad \nabla \times \nabla^2 \mathbf{v} = \nabla^2 \mathbf{w} \quad (3.5.28)$$

en un sistema de coordenadas cartesianas y aplica estos resultados en el procedimiento que lleva a obtener la ecuación (3.5.21).

(b) Encuentra tres condiciones que resulten, cada una de ellas, en satisfacer que  $\nabla \times (\mathbf{w} \times \mathbf{v}) = \mathbf{0}$ , si  $\mathbf{v} \neq \mathbf{0}$ . ■

**Ejercicio 3.32** Encuentra la ecuación (3.5.25) a partir de (3.5.24). ■

**Ejercicio 3.33** Encuentra las ecuaciones de movimiento para un fluido no-newtoniano, cuya relación de comportamiento está dada por la ecuación (3.4.24). ■

## 3.6 Energía cinética de flujos isotérmicos

### 3.6.1 Potenciales, fuerzas conservativas y rapidez de trabajo local

#### Potenciales de fuerzas

En la sección anterior hemos definido el potencial de Bernoulli  $\hat{\phi}_B$ , el cual a su vez, es la suma de otros tres potenciales, cada uno relacionado con la parte conservativa de una fuerza física identificable: el potencial cinético, el potencial de presión o intrínseco y el potencial gravitacional, es decir que  $\hat{\phi}_B = \hat{\phi}_c + \hat{\phi}_p + \hat{\phi}_g$ . La tabla 3.1 es un compendio de los potenciales en el flujo isotérmico de los fluidos puros, principiando por los tres potenciales de las fuerzas físicas identificables, seguidos por el potencial de Bernoulli y otros potenciales que se usan con frecuencia.

Es frecuente encontrar combinaciones de los potenciales de las fuerzas conservativas en el flujo de fluidos: el **potencial mecánico**  $\hat{\phi}_m$  y el **potencial de flujo**  $\hat{\phi}_f$ , son los más usados, aunque el último se presenta frecuentemente en la forma conocida como la **presión modificada**:  $\mathcal{P}(\mathbf{x}) = p(\mathbf{x}) + \rho g h(\mathbf{x})$ , para los flujos incompresibles.

#### Fuerzas conservativas

Como se aprecia en la tabla 3.1, cada uno de los potenciales está relacionado con **la densidad másica de una fuerza conservativa** de su mismo tipo, es decir, hay una fuerza conservativa cinética o inercial  $\hat{\mathbf{F}}_c$  por unidad de masa, una fuerza conservativa de presión  $\hat{\mathbf{F}}_p$ , al menos una fuerza conservativa externa que usualmente es la fuerza de gravedad  $\hat{\mathbf{F}}_g = \mathbf{f}$ . Estas fuerzas se pueden combinar en una fuerza mecánica conservativa  $\hat{\mathbf{F}}_m$  o una fuerza de flujo conservativa  $\hat{\mathbf{F}}_f$ , que son combinaciones de algunas de las anteriores, como se aclara en la tabla 3.1. Cada una de ellas se relaciona con su potencial de modo que, **para cualquier fuerza conservativa**,

$$\hat{\mathbf{F}}_\alpha = -\nabla \hat{\phi}_\alpha, \quad \text{donde } \alpha = \{c, p, g, B, m, f\}. \quad (3.6.1)$$

Tabla 3.1 Potenciales y fuerzas conservativas

Potencial	Fórmula	[Fuerza/masa]	Fuerza conservativa
Potencial cinético	$\hat{\phi}_c = \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}$	$\hat{\mathbf{F}}_c = -\nabla(\frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v})$	Fuerza cinética
Potencial gravitacional	$\hat{\phi}_g = gh(\mathbf{x})$	$\hat{\mathbf{F}}_g = \mathbf{f} = -g\nabla h(\mathbf{x})$	Fuerza gravitacional
Potencial intrínseco incompresible $\rho = \rho_0$	$\hat{\phi}_p = \frac{p}{\rho_0}$	$\hat{\mathbf{F}}_p = -\frac{1}{\rho_0} \nabla p$	Fuerza de presión o fuerza intrínseca
Potencial intrínseco compresible $\rho = \rho(P)$	$\hat{\phi}_p = \int_{P_0}^P \frac{dP}{\rho}$	$\hat{\mathbf{F}}_p = -\nabla \int_{P_0}^P \frac{dP}{\rho}$	Fuerza de presión o fuerza intrínseca
Potencial de Bernoulli	$\hat{\phi}_B = \hat{\phi}_c + \hat{\phi}_p + \hat{\phi}_g$	$\hat{\mathbf{F}}_B = -\nabla \hat{\phi}_B$	Fuerza de Bernoulli
Potencial mecánico	$\hat{\phi}_m = \hat{\phi}_c + \hat{\phi}_g$	$\hat{\mathbf{F}}_m = -\nabla \hat{\phi}_m$	Fuerza mecánica
Potencial de flujo	$\hat{\phi}_f = \hat{\phi}_p + \hat{\phi}_g$	$\hat{\mathbf{F}}_f = -\nabla \hat{\phi}_f$	Fuerza de flujo
Presión modificada para flujo incompresible	$\mathcal{P} = \rho \hat{\phi}_f = p + \rho gh$	$\hat{\mathbf{F}}_{\mathcal{P}} = -\nabla \mathcal{P}^*$	Gradiente de presión de flujo

\* Esta densidad de fuerza tiene unidades de [Fuerza / volumen].

**Una fuerza es conservativa si es irrotacional.** Entonces, toda fuerza expresada como el gradiente de un potencial, es conservativa, ver subsección 1.5.3. Dicha propiedad se aplicó, de hecho, en la sección anterior, para obtener la ecuación de la vorticidad para los flujos compresibles de los fluidos newtonianos, ecuación (3.5.21), en la cual la aplicación del operador rotacional eliminó la contribución de las fuerzas conservativas, agrupadas en el gradiente del potencial de Bernoulli  $\hat{\phi}_B$ .

### Rapidez de trabajo

El concepto original de **trabajo mecánico** en un sistema cerrado, **se define como el producto escalar de una fuerza, proyectada en la dirección de un desplazamiento**, como en el ejemplo del movimiento de un pistón que encierra una masa de gas en un recipiente cilíndrico, o el cambio de posición de una masa de agua, mediante una bomba centrífuga que la eleva desde la cisterna de un edificio al tanque de almacenamiento en la azotea. Al concepto de trabajo sobre un sistema cerrado, le corresponde el concepto de rapidez de trabajo sobre un cuerpo puntual  $\xi$  en un flujo. La **rapidez de trabajo** sobre el cuerpo puntual  $\xi$  **se define como el producto escalar de una densidad de fuerza, proyectada en la dirección de la velocidad de desplazamiento**. La densidad de fuerza se refiere a una densidad másica, es decir, hablamos de fuerza por unidad de masa.

### Rapidez de cambio de la energía cinética

Al aplicar el producto escalar de la velocidad de flujo por la densidad de una fuerza conservativa, la cual suele escribirse como el gradiente de un potencial, encontramos la rapidez de trabajo que corresponde a dicha fuerza. **Este trabajo, efectuado sobre  $\xi$ , se incorpora a su energía cinética**, de modo que la rapidez del trabajo efectuado equivale a una porción de la rapidez de cambio de la energía cinética de la partícula material  $\xi$ , asociada a la fuerza que corresponde a dicho potencial.

Sea  $\hat{W}_\alpha$  la rapidez de trabajo de alguna fuerza conservativa por unidad de masa, asociada al potencial de energía  $\alpha$ -ésimo,  $\hat{\phi}_\alpha$ , entonces

$$\hat{W}_\alpha = \mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{F}}_\alpha = -\mathbf{v} \cdot \nabla \hat{\phi}_\alpha. \quad (3.6.2)$$

En la siguiente sub-sección aplicaremos el concepto de rapidez de trabajo a la ecuación de movimiento.

### 3.6.2 Ecuación de la energía cinética sobre una partícula material de fluido

La ecuación (3.4.3), donde se suman los esfuerzos hidrostáticos a los esfuerzos viscosos, al ser sustituida en la primera ley de Cauchy, ecuación (3.3.2), y al considerar la descomposición de la

aceleración del fluido, dada por la ecuación (3.5.11) nos conduce a la relación:

$$\rho \left( \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \left( \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \right) + (\nabla \times \mathbf{v}) \times \mathbf{v} \right) = -\nabla P - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \rho \mathbf{f}, \quad (3.6.3)$$

cuyo lado derecho puede considerarse como la suma de las fuerzas por unidad de volumen, aplicadas a la partícula material  $\xi$ . El balance de momentum tiene la forma de una ecuación que se aplica en un punto cualquiera a un tiempo cualquiera; decimos que es, entonces, un **balance de fuerzas local-instantáneo**.

Consideremos ahora la fuerza gravitacional dada por el gradiente del potencial gravitacional y apliquemos el producto escalar por la velocidad de flujo, al balance (3.6.3); agrupemos los tres términos de gradientes en el potencial de Bernoulli e introduzcamos la velocidad en el término de derivada parcial con respecto al tiempo, donde  $\mathbf{v} \cdot \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \right)$ . Entonces:

$$\rho \left[ \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \right) + \mathbf{v} \cdot \nabla \hat{\phi}_B \right] = \mathbf{v} \cdot (-\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}). \quad (3.6.4)$$

El término de Coriolis ha sido eliminado, puesto que no contribuye a la rapidez de trabajo, debido a la ortogonalidad entre la aceleración de Coriolis y la velocidad de flujo.

Se encuentra una forma alternativa a la ecuación (3.6.4) al tratar aparte el **potencial cinético**,  $\hat{\phi}_c$ , que puede agruparse con la derivada parcial temporal de la energía cinética por unidad de masa. De este agrupamiento resulta la derivada material de la energía cinética, y encontramos la expresión equivalente:

$$\rho \frac{D}{Dt} \left( \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \right) = \mathbf{v} \cdot (-\nabla P) + \mathbf{v} \cdot (-\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}) + \rho \mathbf{v} \cdot (-\nabla \hat{\phi}_g), \quad (3.6.5)$$

donde  $\rho \frac{D}{Dt} \left( \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \right)$ , es la **rapidez temporal de cambio de la energía cinética por unidad de volumen** de la partícula material  $\xi$ .

La ecuación (3.6.5) es el resultado de la aplicación de la rapidez de trabajo de todas las fuerzas conservativas sobre la partícula  $\xi$ , en la dirección del flujo. Entre estas fuerzas estamos incluyendo la fuerza viscosa  $(-\nabla \cdot \boldsymbol{\tau})$ , que no se ajusta a la expresión del gradiente de un potencial, sino a la divergencia del tensor de los esfuerzos viscosos. La fuerza viscosa usualmente se manifiesta como una resistencia al flujo, sin embargo, las fuerzas viscosas pueden también generar flujos, como ocurre con el flujo de Couette. En este punto consideramos la fuerza viscosa como una de las fuerzas conservativas, aclarando que se trata de una conjetura, que sólo se justifica con posterioridad, por los resultados de la siguiente subsección.

Para los flujos incompresibles, la Ecuación (3.6.5) es equivalente a

$$\rho \frac{D}{Dt} \left( \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \right) = \mathbf{v} \cdot (-\nabla \mathcal{P}) + \mathbf{v} \cdot (-\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}), \quad (3.6.6)$$

al utilizar el concepto de presión modificada ( $\mathcal{P}$ ). Ver tabla 3.1.

Una forma más, también equivalente a la Ecuación (3.6.5), consiste en agrupar el potencial gravitacional con el cinético, para obtener la llamada **ecuación de la energía mecánica**. Podemos hacerlo para los flujos incompresibles sustituyendo la presión modificada por sus dos contribuciones, llevando la gravitacional al lado izquierdo y manipulando algebraicamente la expresión, considerando que el potencial gravitacional no depende del tiempo, de modo que su derivada parcial con respecto al tiempo es cero,  $\frac{\partial \hat{\phi}_g}{\partial t} = 0$ , que se puede sumar y agrupar en una derivada material,

para obtener:

$$\rho \frac{D\hat{\phi}_m}{Dt} = \rho \frac{D}{Dt} \left( \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + gh \right) = \mathbf{v} \cdot (-\nabla p) + \mathbf{v} \cdot (-\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}). \quad (3.6.7)$$

Las cuatro ecuaciones (3.6.4) a (3.6.7) son diversas maneras de expresar **la rapidez de cambio de la energía cinética de una partícula  $\xi$  de fluido, como resultado de la aplicación de la rapidez de trabajo realizado sobre la partícula por todas las fuerzas conservativas**. Estas ecuaciones son resultados de la primera ley de Cauchy y **no representan un balance de energía**. Sin embargo, podemos extraer de ellas un conjunto de conclusiones interesantes, que no son más que una cuidadosa lectura de las mismas ecuaciones y sus corolarios. Así, con referencia a la ecuación (3.6.4) para fluidos puros, podemos decir que

**En los flujos isotérmicos, la única manera de acumular energía, en cualquier punto fijo, es como energía cinética.**

Por otra parte, consideremos el caso particular de los flujos estacionarios, en los cuales el término de acumulación local no contribuye, entonces el uso de la ecuación (3.6.4) permite establecer la igualdad:

$$\rho \mathbf{v} \cdot \nabla \hat{\phi}_B = \mathbf{v} \cdot (-\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}), \quad (3.6.8)$$

y esta expresión implica que

**En los flujos estacionarios, todo cambio en el potencial de Bernoulli de una partícula material se debe únicamente a los efectos viscosos.**

También podemos afirmar que

**La rapidez temporal de cambio de la energía cinética de una partícula material es igual a la rapidez de trabajo realizado por todas las fuerzas conservativas sobre la partícula.**

Finalmente, la ecuación (3.6.7) implica que

**La rapidez temporal de cambio de la energía mecánica de una partícula material es igual a la rapidez de trabajo realizado por las fuerzas superficiales.**

### 3.6.3 Balance de la energía cinética

Las **ecuaciones de la energía cinética**, desarrolladas en la subsección anterior, surgen como consecuencia de la primera ley de Cauchy y **no resultan del enunciado de algún principio de balance o de conservación**, aunque deben ser compatibles con los principios de dicha naturaleza. Iniciamos esta subsección expresando, a continuación, un enunciado del **principio de balance de la energía cinética**:

**LA RAPIDEZ TEMPORAL DE CAMBIO DE LA ENERGÍA CINÉTICA DE UN CUERPO EN UN SISTEMA INERCIAL, ES IGUAL A LA SUMA DE LA RAPIDEZ DEL TRABAJO EFECTUADO POR TODAS LAS FUERZAS QUE ACTUAN SOBRE EL CUERPO, MENOS LA RAPIDEZ DE PRODUCCIÓN DE ENERGÍA INTERNA, DEBIDA A LOS EFECTOS DE DISIPACIÓN DE LAS FUERZAS APLICADAS.**

Para aplicar este principio de balance a un cuerpo  $\mathcal{C}$ , que ocupa un volumen másico  $\mathcal{V}_m(t)$ , es conveniente recurrir al procedimiento seguido en la sección 3.2 para la aplicación de la primera ley de Euler, en la ecuación (3.2.5), con el propósito de obtener la primera ley de Cauchy. En el lado

derecho de ese balance tenemos las fuerzas, que ahora, al establecer el balance de energía cinética, están multiplicadas escalarmente por la velocidad de flujo, para tener los términos de la rapidez de trabajo, correspondientes a dichas fuerzas. Es conveniente expresar el vector de esfuerzos  $\mathbf{t}_{(n)}$  en función del tensor de los esfuerzos moleculares  $\boldsymbol{\pi}$ , es decir, considerando que  $\mathbf{t}_{(n)} = -\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\pi}$ . Así, podemos expresar el principio de balance de la energía cinética, por medio de la ecuación:

$$\frac{D}{Dt} \int_{\mathcal{V}_m(t)} \left( \frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \right) dV = \oint_{\partial \mathcal{V}_m(t)} \mathbf{v} \cdot (-\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\pi}) dS + \int_{\mathcal{V}_m(t)} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{f} dV - \int_{\mathcal{V}_m(t)} \rho \hat{D}_\pi dV, \quad (3.6.9)$$

donde  $\hat{D}_\pi$  es la **rapidez de producción de energía interna por unidad de masa, debida a los efectos de disipación o pérdida de la capacidad de realizar trabajo** que acompañan a la aplicación del vector de esfuerzos  $\mathbf{t}_{(n)}$  en la superficie del cuerpo  $\mathcal{C}$ .

De acuerdo con la división del tensor de esfuerzos moleculares en una parte de esfuerzos hidrostáticos más otra de esfuerzos viscosos:  $\boldsymbol{\pi} = P\mathbf{1} + \boldsymbol{\tau}$ , distinguimos disipación de dos tipos: la disipación reversible por los efectos hidrostáticos,  $\hat{D}_P$ , y la disipación irreversible por los efectos de resistencia viscosa al flujo,  $\hat{D}_\tau$ , de modo que  $\hat{D}_\pi = \hat{D}_P + \hat{D}_\tau$ .

La **rapidez de producción de energía interna por unidad de masa, debida a la disipación reversible de las fuerzas de presión, puede ocurrir por compresión** (donde  $\hat{D}_P > 0$ ) o por **expansión** (donde  $\hat{D}_P < 0$ ). Además,  $\hat{D}_\tau$  es la **rapidez de producción de energía interna por unidad de masa, debida a los efectos de disipación viscosa** (que siempre es positiva).

Aplicando el teorema de transporte al primer término, y el teorema de la divergencia al segundo, para tener toda la expresión bajo un solo integrando de volumen, en un sólo lado de la ecuación, y considerando la arbitrariedad de la región de integración, podemos igualar el integrando a cero y expresarlo finalmente como el **balance local-instantáneo de la energía cinética**:

$$\rho \frac{D}{Dt} \left( \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \right) = -\nabla \cdot (\boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{v}) + \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{f} - \rho \hat{D}_\pi, \quad (3.6.10)$$

donde el tensor de los esfuerzos moleculares puede ser expresado, explícitamente, como la suma de los esfuerzos hidrostáticos más los esfuerzos viscosos,  $\boldsymbol{\pi} = P\mathbf{1} + \boldsymbol{\tau}$ , para tener finalmente:

$$\rho \frac{D}{Dt} \left( \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \right) = -\nabla \cdot (P\mathbf{v}) - \nabla \cdot (\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{v}) - \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \hat{\phi}_g - \rho \hat{D}_P - \rho \hat{D}_\tau. \quad (3.6.11)$$

En la ecuación (3.6.11) se ha sustituido el potencial gravitacional para representar la fuerza de campo externo:  $\mathbf{f} = -\nabla \hat{\phi}_g$ , que es conservativa. **El balance de la energía cinética se ha obtenido de un principio físico de balance, tan general como las leyes de Euler.** En su forma de la ecuación (3.6.11), es una expresión que, matemáticamente, puede compararse con las ecuaciones de la energía cinética, obtenidas en la subsección anterior, como consecuencia de la ecuación de balance de momentum. En particular, la ecuación (3.6.5) tiene la forma más parecida al balance (3.6.11). A continuación detallamos dicha comparación:

1. Los lados izquierdos de ambas ecuaciones son idénticos; ambos son expresión de la rapidez temporal de cambio de la energía cinética de la partícula material  $\xi$ , de modo que los lados derechos deben ser equivalentes.
2. En la ecuación (3.6.5) existe un término de la **rapidez de trabajo realizado por las fuerzas conservativas de presión**, en tanto que en el balance (3.6.11) existe el **flujo de trabajo aportado por las fuerzas de presión**, así como la porción de dicho flujo que se convierte en energía interna, por los efectos de compresión o expansión,  $\hat{D}_P$ .
3. Algo semejante ocurre con respecto a las fuerzas viscosas: en la ecuación (3.6.5) existe sólo la parte conservativa, en tanto que en el balance (3.6.11) se representa el flujo total, así como la porción de dicho flujo que se convierte en energía interna, por el efecto de la disipación viscosa  $\hat{D}_\tau$ .

4. En ambas ecuaciones sujetas a nuestra comparación, la rapidez de trabajo de las fuerzas externas consisten sólo de una parte reversible, ya que la fuerza gravitacional es puramente conservativa.

Las observaciones anteriores nos permiten establecer las igualdades:

$$\mathbf{v} \cdot \nabla P = \nabla \cdot (P\mathbf{v}) + \rho \hat{D}_P \quad (3.6.12)$$

para los términos de la rapidez de trabajo asociada a fuerzas de presión y

$$\mathbf{v} \cdot (\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}) = \nabla \cdot (\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{v}) + \rho \hat{D}_\tau, \quad (3.6.13)$$

para la rapidez de trabajo asociada a las fuerzas viscosas. En estas expresiones despejamos la **producción de energía interna debida a los efectos de compresión o expansión**:

$$\rho \hat{D}_P = \mathbf{v} \cdot \nabla P - \nabla \cdot (P\mathbf{v}) = -P\nabla \cdot \mathbf{v}, \quad (3.6.14)$$

y la **producción de energía interna debida a los efectos de disipación viscosa**:

$$\rho \hat{D}_\tau = \mathbf{v} \cdot (\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}) - \nabla \cdot (\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{v}) = -\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}. \quad (3.6.15)$$

La semejanza del análisis de las fuerzas de presión y las viscosas puede apreciarse como consecuencia de su origen común, es decir, el tensor de los esfuerzos moleculares  $\boldsymbol{\pi} = P\mathbf{1} + \boldsymbol{\tau}$ , ya que  $-\nabla \cdot \boldsymbol{\pi} = -\nabla \cdot (P\mathbf{1}) - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}$ , pero  $-\nabla \cdot (P\mathbf{1}) = -\mathbf{1} \cdot \nabla P = -\nabla P$ , que es una fuerza conservativa. La conjetura que hemos propuesto, por analogía con las fuerzas viscosas, consiste en proponer que también el término  $-\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}$  representa una fuerza conservativa, ya que estas dos fuerzas, la de presión y la viscosa, proyectadas en la dirección del flujo y multiplicadas por la velocidad, proporcionan sus respectivas **rapideces de trabajo mecánico**; es decir, aquel trabajo que se manifiesta íntegramente, modificando la rapidez temporal de cambio de la energía cinética, como se ha hecho evidente en las ecuaciones de la energía cinética (3.6.4) a (3.6.7). Los **flujos de trabajo**,  $-\nabla \cdot (P\mathbf{v})$  y  $-\nabla \cdot (\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{v})$ , en cambio, incorporan las **rapideces de trabajo total** realizada por la presión y los esfuerzos viscosos, respectivamente, sobre la partícula  $\xi$ , desde la superficie y por lo tanto, dicho trabajo no sólo modifica la energía cinética de la partícula material  $\xi$ , sino también su energía interna, de acuerdo a las expresiones (3.6.14) y (3.6.15).

Los otros términos del balance de energía cinética, Ecuación (3.6.11), tienen los significados siguientes:

$$\rho \frac{D}{Dt} \left( \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \right) = \begin{array}{l} \text{rapidez temporal de cambio} \\ \text{de la energía cinética de} \\ \text{una partícula material } \xi \text{ del fluido.} \end{array}$$

$$-\nabla \cdot (P\mathbf{v}) = \begin{array}{l} \text{flujo neto de la rapidez de trabajo} \\ \text{efectuado por las fuerzas de presión.} \end{array}$$

$$-\nabla \cdot (\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{v}) = \begin{array}{l} \text{flujo neto de la rapidez de trabajo} \\ \text{efectuado por las fuerzas viscosas.} \end{array}$$

$$-\rho \mathbf{v} \cdot \nabla \hat{\phi}_g = \begin{array}{l} \text{rapidez de trabajo reversible efectuado} \\ \text{por las fuerzas conservativas externas,} \end{array}$$

en tanto que la sustitución de los dos términos de disipación, empleando las Ecuaciones (3.6.14) y (3.6.15), conducen al balance de la energía cinética de un cuerpo puntual  $\xi$ , en su forma final:

$$\rho \frac{D}{Dt} \left( \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \right) = -\nabla \cdot (P\mathbf{v}) - \nabla \cdot (\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{v}) - \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \hat{\phi}_g + P\nabla \cdot \mathbf{v} + \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}. \quad (3.6.16)$$

**Ejercicio 3.34** Exprese el balance de energía cinética, Ecuación (3.6.11) en función de (a) el potencial de Bernoulli, (b) el potencial de flujo y (c) la energía mecánica. ■





## 4. Flujos alotérmicos de fluidos puros

En este capítulo trataremos los efectos en el flujo, que trae consigo el **cambio de la temperatura del fluido**, en cuanto a las bases teóricas y a las consideraciones específicas que hemos de tener en cuenta para la descripción de los flujos. Sabemos que un fluido en **un proceso isotérmico** (con prefijo *iso* del griego  $\text{ισος}$  = el mismo, igual) **tiene el mismo valor de la temperatura** en todas sus partículas materiales, durante la realización completa del proceso. En contraposición, un fluido en **un proceso alotérmico** (con prefijo *alo* del griego  $\alpha\lambda\lambda\omicron\varsigma$  = otro, distinto) **tiene diversos valores de la temperatura** en diversas partículas materiales o regiones del flujo, y la temperatura de cada partícula material o cada región de flujo, también puede variar con respecto al tiempo, durante la etapa transitoria del proceso.

### 4.1 Formas de la energía y sus modos de transferencia

#### 4.1.1 Energía cinética y energía interna

Una definición muy amplia y todavía precisa, de la **energía**, podría expresarse diciendo que:

**Definición 4.1.1** LA ENERGÍA ES AQUELLA PROPIEDAD ESCALAR DE LOS CUERPOS MATERIALES QUE LES HACE POSIBLE TRANSFORMARSE Y TRANSFORMAR A OTROS CUERPOS CERCANOS SOBRE LOS QUE PUEDE ACTUAR.

Toda transformación implica cambio, movimiento. Así, **el movimiento de los cuerpos es un elemento inherente a la determinación de su energía**. Hemos tratado, en la última sección del capítulo 3, de la energía cinética de los fluidos; hemos distinguido algunas relaciones de la **energía cinética** en las ecuaciones (3.6.4) a (3.6.7) y hemos establecido el **balance de la energía cinética** de una partícula material  $\xi$  del fluido, en la ecuación (3.6.16). Tanto en las expresiones para la rapidez de cambio de la energía cinética como en el balance de la energía cinética, hemos encontrado relaciones entre la energía y el movimiento de la partícula material  $\xi$ , lo cual resulta evidente en la presencia de la **velocidad de flujo**,  $\mathbf{v}$ , como un factor determinante en la definición de la densidad de la energía cinética:  $\frac{1}{2}\rho\mathbf{v}\cdot\mathbf{v}$ .

En cambio, la **relación de la energía interna con el movimiento de la partícula material**  $\xi$  no resulta tan evidente como la relación del movimiento de dicha partícula material con la energía cinética. Esto es consecuencia de que el movimiento que influye en la energía interna no se manifiesta en la velocidad de flujo o en alguna variable cinemática en el nivel local, sino en la **velocidad molecular media**  $\bar{u}$ , pues la producción de energía interna se manifiesta en una de estas dos maneras: (1) como un aumento de temperatura o (2) como un cambio de fase. En cuanto a lo primero, el cambio de temperatura conocido históricamente como el incremento del "*calor sensible*", conviene recordar que la **temperatura** se define, a partir de la termodinámica estadística, como la **energía cinética media de las moléculas del fluido**, considerando la velocidad molecular media  $\bar{u}$ , relativa a la velocidad de flujo  $\mathbf{v}$  o baricéntrica. En cuanto a lo segundo, la manifestación del cambio de la energía interna como un **cambio de fase**, cuando el fluido se encuentra en condiciones de saturación, los movimientos asociados al incremento de la energía interna no se manifiestan como un cambio de temperatura, sino como un "*calor latente*", asociado al cambio de fase, es decir que el incremento de los movimientos moleculares que corresponden al cambio de fase consisten, principalmente, en el incremento de la trayectoria libre media, como es el caso de la evaporación, en la cual la densidad del agua, por ejemplo, cambia en tres órdenes de magnitud:  $\rho_L \approx 1600 \rho_G$ , indicando un cambio lineal de un orden de magnitud, que sería, en promedio, el **incremento de la trayectoria libre media** entre las moléculas del vapor, con respecto a la distancia media entre las moléculas del líquido.

Considerando los cambios de la energía del cuerpo  $\mathcal{C}$  asociados al movimiento en el nivel de descripción local y los niveles menores, concluimos con que la energía total por unidad de masa  $\hat{E}$  de cualquier partícula material de fluido  $\xi$ , se representa, en parte como su energía cinética  $\frac{1}{2}\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}$  por unidad de masa y en parte como su energía interna  $\hat{U}$  por unidad de masa, de modo que

$$\hat{E} = \frac{1}{2}\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \hat{U}. \quad (4.1.1)$$

Así, ambas **formas de la energía, la energía cinética y la energía interna**, se asocian al movimiento de los fluidos en dos niveles de descripción distintos; la energía cinética tiene que ver con el movimiento del flujo, en una escala de longitud que corresponde al **nivel de descripción local** (ver Figura 2.1), el cual es compatible con la hipótesis del continuo y con la definición de las propiedades hidrodinámicas y termodinámicas. Algunos autores llaman a este nivel **de los sistemas macroscópicos** donde "*se busca describir los estados de equilibrio del sistema mediante unos cuantos atributos que son susceptibles de medición directa tales como  $p, V, T$ , (presión, volumen, temperatura), etc.*" (García Colín, 1995). Otras referencias, como Bird *et al.* (2006), consideran a este nivel de descripción el **nivel microscópico**, cuyo objetivo "*consiste en obtener información acerca de la velocidad, la temperatura, la presión y los perfiles de concentración dentro del sistema*". Para evitar esta discordancia entre denominaciones, ya que algunos llaman macroscópico a lo que otros llaman microscópico, hemos preferido llamar a este **nivel de descripción local**.

La energía interna es una propiedad termodinámica, cuyos cambios se manifiestan en la temperatura, en el nivel de descripción local, pero dependen del movimiento en la escala que define estadísticamente a la temperatura, desde la velocidad molecular media, en las escalas de longitudes moleculares entre  $10^{-10}$  y  $10^{-7}$  m, que asociamos a los **niveles de descripción molecular y mesoscópico** (ver Figura 2.1), que la primera referencia (García Colín, 1995) identifica como el ámbito de los sistemas microscópicos, y corresponde, de acuerdo con Bird *et al.* (2006), a lo que identifican como nivel molecular, al igual que en este libro. Los valores de la energía son parte de la determinación del **estado del cuerpo puntual o partícula material**  $\xi$ . Mientras la energía interna es una función del estado termodinámico, la energía cinética es determinada por el estado mecánico de  $\xi$ . Ambas se suman en la energía total  $\hat{E}$ , que podemos considerar como una **función del estado termomecánico**.

No abrimos nuestra discusión de la definición de la energía del fluido a la consideración de la energía mecánica, que requiere la incorporación de la energía potencial gravitacional como la parte debida a la posición del cuerpo en el campo gravitatorio, porque estamos interesados en incorporar otras fuerzas externas, más adelante en este libro, sobre todo en el tratamiento de soluciones iónicas sujetas a campos eléctricos, y vemos preferible conservar la descripción de los campos de fuerzas externas como fuerzas conservativas, en vez de incorporar la energía potencial como parte de la energía del fluido.

#### 4.1.2 Calentamiento y flujo de trabajo a una partícula material $\xi$

Al establecer el principio de balance de la energía cinética, expresado en la Ecuación (3.6.16), hemos incorporado dos términos de **sumidero**, es decir, dos términos negativos que indican la sustracción o desaparición de una parte de la energía cinética. **Esta disminución de energía cinética se debe a la conversión de parte del flujo de trabajo sobre el cuerpo  $\xi$  en rapidez de producción de energía interna.** Los dos términos de sumidero de la energía cinética son: (1) la producción o merma de energía interna por unidad de masa, que acompaña, respectivamente, los procesos reversibles de compresión o expansión  $\hat{D}_P$  y (2) la producción de energía interna por unidad de masa, debida a la disipación viscosa,  $\hat{D}_\tau$ . El incremento de la energía interna puede asociarse a un incremento de la temperatura del cuerpo, cuando  $\hat{D}_P$  o  $\hat{D}_\tau$  se manifiesta como un *calor sensible*, o asociarse a un cambio de fase, cuando la producción de energía interna se manifiesta como un *calor latente*.

**Mientras la energía interna y la energía cinética son funciones que indican el *estado termomecánico* del cuerpo puntual  $\xi$ , el flujo de trabajo realizado por las fuerzas mecánicas sobre el cuerpo  $\xi$  y el calentamiento desde fuentes térmicas externas al cuerpo  $\xi$ , que se aplican y actúan sobre él mismo, son dos *modos de transferencia de la energía a través de su frontera, cualitativamente distintos.***

La discusión de las secciones 3.5 y 3.6, sobre las fuerzas conservativas y el trabajo que realizan, así como el concepto de cuerpo puntual o partícula material  $\xi$ , de la sección 2.1, sientan las bases para analizar estos conceptos.

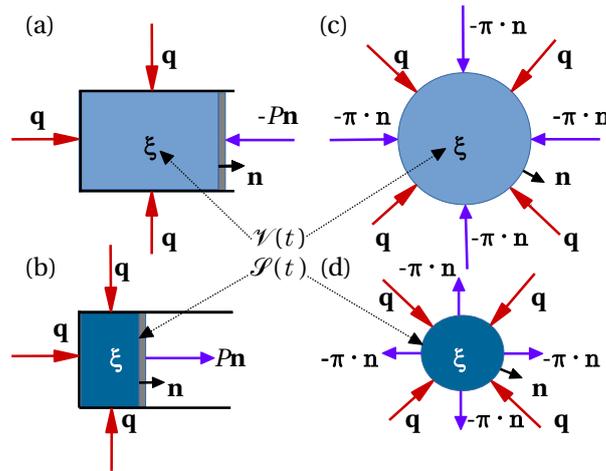
Por su definición, **el cuerpo puntual  $\xi$  es un sistema cerrado, pero no aislado.** Por la hipótesis del continuo, en el cuerpo puntual  $\xi$  están definidas variables termodinámicas, como  $\{P, \rho, T\}$ , y variables hidrodinámicas como  $\{p, \mathbf{v}, \boldsymbol{\tau}, \dot{\gamma}\}$ , etc. Además, por la hipótesis del equilibrio local, el cuerpo puntual  $\xi$  se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico, lo que permite aplicar ecuaciones de estado de la forma  $f(P, \rho, T) = 0$ .

Consideremos un modelo muy usado como ejemplo de la termodinámica, se trata de un cilindro sólido con un pistón como tapa, que encierra una masa constante  $M$  de un fluido. Claramente, la región ocupada por dicha masa es un volumen másico  $\mathcal{V}(t)$ , que cambia como función del tiempo, experimentando procesos de cambio de volumen, es decir, procesos de compresión y expansión, al desplazar el pistón.

Experimentando con cilindros cada vez más pequeños, podemos imaginar que, si lográramos resolver los problemas del microescalamiento del sistema, llegaríamos a identificar el fluido encerrado en un cilindro con un sólo cuerpo puntual  $\xi$ , ver figura 4.1(a) y (b).

Para facilitarnos la tarea, podemos ahora pensar que cambiamos la frontera sólida por una superficie imaginaria  $\mathcal{S}$  que separa a  $\xi$  de otros cuerpos puntuales fluidos o sólidos, cuyas interacciones con el cuerpo  $\xi$  se representan por flechas en la figura 4.1(c) y (d). Aquí vemos que la fuerza de presión ejercida por el pistón, cambia a ser una parte de los esfuerzos moleculares efectuados por el tensor de presiones  $\boldsymbol{\pi}$ , ejercidos en la superficie imaginaria  $\mathcal{S}$  sobre  $\xi$ , por los cuerpos puntuales adyacentes.

La aplicación del teorema de la divergencia para la rapidez de trabajo efectuada por los esfuerzos



*Figura 4.1:* Fluido contenido en un cilindro con pistón, miniaturizado a un cuerpo puntual  $\xi$ . (a) $\rightarrow$ (b) Proceso de compresión, (b) $\rightarrow$ (a) Proceso de expansión. (c) $\leftrightarrow$ (d) Mismos procesos para un cuerpo puntual  $\xi$  rodeado por otras partículas de fluido o frontera sólida.

moleculares,  $\boldsymbol{\pi}$ , al cuerpo puntual  $\xi$ , tiene la forma:

$$\int_{\mathcal{V}(t)} \nabla \cdot (-\boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{v}) dV = \oint_{\mathcal{S}(t)} \mathbf{n} \cdot (-\boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{v}) dS. \quad (4.1.2)$$

Como los cuerpos puntuales  $\xi$  son infinitesimales, aplicamos el teorema del valor medio a la integral de volumen y luego consideramos el límite cuando el volumen  $\Delta V$  de la región  $\mathcal{V}(t)$  ocupada por el cuerpo, tiende a cero, para encontrar que

$$\nabla \cdot (-\boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{v}) = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \oint_{\mathcal{S}} \mathbf{n} \cdot (-\boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{v}) dS, \quad (4.1.3)$$

es decir que, la divergencia de la rapidez de trabajo debida a los esfuerzos moleculares que efectúa el fluido de los alrededores, sobre la partícula material  $\xi$ , equivale físicamente al flujo neto local de la rapidez de trabajo comunicado por los esfuerzos moleculares al cuerpo  $\xi$ . Este término es entendido, por lo tanto, como un **flujo de trabajo**. Los esfuerzos moleculares tienen sus dos contribuciones: una es el flujo neto de trabajo debido a las fuerzas de presión  $\nabla \cdot (-P\mathbf{v})$ , que puede denominarse **flujo de trabajo intrínseco**<sup>1</sup>. El otro término es el que corresponde a los esfuerzos viscosos, el cual da lugar al flujo neto de trabajo realizado por las fuerzas viscosas  $\nabla \cdot (-\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{v})$ , que podemos llamar **flujo de trabajo viscoso**.

Complementando lo ya expresado por las ecuaciones (3.6.14) y (3.6.15), podemos afirmar que

**tanto el flujo de trabajo intrínseco como el flujo de trabajo viscoso se componen, cada uno, por una parte conservativa que se mantiene en el nivel de descripción local y por una parte disipativa, en la cual el movimiento y la energía se transfieren al nivel de descripción molecular, por lo que la energía se manifiesta como energía interna.**

Entonces tenemos la siguiente composición del **flujo de trabajo intrínseco**:

<sup>1</sup> Siguiendo la notación de E. Levy (1965) p. 56, quien al definir la densidad de la energía total nombra a la presión como *energía intrínseca*.

$$\underbrace{\nabla \cdot (-P\mathbf{v})}_{\text{flujo de trabajo intrínseco}} = \underbrace{\mathbf{v} \cdot (-\nabla P)}_{\text{rapidez de trabajo asociado a fuerzas de presión conservativas}} + \underbrace{(-P\nabla \cdot \mathbf{v})}_{\text{producción de energía interna, debida a disipación por el cambio de volumen,}} \quad (4.1.4)$$

y la siguiente composición del **flujo de trabajo viscoso**:

$$\underbrace{\nabla \cdot (-\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{v})}_{\text{flujo de trabajo viscoso}} = \underbrace{\mathbf{v} \cdot (-\nabla \cdot \boldsymbol{\tau})}_{\text{rapidez de trabajo asociado a fuerzas viscosas conservativas}} + \underbrace{(-\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v})}_{\text{producción de energía interna, debida a disipación viscosa.}} \quad (4.1.5)$$

Así, mientras las partes conservativas de los flujos de trabajo sobre el cuerpo  $\xi$  se mantienen en la escala local, modificando su energía cinética, las partes disipativas de los flujos de trabajo inciden en el movimiento a escala molecular, generando cambios en la energía interna del cuerpo  $\xi$ .

Por otra parte, el **calentamiento o flujo de calor en un área unitaria**,  $\nabla \cdot \mathbf{q}$ , con unidades de [energía/tiempo-volumen], es el único modo de transferencia de la energía interna en el cual no interviene algún desplazamiento **en el nivel local**. El calentamiento es una cantidad vectorial cuya dirección coincide con la del vector normal unitario externo  $\mathbf{n}$ , aunque apuntando hacia el interior del cuerpo, de modo que, siguiendo un procedimiento similar al que llevó a la ecuación (4.1.3), podemos entender el **flujo de calor o calentamiento**, como:

$$-\nabla \cdot \mathbf{q} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \oint_{\mathcal{S}} (-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q}) dS, \quad (4.1.6)$$

para cualquier cuerpo puntual  $\xi$ , como se representa en la figura 4.1.

## 4.2 Balances de energía de fluidos puros

Cuando un fluido puro está sujeto a procesos alotérmicos en el curso de su movimiento, además de considerar los cambios necesarios para la estimación de los parámetros que dependen de la temperatura, se deben considerar los cambios de la energía interna  $\hat{U}$ , el calentamiento que atraviesa la frontera del sistema y la producción de energía interna debida a los procesos de disipación viscosa y a la compresión o expansión del flujo.

### 4.2.1 Balance de energía interna de fluidos puros en flujos alotérmicos

El principio de balance de la energía interna para un cuerpo fluido puro  $\mathcal{C}$  en flujos alotérmicos se puede enunciar diciendo que:

**LA RAPIDEZ TEMPORAL DE CAMBIO DE LA ENERGÍA INTERNA DE UN CUERPO FLUIDO, EN UN SISTEMA COORDENADO INERCIAL, ES IGUAL AL FLUJO TÉRMICO TOTAL QUE ACTÚA SOBRE EL CUERPO MÁS LA DISIPACIÓN TÉRMICA REVERSIBLE, ASOCIADA A LOS PROCESOS DE COMPRESIÓN O EXPANSIÓN, MÁS LA DISIPACIÓN VISCOSA IRREVERSIBLE.**

Este enunciado corresponde a la siguiente ecuación de balance para el cuerpo  $\mathcal{C}$  de fluido, que

ocupa la región másica  $\mathcal{V}_m(t)$ , limitada por la superficie  $\partial\mathcal{V}_m(t)$ :

$$\frac{D}{Dt} \int_{\mathcal{V}_m(t)} (\rho \hat{U}) dV = \oint_{\partial\mathcal{V}_m(t)} (-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q}) dS + \int_{\mathcal{V}_m(t)} \rho \hat{D}_P dV + \int_{\mathcal{V}_m(t)} \rho \hat{D}_\tau dV, \quad (4.2.1)$$

Aplicando el teorema de transporte de Reynolds al primer término, en su versión reducida, así como el teorema de la divergencia al segundo y agrupando todos los términos en un solo lado de la igualdad, bajo una sola integral de volumen, igualada a cero, y considerando la arbitrariedad de la región de integración, como argumento para igualar el integrando a cero, obtenemos la siguiente ecuación de balance de la energía interna para un cuerpo puntual o partícula material de fluido  $\xi$ :

$$\rho \frac{D\hat{U}}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \rho \hat{D}_P + \rho \hat{D}_\tau. \quad (4.2.2)$$

Este balance local puede expresarse, con ayuda de las ecuaciones (3.6.14) y (3.6.15) en los términos relacionados con las fuerzas de contacto, para la producción de energía interna por los efectos de compresión/expansión y disipación viscosa:

$$\rho \frac{D\hat{U}}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} - P\nabla \cdot \mathbf{v} - \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}. \quad (4.2.3)$$

La ecuación (4.2.3) no es otra cosa que la **primera ley de la termodinámica**, aplicada a un cuerpo puntual  $\xi$ , cuya versión integrada podemos reconocer en la expresión diferencial

$$d\hat{U} = \delta\hat{Q} + \delta\hat{W} \quad (4.2.4)$$

que se encuentra usualmente en los textos de termodinámica, aplicada a los sistemas cerrados. Es decir, se trata de **casi lo mismo**, pero hay diferencias, y **determinar diferencias es también reconocer semejanzas**, en un nivel más profundo.

Dejando a un lado las diferencias de unidades entre las dos ecuaciones y poniendo atención a los fenómenos representados en ambas ecuaciones, podemos observar una primera diferencia: en el análisis termodinámico, muchos estudiosos han considerado necesario distinguir entre diferenciales exactas "d", para las propiedades de estado y diferenciales "δ" para las variables de proceso, que dependen de las trayectorias que siguen los estados del sistema. En nuestros desarrollos **no necesitamos hacer esta distinción para las derivadas o diferenciales**, (en dado caso, correspondería hacer la distinción entre las funciones y no entre sus diferenciales) pues la ecuación (4.2.3), que se aplica localmente a cualquier partícula material  $\xi$ , lleva implícita la hipótesis del equilibrio local, que determina los estados termodinámicos de la partícula  $\xi$  en cuanto a sus cambios de energía interna  $\hat{U}$ , a la vez que depende del proceso en las derivadas espaciales que corresponden al lado derecho de la ecuación, y determinan las relaciones de los flujos desde o hacia la partícula material  $\xi$ , durante el proceso.

Por otra parte, el trabajo  $\delta\hat{W}$  de la ecuación (4.2.4) representa indistintamente los dos últimos términos de la ecuación (4.2.3). El primero de estos dos términos,  $-P\nabla \cdot \mathbf{v}$ , corresponde a la pérdida (o ganancia) reversible de trabajo que se convierte en energía interna durante los procesos de compresión y expansión. El otro término,  $-\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}$ , corresponde a la pérdida irreversible de trabajo debida a la disipación viscosa, que incrementa la energía interna. En la ecuación (4.2.4) ambos términos están contenidos en  $\delta\hat{W}$  y son indistinguibles. En el marco de la termodinámica del equilibrio, se ha generado el concepto de trabajo irreversible para establecer una distinción entre los procesos reversibles y los irreversibles, entendiendo que los procesos son reversibles si el sistema pasa por una sucesión de estados de equilibrio, desde su estado inicial hasta su estado final. Dicha consideración requiere, de acuerdo con la ecuación (4.2.3), la realización de **procesos cuasi-uniformes**, en los cuales el gradiente de la velocidad de flujo es muy pequeño, de acuerdo con

la razón de los órdenes de magnitud de los términos de disipación irreversible/disipación reversible, como en el caso de un fluido newtoniano, donde:

$$\frac{|-\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}|}{|-\mathbf{P}\nabla \cdot \mathbf{v}|} = O\left(\frac{\mu |\nabla \mathbf{v}|^2}{\frac{P}{\rho} \left|\frac{D\rho}{Dt}\right|}\right) \ll 1, \quad (4.2.5)$$

que se obtiene usando la ecuación de continuidad (3.1.4) para estimar el orden de magnitud de  $\nabla \cdot \mathbf{v}$  en función de la densidad. Finalmente, la condición a usar para el gradiente de la velocidad, en la forma de la función de disipación de Rayleigh,  $\Phi_v$ , es que

$$\Phi_v = \frac{|-\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}|}{\mu} \ll O\left(\frac{P}{\rho\mu} \left|\frac{D\rho}{Dt}\right|\right). \quad (4.2.6)$$

La ecuación (4.2.6) puede ser útil como criterio para el diseño y la operación de aparatos donde se estudie la reversibilidad o irreversibilidad de los procesos termodinámicos en fluidos newtonianos puros.

#### Ejemplo 4.2.1. Incorporación del trabajo de agitación a la energía interna del fluido

Frecuentemente los textos de termodinámica elaboran explicaciones y ejercicios sobre la incorporación del trabajo a la energía interna del fluido. Uno de estos ejercicios consiste en la agitación de un líquido con un agitador de paletas en un sistema cerrado de volumen constante. Así, en un recipiente que contiene un líquido con energía interna  $U_i$ , se incorpora el trabajo realizado por un agitador de paletas, operando durante cierto intervalo de tiempo  $\Delta t$  con una potencia constante  $\dot{W}_0$ .

(a) Un primer modo de operación es un **proceso adiabático**. Para llevarlo a cabo, el recipiente se recubre totalmente con un **aislante perfecto**, es decir, un aislante que **elimina totalmente el enfriamiento** por la pared. Analiza cómo este sistema aislado incorpora el trabajo del agitador a su energía interna.

(b) Un segundo modo de operación, que proponemos aquí, es un **proceso isotérmico**, lo cual se logra con **excelente agitación**, que facilita la homogeneización del fluido, y colocando una **chaqueta de enfriamiento** en la pared. También puede ser necesario agregar serpentines de enfriamiento; todo esto para reducir al mínimo la diferencia de temperatura entre los diversos cuerpos puntuales o regiones homogéneas del tanque. Analiza cómo el sistema isotérmico transmite el trabajo del agitador, para la misma potencia y el mismo intervalo de tiempo que en el punto (a).

(c) El tercer modo de operación es un **proceso diabático**, es decir, un proceso donde se permite el enfriamiento y los cambios de temperatura. Analiza cualitativamente el intervalo de tiempo de agitación que se requiere para obtener el mismo cambio de energía interna que se produce en el

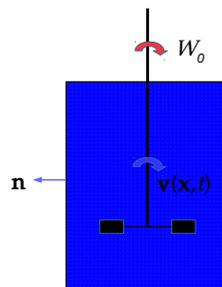


Figura 4.2: Recipiente agitado por paletas un intervalo de tiempo dado.

caso adiabático.

*Solución.*

Encontraremos, a la manera de la termostática, las diferencias entre el estado inicial y el estado final del sistema cerrado, para cada uno de los tres procesos. Estos estados son:

**Estado inicial** (subíndice  $i$ ): líquido en reposo, antes de ser agitado.

**Estado final** (subíndice  $f$ ): líquido en reposo, después de ser agitado.

*Hipótesis:*

H1: El líquido se considera incompresible.

H2: La potencia es constante y efectiva, es decir, la potencia que se transmite efectivamente al fluido, por medio del movimiento de las paletas, tiene un valor constante,  $\dot{W}_0$ .

H3: El intervalo de tiempo del proceso adiabático es  $\Delta t_a$ , el intervalo del proceso diabático-alotérmico es  $\Delta t_d$ ; la relación entre ellos se establece por el mismo incremento de la energía interna del líquido.

H4: La región ocupada por el líquido,  $\mathcal{V}$ , es invariante en el tiempo.

H5: La superficie diabática total del tanque,  $\mathcal{S}$ , es invariante en el tiempo.

Integramos la ecuación (4.2.3) en la región  $\mathcal{V}$ , que no depende del tiempo, considerando la incompresibilidad del flujo y aplicando el teorema de la divergencia al término de flujo térmico  $-\nabla \cdot \mathbf{q}$ , para obtener:

$$\frac{D}{Dt} \int_{\mathcal{V}} (\rho \hat{U}) dV = \oint_{\mathcal{S}} (-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q}) dS + \int_{\mathcal{V}} (-\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) dV. \quad (4.2.7)$$

Ahora, analizamos los tres procesos:

**(a) Proceso adiabático.**

El aislamiento de la pared hace imposible el calor, es decir,  $\mathbf{q} = \mathbf{0}$  en la frontera  $\mathcal{S}$ . Entonces, la ecuación (4.2.7) se simplifica al eliminar el término del calor; luego se integra en el tiempo utilizando el teorema del valor medio, para el término de la disipación viscosa y así obtener

$$M(\hat{U}_f - \hat{U}_i) = \overline{\Delta t_a \int_{\mathcal{V}} (-\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) dV} = \Delta t_a \dot{W}_0,$$

donde  $M = \rho V$  es la masa de líquido, cuyo volumen es  $V$ . La línea sobre la integral de volumen indica algún valor de dicha integral, dentro del intervalo de integración temporal, de acuerdo con el teorema del valor medio. En la ecuación anterior, la segunda igualdad muestra que toda la energía suministrada por las paletas,  $\Delta t_a \dot{W}_0$ , en el intervalo de tiempo que dura la operación,

$\Delta t_a$ , se transmite al fluido únicamente como disipación viscosa:  $\Delta t_a \int_{\mathcal{V}} (-\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) dV$ . En el proceso

adiabático, dicho efecto se incorpora íntegramente a la energía interna del fluido  $M(\hat{U}_f - \hat{U}_i)$ , modificando su estado termodinámico a su valor final, cuando se ha alcanzado nuevamente el reposo del líquido y su velocidad es cero.

**(b) Proceso isotérmico.**

En este proceso la energía interna permanece constante,  $\hat{U} = \hat{U}_0$ , entonces su derivada temporal es cero y la ecuación (4.2.7) se reduce a la igualdad

$$\int_{\mathcal{V}} -(\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) dV = - \oint_{\mathcal{S}} (-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q}) dS = \hat{W}_0,$$

para cualquier valor del tiempo. Esto significa que, para satisfacer la condición de un proceso isotérmico, la potencia instantánea suministrada por las paletas, que equivale a la rapidez de la

disipación viscosa en el fluido, debe ser extraída instantáneamente del recipiente como calor, lo cual equivale a una velocidad de transferencia de calor infinita del fluido. El resultado de este proceso es que no puede haber acumulación de la energía interna en el líquido.

Nótese que, mientras el término de la disipación viscosa es positivo, el integrando del flujo de calor debe ser negativo, para que al cambiar de signo, como es indicado por la igualdad, sea equivalente a la disipación viscosa, que es una cantidad positiva, todo lo cual es congruente con el mecanismo de calentamiento de los alrededores, es decir, la extracción de energía térmica por una chaqueta de enfriamiento.

**(c) Proceso diabático-alotérmico.**

En este proceso existen todos los términos de la ecuación (4.2.7), de modo que, integrando esta ecuación con respecto al tiempo, tenemos:

$$M(\hat{U}_f - \hat{U}_i) = \Delta t_d \overline{\oint_{\mathcal{S}} (-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q}) dS} + \Delta t_d \overline{\int_{\mathcal{V}} -(\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) dV},$$

donde nuevamente se ha empleado el teorema del valor medio, considerando el intervalo de tiempo  $\Delta t_d$ , que dura el proceso. Los términos de esta ecuación, uno a uno, son equivalentes a los de la primera ley de la termodinámica, que podemos expresar como  $\Delta U = Q + W$ . Aquí, los lados izquierdos de ambas ecuaciones corresponden al cambio de la energía interna, entre el estado inicial y el final.  $Q$  corresponde al enfriamiento a través de la superficie del recipiente durante todo el proceso, el cual se efectúa en el intervalo de tiempo  $\Delta t_d$ , y  $W$  corresponde al trabajo perdido como término mecánico en el mismo intervalo de tiempo, por el efecto de la disipación debida a la fricción viscosa del fluido consigo mismo.

La pregunta (c) del ejemplo se refiere a la duración del tiempo de agitación  $\Delta t_d$ , con respecto al tiempo del proceso adiabático  $\Delta t_a$ , para que el incremento de la energía interna del líquido sea el mismo que el del caso adiabático, es decir, que  $M(\hat{U}_f - \hat{U}_i) = \Delta t_a \dot{W}_0$ . Sustituyendo esta igualdad y despejando la tasa de disipación viscosa, resulta que

$$\overline{\int_{\mathcal{V}} -(\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) dV} = \frac{\Delta t_a}{\Delta t_d} \dot{W}_0 - \overline{\oint_{\mathcal{S}} (-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q}) dS} = \dot{W}_0.$$

Podemos considerar que el efecto del enfriamiento del líquido equivale a una fracción de la potencia suministrada, es decir que

$$-\overline{\oint_{\mathcal{S}} (-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q}) dS} = r \dot{W}_0; \text{ con } 0 < r < 1,$$

y entonces

$$\overline{\int_{\mathcal{V}} -(\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) dV} = \left( \frac{\Delta t_a}{\Delta t_d} + r \right) \dot{W}_0 = \dot{W}_0,$$

lo cual implica que  $\Delta t_a < \Delta t_d$ , puesto que su razón es una fracción de la unidad, que al sumarse con  $r$  son igual a uno. Un aspecto interesante de este ejercicio es ilustrar la diferencia entre una variable de estado: la energía interna, y las variables del proceso, que dependen de las condiciones de operación como el intervalo de tiempo, la magnitud del enfriamiento, el área de transferencia y el gradiente de la velocidad.

### 4.2.2 Balance de entalpía y rapidez temporal del cambio de presión

A partir del balance de energía interna, ecuación (4.2.3), podemos obtener una forma de dicho balance, en la cual se identifiquen los términos de trabajo reversible y de disipación irreversible

de energía. El primer paso es integrar (4.2.3) en una región que encierre una masa dada de fluido, es decir, integrar en un volumen másico  $\mathcal{V}_m$ . Esto nos conduce, de vuelta, a la ecuación (4.2.1), precursora del balance local (4.2.3), donde podemos sustituir las ecuaciones (3.6.14) y (3.6.15), para encontrar que

$$\frac{D}{Dt} \int_{\mathcal{V}_m(t)} (\rho \hat{U}) dV = \oint_{\delta \mathcal{V}_m(t)} (-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q}) dS + \int_{\mathcal{V}_m(t)} (-P \nabla \cdot \mathbf{v}) dV + \int_{\mathcal{V}_m(t)} (-\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) dV, \quad (4.2.8)$$

en la región  $\mathcal{V}_m(t)$ , que encierra al cuerpo fluido  $\mathcal{C}$  cuya masa es  $M$ . Ahora, es conveniente recordar la relación (2.2.12) que define la dilatación  $J_s$ , la cual, aplicada al volumen másico resulta:  $dV = J_m dV_0$ , así como la expresión (2.2.19) para la divergencia de la velocidad  $\mathbf{v}_s$  que también, aplicada al volumen másico, se convierte en  $\frac{DJ_m}{Dt} = J_m \nabla \cdot \mathbf{v}$ . Con estas dos expresiones, aplicadas al término de trabajo por compresión-expansión, podemos encontrar la igualdad:

$$\int_{\mathcal{V}_m(t)} (-P \nabla \cdot \mathbf{v}) dV = \frac{D}{Dt} \int_{\mathcal{V}_m(t)} -P dV + \int_{\mathcal{V}_m(t)} \left( \frac{DP}{Dt} \right) dV. \quad (4.2.9)$$

Utilizando esta igualdad en la Ecuación (4.2.8), y aplicando el teorema de la divergencia al término de calentamiento, resulta la expresión:

$$\frac{D}{Dt} \int_{\mathcal{V}_m(t)} \rho \hat{U} dV = \int_{\mathcal{V}_m(t)} (-\nabla \cdot \mathbf{q}) dV + \frac{D}{Dt} \int_{\mathcal{V}_m(t)} -P dV + \int_{\mathcal{V}_m(t)} \frac{DP}{Dt} dV + \int_{\mathcal{V}_m(t)} (-\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) dV. \quad (4.2.10)$$

Podemos agrupar los dos términos con derivadas materiales y definir la **entalpía específica por unidad de masa**, como  $\hat{H} = \hat{U} + P/\rho$ , para tener:

$$\frac{D}{Dt} \int_{\mathcal{V}_m(t)} \rho \hat{H} dV = \int_{\mathcal{V}_m(t)} (-\nabla \cdot \mathbf{q}) dV + \int_{\mathcal{V}_m(t)} \frac{DP}{Dt} dV + \int_{\mathcal{V}_m(t)} (-\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) dV. \quad (4.2.11)$$

La aplicación del teorema del transporte de Reynolds, en su forma reducida, conduce finalmente a la ecuación local

$$\rho \frac{D\hat{H}}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \frac{DP}{Dt} - \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}. \quad (4.2.12)$$

que es otra forma de presentar el balance local de energía interna.

**Ejercicio 4.1** Demuestre que un proceso adiabático equivale al modo de operación (c) del ejemplo 4.2.1, cuando  $r = 0$  y que un proceso isotérmico equivale al límite cuando  $r \rightarrow 1$ . ■

**Ejercicio 4.2** Obtenga la ecuación (4.2.10), a partir de la ecuación (4.2.8), del concepto de dilatación y su derivada material. ■

### 4.2.3 Balance de energía total

La combinación de los enunciados de los balances de la energía cinética y de la energía interna, puede dar lugar a un enunciado del balance de energía total. En correspondencia con dicho enunciado, que se deja como un ejercicio, la expresión del balance de energía total  $\hat{E}$  (energía cinética más energía interna), expresado localmente para cualquier cuerpo puntual, es la suma,

miembro a miembro, del balance de la energía cinética, ecuación (3.6.11) más el balance de la energía interna, ecuación (4.2.3), de lo cual resulta que:

$$\rho \frac{D\hat{E}}{Dt} = \rho \frac{D}{Dt} \left( \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \hat{U} \right) = -\nabla \cdot (P\mathbf{v}) - \nabla \cdot (\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{v}) - \nabla \cdot \mathbf{q} + \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{f}. \quad (4.2.13)$$

En el lado izquierdo de este balance está la rapidez temporal de cambio de la energía total, que representa los cambios del estado termomecánico de la partícula material  $\xi$ . El lado derecho representa los flujos de trabajo desde los alrededores de la partícula  $\xi$ , es decir, los flujos de trabajo intrínseco y viscoso, aportados a la partícula  $\xi$  por el fluido de los alrededores, así como el calentamiento y la rapidez de trabajo realizado por las fuerzas externas. Entonces, a grandes rasgos, podemos decir que,

**mientras el lado izquierdo de la ecuación (4.2.13) representa los cambios de estado del sistema, el lado derecho representa los flujos de trabajo y el flujo térmico que se aplican sobre el mismo sistema.**

**Ejercicio 4.3** Elabore el enunciado que satisface la energía total de un cuerpo fluido puro  $\mathcal{C}$  en flujos alotérmicos. ■

**Ejercicio 4.4** Desarrolle el balance integral de energía total a partir del enunciado del ejercicio anterior y obtenga la ecuación (4.2.13), para cualquier partícula material de fluido. ■

#### 4.2.4 Balance de energía total en función de la entalpía

El balance de energía total aplicado a cualquier partícula material  $\xi$  de fluido es la Ecuación (4.2.13). La integral de este balance en una región que conserva la masa,  $\mathcal{V}_m(t)$ , lleva a una ecuación integral cuyos términos pueden arreglarse de una manera más conveniente. Así, la integral del flujo de trabajo intrínseco, a partir de la ecuación (4.1.4) da:

$$\int_{\mathcal{V}_m(t)} \nabla \cdot (-P\mathbf{v}) dV = \int_{\mathcal{V}_m(t)} \mathbf{v} \cdot (-\nabla P) dV + \frac{D}{Dt} \int_{\mathcal{V}_m(t)} -P dV + \int_{\mathcal{V}_m(t)} \left( \frac{DP}{Dt} \right) dV, \quad (4.2.14)$$

donde se ha sustituido la ecuación (4.2.9) en la integral del último término de (4.1.4). Considerando la definición de la derivada material, ecuación (2.1.14), aplicada a la presión, vemos que es posible eliminar el término de la rapidez de trabajo asociado a fuerzas conservativas de la ecuación (4.2.14), resultando entonces que:

$$\int_{\mathcal{V}_m(t)} \nabla \cdot (-P\mathbf{v}) dV = \frac{D}{Dt} \int_{\mathcal{V}_m(t)} -P dV + \int_{\mathcal{V}_m(t)} \left( \frac{\partial P}{\partial t} \right) dV. \quad (4.2.15)$$

Por otra parte, la integral del flujo de trabajo viscoso, a partir de la ecuación (4.1.5) queda como:

$$\int_{\mathcal{V}_m(t)} \nabla \cdot (-\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{v}) dV = \int_{\mathcal{V}_m(t)} \mathbf{v} \cdot (-\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}) dV + \int_{\mathcal{V}_m(t)} -\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} dV, \quad (4.2.16)$$

en tanto que, es conveniente representar el término de flujo térmico o calentamiento como una integral de superficie, utilizando el teorema de la divergencia:

$$\int_{\mathcal{V}_m(t)} -\nabla \cdot \mathbf{q} dV = \oint_{\partial \mathcal{V}_m(t)} -\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} dV. \quad (4.2.17)$$

Ahora, podemos integrar en  $\mathcal{V}_m(t)$  la ecuación (4.2.13) y sustituir las expresiones (4.2.15), (4.2.16) y (4.2.17), para obtener el balance de energía para el cuerpo  $\mathcal{C}$  de fluido, contenido en el sistema cerrado:

$$\begin{aligned} \frac{D}{Dt} \int_{\mathcal{V}_m(t)} \rho \left( \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \hat{U} \right) dV &= \int_{\mathcal{V}_m(t)} \mathbf{v} \cdot (-\nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \rho \mathbf{f}) dV + \frac{D}{Dt} \int_{\mathcal{V}_m(t)} -P dV \\ &+ \int_{\mathcal{V}_m(t)} \left( \frac{\partial P}{\partial t} \right) dV + \int_{\mathcal{V}_m(t)} -\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} dV + \oint_{\partial \mathcal{V}_m(t)} -\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} dV, \end{aligned} \quad (4.2.18)$$

que corresponde a una forma local en términos de la entalpía  $\hat{H} = \hat{U} + P/\rho$ :

$$\rho \frac{D}{Dt} \left( \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \hat{H} \right) = \frac{\partial P}{\partial t} - \nabla \cdot (\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{v}) - \nabla \cdot \mathbf{q} + \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{f}. \quad (4.2.19)$$

**Ejercicio 4.5** Demostrar la ecuación (4.2.19) a partir de (4.2.18). ■

### 4.3 Balance de entropía y el segundo principio de la termodinámica

#### 4.3.1 Ecuación de Gibbs y expresión local de la entropía

La forma diferencial de la ecuación fundamental de la termodinámica  $U = U(S, V)$ , para un fluido puro es:

$$dU = T dS - P dV, \quad (4.3.1)$$

la cual es conocida como la ecuación de Gibbs y tiene la forma de una expresión **diferencial exacta**. Dicha relación funcional se puede determinar a partir de una ecuación de estado. De acuerdo con el principio del equilibrio local, la ecuación (4.3.1) puede aplicarse al cuerpo puntual  $\xi$  y puede escribirse en su forma temporal:

$$\frac{DU}{Dt} = T \frac{DS}{Dt} - P \frac{DV}{Dt}. \quad (4.3.2)$$

Además, si  $m$  es la masa del cuerpo  $\xi$ , dividimos la ecuación (4.3.2) entre  $m$ , la cual es constante, y podemos despejar el término de la entropía, para obtener:

$$T \frac{D\hat{S}}{Dt} = \frac{D\hat{U}}{Dt} + P \frac{D\hat{V}}{Dt}. \quad (4.3.3)$$

Pero el volumen específico es el inverso de la densidad,  $\hat{V} = 1/\rho$ , de manera que

$$\frac{D\hat{V}}{Dt} = -\frac{1}{\rho^2} \frac{D\rho}{Dt} = \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \mathbf{v}. \quad (4.3.4)$$

La última igualdad ha requerido el uso de la ecuación de continuidad (3.1.4). Aplicando la igualdad (4.3.4), así como el balance de energía interna, Ecuación (4.2.3), en la expresión (4.3.3), obtenemos una **ecuación para la entropía de los flujos de fluidos puros**:

$$\rho \frac{D\hat{S}}{Dt} = -\frac{\nabla \cdot \mathbf{q}}{T} - \frac{\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}}{T} \quad (4.3.5)$$

Esta ecuación, que se aplica localmente a cualquier partícula material  $\xi$  de un fluido puro, **no puede considerarse como un balance local de entropía**, pues ha surgido como consecuencia de la relación de Gibbs, entre las variables de estado termodinámicas, la cual no equivale a un principio de conservación o de balance. Sin embargo, es importante notar que, en la ecuación (4.3.5), no aparece el término de disipación debido a los procesos de compresión y expansión, ya que esos términos están asociados a la operación reversible del proceso. Los términos de **calentamiento y disipación viscosa**, en cambio, **son irreversibles y contribuyen, por lo tanto, al aumento de la entropía**.

#### 4.3.2 Cantidades conservadas y cantidades no conservadas

Una cantidad es conservada cuando no es creada ni destruida en el proceso; es decir, cuando no existen fuentes o sumideros de la misma, en el sistema bajo estudio. La ecuación de continuidad es el ejemplo más claro del comportamiento de una cantidad que es conservada, como la masa de un fluido puro en ausencia de reacciones nucleares (las cuales intercambian la masa con la energía, de acuerdo con la famosa fórmula de Einstein  $E = mc^2$ ). La expresión local en un punto fijo del espacio, de una cantidad que se conserva, tiene la misma forma que la ecuación de continuidad, es decir que

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{n} = 0, \quad (4.3.6)$$

donde  $\mathbf{n} = \rho \mathbf{v}$  es el **flux másico convectivo o flujo másico convectivo por unidad de área**, en cualquier punto fijo del espacio, con respecto a un sistema coordenado inercial.

Todas las cantidades conservadas tienen la misma estructura matemática que la ecuación de continuidad (4.3.6). Así, como veremos en el siguiente capítulo, **la masa de una especie química A, en ausencia de reacciones químicas, se conserva en una mezcla multicomponente de G especies**. Entonces su balance local de masa tiene la forma:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{n}_A = 0, \quad (4.3.7)$$

donde  $\mathbf{n}_A = \rho_A \mathbf{v}_A$  es el **flux másico de la especie A o flujo másico de A por unidad de área**. Nótese que el flux másico de A fluye con una velocidad  $\mathbf{v}_A$ , diferente de la velocidad convectiva,  $\mathbf{v}$ , de la mezcla de todas las especies. Si expresamos la velocidad  $\mathbf{v}_A = \mathbf{v} + \mathbf{u}_A$ , podemos distinguir la parte convectiva del flux de la especie A:  $\rho_A \mathbf{v}$  y el flux difusivo de A:  $\rho_A \mathbf{u}_A$ .

Por otra parte, **una cantidad no conservada es creada o destruida durante el proceso**, es decir, que podemos identificar efectos de fuentes o sumideros de dicha cantidad en todo lugar del flujo. Modificando el ejemplo anterior, la presencia de reacciones químicas en el bulto de flujo, donde la especie A es un producto o un reactivo de una reacción, hace de la especie A una cantidad no conservada, ya que la reacción actúa como la fuente de un producto o el sumidero de un reactivo, para el balance de la especie A, de manera que

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{n}_A = r_A, \quad (4.3.8)$$

donde  $r_A$  es la rapidez de creación de la masa del producto de reacción A por unidad de volumen, cuando  $r_A > 0$  o la rapidez de desaparición de la masa del reactivo A por unidad de volumen, cuando  $r_A < 0$ .

La densidad del ímpetu  $\rho \mathbf{v} = \mathbf{n}$ , que podemos nombrar simplemente como **el ímpetu**, es **ejemplo de una cantidad no conservada**, que se expresa en la primera ley de Cauchy como:

$$\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{n}\mathbf{v}) = -\nabla \cdot \boldsymbol{\pi} + \rho \mathbf{f}. \quad (4.3.9)$$

**Solamente en condiciones de equilibrio mecánico, el ímpetu es una cantidad conservada**, ya que entonces el balance del ímpetu equivale a dos relaciones, igualadas a cero:

$$\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{n}\mathbf{v}) = \mathbf{0} = -\nabla \cdot \boldsymbol{\pi} + \rho \mathbf{f}. \quad (4.3.10)$$

Mientras la primera igualdad indica que, en este caso particular, el ímpetu es una cantidad conservada, la segunda igualdad establece las condiciones del equilibrio mecánico, es decir, que la suma de las fuerzas por unidad de volumen, actuando en un punto cualquiera es igual a cero.

Otro ejemplo importante de una **cantidad no conservada es la densidad de energía interna** ya que, partiendo de la ecuación (4.2.3) y utilizando la ecuación de continuidad, podemos expresar el balance de energía interna en la forma:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \hat{U}) + \nabla \cdot (\mathbf{n}\hat{U} + \mathbf{q}) = \dot{\sigma}_u = -P \nabla \cdot \mathbf{v} - \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}, \quad (4.3.11)$$

donde  $\dot{\sigma}_u$ , es la **rapidez de producción o generación de energía interna por unidad de volumen**, que corresponde a los procesos de disipación por compresión/expansión y por los efectos viscosos para un fluido puro en flujos alotérmicos.

También **la entropía es una cantidad no conservada**; considerando la ecuación (4.3.5) para la entropía, podemos expresarla, con ayuda de la Ecuación de continuidad, como

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \hat{S}) + \nabla \cdot (\mathbf{n}\hat{S} + \frac{\mathbf{q}}{T}) = \dot{\sigma}_s = \frac{1}{T} \left( -\frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \nabla T - \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} \right), \quad (4.3.12)$$

donde  $\dot{\sigma}_s$  es la **rapidez de producción o generación de entropía por unidad de volumen**, que corresponde al calentamiento y a la disipación viscosa, respectivamente. También, el **flux de entropía**  $\mathbf{n}_s = \mathbf{n}\hat{S} + \frac{\mathbf{q}}{T}$  se compone de un **flux convectivo de entropía**  $\mathbf{n}\hat{S}$  más un **flux de entropía debido al calentamiento**  $\mathbf{q}/T$ .

### 4.3.3 Balance de entropía en flujos alotérmicos de fluidos puros

Un balance de la entropía, aplicado a un cuerpo fluido  $\mathcal{C}$ , compuesto por una sola especie química, en flujos alotérmicos se puede enunciar diciendo que:

**LA RAPIDEZ TEMPORAL DE CAMBIO DE LA ENTROPÍA DE UN CUERPO FLUIDO, EN UN SISTEMA COORDENADO INERCIAL, ES IGUAL AL FLUJO DE ENTROPÍA DEBIDO AL CALENTAMIENTO EN LA FRONTERA DEL CUERPO MÁS LA RAPIDEZ DE PRODUCCIÓN O GENERACIÓN INTERNA DE ENTROPÍA DEBIDA A LOS EFECTOS DE DISIPACIÓN POR EL CALENTAMIENTO Y POR LA DISIPACIÓN VISCOSA.**

La expresión matemática que corresponde a este enunciado es el siguiente balance:

$$\frac{D}{Dt} \int_{\mathcal{V}_m(t)} \rho \hat{S} dV = \oint_{\partial \mathcal{V}_m(t)} -\mathbf{n} \cdot \left( \frac{\mathbf{q}}{T} \right) dS + \int_{\mathcal{V}_m(t)} \frac{1}{T} \left( -\frac{\mathbf{q}}{T} \cdot \nabla T - \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} \right) dV. \quad (4.3.13)$$

Aplicando el teorema de transporte al primer término y el teorema de divergencia al siguiente término, para transformar la integral de área en una integral de volumen, podemos reunir todos los términos bajo una sola integral de volumen, cuya región de integración  $\mathcal{V}_m(t)$  es arbitraria, de modo que podemos establecer el **balance local de entropía**:

$$\rho \frac{D\hat{S}}{Dt} + \nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{q}}{T} \right) = \frac{1}{T} \left( -\frac{\mathbf{q}}{T} \cdot \nabla T - \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} \right), \quad (4.3.14)$$

que tiene la forma lagrangiana equivalente a la forma euleriana de la ecuación (4.3.12).

#### 4.3.4 Segundo principio de la termodinámica y relaciones de comportamiento

Comparando las ecuaciones (4.3.12) y (4.3.14), podemos separar el término de la rapidez de producción interna de entropía por unidad de volumen  $\dot{\sigma}_s$ , que es

$$\dot{\sigma}_s = \frac{1}{T} \left( -\frac{\mathbf{q}}{T} \cdot \nabla T - \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} \right). \quad (4.3.15)$$

Además, debe ocurrir la equivalencia de las expresiones euleriana y lagrangiana:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \hat{S}) + \nabla \cdot \mathbf{n}_s = \rho \frac{D\hat{S}}{Dt} + \nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{q}}{T} \right), \quad (4.3.16)$$

donde se ha utilizado el flux de entropía  $\mathbf{n}_s = \hat{S}\rho\mathbf{v} + \frac{\mathbf{q}}{T}$ , definido en el párrafo que sigue a la ecuación (4.3.12). Se deja como ejercicio la demostración matemática de la equivalencia que indica la igualdad (4.3.16), donde por el lado izquierdo se tiene la acumulación de entropía en un lugar dado y fijo más el flujo neto de entropía hacia ese lugar, tanto la que lleva el flujo másico que cruza la frontera, como la debida al calentamiento desde la misma frontera, en tanto que el lado derecho de la igualdad (4.3.16) representa la rapidez temporal de cambio de la entropía del cuerpo puntual  $\xi$  más el flujo neto de entropía hacia el cuerpo  $\xi$ , debido al calentamiento a través de su frontera.

La ecuación (4.3.15) se relaciona con el **segundo principio de la termodinámica**, aplicado a sistemas cercanos al equilibrio, donde se expresa diciendo que

**EN UN SISTEMA CERCANO AL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO, LA PRODUCCIÓN LOCAL DE ENTROPÍA ES UNA CANTIDAD POSITIVA DEFINIDA Y EN EL EQUILIBRIO ES CERO.**

La aplicación de este principio al caso del flujo alotérmico de un fluido puro resulta en la desigualdad  $\dot{\sigma}_s \geq 0$ , que puede reducirse a:

$$\dot{\sigma}_s = \mathbf{q} \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \frac{\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}}{T} \geq 0. \quad (4.3.17)$$

La desigualdad en la ecuación (4.3.17) es una **condición necesaria que deben satisfacer las relaciones de comportamiento** para el calentamiento o flux térmico  $\mathbf{q}$  y para el tensor de los esfuerzos viscosos  $\boldsymbol{\tau}$ . **La condición es suficiente cuando** cada uno de los dos términos es una cantidad positiva definida, es decir, cuando  $\mathbf{q} \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) = -\frac{\mathbf{q}}{T^2} \cdot \nabla T > 0$  y también  $-\frac{\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}}{T} > 0$ .

La **relación de comportamiento empírica** más usada para el calentamiento  $\mathbf{q}$  es conocida como la **ley de Fourier**:  $\mathbf{q} = -k\nabla T$ , donde  $k$  es el coeficiente de conductividad térmica, que es una función de las variables termodinámicas como la temperatura, la presión y la composición de las mezclas multicomponentes, pero que en muchas aplicaciones específicas se puede considerar constante. Para un fluido de Fourier, podemos sustituir la expresión para  $\mathbf{q}$  y obtener la condición:

$$-\mathbf{q} \cdot \nabla T = k\nabla T \cdot \nabla T = k|\nabla T|^2 > 0, \quad (4.3.18)$$

donde comprobamos que **la ley de Fourier es una relación de comportamiento que satisface el segundo principio de la termodinámica**, si la conductividad térmica  $k$  es siempre positiva.

Algo semejante ocurre con el término de la disipación viscosa, ya que el tensor de los esfuerzos viscosos  $\boldsymbol{\tau}$ , **para los fluidos newtonianos incompresibles** y en general, **para los fluidos no-newtonianos con relaciones de comportamiento empíricas, que tienen por coeficiente una función de viscosidad  $\eta(\dot{\gamma})$** , donde:  $\boldsymbol{\tau} = -\eta(\dot{\gamma})\dot{\boldsymbol{\gamma}} = -\eta(\dot{\gamma})(\nabla\mathbf{v} + \nabla\mathbf{v}^T)$ , donde  $\eta(\dot{\gamma})$  es además función de las variables termodinámicas como la temperatura, la presión y la composición de la

mezcla, si el material es un fluido multicomponente. Para un fluido incompresible de esta clase, tenemos que

$$-\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} = \eta \dot{\boldsymbol{\gamma}} : \nabla \mathbf{v} = \eta (\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T) : \nabla \mathbf{v} = \eta \frac{|\dot{\boldsymbol{\gamma}}|^2}{2} > 0, \quad (4.3.19)$$

lo cual comprueba que **la ley de Newton de la viscosidad** para los flujos incompresibles y su extensión a **la clase de fluidos no-newtonianos que tienen una función de viscosidad  $\eta(\dot{\boldsymbol{\gamma}})$ , son relaciones de comportamiento que satisfacen el segundo principio de la termodinámica**, si  $\eta$  es siempre positiva.

**Ejercicio 4.6** Convéncete de la última igualdad de la ecuación (4.3.19), donde  $|\dot{\boldsymbol{\gamma}}|^2 = (\dot{\boldsymbol{\gamma}} \cdot \dot{\boldsymbol{\gamma}}) : \mathbf{1}$ .

**Ejercicio 4.7** Convéncete de que la relación de comportamiento del fluido newtoniano compresible, Ecuación (3.4.14), donde  $\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\pi} - P\mathbf{1} = \lambda(\nabla \cdot \mathbf{v})\mathbf{1} - \mu\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ , satisface el segundo principio de la termodinámica, si  $\lambda > 0$  y  $\mu > 0$ .

#### 4.3.5 Relaciones de comportamiento en el marco de la TPI lineal

Los **flujos alotérmicos de fluidos puros** son un ejemplo para analizar el acoplamiento de las fuerzas y los fluxes, de acuerdo con la **teoría general de la termodinámica lineal de los procesos irreversibles**. El punto de partida es la existencia de pequeñas desviaciones con respecto al equilibrio termodinámico, que es el estado donde cada una de las **fuerzas generalizadas** es cero.

El caso más general de la producción de entropía viene dado por una expresión del tipo:

$$\dot{\sigma}_s = \sum_{i=1}^{n_0} X_i J_i + \sum_{i=1}^{n_1} \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i + \sum_{i=1}^{n_2} \mathbb{X}_i : \mathbb{J}_i, \quad (4.3.20)$$

que expresa productos de fuerzas generalizadas  $X$  por flujos generalizados  $J$ , ya sea el producto aritmético de dos cantidades escalares,  $X_i J_i$ , como en la primera sumatoria, el producto escalar de dos vectores,  $\mathbf{X}_i \cdot \mathbf{J}_i$ , como en la segunda, o el doble producto escalar de dos tensores de segundo orden,  $\mathbb{X}_i : \mathbb{J}_i$  como en la tercera sumatoria, etc.

Comparando la expresión (4.3.17) con (4.3.20), distinguimos dos fuerzas generalizadas y sus fluxes generalizados conjugados con dichas fuerzas. Estos fluxes son: (1) el **calentamiento o flux térmico  $\mathbf{q}$**  y (2) el tensor de los esfuerzos viscosos  $\boldsymbol{\tau}$ , considerado aquí como un **flux de ímpetu viscoso**. Las fuerzas conjugadas con dichos fluxes son la fuerza térmica  $\mathbf{X}_q = \nabla \left( \frac{1}{T} \right)$ , que corresponde a un **potencial térmico**, y la fuerza viscosa simétrica  $\mathbb{X}_\tau = -\frac{\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T}{T} = -\frac{\dot{\boldsymbol{\gamma}}}{T}$ , que corresponde a un **potencial mecánico**, de modo que en la teoría lineal de la termodinámica de los procesos irreversibles, las relaciones constitutivas para los fluxes son de la forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= \mathbf{q}(\mathbf{X}_q, \mathbb{X}_\tau) \\ \boldsymbol{\tau} &= \boldsymbol{\tau}(\mathbf{X}_q, \mathbb{X}_\tau). \end{aligned} \quad (4.3.21)$$

El **principio de Curie** asegura que

**EN LOS FLUJOS ISOTRÓPICOS, LOS FLUXES SÓLO DEPENDEN FUNCIONALMENTE DE AQUELLAS FUERZAS QUE TIENEN SU MISMO ORDEN Y CARACTER TENSORIAL,**

entendiendo este carácter como la naturaleza axial o polar de las direcciones vectoriales. De acuerdo con este principio, las relaciones constitutivas para los flujos alotrópicos de fluidos puros se simplifican a las funciones:

$$\begin{aligned}\mathbf{q} &= \mathbf{q}(\mathbf{X}_q) \\ \boldsymbol{\tau} &= \boldsymbol{\tau}(\mathbb{X}_\tau).\end{aligned}\tag{4.3.22}$$

Haciendo expansiones en series de Taylor alrededor de un estado de equilibrio termodinámico, donde  $\{\mathbf{q} = 0, \boldsymbol{\tau} = 0\}$  y cortando las series de Taylor al término lineal, tenemos:

$$\begin{aligned}\mathbf{q} &= \mathbf{X}_q \cdot \frac{d\mathbf{q}}{d\mathbf{X}_q} \\ \boldsymbol{\tau} &= \mathbb{X}_\tau : \frac{d\boldsymbol{\tau}}{d\mathbb{X}_\tau}.\end{aligned}\tag{4.3.23}$$

Aquí podemos definir los **coeficientes fenomenológicos**  $L_{\alpha\beta} = \frac{\partial J_\alpha}{\partial X_\beta}$ , de modo que

$$\begin{aligned}\mathbf{q} &= \mathbf{X}_q \cdot \mathbf{L}_{qq} = L_{qq} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) = -L_{qq} \left( \frac{1}{T^2} \right) \nabla T = -k \nabla T \\ \boldsymbol{\tau} &= \mathbb{X}_\tau : \mathbf{L}_{\tau\tau} = L_{\tau\tau} \left( -\frac{\dot{\boldsymbol{\gamma}}}{T} \right) = -L_{\tau\tau} \left( \frac{1}{T} \right) \dot{\boldsymbol{\gamma}} = -\mu \dot{\boldsymbol{\gamma}},\end{aligned}\tag{4.3.24}$$

de donde podemos encontrar que  $L_{qq} = kT^2$  y que  $L_{\tau\tau} = \mu T$ .

**Ejercicio 4.8** Encuentra la función  $\sigma_s$  para el flujo alotérmico de un fluido de una sola especie, newtoniano y fourieriano compresible, considerando, a partir de la ecuación (3.4.14), que  $\boldsymbol{\tau} = \lambda(\nabla \cdot \mathbf{v})\mathbf{1} - \mu \dot{\boldsymbol{\gamma}}$ , donde  $\lambda$  es el segundo coeficiente de viscosidad, que se relaciona con el coeficiente de viscosidad volumétrica  $\kappa$  por medio de la ecuación (3.4.21) y (2) encuentra la forma escalar del coeficiente fenomenológico que se relaciona con la viscosidad volumétrica. ■

#### 4.4 Cambios térmicos, variables, parámetros y aproximaciones

Las tres secciones precedentes de este capítulo tratan de las bases teóricas que intervienen en los flujos de los fluidos puros, cuando cambia su temperatura. Es así como estudiamos los cambios de estado a través de la energía interna y la entropía de los fluidos, sujetos a procesos por calentamiento y por la incorporación de trabajo mecánico. Vimos también cómo la generación de entropía puede relacionarse con la estructura de las relaciones de comportamiento. En esta sección tratamos algunas consideraciones prácticas a tener en cuenta en el tratamiento teórico de los flujos alotérmicos.

El cambio de la temperatura afecta el estado termodinámico del fluido en el nivel local y temporal. Elaborando nuestro estudio sobre la base de la hipótesis del equilibrio local, dos son las preguntas a responder: (1) ¿Cómo afectan los cambios de la (densidad de) energía interna a los valores de las otras variables de estado? y (2) ¿Cómo afecta la extensión de los procesos a los cambios de la temperatura y otras variables de estado? Estas dos preguntas de fondo pueden relacionarse con otras de orden más práctico, como son: ¿qué cantidades termomecánicas pueden ser tomadas como constantes a través del proceso y cuáles deben ser consideradas variables? ¿Cómo afectan los cambios de temperatura la estructura de los flujos?

#### 4.4.1 Variables y parámetros en flujos alotérmicos

Si tomamos en consideración el conjunto de ecuaciones que determinan el movimiento en un flujo alotérmico de un fluido puro, newtoniano y fourieriano, tenemos:

1. La ecuación de continuidad, que podemos expresar en su forma euleriana (3.1.5) como:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (4.4.1)$$

2. La ecuación del ímpetu, que en la forma euleriana de Navier-Stokes para fluidos newtonianos (3.3.2) es:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \mathbf{v} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) = -\nabla P + \nabla \cdot (\mu \nabla \mathbf{v}) + \nabla \left[ \left( \frac{2}{3} \mu - \kappa \right) (\nabla \cdot \mathbf{v}) \right] + \rho \mathbf{f}, \quad (4.4.2)$$

Esta ecuación es vectorial y equivale a sus tres componentes escalares.

3. El balance de energía interna, para un fluido fourieriano y newtoniano, en su forma euleriana (4.2.3):

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \hat{U} + \nabla \cdot (\rho \hat{U} \mathbf{v}) = \nabla \cdot (k \nabla T) - P \nabla \cdot \mathbf{v} + \mu \Phi_v + \kappa (\nabla \cdot \mathbf{v})^2 \quad (4.4.3)$$

donde

$$\Phi_v = \frac{1}{2} \left[ \dot{\boldsymbol{\gamma}} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{v}) \mathbf{1} \right] : \left[ \dot{\boldsymbol{\gamma}} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{v}) \mathbf{1} \right] \quad (4.4.4)$$

es conocida como la **función de disipación viscosa de Rayleigh**.

4. La ecuación térmica de estado del equilibrio termodinámico:

$$\phi(\rho, P, T) = 0 \quad (4.4.5)$$

5. La ecuación calórica de estado del equilibrio termodinámico:

$$c_v = c_v(\rho, T), \quad (4.4.6)$$

donde el calor específico a volumen constante,  $c_v$ , se necesita en la expresión para la energía interna en función de la temperatura, de acuerdo a la ecuación  $d\hat{U} = c_v(T)dT$ .

El conjunto formado por las ecuaciones (4.4.1) a (4.4.6) se aplica al conjunto de variables incluidas en las derivadas de las ecuaciones (4.4.1), (4.4.2) y (4.4.3). Estas tres ecuaciones son conocidas como las ecuaciones de gobierno para un fluido newtoniano y fourieriano, donde ya se han sustituido las relaciones de comportamiento conocidas como la ley de Newton de la viscosidad y la ley de Fourier de la conducción térmica. Además, las relaciones termodinámicas (4.4.5) y (4.4.6) se aplican punto a punto, bajo la hipótesis del equilibrio local.

Las cantidades consideradas dentro de las derivadas del conjunto de ecuaciones de gobierno (4.4.1), (4.4.2) y (4.4.3) son:  $\{\rho, \mathbf{v}, P, \mu, \kappa, \dot{U}, k, T\}$ , que suman diez cantidades escalares, contando las tres componentes de la velocidad y los tres coeficientes de transporte  $\{\mu(P, T), \kappa(P, T), k(P, T)\}$ . Estos coeficientes dependen localmente del estado termodinámico, pero sus cambios durante los procesos generalmente tienen magnitudes mucho menores que los cambios de las otras siete cantidades, por lo que pueden ser tomados como parámetros con valores constantes:  $\{\mu = \mu_0, \kappa = \kappa_0, k = k_0\}$ .

Las restantes siete cantidades, es decir,  $\{\rho, \mathbf{v}, P, \dot{U}, T\}$  son las variables dependientes, que podrían determinarse, en principio, resolviendo el sistema de siete ecuaciones escalares (4.4.1) a (4.4.6), con apropiadas condiciones iniciales y a la frontera, para obtener soluciones únicas con sentido físico. Lograrlo, en muchos casos representa un esfuerzo titánico, ya se trate de soluciones analíticas o de soluciones numéricas, por lo que es conveniente establecer simplificaciones adicionales.

### 4.4.2 Flujos alotérmicos incompresibles

Una de las simplificaciones más usadas es la condición de incompresibilidad. Si la densidad cambia poco en un flujo alotérmico, y se puede considerar constante, la condición  $\rho = \rho_0 = \text{constante}$ , sustituye a la ecuación de estado (4.4.5) y simplifica el sistema de ecuaciones al conjunto para los **flujos alotérmicos incompresibles**, formado por:

1. La ecuación de continuidad:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (4.4.7)$$

2. El balance del ímpetu:

$$\rho_0 \left( \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}\mathbf{v}) \right) = -\nabla p + \mu_0 \nabla^2 \mathbf{v} + \rho_0 \mathbf{f}, \quad (4.4.8)$$

Al ya no tomar en cuenta la ecuación de estado térmica (4.4.5), debido a la consideración de incompresibilidad, la presión deja de ser la variable termodinámica  $P$  para convertirse en una variable mecánica, que denotamos por una  $p$  minúscula, la cual debe ser conocida o determinada como parte de la solución del problema de flujo.

3. El balance de energía interna:

$$\rho_0 \bar{c}_v \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (T\mathbf{v}) \right) = k_0 \nabla^2 T + \mu_0 \Phi_v, \quad (4.4.9)$$

donde se ha considerado el conjunto  $\{\mu_0, k_0, \rho_0, \bar{c}_v\}$  de parámetros. El último de ellos es el calor específico a volumen constante, que se considera evaluado en algún valor del intervalo de la temperatura del proceso, es decir,  $\bar{c}_v = c_v(\bar{T})$ , donde  $T_{min} \leq \bar{T} \leq T_{max}$ .

La consideración de la incompresibilidad del flujo nos permite reducir la complejidad del conjunto de ecuaciones de balance, aunque las ecuaciones de gobierno siguen siendo equivalentes a cinco ecuaciones escalares: (4.4.7), (4.4.8) y (4.4.9). También las variables son cinco escalares:  $\{v_1, v_2, v_3, p, T\}$ .

En el siguiente nivel de aproximación, podemos considerar los coeficientes de viscosidad y de conductividad térmica, funciones lineales de la temperatura, es decir que

$$\mu(T) = \mu_0 + \mu_1 T \quad \text{y} \quad k(T) = k_0 + k_1 T, \quad (4.4.10)$$

respectivamente, y al sustituirlas en las Ecuaciones (4.4.8) y (4.4.9), obtenemos las Ecuaciones:

$$\rho_0 \left( \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}\mathbf{v}) \right) = -\nabla p + (\mu_0 + \mu_1 T) \nabla^2 \mathbf{v} + \mu_1 \nabla T \cdot \nabla \mathbf{v} + \rho_0 \mathbf{f}, \quad (4.4.11)$$

y

$$\rho_0 \bar{c}_v \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (T\mathbf{v}) \right) = (k_0 + k_1 T) \nabla^2 T + k_1 \nabla T \cdot \nabla T + (\mu_0 + \mu_1 T) \Phi_v, \quad (4.4.12)$$

que presentan no linealidades en el término de segundo orden.

### 4.4.3 Aproximación de Boussinesq

Algunos flujos tienen su origen en el cambio de valor de un parámetro. En tal caso, dicho parámetro **no puede ser considerado constante**, porque se pierde la posibilidad de obtener una aproximación a la representación del proceso de flujo. Tal es el caso del movimiento por **convección libre, o convección natural**, donde el movimiento resulta de la fuerza de flotación que se genera en una masa de fluido cuya densidad es menor, debido a su mayor temperatura que el resto del fluido.

En tal caso, el fluido caliente y de menor densidad asciende, desplazando al fluido frío, cuya mayor densidad lo dirige hacia abajo. La representación de este proceso **sólo es posible si la densidad no se considera constante**, sino una función de la temperatura. Tendríamos, entonces, que volver a la consideración de una ecuación de estado térmica, como (4.4.5) y a la densidad, como una variable y no un parámetro del proceso de flujo.

Sin embargo, para algunas aplicaciones un cambio tan amplio no es necesario, puesto que los cambios de la densidad con la temperatura son fundamentales, pero no lo son los cambios de la densidad con respecto a la presión. Es decir, se puede considerar una ecuación térmica de estado simplificada, conservando la funcionalidad con la temperatura, para una presión constante, cercana a la presión media de trabajo,  $P_0$ . Entonces, la ecuación de estado tiene la forma  $\phi(\rho, T; P_0) = 0$ , que se puede expresar como  $\rho = \rho(T)$ .

Esta ecuación, que representa la dependencia de la densidad con respecto a la temperatura del fluido, a una presión  $P_0$  o alrededor de  $P_0$ , se puede linealizar alrededor de algún valor  $\rho_0 = \rho(T_0)$ , expandiendo en una serie de Taylor y cortándola al término lineal, es decir:

$$\rho \approx \rho_0 + \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{P_0} (T - T_0) = \rho_0 - \rho_0 \beta_0 (T - T_0) \quad (4.4.13)$$

donde  $\beta_0 = -\frac{1}{\rho_0} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{P_0}$  es el coeficiente de expansión térmica, evaluado a la temperatura  $T_0$ .

La expresión lineal de la densidad, ecuación (4.4.13), se aplica en el término de fuerzas de gravedad, pero no necesariamente en los otros términos del balance del ímpetu, Ecuación (4.4.8), donde la densidad es constante y la presión sigue siendo la variable mecánica propuesta,  $p$ . Entonces, el balance del ímpetu es:

$$\rho_0 \left( \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}\mathbf{v}) \right) = (-\nabla p + \rho_0 \mathbf{g}) + \mu_0 \nabla^2 \mathbf{v} - \rho_0 \mathbf{g} \beta_0 (T - T_0), \quad (4.4.14)$$

que se conoce como la **ecuación de Boussinesq** y representa tanto **procesos de convección forzada** como de **convección libre**. En cuanto a estos últimos, la única fuerza que provoca el movimiento del fluido es la flotación, pues de otra manera existiría el equilibrio de fuerzas hidrostáticas, dado por  $-\nabla p + \rho_0 \mathbf{g} = 0$ . **Para los procesos de convección libre**, por lo tanto, la ecuación de Boussinesq se simplifica a:

$$\rho_0 \left( \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}\mathbf{v}) \right) = \mu_0 \nabla^2 \mathbf{v} - \rho_0 \mathbf{g} \beta_0 (T - T_0). \quad (4.4.15)$$

Pero si la aceleración del fluido es grande con respecto a la aceleración de la gravedad, es decir, si  $\frac{D\mathbf{v}}{Dt} > \mathbf{g}$ , entonces la expresión lineal de la densidad, ecuación (4.4.13), debe emplearse también en los términos de la aceleración. Esta situación se presenta, por ejemplo, en turbinas de gas.

## 5. Cinemática y dinámica de flujos multicomponentes

En los capítulos anteriores hemos elaborado los fundamentos de los flujos isotérmicos y alotérmicos de los fluidos puros, presuponiendo su condición de fluidos constituidos por **una sola especie química**. En este capítulo abordamos los fundamentos de la cinemática y de la dinámica de los fluidos constituidos por más de una especie química. Estos fluidos son **mezclas multicomponentes completamente miscibles**, que se presentan como fluidos monofásicos o como **una sola de las fases de un fluido multifásico**.

En la Sección 5.1 elaboramos los conceptos elementales de la cinemática de fluidos multicomponentes, basados en la **hipótesis de los continuos superpuestos**. En la Sección 5.2 analizamos la **cinemática de una de las especies químicas** que participan en una mezcla fluida. En la Sección 5.3 sumamos las contribuciones de todas las especies y definimos algunas propiedades de la **mezcla multicomponente**, así como algunas relaciones cinemáticas de las mezclas multicomponentes. En las secciones posteriores abordamos, secuencialmente, la **cinemática y la dinámica de los cuerpos puntuales multicomponentes**, las **relaciones de comportamiento para la difusión multicomponente** y finalmente, la **termodinámica de los cuerpos multicomponentes**, de cuya aplicación de la segunda ley se propone un coeficiente de difusión térmica, llegando también a mencionar los efectos de Soret y Dufour, así como un marco de referencia para la termodinámica de los procesos irreversibles lineal.

### 5.1 Movimiento de una especie química en un fluido multicomponente

Entendemos por **componente** cada una de las especies químicas en una mezcla completamente miscible, compuesta por  $G$  componentes o especies químicas. Cada componente se denotará por una letra mayúscula:  $A, B, \dots, G$ , que se agregará como subíndice a todos los atributos asociados a dicha especie. Así  $\rho_A$  es la **densidad parcial o concentración másica de la especie química  $A$**  en la mezcla y  $\mathbf{v}_K$  es la **velocidad local-instantánea de la  $K$ -ésima especie química** en la mezcla, donde  $K = A, B, \dots, G$ .

El tratamiento de las especies o componentes de un fluido multicomponente se basa en la **hipótesis de los continuos superpuestos**, la cual establece que *la masa de cada una de las  $G$  especies químicas se distribuye continuamente en el espacio, con excepción de algunas superficies*

singulares, que representan interfases, en las cuales la masa de la  $K$ -ésima especie química experimenta cambios bruscos que se representan por discontinuidades de tipo escalón. A partir de esta hipótesis podemos establecer los principios de la cinemática para cada una de las especies químicas, extendiendo el tratamiento dado a un fluido puro en la Sección 2.1.

### 5.1.1 Configuración y movimiento de una especie química

El cuerpo de la  $K$ -ésima especie química es un conjunto  $\mathcal{C}_K$ , con elementos  $\xi_K$  donde

$$\mathcal{C}_K = \{\xi_K\}, \text{ para } K = A, B, \dots, G. \quad (5.1.1)$$

Los elementos  $\xi_K$  son llamados **partículas materiales de la especie  $K$ -ésima** o **cuerpos puntuales de la especie  $K$ -ésima**, y constituyen una manera conveniente para referirse a las porciones más pequeñas de la  $K$ -ésima especie en la mezcla, en el nivel de descripción local.

Una **configuración de la  $K$ -ésima especie química** es un mapeo continuo uno-a-uno, para cada elemento de  $\mathcal{C}_K$  en los vectores de posición de una región del espacio euclidiano tridimensional  $\mathbb{E}^3$ :

$$\mathbf{x} = \mathbf{f}_K(\xi_K), \text{ para } K = A, B, \dots, G, \quad (5.1.2)$$

donde  $\mathbf{x}$  es un vector de posición a partir de un origen establecido. Aquí se aplica la **hipótesis de los continuos superpuestos**, ya que a cada posición  $\mathbf{x}$  en el espacio euclidiano  $\mathbb{E}^3$  le corresponden  $G$  cuerpos puntuales, uno de cada una de las especies químicas que componen el fluido multifásico.

Es conveniente enfatizar que existen  $G$  funciones  $\mathbf{f}_K$ , una para cada  $K = A, B, \dots, G$ , mapeadas en cada punto  $\mathbf{x}$  de la región de flujo. Cada uno de estos mapeos tiene inversa:

$$\xi_K = \mathbf{f}_K^{-1}(\mathbf{x}), \text{ para } K = A, B, \dots, G. \quad (5.1.3)$$

El **movimiento de la  $K$ -ésima especie química** es una familia de configuraciones en un parámetro, que usualmente es el tiempo  $t$ , entonces:

$$\mathbf{x} = \mathbf{f}_K(\xi_K, t), \text{ con inversa } \xi_K = \mathbf{f}_K^{-1}(\mathbf{x}, t), \quad (5.1.4)$$

es el movimiento de la partícula material  $\xi_K$ .

Una **configuración de referencia de la  $K$ -ésima especie química** es alguna configuración específica del cuerpo de la  $K$ -ésima especie química, que puede utilizarse para identificar los elementos del cuerpo de dicha especie química. Consideremos, en particular, el conjunto de configuraciones de los cuerpos de las especies químicas  $\mathcal{C}_K$ , para todas las especies  $K=A, B, \dots, G$ , como sus configuraciones existentes al tiempo  $t = t_0$ . Entonces todas las especies químicas quedan definidas por su posición en esta configuración, seleccionada como la configuración de referencia, es decir que:

$$\mathbf{x}_{K0} = \mathbf{f}_{K0}(\xi_K, t_0), \text{ con inversa } \xi_K = \mathbf{f}_{K0}^{-1}(\mathbf{x}_{K0}, t_0). \quad (5.1.5)$$

Pero en la selección de la configuración de referencia el tiempo transcurrido no es importante, sino la identificación de las partículas del cuerpo  $\mathcal{C}_K$ . La notación  $\mathbf{x}_{K0}$  en la ecuación (5.1.5) hace explícito el hecho de que la **configuración de referencia** de la  $K$ -ésima especie química es, en general, **independiente de las configuraciones de referencia de las otras especies**; sin embargo, dada una configuración de referencia, es necesario poder **describir la evolución del cuerpo hasta la configuración al tiempo presente**. Así, por ejemplo, al estudiar la separación o el mezclado de gases a través de una membrana, sería posible seleccionar como configuración de referencia

los gases en sus respectivos tanques de alimentación, y en los conductos de alimentación a la membrana, antes de iniciar el proceso.

Por lo dicho arriba, es claro que el tiempo  $t_0$  no juega mayor papel que determinar la definición de la configuración de referencia. Por ello es fortuito conservarlo como parámetro y podemos eliminarlo de la ecuación (5.1.5), para expresar dicha configuración de referencia como la relación de correspondencia entre las posiciones espaciales y las partículas materiales:

$$\mathbf{x}_{K0} = \mathbf{f}_{K0}(\xi_K), \quad \text{con inversa} \quad \xi_K = \mathbf{f}_{K0}^{-1}(\mathbf{x}_{K0}). \quad (5.1.6)$$

Utilizando esta equivalencia podemos definir una **familia de deformaciones de la especie química  $K$ -ésima**, como el movimiento de la  $K$ -ésima especie química con respecto a su configuración de referencia:

$$\mathbf{x} = \mathbf{f}_K(\xi_K, t) = \mathbf{f}_K[\mathbf{f}_{K0}^{-1}(\mathbf{x}_{K0}), t] = \mathbf{f}_{Kx}(\mathbf{x}_{K0}, t) \quad \text{con inversa} \quad \mathbf{x}_{K0} = \mathbf{f}_{Kx}^{-1}(\mathbf{x}, t), \quad (5.1.7)$$

que lleva las partículas materiales a su configuración de referencia, conociendo su posición en la configuración al tiempo  $t$ , y viceversa.

### 5.1.2 Derivadas temporales de los atributos de una especie química

Un **atributo  $A_K$  de la  $K$ -ésima especie química** es una cantidad escalar, vectorial o, en general, tensorial, definida para todo cuerpo puntual o partícula material de la especie química  $K$ -ésima, en un intervalo de tiempo. Entonces:

$$A_K(\xi_K, t) = A_K[\mathbf{f}_{K0}^{-1}(\mathbf{x}_{K0}), t] = A_K[\mathbf{f}_{K0}^{-1}(\mathbf{f}_{Kx}^{-1}[\mathbf{x}, t]), t] = A_K(\mathbf{x}, t). \quad (5.1.8)$$

Es decir,  $A_K$  está definida en toda la región del espacio ocupada por el cuerpo  $\mathcal{C}_K$  de la  $K$ -ésima especie química. Entonces decimos que  $A_K(\mathbf{x}, t)$  es un **campo escalar, vectorial o tensorial**, de la especie química  $K$ -ésima.

Supongamos que  $A_K(\mathbf{x}, t)$  es un campo continuo con derivadas continuas, excepto posiblemente en algunas superficies singulares. Podemos definir la derivada temporal del campo  $A_K(\mathbf{x}, t)$  con respecto a un observador  $\sigma$ , que describe un movimiento que se puede expresar por la trayectoria

$$\mathbf{x}_s = \mathbf{f}_s(t). \quad (5.1.9)$$

De esto, la derivada temporal del campo  $A_K(\mathbf{x}, t)$  con respecto al tiempo siguiendo la trayectoria del observador  $\sigma$ , resulta:

$$\frac{d_s A_K}{dt} = \left( \frac{\partial A_K}{\partial t} \right)_{\mathbf{x}} + \left( \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} \right)_s \cdot \left( \frac{\partial A_K}{\partial \mathbf{x}} \right)_t, \quad (5.1.10)$$

pero

$$\left( \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} \right)_s = \frac{d\mathbf{f}_s}{dt} = \mathbf{v}_s \quad (5.1.11)$$

es la velocidad de desplazamiento  $\mathbf{v}_s$  del observador  $\sigma$ . Entonces la ecuación (5.1.10) se puede expresar como

$$\frac{d_s A_K}{dt} = \frac{\partial A_K}{\partial t} + \mathbf{v}_s \cdot \nabla A_K, \quad (5.1.12)$$

donde la derivada parcial con respecto al tiempo se sobreentiende efectuada en una posición fija del espacio.

Existen dos derivadas temporales de importancia particular: la primera, cuando el observador  $\sigma$  permanece fijo en el espacio, coincide con la **derivada parcial**:

$$\left(\frac{dA_K}{dt}\right)_{\mathbf{x}} = \frac{\partial A_K}{\partial t}. \quad (5.1.13)$$

Por otra parte, cuando el observador  $\sigma$  se desplaza siguiendo el movimiento de la especie química  $K$ -ésima, tenemos la **derivada material de la  $K$ -ésima especie química**

$$\frac{d_K A_K}{dt} = \left(\frac{\partial A_K}{\partial t}\right)_{\xi_K} = \frac{\partial A_K}{\partial t} + \mathbf{v}_K \cdot \nabla A_K, \quad (5.1.14)$$

que resulta de la aplicación específica de (5.1.12), donde

$$\mathbf{v}_K = \left(\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t}\right)_{\xi_K} = \frac{d\mathbf{f}_K}{dt} \quad (5.1.15)$$

es la **velocidad de las partículas materiales de la  $K$ -ésima especie química**.

### 5.1.3 Dilatación y teoremas de transporte para una especie química

Las subsecciones 2.2.4 y 2.2.5 tienen amplitud en su generalidad y pueden particularizarse para aplicarse a las familias de deformaciones, ecuación (5.1.7), de cada especie química,  $A, B, \dots, G$ . Como resultados de dichas aplicaciones podemos encontrar la **dilatación de la  $K$ -ésima especie química**,  $J_K$ :

$$J_K = \left| \frac{\partial \mathbf{f}_{Kx}}{\partial \mathbf{x}_{K0}} \right| = \frac{dV_K}{dV_{K0}}, \quad (5.1.16)$$

donde  $dV_K$  es un elemento diferencial del **volumen en la región másica  $\mathcal{V}_K(t)$  de la  $K$ -ésima especie química** en la configuración presente, en tanto que  $dV_{K0}$  es el elemento diferencial de volumen en la misma región másica en la configuración de referencia. La **derivada temporal de la dilatación de la  $K$ -ésima especie química**, determinada por un observador que se desplaza con el movimiento de las partículas materiales de la  $K$ -ésima especie química es:

$$\frac{d_K J_K}{dt} = J_K \nabla \cdot \mathbf{v}_K, \quad (5.1.17)$$

y el **teorema de transporte en una región másica de la  $K$ -ésima especie química**:

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}_K(t)} a_K dV_K = \int_{\mathcal{V}_K(t)} \frac{\partial a_K}{\partial t} dV_K + \int_{\partial V_K(t)} \mathbf{n} \cdot \mathbf{v}_K a_K dS_K. \quad (5.1.18)$$

Es conveniente aclarar que el **teorema generalizado de transporte**, expresado en tres de sus formas equivalentes, por las ecuaciones (2.2.25), (2.2.26) y (2.2.27), puede ser aplicado a la densidad volumétrica  $a_K$  de la variable de campo  $A_K$ , mediante un mapeo continuo y uno-a-uno  $\mathbf{f}_s(\mathbf{x}_0, t)$ , de la región  $\mathcal{V}_0$  que define las partículas materiales de la  $K$ -ésima especie, en la región arbitraria  $\mathcal{V}_s(t)$ .

## 5.2 Balances de masa de una especie química

### 5.2.1 Principio de balance de masa de una especie química

El **principio de balance de masa de la  $K$ -ésima especie química**, donde  $K = A, B, \dots, G$ , se puede postular diciendo que:

**LA RAPIDEZ TEMPORAL DE CAMBIO DE LA MASA DE UN CUERPO DE LA  $K$ -ÉSIMA ESPECIE QUÍMICA ES IGUAL A LA RAPIDEZ A LA CUAL SE GENERA (O CONSUME) MASA DE LA  $K$ -ÉSIMA ESPECIE POR REACCIONES QUÍMICAS.**

La cantidad de interés es la masa de la  $K$ -ésima especie química,  $M_K$ , contenida en una región másica de la  $K$ -ésima especie  $\mathcal{V}_K(t)$ . La propiedad intensiva de interés es la masa de la  $K$ -ésima especie **por unidad de volumen de la mezcla multicomponente**, es decir  $\rho_K$ , la **concentración másica de la  $K$ -ésima especie química**. Esta concentración no debe confundirse con la densidad de la especie  $K$ -ésima como una sustancia pura. Entonces:

$$M_K = \int_{\mathcal{V}_K(t)} \rho_K dV, \quad (5.2.1)$$

y sea  $r_K$  la **rapidez de producción de la especie química  $K$**  por unidad de volumen, causada por reacciones químicas homogéneas. **Si  $K$  es un reactivo**,  $r_K < 0$ . La aplicación del principio de balance de masa a la especie química  $K$ -ésima, se expresa entonces como:

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}_K(t)} \rho_K dV = \int_{\mathcal{V}_K(t)} r_K dV \quad (5.2.2)$$

La aplicación del teorema de transporte (2.2.28), seguido por la del teorema de la divergencia (1.6.7), permite obtener la integral de volumen:

$$\int_{\mathcal{V}_K(t)} \left( \frac{\partial \rho_K}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_K \mathbf{v}_K) - r_K \right) dV = 0 \quad (5.2.3)$$

Cuyo integrando debe ser cero, debido a la arbitrariedad de la región de integración (Revisar el ejercicio 3.1). Entonces formulamos el **balance diferencial de masa de la  $K$ -ésima especie química** de un fluido multicomponente, que participa en reacciones químicas homogéneas:

$$\frac{\partial \rho_K}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_K \mathbf{v}_K) - r_K = 0. \quad (5.2.4)$$

### 5.2.2 Condición de salto de masa de una especie química

Cuando la región másica  $\mathcal{V}_K(t)$  contiene dos fases inmiscibles denominadas aquí fase  $\beta$  y fase  $\gamma$ , ambas están en contacto a través de una subregión muy delgada donde las propiedades de la  $K$ -ésima especie química cambian abruptamente, desde sus valores típicos en la fase  $\beta$  hasta los típicos en la fase  $\gamma$ . Esta subregión interfacial para la  $K$ -ésima especie química es tan delgada, comparada con  $\mathcal{V}_K(t)$ , que puede asociarse a una **superficie singular**  $\mathcal{S}_K^{\beta\gamma}(t)$  en la que ocurre la discontinuidad o salto de los atributos de la  $K$ -ésima especie química. Es importante recordar la existencia de  $G$  especies químicas; es decir que existen  $G$  superficies singulares. Los cambios en la subregión interfacial están gobernados por fuerzas intermoleculares entre las diversas especies,

de modo que es razonable pensar que las  $G$  superficies singulares se aproximan a una sola que llamaremos la **superficie divisoria**  $\mathcal{S}^{\beta\gamma}(t)$ , a través de la cual están en contacto las subregiones  $\mathcal{V}_K^\beta(t)$  y  $\mathcal{V}_K^\gamma(t)$  que corresponden a las fases  $\beta$  y  $\gamma$ , respectivamente, y se distinguen por la suavidad en los cambios de sus atributos, al interior de cada fase o subregión.

Entonces la región másica de la  $K$ -ésima especie química es la unión de **tres subregiones que, en general, no conservan la masa**:  $\mathcal{V}_K(t) = \mathcal{V}_K^\beta(t) \cup \mathcal{S}^{\beta\gamma}(t) \cup \mathcal{V}_K^\gamma(t)$ , una de las cuales,  $\mathcal{S}^{\beta\gamma}(t)$ , es una superficie cuyo lugar geométrico está dado por una familia de ecuaciones paramétricas que, en general, no conservan la masa:

$$\mathbf{x} = \mathbf{f}^{\beta\gamma}(y_1, y_2, t) \quad (5.2.5)$$

donde  $y_a$ ;  $a = 1, 2$ , son coordenadas intrínsecas de la superficie. La derivada temporal de la Ecuación (5.2.5), en un punto fijo de la superficie,  $\mathbf{y} = \mathbf{y}_0 = \text{constante}$ , define la velocidad de dicha superficie divisoria, de modo que

$$\mathbf{w}^{\beta\gamma} = \left( \frac{\partial \mathbf{f}^{\beta\gamma}}{\partial t} \right)_{\mathbf{y}}, \quad (5.2.6)$$

y cualquier punto de  $\mathcal{S}^{\beta\gamma}(t)$  tiene también un vector normal unitario  $\mathbf{n}^{\beta\gamma}$  dirigido de la fase  $\beta$  a la fase  $\gamma$ . Dicho vector normal tiene sentido opuesto al del vector  $\mathbf{n}^{\gamma\beta}$ , el cuál está dirigido de la fase  $\gamma$  a la fase  $\beta$ , es decir que  $\mathbf{n}^{\gamma\beta} = -\mathbf{n}^{\beta\gamma}$ . La velocidad de un punto fijo en la superficie interfacial, es entonces  $\mathbf{w}^{\beta\gamma} = w^{\beta\gamma} \mathbf{n}^{\beta\gamma}$

Cuando existen **reacciones químicas heterogéneas**, las cuales se llevan a cabo en las interfases entre las dos fases, necesitamos reformular la aplicación anterior del principio de balance de masa, Ecuación (5.2.2), para incorporar un término que represente la **generación de masa de la especie  $K$ -ésima en la interfase**, que corresponde a lo producido por las reacciones heterogéneas.

Sea  $r_K^{\beta\gamma}$  la tasa o rapidez temporal de producción de la  $K$ -ésima especie por unidad de área, en la interfase que generan las fases  $\beta$  y  $\gamma$ . Entonces la expresión del balance integral de masa, Ecuación (5.2.2) adquiere un término adicional, como sigue:

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}_K(t)} \rho_K dV = \int_{\mathcal{V}_K(t)} r_K dV + \int_{\mathcal{S}^{\beta\gamma}(t)} r_K^{\beta\gamma} dS \quad (5.2.7)$$

Podemos ahora encontrar la condición de salto de masa de la  $K$ -ésima especie. Aquí la concentración másica  $\rho_K$  sufre una discontinuidad de escalón en la superficie divisoria  $\mathcal{S}^{\beta\gamma}(t)$  y se requiere dividir la región másica  $\mathcal{V}_K(t)$  en dos sub-regiones **no-másicas**, una para la fase  $\beta$  y la otra para la fase  $\gamma$ , es decir  $\mathcal{V}_K(t) = \mathcal{V}_K^\beta(t) + \mathcal{V}_K^\gamma(t)$ , en las cuales, tomadas individualmente, la concentración  $\rho_K$  es una función continua. Siguiendo de cerca el procedimiento de la subsección 3.1.2 podemos obtener la **condición de salto de masa de la  $K$ -ésima especie química**:

$$\rho_K^\beta (\mathbf{v}_K^\beta - \mathbf{w}^{\beta\gamma}) \cdot \mathbf{n}^{\beta\gamma} + \rho_K^\gamma (\mathbf{v}_K^\gamma - \mathbf{w}^{\beta\gamma}) \cdot \mathbf{n}^{\gamma\beta} = -r_K^{\beta\gamma}. \quad (5.2.8)$$

En esta expresión, el superíndice en los atributos  $A_K^\beta$  implica su valor límite acercándose a la interfase desde el interior de la fase indicada por el superíndice. Así:

$$A_K^\beta = \lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{f}^{\beta\gamma}} A_K(\mathbf{x}, t) \quad (5.2.9)$$

$$\mathbf{x} \in \mathcal{V}_K^\beta$$

es el valor límite de la propiedad  $A_K$  acercándose a la superficie divisoria  $\mathcal{S}^{\beta\gamma}(t)$  desde el interior de la fase  $\beta$ , en tanto que  $A_K^\gamma$  implica un proceso de límite similar al anterior, esta vez desde el interior de la fase  $\gamma$  hacia la superficie divisoria  $\mathcal{S}^{\beta\gamma}(t)$ .

Recordando que  $\mathbf{n}^{\beta\gamma} = -\mathbf{n}^{\gamma\beta}$  la ecuación (5.2.8) puede también escribirse como:

$$[\rho_K(\mathbf{v}_K - \mathbf{w}^{\beta\gamma})] \cdot \mathbf{n}^{\beta\gamma} = -r_K^{\beta\gamma}, \quad (5.2.10)$$

donde el paréntesis cuadrado es una notación muy usada para el salto de la cantidad entre paréntesis, es decir, su diferencia entre los valores límite acercándose a  $\mathcal{S}^{\beta\gamma}(t)$  desde la fase  $\beta$ , cuyo vector normal unitario externo es  $\mathbf{n}^{\beta\gamma}$ , menos los valores límite acercándose desde la fase  $\gamma$ , hacia cuyo interior apunta el vector normal unitario  $\mathbf{n}^{\beta\gamma}$ . Es conveniente señalar que, en esta notación de paréntesis cuadrado, las variables  $\rho_K$  y  $\mathbf{v}_K$  indican los valores límite de estas variables, sin la necesidad de aclararlo con el superíndice definido en la ecuación (5.2.9).

### 5.2.3 Balances en unidades de concentración molar

La concentración de una especie química se ha definido en términos de masa, como la concentración másica  $\rho_K$ , pero también puede expresarse en términos molares, para lo cual utilizamos la masa molecular  $M_K$ . La **concentración molar** se define como  $c_K = \rho_K/M_K$ . El **balance diferencial de masa de la especie K-ésima en unidades molares** resulta de aplicar la definición de  $c_K$  a la ecuación (5.2.4):

$$\frac{\partial c_K}{\partial t} + \nabla \cdot (c_K \mathbf{v}_K) = R_K, \quad (5.2.11)$$

donde  $R_K = r_K/M_K$  es la rapidez de producción de la especie  $K$ -ésima por reacciones químicas homogéneas, en unidades molares. Además, la condición de salto, ecuación (5.2.8), en unidades molares resulta:

$$c_K^\beta(\mathbf{v}_K^\beta - \mathbf{w}^{\beta\gamma}) \cdot \mathbf{n}^{\beta\gamma} + c_K^\gamma(\mathbf{v}_K^\gamma - \mathbf{w}^{\beta\gamma}) \cdot \mathbf{n}^{\gamma\beta} = -R_K^{\beta\gamma}, \quad (5.2.12)$$

donde  $R_K^{\beta\gamma} = r_K^{\beta\gamma}/M_K$  es la rapidez de producción de la especie  $K$ -ésima por reacciones químicas heterogéneas, en la superficie divisoria  $\mathcal{S}^{\beta\gamma}(t)$ , en unidades molares.

## 5.3 Cinemática de mezclas multicomponentes

### 5.3.1 Propiedades aditivas de fluidos multicomponentes

Consideremos el conjunto de las  $G$  especies químicas que componen el fluido multifásico; la suma de las concentraciones de todas las especies es la concentración total, ya sea en unidades molares o másicas. Ésta última es llamada la **densidad del fluido multicomponente**, o simplemente la **densidad**:

$$\rho = \rho_A + \rho_B + \dots + \rho_G = \sum_{K=A}^G \rho_K \quad (5.3.1)$$

y la primera es la **concentración molar total del fluido multicomponente**, o simplemente la **concentración total**:

$$c = c_A + c_B + \dots + c_G = \sum_{K=A}^G c_K. \quad (5.3.2)$$

La razón de la concentración másica de la  $K$ -ésima especie química entre la densidad es la **fracción masa de la  $K$ -ésima especie química**:  $\omega_K = \rho_K/\rho$ , en tanto que la razón de la

concentración molar de la  $K$ -ésima especie química entre la concentración total es la **fracción molar de la  $K$ -ésima especie química**:  $x_K = c_K/c$ .

Al dividir cada una de las relaciones (5.3.1) y (5.3.2), entre la densidad y la concentración total, respectivamente, encontramos dos relaciones, una para la **suma de las fracciones masa** de todas las especies:

$$\sum_{K=A}^G \omega_K = 1, \quad (5.3.3)$$

y otra para la **suma de sus fracciones molares**:

$$\sum_{K=A}^G x_K = 1. \quad (5.3.4)$$

Se pueden establecer relaciones entre las cantidades másicas y las molares a partir de las definiciones de la **concentración molar**  $c_K = \rho_K/M_K$  y de la de **masa molecular media**  $\bar{M} = \rho/c$ , de donde resulta que

$$\omega_K \bar{M} = x_K M_K; \quad (5.3.5)$$

además, sumando sobre todas las especies y considerando la propiedad (5.3.3), tenemos que

$$\bar{M} = \sum_{K=A}^G x_K M_K, \quad (5.3.6)$$

que se acostumbra utilizar también como definición de  $\bar{M}$ . Podemos sumar los balances diferenciales de masa de la especie  $K$ -ésima, para todas las especies del fluido multifásico. En unidades másicas, la ecuación (5.2.4) resulta

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{K=A}^G \rho_K + \nabla \cdot \sum_{K=A}^G \rho_K \mathbf{v}_K - \sum_{K=A}^G r_K = 0, \quad (5.3.7)$$

donde, al aplicar la ecuación (5.3.1), así como la **velocidad del fluido multicomponente promediada en la masa**, o simplemente la **velocidad promedio en masa**, definida por

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\rho} \sum_{K=A}^G \rho_K \mathbf{v}_K, \quad (5.3.8)$$

y la propiedad de **conservación de la masa total de un cuerpo multicomponente con reacciones químicas**, que se expresa en la sumatoria:

$$\sum_{K=A}^G r_K = 0, \quad (5.3.9)$$

obtenemos una ecuación formalmente equivalente a la ecuación de continuidad de un fluido puro, que podemos llamar el **balance diferencial de la masa total del fluido multicomponente**:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0. \quad (5.3.10)$$

Podemos también sumar los balances diferenciales de masa de las especies químicas, expresados en unidades molares por la ecuación (5.2.11), lo cual conduce a

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{K=A}^G c_K + \nabla \cdot \sum_{K=A}^G c_K \mathbf{v}_K = \sum_{K=A}^G R_K, \quad (5.3.11)$$

y de manera semejante al tratamiento del balance anterior, obtenemos el **balance diferencial molar total de un fluido multicomponente**:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (c \mathbf{V}) = R. \quad (5.3.12)$$

donde la **velocidad del fluido multicomponente promediada en moles** se define como

$$\mathbf{V} = \frac{1}{c} \sum_{K=A}^G c_K \mathbf{v}_K, \quad (5.3.13)$$

y la **tasa neta de producción de moles en un fluido multifásico con reacciones químicas homogéneas** se expresa en la sumatoria:

$$R = \sum_{K=A}^G R_K. \quad (5.3.14)$$

### 5.3.2 Flujo medio y difusión de especies en mezclas multicomponentes

En general, los flujos ocurren cruzando una sección transversal determinada por su área superficial y su vector unitario normal. Al dividir el flujo entre dicha área, obtenemos la densidad de flujo. Hay varias densidades de flujo que conviene definir en un fluido multifásico. Así la **densidad de flujo másico de la  $K$ -ésima especie química**,  $\mathbf{n}_K$ , es el producto

$$\mathbf{n}_K = \rho_K \mathbf{v}_K. \quad (5.3.15)$$

Definimos también la **densidad de flujo molar de la  $K$ -ésima especie química**,  $\mathbf{N}_K$ , como el producto

$$\mathbf{N}_K = c_K \mathbf{v}_K. \quad (5.3.16)$$

Mientras las velocidades de las especies químicas,  $\mathbf{v}_K, K = A, B, \dots, G$ , no son fácilmente observables, en la mayoría de los flujos multicomponentes la velocidad promedio en masa,  $\mathbf{v}$  en los líquidos y la velocidad promedio molar  $\mathbf{V}$  en los gases, pueden determinarse con facilidad. Entonces es conveniente referir a estas velocidades las densidades de flujo correspondientes, expresando las ecuaciones (5.3.15) y (5.3.16) como  $\mathbf{n}_K = \rho_K \mathbf{v} + \rho_K \mathbf{u}_K$  y  $\mathbf{N}_K = c_K \mathbf{V} + c_K \mathbf{U}_K$ , respectivamente. Aquí  $\mathbf{u}_K$  y  $\mathbf{U}_K$  son velocidades de la  $K$ -ésima especie química, relativas al **movimiento convectivo del fluido multifásico**, que fluye a las velocidades promedio  $\mathbf{v}$  y  $\mathbf{V}$ , respectivamente. Las

velocidades relativas determinan la diferencia del flujo de cada especie química en cuestión, con respecto al movimiento promedio, en términos másicos y molares, respectivamente, y corresponden al mecanismo de **transporte difusivo**, determinado por las **densidades de flujo difusivo**

$$\mathbf{j}_K = \rho_K \mathbf{u}_K = \rho_K (\mathbf{v}_K - \mathbf{v}) \quad (5.3.17)$$

en **unidades másicas** y

$$\mathbf{J}_K = c_K \mathbf{U}_K = c_K (\mathbf{v}_K - \mathbf{V}) \quad (5.3.18)$$

en **unidades molares**. Así, las **densidades de flujo másico y molar**, dadas por las ecuaciones (5.3.15) y (5.3.16), respectivamente, se pueden expresar, cada una de ellas, en términos de **una densidad de flujo convectivo**, fluyendo a la velocidad de la mezcla multicomponente, al que se superpone una **densidad de flujo difusivo** de cada una de las especies químicas. En unidades másicas tenemos:

$$\mathbf{n}_K = \rho_K \mathbf{v} + \mathbf{j}_K \quad (5.3.19)$$

y en unidades molares:

$$\mathbf{N}_K = c_K \mathbf{V} + \mathbf{J}_K, \quad (5.3.20)$$

con lo cual los balances diferenciales de masa de la  $K$ -ésima especie química, ecuaciones, (5.2.4) y (5.2.11) dan, respectivamente, :

$$\frac{\partial \rho_K}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_K \mathbf{v}) + \nabla \cdot \mathbf{j}_K = r_K \quad (5.3.21)$$

y

$$\frac{\partial c_K}{\partial t} + \nabla \cdot (c_K \mathbf{V}) + \nabla \cdot \mathbf{J}_K = R_K, \quad (5.3.22)$$

en unidades másicas y molares, respectivamente. Sumando los balances de masa anteriores, para todas las especies químicas, y comparándolos con las ecuaciones (5.3.10) y (5.3.12), o sumando las densidades de flujo difusivo, ecuaciones (5.3.17) y (5.3.18), igualmente para todas las especies químicas, vemos que

$$\sum_{K=A}^G \mathbf{j}_K = 0, \text{ y también } \sum_{K=A}^G \mathbf{J}_K = 0. \quad (5.3.23)$$

### 5.3.3 Condición de salto de masa de una mezcla multicomponente

Recordando la notación establecida en la Ecuación (5.2.9), entendiendo que las letras del alfabeto griego indican las fases y colocadas como **superíndices únicos** en las variables, representan los valores límite de tales variables, cuando se evalúan acercándose a la superficie divisoria desde el interior de la fase indicada por el superíndice. En tanto que, los superíndices dobles, como en  $A^{\beta\gamma}$  indican atributos de la superficie interfacial, por ejemplo  $\mathbf{w}^{\beta\gamma}$  es la velocidad de un punto fijo de la superficie interfacial. Así, la **densidad de flujo másico, o flux másico de la  $K$ -ésima especie química hacia una interfase**, expresada en **unidades de masa** es:

$$\rho_K^\beta (\mathbf{v}_K^\beta - \mathbf{w}^{\beta\gamma}), \quad (5.3.24)$$

es decir, equivale al producto de los valores límite de la densidad parcial  $\rho_K$ , acercándose a la interfase desde la fase  $\beta$ , que indicamos como  $\rho_K^\beta$ , multiplicada por su velocidad relativa con respecto a la velocidad de la superficie divisoria o interfase,  $(\mathbf{v}_K^\beta - \mathbf{w}^{\beta\gamma})$ , que puede también expresarse en **unidades molares** como:

$$c_K^\beta (\mathbf{v}_K^\beta - \mathbf{w}^{\beta\gamma}) \quad (5.3.25)$$

de modo que la **condición de salto de masa** se puede expresar en **unidades másicas**, como la ecuación (5.2.8), o en unidades molares, como la ecuación (5.2.11). Entonces, al sumar las condiciones de salto de masa de todas las especies químicas, obtenemos condiciones de salto de la mezcla de todas las especies químicas, que son:

$$\sum_{K=A}^G \rho_K^\beta (\mathbf{v}_K^\beta - \mathbf{w}^{\beta\gamma}) \cdot \mathbf{n}^{\beta\gamma} + \sum_{K=A}^G \rho_K^\gamma (\mathbf{v}_K^\gamma - \mathbf{w}^{\beta\gamma}) \cdot \mathbf{n}^{\gamma\beta} = 0, \quad (5.3.26)$$

o en unidades molares

$$\sum_{K=A}^G c_K^\beta (\mathbf{v}_K^\beta - \mathbf{w}^{\beta\gamma}) \cdot \mathbf{n}^{\beta\gamma} + \sum_{K=A}^G c_K^\gamma (\mathbf{v}_K^\gamma - \mathbf{w}^{\beta\gamma}) \cdot \mathbf{n}^{\gamma\beta} = - \sum_{K=A}^G R_K^{\beta\gamma}, \quad (5.3.27)$$

En la ecuación (5.3.26) el lado derecho de la igualdad es igual a cero, debido al principio de **conservación de la masa entre los reactivos y los productos de las reacciones químicas**:

$$\sum_{K=A}^G r_K^{\beta\gamma} = 0, \quad (5.3.28)$$

en tanto que, en la ecuación (5.3.27), la **tasa de generación neta de moles, debido a las reacciones químicas heterogéneas** en la superficie divisoria es la cantidad

$$\sum_{K=A}^G R_K^{\beta\gamma}, \quad (5.3.29)$$

**cuyo negativo es la tasa de consumo neto de moles** por reacciones químicas heterogéneas en la región interfacial, que es igual a la suma de los flujos molares que ambas fases aportan a la interfase, como se aprecia en el lado izquierdo del balance molar de salto de masa en unidades molares (5.3.27).

## 5.4 Cinemática de cuerpos multicomponentes

En la sección 5.3, al tratar el concepto de **mezcla multicomponente** enfatizamos el sentido aditivo de las contribuciones de las especies químicas. Así han surgido los conceptos de densidad de la mezcla y concentración total, ecuaciones (5.3.1) y (5.3.2), la definición de la masa molecular media,  $\bar{M} = \rho/c$  y los conceptos de fracción masa y fracción molar, entre otros. En esta sección revisamos y compatibilizamos la sección anterior con el concepto de **cuerpo multicomponente** y sus consecuencias, como base de la descripción cinemática y la dinámica de los fluidos multicomponentes en sí mismos, no como resultado exclusivo de las propiedades aditivas sobre las especies que componen el fluido, aunque todavía de acuerdo con los siguientes principios, que Truesdell (1973) califica como *metafísicos*:

1. *Todas las propiedades de la mezcla deben ser consecuencias matemáticas de las propiedades de los componentes.*

2. Para describir el movimiento de uno de los componentes, podemos imaginar que lo distinguimos del resto de la mezcla, aunque permitiéndonos describir adecuadamente sus interacciones con los otros componentes.
3. El movimiento de la mezcla está regido por las mismas ecuaciones que las de un cuerpo simple.

Si lleváramos la **teoría mecánica de las mezclas multicomponentes** al análisis de la **dinámica**, requeriríamos establecer relaciones teóricas entre los esfuerzos y las rapidezces de deformación de cada una de las especies químicas, como han hecho algunos autores [Truesdell y Toupin, 1960; Truesdell, 1962; Bowen, 1967; Müller, 1968], sin embargo, el hecho de que no se haya podido realizar un sólo experimento para medir la relación esfuerzo-rapidez de deformación de las especies químicas individuales en un fluido multicomponente [Slattery, 1999], desmotiva esta alternativa en un texto que pretende abordar la teoría debido a sus consecuencias prácticas.

El enfoque alternativo que proponemos en esta sección está basado en el **concepto de cuerpo multicomponente**, el cual consiste en considerar los fluidos multicomponentes como cuerpos complejos compuestos por **pseudopartículas materiales**,  $\bar{\xi}$ , cuya velocidad es la del fluido multicomponente promediada en la masa, definida por la ecuación (5.3.8). Esta representación del cuerpo multicomponente, a partir de su velocidad, es la base para una descripción mecánica de los fluidos multicomponentes, que satisface el tercer principio enunciado arriba. Consta de una cinemática que adopta y reinterpreta los conceptos de la cinemática de las mezclas multicomponentes de la sección 5.3, donde el movimiento individual de las especies químicas se representa por su diferencia con respecto al movimiento del cuerpo multicomponente (su término difusivo). Así, en vez de abordar el estudio de las relaciones de los esfuerzos-tasas de deformación, para cada una de las especies químicas, se requiere elaborar relaciones de comportamiento para las densidades de flujo difusivo de cada una de dichas especies y, a la vez, determinar la relación de los esfuerzos-tasas de deformación para el cuerpo multicomponente en su conjunto, incorporando su dependencia con respecto a la composición química de la mezcla.

#### 5.4.1 El movimiento de cuerpos multicomponentes

El **fluido multicomponente** es un cuerpo  $\bar{\mathcal{C}}$ , compuesto por la unión de los cuerpos de todas las especies químicas presentes,  $A, B, \dots, G$ , ver ecuación (5.1.1), de modo que:

$$\bar{\mathcal{C}} = \mathcal{C}_A \cup \mathcal{C}_B \cup \dots \cup \mathcal{C}_G, \quad (5.4.1)$$

El **cuerpo multicomponente**  $\bar{\mathcal{C}}$  también es equivalente a un conjunto cuyos elementos son **pseudocuerpos puntuales multicomponentes** o **pseudopartículas materiales multicomponentes**  $\bar{\xi}$ , tales que

$$\bar{\mathcal{C}} = \{\bar{\xi}\}. \quad (5.4.2)$$

Estas pseudopartículas satisfacen mapeos uno-a-uno en cierta región del espacio euclidiano  $\mathbb{E}^3$ , y propiedades que permiten definir sus configuraciones,  $\mathbf{x} = \bar{\mathbf{f}}(\bar{\xi})$ , sus movimientos  $\bar{\mathbf{f}}(\bar{\xi}, t)$  y sus familias de deformaciones  $\bar{\mathbf{f}}(\mathbf{x}_0, t)$ , así como sus respectivas inversas. Podemos **definir unívocamente las pseudopartículas materiales multicomponentes a partir de su velocidad**, la cual coincide con la velocidad promediada en la masa del fluido multicomponente, dada por la ecuación (5.3.8), es decir que, por definición:

$$\left( \frac{\partial \bar{\mathbf{f}}}{\partial t} \right)_{\bar{\xi}} = \frac{d\bar{\mathbf{f}}}{dt} \doteq \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = \sum_{K=A}^G \omega_K \mathbf{v}_K. \quad (5.4.3)$$

La velocidad de esta definición también puede ser usada para determinar la **derivada material multicomponente** de cualquier propiedad  $A_K(\mathbf{x}, t)$ , a partir de la ecuación (5.1.12), donde:

$$\frac{D_{\mathbf{v}}A_K}{Dt} = \frac{d_{(\mathbf{v})}A_K}{dt} = \left( \frac{\partial A_K}{\partial t} \right)_{\xi} = \frac{\partial A_K}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla A_K, \quad (5.4.4)$$

que puede ser usada, junto con la ecuación (5.1.14), para encontrar la relación:

$$\frac{d_K A_K}{dt} - \frac{d_{(\mathbf{v})}A_K}{dt} = \mathbf{u}_K \cdot \nabla A_K, \quad (5.4.5)$$

donde se ha sustituido la velocidad de difusión  $\mathbf{u}_K = \mathbf{v}_K - \mathbf{v}$ , definida en la ecuación (5.3.17). La ecuación (5.4.5) indica que la rapidez temporal de cambio de una propiedad  $A_K$  moviéndose a la velocidad de las partículas materiales de la  $K$ -ésima especie,  $\xi_K$ , menos la rapidez temporal de cambio de la misma propiedad, moviéndose a la velocidad de las partículas materiales multicomponentes  $\xi$ , equivale al adelanto o retraso de la  $K$ -ésima especie, con respecto al movimiento de las partículas materiales multicomponentes, por el efecto de difusión.

#### 5.4.2 Teorema de transporte para cuerpos multicomponentes

Bajo las consideraciones de la subsección anterior, podemos elaborar formas específicas de la dilatación del cuerpo multicomponente,  $J_u(t)$  y del teorema de transporte para una **región multicomponente**  $\mathcal{V}_u(t)$ , que puede derivarse del teorema generalizado de transporte desarrollado en el capítulo 2, quedando como

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}_u(t)} a dV = \int_{\mathcal{V}_u(t)} \left( \frac{d_{(\mathbf{v})}a}{dt} + a \nabla \cdot \mathbf{v} \right) dV = \int_{\mathcal{V}_u(t)} \frac{\partial a}{\partial t} dV + \oint_{\partial \mathcal{V}_u(t)} a \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS, \quad (5.4.6)$$

donde la **región**  $\mathcal{V}_u(t)$  **no es una región másica en sentido estricto**, puesto que permite la difusión de las especies químicas a través de la frontera  $\partial \mathcal{V}_u(t)$ . Sin embargo, al desplazarse las pseudopartículas del cuerpo multicomponente a la velocidad convectiva promedio, definida por la ecuación (5.4.3), satisface una condición: que **el flujo difusivo que sale de la región  $\mathcal{V}_u(t)$  es igual al que entra**, resultando así una región que **conserva la masa en un sentido laxo**, puesto que **no conserva las partículas materiales inicialmente identificadas en ella, pero sí la cantidad de masa contenida en la región multicomponente  $\mathcal{V}_u(t)$** .

#### 5.4.3 Conservación de la masa en flujos multicomponentes

La aplicación de estos instrumentos al **principio de conservación de la masa de un fluido multicomponente**, expresado como:

**LA MASA DE UN CUERPO MULTICOMPONENTE NO DEPENDE DEL TIEMPO,**

conduce a la **ecuación de continuidad para un fluido multicomponente**, formalmente coincidente con la ecuación (5.3.10), donde la densidad  $\rho$  está dada por la ecuación (5.3.1) y la velocidad  $\mathbf{v}$  por la ecuación (5.4.3). Esta velocidad coincide formalmente con la definición (5.3.8), con lo cual tenemos la ecuación de continuidad para un fluido multicomponente:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0. \quad (5.4.7)$$

Sin embargo, cuando la región másica multicomponente  $\mathcal{V}_u(t)$  contiene regiones interfaciales consideradas como superficies singulares, coincidentes con la superficie divisoria  $\mathcal{S}^{\beta\gamma}(t)$ , la región multicomponente equivale al conjunto:  $\mathcal{V}_u(t) = \mathcal{V}_u^{\beta}(t) \cup \mathcal{S}^{\beta\gamma}(t) \cup \mathcal{V}_u^{\gamma}(t)$ , donde las subregiones

$\mathcal{V}_u^\beta(t)$  y  $\mathcal{V}_u^\gamma(t)$  no conservan la masa y su tratamiento requiere, nuevamente, de alguna de las formas del teorema generalizado de transporte, ecuaciones (2.2.25), (2.2.26) o (2.2.27), específicamente en lo referente al tratamiento de la superficie divisoria como una superficie de discontinuidad que no contiene masa.

Efectuando un análisis similar al que condujo a la condición de salto de masa, en el capítulo 3, podemos llegar a la condición de salto de masa del fluido multicomponente, en la interfase entre las fases  $\beta$  y  $\gamma$ :

$$\rho^\beta(\mathbf{v}^\beta - \mathbf{w}^{\beta\gamma}) \cdot \mathbf{n}^{\beta\gamma} + \rho^\gamma(\mathbf{v}^\gamma - \mathbf{w}^{\beta\gamma}) \cdot \mathbf{n}^{\gamma\beta} = 0, \text{ para } \mathcal{S}^{\beta\gamma}(t), \quad (5.4.8)$$

donde la letra griega en la posición de superíndice único indica el límite definido por la ecuación (5.2.9) y el doble superíndice indica que la cantidad es un atributo de la interfase. Podemos comparar la condición de salto de masa del fluido multicomponente, ecuación (5.4.8), con la condición de salto de masa de la mezcla multicomponente, expresada de la sumatoria sobre todas las especies, ecuación (5.3.26). En efecto, si sustituimos la densidad del fluido multicomponente por la suma de densidades parciales, ecuación (5.3.1), en la ecuación (5.4.8) y luego la restamos de la ecuación (5.3.26), tenemos:

$$\sum_{K=A}^G \rho_K^\beta(\mathbf{v}_K^\beta - \mathbf{v}^\beta) \cdot \mathbf{n}^{\beta\gamma} + \sum_{K=A}^G \rho_K^\gamma(\mathbf{v}_K^\gamma - \mathbf{v}^\gamma) \cdot \mathbf{n}^{\gamma\beta} = 0, \quad (5.4.9)$$

donde los términos corresponden a la definición de los fluxes difusivos, ecuación (5.3.17), cuyas sumatorias son cero, de acuerdo a la ecuación (5.3.23), es decir que cada una de las dos sumatorias en (5.4.9) es cero:

$$\begin{aligned} \sum_{K=A}^G \mathbf{j}_K^\beta \cdot \mathbf{n}^{\beta\gamma} &= \sum_{K=A}^G \rho_K^\beta(\mathbf{v}_K^\beta - \mathbf{v}^\beta) \cdot \mathbf{n}^{\beta\gamma} = 0, \\ \sum_{K=A}^G \mathbf{j}_K^\gamma \cdot \mathbf{n}^{\gamma\beta} &= \sum_{K=A}^G \rho_K^\gamma(\mathbf{v}_K^\gamma - \mathbf{v}^\gamma) \cdot \mathbf{n}^{\gamma\beta} = 0, \end{aligned} \quad (5.4.10)$$

#### 5.4.4 Cantidades cinemáticas tensoriales de cuerpos multicomponentes

Otros resultados importantes de la cinemática de los fluidos multicomponentes son los tensores de deformación, de rapidez de deformación y de vorticidad, que pueden encontrarse por analogía con los desarrollos de similares objetos de la cinemática de las sustancias puras, realizados en la sección 2.3. Los resultados son formalmente equivalentes, pero el significado de la velocidad empleada es el de la **velocidad promediada en la masa del fluido multicomponente**, definida por la ecuación (5.3.8) y aplicada a los cuerpos multicomponentes en la ecuación (5.4.3).

El **tensor de deformación de un cuerpo multicomponente**  $\boldsymbol{\gamma}$ , está dado por la expresión:

$$\boldsymbol{\gamma} = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{y} + \nabla \mathbf{y}^T + \nabla \mathbf{y} \cdot \nabla \mathbf{y}^T), \quad (5.4.11)$$

donde  $\mathbf{y}$  es el **vector de desplazamiento** de una pseudopartícula material multicomponente  $\zeta$ , con relación a dos direcciones  $d\mathbf{x}'_{(1)}$  y  $d\mathbf{x}'_{(2)}$ , en su configuración deformada (al tiempo  $t'$ ), con respecto a las direcciones arbitrarias  $d\mathbf{x}_{(1)}$  y  $d\mathbf{x}_{(2)}$ , en su configuración original (al tiempo  $t$ ). De modo que la proyección de una de estas direcciones en la otra en la configuración deformada menos la misma proyección en la configuración original, es una medida de la deformación, y corresponde a la aplicación del tensor de deformación sobre ambas direcciones originales, es decir:

$$d\mathbf{x}'_{(1)} \cdot d\mathbf{x}'_{(2)} - d\mathbf{x}_{(1)} \cdot d\mathbf{x}_{(2)} = 2\boldsymbol{\gamma} : d\mathbf{x}_{(2)}d\mathbf{x}_{(1)}. \quad (5.4.12)$$

La rapidez temporal de cambio de la deformación de un cuerpo multicomponente se puede encontrar como el límite del cociente incremental de la relación (5.4.12), con respecto al tiempo, siguiendo el procedimiento desarrollado en la subsección 2.3, para obtener:

$$\frac{d}{dt} (d\mathbf{x}_{(1)} \cdot d\mathbf{x}_{(2)}) = 2\dot{\boldsymbol{\gamma}} : d\mathbf{x}_{(2)} d\mathbf{x}_{(1)}, \quad (5.4.13)$$

donde  $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$  es el **tensor de rapidez de deformación de un cuerpo multicomponente**, definido por

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \lim_{t' \rightarrow t} \left( \frac{\boldsymbol{\gamma}}{t' - t} \right) = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T). \quad (5.4.14)$$

Definimos ahora la **diada de rotación local de un cuerpo multicomponente**  $\mathbf{R}$ , tal que

$$\mathbf{R} = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{y} - \nabla \mathbf{y}^T), \quad (5.4.15)$$

de modo que

$$d\mathbf{x}'_{(1)} \cdot d\mathbf{x}'_{(2)} - d\mathbf{x}'_{(2)} \cdot d\mathbf{x}'_{(1)} = 2\mathbf{R} : d\mathbf{x}_{(2)}^0 d\mathbf{x}_{(1)}^0. \quad (5.4.16)$$

y definimos el **tensor de vorticidad de un cuerpo multicomponente**  $\mathbf{W}$ , como la rapidez temporal de cambio de la diada de rotación  $\mathbf{R}$ :

$$\mathbf{W} = \lim_{t' \rightarrow t} \left( \frac{\mathbf{R}}{t' - t} \right) = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{v} - \nabla \mathbf{v}^T). \quad (5.4.17)$$

Quedan como ejercicios desarrollar los detalles de las relaciones de esta subsección, así como explorar el significado físico de las componentes rectangulares de cada uno de los tensores, la definición de la **vorticidad de un cuerpo multicomponente** y su relación con el tensor de vorticidad  $\mathbf{W}$ .

## 5.5 Dinámica de cuerpos multicomponentes

### 5.5.1 Leyes fundamentales del flujo de cuerpos multicomponentes

De manera semejante al desarrollo de la dinámica de los fluidos simples o sustancias puras, las leyes de Euler, aplicadas a los cuerpos multicomponentes, conducen a leyes de Cauchy para las partículas materiales multicomponentes  $\bar{\xi}$  del fluido multicomponente, formalmente equivalentes a las ecuaciones (3.2.5) y (3.2.6). Así la **primera ley de Euler**:

**EN UN SISTEMA INERCIAL, LA RAPIDEZ TEMPORAL DE CAMBIO DEL ÍMPETU DE UN CUERPO MULTICOMPONENTE ES IGUAL A LA SUMA DE LAS FUERZAS QUE ACTÚAN SOBRE EL CUERPO.**

conduce a la primera ley de Cauchy o **balance diferencial del ímpetu para el fluido multicomponente**, formalmente equivalente a la ecuación (3.3.2):

$$\rho \mathbf{a} = -\nabla \cdot \boldsymbol{\pi} + \rho \mathbf{f}, \quad (5.5.1)$$

donde  $\mathbf{a}$  es la aceleración del cuerpo fluido multicomponente,  $\boldsymbol{\pi}$  el tensor de esfuerzos del fluido multicomponente y  $\mathbf{f}$  no depende de la composición del fluido o es el promedio ponderado de las

fuerzas volumétricas por unidad de masa, cuando éstas son distintas para los diversos componentes:

$$\mathbf{f} = \sum_{K=A}^G \omega_K \mathbf{f}_K. \quad (5.5.2)$$

En una superficie singular, la **condición de salto del ímpetu del cuerpo multicomponente** satisface la expresión:

$$\rho^\beta \mathbf{v}^\beta (\mathbf{v}^\beta - \mathbf{w}^{\beta\gamma}) \cdot \mathbf{n}^{\beta\gamma} - \boldsymbol{\pi}^{\beta\gamma} \cdot \mathbf{n}^{\beta\gamma} + \rho^\gamma \mathbf{v}^\gamma (\mathbf{v}^\gamma - \mathbf{w}^{\beta\gamma}) \cdot \mathbf{n}^{\gamma\beta} - \boldsymbol{\pi}^{\gamma\beta} \cdot \mathbf{n}^{\gamma\beta} = 0. \quad (5.5.3)$$

Además, la **segunda ley de Euler**, Ecuación (3.2.6) que se puede enunciar diciendo que:

**EN UN SISTEMA INERCIAL, LA RAPIDEZ TEMPORAL DE CAMBIO DEL MOMENTO DEL ÍMPETU DE UN CUERPO MULTICOMPONENTE ES IGUAL A LA SUMA DE LOS MOMENTOS DE TODAS LAS FUERZAS QUE ACTÚAN SOBRE EL CUERPO.**

conduce a la segunda ley de Cauchy o **condición de simetría del tensor de esfuerzos del fluido multicomponente**:

$$\boldsymbol{\pi} = \boldsymbol{\pi}^T. \quad (5.5.4)$$

Estos dos resultados serán complementados por relaciones de comportamiento para el tensor de esfuerzos, adecuadas a diversas clases o grupos de fluidos multicomponentes, cuyos parámetros serán, en general, funciones de las concentraciones de los componentes.

Aplica también un **principio de equilibrio local** que puede enunciarse como:

**EL ESTADO TERMODINÁMICO DE CADA PARTÍCULA MATERIAL MULTICOMPONENTE,  $\bar{\xi}$ , ES UN ESTADO DE EQUILIBRIO.**

La aplicación de este principio hace posible utilizar relaciones entre las variables termodinámicas en la forma de **ecuaciones de estado térmicas para mezclas multicomponentes**, de la forma:

$$f(P, T, \rho_A, \rho_B, \dots, \rho_G) = 0, \quad (5.5.5)$$

como, en particular, la ecuación para una **mezcla ideal de gases**:

$$P = cRT \quad (5.5.6)$$

donde la concentración total,  $c$ , está dada por la ecuación (5.3.2). Una mezcla ideal de gases cumple una condición adicional: la energía interna del fluido multicomponente a una temperatura dada,  $U(T)$ , es la suma ponderada de las correspondientes a cada gas puro a esa temperatura,  $c_K \tilde{U}_K(T)$ , es decir que

$$U(T) = \sum_{K=A}^G c_K \tilde{U}_K(T) \quad (5.5.7)$$

donde  $\tilde{U}_K(T)$  es la energía interna molar de la  $K$ -ésima especie química pura a la temperatura dada.

### 5.5.2 Balances de energía de cuerpos fluidos multicomponentes

#### Ecuación de la energía cinética

Al efectuar el producto punto de la velocidad del fluido multicomponente  $\mathbf{v}$ , con su balance de momentum, ecuación (5.5.1), obtenemos una ecuación para la energía cinética del cuerpo multicomponente:

$$\rho \mathbf{v} \cdot \frac{D_v \mathbf{v}}{Dt} = -\mathbf{v} \cdot \nabla \cdot \boldsymbol{\pi} + \rho \sum_{K=A}^G \omega_K \mathbf{v} \cdot \mathbf{f}_K, \quad (5.5.8)$$

que puede ser re-ordenada para obtener:

$$\rho \frac{D_v}{Dt} \left( \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \right) = -\nabla \cdot (\boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{v}) + \boldsymbol{\pi} : \nabla \mathbf{v} + \sum_{K=A}^G \rho_K \mathbf{v} \cdot \mathbf{f}_K. \quad (5.5.9)$$

Esta ecuación de la **energía cinética del cuerpo multicomponente**  $\bar{\xi}$  es equivalente a la que se obtendría proponiendo un principio de balance de energía cinética.

#### Balance de energía total

También es posible establecer un principio de balance más amplio, para la energía total, entendida como la energía cinética más la energía interna. El principio de balance de la energía total puede expresarse diciendo que:

**LA RAPIDEZ TEMPORAL DE CAMBIO DE LA ENERGÍA CINÉTICA MÁS LA ENERGÍA INTERNA DE UN CUERPO MULTICOMPONENTE, EN UN SISTEMA COORDENADO INERCIAL, ES IGUAL AL FLUJO DE TRABAJO DE LAS FUERZAS ACTUANDO EN LA FRONTERA DEL CUERPO, MÁS EL CALENTAMIENTO DESDE LOS ALREDEDORES, MÁS LA RAPIDEZ DE TRABAJO REALIZADO POR LAS FUERZAS EXTERNAS SOBRE LAS DIVERSAS COMPONENTES O ESPECIES MÁS LA RAPIDEZ DE PRODUCCIÓN O CONSUMO DE ENERGÍA TÉRMICA ASOCIADA A LAS REACCIONES QUÍMICAS.**

A continuación aplicamos este balance al cuerpo  $\mathcal{C}$ , que ocupa la región  $\mathcal{V}_u(t)$  y está limitada por la superficie cerrada  $\partial \mathcal{V}_u(t)$ :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}_u(t)} \rho \left( \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \hat{U} \right) dV &= - \oint_{\partial \mathcal{V}_u(t)} \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{v} dS - \oint_{\partial \mathcal{V}_u(t)} \mathbf{n} \cdot \mathbf{q} dS \\ &+ \int_{\mathcal{V}_u(t)} \sum_{K=A}^G \rho_K \mathbf{v}_K \cdot \mathbf{f}_K dV + \int_{\mathcal{V}_u} \sum_{K=A}^G r_K Q_K dV. \end{aligned} \quad (5.5.10)$$

Aquí es posible aplicar el procedimiento seguido a lo largo de este escrito, para incorporar todos los términos en una sola integral de volumen y obtener, finalmente, el **balance de energía total** aplicado al cuerpo puntual multicomponente  $\bar{\xi}$ :

$$\rho \frac{D_v}{Dt} \left( \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \hat{U} \right) = -\nabla \cdot (\boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{v}) - \nabla \cdot \mathbf{q} + \sum_{K=A}^G \rho_K \mathbf{v}_K \cdot \mathbf{f}_K + \sum_{K=A}^G r_K Q_K. \quad (5.5.11)$$

Cuando de este balance de energía total restamos la ecuación de la energía cinética (5.5.9), obtenemos una ecuación para la **energía interna del cuerpo multicomponente**  $\bar{\xi}$ :

$$\rho \frac{D_v \hat{U}}{Dt} = -P \nabla \cdot \mathbf{v} - \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} - \nabla \cdot \mathbf{q} + \sum_{K=A}^G \mathbf{j}_K \cdot \mathbf{f}_K + \sum_{K=A}^G r_K Q_K, \quad (5.5.12)$$

donde se han usado las igualdades  $\boldsymbol{\pi} = P \mathbf{1} + \boldsymbol{\tau}$  y  $\mathbf{j}_K = \rho_K (\mathbf{v}_K - \mathbf{v})$ . La ecuación (5.5.12) indica que la rapidez temporal de cambio de la energía interna de una partícula multicomponente  $\bar{\xi}$  resulta

de (1) la pérdida o ganancia de rapidez de trabajo por compresión o expansión más la pérdida de rapidez de trabajo por disipación viscosa, más el flujo de calor, más la disipación de energía por la difusión en los campos externos, más la producción o consumo de energía térmica por las reacciones químicas.

**Ejercicio 5.1** (a) Encuentra el balance de energía interna, ecuación (5.5.12), de acuerdo al procedimiento sugerido en el párrafo que sigue a dicha ecuación. (b) Establece el principio de balance de la energía interna de un cuerpo multicomponente, a semejanza del principio enunciado en la subsección 4.2.1 para un fluido puro, y encuentra la ecuación (5.5.12) por medio del procedimiento seguido en dicha subsección. ■

### 5.5.3 Relaciones de comportamiento para el tensor de esfuerzos

La densidad de las fuerzas de contacto sobre las partículas materiales del pseudocuerpo multicomponente por unidad de área se representan en el tensor de esfuerzos  $\boldsymbol{\pi}$  y su tratamiento es análogo al de los fluidos puros, para determinar su funcionalidad con la presión y el tensor rapidez de deformación  $\boldsymbol{\dot{\gamma}}$ , definido por la ecuación (5.4.14). De hecho, es frecuente encontrarnos con **relaciones de comportamiento para mezclas multicomponentes que son tratadas como fluidos puros**, a excepción de la **dependencia de los parámetros con respecto a la composición química de la mezcla**, además de su dependencia con la presión y la temperatura. Tal es el caso de la estimación de la viscosidad de mezclas de gases, la determinación experimental de la viscosidad de soluciones y mezclas de líquidos e incluso la determinación de los parámetros reológicos de suspensiones concentradas, que no son propiamente mezclas multicomponentes como las que tratamos en este capítulo, sino mezclas multifásicas dispersas, que no cumplen la condición de miscibilidad, que distingue las **mezclas** también llamadas **homogéneas** de las **heterogéneas** o multifásicas.

Como en los fluidos puros, los esfuerzos de los cuerpos multicomponentes suman una contribución hidrostática, relacionada con la presión y una contribución viscosa, relacionada con el tensor de esfuerzos viscosos (ver subsección 3.4.1):

$$\boldsymbol{\pi} = P \mathbf{1} + \boldsymbol{\tau}. \quad (5.5.13)$$

Los **fluidos de Stokes multicomponentes** tienen una relación cuadrática de los esfuerzos viscosos con la rapidez de deformación (ver subsección 3.4.2):

$$\boldsymbol{\tau} = \alpha(x_A, x_B, \dots, x_G) \mathbf{1} + \beta(x_A, x_B, \dots, x_G) \boldsymbol{\dot{\gamma}} + \delta(x_A, x_B, \dots, x_G) \boldsymbol{\dot{\gamma}} \cdot \boldsymbol{\dot{\gamma}}, \quad (5.5.14)$$

y en particular, los **fluidos newtonianos multicomponentes** satisfacen una relación lineal entre el tensor de esfuerzos  $\boldsymbol{\pi}$  y el tensor rapidez de deformación  $\boldsymbol{\dot{\gamma}}$ , (ver subsección 3.4.3):

$$\boldsymbol{\pi} = (P + \lambda \nabla \cdot \mathbf{v}) \mathbf{1} - \mu(x_A, x_B, \dots, x_G) \boldsymbol{\dot{\gamma}}. \quad (5.5.15)$$

Como ya se ha indicado en la subsección 3.4.3, el coeficiente  $\lambda$  es difícil de obtener, aún para los fluidos puros. Para los fluidos multicomponentes no tenemos mayor información sobre su estimación y simplemente aplicaremos, por analogía, lo dicho en esa subsección.

## 5.6 Relaciones de comportamiento para fluxes difusivos

Al inicio de la sección 5.3 exponemos cómo los movimientos de las especies químicas individuales se establecen desde sus diferencias con el movimiento de la mezcla multicomponente, que coincide con el movimiento del cuerpo multicomponente  $\boldsymbol{\xi}$ . Dichas diferencias se representan por medio de relaciones de comportamiento para las densidades de los flujos difusivos, o fluxes

difusivos, de cada una de las especies químicas del fluido multicomponente. Las relaciones de comportamiento están **gobernadas por las fuerzas intermoleculares, entre las diversas especies químicas** del fluido. Podemos escoger sistemas deliberadamente idealizados para proponer la forma de las relaciones deseadas, siguiendo el procedimiento de Maxwell y Stefan, a partir del transporte de momentum entre dos especies distintas, así como, alternativamente, el procedimiento de la difusión binaria fickeana, para luego extenderlo a la difusión de sistemas multicomponentes, considerando tres opciones de fuerzas impulsoras del fenómeno de la difusión química ordinaria: la **difusión fickeana**, donde la fuerza impulsora de la difusión de la  $K$ -ésima especie es el gradiente de concentración de la misma  $K$ -ésima especie, la **difusión de Maxwell-Stefan**, donde la fuerza impulsora de la difusión de la  $K$ -ésima especie es la fuerza resultante de las interacciones moleculares (binarias) entre dicha especie y todas las otras especies y, finalmente, la **difusión termodinámica**, llamada así porque la fuerza impulsora tiene mayor inmediatez con las variables termodinámicas, al considerar la energía libre de Gibbs como el origen de la difusión. La difusión termodinámica define la fuerza impulsora de la  $K$ -ésima especie como la fuerza resultante de los gradientes de los potenciales químicos de todas las otras especies.

El análisis de la difusión suele desarrollarse en unidades másicas o en unidades molares. Por una parte, resulta conveniente utilizar la composición en masa, ya que la velocidad de flujo de los líquidos equivale a una velocidad media ponderada en la masa, considerando todas las especies químicas. Esta velocidad convectiva es conocida como la **velocidad hidrodinámica, velocidad baricéntrica o velocidad másica de flujo**,  $v$ , ecuación (5.4.3). Por otra parte, **tanto las reacciones químicas como las cargas iónicas**, a ser tratadas en el próximo capítulo, **son proporcionales al número de moles, al combinarse de acuerdo con sus proporciones estequiométricas**. La velocidad de flujo apropiada a la expresión de la masa en cantidades molares [gmol], es una velocidad media ponderada en el número de moles de todas las especies químicas participantes, conocida como la **velocidad molar media de flujo**  $V$  que es, en general, distinta de la velocidad hidrodinámica, aunque puedan tener valores cercanos, lo cual ocurre cuando las especies tienen masas molares  $M_I, M_K$ , cuantitativamente cercanas. Por estos dos motivos, expresaremos las principales relaciones que representan el comportamiento de la difusión multicomponente en términos másicos y molares. Sin embargo, satisfacer ambos requerimientos, es decir, considerar por una parte la velocidad hidrodinámica como sistema de referencia para la velocidad convectiva, y por la otra, expresar la masa en términos molares, implica un esquema mixto, que afortunadamente difiere solamente en el uso oportuno de las masas molares  $M_K$  [Kg/gmol], para  $K = A, \dots, G$ , las cuales son un conjunto de constantes que deben considerarse en las ecuaciones.

Otro aspecto por considerar al estudiar los coeficientes de difusión, se relaciona con la magnitud de los cambios locales de la densidad  $\rho = \rho(\mathbf{x})$  o la concentración total  $c = c(\mathbf{x})$  con respecto a los cambios locales de la fracción masa  $\omega_K = \omega_K(\mathbf{x})$  o de la fracción molar  $x_K = x_K(\mathbf{x})$ , de las especies individuales ( $K = A, \dots, G$ ). Si  $|\nabla\rho| \ll |\nabla\omega_K|$ , la densidad se puede considerar constante, como en las soluciones diluídas, pero si  $|\nabla\rho| \approx o|\nabla\omega_K|$ , la mezcla se considera concentrada y los coeficientes de difusión deben incorporar la dependencia espacial mediante una modificación en su valor, que denotamos agregando el rasgo de un superíndice *prima*, como en  $D'$ . En la subsección 5.6.3 se encuentra un procedimiento para estimar cómo se modifica el valor del coeficiente de difusión debido a su dependencia espacial.

La tabla 5.1 contiene una clasificación de la diversidad de los enfoques más importantes de la difusión ordinaria y sus notaciones simbólicas que empleamos en este texto. En la primera columna se encuentra la velocidad convectiva de referencia, que representa la velocidad de la mezcla multicomponente o la velocidad del cuerpo multicomponente  $\bar{\xi}$ . La difusión es el movimiento de cada componente, relativo a esta velocidad de referencia. Las siguientes cuatro columnas contienen las cuatro representaciones más importantes de la difusión, donde apreciamos que la difusión de Fick de la especie  $K$ -ésima es proporcional al gradiente de la misma especie, que la difusión

multicomponente es proporcional a (la sumatoria) de las otras especies, que la difusión de Maxwell-Stefan es proporcional a la velocidad relativa de las otras especies, con respecto a la velocidad de la especie  $K$ -ésima y que la difusión termodinámica es proporcional a (la sumatoria de) las fuerzas de interacción, expresadas como los gradientes de los potenciales químicos de las otras especies, actuando sobre la  $K$ -ésima especie.

Uno de los principales logros de la difusión binaria, aquella de  $A$  en  $B$  y  $B$  en  $A$ , fue encontrar la equivalencia de los coeficientes de difusión de  $A$  en  $B$  y de  $B$  en  $A$ , es decir, un sólo coeficiente de difusión ya que  $D_{AB} = D_{BA}$ . Se le llamó simplemente  $D_A$ , o equivalentemente  $D_B$ , y pudo decirse también que  $D$  es la difusividad o coeficiente de difusión (binario) que, con la expresión de Fick:  $\mathbf{J}_A = -D\nabla c_A$ , completa la descripción. Es decir, esta expresión establece que el flux difusivo de  $A$  es proporcional al (negativo del) gradiente de la concentración de  $A$  ( $\mathbf{J}_A \propto -\nabla c_A$ ), **al cual reconoce como su fuerza impulsora**. Es importante señalar aquí que esto último es un concepto equivocado, como será discutido en la siguiente sección, al estudiar la difusión de tres gases y la difusión multicomponente, sin embargo, la difusión de Fick, y en particular la proporcionalidad del flux difusivo con el gradiente de la concentración de la misma especie, parecía en su momento histórico, algo muy semejante a la difusión térmica y su proporcionalidad con el gradiente de la temperatura.

**Tabla 5.1 Representaciones de la difusión multicomponente**

Velocidad convectiva <sup>(1)</sup>	Relaciones de comportamiento para la difusión de la especie $K$ -ésima, donde $K = A, \dots, G$			
	Fick <sup>(2)</sup>	Multicomponente <sup>(3)</sup>	Maxwell-Stefan <sup>(4)</sup>	Termodinámica <sup>(5)</sup>
$\mathbf{v} = \sum_{I=A}^G \omega_I \mathbf{v}_I$	$-d_K \nabla \rho_K$	$\sum_{I \neq K}^G d_{KI} \nabla \rho_I$	$\nabla \omega_K = \sum_{I \neq K}^G \frac{\omega_K \omega_I}{d'_{KI}} (\mathbf{v}_I - \mathbf{v}_K)$	$\sum_{I \neq K}^G \frac{\delta_{KI}}{RT} \nabla \hat{\mu}_I$ <sup>(6)</sup>
$\mathbf{V} = \sum_{I=A}^G x_I \mathbf{v}_I$	$-D_K \nabla c_K$	$\sum_{I \neq K}^G D_{KI} \nabla c_I$	$\nabla x_K = \sum_{I \neq K}^G \frac{x_K x_I}{D'_{KI}} (\mathbf{v}_I - \mathbf{v}_K)$	$\sum_{I \neq K}^G \frac{\mathcal{D}_{KI}}{RT} \nabla \mu_I$

(1) Todos los coeficientes de difusión basados en  $\mathbf{v}$ , como velocidad de referencia, se representan por letras minúsculas y todos los basados en  $\mathbf{V}$  se representan por letras mayúsculas.

(2)  $d_K$ <sup>(7)</sup> y  $D_K$  son **difusividades efectivas** de una especie, dependen de su gradiente de concentración.

(3)  $d_{KI}$  y  $D_{KI}$  son **difusividades multicomponentes**, dependen del estado termodinámico.

(4)  $d'_{KI}$  y  $D'_{KI}$  son **difusividades corregidas** por los cambios locales de  $\rho(\mathbf{x})$  y  $c(\mathbf{x})$ .

(5)  $\delta_{KI}$  y  $\mathcal{D}_{KI}$  son **difusividades termodinámicas** basadas en el potencial químico.

(6)  $\hat{\mu}_I = \mu_I/M_I$  es el **potencial químico** en unidades de *energía/masa*.

(7) No confundir la difusividad  $d_K$  con la derivada material siguiendo a la especie  $K$ -ésima, definida en la ecuación (5.4.5).

Lo anterior, como un resultado, es cierto para la difusión binaria, pero, como una explicación del fenómeno, no es conceptualmente adecuado. Es cierto que coincide formalmente con el sentido de las expresiones similares, que corresponden a las relaciones de Fourier ( $\mathbf{q} \propto -\nabla T$ ) y de Newton ( $\boldsymbol{\tau} \propto -\nabla \mathbf{v}$ ), sin embargo, no toma en cuenta que, aún en el simple caso de la difusión binaria,  $-\nabla c_A = \nabla c_B$ . Este hecho podría pasar inadvertido, pero es muy importante tenerlo en cuenta, porque precisamente, **es el movimiento que transmite la especie  $B$  a la especie  $A$ , lo que induce el proceso difusivo de  $A$** . Entonces, conceptualmente hablando, parece más apropiado proponer que  $\mathbf{J}_A = D_{AB} \nabla c_B$ , para la difusión binaria. Este aspecto fundamental del origen de la difusión es ignorado por la difusión fickeana, pero es considerado tanto por la difusión de Maxwell-Stefan como por la difusión termodinámica multicomponente, como veremos a continuación.

### 5.6.1 Difusión de Fick

La ecuación conocida como la **ley de Fick** es una relación de comportamiento entre el flux difusivo de una mezcla binaria y su gradiente de concentración, ya sea en unidades másicas o en unidades molares.

La relación de Fick se puede obtener formalmente, como el caso más simple de aplicación de las ecuaciones (5.6.5) y (5.6.6), de la difusión de una mezcla multicomponentes, a la difusión binaria de las especies  $A$  y  $B$ , que conforman la totalidad de una mezcla:

$$\mathbf{j}_A = d_{AB}\nabla\rho_B, \text{ en el sistema másico y } \mathbf{J}_A = D_{AB}\nabla c_B, \text{ en el sistema molar,} \quad (5.6.1)$$

sin embargo, los coeficientes de difusión de Fick son relaciones entre los fluxes difusivos y sus fuerzas impulsoras, y se pueden tomar como coeficientes de ajuste, pues no se trata de funciones de estado, como en la difusión de mezclas de multicomponentes.

En la difusión binaria, tanto  $\rho_A + \rho_B = \rho$ , en unidades másicas, como  $c_A + c_B = c$ , en unidades molares, donde las concentraciones totales, másica y molar,  $\rho$  y  $c$ , se consideran **homogéneas, es decir, espacialmente constantes**. Entonces podemos asegurar que  $\nabla\rho_A + \nabla\rho_B = 0$  y que  $\nabla c_A + \nabla c_B = 0$ , de donde llegamos a otra relación de la ley de Fick para  $K = A$  en sistemas binarios, sustituyendo  $\nabla\rho_B = -\nabla\rho_A$  y  $\nabla c_B = -\nabla c_A$ :

$$\mathbf{j}_A = -d_{AB}\nabla\rho_A, \text{ en el sistema másico y } \mathbf{J}_A = -D_{AB}\nabla c_A, \text{ en el sistema molar,} \quad (5.6.2)$$

en tanto que, para  $K = B$ , tenemos

$$\mathbf{j}_B = d_{BA}\nabla\rho_A, \text{ en el sistema másico y } \mathbf{J}_B = D_{BA}\nabla c_A, \text{ en el sistema molar.} \quad (5.6.3)$$

Sumando ahora los fluxes difusivos para las especies  $A$  y  $B$  en el sistema binario, de acuerdo con la Ecuación (5.3.23), podemos encontrar que  $d_{BA} = d_{AB} = d_A$  y que  $D_{BA} = D_{AB} = D_A$ , lo cual nos permite expresar el flux difusivo de una especie  $A$ , en general, como la expresión más ampliamente conocida con el nombre de la **primera ley de Fick**:

$$\mathbf{j}_A = -d_A\nabla\rho_A, \text{ en el sistema másico y } \mathbf{J}_A = -D_A\nabla c_A, \text{ en el sistema molar,} \quad (5.6.4)$$

donde  $d_A$  y  $D_A$  son **coeficientes de difusividad efectiva** que equivalen, en el caso binario, a **coeficientes de difusividad molecular**  $d_{AB}$  y  $D_{AB}$ . En la Ecuación (5.6.4), el flux difusivo  $\mathbf{j}_A$  depende de la fuerza impulsora de la misma especie, es decir, de  $\nabla\rho_A$  y de manera similar en el sistema molar. En ambos casos **el flux difusivo de una especie dada actúa en la dirección opuesta a la del gradiente de la misma especie**. Comparando lo anterior con la Ecuación (5.6.1), es notorio que la fuerza impulsora, en esta ecuación, es efectuada por las otras especies, en este caso binario por la especie  $B$ , que es la única otra especie de este flujo binario y **la dirección del flux difusivo de la especie  $A$  coincide con la del gradiente de la especie  $B$ , que es la que actúa sobre  $A$** . En la difusión binaria no hay contradicción entre el uso de una descripción de difusión efectiva y el uso de una difusión molecular, ya que  $\nabla\rho_B = -\nabla\rho_A$ .

#### Difusión de tres gases

Para profundizar en la aclaración de lo dicho aquí, repasemos la difusión en un sistema ternario, de acuerdo con el siguiente experimento:

Dos recipientes (A) y (B), de igual volumen e iguales condiciones de presión y temperatura, se encuentran unidos por un conducto corto que tiene una válvula de paso, ver figura 5.1. Al recipiente (A) se introduce una mezcla de nitrógeno ( $M_{N_2} = 28$ ) y dióxido de carbono ( $M_{CO_2} = 40$ ), ambos con la concentración de 50% molar. Al recipiente (B) se introduce una mezcla de nitrógeno e hidrógeno ( $M_{H_2} = 2$ ), también a la concentración del 50% molar. Al tiempo  $t = 0$  se abre la válvula

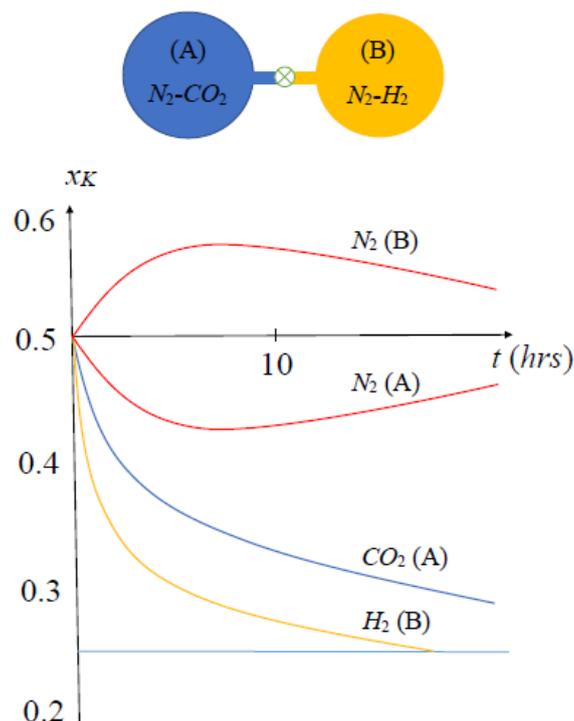


Figura 5.1: Difusión invertida de nitrógeno, que inicialmente se difunde en la dirección donde su concentración aumenta.

iniciándose el proceso difusivo.<sup>1</sup>

Si la difusión procediera de acuerdo con la ley de Fick, la fuerza impulsora de la difusión del nitrógeno sería cero, ya que el nitrógeno inicia el proceso con una fracción molar  $x_{N_2} = 0.5$  en todo el sistema y, por lo tanto,  $\mathbf{J}_{N_2} = -D_{N_2} \nabla c_{N_2} = 0$ . Así se mantendría durante todo el proceso, pues no existiría una fuerza impulsora de la difusión del nitrógeno.

Lo que se observa, en cambio, en la etapa temprana del proceso transitorio, durante las primeras siete u ocho horas, es que la concentración del nitrógeno sube en el recipiente (B), que solo contenía nitrógeno e hidrógeno, elevando la concentración del nitrógeno arriba del 50% molar. Esto indica que el nitrógeno experimenta un **proceso de difusión invertida**, difundiéndose en la **dirección positiva** de su gradiente de concentración durante esta etapa transitoria temprana. Es decir que  $\mathbf{J}_{N_2} \propto +\nabla c_{N_2}$ . Lo que podemos decir es que la ecuación de Fick no puede representar adecuadamente esta etapa del proceso difusivo y que **la fuerza impulsora de la difusión del nitrógeno no puede ser el gradiente de su concentración**, al menos durante esta etapa.

Podemos decir, en cambio, que la difusión del nitrógeno es resultado de la difusión de los otros dos gases, el hidrógeno y el dióxido de carbono, ya que, si no se generan corrientes convectivas,  $\mathbf{J}_{N_2} = -(\mathbf{J}_{H_2} + \mathbf{J}_{CO_2})$ , lo cual no es necesariamente cero como en la difusión fickeana. Esta idea está en la base de la difusión multicomponente pero, para mayor claridad, podemos explicar el aumento de la concentración del nitrógeno en el recipiente que contiene inicialmente sólo su mezcla con hidrógeno, como el **arrastre ejercido por moléculas más masivas, como son las de  $CO_2$** , que al desplazarse hacia el recipiente que no las contiene, arrastra consigo las moléculas de nitrógeno. Esta explicación está en la base de la difusión de Maxwell-Stefan.

<sup>1</sup>Este ejemplo ha sido discutido por R. Krishna en su libro, coautorado por J.A. Wesselingh, que fue editado en 2000 y también en Krishna, R. (2015). *Uphill diffusion in multicomponent mixtures* Chemical Society reviews, 44(10), 2812-2836. <https://doi.org/10.1039/c4cs00440j>

La explicación anterior, sin embargo, puede dejar un espacio para intentar sostener la ley de Fick, pues ¿cuál sería la fuerza impulsora de la difusión del  $CO_2$  y cuál la del  $H_2$ ? La respuesta no puede ser, sin embargo, “*la ley de Fick*“, que ha fallado con el nitrógeno. Una propuesta podría venir, entonces, de explorar la generalización a la difusión multicomponente, considerando que **la verdadera causa de la difusión son, principalmente, las fluctuaciones térmicas de las otras especies sobre una especie dada**. Aspecto que es considerado por el enfoque de Maxwell-Stefan, como sustento de su descripción teórica.

### 5.6.2 Difusión multicomponente

Consideremos una mezcla compuesta por  $G$  especies químicas, con  $K = A, B, \dots, G$ , donde la velocidad media de la mezcla, ponderada en la masa, **velocidad másica de flujo** o **velocidad hidrodinámica**, está dada por la ecuación (5.3.8), en tanto que la velocidad media de la mezcla, ponderada en el número de moles, o **velocidad molar de flujo**, está dada por la ecuación (5.3.13). Las contribuciones convectiva y difusiva, al flujo de una  $K$ -ésima especie dada, expresadas en las ecuaciones (5.3.19) y (5.3.20), parten de las definiciones de los fluxes difusivos dados por (5.3.17) y (5.3.18). Si sumamos los fluxes difusivos para todas las especies encontramos que su resultante es cero (ecuación 5.3.23). También es necesario **relacionar el flux difusivo de una especie dada  $K$ , con sus fuerzas impulsoras**. Podemos considerar que **las fuerzas impulsoras** del proceso difusivo de la especie  $K$ -ésima **son los gradientes de las densidades parciales de todas las otras especies químicas**,  $\nabla \rho_I$ , en el sistema másico, **o los gradientes de sus concentraciones molares**,  $\nabla c_I$  en el sistema molar. El cuerpo multicomponente está constituido por  $G$  componentes o especies químicas, de manera que las **relaciones de comportamiento de la difusión multicomponente** son, en el sistema másico:

$$\mathbf{j}_K = \sum_{I \neq K}^G d_{KI} \nabla \rho_I, \quad (5.6.5)$$

y en el sistema molar:

$$\mathbf{J}_K = \sum_{I \neq K}^G D_{KI} \nabla c_I. \quad (5.6.6)$$

Sin embargo, esta **no es la única elección posible de fuerzas impulsoras**, como veremos al proponer los coeficientes de difusividad termodinámicos, en la subsección 5.6.5. En las ecuaciones (5.6.5) y (5.6.6) los coeficientes  $d_{KI}$  y  $D_{KI}$  son **coeficientes de difusividad multicomponente** que cuantifican la interacción de las especies  $K$  e  $I$  en la mezcla. **Estos coeficientes son funciones de estado, independientes de los gradientes de concentración másica o molar**, o de cualquiera otra fuerza impulsora que se seleccione, como los gradientes de los potenciales químicos.

### 5.6.3 Coeficiente de difusividad efectiva

En mezclas multicomponentes, el flux difusivo de cada especie implica el uso de  $G - 1$  coeficientes de difusión. Para todas las especies, esto implica la determinación y uso de  $(G - 1)^2$  coeficientes de difusión y representa un enorme esfuerzo de cálculo, si es que se cuenta con los métodos adecuados de estimación de los coeficientes. Sin embargo, la etapa de estimados y cálculos se puede simplificar enormemente si es posible **determinar un solo coeficiente de difusión efectivo**,  $d_K$  o  $D_K$  **por cada una de las especies** presentes en la mezcla, de modo que se requiera solamente la determinación de  $C - 1$  coeficientes de difusión efectivos. Así, para la difusión de la especie  $K$ -ésima en una mezcla multicomponente, las ecuaciones (5.6.5) y (5.6.6) se pueden evitar a cambio de las expresiones

$$\mathbf{j}_K = -d_K \nabla \rho_K, \text{ en el sistema másico y } \mathbf{J}_K = -D_K \nabla c_K, \text{ en el sistema molar,} \quad (5.6.7)$$

donde el **flux difusivo de la especie  $K$ -ésima se determina solamente con un coeficiente difusivo y su gradiente de concentración**. Las expresiones de la ecuación (5.6.7) también se pueden igualar a las relaciones (5.6.5) y (5.6.6), puesto que ambas son representaciones alternativas de la difusión en sistemas multicomponentes, quedando:

$$-d_K \nabla \rho_K = \mathbf{j}_K = \sum_{I \neq K}^G d_{KI} \nabla \rho_I, \quad \text{en el sistema másico y} \quad (5.6.8)$$

$$-D_K \nabla c_K = \mathbf{J}_K = \sum_{I \neq K}^G D_{KI} \nabla c_I, \quad \text{en el sistema molar.} \quad (5.6.9)$$

La extensión de expresiones de la forma (5.6.4) de la primera ley de Fick, a los flujos multicomponentes, **considera los coeficientes de difusión en el sentido de coeficientes efectivos**, como  $d_K$  y  $D_K$ . Este cambio en la significación de los coeficientes de difusividad y su notación correspondiente son muy importantes: **el uso de dos subíndices, de la difusión molecular de multicomponentes, indica** el par de especies consideradas en la difusión, entendiéndose  $d_{KI}$  como el coeficiente de la difusión de la especie  $I$ -ésima en la especie  $K$ -ésima en un cuerpo multicomponente, en tanto que  $d_K$  es el coeficiente de difusión efectivo de la especie  $K$ -ésima, **actuando indiscriminadamente con todas las otras especies** de la mezcla o cuerpo multicomponente.

**La difusión efectiva implica** que  $\mathbf{j}_K$  tiene la dirección negativa del gradiente de  $\rho_K$ , indicando que el flujo difusivo ocurre en la dirección del máximo decremento de la concentración másica de la especie  $K$ -ésima:  $-\nabla \rho_K$ , ver la primera igualdad de la ecuación (5.6.8). En cambio, **la difusión molecular multicomponente implica que el el flux difusivo  $\mathbf{j}_K$  es el vector resultante de todas las fuerzas impulsoras** de la difusión de las otras especies  $I \neq K$  actuando sobre la especie  $K$ -ésima, como se aprecia en la segunda igualdad de la ecuación (5.6.8). Algo enteramente similar se puede razonar para la difusión expresada en términos molares en la ecuación (5.6.9).

Sin embargo, el cambio en la concepción de la fuerza impulsora del proceso difusivo hace que **los coeficientes de difusividad efectivos no sean ya, dependientes del estado termodinámico local** del cuerpo multifásico. Se hace necesario determinar los coeficientes efectivos en términos del gradiente de la densidad parcial o de la concentración de la  $K$ -ésima especie. **El enfoque de difusión efectiva pierde la capacidad de determinar los coeficientes de difusión como variables de estado**, independientes de los cambios en las concentraciones o densidades parciales durante el proceso difusivo.

### Difusividad en regiones no-uniformes

La difusión de especies es posible cuando **no existe uniformidad espacial de las concentraciones de las especies**. La concentración en unidades másicas es la densidad parcial  $\rho_K$ , que a su vez es función de la densidad total  $\rho$  y de la fracción masa  $\omega_K$  de la especie  $K$ -ésima, de modo que  $\rho_K = \rho \omega_K$ . Algo semejante ocurre con las unidades molares, ya que  $c_K = c x_K$ . En muchas soluciones diluidas, la concentración total y la densidad de la mezcla o cuerpo multicomponente puede considerarse constante pero, en otras ocasiones, es necesario tomar en cuenta los cambios de ambas con respecto a su posición, es decir, cuando las densidad total y la concentración total se ven notoriamente afectadas con respecto a su posición, es decir cuando  $\rho_K(\mathbf{x}) = \rho(\mathbf{x}) \omega_K(\mathbf{x})$ , en unidades másicas y  $c_K(\mathbf{x}) = c(\mathbf{x}) x_K(\mathbf{x})$ , en unidades molares. En este caso, las primeras igualdades de las ecuaciones (5.6.8) y (5.6.9) conducen a desarrollos semejantes, que en términos de densidades parciales se expresa como:

$$\mathbf{j}_K = -d_K \nabla(\rho \omega_K) = -d_K (\rho \nabla \omega_K + \omega_K \nabla \rho) = -d'_K \rho \nabla \omega_K, \quad (5.6.10)$$

y en términos molares como

$$\mathbf{J}_K = -D_K \nabla(c x_K) = -D_K (c \nabla x_K + x_K \nabla c) = -D'_K c \nabla x_K. \quad (5.6.11)$$

En las últimas igualdades de las ecuaciones (5.6.10) y (5.6.11), podemos despejar los **coeficientes de difusividad efectiva en regiones no-uniformes**  $d'_K$  y  $D'_K$ , llegando a las relaciones:

$$d'_K = d_K \left( 1 + \frac{|\nabla \ln \rho|}{|\nabla \ln \omega_K|} \right) \quad (5.6.12)$$

y

$$D'_K = D_K \left( 1 + \frac{|\nabla \ln c|}{|\nabla \ln x_K|} \right), \quad (5.6.13)$$

en tanto que, **para los coeficientes de difusividad moleculares** en las segundas igualdades de las Ecuaciones (5.6.8) y (5.6.9), se pueden efectuar operaciones similares a las de los desarrollos (5.6.10) y (5.6.11) en cada uno de los sumandos, para llegar a las siguientes expresiones:

$$d'_{KI} = d_{KI} \left( 1 + \frac{|\nabla \ln \rho|}{|\nabla \ln \omega_K|} \right) \quad (5.6.14)$$

y

$$D'_{KI} = D_{KI} \left( 1 + \frac{|\nabla \ln c|}{|\nabla \ln x_K|} \right). \quad (5.6.15)$$

Los coeficientes de difusividad para regiones no-uniformes, Ecuaciones (5.6.12), (5.6.13), (5.6.14) y (5.6.15), se pueden utilizar en (5.6.8) y (5.6.9) para obtener **expresiones para los fluxes difusivos, en términos efectivos en la primera igualdad y moleculares en la segunda, para regiones no-uniformes**, que resultan:

$$-d'_K \rho \nabla \omega_K = \mathbf{j}_K = \sum_{I \neq K}^G d'_{KI} \rho \nabla \omega_I, \quad \text{en el sistema másico y} \quad (5.6.16)$$

$$-D'_K c \nabla x_K = \mathbf{J}_K = \sum_{I \neq K}^G D'_{KI} c \nabla x_I, \quad \text{en el sistema molar.} \quad (5.6.17)$$

#### 5.6.4 Difusión de Maxwell-Stefan

El mecanismo de la difusión en el enfoque de Stefan-Maxwell se relaciona con el **movimiento relativo de una especie química con respecto a otra**, considerando las fuerzas que intervienen en dicho movimiento, cuya resultante no se ve reflejada en el movimiento convectivo de la mezcla, sino que se compensa por el mecanismo de la aplicación de fuerzas de acción y reacción de las partículas materiales de una especie sobre las partículas de las otras especies, cuya suma es cero.

Estas fuerzas de acción y reacción son proporcionales a la velocidad relativa de una especie con respecto a las otras. La descripción de estas fuerzas debe tener una estructura simétrica para las diversas especies participantes en los movimientos difusivos de la mezcla, por lo que nos conviene partir de la difusión binaria de las especies  $A$  y  $B$ , donde

$$\mathbf{j}_A = \rho_A \mathbf{u}_A = \rho_A (\mathbf{v}_A - \mathbf{v}) = \rho \omega_A (\mathbf{v}_A - \omega_A \mathbf{v}_A - \omega_B \mathbf{v}_B) = \rho \omega_A \omega_B (\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B), \quad (5.6.18)$$

en un sistema másico y

$$\mathbf{J}_A = c_A \mathbf{U}_A = c_A (\mathbf{v}_A - \mathbf{V}) = c x_A (\mathbf{v}_A - x_A \mathbf{v}_A - x_B \mathbf{v}_B) = c x_A x_B (\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B), \quad (5.6.19)$$

en un sistema molar.

Pero el flux difusivo de una mezcla binaria también se representa, de manera alternativa, por la ley de Fick, ecuación (5.6.4), y se puede igualar a la expresión (5.6.18) en unidades másicas y a la expresión (5.6.19) en unidades molares. Luego, es posible despejar las fuerzas impulsoras  $\nabla\rho_A$  y  $\nabla c_A$ , en unidades másicas y molares, respectivamente, encontrando que:

$$\nabla\rho_A = -\rho \frac{\omega_A \omega_B}{d_A} (\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B) \quad (5.6.20)$$

y

$$\nabla c_A = -c \frac{x_A x_B}{D_A} (\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B). \quad (5.6.21)$$

Las ecuaciones (5.6.20) y (5.6.21) indican que **la fuerza impulsora del flujo difusivo equivale, básicamente, a un coeficiente de fricción binaria por la velocidad relativa de las especies.**

La forma de las ecuaciones (5.6.20) y (5.6.21) se mantiene para la **difusión multicomponente**, quedando:

$$\nabla\rho_K = -\rho \sum_{I \neq K}^G \frac{\omega_K \omega_I}{d_{KI}} (\mathbf{v}_K - \mathbf{v}_I) \quad (5.6.22)$$

y

$$\nabla c_K = -c \sum_{I \neq K}^G \frac{x_K x_I}{D_{KI}} (\mathbf{v}_K - \mathbf{v}_I), \quad (5.6.23)$$

y puede también expresarse para las fuerzas impulsoras normalizadas  $\nabla\omega_K$  y  $\nabla x_K$ , que son las expresiones conocidas como **ecuaciones de Maxwell-Stefan**:

$$\nabla\omega_K = \sum_{I \neq K}^G \frac{\omega_K \omega_I}{d'_{KI}} (\mathbf{v}_I - \mathbf{v}_K) \quad (5.6.24)$$

y

$$\nabla x_K = \sum_{I \neq K}^G \frac{x_K x_I}{D'_{KI}} (\mathbf{v}_I - \mathbf{v}_K), \quad (5.6.25)$$

donde los coeficientes de difusión  $d'_{KI}$  y  $D'_{KI}$  son, en general, difusividades moleculares aplicables a regiones de concentración total, másica o molar no-uniformes, y están dadas por las ecuaciones (5.6.14) y (5.6.15). Estos coeficientes de difusividad se conocen también como **difusividades de Maxwell-Stefan** y son, en general, distintos de los coeficientes de difusión de Fick que son dependientes del proceso y no del estado termodinámico. Las ecuaciones de Maxwell-Stefan, (5.6.24) y (5.6.25), contienen dos elementos en cada sumando: (1) los cocientes son los **coeficientes de fricción** entre la especie  $I$ -ésima y la  $K$ -ésima:  $k_{KI} = \omega_K \omega_I / d'_{KI}$  o  $K_{KI} = x_K x_I / D'_{KI}$ . Estos coeficientes determinan la proporcionalidad de la fuerza de fricción, que ejerce la especie  $I$ -ésima sobre la especie  $K$ -ésima. El producto de las fracciones masa  $\omega_K \omega_I$  o fracciones molares  $x_K x_I$  determinan proporcionalidades de la fricción ejercida con respecto a la fracción de la superficie de contacto entre ambas especies y (2) la velocidad relativa de la especie  $I$ -ésima con respecto a la especie  $K$ -ésima.

### 5.6.5 Difusividad termodinámica

Al tratar los flujos difusivos de sistemas multicomponente, en la subsección 5.6, se mencionó la posibilidad de elegir fuerzas impulsoras distintas a las seleccionadas en aquella subsección, es decir, distintas de los gradientes de concentración másica o molar. Aquí abordamos, precisamente, la propuesta de seleccionar **otras fuerzas impulsoras del proceso difusivo**.

Al describir los procesos difusivos hay dos aspectos que requieren quedar bien establecidos: uno es, por supuesto, **cuál es la fuerza impulsora** seleccionada; el otro, **cuál es la velocidad convectiva de referencia**. Por ejemplo, en el último paréntesis de la ecuación (5.7.6) hay una derivada material, viajando con la partícula multifásica  $\xi$  a la velocidad hidrodinámica  $\mathbf{v}$ . La densidad utilizada en dicha ecuación, es la concentración molar. La ecuación de balance de masa para la especie  $K$ -ésima, que podría ser usada para sustituirse en la ecuación (5.7.6), requiere por lo tanto de la **velocidad hidrodinámica  $\mathbf{v}$  como su velocidad de referencia**, y a la vez de la concentración molar  $c_K$  como su densidad de trabajo. La manera de elaborar un balance con dichas características fue dividiendo la ecuación (5.3.21) por la masa molar  $M_K$ , con lo que se obtuvo un flux difusivo ( $\mathbf{j}_K/M_K$ ), cuyas unidades [ $gmol/m^2 \cdot s$ ] coinciden con las unidades de  $\mathbf{J}_K$  de la ecuación (5.3.22). Sin embargo, la velocidad de referencia del flux difusivo  $\mathbf{J}_K$ , **no es la velocidad hidrodinámica, sino la velocidad media molar  $\mathbf{V}$** .

En efecto, dividiendo la ecuación (5.3.17) entre la masa molar  $M_K$  y comparándola con la ecuación (5.3.18) tenemos:

$$\frac{\mathbf{j}_K}{M_K} = \tilde{\mathbf{j}}_K = c_K \mathbf{u}_K = c_K (\mathbf{v}_K - \mathbf{v}) \quad (5.6.26)$$

$$\text{y} \quad \mathbf{J}_K = c_K \mathbf{U}_K = c_K (\mathbf{v}_K - \mathbf{V}), \quad (5.6.27)$$

que son diferentes si  $\mathbf{v} \neq \mathbf{V}$ . Ambos fluxes difusivos,  $\tilde{\mathbf{j}}_K$  y  $\mathbf{J}_K$  pueden expresarse mediante sendas relaciones de comportamiento, con un gradiente del potencial químico, definido por (5.7.12), como su fuerza impulsora en ambos casos. Podemos entender el **potencial químico  $\mu_K$**  como la **energía necesaria para reunir una mol de la especie  $K$  pura**, a partir de una solución de una composición dada, a temperatura, presión y número de moles de las otras especies, constantes. Entonces, cuando el potencial químico de una especie  $K$  no es uniforme, existirá una tendencia energética de la especie  $K$ -ésima a difundirse de los lugares con mayor potencial químico a los lugares con menor potencial químico. Así, la  $K$ -ésima especie fluirá de la región donde tiene mayor tendencia al escape, a regiones donde es menor dicha tendencia. Así, a semejanza de las expresiones (5.6.8) y (5.6.9), definimos las **relaciones de comportamiento**:

$$-c_K \left( \frac{\tilde{\mathcal{D}}_K}{RT} \right) \nabla \mu_K = \tilde{\mathbf{j}}_K = \sum_{I \neq K}^G c_I \left( \frac{\tilde{\mathcal{D}}_{KI}}{RT} \right) \nabla \mu_I \quad (5.6.28)$$

$$\text{y} \quad -c_K \left( \frac{\mathcal{D}_K}{RT} \right) \nabla \mu_K = \mathbf{J}_K = \sum_{I \neq K}^G c_I \left( \frac{\mathcal{D}_{KI}}{RT} \right) \nabla \mu_I, \quad (5.6.29)$$

donde se están empleando dos **coeficientes efectivos de difusividad termodinámica**,  $\tilde{\mathcal{D}}_K$  y  $\mathcal{D}_K$ , y dos **coeficientes de difusividad molecular termodinámica**  $\tilde{\mathcal{D}}_{KI}$  y  $\mathcal{D}_{KI}$ , con una sola **fuerza impulsora termodinámica**  $\nabla \mu_K$ . Como se ha dicho, **la idea detrás del uso de esta fuerza impulsora es** que, cuando el potencial químico  $\mu_K(\mathbf{x}, t)$  no es uniforme, existe una tendencia de la energía libre a difundirse o redistribuirse, tendiendo a la uniformidad de dicho potencial químico. Con el uso de algunas expresiones termodinámicas es posible representar los gradientes de potencial químico a gradientes de concentración o densidad parcial. La relación entre el potencial químico  $\mu_K$  y la actividad  $a_K$  de la  $K$ -ésima especie química es:

$$\mu_K = \mu_K^0 + RT \ln a_K, \quad (5.6.30)$$

donde la actividad  $a_K$  es función de la concentración:  $a_K = \gamma_K c_K$ . Entonces,

$$\nabla \ln a_K = \nabla \ln \gamma_K + \nabla \ln c_K = \nabla \ln \gamma_K(c_K) + \frac{1}{c_K} \nabla c_K, \quad (5.6.31)$$

es decir, que el coeficiente de actividad  $\gamma_K$  también es función de la concentración:  $\gamma_K(c_K)$ , por lo cual podemos derivarlo como función de una función:

$$\nabla \ln \gamma_K = \frac{d \ln \gamma_K}{d c_K} \nabla c_K = \left( \frac{d \ln \gamma_K}{d \ln c_K} \right) \frac{1}{c_K} \nabla c_K. \quad (5.6.32)$$

Esta expresión se puede sustituir en (5.6.31):

$$\nabla \ln a_K = \frac{1}{c_K} \left( \frac{d \ln \gamma_K}{d \ln c_K} + 1 \right) \nabla c_K, \quad (5.6.33)$$

y su resultado se puede aplicar a los términos de la primera igualdad en las expresiones (5.6.28) y (5.6.29), para obtener:

$$\tilde{\mathbf{j}}_K = -\tilde{\mathcal{D}}_K \left( \frac{d \ln \gamma_K}{d \ln c_K} + 1 \right) \nabla c_K \quad (5.6.34)$$

$$\text{y } \mathbf{J}_K = -\mathcal{D}_K \left( \frac{d \ln \gamma_K}{d \ln c_K} + 1 \right) \nabla c_K. \quad (5.6.35)$$

La ecuación (5.6.35) puede compararse con (5.6.6), resultando que

$$\mathcal{D}_K \left( \frac{d \ln \gamma_K}{d \ln c_K} + 1 \right) = \mathcal{D}_K \Gamma_K = D_K, \quad (5.6.36)$$

la cual es conocida como la **relación de Nernst-Hartley**, donde definimos el factor de corrección  $\Gamma_K$ , por la dependencia del coeficiente de actividad con respecto a la concentración de la misma especie. Hacer la comparación de la ecuación (5.6.34) con (5.6.5) requiere una adaptación previa: Dividimos la ecuación (5.6.5) entre la masa molecular  $M_K$ , para obtener:

$$\tilde{\mathbf{j}}_K = -d_K \nabla c_K, \quad (5.6.37)$$

donde podemos efectuar la comparación con la Ecuación (5.6.34) resultando que

$$\tilde{\mathcal{D}}_K \Gamma_K = d_K, \quad (5.6.38)$$

es otra **relación del tipo de Nernst-Hartley**, aplicada a difusividades que tienen la velocidad hidrodinámica  $\mathbf{v}$  como su velocidad convectiva de referencia y concentraciones molares como unidades de masa.

Consideremos ahora los términos extremos a la izquierda y a la derecha de las ecuaciones (5.6.28) y (5.6.29), para determinar expresiones que relacionen los coeficientes de difusividad efectivos,  $\tilde{\mathcal{D}}_K$  y  $\mathcal{D}_K$ , con los coeficientes de difusividad moleculares,  $\tilde{\mathcal{D}}_{KI}$  y  $\mathcal{D}_{KI}$ .

Expresando los términos de dichas igualdades en función de las actividades  $a_I$ , tenemos:

$$\begin{aligned} -c_K \tilde{\mathcal{D}}_K \nabla \ln a_K &= \tilde{\mathbf{j}}_K = \sum_{I \neq K}^G c_I \tilde{\mathcal{D}}_{KI} \nabla \ln a_I, \\ \text{y } -c_K \mathcal{D}_K \nabla \ln a_K &= \mathbf{J}_K = \sum_{I \neq K}^G c_I \mathcal{D}_{KI} \nabla \ln a_I. \end{aligned} \quad (5.6.39)$$

Pero las actividades  $a_I$  dependen de  $G - 1$  concentraciones independientes  $a_I = a_I(c_A, \dots, c_J, \dots, c_G)$ ; para  $I = A, \dots, J \neq I, \dots, G$ , por lo cual es posible derivar los gradientes de actividad como:

$$\nabla \ln a_I = \sum_{J \neq I}^G \frac{\partial \ln a_I}{\partial c_J} \nabla c_J = \sum_{J \neq I}^G \frac{1}{a_I} \frac{\partial a_I}{\partial c_J} \nabla c_J. \quad (5.6.40)$$

Sustituyendo esta expresión en los dos términos de las igualdades de los términos extremos de la ecuación (5.6.39), con los subíndices adecuados, tenemos que

$$\begin{aligned} -c_K \tilde{\mathcal{D}}_K \sum_{I \neq K}^G \frac{1}{a_K} \frac{\partial a_K}{\partial c_I} \nabla c_I &= \sum_{I \neq K}^G c_I \tilde{\mathcal{D}}_{KI} \sum_{J \neq I}^G \frac{1}{a_I} \frac{\partial a_I}{\partial c_J} \nabla c_J, \\ -c_K \mathcal{D}_K \sum_{I \neq K}^G \frac{1}{a_K} \frac{\partial a_K}{\partial c_I} \nabla c_I &= \sum_{I \neq K}^G c_I \mathcal{D}_{KI} \sum_{J \neq I}^G \frac{1}{a_I} \frac{\partial a_I}{\partial c_J} \nabla c_J, \end{aligned} \quad (5.6.41)$$

donde hemos cambiado los nombres de los subíndices del lado izquierdo, para conservar el sentido del factor  $\nabla \ln a_K$ .

Agrupando cada expresión bajo la sumatoria en  $I$ , y luego cada ecuación bajo una sola sumatoria e igualando a cero, tenemos:

$$\begin{aligned} \sum_{I \neq K}^G \left( \tilde{\mathcal{D}}_K \frac{c_K}{a_K} \frac{\partial a_K}{\partial c_I} \nabla c_I + \tilde{\mathcal{D}}_{KI} \frac{c_I}{a_I} \sum_{J \neq I}^G \frac{\partial a_I}{\partial c_J} \nabla c_J \right) &= 0, \\ \sum_{I \neq K}^G \left( \mathcal{D}_K \frac{c_K}{a_K} \frac{\partial a_K}{\partial c_I} \nabla c_I + \mathcal{D}_{KI} \frac{c_I}{a_I} \sum_{J \neq I}^G \frac{\partial a_I}{\partial c_J} \nabla c_J \right) &= 0. \end{aligned} \quad (5.6.42)$$

La ecuación (5.6.42) no está limitada por el número de especies  $C$ , por lo que cada uno de los sumandos debe ser igual a cero. Eliminando las sumatorias en  $I$ , tenemos que

$$\begin{aligned} -\tilde{\mathcal{D}}_K \frac{c_K}{a_K} \frac{\partial a_K}{\partial c_I} \nabla c_I &= \tilde{\mathcal{D}}_{KI} \frac{c_I}{a_I} \sum_{J \neq I}^G \frac{\partial a_I}{\partial c_J} \nabla c_J, \quad \text{para } I = A, \dots, C; I \neq K \\ -\mathcal{D}_K \frac{c_K}{a_K} \frac{\partial a_K}{\partial c_I} \nabla c_I &= \mathcal{D}_{KI} \frac{c_I}{a_I} \sum_{J \neq I}^G \frac{\partial a_I}{\partial c_J} \nabla c_J, \quad \text{para } I = A, \dots, C; I \neq K. \end{aligned} \quad (5.6.43)$$

También podemos explorar otras relaciones entre coeficientes de difusividad. Así, dividiendo la ecuación (5.6.8) entre la masa molecular  $M_K$ , obtenemos  $\tilde{\mathbf{j}}_K$  e igualando este resultado con la expresión del lado derecho de la primera ecuación de (5.6.41), resulta que:

$$\tilde{\mathbf{j}}_K = \sum_{I \neq K}^G d_{KI} \nabla c_I = \sum_{I \neq K}^G c_I \tilde{\mathcal{D}}_{KI} \sum_{J \neq I}^G \frac{1}{a_I} \frac{\partial a_I}{\partial c_J} \nabla c_J \quad (5.6.44)$$

$$\mathbf{J}_K = \sum_{I \neq K}^G D_{KI} \nabla c_I = \sum_{I \neq K}^G c_I \mathcal{D}_{KI} \sum_{J \neq I}^G \frac{1}{a_I} \frac{\partial a_I}{\partial c_J} \nabla c_J. \quad (5.6.45)$$

Agrupando ambas ecuaciones bajo las sumatorias en  $I \neq K$  y notando que cada término de dichas sumatorias debe ser igual a cero:

$$d_{KI} \nabla c_I = \tilde{\mathcal{D}}_{KI} \frac{c_I}{a_I} \sum_{J \neq I}^G \frac{\partial a_I}{\partial c_J} \nabla c_J; \quad \text{para } I = A, \dots, G; I \neq K, \quad (5.6.46)$$

$$d_{KI} \nabla c_I = \mathcal{D}_{KI} \frac{c_I}{a_I} \sum_{J \neq I}^G \frac{\partial a_I}{\partial c_J} \nabla c_J; \text{ para } I = A, \dots, G; I \neq K. \quad (5.6.47)$$

Haciendo el producto punto por  $\nabla c_I$  en ambos lados y despejando los coeficientes del lado izquierdo, podemos llegar a las expresiones:

$$d_{KI} = \tilde{\mathcal{D}}_{KI} \sum_{J \neq I}^G \frac{c_I}{a_I} \left( \frac{\partial a_I}{\partial c_J} \right) \frac{\nabla c_J \cdot \nabla c_I}{|\nabla c_I|^2}; \text{ para } I = A, \dots, G; I \neq K, \quad (5.6.48)$$

$$D_{KI} = \mathcal{D}_{KI} \sum_{J \neq I}^G \frac{c_I}{a_I} \left( \frac{\partial a_I}{\partial c_J} \right) \frac{\nabla c_J \cdot \nabla c_I}{|\nabla c_I|^2}; \text{ para } I = A, \dots, G; I \neq K. \quad (5.6.49)$$

**Ejercicio 5.2** Encontrar relaciones entre los coeficientes de difusión binaria de las especies A y B, aplicando las ecuaciones (5.6.48) y (5.6.49) y comparar los resultados (a) con el modelo de Fick y (b) con las expresiones de difusividad efectiva (5.6.43). ■

El sistema es la mezcla de dos fluidos miscibles, tales que  $K = \{A, B\}$ .

1. Sea  $K = A$ , entonces  $I = B$ ; la aplicación de la ecuación (5.6.48) da:

$$d_{AB} = \tilde{\mathcal{D}}_{AB} \sum_{J \neq I}^G \frac{c_B}{a_B} \left( \frac{\partial a_B}{\partial c_J} \right) \frac{\nabla c_J \cdot \nabla c_B}{|\nabla c_B|^2}; \text{ para } I = A, \dots, G; I \neq K,$$

pero la sumatoria en  $J \neq B$  se reduce al sumando con  $J = A$ , es decir que

$$d_{AB} = \tilde{\mathcal{D}}_{AB} \frac{c_B}{a_B} \left( \frac{\partial a_B}{\partial c_A} \right) \frac{\nabla c_A \cdot \nabla c_B}{|\nabla c_B|^2}.$$

Pero  $c_A + c_B = c$ , **que se supone constante**. Además  $a_B = \gamma_B c_B$ . Entonces sustituimos las igualdades anteriores y sus derivadas:  $\nabla c_B = -\nabla c_A$  y  $\frac{\partial a_B}{\partial c_A} = -\frac{\partial a_B}{\partial c_B} = -\gamma_B$ , según convenga, para obtener:

$$d_{AB} = \tilde{\mathcal{D}}_{AB}.$$

2. Sea  $K = B$ , entonces  $I = A$ , la sumatoria en  $J \neq I$  es un solo sumando con  $J = B$ ; la aplicación de la ecuación (5.6.48) da:

$$d_{BA} = \tilde{\mathcal{D}}_{BA}.$$

La ecuación (5.6.49) es similar a la (5.6.48). Los resultados son los mismos, para los coeficientes:  $D_{AB} = \mathcal{D}_{AB}$  y  $D_{BA} = \mathcal{D}_{BA}$ .

Los procedimientos seguidos anteriormente, en el ejercicio de difusión binaria de Fick, siguen siendo aplicables, por lo que también es cierto que  $\mathcal{D}_{AB} = \mathcal{D}_{BA}$  y  $\tilde{\mathcal{D}}_{AB} = \tilde{\mathcal{D}}_{BA}$ .

Consideremos la ecuación (5.6.43), para  $K = A, I = B$  y  $J = A$ . Desarrollemos la expresión para el coeficiente efectivo  $\mathcal{D}_A$  como función del coeficiente termodinámico  $\mathcal{D}_{AB}$ :

$$-\mathcal{D}_A \frac{c_A}{a_A} \frac{\partial a_A}{\partial c_B} \nabla c_B = \mathcal{D}_{AB} \frac{c_B}{a_B} \frac{\partial a_B}{\partial c_A} \nabla c_A.$$

Considerando nuevamente que  $\nabla c_B = -\nabla c_A$  y  $\frac{\partial a_B}{\partial c_A} = -\frac{\partial a_B}{\partial c_B} = -\gamma_B$ , según convenga, obtenemos la igualdad:

$$\mathcal{D}_A = \mathcal{D}_{AB},$$

que es también un resultado de la difusión fickeana binaria, donde todos los coeficientes de difusión son coincidentes.

## 5.7 Termodinámica de cuerpos multicomponentes

Uno de los aspectos más sobresalientes que distingue la termodinámica de los cuerpos multicomponentes es la generación o el consumo de energía térmica debido a la ocurrencia de reacciones químicas entre las especies reaccionantes, ya se trate de reacciones homogéneas, que se dan en el seno de las fases fluidas, o reacciones heterogéneas, que se dan en regiones muy delgadas, que pueden considerarse superficies, entre dos fases. La energía térmica asociada a la ocurrencia de reacciones químicas depende del grado de avance de cada reacción y de los cambios de potencial químico de los reactivos y productos asociados a las reacciones.

Además de los cambios por reacciones químicas, la producción de entropía de los flujos de cuerpos multicomponentes también depende del movimiento relativo de unas especies con respecto a las otras, es decir, de la difusión de las especies. La difusión se ve favorecida al generarse los productos de la reacción, que deben difundirse también, aumentando la entropía, debido a la combinación de los diversos productos.

### 5.7.1 Primera ley de la termodinámica de cuerpos multicomponentes

El principio de balance de la energía interna para un cuerpo fluido multicomponente  $\mathcal{C}$  en flujos alotérmicos multicomponentes se puede enunciar diciendo que:

**EN UN SISTEMA COORDENADO INERCIAL, LA RAPIDEZ TEMPORAL DE CAMBIO DE LA ENERGÍA INTERNA DE UN CUERPO FLUIDO MULTICOMPONENTE ES IGUAL AL CALENTAMIENTO (O FLUJO DE CALOR) TOTAL TRANSMITIDO AL CUERPO MÁS LA RAPIDEZ DE PRODUCCIÓN O CONSUMO DE LA ENERGÍA INTERNA ASOCIADA A PROCESOS REVERSIBLES DE COMPRESIÓN O EXPANSIÓN, MÁS LA PRODUCCIÓN DE ENERGÍA INTERNA DEBIDA A LA DISIPACIÓN VISCOSA MÁS LA DISIPACIÓN DE ENERGÍA DEBIDA A LA DIFUSIÓN DE ESPECIES EN LOS CAMPOS EXTERNOS.**

Este enunciado corresponde a la siguiente ecuación de balance para el cuerpo  $\mathcal{C}$  de fluido multicomponente, que ocupa la región másica  $\mathcal{V}_u(t)$ , limitada por la superficie  $\partial\mathcal{V}_u(t)$ :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}_u(t)} (\rho \hat{U}) dV &= \oint_{\partial\mathcal{V}_u(t)} (-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q}) dS + \int_{\mathcal{V}_u(t)} \rho \hat{D}_P dV + \int_{\mathcal{V}_u(t)} \rho \hat{D}_\tau dV \\ &+ \int_{\mathcal{V}_u(t)} \sum_{K=A}^G \mathbf{j}_K \cdot \mathbf{f}_K dV, \end{aligned} \quad (5.7.1)$$

donde los términos asociados a compresión/expansión,  $\hat{D}_P$  y a disipación viscosa,  $\hat{D}_\tau$ , están dados por expresiones similares a las aplicables a los fluidos puros, ecuaciones (3.6.14) y (3.6.15). Introduciendo la derivada temporal en la integral del primer término, por medio del teorema de transporte, utilizando el teorema de la divergencia para transformar el segundo término a una integral de volumen y agrupando todas las integrales como sumandos bajo una sola integral de volumen, podemos concluir que dicho integrando es cero, debido a la arbitrariedad de la forma y el tamaño de dicha integral de volumen, observando que de dicho integrando resulta la expresión:

$$\rho \frac{D_v \hat{U}}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} - P \nabla \cdot \mathbf{v} - \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} + \sum_{K=A}^G \mathbf{j}_K \cdot \mathbf{f}_K, \quad (5.7.2)$$

que equivale a la ecuación de la energía interna (5.5.12), la cual fue encontrada como diferencia del balance de energía total menos la ecuación para la energía cinética, ambas aplicadas a los cuerpos multicomponentes.

### 5.7.2 Entropía de cuerpos multicomponentes

La **ecuación fundamental de la termodinámica**,  $U = U(S, V, n_A, n_B, \dots, n_G)$  corresponde a los cuerpos multicomponentes, en los cuales  $n_K$  es la masa de la especie  $K$ -ésima, para  $K = A, B, \dots, G$ . En forma diferencial resulta una extensión de la **ecuación de Gibbs (4.3.1) para los sistemas multicomponentes**:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{K=A}^G \mu_K dn_K. \quad (5.7.3)$$

Considerando la **vigencia de la hipótesis del equilibrio local**, esta expresión puede aplicarse en su forma de evolución temporal, a cualquier cuerpo puntual multicomponente, de modo que:

$$\frac{D_v U}{Dt} = T \frac{D_v S}{Dt} - P \frac{D_v V}{Dt} + \sum_{K=A}^G \mu_K \frac{D_v n_K}{Dt}, \quad (5.7.4)$$

donde la derivada  $D_v/Dt$ , definida en la ecuación (5.4.4), sigue el movimiento convectivo del cuerpo puntual multicomponente a la velocidad media de la mezcla,  $\mathbf{v}$ , dada por (5.3.8). La ecuación (5.7.4) está expresada para cantidades extensivas, proporcionales a la masa  $m$  del cuerpo puntual multicomponente  $\bar{\xi}$  definido por la Ecuación (5.4.2). Dividiendo esta ecuación (5.7.4) entre la masa  $m$  del cuerpo puntual multicomponente, que permanece constante, multiplicando por la densidad de la mezcla, definida por la ecuación (5.3.1) y despejando el término que tiene la derivada de la entropía específica, obtenemos la relación intensiva:

$$\rho T \frac{D_v \hat{S}}{Dt} = \rho \frac{D_v \hat{U}}{Dt} + \rho P \frac{D_v \hat{V}}{Dt} - \rho \sum_{K=A}^G \mu_K \frac{D_v \hat{n}_K}{Dt}, \quad (5.7.5)$$

donde  $\hat{V} = 1/\rho$  es el volumen específico del cuerpo multicomponente y  $\hat{n}_K = c_K/\rho$  es la cantidad de moles de la especie  $K$ -ésima por unidad de masa del cuerpo multicomponente  $\bar{\xi}$ . Aplicando el balance de energía interna, ecuación (5.7.2), en la expresión (5.7.5), aplicando las igualdades anteriores para  $\hat{V}$  y  $\hat{n}_K$  y dividiendo entre la temperatura  $T$ , obtenemos una **ecuación para la entropía de los flujos de fluidos multicomponentes**:

$$\begin{aligned} \rho \frac{D_v \hat{S}}{Dt} &= -\frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{q} - \frac{1}{T} \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} + \frac{1}{T} \sum_{K=A}^G \mathbf{j}_K \cdot \mathbf{f}_K \\ &\quad - \frac{1}{T} \sum_{K=A}^G \mu_K \left( \frac{D_v c_K}{Dt} + c_K \nabla \cdot \mathbf{v} \right), \end{aligned} \quad (5.7.6)$$

donde los términos en el paréntesis de la última sumatoria se pueden desarrollar a partir de la ecuación (5.3.21), que se divide entre la masa molar  $M_K$ , separando luego los términos que están en el paréntesis, para llegar finalmente a la igualdad:

$$\frac{D_v c_K}{Dt} + c_K \nabla \cdot \mathbf{v} = \frac{r_K}{M_K} - \nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{j}_K}{M_K} \right). \quad (5.7.7)$$

Podemos sustituir esta ecuación en la (5.7.6) para encontrar que:

$$\begin{aligned} \rho \frac{D_v \hat{S}}{Dt} &= -\frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{q} - \frac{1}{T} \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} + \frac{1}{T} \sum_{K=A}^G \mathbf{j}_K \cdot \mathbf{f}_K \\ &\quad - \frac{1}{T} \sum_{K=A}^G \mu_K \left[ \frac{r_K}{M_K} - \nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{j}_K}{M_K} \right) \right], \end{aligned} \quad (5.7.8)$$

la cual se puede representar con dos términos de divergencia, observando que:

$$-\frac{1}{T}\nabla\cdot\mathbf{q} = -\nabla\cdot\left(\frac{\mathbf{q}}{T}\right) + \mathbf{q}\cdot\nabla\left(\frac{1}{T}\right) \quad (5.7.9)$$

y

$$\left(\frac{\mu_K}{T}\right)\nabla\cdot\left(\frac{\mathbf{j}_K}{M_K}\right) = \nabla\cdot\left(\frac{\mu_K}{T}\frac{\mathbf{j}_K}{M_K}\right) - \left(\frac{\mathbf{j}_K}{M_K}\right)\cdot\nabla\left(\frac{\mu_K}{T}\right). \quad (5.7.10)$$

Las ecuaciones (5.7.9) y (5.7.10) se pueden sustituir en (5.7.8), los términos de flujo se pueden agrupar bajo un solo símbolo de divergencia y encontrar que:

$$\begin{aligned} \rho\frac{D_v\hat{S}}{Dt} &= -\nabla\cdot\left(\frac{\mathbf{q}}{T} - \sum_{K=A}^G\frac{\mu_K}{T}\frac{\mathbf{j}_K}{M_K}\right) - \frac{\boldsymbol{\tau}:\nabla\mathbf{v}}{T} + \mathbf{q}\cdot\nabla\left(\frac{1}{T}\right) \\ &\quad - \sum_{K=A}^G\mathbf{j}_K\cdot\left(\nabla\frac{\mu_K}{M_K T} - \frac{\mathbf{f}_K}{T}\right) - \sum_{K=A}^G\frac{r_K}{T}\left(\frac{\mu_K}{M_K}\right). \end{aligned} \quad (5.7.11)$$

En la ecuación (5.7.11) la masa molar  $M_K$  ha quedado agrupada con el potencial químico en todos los términos. De acuerdo con la ecuación fundamental de la termodinámica, las variables de la energía interna se han propuesto ser los números de moles de las diversas especies, es decir que  $U = U(S, V, n_A, \dots, n_G)$ , de modo que los potenciales químicos estarían definidos como

$$\mu_K = \bar{G}_K = \left(\frac{\partial G}{\partial n_K}\right)_{T, P, n_J \neq n_K}, \quad (5.7.12)$$

entonces resulta que

$$\frac{\mu_K}{M_K} = \left(\frac{\partial G}{\partial M_K n_K}\right)_{T, P, n_J \neq n_K} = \left(\frac{\partial G}{\partial m_K}\right)_{T, P, m_J \neq m_K} = \hat{\mu}_K, \quad (5.7.13)$$

es el **potencial químico basado en unidades másicas, no molares**, que emplearemos en lo sucesivo como la variable  $\hat{\mu}_K$ .

### 5.7.3 Balance de entropía y segundo principio de la termodinámica

#### Balance de entropía

Por otra parte, también es posible elaborar un balance de entropía para un cuerpo multicomponente  $\mathcal{C}$ , que ocupa la región  $\mathcal{V}_u(t)$ , limitada por la superficie cerrada  $\partial\mathcal{V}_u(t)$ . Dicho balance, para los flujos alotérmicos de cuerpos multicomponentes puede proponerse, en general, diciendo que:

**LA RAPIDEZ TEMPORAL DE CAMBIO DE LA ENTROPÍA DE UN CUERPO MULTICOMPONENTE  $\mathcal{C}$ , EN UN SISTEMA COORDENADO INERCIAL, ES IGUAL AL FLUJO NETO DE ENTROPÍA DE LOS ALREDEDORES HACIA EL CUERPO MULTICOMPONENTE MÁS LA RAPIDEZ DE GENERACIÓN DE ENTROPÍA DEL CUERPO MULTICOMPONENTE.**

Este principio de balance de entropía puede escribirse en nuestra notación como:

$$\frac{d}{dt}\int_{\mathcal{V}_u}\rho\hat{S}dV = -\oint_{\partial\mathcal{V}_u}\mathbf{n}\cdot\mathbf{j}_S dS + \int_{\mathcal{V}_u}\dot{\sigma}_S dV, \quad (5.7.14)$$

donde  $\mathbf{j}_S$  es el **flux de entropía de contacto**, en tanto que  $\dot{\sigma}_S$  es la **rapidez de generación de entropía por unidad de volumen**. Aplicando los teoremas de transporte y de la divergencia, y

llevando a cabo, una vez más el razonamiento sobre la arbitrariedad de la forma y el tamaño de la región  $\mathcal{V}_u$ , obtenemos el balance diferencial:

$$\rho \frac{D_v \hat{S}}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_S + \hat{\sigma}_s. \quad (5.7.15)$$

Equiparando este balance de entropía con la Ecuación (5.7.11), que resultó de la ecuación de Gibbs, concluimos que la **densidad de flujo de entropía o flux de entropía** es

$$\mathbf{j}_S = \frac{\mathbf{q}}{T} - \sum_{K=A}^G \mathbf{j}_K \frac{\hat{\mu}_K}{T} \quad (5.7.16)$$

y que la **rapidez de producción de entropía por unidad de volumen** es

$$\hat{\sigma}_s = -\frac{\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}}{T} + \mathbf{q} \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \sum_{K=A}^G \mathbf{j}_K \cdot \left( \nabla \frac{\hat{\mu}_K}{T} - \frac{\mathbf{f}_K}{T} \right) - \sum_{K=A}^G r_K \frac{\hat{\mu}_K}{T}. \quad (5.7.17)$$

La expresión de  $\hat{\sigma}_s$  en esta última ecuación, contiene el término  $\nabla \frac{\hat{\mu}_K}{T}$  que es frecuente encontrar separado en un gradiente químico y uno térmico, de forma que

$$\nabla \frac{\hat{\mu}_K}{T} = \frac{\nabla \hat{\mu}_K}{T} + \hat{\mu}_K \nabla \left( \frac{1}{T} \right), \quad (5.7.18)$$

respectivamente. Ahora es posible agrupar el gradiente térmico con el término que contiene el flujo térmico  $\mathbf{q}$  y sustituir el flujo de entropía, ecuación (5.7.16), de modo que la producción de entropía también puede expresarse como la función

$$\hat{\sigma}_s = -\frac{\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}}{T} + T \mathbf{j}_S \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{K=A}^G \mathbf{j}_K \cdot (\nabla \hat{\mu}_K - \mathbf{f}_K) - \frac{1}{T} \sum_{K=A}^G r_K \hat{\mu}_K. \quad (5.7.19)$$

Las dos expresiones de la producción de entropía: (5.7.17) y (5.7.19), son equivalentes, sin embargo, la primera está agrupada por sus flujos, en tanto que la forma (5.7.19) está agrupada por sus fuerzas generalizadas. Ambas formas son útiles, así como el producto de la producción de entropía por la temperatura, que se conoce como la **función de disipación**  $T \hat{\sigma}_s$  la cual, aplicada en la forma (5.7.17) resulta:

$$T \hat{\sigma}_s = -\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} + T \mathbf{q} \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \sum_{K=A}^G \mathbf{j}_K \cdot \left( T \nabla \frac{\hat{\mu}_K}{T} - \mathbf{f}_K \right) - \sum_{K=A}^G r_K \hat{\mu}_K, \quad (5.7.20)$$

y aplicada en la forma (5.7.19) es:

$$T \hat{\sigma}_s = -\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} + T^2 \mathbf{j}_S \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \sum_{K=A}^G \mathbf{j}_K \cdot (\nabla \hat{\mu}_K - \mathbf{f}_K) - \sum_{K=A}^G r_K \hat{\mu}_K. \quad (5.7.21)$$

Las ecuaciones (5.7.20) y (5.7.21) son dos formas básicas de la función de disipación de energía; a partir de ellas se han desarrollado representaciones y generalizaciones compatibles con la descripción básica de la termodinámica de los procesos irreversibles (TPI) lineal.

### Segundo principio de la termodinámica

Ahora, al aplicar localmente el **segundo principio de la termodinámica** a cualquier cuerpo puntual multicomponente  $\xi$ , lo cual equivale a establecer que **la rapidez de producción de entropía**  $\dot{\sigma}_s \geq 0$ , o de manera equivalente, que **la función de disipación de energía**  $T\dot{\sigma}_s \geq 0$ , se propone buscar **que las relaciones de comportamiento** que se elaboren, para los diversos fluxes implicados por las ecuaciones (5.7.19) o (5.7.20), **resulten en términos positivo-definidos** o al menos no negativos. Así, las **condiciones suficientes, aunque no estrictamente necesarias**, se derivan de garantizar que cada uno de los términos de la función de disipación sea mayor que cero. Es decir que, en su forma de la ecuación (5.7.20):

$$-\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} > 0, \quad (5.7.22)$$

$$T \mathbf{q} \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) > 0, \quad (5.7.23)$$

$$-\sum_{K=A}^G \mathbf{j}_K \cdot \left( T \nabla \frac{\hat{\mu}_K}{T} - \mathbf{f}_K \right) > 0, \quad (5.7.24)$$

$$-\sum_{K=A}^G r_K \hat{\mu}_K > 0. \quad (5.7.25)$$

En este capítulo consideraremos solamente un caso específico: Cuando el término de las fuerzas externas (por unidad de masa)  $\mathbf{f}_K$  no depende de la especie química, es decir, cuando  $\mathbf{f}_K = \mathbf{f}$ ,  $\forall K$ , ya que en tal caso la expresión (5.7.24) se reduce a

$$-T \sum_{K=A}^G \mathbf{j}_K \cdot \nabla \left( \frac{\hat{\mu}_K}{T} \right) > 0, \quad (5.7.26)$$

la cual se satisface, por ejemplo, cuando el único campo externo que afecta a los cuerpos multicomponentes es la gravedad, ya que entonces  $\mathbf{f}_K = \mathbf{g}$ . Este resultado se obtiene considerando que la sumatoria de los fluxes difusivos para todas las especies es cero, por la ecuación (5.3.23).

Cuando se considera la función de disipación en su forma de la ecuación (5.7.23) y se aplica en ella el segundo principio de la termodinámica, dos desigualdades coinciden con las anteriores, que son la desigualdad de Rayleigh, ecuación (5.7.22) y la que corresponde a las reacciones químicas (5.7.25). En cambio, las otras dos desigualdades, que corresponden a las ecuaciones (5.7.23) y (5.7.24), se deben sustituir por:

$$-\mathbf{j}_S \cdot \nabla T > 0, \quad (5.7.27)$$

$$-\sum_{K=A}^G \mathbf{j}_K \cdot (\nabla \mu_K - \mathbf{f}_K) > 0. \quad (5.7.28)$$

En la ecuación (5.7.27) se ha sustituido el flujo de entropía  $\mathbf{j}_S$ , definido en la ecuación (5.7.16).

#### 5.7.4 Flujos y fuerzas en la función de disipación

##### Expresiones de Newton y de Fourier para fluidos multicomponentes

La discusión de la subsección 4.3.4 mostró que los fluidos newtonianos y fourerianos puros satisfacen desigualdades semejantes a (5.7.22) y (5.7.21), encontrando que la ley de la viscosidad de Newton y la ley de la conducción de calor de Fourier satisfacen el segundo principio de la termodinámica, por medio de las ecuaciones (4.3.19) y (4.3.18), respectivamente. Estas demostraciones y resultados también son aplicables a las mezclas multicomponentes. Así, puede mostrarse que la relación de comportamiento de una mezcla fluida newtoniana es compatible con la aplicación de la desigualdad (5.7.22). Además, mostramos a continuación que las mezclas fluidas multicomponentes de Fourier satisfacen la desigualdad (5.7.23), desarrollando específicamente el siguiente procedimiento.

Primero derivamos la fuerza para expresarla en función del gradiente de la temperatura, no de su inverso. Entonces la desigualdad (5.7.23) resulta, luego de algunos pasos que aquí se detallan:

$$T \mathbf{q} \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) = T \mathbf{q} \cdot \left( -\frac{\nabla T}{T^2} \right) = \frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot (-\nabla T) > 0, \quad (5.7.29)$$

Para que esta desigualdad se cumpla,  $\mathbf{q}$  debe ser una función vectorial, cuya proyección en la dirección de  $(-\nabla T)$  sea positiva y esté multiplicada por un coeficiente de proporcionalidad  $k > 0$ , es decir que  $\mathbf{q} = -k\nabla T$ , que es la relación de comportamiento de Fourier. Al sustituirla en la desigualdad de (5.7.29) tenemos:

$$\frac{1}{T} (-k\nabla T) \cdot (-\nabla T) = \frac{1}{T} k \nabla T \cdot \nabla T = \frac{k}{T} |\nabla T|^2 > 0, \quad (5.7.30)$$

que es siempre positiva, si  $k > 0$ , independientemente de la dirección del gradiente de  $T$ .

### Expresión de Fick para fluidos multicomponentes

La desigualdad (5.7.26) para los flujos difusivos incorpora dos gradientes, uno químico y uno térmico, esto puede evidenciarse dividiendo la Ecuación (5.6.30) entre la temperatura  $T$  y la masa molecular  $M_K$ . La ecuación puede ser expresada como:

$$\frac{\hat{\mu}_K}{T} = \frac{\hat{\mu}_K^0(T)}{T} + \frac{R}{M_K} \ln a_K = \frac{\hat{\mu}_K^0(T)}{T} + \frac{R}{M_K} \ln (\gamma_K c_K), \quad (5.7.31)$$

donde el potencial químico de referencia es una función de la temperatura,  $\hat{\mu}_K^0(T)$ , y el coeficiente de actividad es función de la concentración de la especie  $K$ -ésima,  $\gamma_K(c_K)$ . El gradiente de esta expresión, resulta entonces:

$$\nabla \frac{\hat{\mu}_K}{T} = \frac{d}{dT} \left( \frac{\hat{\mu}_K^0(T)}{T} \right) \nabla T + R \nabla \ln a_K = \frac{d}{dT} \left( \frac{\hat{\mu}_K^0(T)}{T} \right) \nabla T + \frac{R}{M_K} \frac{\Gamma_K}{c_K} \nabla c_K, \quad (5.7.32)$$

donde  $\Gamma_K = \frac{1}{M_K} \left( \frac{\partial \ln \gamma_K}{\partial \ln c_K} + 1 \right)$  es una corrección del tipo Nernst-Hartley.

**Para mezclas ideales**,  $\gamma_K = 1$ ,  $\forall K$  y por lo tanto  $\Gamma_K = \frac{1}{M_K}$ . Además,  $c_K = \frac{\rho_K}{M_K}$ , y **suponiendo que  $\hat{\mu}_K^0(T) = 0$** . Entonces:

$$\nabla \frac{\hat{\mu}_K}{T} = \frac{R}{M_K \rho_K} \nabla \rho_K. \quad (5.7.33)$$

Ahora podemos sustituir la ecuación (5.7.33) en la desigualdad (5.7.26) para convertirla en un criterio para los flujos difusivos en función de la densidad parcial de masa,  $\rho_K$ , **para mezclas ideales con potencial químico de referencia nulo**:

$$- \sum_{K=A}^G \frac{RT}{M_K \rho_K} \mathbf{j}_K \cdot \nabla \rho_K > 0. \quad (5.7.34)$$

**Sustituyendo ahora la primera ley de Fick** en unidades másicas, ecuación (5.6.4), es decir  $\mathbf{j}_K = -d_K \nabla \rho_K$ , la desigualdad (5.7.34) resulta:

$$\sum_{K=A}^G \frac{RT}{M_K \rho_K} d_K \nabla \rho_K \cdot \nabla \rho_K = \sum_{K=A}^G \frac{RT}{M_K \rho_K} d_K |\nabla \rho_K|^2 > 0. \quad (5.7.35)$$

Cada uno de los términos de esta sumatoria es positivo-definido, puesto que los coeficientes de difusión son  $d_K > 0 \forall K$ , y también todos los otros factores de cada término son mayores que cero.

Por lo tanto, **la ley de Fick cumple con el criterio de disipación positiva del segundo principio de la termodinámica**. Para hacer evidente el criterio, nos hemos limitado a mezclas multicomponentes ideales en condiciones isotérmicas. Habría que notar que la ley de Fick no es la única relación de comportamiento para la difusión de especies, compatible con el criterio del segundo principio de la termodinámica. Más adelante exploramos otras propuestas de relaciones que se establecen para cumplir dicho criterio de disipación del segundo principio de la termodinámica.

### Difusividad térmica

Consideremos nuevamente la expresión para el potencial químico de la  $K$ -ésima especie,  $\hat{\mu}_K$ , Ecuación (5.6.30) y apliquemos el gradiente:

$$\nabla \hat{\mu}_K = \frac{d\hat{\mu}_K^0}{dT} \nabla T + \frac{R}{M_K} \ln a_K \nabla T + RT \frac{\Gamma_K}{\rho_K} \nabla \rho_K, \quad (5.7.36)$$

que se expresa en dos términos, uno con el gradiente de temperatura y otro con el gradiente de densidad parcial del componente  $K$ -ésimo:

$$\nabla \hat{\mu}_K = \left( \frac{d\hat{\mu}_K^0}{dT} + \frac{R}{M_K} \ln a_K \right) \nabla T + RT \frac{\Gamma_K}{\rho_K} \nabla \rho_K. \quad (5.7.37)$$

La ecuación (5.7.37) se puede sustituir en la desigualdad (5.7.28), cuando las fuerzas externas no discriminan entre las especies químicas, es decir, cuando  $\mathbf{f}_K = \mathbf{f}$ , encontrando que

$$-\sum_{K=A}^G \left( \frac{d\hat{\mu}_K^0}{dT} + \frac{R}{M_K} \ln a_K \right) \mathbf{j}_K \cdot \nabla T - \sum_{K=A}^G RT \frac{\Gamma_K}{\rho_K} \mathbf{j}_K \cdot \nabla \rho_K > 0. \quad (5.7.38)$$

Mientras el segundo término es equivalente al ya desarrollado para probar la ley de Fick, bajo la condición de  $\Gamma_K = \frac{1}{M_K}$ , ecuación (5.7.34), el primer término de la desigualdad (5.7.38) puede sumarse a la desigualdad (5.7.27), donde también se puede sustituir  $\mathbf{j}_S$  de la ecuación (5.7.16), para encontrar que

$$-\frac{\mathbf{q}}{T} \cdot \nabla T - \sum_{K=A}^G \left( -\frac{\hat{\mu}_K}{T} + \frac{d\hat{\mu}_K^0}{dT} + \frac{R}{M_K} \ln a_K \right) \mathbf{j}_K \cdot \nabla T > 0. \quad (5.7.39)$$

Aquí se puede emplear la ecuación (5.7.31) para sustituir el primer término y después simplificar, llegando a

$$-\frac{\mathbf{q}}{T} \cdot \nabla T - \sum_{K=A}^G T \frac{d}{dT} \left( \frac{\hat{\mu}_K^0}{T} \right) \mathbf{j}_K \cdot \nabla T > 0, \quad (5.7.40)$$

de modo que, por una parte se aprecia que la relación de Fourier:  $\mathbf{q} = -k\nabla T$ , satisface la desigualdad  $-\mathbf{q} \cdot \nabla T > 0$ , mientras que, por otra parte, el flux másico de la  $K$ -ésima especie debe satisfacer las desigualdades:

$$-\sum_{K=A}^G T^2 \frac{d}{dT} \left( \frac{\hat{\mu}_K^0}{T} \right) \mathbf{j}_K \cdot \nabla \ln T > 0, \quad (5.7.41)$$

$$\text{y}$$

$$-\sum_{K=A}^G RT \Gamma_K \mathbf{j}_K \cdot \nabla \ln \rho_K > 0, \quad (5.7.42)$$

que se pueden expresar también como:

$$-\sum_{K=A}^G T \frac{d}{dT} \left( \frac{\hat{\mu}_K^0}{T} \right) \mathbf{j}_K \cdot \nabla T > 0, \quad (5.7.43)$$

y

$$-\sum_{K=A}^G RT \frac{\Gamma_K}{\rho_K} \mathbf{j}_K \cdot \nabla \rho_K > 0. \quad (5.7.44)$$

La elección de un par entre las desigualdades: (5.7.41) o (5.7.43) y (5.7.42) o (5.7.44), se pueden emplear para proponer conjuntos de relaciones de comportamiento para los fluxes difusivos. Las propuestas no son únicas, abarcan una gama muy amplia de trabajos. Del efecto de difusión causado por un gradiente de temperatura, conocido como el **efecto de Soret**, así como el fenómeno recíproco, el calentamiento asociado a los gradientes de concentración de las especies químicas, conocido como el **efecto de Dufour**<sup>2</sup>. Para incorporar una diversidad de fuerzas generalizadas en el término de producción de entropía, Curtiss y Bird (1999) y posteriormente Bird y Klingenberg (2013) introducen la relación de Gibbs-Duhem, expresada en una representación entrópica (*c.fr.* Callen, 1985), en el término  $\dot{\sigma}_s$ . Con este recurso pueden expresar, finalmente, los fluxes difusivos como:

$$\mathbf{j}_K = -D_K^T \nabla \ln T - \frac{\rho_K}{cRT} \sum_{J=A}^G d_{KJ} \left( \nabla P_J - \omega_J \nabla P - \rho_J \mathbf{f}_J + \omega_J \sum_{I=A}^G \rho_I \mathbf{f}_I \right). \quad (5.7.45)$$

El primer término del lado derecho de la ecuación (5.7.45) tiene que ver con cumplir la desigualdad del gradiente térmico en la forma de gradiente del logaritmo de  $T$ , ecuación (5.7.41), donde  $D_K^T$  es el coeficiente de difusividad térmica. Las otras fuerzas llegan a representarse en los términos de las presiones parciales y el efecto de los campos eléctricos externos sobre las especies químicas.

El método de Curtiss y Bird es en gran medida sugerente de una manera de incorporar una diversidad de términos en la función de disipación, mediante el uso de la relación de Gibbs-Duhem, aplicada por ellos en su representación entrópica.

### Difusión en presiones parciales

Consideremos aplicar la relación de Gibbs-Duhem en su representación entrópica (Callen, 1985):

$$Ud \left( \frac{1}{T} \right) + Vd \left( \frac{P}{T} \right) + \sum_{K=A}^G n_K d \left( \frac{\mu_K}{T} \right) = 0, \quad (5.7.46)$$

que está en su forma extensiva, donde  $n_K$  es el número de gramos-mol de la  $K$ -ésima especie. Podemos derivar el producto del segundo término y re-agrupar en términos de la entalpía  $H = U + PV$ , dividiendo luego, entre el volumen  $V$  del cuerpo puntual multicomponente  $\bar{\xi}$ , para obtener la relación intensiva:

$$c\tilde{H}d \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T}dP + \sum_{K=A}^G c_K d \left( \frac{\mu_K}{T} \right) = 0, \quad (5.7.47)$$

donde  $\tilde{H}$  es la entalpía molar de la mezcla,  $c$  es su concentración total, definida en (5.3.2),  $c_K$  es la concentración de la especie  $K$ -ésima y  $\mu_K$  es el potencial químico de la especie  $K$ -ésima por unidad

<sup>2</sup>El tratamiento de estos efectos en el marco de referencia de la Termodinámica de los Procesos Irreversibles (TPI) es uno de los ejemplos de coeficientes cruzados más ilustrativo, cuyo desarrollo ya clásico se encuentra, por ejemplo, en el libro *Non-equilibrium Thermodynamics*, por de Groot y Mazur, 1984, Capítulo XI

de molar, definido en (5.7.12). Expresaremos la entalpía de la mezcla y la presión en la forma de sus correspondientes propiedades parciales molares de las especies de la mezcla, es decir que:

$$c\tilde{H} = \sum_{K=A}^G c_K \bar{H}_K \quad \text{y} \quad P_K = x_K P. \quad (5.7.48)$$

donde  $\bar{H}_K$  es la entalpía parcial molar de la especie  $K$ -ésima y  $P_K$  es la presión parcial molar de la especie  $K$ -ésima, además,  $x_K$  es la fracción molar de la especie  $K$ -ésima. Consideremos la derivación de la expresión (5.7.47) en la forma específica de su gradiente, de modo que:

$$\sum_{K=A}^G c_K \bar{H}_K \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + \sum_{K=A}^G \frac{1}{T} \nabla (x_K P) + \sum_{K=A}^G c_K \nabla \left( \frac{\mu_K}{T} \right) = 0. \quad (5.7.49)$$

La ecuación (5.7.49) está expresada en términos molares, además, puede ser re-agrupada bajo una sola sumatoria, como:

$$\sum_{K=A}^G \left[ c_K \bar{H}_K \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T} \nabla (x_K P) + c_K \nabla \left( \frac{\mu_K}{T} \right) \right] = 0, \quad (5.7.50)$$

la cual no está limitada por el número de especies, por lo que cada especie que se agregue o sustraiga de la mezcla, no altera la igualdad de la expresión a cero y podemos asegurar que la relación para cada especie es igual a cero. Entonces, para la  $K$ -ésima especie tenemos:

$$c_K \bar{H}_K \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T} \nabla (x_K P) + c_K \nabla \left( \frac{\mu_K}{T} \right) = 0. \quad (5.7.51)$$

El término que contiene el potencial químico se puede expresar en unidades másicas en vez de molares, multiplicando y dividiendo por la masa molar  $M_K$ , ver ecuación (5.7.13), luego se puede despejar encontrando que

$$\nabla \left( \frac{\hat{\mu}_K}{T} \right) = -\frac{\bar{H}_K}{M_K} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \frac{1}{T \rho_K} \nabla P_K. \quad (5.7.52)$$

Sustituyendo el término que contiene el potencial químico, en la función de disipación, ecuación (5.7.20), tenemos:

$$\begin{aligned} T \dot{\sigma}_s = & -\frac{\mathbf{q}}{T} \cdot \nabla T - \sum_{K=A}^G \mathbf{j}_K \cdot \left[ -T \frac{\bar{H}_K}{M_K} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \frac{1}{\rho_K} \nabla P_K \right] \\ & - \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} - \sum_{K=A}^G r_K \hat{\mu}_K. \end{aligned} \quad (5.7.53)$$

Separando los términos y expresándolos en el  $\nabla \ln T$ , llegamos a

$$T \dot{\sigma}_s = - \left( \mathbf{q} + \sum_{K=A}^G \frac{\bar{H}_K}{M_K} \mathbf{j}_K \right) \cdot \nabla \ln T + \sum_{K=A}^G \frac{1}{\rho_K} \mathbf{j}_K \cdot \nabla P_K - \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} - \sum_{K=A}^G r_K \hat{\mu}_K. \quad (5.7.54)$$

Podemos modificar el término de las presiones parciales  $P_K$  utilizando la condición que determina los flujos difusivos, ecuación (5.3.23), y separando la contribución de **una cualquiera de las especies**, digamos, la  $K$ -ésima, de modo que:

$$\mathbf{j}_K = - \sum_{I \neq K}^G \mathbf{j}_I. \quad (5.7.55)$$

Esta propiedad se usará al sustituir la contribución de la especie  $K$ -ésima en el término de las presiones parciales:

$$\sum_{K=A}^G \frac{1}{\rho_K} \mathbf{j}_K \cdot \nabla P_K = \sum_{I \neq K}^G \mathbf{j}_I \cdot \frac{\nabla P_I}{\rho_I} + \mathbf{j}_K \cdot \frac{\nabla P_K}{\rho_K} = \sum_{I \neq K}^G \mathbf{j}_I \cdot \left( \frac{\nabla P_I}{\rho_I} - \frac{\nabla P_K}{\rho_K} \right), \quad (5.7.56)$$

de modo que la función de disipación (5.7.54) resulta:

$$T \dot{\sigma}_s = - \left( \mathbf{q} + \sum_{K=A}^G \frac{\bar{H}_K}{M_K} \mathbf{j}_K \right) \cdot \nabla \ln T + \sum_{I \neq K}^G \mathbf{j}_I \cdot \left( \frac{\nabla P_I}{\rho_I} - \frac{\nabla P_K}{\rho_K} \right) - \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} - \sum_{K=A}^G r_K \hat{\mu}_K. \quad (5.7.57)$$

Este resultado sugiere que una función  $\mathbf{j}_K$  que cumple con la desigualdad  $T \dot{\sigma}_s > 0$ , debe tener la forma:

$$\mathbf{j}_K = -D_K^T \nabla \ln T + \sum_{I \neq K}^G \bar{D}_{KI} \left( \frac{\nabla P_I}{\rho_I} - \frac{\nabla P_K}{\rho_K} \right), \quad (5.7.58)$$

ya que entonces, al sustituir  $\mathbf{j}_K$  y  $\mathbf{j}_I$  en los términos de la función de disipación, ecuación (5.7.57) en los cuales participa  $\mathbf{j}_K$ , resultan:

$$- \sum_{K=A}^G \frac{\bar{H}_K}{M_K} \mathbf{j}_K \cdot \nabla \ln T + \sum_{I \neq K}^G \mathbf{j}_I \cdot \left( \frac{\nabla P_I}{\rho_I} - \frac{\nabla P_K}{\rho_K} \right) \quad (5.7.59)$$

### 5.7.5 Ecuaciones fenomenológicas en el marco de la TPI lineal

La forma general de la rapidez de la generación de entropía por unidad de volumen,  $\dot{\sigma}_s$ , en la ecuación (5.7.17), se ha expresado ya en la ecuación (4.3.20) y consiste de un conjunto de productos de flujos generalizados multiplicando fuerzas generalizadas, uno a una. Hay flujos y fuerzas escalares, vectoriales y tensoriales. Cada uno de los productos de un flujo por su fuerza conjugada tiene unidades de [energía/temperatura·volumen·tiempo]. A continuación presentamos en la tabla 5.2 los flujos y fuerzas, como son entendidos por la termodinámica de los procesos irreversibles.

Tabla 5.2. Flujos y fuerzas en sistemas multicomponentes			
Tipo de flujo	Caracter	Flux $J_i$	Fuerza $X_k$
Flujo viscoso	Tensorial	$\boldsymbol{\tau}$	$-\frac{\nabla \mathbf{v}}{T}$
Flujo térmico	Vectorial	$\mathbf{q}$	$\nabla \left( \frac{1}{T} \right)$
Flujos difusivos	$\sum_{K=A}^G$ Vectorial	$\mathbf{j}_K$	$\frac{\mathbf{f}_K}{T} - \nabla \frac{\hat{\mu}_K}{T}$
Fuentes/sumideros (reacciones químicas)	$\sum_{K=A}^G$ Escalar	$r_K$	$-\frac{\hat{\mu}_K}{T}$

Si nos limitamos a la región donde los **fluxes irreversibles**  $J_i$  son funciones lineales de las **fuerzas termodinámicas**  $X_k$ , lo cual ocurre no muy lejos del equilibrio termodinámico, la expresión general entre el  $i$ -ésimo flux y el conjunto de las fuerzas termodinámicas es la **ecuación fenomenológica**:

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k, \quad (5.7.60)$$

que incorpora los efectos de interacción de todas las fuerzas con el  $i$ -ésimo flujo, que se sigue de proponer que  $J_i = J_i(X_1, X_2, \dots, X_{n_f})$ , y encontrar el flujo  $J_i$  por medio de su expansión en series de Taylor alrededor de su estado de equilibrio termodinámico donde  $J_i \rightarrow J_{i,0} = 0$  y cortando la serie al primer término:

$$J_i = \sum_k^{n_f} \frac{\partial J_i}{\partial X_k} X_k, \quad (5.7.61)$$

de donde los coeficientes fenomenológicos  $L_{ik}$  equivalen a las derivadas parciales

$$L_{ik} = \left( \frac{\partial J_i}{\partial X_k} \right)_{X_j; j \neq k} \quad (5.7.62)$$

y la producción de entropía  $\dot{\sigma}_s$  se puede expresar como

$$\dot{\sigma}_s = \sum_i J_i X_i = \sum_i \sum_k L_{ik} X_k X_i \geq 0, \quad (5.7.63)$$

la cual debe ser mayor o igual a cero. Esto implica ciertas condiciones que deben ser satisfechas por los **coeficientes fenomenológicos**  $L_{ik}$ . Una **condición suficiente** para la no-negatividad de la producción de entropía  $\dot{\sigma}_s \geq 0$  es que todos los cofactores de la matriz simétrica  $(L_{ik} + L_{ki})$  sean positivos o cero. Esto implica que todos los elementos de la diagonal principal son positivos y que los elementos fuera de la diagonal principal deben satisfacer la condición  $L_{ii}L_{kk} \geq \frac{1}{4}(L_{ik} + L_{ki})^2$  u otra equivalente.

Además, recordemos el **principio de Curie** que se ha enunciado en la Subsección 4.3.5. Este principio establece que *la existencia de propiedades de simetría espacial en un sistema, puede simplificar la forma de las ecuaciones fenomenológicas, de modo que las componentes cartesianas de los fluxes no dependen de todas las componentes cartesianas de las fuerzas termodinámicas*<sup>3</sup>. Específicamente, hemos mencionado dos aspectos: (1) que la dependencia se limita a cantidades con el mismo carácter, tensorial, vectorial o escalar, para los flujos isotrópicos y (2) que no se mezclan los elementos axiales con los polares.

Finalmente, los coeficientes fenomenológicos  $L_{ik}$  también satisfacen el **principio de reciprocidad de Onsager**, cuya expresión más simple es la simetría:

$$L_{ik} = L_{ki}; \quad (i, k = 1, 2, \dots, n_f). \quad (5.7.64)$$

<sup>3</sup>de Groot y Mazur, 1984, p. 57





## 6. Flujos de electrolitos en campos eléctricos

### 6.1 Electromagnetismo

#### 6.1.1 Nota histórica

Sabemos que Tales de Mileto, un filósofo y matemático griego de hace 2600 años, hizo experimentos electrizando ámbar por frotamiento. Ignoramos si su interés seguía los pasos de los conocimientos de otras civilizaciones originarias más avanzadas, con las cuales Grecia tenía comunicación y de las cuales aprendía con ahinco, como la civilización Bantú, que floreció en África, la Sumeria en lo que es Irak o las civilizaciones China o India; o si la curiosidad griega generó, por sí misma, las observaciones y los conocimientos cuya descripción conocemos por lo que nos ha llegado de sus escritos. En cambio, no sabemos cómo se desarrolló el interés y el conocimiento de nuestras civilizaciones del Cem Anáhuac y del Abya Yala<sup>1</sup> por los fenómenos electromagnéticos, pues sus posibles registros fueron quemados públicamente y exterminados por los invasores españoles, bajo el pretexto de tratarse de invocaciones demoníacas, aunque con el resultado de imponer sus particulares inclinaciones por el hurto de la riqueza de estos pueblos.

Sabemos con detalle, en cambio, que el interés por los fenómenos electrostáticos en el mundo europeo inició su desarrollo científico en el Siglo XVIII, con las investigaciones de Stephen Gray, Jean Desaguliers y Francois du Fay, quien llegó a determinar que dos objetos de vidrio frotados con seda son electrificados de la misma manera y se repelen, en tanto que uno de estos vidrios es atraído por un objeto de hule frotado con piel. Similares experimentos hizo Benjamin Franklin, en Estados Unidos, llamando **positivo** al estado del vidrio electrificado con seda, porque pensaba que el fluido eléctrico había pasado de la seda al vidrio, en tanto que la misma seda había quedado carente de dicho fluido, por lo cual su estado era **negativo**.

En 1785 Charles Auguste Coulomb (1736-1806) pudo medir con bastante precisión la fuerza eléctrica producida por las cargas, con un péndulo de torsión, que es una barra horizontal suspendida de un alambre de torsión. En un extremo de la barra se coloca una esfera cargada y luego se acerca una segunda esfera cargada, que desplaza a la primera, ya sea atrayéndola, si sus cargas son distintas,

---

<sup>1</sup>M. León-Portilla (1980) inserta un cuadro comparativo del desenvolvimiento de las seis civilizaciones originarias de la humanidad (Pag. 48), que se han mencionado aquí con sus nombres más apropiados, aunque menos conocidos, en particular estas dos últimas, de las regiones norte y sur, respectivamente, del continente americano.

o repeliéndola, si sus cargas son iguales. El ángulo que gira el alambre de torsión es proporcional a la fuerza entre las dos cargas. De estos experimentos, Coulomb pudo concluir cómo se ejerce la fuerza entre las dos cargas, formulando el principio que se conoce como la **ley de Coulomb**. El péndulo de torsión también sirvió a Coulomb para determinar que la magnitud de la fuerza magnética entre dos imanes cambia con el inverso del cuadrado de la distancia entre dichos imanes, justo de la misma manera como ocurre con la distancia entre las cargas.

Luigi Galvani (1737-1798), en la Universidad de Bolonia, al colocar la punta de un alambre de cobre en el extremo de la pierna de una rana y la punta de un alambre de hierro en el otro extremo de la pierna, pudo notar que al unir las dos puntas libres de los alambres, la pierna se contraía, sin que hubiera él conectado alguna fuente de carga. Concluyó, equivocadamente que había alguna "electricidad animal". Alejandro Volta (1745-1827), en la Universidad de Pavia, repitió esos experimentos y encontró que la electricidad era producto de la acción química entre un líquido, llamado electrolito y dos metales distintos. A partir de esta observación pudo construir la primera **pila voltaica**.

Por otra parte, el magnetismo terrestre se conocía en China antes de la época de la visita de Marco Polo, quien llevó la brújula a Europa como una novedad. Gilbert, en el año 1600, se dio cuenta de que la tierra actúa como un gigantesco imán, con un polo norte y un polo sur, hacia los cuales se alinean todas las brújulas, según el principio de que los polos distintos se atraen y los polos iguales se repelen.

En 1802, John Dalton (1766-1844) descubrió relaciones fijas entre las masas que reaccionan y forman compuestos, y que el exceso de alguna de ellas no reacciona. Por ejemplo, siempre se combinan 8 g de oxígeno con 1 g de hidrógeno para dar 9 g de agua. Dalton definió el **peso atómico** del oxígeno como su masa, relativa a la masa del hidrógeno, es decir, ocho. También notó que las masas de los elementos que reaccionan son muy cercanas a **múltiplos enteros de la masa del hidrógeno**. En 1808, Louis Joseph Gay-Lussac (1778-1850) notó que además, los gases se combinan en una relación fija de volúmenes, entendiéndolo por un volumen, aquel medido con el mismo recipiente, en condiciones idénticas de presión y temperatura. Así, un volumen de oxígeno se combina con dos volúmenes de hidrógeno para dar, extrañamente, dos volúmenes de agua. ¿Por qué resultan dos volúmenes de agua y no uno sólo, o tres?

Fue Amedeo Avogadro (1776-1856), en la Universidad de Turín quien, en 1811, propuso que los gases están formados por partículas, que llamó **moléculas**, de modo que dos gases distintos en volúmenes idénticos, a las mismas condiciones de presión y temperatura, tienen el mismo número de moléculas. Avogadro pudo responder la pregunta de los volúmenes del agua, expresada a propósito del experimento de Gay-Lussac, al incidir en el concepto del **átomo**, al que llamó "*moléculas elementales*". Entendió que la molécula de agua contiene el doble de moléculas elementales de hidrógeno que de oxígeno, en tanto que las moléculas de hidrógeno y las de oxígeno están formadas, cada una de ellas, por dos moléculas elementales. En la notación actual, hablamos de la estequiometría de la reacción de la síntesis del agua:  $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ .

Consecuencia de los conceptos de átomo y molécula fueron sus propiedades de peso atómico y peso molecular, así como la definición de **mol** como *los gramos de un compuesto que corresponden a su peso molecular*. Avogadro sostuvo que **el número de moléculas que hay en una mol debe ser siempre el mismo, independientemente de su complejidad**. Dicho número, que ahora sabemos es  $N_{avo} = 6.022 \times 10^{23}$  moléculas/gmol es conocido como el número de Avogadro, aunque en su tiempo no pudo ser estimado, y fue necesario un siglo de elaboraciones teóricas y desarrollos tecnológicos del electromagnetismo para lograrlo.

En 1820, Hans Christian Oersted (1777-1851), en la Universidad de Copenhague, al hacer circular una corriente eléctrica por un alambre y al colocar una brújula arriba del mismo, observó que la aguja se desvía. Luego colocó la brújula debajo del alambre y observó también la desviación de la aguja, pero en la dirección opuesta. Así pudo establecer que la corriente eléctrica tiene un

efecto magnético que queda esparcido en el espacio a su alrededor, que es la idea básica del campo magnético. André-Marie Ampère (1775-1836) se dió cuenta de que Oersted no había apreciado la influencia del campo magnético terrestre y, al compensar este efecto, pudo notar que el campo magnético generado por la corriente eléctrica es perpendicular a esta, ya que la aguja imantada siempre se alinea en la dirección perpendicular al alambre donde circula tal corriente.

Ampère experimentó también con dos alambres, haciendo pasar corriente eléctrica por ellos y encontró cómo calcular la fuerza electromagnética entre ellos, estableciendo la relación que se conoce como la ley de Ampère, otra de las ecuaciones fundamentales del electromagnetismo, aún cuando la forma encontrada por Ampère no es aplicable cuando las corrientes que circulan por los alambres cambian en el curso del tiempo. También Ampère inventó el galvanómetro, aprovechando la formación de un campo magnético que afecta la orientación de una aguja imantada, cuando circula una corriente eléctrica. El galvanómetro fue fundamental para el desarrollo posterior de la ciencia del electromagnetismo.

Oersted y Ampère habían mostrado que se puede obtener magnetismo de la electricidad. Posteriormente Michael Faraday (1791-1867) se propuso el problema inverso: ¿será posible obtener electricidad del magnetismo? Para responder esta pregunta, Faraday hizo bobinas, enrollando alambres metálicos en núcleos cilíndricos de madera y conectando los extremos de un alambre a un galvanómetro. Descubrió que se producen corrientes eléctricas solo cuando el efecto magnético cambia y definió el concepto de flujo magnético, como algo existente físicamente y no sólo como un objeto matemático. Con estos elementos encontró que si el flujo neto cambia, entonces se induce una corriente eléctrica, lo cual se expresa en la ley de inducción de Faraday, otro de los principios fundamentales del electromagnetismo. Faraday descubrió también nuevos compuestos químicos y los principios que gobiernan la electrólisis.

Correspondió a James Clerk Maxwell (1831-1879), alumno de Faraday, elaborar una síntesis del conocimiento del electromagnetismo, en su libro *Tratado de Electricidad y Magnetismo*, de 1873. Además, dió forma matemática a la ley de inducción de Faraday y de su análisis a la ley de Ampère concluyó que contenía una contradicción, la cual desaparecía al considerar que la corriente debe incluir tanto la convencional usada por Ampère y llamada conducción, como la corriente de desplazamiento. Así fue posible describir acertadamente los procesos electromagnéticos transitorios.

La conducción eléctrica a través de gases interesó a Faraday, quien observó descargas eléctricas, cuando los gases eran enrarecidos en tubos de vidrio cerrados con tapones de corcho atravesados por los alambres conductores. Este hecho le indujo a pensar que en el vacío, tal vez sería posible estimar la naturaleza del así llamado *fluido eléctrico*. Tres tecnologías hubieron de mejorar antes de poder seguir este camino: (1) mejores bombas de vacío, (2) electrodos metálicos con juntas de coeficientes de dilatación muy parecidos a los del vidrio, para evitar grietas entre la junta y el vidrio al cambiar la temperatura y (3) bobinas de inducción para elevar el potencial eléctrico entre los electrodos en miles de voltios a partir de baterías de unos diez voltios. Con estos elementos pudieron estudiarse los rayos catódicos, haciendo experimentos en tubos de vidrio a baja presión, colocando en los extremos de su interior sendas placas metálicas. Con buen vacío se observaba un resplandor verdoso cerca del ánodo y pudo verse que se trataba de rayos, que fueron llamados rayos catódicos, los cuales no dependen del material del cátodo, pero depositan cargas en el electroscopio.

Joseph John Thomson (1856-1940) elaboró un tubo de rayos catódicos para medir su velocidad. Los hacía pasar por un campo magnético y uno eléctrico. Ambas fuerzas, generadas por los campos, son proporcionales a la relación entre la carga y la masa, pero la fuerza magnética es además proporcional a la velocidad, lo cual es el fundamento para medirla. Además, este experimento permitió determinar la relación entre la carga y la masa de las partículas estudiadas, que resultó 1836 veces mayor que la esperada para los iones y llevó a la conclusión de que se trata de partículas con cargas negativas, 1836 veces más ligeras que el átomo de hidrógeno. Estas partículas fueron

llamadas **electrones**, en 1897.

Hacía falta determinar la carga o la masa del electrón; Thomson, Townsend y Wilson diseñaron métodos para medir la masa de las gotitas que se formaban en una cámara de niebla inventada por Charles Thomson Rees Wilson (1869-1959). Al ionizar las moléculas de un medio supersaturado, suponían que cada partícula ionizada actuaba como semilla de condensación rodeándose de moléculas libres. El método de Townsend consistía en (1) separar las gotitas como un condensado, midiendo la masa total, (2) medir la carga total en el condensado, (3) determinar la masa de una gotita a partir de su tamaño, calculado de su velocidad de sedimentación, (4) estimar el número de gotitas y (5) estimar la carga de una gotita, la cual equivale a la carga de un ion. Wilson agregó el efecto de un campo eléctrico variable, paralelo al campo gravitacional, para mejorar la medición de la carga de una gotita. El resultado encontrado fue muy similar al valor de  $e = 1.6021 \times 10^{-19}$  C, conocido en la actualidad.

Una vez conocido el valor de su carga, fue posible conocer la masa del electrón a partir de la relación carga/masa determinada experimentalmente por Thomson. La masa del electrón resultó  $9.1 \times 10^{-31}$  Kg. Finalmente, Millikan dedujo el valor del número de Avogadro dividiendo un faradio entre  $e$  para encontrar  $6.06 \times 10^{23}$  moléculas/gmol, así como la masa del ion de hidrógeno, a partir de la razón carga/masa encontrada por electrólisis. La masa del protón resultó  $1.66 \times 10^{-27}$  Kg.

### 6.1.2 Ecuaciones de Maxwell en el espacio vacío (nivel molecular)

Uno de los principales hitos de la teoría electromagnética es la formulación compacta de las relaciones de Maxwell, donde se condensa la teoría clásica del electromagnetismo, basada en la existencia del **campo eléctrico E** y el **campo magnético B**. Estas relaciones, llamadas ecuaciones de Maxwell, que fueron desarrolladas por experimentación en aire y posteriormente en tubos al vacío, **pueden ser expresadas en una forma aplicable al espacio vacío** como:

Ecuación de Gauss para la electricidad.

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho_e}{\epsilon_0}, \quad (6.1.1)$$

indica que la **densidad de carga**,  $\rho_e$  [C/m<sup>3</sup>], es un término de fuente del flujo eléctrico. Para evitar confusiones, utilizamos letras mayúsculas como subíndices para indicar las densidades parciales de masa de los componentes en un sistema multicomponente, indicando dicha característica de densidad parcial, en general, como  $\rho_K$ ; para  $K = A, B, \dots, E, \dots, G$ , en tanto que la densidad de carga tiene por subíndice una  $e$  minúscula. Usaremos un segundo subíndice  $M$  o  $P$  posteriormente, para indicar una característica particular de la densidad de carga.

Ecuación de Gauss para el magnetismo.

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (6.1.2)$$

indica que el **campo magnético B es solenoidal**, es decir que no existen monopolos magnéticos.

Ecuación de Faraday.

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (6.1.3)$$

indica que **todo campo magnético transitorio da origen a un campo eléctrico rotacional**, el cual es **ortogonal al campo magnético**.

Ecuación de Ampère-Maxwell.

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c^2} \left( \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mathbf{i} \right), \quad (6.1.4)$$

indica que **todo campo eléctrico transitorio** (término debido a Maxwell) y **toda corriente eléctrica** (término debido a Ampère) **generan un campo magnético rotacional, el cual es ortogonal al campo eléctrico**. Además, una carga de prueba  $q$ , en un campo electromagnético, experimentará una fuerza conocida como la **fuerza de Lorentz, que es la suma de la fuerza del campo eléctrico más la fuerza del campo magnético**:

$$\mathbf{F}_L = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}). \quad (6.1.5)$$

La fuerza eléctrica actúa sobre todo cuerpo puntual cargado eléctricamente, ya sea que esté en reposo o en movimiento. La fuerza magnética es proporcional a la velocidad  $\mathbf{v}$  del cuerpo cargado y resulta cero cuando dicho cuerpo puntual está en reposo.

En las ecuaciones (6.1.1) a (6.1.5) intervienen las siguientes variables y parámetros, con sus unidades<sup>2</sup>:

- $q$  = carga de prueba, C,
- $\mathbf{v}$  = velocidad de la carga, m/s,
- $\rho_e$  = densidad volumétrica de carga, C/m<sup>3</sup>,
- $\mathbf{E}$  = campo eléctrico, N / C,
- $\mathbf{B}$  = campo magnético aplicado, T = N · s / C · m
- $\mathbf{i}$  = densidad de corriente o densidad de flujo de carga o flux de carga A / m<sup>2</sup>,
- $\epsilon_0$  = permitividad eléctrica en el vacío,  $\epsilon_0 = 8.8541878176 \times 10^{-12}$  C<sup>2</sup>/ N · m<sup>2</sup>,
- $c$  = magnitud de la velocidad de la luz en el vacío,  $c = 2.9979 \times 10^8$  m / s

En electromagnetismo se utilizan varias unidades para designar diversas propiedades eléctricas y magnéticas. Sin embargo, solamente hay una nueva dimensión que debe agregarse al sistema internacional de unidades (SIU): la **unidad de carga eléctrica, que es el Coulomb, C**. Así, todas las cantidades eléctricas y magnéticas pueden expresarse en el conjunto de unidades básicas del SIU, más la equivalencia  $4\pi\epsilon_0 \text{ N} = 1 \text{ C}^2/\text{m}^2$ , que procede de la ley de Coulomb. Es decir, el SIU básico es {Kilogramo, Metro, Segundo, Grado Kelvin, Coulomb}. En la tabla 6.1 se ha concentrado la mayoría de las unidades usadas en electromagnetismo y se ha determinado su equivalencia en términos de las unidades básicas del SIU, donde la única unidad adicional es el Coulomb.

<sup>2</sup>En las unidades compuestas, todos los productos posteriores a la diagonal se encuentran en el denominador.

Tabla 6.1. Unidades electromagnéticas en el SIU ampliado			
Cantidad	Unidad	Símbolo	Equivalencias
Fuerza	Newton	N	1 N = 1 kg · m / s <sup>2</sup>
Presión	Pascal	Pa	1 Pa = 1 N / m <sup>2</sup>
Energía, Trabajo	Joule	J	1 J = 1 N · m
Potencia	Watt (vatio)	W	1 W = 1 J / s = 1 N · m / s
Carga	Coulomb	C	Unidad eléctrica fundamental*
Corriente eléctrica	Ampère	A	1 A = 1 C / s
Momento de dipolo	Debye	D	1 D = 3.336 × 10 <sup>-30</sup> C · m
Potencial eléctrico	Volt	V	1 V = 1 N · m / C
Resistencia eléctrica	Ohm	Ω	1 Ω = 1 V / A = 1 J · s / C <sup>2</sup>
Conductancia eléctrica	Siemens	S	1 S = 1 Ω <sup>-1</sup> = 1 C <sup>2</sup> / N · m · s <sup>**</sup>
Capacitancia eléctrica	Farad	F	1 F = 1 C / V = 1 C <sup>2</sup> / N · m
Flujo magnético	Weber	Wb	1 Wb = 1 V · s = 1 J · s / C
Inductancia	Henry	H	1 H = 1 Wb / A = 1 J · s <sup>2</sup> / C <sup>2</sup>
Densidad de flujo magnético	Tesla	T	1 T = 1 Wb / m <sup>2</sup> = 1 N · s / C · m
* En las siguientes filas, la primera equivalencia está en unidades eléctricas y la última en términos de la fuerza [N] o la energía [J] y la carga [C].			
** Todos los productos después de la diagonal están en el denominador.			

### 6.1.3 Fuerzas gravitacionales y fuerzas eléctricas

Todos los cuerpos en la superficie terrestre son atraídos hacia el centro de la tierra por la fuerza de gravedad terrestre  $\mathbf{F}_g$ . Newton encontró que esta fuerza entre dos cuerpos es una fuerza de atracción, la cual actúa en la dirección que une los centros de ambos cuerpos y es directamente proporcional al producto de sus masas  $m_1$  y  $m_2$  e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia  $r$  entre los centroides de dichos cuerpos. Incorporando una constante de proporcionalidad  $G$ , lo expresado anteriormente da lugar a la conocida **ley de Newton de la gravitación universal**:

$$\mathbf{F}_g = G \frac{m_1 m_2}{r^2} \boldsymbol{\lambda}, \quad (6.1.6)$$

donde  $\boldsymbol{\lambda}$  es un vector unitario en la dirección que une los centros de ambos cuerpos y  $G = 6.6738 \times 10^{-11} \text{ N} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}^2$  es la **constante de gravitación universal**. Newton elaboró esta ley unos veinte años antes de su publicación en su libro *Principiae Mathematica*, de 1687. Un siglo después Coulomb en 1785, utilizando la misma forma matemática de la expresión, pudo estimar la fuerza eléctrica  $\mathbf{F}_e$  entre dos cuerpos con cargas  $q_1$  y  $q_2$ , cuando sus centroides de carga están separados una distancia  $r$ . La **ley de Coulomb de la atracción o repulsión de las cargas** es:

$$\mathbf{F}_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} \boldsymbol{\lambda}, \quad (6.1.7)$$

donde también  $\boldsymbol{\lambda}$  es un vector unitario en la dirección que une los centroides de ambos cuerpos y  $\epsilon_0$  es la **permitividad eléctrica del medio** en el cual están inmersas las cargas. Coulomb hizo experimentos en el aire, cuya permitividad eléctrica es muy cercana a la del vacío, la cual tiene un valor de  $\epsilon_0 = 8.854187817 \times 10^{-12} \text{ C}^2 / \text{N} \cdot \text{m}^2$ .

Ambas ecuaciones (6.1.6) y (6.1.7) de las fuerzas gravitacional y eléctrica se pueden expresar en los términos de los campos gravitatorio y eléctrico, respectivamente, actuando sobre un cuerpo cualquiera, cuya masa es  $m$  o cuya carga es  $q$ . Así,  $\mathbf{F}_g = m\mathbf{g}$  es la fuerza de la gravedad y  $\mathbf{F}_e = q\mathbf{E}$  es la fuerza eléctrica, donde

$$\mathbf{g} = G \frac{m_T}{(r_T + h)^2} \boldsymbol{\lambda}, \quad (6.1.8)$$

es el **campo gravitacional** y

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_2}{r^2} \boldsymbol{\lambda}, \quad (6.1.9)$$

es el **campo eléctrico**. En la ecuación (6.1.8)  $m_T$  es la masa de la tierra y  $r_T$  es su radio, en tanto que  $h$  es la altura del centro del cuerpo de interés, o **cuerpo de prueba**, contada a partir de la superficie terrestre. Es claro que dicha altura es irrelevante en la mayoría de las aplicaciones y que las irregularidades en la superficie de la tierra, donde las montañas más elevadas tienen sus cumbres a unos 8 kilómetros de altura sobre el nivel del mar, implican sólo ligeras correcciones al valor del radio terrestre,  $r_T = 6371$  km. La masa de la tierra se ha estimado en  $5.972 \times 10^{24}$  kg, con lo cual, tomada la tierra como un solo objeto homogéneo, se calcula la magnitud del campo gravitatorio terrestre como la conocida **constante gravitacional**  $g = 9.807$  N / kg, en tanto que el vector  $\boldsymbol{\lambda}$  apunta hacia el centro de la tierra.

La descripción de los campos eléctricos es conceptualmente similar a la del campo gravitatorio, sin embargo, a diferencia del campo gravitatorio terrestre, que suma en sí mismo los campos gravitatorios generados por todos los cuerpos materiales que configuran la tierra, por lo que el campo gravitatorio resultante se puede considerar único y casi constante, los campos eléctricos son de una diversidad enorme y son mayormente generados para aplicaciones de rutina, por lo que se requiere elaborar conceptos y métodos para diferenciarlos y determinarlos con cuidado.

Consideremos un conjunto de cargas  $\{q_j\}$ ,  $j = 1, \dots, n$ , correspondiente a un conjunto de partículas materiales cargadas y consideremos una carga de prueba  $q$  que se usará para detectar el campo eléctrico. Cada una de las cargas genera un campo eléctrico que actúa sobre  $q$ , de modo que de la ecuación (6.1.9) resulta que

$$\mathbf{E}_j = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_j}{r_j^2} \boldsymbol{\lambda}_j, \quad \text{para } j = 1, \dots, n, \quad (6.1.10)$$

es el campo eléctrico generado por la  $j$ -ésima carga sobre la carga de prueba  $q$ , donde  $r_j$  es la distancia entre las cargas  $q$  y  $q_j$  y  $\boldsymbol{\lambda}_j$  es un vector unitario en la dirección de la recta que une las mismas dos cargas. El conjunto de cargas puede ser localizado determinando un sistema coordenado para todas ellas, donde  $\mathbf{x}$  sea un vector de posición con respecto al origen del sistema coordenado. La carga de prueba  $q$ , en este sistema coordenado es  $q(\mathbf{x})$ , donde  $\mathbf{x} \in \mathcal{V}$  es cualquier punto del espacio de interés. Entonces, **el campo eléctrico** debido a todo el conjunto de cargas, actuando sobre la carga  $q$  es **la suma vectorial de los campos generados** por cada una de las cargas sobre la carga  $q(\mathbf{x})$ . Es decir que

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}) = \mathbf{E}_1(\mathbf{x} - \mathbf{x}_1) + \dots + \mathbf{E}_n(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) = \sum_{j=1}^n \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_j}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_j|^2} \boldsymbol{\lambda}_j(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j), \quad (6.1.11)$$

donde el vector unitario  $\boldsymbol{\lambda}_j(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) = \frac{\mathbf{x} - \mathbf{x}_j}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_j|}$  tiene la dirección de la recta que une las cargas.

Para **comparar las magnitudes de las fuerzas gravitacional y eléctrica**, consideremos el campo gravitacional terrestre, por un lado y un campo eléctrico generado por un potencial de 100 V entre dos electrodos separados una distancia de  $10^{-2}$  m. El campo gravitacional, cuya magnitud es de  $|\mathbf{g}| = 9.807$  N / kg, actúa sobre la masa de un protón,  $m_p = 1.66 \times 10^{-27}$  kg, en tanto que el campo eléctrico, cuya magnitud es de  $|\mathbf{E}| = \frac{\Delta\psi}{h} = \frac{100 \text{ V}}{10^{-2} \text{ m}} = 10^4$  N / C, actúa sobre la carga del protón, de magnitud  $e = 1.6021 \times 10^{-19}$  C. Entonces, **la fuerza de gravedad es**

$$F_g = |\mathbf{F}_g| = m_p g = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg} \times 9.807 \text{ N/kg} = 1.628 \times 10^{-26} \text{ N}, \quad (6.1.12)$$

en tanto que **la fuerza eléctrica es**

$$F_e = |\mathbf{F}_e| = e \left( \frac{\Delta\psi}{h} \right) = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ C} \times 10^4 \text{ N/C} = 1.6021 \times 10^{-15} \text{ N}. \quad (6.1.13)$$

Aquí vemos que  $F_e/F_g = 9.841 \times 10^{10}$ , es decir que **una fuerza eléctrica habitual, sobre un protón, puede ser muchísimo mayor que la fuerza de gravedad sobre él mismo**. En conclusión, el uso de campos eléctricos aplicados a fluidos iónicos puede modificar enormemente sus flujos.

#### 6.1.4 Distribución continua de la carga

Volvamos a considerar el campo eléctrico generado por un conjunto de  $n$  cargas distribuidas en el espacio, de acuerdo a la ecuación (6.1.11). Si el conjunto de cargas es muy numeroso, como ocurre con los fluidos y otros medios continuos, no es adecuado seguir las representando individualmente, pues generalmente se requiere manipular resultados en el nivel de descripción local. Para mover los elementos de nuestro análisis a dicho nivel, consideremos una solución de iones o **solución electrolítica**, donde **cada una de las componentes cargadas del fluido conductor es un electrolito**. Si consideramos que una sola carga puntual  $q_1$  de dicho ion está situada al interior de una envoltura arbitraria que encierra una región  $\mathcal{V}$ , con frontera  $\partial\mathcal{V}$  e integramos el campo eléctrico en dicha envoltura, tenemos:

$$\oint_{\partial\mathcal{V}} \mathbf{E}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{n} \, dS = \frac{q_1}{4\pi\epsilon_0} \oint_{\partial\mathcal{V}} \frac{\boldsymbol{\lambda}_1 \cdot \mathbf{n}}{r_1^2} \, dS = \frac{q_1}{\epsilon_0}, \quad (6.1.14)$$

donde notamos que la integral del lado derecho es igual a  $4\pi$ , es decir, la integral del ángulo sólido sobre la superficie de una esfera. También notamos que el valor de la integral no depende de la posición de la carga al interior de la envoltura, sino únicamente de su presencia al interior y de su magnitud, de modo que si volvemos a la ecuación (6.1.11) tenemos para el conjunto de  $n$  cargas,  $q_j$ ;  $j = 1, \dots, n$ :

$$\oint_{\partial\mathcal{V}} \mathbf{E}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{n} \, dS = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{j=1}^n q_j = \frac{Q}{\epsilon_0}, \quad (6.1.15)$$

donde  $Q$  es la suma de todas las cargas contenidas en  $\mathcal{V}$ , lo cual incluye las cargas móviles y las cargas ligadas, como veremos en la siguiente subsección.

Apliquemos ahora el teorema de la divergencia al lado izquierdo de la ecuación (6.1.15) y a continuación el teorema del valor medio, para obtener:

$$\oint_{\partial\mathcal{V}} \mathbf{E}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{n} \, dS = \int_{\mathcal{V}} \nabla \cdot \mathbf{E} \, dV = \overline{\nabla \cdot \mathbf{E}} V = \frac{Q}{\epsilon_0}. \quad (6.1.16)$$

De la última igualdad podemos despejar la divergencia media del campo eléctrico:

$$\overline{\nabla \cdot \mathbf{E}} = \frac{Q}{\epsilon V}. \quad (6.1.17)$$

donde  $Q/V$  corresponde a una densidad volumétrica de carga para la región  $\mathcal{V}$ , donde también, el valor medio de la divergencia del campo eléctrico es  $\overline{\nabla \cdot \mathbf{E}}$ . Consideremos una sucesión de regiones, cada vez más pequeñas, alrededor de un punto  $\mathbf{x}$ ; en el límite cuando el tamaño de la región tiende al de la escala del nivel local de  $10^{-6}$  m (ver subsección 2.1.1), cuya escala de volumen sería  $\delta V_{loc} \approx 10^{-18} \text{ m}^3$ , proponemos la definición de la densidad de carga local  $\rho_e$ :

$$\rho_e = \lim_{V \rightarrow \delta V_{loc}} \frac{Q}{V}. \quad (6.1.18)$$

En este mismo límite, el valor medio de la divergencia del campo eléctrico tiende a su valor local, es decir que la ecuación (6.1.17) resulta ser la conocida relación de Gauss para el campo eléctrico, la cual fue expresada para un espacio vacío en la ecuación (6.1.1). Es importante precisar que la ley de Gauss es aplicable a cualquier medio continuo, si la densidad de carga  $\rho_e$  es tomada como la densidad de carga total, que incluye las cargas móviles y las cargas ligadas. Las cargas ligadas, sin embargo, se generan como consecuencia de la aplicación de los campos eléctricos y se relacionan con el fenómeno de la polarización, que se describe a continuación.

### 6.1.5 Polarización y desplazamiento

#### Cargas móviles y cargas ligadas

La movilidad de las cargas se relaciona con las **distancias atómicas**, usualmente en el orden de los Amstrongs ( $\ell_a = 10^{-10}$  m). **Son cargas ligadas aquellas que sólo se desplazan distancias inferiores al tamaño de un átomo.** En cambio, **las cargas móviles presentan desplazamientos mucho mayores que las distancias atómicas.** Además, los desplazamientos de las cargas móviles generan mapeos con cambios continuos en el parámetro tiempo, es decir, **las cargas móviles son atributos de algunas especies químicas que fluyen**, movidas por campos eléctricos. Las cargas ligadas afectan la configuración del material en el nivel molecular, en la medida que se aplica un campo eléctrico. Si dicho campo eléctrico deja de existir, la configuración atómica vuelve a la original, dejando de existir cargas ligadas.

En el electromagnetismo clásico, el desplazamiento de las cargas móviles se relaciona con su velocidad de flujo, en tanto que el desplazamiento de las cargas ligadas se relaciona con la polarización del medio continuo. Los **materiales dieléctricos** son aquellos materiales que polarizan cuando son expuestos a un campo eléctrico.

#### Mecanismos de polarización

La **polarización es una medida de la magnitud y orientación de los dipolos que se forman en un material dieléctrico bajo la acción de un campo eléctrico** en un medio con cargas ligadas, alineando las componentes positivas en la dirección del campo eléctrico y las componentes negativas en la dirección opuesta, en el caso de los materiales eléctricamente isotrópicos. Si los materiales son no-isotrópicos, la alineación de las componentes no coincide con la dirección del campo eléctrico y se presentan los fenómenos conocidos como birrefringencia y dicroísmo. Existen varios mecanismos que dan por resultado la polarización de las cargas ligadas; estos mecanismos se describen a continuación y cada uno tiene una forma matemática en términos de un vector de polarización  $\mathbf{p}$ , una carga elemental del dipolo  $q$ , la cantidad de dipolos  $n$  y un vector de desplazamiento de los centros de carga del dipolo  $\mathbf{d}$ , de modo que  $\mathbf{p}_j = \alpha_j n_j q_j \mathbf{d}_j$ , donde  $\alpha_j$  es la **polarizabilidad** del  $j$ -ésimo mecanismo de polarización.

#### Polarización electrónica

Imaginemos que un átomo, en ausencia de un campo eléctrico, tiene una configuración parecida a una nube electrónica esférica envolviendo su núcleo, donde el centro de carga de la nube electrónica coincide con el centro de carga de las partículas nucleares. Bajo la acción de un campo eléctrico, el centro de carga de la nube electrónica se desplaza, con respecto al núcleo, en la dirección opuesta al campo, de manera que la configuración del átomo cambia, quedando el núcleo en una posición excéntrica con respecto a la nube electrónica y generando un desplazamiento  $\mathbf{d}$ , entre el centro de carga de la nube electrónica y el centro de carga del núcleo. Los tiempos característicos de la polarización electrónica son del orden de  $10^{-18}$  s al de  $10^{-15}$  s.

#### Polarización atómica

En los sólidos cristalinos, los iones de signo distinto se desplazan bajo la acción de un campo eléctrico, modificando levemente las distancias en la red cristalina y generando polarización atómica,

cuyos tiempos característicos son similares a los de la polarización electrónica.

### Polarización orientacional

Las moléculas de los materiales dieléctricos son polares o no-polares. Las moléculas polares tienen configuraciones con dipolos permanentes, como el agua. La acción de un campo eléctrico sobre las sustancia polares alinea los centros de carga positivo y negativo de las moléculas, en la dirección del campo eléctrico. La acción de un campo eléctrico sobre las moléculas no-polares puede polarizarlas, generando dipolos inducidos. El tiempo de relajación rotacional efectivo para el agua es de unos  $8 \times 10^{-12}$  s. La reorientación de los dipolos permanentes ocurre sólo a frecuencias inferiores a  $10^{-12}$  Hz.

### Polarización interfacial

Las interfaces de diversos materiales y las regiones de un material donde no es homogéneo, son lugares donde el campo eléctrico sufre distorsiones de amplio rango y puede aumentar la capacidad de almacenamiento de carga del dieléctrico y su permitividad se puede ver incrementada como consecuencia de dichas inhomogeneidades.

### El vector de desplazamiento

Los mecanismos de polarización de un dieléctrico tienen un efecto aditivo, aunque diferentes tiempos de respuesta. La polarización total  $P$  es entonces la suma de las contribuciones de los mecanismos importantes para algún material de interés, es decir que:

$$\epsilon_0 \mathbf{P} = \sum_j \alpha_j n_j q_j \mathbf{d}_j = \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E}. \quad (6.1.19)$$

La última igualdad de la ecuación (6.1.19) corresponde a una **relación de comportamiento** para las cargas ligadas del material en cuestión, válida para materiales isotrópicos. Una consideración fundamental es que los desplazamientos de los centros de carga de los diversos mecanismos de polarización,  $\mathbf{d}_j$ , coinciden en dirección con la del campo eléctrico  $\mathbf{E}$ . Esta relación de comportamiento se basa también en la existencia de una propiedad, llamada la **susceptibilidad eléctrica**,  $\chi_e$ , que aglutina los efectos aditivos de los distintos mecanismos de polarización, con sus respectivas polarizabilidades,  $\alpha_j$ ,  $j = 1, 2, \dots$

Es claro que la polarización incrementa la carga. En los materiales que presentan polarización, **la densidad de carga  $\eta$  se compone de una parte referida como la densidad de las cargas móviles,  $\rho_{eM}$  y otra parte que es la densidad de las cargas polarizadas o ligadas  $\rho_{eP}$** , es decir que  $\rho_e = \rho_{eM} + \rho_{eP}$ . La densidad de las cargas polarizadas en un campo eléctrico  $\mathbf{E}(\mathbf{x})$ , se relaciona con el vector de polarización  $\mathbf{P}(\mathbf{x})$ , de modo que

$$\int_{\mathcal{V}} \rho_{eP} dV = - \oint_{\partial \mathcal{V}} \epsilon_0 \mathbf{n} \cdot \mathbf{P} dS, \quad (6.1.20)$$

es decir que la polarización neta en la frontera de una región dada, cruzando la frontera hacia el interior de  $\mathcal{V}$ , equivale a la totalidad de la carga polarizada en  $\mathcal{V}$ . Aplicando el teorema de divergencia encontramos que

$$\rho_{eP} = -\nabla \cdot \epsilon_0 \mathbf{P} = -\epsilon_0 \chi_e \nabla \cdot \mathbf{E}. \quad (6.1.21)$$

donde la última igualdad se deriva de proponer que la polarización es sólo debida a la aplicación del campo eléctrico. Podemos, ahora, expresar la carga en sus dos contribuciones, como la carga móvil  $\rho_{eM}$  más la carga ligada  $\rho_{eP}$ , en la ecuación de Gauss (6.1.1), y sustituir la ecuación (6.1.21) para  $\rho_{eP}$ , encontrando que

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho_{eM} + \rho_{eP}}{\epsilon_0} = \frac{\rho_{eM} - \epsilon_0 \chi_e \nabla \cdot \mathbf{E}}{\epsilon_0}, \quad (6.1.22)$$

donde podemos despejar  $\rho_{eM}$ :

$$\epsilon_0(1 + \chi_e)\nabla \cdot \mathbf{E} = \rho_{eM}, \quad (6.1.23)$$

y podemos aglutinar las constantes en el concepto de **permitividad del material**,  $\epsilon$ , de modo que

$$\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi_e) = \epsilon_r \epsilon_0, \quad (6.1.24)$$

depende del material usado y corresponde a un factor que multiplica a  $\epsilon_0$ . Dicho factor es aditivo al efecto del espacio vacío, en el caso de la susceptibilidad eléctrica,  $\chi_e$ , en tanto que es puramente multiplicativo cuando se considera  $\epsilon_r$ , que es comunmente llamado la **constante dieléctrica o permitividad relativa** del material.

El campo eléctrico  $\mathbf{E}$ , multiplicado por la permitividad eléctrica del material  $\epsilon$  es el **vector de desplazamiento  $\mathbf{D}$**  [ $\text{C} / \text{m}^2$ ] que se define como

$$\mathbf{D} = \epsilon_0(\mathbf{E} + \mathbf{P}) = \epsilon \mathbf{E} = \epsilon_0(1 + \chi_e)\mathbf{E} = \epsilon_r \epsilon_0 \mathbf{E}, \quad (6.1.25)$$

Esta definición puede entenderse como una relación de comportamiento que es equivalente a (6.1.19) y puede expresarse diciendo que **el campo de desplazamiento  $\mathbf{D}(\mathbf{x})$  es el campo eléctrico aplicado a un material dado**, lo cual permite expresar la ecuación de Gauss para cualquier material (6.1.23) que satisface la relación de comportamiento (6.1.25), como

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{eM}. \quad (6.1.26)$$

### 6.1.6 Permitividad eléctrica

Hemos dicho que la **permitividad eléctrica en el vacío** es  $\epsilon_0 = 8.8541878176 \times 10^{-12} \text{ C}^2 / \text{N} \cdot \text{m}^2$  y que la permitividad eléctrica de los diversos medios se determina como un factor de  $\epsilon_0$ , llamado la constante dieléctrica  $\epsilon_r$ , de modo que la permitividad eléctrica de un medio es  $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ . También se puede expresar la permitividad eléctrica utilizando el concepto de **susceptibilidad eléctrica**  $\chi_e$ , cuya relación es  $\epsilon = (1 + \chi_e)\epsilon_0$ . El uso de  $\chi_e$  no es una simple alternativa, pues el concepto viene de considerar la influencia de las cargas ligadas en la corriente eléctrica, como veremos en la siguiente sección. En la tabla 6.2 se encuentran los valores de la susceptibilidad eléctrica y de la constante dieléctrica de algunos fluidos y sólidos.

Tabla 6.2. Susceptibilidades eléctricas y constantes dieléctricas de varios materiales		
Material	$\chi_e$	$\epsilon_r$
Aire seco	$5 \times 10^{-4}$	1.0005
Teflón	1.04	2.04
Plexiglás	2.4	3.4
Vidrio pyrex	4.6	5.6
Neopreno	5.9	6.9
Porcelana	6	7
Silicon	11	12
Aceite mineral	18.5	19.5
Etanol	23	24
Agua	79	80
Acetona	189	190

### 6.1.7 Ecuaciones de Maxwell para medios continuos (nivel local)

La ley de Gauss para la electricidad (6.1.1) está formulada en el vacío (aire) y para el nivel molecular. En cambio, formulada en la forma de la expresión (6.1.26) aplica a cualquier material dieléctrico, en el nivel de descripción local. Lo anterior ha requerido establecer la relación de comportamiento (6.1.25), al utilizar el vector de desplazamiento como un campo eléctrico modificado por el fenómeno de la polarización.

Este procedimiento se puede extender al campo magnético, ya que se ha definido el **campo magnético aplicado**,  $\mathbf{B}$ , concepto generado de los experimentos en aire y en tubos de vacío, y por lo tanto aplicable, como se ha discutido, en el nivel molecular, en tanto que el **campo magnético inducido**,  $\mathbf{H}$ , opera en el nivel local para una diversidad de materiales. Una relación de comportamiento muy sencilla, para  $\mathbf{H}$ , se elabora al considerar el efecto de la **magnetización**  $\mathbf{M}$ , análogo al concepto de polarización, de manera que  $\mathbf{H} = \mathbf{B} - \mathbf{M}$ . La magnetización se representa como una función de  $\mathbf{B}$ , para materiales con isotropía magnética, siguiendo una línea de pensamiento similar a la que sirvió para encontrar  $\mathbf{D}$  como función de  $\mathbf{E}$ . Finalmente **las ecuaciones de Maxwell en medios continuos son** (1) la ecuación de Gauss para electricidad (6.1.26), (2) la ecuación de Gauss para magnetismo (6.1.2), la cual no tiene cambio de forma, (3) la ecuación de Faraday (6.1.3), que tampoco cambia y finalmente, (4) la siguiente ecuación de Ampère-Maxwell, apropiada para el nivel local:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{i} \quad (6.1.27)$$

donde  $\mathbf{i}$ ,  $[A/m^2]$  es la **densidad de corriente de las cargas móviles**, y donde  $\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{i}_D$  se puede tomar como la definición de la **densidad de corriente de desplazamiento**,  $\mathbf{i}_D$ , que se manifiesta en los transitorios muy rápidos, del orden de algunos nanosegundos (ns).

### 6.1.8 Desacoplamiento de las fuerzas eléctricas y magnéticas

La fuerza electromagnética, conocida como la fuerza de Lorentz, ecuación (6.1.5), es cero para una velocidad  $\mathbf{v}$  elegida convenientemente. En tal caso  $\mathbf{F}_L = 0$  implica que  $\mathbf{E} = -\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ , y sus módulos son tales que

$$|\mathbf{E}| = |\mathbf{v}| |\mathbf{B}| |\text{sen } \beta|, \quad (6.1.28)$$

donde  $\beta$  es el ángulo entre los vectores  $\mathbf{v}$  y  $\mathbf{B}$ , cuya función seno tiene valor máximo cuando elegimos a  $\mathbf{v}$  ortogonal a  $\mathbf{B}$ . Considerando el  $\text{sen} \beta = 1$  y despejamos el módulo de la velocidad, tenemos que

$$|\mathbf{v}| = v = \frac{|\mathbf{E}|}{|\mathbf{B}|} \quad (6.1.29)$$

es un valor típico de la velocidad del electrolito, propia de procesos electromagnéticos donde el efecto eléctrico y el magnético son de magnitudes similares y por lo tanto deben ser considerados conjuntamente en la descripción de los procesos. Pero la razón  $|\mathbf{E}| / |\mathbf{B}| = o(c)$ , es del orden de la velocidad de la luz. Por lo tanto, cuando la velocidad de flujo tiene valores mucho menores a la velocidad de la luz en el vacío, como es la generalidad de los casos, **los fenómenos eléctricos y los magnéticos están desacoplados**.

Una versión particular de las ecuaciones de Maxwell, cuando **no se aplica un campo magnético** y la magnetización es despreciable, puesto que el campo magnético generado por las corrientes eléctricas es muy pequeño, se obtiene en el límite cuando la permeabilidad magnética  $\mu_M \rightarrow 0$ . En tal caso,  $\mathbf{B} \approx 0$ ,  $\mathbf{E}$  es irrotacional y existe un potencial eléctrico tal que  $\mathbf{E} = -\nabla \phi$ . Sin embargo, es importante destacar que  $\mathbf{H}$ , el campo magnético inducido, no es despreciable. Entonces, el conjunto

particular de las ecuaciones de Maxwell que se satisfacen en los flujos de electrolitos, consta de las siguientes ecuaciones:

Ecuación de Gauss:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{eM}, \quad (6.1.30)$$

Ecuación de Faraday:

$$\nabla \times \mathbf{E} = 0, \quad (6.1.31)$$

donde

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \quad (6.1.32)$$

es una relación de comportamiento para el vector de desplazamiento  $\mathbf{D}$ .

Ecuación de Ampère-Maxwell:

$$\mathbf{I} = \mathbf{i}_D + \mathbf{i} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{i} = \nabla \times \mathbf{H}, \quad (6.1.33)$$

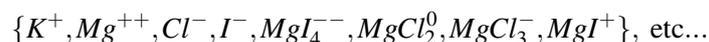
donde  $\mathbf{I}$  es la **densidad de corriente total**, que es la suma de la **densidad de corriente de desplazamiento**  $\mathbf{i}_D$ , la cual afecta los transitorios muy rápidos, en el orden de los nanosegundos, más la **densidad de corriente de las cargas móviles**  $\mathbf{i}$ , o **flux neto de carga móvil**, el cual, encontrado en los flujos de electrolitos, toma en cuenta los **efectos de convección, difusión y electromigración**, como analizaremos en las siguientes secciones.

## 6.2 Electrocinemática de soluciones electrolíticas

### 6.2.1 Especies electrolíticas

Las ecuaciones (6.1.30) a (6.1.33) aplican a las cargas móviles, las cuales requieren de un **cuerpo portador** al ser transportadas a través del sistema de flujo. Los cuerpos portadores de carga son de dos tipos: los electrones y los iones. Las **especies iónicas** son también llamadas **especies electrolíticas o electrolitos**, y son generadas por una especie química en solución, generalmente acuosa, que **se disocia en iones con cargas positivas y negativas**. Una especie química, al disociarse, genera dos o más especies iónicas. Hay especies iónicas que se forman por combinaciones de otras especies iónicas, de acuerdo con las relaciones estequiométricas entre ellas.

Consideremos, por ejemplo, los cloruros y los yoduros de potasio y de magnesio, es decir, las sales de potasio  $KCl$  y  $KI$  y las sales de magnesio  $MgCl_2$  y  $MgI_2$ . Al disolver estas cuatro sales en agua se formarán algunas especies iónicas, como las ocho siguientes:



Desconocemos de que maneras se aglutinan los átomos en las especies iónicas de una solución electrolítica; las especies mostradas no son mas que ejemplos de los agrupamientos que se podrían presentar, sin embargo, lo importante es saber **cuántos de dichos agrupamientos son independientes**, pues los otros estarían vinculados por medio de balances estequiométricos. Así, por ejemplo, podemos establecer los balances:



Estos balances sobre la composición de las especies iónicas solamente establecen **las proporciones entre las cargas elementales** de la diversidad de especies iónicas propuestas y **nada tienen que ver con su grado de disociación**. Sin embargo, podemos ver que, de las ocho especies iónicas propuestas  $n_{ip} = 8$  es posible establecer cuatro relaciones  $r = 4$ , las ecuaciones en (6.2.1), de modo que existen cuatro especies iónicas independientes  $n$ , es decir que  $n = n_{ip} - r$ .

Las ecuaciones (6.2.1) son representaciones de las cargas iónicas en el nivel molecular, en los términos de sus cargas elementales, recordando que **el valor absoluto de la carga de un protón y de un electrón es  $e = 1.6021 \times 10^{-19}$  C**. Sin embargo, los **portadores** de dichas cargas son ciertas cantidades de las sales respectivas en solución, es decir, **ciertas cantidades de electrolitos**, los cuales se determinan, generalmente, en términos de sus **concentraciones molares**. Al utilizar la base molar se facilita establecer los balances de cargas, ya que las cargas, contadas en múltiplos de las cargas elementales, se adaptan directamente a los **balances de masa en términos molares**, ecuaciones (5.2.11) y (5.2.12).

Al tratarse de especies iónicas, es conveniente especificar el significado del subíndice  $K$  que etiqueta la especie  $K$ -ésima. Dichas especies son ahora **cada una de las especies iónicas independientes**. Así, en el ejemplo anterior tenemos que  $\{K^+, Mg^{++}, Cl^-, I^-\}$ , son las cuatro especies iónicas independientes, cuyas concentraciones se representan, en general, por  $c_K$  gmol / m<sup>3</sup>, o en general, podemos nombrar las especies iónicas como el conjunto  $\{D, \dots, J\}$ , de manera que  $K = D, \dots, J$  son cada una de las especies iónicas.

### 6.2.2 Movimiento de los cuerpos puntuales iónicos o electrolíticos

Un **fluido electrolítico es un cuerpo multicomponente  $\mathcal{C}_U$** , compuesto por la unión de los cuerpos de todas las especies químicas presentes,  $\{A, B, \dots, G\}$ , entre las cuales puede haber especies moleculares como  $\{A, \dots, C\}$  y **hay, necesariamente, un conjunto de especies iónicas, o electrolitos**, como  $\{D, \dots, G\}$ , de modo que:

$$\mathcal{C}_U = \mathcal{C}_A \cup \dots \cup \mathcal{C}_C \cup \mathcal{C}_D \cup \dots \cup \mathcal{C}_G, \quad (6.2.2)$$

El **cuerpo multicomponente electrolítico  $\mathcal{C}_U$**  también es equivalente a un conjunto cuyos elementos son **cuerpos puntuales iónicos o cuerpos puntuales electrolíticos,  $\hat{\xi}$** , tales que

$$\mathcal{C}_U = \{\hat{\xi}\}. \quad (6.2.3)$$

Estas **partículas materiales contienen portadores de carga** y satisfacen mapeos uno-a-uno en cierta región del espacio euclidiano  $\mathbb{E}^3$ . además, tienen propiedades suficientes que permiten definir sus configuraciones,  $\mathbf{x} = \mathbf{f}_U(\hat{\xi})$ , sus movimientos  $\mathbf{f}_U(\hat{\xi}, t)$  y sus familias de deformaciones  $\mathbf{f}_U(\mathbf{x}_0, t)$ , así como sus respectivas inversas. Podemos **determinar unívocamente las partículas materiales electrolíticas o iónicas a partir de asociarles una velocidad**, la cual coincide con la **velocidad promediada en la masa del fluido electrolítico**, dada por una ecuación equivalente a la expresión (5.3.8), es decir que:

$$\left( \frac{\partial \mathbf{f}_U}{\partial t} \right)_{\hat{\xi}} = \frac{d\mathbf{f}_U}{dt} = \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = \sum_{K=A}^G \omega_K \mathbf{v}_K. \quad (6.2.4)$$

Para todo cuerpo puntual iónico, podemos definir la **densidad de carga de la especie  $K$ -ésima**, que corresponde a su concentración  $c_K$ , como:

$$\rho_{eK} = (N_{avo}e)z_K c_K = F z_K c_K. \quad (6.2.5)$$

El producto entre paréntesis de la ecuación (6.2.5) se conoce como la **constante de Faraday**  $F = N_{avo}e = 6.02252 \times 10^{23}$  moléculas/gmol  $\times 1.6021 \times 10^{-19}$  C/molécula =  $9.6487 \times 10^4$  C

/ g mol, es decir que **la constante de Faraday corresponde a la carga de un gramo-mol de iones univalentes**. Además, el factor  $z_K$  es la **valencia** de la especie iónica  $K$ -ésima, que se suele nombrar también **número de carga**. Utilizando el número de carga  $z_K = 0$  para cada una de las especies no disociadas en iones, por decir, en un ejemplo, para  $K = A, \dots, C$ , podemos extender a todas las especies, iónicas y moleculares, las sumatorias relacionadas con las cargas, en tanto que también tomaremos en cuenta a todas las especies cuando todas contribuyen al término. Así por ejemplo, en el sistema multicomponente, la densidad  $\rho$  de la mezcla multicomponente es:

$$\rho = \sum_{K=A}^G \rho_K \quad (6.2.6)$$

en tanto que la densidad de cargas móviles  $\rho_{eM}$  de la mezcla multicomponente es:

$$\rho_{eM} = \sum_{K=A}^G F z_K \frac{\rho_K}{M_K} = \sum_{K=A}^G \rho_{eK} = \sum_{K=D}^G \rho_{eK}, \quad (6.2.7)$$

donde la concentración en unidades molares,  $c_K = \rho_K/M_K$  se ha sustituido y se ha usado la Ecuación (6.2.5) para la densidad de carga de la  $K$ -ésima especie iónica. La reducción de términos en la sumatoria se debe a que  $z_K = 0$  para las especies moleculares (no disociadas)  $K = A, \dots, C$ , en tanto que  $z_K \neq 0$  para  $K = D, \dots, G$ .

### 6.2.3 Principio de electroneutralidad

Las soluciones de electrolitos se fabrican a partir de sus componentes en estado sólido, en el cual, las cargas iónicas se encuentran combinadas en cada molécula neutra del componente dado. Al disolver la sal en agua, se liberan los iones y **en el estado iónico, las cargas son atributos de los cuerpos portadores**, es decir, los iones; sin embargo, sabemos que **las cargas positivas están en la misma proporción que las negativas**, ya que provienen de los componentes sólidos de carga neta cero, de modo que si consideramos una solución electrolítica en su totalidad, la cual ocupa una región  $\mathcal{V}(t) \subset \mathbb{E}^3$ , podemos expresar el **principio de electroneutralidad integral** como:

$$\int_{\mathcal{V}(t)} \rho_{eM} dV = \int_{\mathcal{V}(t)} \sum_{K=A}^G \rho_{eK} dV = \int_{\mathcal{V}(t)} \sum_{K=A}^G F z_K c_K dV = 0, \quad (6.2.8)$$

para una mezcla electrolítica con  $\{D, \dots, G\}$  especies iónicas, donde se ha usado la Ecuación (6.2.7).

Mediante una consideración especial que **no es aplicable a todas las mezclas**, es posible establecer una expresión local. En efecto, si podemos decir que, independientemente del tamaño y de la forma de la región  $\mathcal{V}(t)$  se sigue cumpliendo la ecuación (6.2.8), entonces es cierto que el integrando mismo es cero, es decir, que se satisface un **principio de electroneutralidad local**:

$$\rho_{eM} = \sum_{K=D}^G \rho_{eK} = 0, \quad \forall \hat{\xi}. \quad (6.2.9)$$

La aplicación de este último principio requiere la homogeneidad o uniformidad de cargas de la solución electrolítica, en el nivel local; esto quiere decir que **en la condición de electroneutralidad local, cualquier cuerpo puntual electrolítico,  $\hat{\xi}$ , tiene carga cero**.

Hay algunas situaciones en las que el principio de electroneutralidad local es aplicable a una sub-región o algunas sub-regiones más pequeñas que la región más amplia  $\mathcal{V}$ . Sea  $\mathcal{V}_N(t)$  una de dichas sub-regiones, de modo que  $\mathcal{V}_N \subset \mathcal{V}$ . Notoriamente, **en la región interna de la doble capa eléctrica no se cumple el principio de electroneutralidad, pero en la región externa sí se cumple dicho principio**.

### 6.2.4 Ecuación de conservación de la carga

La conservación de la carga es un principio fundamental de la electrocinemática de soluciones electrolíticas. Antes de establecerlo hemos de mostrar que **su consecuencia: la ecuación de conservación de la carga**, está ya contenida en las ecuaciones de Maxwell. En efecto, si aplicamos el operador de divergencia,  $\nabla \cdot$ , a la ecuación de Ampère-Maxwell (6.1.33), invertimos su orden de aplicación con la derivada temporal del desplazamiento y luego sustituimos la ecuación de Gauss (6.1.30) en la expresión resultante, tenemos

$$\frac{\partial \rho_{eM}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{i} = 0, \quad (6.2.10)$$

que así queda en evidencia cómo es una **consecuencia directa de las ecuaciones de Maxwell**, que no ha requerido la formulación de algún principio de balance o conservación adicional. Sin embargo, dicho principio existe y es conocido como el **principio de conservación de la carga**, de acuerdo con el cual

**LA RAPIDEZ TEMPORAL DE CAMBIO DE LA CARGA MOVIL TOTAL EN UNA REGIÓN FIJA DEL ESPACIO ES IGUAL AL FLUJO NETO DE CARGA MOVIL QUE INGRESA A LA REGIÓN A TRAVÉS DE SU FRONTERA.**

Para aplicar este principio, consideremos una **región fija del espacio**,  $\mathcal{V}$ , limitada por una superficie cerrada  $\partial\mathcal{V}$ , cuyo vector unitario normal exterior es  $\mathbf{n}$  y sea  $Q(t)$  la carga total encerrada en la región  $\mathcal{V}$ , de modo que

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathcal{V}} \rho_{eM} dV = \oint_{\partial\mathcal{V}} -\mathbf{n} \cdot \mathbf{i} dS. \quad (6.2.11)$$

Intercambiando el orden de aplicación de los operadores de derivación e integración, en el término de la derivada temporal, y aplicando el teorema de divergencia a la integral de área, reagrupando los términos dentro de una sola integral de volumen y tomando en cuenta la arbitrariedad del tamaño y la forma de la región de integración, obtenemos la ecuación de continuidad de la carga (6.2.10), por medio de la aplicación del principio de conservación de la carga, enunciado arriba.

### 6.2.5 Densidad de flujo másico y densidad de corriente

Todas las especies, las iónicas y las no-iónicas, satisfacen balances de masa que se expresan de dos maneras: por una parte están los balances en unidades de densidad de masa, ecuación (5.2.4). Por la otra parte, están los balances en unidades de concentración molar, ecuación (5.2.11). El paso de la primera a la segunda forma se efectúa simplemente dividiendo la primera ecuación entre la masa molar  $M_K$ .

Debido a que las cargas de las especies iónicas se relacionan directamente con la naturaleza de los átomos y de las moléculas de dichas especies, el balance de masa en unidades molares está mejor acondicionado para obtener el balance de carga de la especie iónica  $K$ -ésima, sin embargo, **en los sistemas de electrolitos, generalmente sales disueltas en agua como disolvente, la velocidad hidrodinámica  $\mathbf{v}$**  es la cantidad que se mide con mayor frecuencia, de modo que una **representación híbrida del balance de masa**, con el flujo convectivo basado en la **velocidad hidrodinámica**, pero con un balance de masa **expresado en densidades molares de flujo**, es la representación más adecuada para los flujos de electrolitos.

Inicialmente, vamos a encontrar la densidad de corriente  $\mathbf{i}$ , al sumar los balances de masa de todas las especies iónicas, ya que **los iones son los portadores de carga** y el balance de masa de una especie iónica debe corresponder a su balance de carga, que una vez sumado a balances de cargas semejantes, para todas las especies iónicas, debe ser equivalente a la ecuación de conservación de la carga (6.2.10).

El balance de masa (5.2.4), que repetimos a continuación, por facilidad, es:

$$\frac{\partial \rho_K}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{n}_K = r_K, \quad (6.2.12)$$

el cual representa el balance local de masa de la  $K$ -ésima especie iónica, es decir, su balance local en cualquier punto del campo de flujo, en su representación euleriana. Si el cuerpo puntual  $\xi_K$ , que instantáneamente ocupa el punto, es portador de carga, podemos saber cómo se da el movimiento local de carga asociando la carga que lleva el cuerpo  $\xi_K$  al balance de masa (6.2.12). La forma de hacerlo es multiplicando la ecuación (6.2.12) por  $\frac{Fz_K}{M_K}$ , de donde resulta:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{Fz_K}{M_K} \rho_K \right) + \nabla \cdot \left( \frac{Fz_K}{M_K} \mathbf{n}_K \right) = \frac{Fz_K}{M_K} r_K, \quad (6.2.13)$$

cuyos términos tienen unidades de  $[C / m^3 \cdot s]$ . Consideremos una mezcla electrolítica formada por  $\{A, \dots, G\}$  especies, de las cuales, algunas, por ejemplo  $\{D, \dots, G\}$  son especies iónicas. Sumando los balances de cada especie, para todas ellas, tenemos:

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{K=A}^G \left( \frac{Fz_K}{M_K} \rho_K \right) + \nabla \cdot \sum_{K=A}^G \left( \frac{Fz_K}{M_K} \mathbf{n}_K \right) = \sum_{K=A}^G \frac{Fz_K}{M_K} r_K, \quad (6.2.14)$$

donde la valencia  $z_K = 0$ , para las especies moleculares, como podrían ser las de este ejemplo:  $K = A, \dots, C$ . Identificando la sumatoria del primer término de esta ecuación con la densidad de carga móvil, ecuación (6.2.7), y comparando término a término con el principio de conservación de la carga, expresado por la ecuación (6.2.10) vemos que el primer término de la primera ecuación es equivalente al primer término de la segunda. Además, **los términos de reacción**, representados del lado derecho de la ecuación (6.2.14) **están eléctricamente balanceados**, de modo que la sumatoria de todos ellos es cero, es decir:

$$\sum_{K=A}^G \frac{Fz_K}{M_K} r_K = 0. \quad (6.2.15)$$

Similarmente, también podemos comparar los términos de flujo de las ecuaciones (6.2.10) y (6.2.14), para encontrar que:

$$\mathbf{i} = \sum_{K=A}^G \frac{Fz_K}{M_K} \mathbf{n}_K, \quad (6.2.16)$$

es decir, que **la densidad de corriente de las cargas móviles  $\mathbf{i}$**  es igual a la suma de los **flujos de densidad de carga de todas las especies iónicas**, la cual es igual a las cargas asociadas a la suma de las densidades de los flujos másicos. Claramente, las unidades de los términos de la sumatoria coinciden con las de  $\mathbf{i}$   $[A / m^2]$ .

Hemos dicho que la densidad de corriente de las especies iónicas, cuando son sujetas a un campo eléctrico  $\mathbf{E}$ , tienen un término adicional a los términos de convección y difusión, que les son comunes con los flujos de otras especies químicas de una mezcla. **El movimiento causado a los portadores de carga, por la presencia de un campo eléctrico**, se conoce como **migración eléctrica**; así que podemos incorporar la contribución de un término migratorio a los términos pre-existentes de flujo convectivo y flujo difusivo.

### 6.2.6 Convección, difusión y migración de electrolitos

En una mezcla electrolítica el flujo másico  $\mathbf{n}_K$  de un electrolito se divide en tres componentes, en tanto que para las especies moleculares, tratadas en la Sección 5.3, sólo fue necesario establecer dos componentes: el flujo convectivo y el flujo difusivo de una especie molecular. También existen sólo estos dos términos cuando una especie iónica no está sujeta a la acción de un campo eléctrico externo. Sin embargo, **la acción de un campo eléctrico sobre los portadores de carga da lugar a una fuerza eléctrica que da lugar a un flujo migratorio**, adicional a los flujos convectivo y difusivo. En consecuencia, la ecuación (5.3.19) debe ser ampliada para incorporar la densidad de flujo migratorio  $\mathbf{m}_K$ , de modo que

$$\mathbf{n}_K = \rho_K \mathbf{v}_K = \rho_K \mathbf{v} + \mathbf{j}_K + \mathbf{m}_K. \quad (6.2.17)$$

La ecuación (6.2.17) se puede sumar para todas las especies de la mezcla, resultando:

$$\sum_{K=A}^G \mathbf{n}_K = \sum_{K=A}^G \rho_K \mathbf{v}_K = \sum_{K=A}^G \rho_K \mathbf{v} + \sum_{K=A}^G \mathbf{j}_K + \sum_{K=A}^G \mathbf{m}_K. \quad (6.2.18)$$

En el capítulo 5 hemos definido la **densidad de la mezcla** o **densidad del cuerpo puntual multicomponente**, ecuación (5.3.1), como la suma de las densidades parciales de todos los componentes:

$$\rho = \sum_{K=A}^G \rho_K, \quad (6.2.19)$$

así como la definición de la **velocidad hidrodinámica**, velocidad media de la mezcla o **velocidad convectiva** centrada en la masa o **velocidad baricéntrica**:

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\rho} \sum_{K=A}^G \rho_K \mathbf{v}_K, \quad (6.2.20)$$

encontramos las siguientes igualdades, a partir de la ecuación (6.2.18):

$$\rho \mathbf{v} = \sum_{K=A}^G \rho_K \mathbf{v}_K = \sum_{K=A}^G \mathbf{n}_K, \quad (6.2.21)$$

$$\sum_{K=A}^G \mathbf{j}_K = \sum_{K=A}^G \mathbf{m}_K = 0. \quad (6.2.22)$$

En general, la difusión y la migración son dos fenómenos con diferentes procedencias, por lo que cada una de sus sumatorias debe ser cero.

Por otra parte, sustituyendo la ecuación (6.2.17) en (6.2.16), encontramos que

$$\mathbf{i} = \sum_{K=A}^G \frac{Fz_K}{M_K} \rho_K \mathbf{v} + \sum_{K=A}^G \frac{Fz_K}{M_K} \mathbf{j}_K + \sum_{K=A}^G \frac{Fz_K}{M_K} \mathbf{m}_K, \quad (6.2.23)$$

o bien, en variables molares, pero con la velocidad hidrodinámica como velocidad de referencia del flujo convectivo, tenemos:

$$\mathbf{i} = \sum_{K=A}^G \frac{Fz_K}{M_K} \mathbf{n}_K = \eta_{eM} \mathbf{v} + \sum_{K=A}^G Fz_K \frac{\mathbf{j}_K}{M_K} + \sum_{K=A}^G Fz_K \frac{\mathbf{m}_K}{M_K}, \quad (6.2.24)$$

donde se ha usado la definición de la carga móvil, ecuación (6.2.7) y donde  $(\mathbf{j}_K/M_K)$  es el **flux difusivo de la  $K$ -ésima especie en unidades molares**, con respecto a la velocidad hidrodinámica  $\mathbf{v}$  como velocidad convectiva de referencia y similarmente,  $(\mathbf{m}_K/M_K)$  es el **flux migratorio de la  $K$ -ésima especie iónica en unidades molares**, o mejor dicho, en equivalentes químicos. También con respecto a la velocidad hidrodinámica, como referencia del flujo convectivo. Es importante enfatizar que los fluxes difusivo y migratorio mencionados arriba, **no deben considerarse cantidades mixtas**, puesto que su expresión en unidades molares es consecuencia de la simple transformación de unidades, es decir, el escalamiento de unidades de kg a gmol, utilizando la masa equivalente  $M_K$ , pero **se trata de los términos usuales en el sistema basado en la masa**, con sistema de referencia convectivo basado en la velocidad hidrodinámica o barimétrica  $\mathbf{v}$ , por lo cual podemos afirmar la congruencia de la expresión (6.2.24) y afirmar que no se trata aquí de un descuido muy extendido al usar coeficientes de difusión y movilidad expresados en una base, ya sea másica o molar, con ecuaciones expresadas en la otra base, algunas veces restringiendo dicho procedimiento al uso de soluciones diluídas, donde los coeficientes en ambas bases tienen valores muy parecidos.

### 6.2.7 Migración y movilidad de iones en mezclas electrolíticas

#### Composición de la velocidad de una especie iónica

La **velocidad de flujo de la  $K$ -ésima especie química iónica** puede descomponerse en tres partes: la **velocidad hidrodinámica**  $\mathbf{v}$ , a la cual viaja la mezcla fluida, la **velocidad de difusión**  $\mathbf{u}_K$ , que coincide con la velocidad definida por la ecuación (5.3.17) para la difusión de la especie considerada en la mezcla y la **velocidad de migración**  $\mathbf{w}_K$ , que resulta directamente del transporte de cargas móviles en un campo eléctrico. La velocidad del electrolito, o especie iónica  $K$ -ésima es entonces:

$$\mathbf{v}_K = \mathbf{v} + \mathbf{u}_K + \mathbf{w}_K. \quad (6.2.25)$$

Es importante considerar que la velocidad de difusión  $\mathbf{u}_K$  está determinada por las interacciones de la especie iónica  $K$ -ésima con las otras especies, que el flujo medio o flujo convectivo de la especie  $K$ -ésima coincide o forma parte del flujo medio de la mezcla, a su velocidad baricéntrica o hidrodinámica, como se ha analizado en el capítulo 5.

#### Migración y movilidad iónica

La contribución nueva de las especies iónicas al flujo de las mezclas electrolíticas reside en su velocidad de migración  $\mathbf{w}_K$ , la cual **está determinada principalmente por el campo eléctrico externo  $\mathbf{E}$** . Si multiplicamos la ecuación (6.2.25) por la densidad parcial de la especie  $K$ -ésima,  $\rho_K$ , y comparamos sus términos con la ecuación (6.2.17), encontramos, en particular, que la **densidad de flujo migratorio, o flux migratorio**, se puede representar como:

$$\mathbf{m}_K = \rho_K \mathbf{w}_K = \rho_K \lambda_K \mathbf{E}, \quad (6.2.26)$$

donde  $\lambda_K$  es un parámetro de proporcionalidad, conocido como la **movilidad de la especie  $K$ -ésima**. La velocidad de migración se considera **debida exclusivamente al campo eléctrico**, por lo que se propone linealmente proporcional al mismo, de donde resulta que  $\mathbf{w}_K = \lambda_K \mathbf{E}$ .

En el sistema multicomponente podemos representar, por analogía con la difusión multicomponente, ecuación (5.6.5), una expresión para la **migración multicomponente** de la forma:

$$\mathbf{m}_K = \rho_K \sum_{I \neq K}^G \omega_I \lambda_{KI} \mathbf{E}, \quad (6.2.27)$$

donde  $\lambda_{KI}$  son **coeficientes de movilidad multicomponentes**<sup>3</sup>. Como en la difusión de multicomponentes, la migración de multicomponentes se toma aquí como la suma de las fuerzas impulsoras

<sup>3</sup>c.fr: Haase (1969), citado por Roy (1974).

que las diversas especies iónicas efectúan bajo un campo eléctrico dado, sobre la especie iónica  $K$ -ésima. Esta sumatoria, así como la de la ecuación (6.2.28) se efectúa sobre las especies iónicas distintas de la especie  $K$ -ésima, es decir, para  $\{D, \dots, I \neq K, \dots, G\}$ . Sin embargo, esta forma de considerar la migración no tiene tanta importancia como en el caso de la difusión multicomponente, básicamente porque las fuerzas impulsoras son todas iguales al vector de campo eléctrico con algún coeficiente de movilidad propio del par de iones. Así, la fuerza resultante no es otra que el campo eléctrico multiplicado por un factor escalar que resulta de la suma en  $I$  de todas las movilidades  $\lambda_{KI}$ , ponderadas en su fracción masa  $\omega_I$ , al cual llamamos **coeficiente de movilidad efectiva** de la especie  $K$ -ésima,  $\bar{\lambda}_K$ , tal que

$$\bar{\lambda}_K = \sum_{I \neq K}^G \omega_I \lambda_{KI}. \quad (6.2.28)$$

Por otra parte, en el sistema molar, las movilidades  $\Lambda_K$  son diferentes. Roy (1974) desarrolla un procedimiento para encontrar la relación de las movilidades del sistema molar  $\Lambda_K$  con las movilidades del sistema másico  $\lambda_K$ , del cual resulta la ecuación <sup>4</sup>:

$$\Lambda_K = \lambda_K - \sum_{I=D}^G x_I \lambda_I, \quad (6.2.29)$$

donde la sumatoria se hace sobre todas las especies iónicas, es decir, para  $I = D, \dots, G$ . La movilidad  $\Lambda_K$  se usa con la expresión para el **flux migratorio en unidades molares  $\mathbf{M}_K$** :

$$\mathbf{M}_K = c_K \Lambda_K \mathbf{E}. \quad (6.2.30)$$

Este flux migratorio  $\mathbf{M}_K$  se diferencia del flux migratorio  $\tilde{\mathbf{m}}_K$ , ver ecuación (6.2.24), en su velocidad de referencia de flujo convectivo, que es  $\mathbf{V}$  en el caso de  $\mathbf{M}_K$ , en tanto que es  $\mathbf{v}$  en el caso de  $\tilde{\mathbf{m}}_K$ . Sin embargo, ambos términos  $\mathbf{M}_K$  y  $\tilde{\mathbf{m}}_K$  tienen las mismas unidades de  $[\text{gmol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}]$ .

### Unidades de la movilidad

Si consideramos la igualdad  $\mathbf{w}_K = \lambda_K \mathbf{E}$ , y recordando que las unidades del campo eléctrico  $\mathbf{E}$  son  $[\text{V}/\text{m}] = [\text{N}/\text{C}]$  (ver tabla 5.1), encontramos que las unidades de  $\lambda_K$  son  $[\text{C} \cdot \text{s}/\text{Kg}] = [\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}]$ . Sin embargo, la movilidad también se encuentra reportada como  $\lambda'_K$ , en unidades de  $[\text{cm}^2 \cdot \text{gmol}/|z_K| \times 10^5 \text{J} \cdot \text{s}] = [\text{cm} \cdot \text{gmol}/|z_K| \times 10^7 \text{N} \cdot \text{s}]$ , donde  $|z_K|$  es el valor absoluto de la valencia de la  $K$ -ésima especie iónica. La relación entre ambos parámetros de movilidad es:

$$\lambda_K = \lambda'_K / |z_K| F, \quad (6.2.31)$$

donde  $F$  es la constante de Faraday, definida *c.fr.*: ecuación (6.2.5). Entonces, salvo por la adecuación entre múltiplos y submúltiplos en el sistema decimal, es posible utilizar cualquiera de las definiciones de la movilidad.

### Relación de Nernst-Einstein

**La difusión es un proceso** íntimamente ligado a la caminata aleatoria de las moléculas de una especie, impulsadas por sus interacciones térmicas con las otras especies. **La migración es un proceso** cuyo movimiento, que se superpone a la caminata aleatoria, es impulsado por una fuerza eléctrica sobre los iones. Es razonable pensar que la difusión y la migración de una especie iónica son procesos que deben estar relacionados entre sí. Einstein expresó el sentido de dicha relación al demostrar que, en las especies iónicas, **la caminata aleatoria coincide con la movilidad del proceso migratorio**, es decir que el coeficiente del gradiente de potencial químico se puede escribir

<sup>4</sup>Roy, 1974, Ecuación 4.24

en términos de la difusión y en términos de la movilidad, en el sistema de referencia baricéntrico, como:

$$\frac{\tilde{\mathcal{D}}_K}{RT} = \lambda'_K = \frac{\lambda_K}{|z_K|F} \quad (6.2.32)$$

donde  $\tilde{\mathcal{D}}_K$  es el coeficiente de difusión termodinámico efectivo, definido para el flux difusivo en el sistema baricéntrico, expresado en unidades molares, *c.fr.* ecuaciones (5.6.26) y (5.6.28). El uso de este coeficiente se basa en la consideración de la difusión de la especie  $K$ -ésima en un sistema muy diluído, ya que no toma en cuenta la existencia de otras especies. Entonces, para una especie iónica simple en un solvente, utilizando la ecuación (5.6.38), podemos encontrar una expresión para el coeficiente efectivo  $d_K$ :

$$\tilde{\mathcal{D}}_K = \frac{d_K}{\frac{d \ln \gamma_K}{d \ln c_K} + 1} = RT \frac{\lambda_K}{|z_K|F}. \quad (6.2.33)$$

Si el coeficiente de actividad  $\gamma_K$  es cercano a la unidad, otra consideración aplicable en el límite de dilución infinita, podemos encontrar la siguiente relación, para la movilidad y el coeficiente de difusión, aplicable a la migración de iones:

$$\lambda_K = \frac{|z_K|F}{RT} d_K, \quad (6.2.34)$$

la cual se conoce como la **relación de Nernst-Einstein** y requiere, teóricamente, condiciones de un soluto iónico simple en una solución muy diluida. Sin embargo, el uso de esta ecuación se ha extendido a soluciones concentradas, incluyendo incluso sales fundidas, con excelente aproximación a los resultados experimentales.

### 6.3 Hidrostática y electrostática

Cuando una solución electrolítica se encuentra en contacto con la superficie de un sólido dieléctrico, se forma una interfase sólido-líquido en la superficie de contacto. La superficie del lado del sólido se reestructura por un conjunto de procesos físicos y químicos que incluyen la ionización de grupos superficiales, que juega un papel dominante, la adsorción de iones y la exposición de superficies cristalinas cargadas. El resultado es una superficie sólida con carga eléctrica que interactúa con los electrolitos de la solución, atrayendo a los iones de carga opuesta a la de la superficie y repeliendo a los iones de la misma carga, para equilibrar globalmente las cargas de los iones en solución de las proximidades a la superficie.

En esta sección 6.3 veremos cómo un sólido dieléctrico, como la sílice, forma iones en su superficie, por procesos de ionización y adsorción, generando una **densidad superficial de carga**,  $\sigma$  [C/m<sup>2</sup>]. Dicha superficie sólida, al estar en contacto con la solución electrolítica, es causante de la formación de una estructura de cargas no balanceadas localmente en el fluido, que se conoce como la **doble capa eléctrica**, la cual penetra una distancia característica en el fluido, que se conoce como la **longitud de Debye**  $\ell_D$ . La formación de la doble capa eléctrica explica un conjunto de efectos electrocinéticos que tienen utilidad en procesos que de alguna manera se llevan a cabo debido a pares de fenómenos inversos, el uno del otro, como la electroósmosis y la electroforesis, la electroósmosis y el potencial de transmisión, la electroforesis y el potencial de migración.

#### 6.3.1 Potencial hidrostático de mezclas multicomponentes

En la subsección 6.1.3 comparamos las magnitudes de las fuerzas gravitacionales y eléctricas. Allí vimos cómo es notable la semejanza entre la ley de la gravitación universal de Newton y la ley

de atracción y repulsión de cargas de Coulomb. Concluimos que, bajo las condiciones habituales, las fuerzas eléctricas (sobre un protón) pueden ser muchísimo mayores que las gravitacionales y en consecuencia, como una extensión, que los campos eléctricos aplicados a fluidos electrolíticos pueden modificar enormemente los flujos.

Ante una semejanza tan marcada en cuanto a los principios fundamentales que regulan el comportamiento de las masas en campos gravitacionales y el comportamiento de las cargas en campos eléctricos, no es de extrañar que podamos elaborar otras analogías. Una de ellas es el paralelismo entre la hidrostática y la electrostática, donde los campos externos mantienen un equilibrio interno de fuerzas sin que se presente el movimiento de los materiales fluidos. Existe también una diferencia: en los campos gravitacionales no identificamos un principio de repulsión que sí reconocemos cuando las cargas son del mismo signo. En esta subsección nos interesa destacar algunos elementos de la hidrostática en comparación con elementos semejantes de la electrostática.

### Presión hidrostática de un líquido puro

La hidrostática es el estudio de las fuerzas locales sobre los fluidos estancados. El balance local del ímpetu o primera ley de Cauchy, para un fluido puro cuya velocidad es cero, de acuerdo con la ecuación (3.5.4), para los flujos incompresibles, es:

$$\nabla p = \rho \mathbf{g}. \quad (6.3.1)$$

Esta ecuación indica que, en condiciones hidrostáticas, cualquier cambio de presión es debido únicamente a efectos gravitacionales.

El campo externo de la gravedad es conservativo y puede expresarse como el gradiente de un potencial gravitacional  $\phi = gh(\mathbf{x})$ , donde  $g$  es la constante gravitacional y  $h(\mathbf{x})$  es una función escalar que asigna a cada punto su altura vertical desde algún valor de referencia, por ejemplo  $h(\mathbf{x}_0) = 0$ . Entonces, si sustituimos  $\mathbf{g} = -\nabla\phi$  en la ecuación (6.3.1), tenemos que

$$\nabla p + \rho \nabla \phi = 0. \quad (6.3.2)$$

Por simplicidad hemos tomado el flujo incompresible, de modo que  $\rho = \rho_0$  es una constante y la ecuación (6.3.2) se puede agrupar, encontrando que:

$$\nabla(p + \rho_0 \phi) = \nabla \mathcal{P} = 0. \quad (6.3.3)$$

En la última igualdad hemos definido la **presión modificada** como

$$\mathcal{P}(\mathbf{x}) = p(\mathbf{x}) + \rho_0 \phi(\mathbf{x}) = p(\mathbf{x}) + \rho_0 gh(\mathbf{x}), \quad (6.3.4)$$

que es un potencial que se mantiene constante en las condiciones hidrostáticas, ya que al integrar la Ecuación (6.3.3) resulta que  $\mathcal{P}(\mathbf{x}) = \mathcal{P}_0 = p(\mathbf{x}_0)$ . **La presión modificada  $\mathcal{P}(\mathbf{x})$  describe cómo el campo gravitatorio modifica la presión interna del fluido,  $p(\mathbf{x})$ , disminuyendo dicha presión en la misma medida que la distancia vertical aumenta, con respecto a una altura dada, cuando  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_0$ , tomada como valor de referencia, donde  $h(\mathbf{x}_0) = 0$ .**

### Presiones parciales en una mezcla líquida sin electrolitos

En condiciones hidrostáticas, **una mezcla multicomponente que no contiene electrolitos**, como una gasolina o agua azucarada, presenta un comportamiento similar al del fluido puro, es decir, su presión modificada es constante; al despejar la presión interna o *energía intrínseca*<sup>5</sup>  $p(\mathbf{x})$  tenemos que

$$p(\mathbf{x}) = \mathcal{P}_0 - \rho_0 gh(\mathbf{x}). \quad (6.3.5)$$

<sup>5</sup>c.fr: E. Levi, (1965).

La relación de la presión del fluido con su composición se puede encontrar a partir del coeficiente de actividad de cada una de las especies de la mezcla líquida,  $\gamma_K$ , que se define como

$$\gamma_K = \frac{P_K}{P_K^* x_K^L}, \quad (6.3.6)$$

donde  $P_K$  es la presión parcial de la  $K$ -ésima especie **de la mezcla gaseosa** que se encontraría en equilibrio con el líquido cuando **su presión total fuera la presión de vapor**  $P_K^*$  de la misma especie.  $x_K^L$  es la fracción molar de la  $K$ -ésima especie en fase líquida. Con esto el potencial químico resulta:

$$\mu_K = \mu_K^* + RT \ln(\gamma_K x_K^L). \quad (6.3.7)$$

En el caso de mezclas líquidas ideales,  $\gamma_K = 1$ , es decir que  $P_K = P_K^* x_K^L$ . Esto implica que la dependencia del potencial químico con la composición es la misma que existe en una mezcla ideal de gases:

$$\mu_K = \mu_K^* + RT \ln(x_K^L). \quad (6.3.8)$$

Despejando la fracción molar  $x_K^L$ :

$$x_K^L = \exp\left(\frac{\mu_K - \mu_K^*}{RT}\right). \quad (6.3.9)$$

Por otra parte, la mezcla líquida es tal que su presión interna equivale a la suma de las presiones parciales de sus especies químicas:

$$p = \sum_{K=A}^G p_K = \sum_{K=A}^G x_K^L p, \quad (6.3.10)$$

y podemos expresar la Ecuación (6.3.5) como la suma de sus componentes:

$$\sum_{K=A}^G (p x_K^L + \rho_K g h) = \mathcal{P}, \quad (6.3.11)$$

o también

$$\sum_{K=A}^G (p x_K^L + \rho_K g h - \mathcal{P}_K) = 0. \quad (6.3.12)$$

Como el número de sumandos o especies químicas no altera el resultado, sabemos que cada sumando es igual a cero, es decir que:

$$p x_K^L + \rho_K g h = \mathcal{P}_K, \quad (6.3.13)$$

donde podemos sustituir la ecuación (6.3.9) y luego efectuar el gradiente, para obtener

$$\frac{p}{RT} \exp\left(\frac{\mu_K - \mu_K^*}{RT}\right) \nabla \mu_K + \exp\left(\frac{\mu_K - \mu_K^*}{RT}\right) \nabla p = -\rho_K g \nabla h. \quad (6.3.14)$$

Aquí podemos volver a expresar las exponenciales en función de la fracción molar y el potencial gravitacional en función de la aceleración de la gravedad:

$$\frac{p_K}{RT} \nabla \mu_K + x_K^L \nabla p = \rho_K \mathbf{g}. \quad (6.3.15)$$

En esta expresión, el primer término corresponde a la acción de la fuerzas químicas y el segundo es el gradiente de la presión, ponderado para la especie  $K$ -ésima, en su fracción molar. Si sumamos la Ecuación (6.3.15) para todas las especies, tenemos:

$$\sum_{K=A}^G \frac{p_K}{RT} \nabla \mu_K + \nabla p = \rho \mathbf{g}, \quad (6.3.16)$$

Los dos términos a los lados del signo igual constituyen la ecuación local de la hidrostática, correspondiente a la ecuación (6.3.1), destacando por consiguiente que

$$\sum_{K=A}^G \frac{p_K}{RT} \nabla \mu_K = 0, \quad (6.3.17)$$

para mezclas no-electrolíticas en condiciones hidrostáticas.

### 6.3.2 Potencial electrostático de mezclas electrolíticas

Preguntemos ahora qué aspectos distintos se presentan cuando la mezcla contiene electrolitos. La solvatación en la superficie de un sólido dieléctrico hace que dicha superficie se cargue estáticamente, como hemos visto en la subsección 6.3.3.

En esta situación, la carga de la superficie sólida actuará sobre los iones de la solución, de acuerdo con la ley de Coulomb, generando fuerzas eléctricas de atracción sobre las cargas opuestas a la carga de la superficie y fuerzas de repulsión sobre los iones de cargas del mismo signo que la superficie. Aquí el potencial químico ya no es constante, como lo era en las condiciones de la hidrostática; entonces se hace necesario replantear el balance de fuerzas, ahora como un balance electrostático, considerando las fuerzas eléctricas que actúan sobre las especies iónicas.

A semejanza de la ecuación de la hidrostática (6.3.1), podemos plantear un balance de fuerzas sobre la especie  $K$ -ésima, en condiciones electrostáticas:

$$c_K \nabla \mu_K = \rho_{eK} \mathbf{E}. \quad (6.3.18)$$

Esta ecuación, en unidades de  $[\text{N} / \text{m}^3]$ , no considera las fuerzas gravitacionales, usualmente en un rango de magnitudes muchísimo menores. Dividiendo ambos lados de la igualdad (6.3.18) entre la concentración de la  $K$ -ésima especie,  $c_K$ , y sustituyendo la densidad de carga de la especie  $K$ -ésima, por su definición en la ecuación (6.2.7), tenemos:

$$\nabla \mu_K = z_K F \mathbf{E}. \quad (6.3.19)$$

El campo eléctrico  $\mathbf{E}$  es generado, en este caso electrostático, por las cargas en la superficie del sólido dieléctrico. El campo  $\mathbf{E}$  es solenoidal, es decir, irrotacional, por lo que podemos representarlo como el gradiente de un potencial eléctrico  $\psi$ , es decir que  $\mathbf{E} = -\nabla \psi$ , de donde:

$$\nabla (\mu_K + z_K F \psi) = \nabla \mathcal{M}_K = 0, \quad (6.3.20)$$

donde, a semejanza de la presión modificada,  $\mathcal{P}$ , definida como un potencial hidrostático, por la ecuación (6.3.3); aquí definimos el **potencial electrostático**,  $\mathcal{M}_K$ , que tiene un sentido análogo a la presión modificada. Así, podemos decir que

**SE TRATA DE UN POTENCIAL QUÍMICO MODIFICADO QUE, EN CONDICIONES ELECTROSTÁTICAS, PERMANECE CONSTANTE EN CUALQUIER PUNTO DE LA MEZCLA ELECTROLÍTICA:**

$$\mathcal{M}_K(\mathbf{x}) = \mu_K(\mathbf{x}) + z_K F \psi(\mathbf{x}) = \mathcal{M}_{K0}. \quad (6.3.21)$$

El potencial electrostático  $\mathcal{M}_K(\mathbf{x})$  indica en qué medida un potencial eléctrico externo,  $\psi(\mathbf{x})$ , modifica el potencial químico de cada especie  $\mu_K(\mathbf{x})$  en una mezcla. También aquí hay un valor que podemos fijar como referencia, por ejemplo asignando el par de valores  $\psi(\mathbf{x} = \mathbf{0}) = \psi_0$  y  $\mu_K(\mathbf{x} = \mathbf{0}) = \mu_{K0}$  en la superficie del sólido. Entonces el potencial electrostático es

$$\mathcal{M}_K(\mathbf{x}) = \mu_{K0} + z_K F \psi_0 = \mathcal{M}_{K0}, \quad (6.3.22)$$

y despejando el potencial químico de la ecuación (6.3.21) encontramos que

$$\mu_K(\mathbf{x}) = \mu_{K0} + z_K F [\psi_0 - \psi(\mathbf{x})], \quad (6.3.23)$$

### Distribución electrostática de la concentración de iones

En condiciones electrostáticas el potencial electrostático es constante. De allí resulta que su diferencial es cero:  $d\mathcal{M}_K = 0$  y de acuerdo con la ecuación (6.3.21) resulta que

$$d\mu_K(\mathbf{x}) = -z_K F d\psi(\mathbf{x}). \quad (6.3.24)$$

Si encontramos la diferencial del potencial químico, de la ecuación (6.3.7), y la sustituimos en la Ecuación (6.3.24), tenemos que

$$RT \Gamma_K d \ln c_K = -z_K F d\psi, \quad (6.3.25)$$

donde  $\Gamma_K$  es el factor de corrección del procedimiento de Nernst-Hartley, definido en la ecuación (5.6.36) y aplicado cuando se considera, en general, que  $\gamma_K$  es función de  $c_K$ .

Despejando la concentración e integrando obtenemos:

$$c_K(\mathbf{x}) = A \exp\left(-\frac{F z_K}{RT \Gamma_K} \psi(\mathbf{x})\right), \quad (6.3.26)$$

donde  $A$  es una constante de integración. En mezclas ideales  $\Gamma_K = 1$  y recuperamos la distribución conocida como **Ecuación de Boltzmann**.

### 6.3.3 Densidad superficial de carga desde el sólido

Cuando las cargas móviles se encuentran en reposo o viajan a las velocidades típicas de los flujos de fluidos, las fuerzas magnéticas están desacopladas de las fuerzas eléctricas y el campo eléctrico se puede considerar irrotacional, (ver subsección 6.1.8), es decir que  $\nabla \times \mathbf{E} = \mathbf{0}$ . Esta condición se satisface cuando definimos un potencial eléctrico escalar tal que

$$\mathbf{E} = -\nabla \psi, \quad (6.3.27)$$

ya que el rotacional del gradiente de una función escalar es cero. Consideremos ahora la pared de un sólido dieléctrico, que genera iones por procesos de ionización y adsorción; la superficie de dicha pared estará cargada y una manera de estimar su carga es viendo cómo cambia el potencial eléctrico en su proximidad, conforme se acerca desde el fluido a dicha pared. Sea  $\gamma$  una fase líquida, es decir, la solución electrolítica y sea  $\beta$  la fase sólida dieléctrica. Sea  $\mathbf{n}^{\beta\gamma}$  un vector normal unitario, definido sobre la superficie de la pared, exterior a la fase  $\beta$ , es decir, dirigido de la fase sólida al interior de la fase líquida. Entonces, la proyección del vector de desplazamiento en la dirección normal a la interfase será la base para definir la **densidad superficial de carga**,  $\sigma$  [C / m<sup>2</sup>], a partir de la definición de  $\mathbf{D}$ , ecuación (6.1.25) y el uso de la relación (6.3.27) en el líquido:

$$\sigma(\mathbf{x}) = \mathbf{n}^{\beta\gamma} \cdot \mathbf{D}^\gamma = -\epsilon \mathbf{n}^{\beta\gamma} \cdot \nabla \psi, \quad \text{para } \mathbf{x} \rightarrow \mathcal{S}^{\beta\gamma}, \quad (6.3.28)$$

donde hemos empleado la permitividad del medio,  $\epsilon$ , como una constante.

### Estimación de $\sigma$ desde el equilibrio químico en el sólido dieléctrico

La mayoría de los materiales dieléctricos **adquiere una superficie cargada cuando se pone en contacto con una solución acuosa polar**. Es posible determinar la densidad superficial de carga,  $\sigma$ , a partir de la composición química de la superficie de la pared sólida que contiene la solución electrolítica. Uno de los ejemplos más frecuentes e importantes, donde ocurre la carga superficial de un sólido es cuando seleccionamos un conducto de vidrio, el cual está formado por silicatos. El silicio  $Si$ , uno de los elementos más abundantes en el planeta, se combina con el oxígeno para dar el óxido de silicio,  $SiO_2$ , conocido como la sílice, que forma desde un mineral cristalino, como el cuarzo, hasta una variedad de materiales amorfos. Actualmente se fabrican materiales nanoporosos de sílice para hacer separaciones con membranas muy especializadas, que pueden sustituir funciones corporales, como los riñones artificiales.

Una placa de vidrio se carga negativamente cuando se introduce en una solución acuosa electrolítica, con un  $pH$  superior a 4. Esto se debe a que las terminales silanol  $SiOH$ , pierden un protón  $H^+$ , que pasa a la fase acuosa, quedando terminales sólidas cargadas negativamente  $SiO^-$ . Una elevada densidad superficial de carga, en la superficie de la membrana, tendrá un fuerte impacto en la eficiencia de la membrana. La carga superficial depende muy fuertemente del  $pH$  de la superficie. Valores de  $pH$  entre 5 y 9 son usuales en la tecnología de membranas, porque afectan la distribución de iones  $SiO^-$  en la superficie, afectando la densidad superficial de carga y modificando, en consecuencia, la distribución de los electrolitos en las proximidades del sólido, en lo que se conoce como la doble capa eléctrica.

Las estimaciones de la densidad superficial de carga a partir del sólido, parten de suponer que la pared del sólido es una superficie de silicio y sus derivados en equilibrio dinámico entre las diversas especies que ocupan los sitios de la superficie, como la sílice  $SiO_2$  o en la forma de hidróxido  $SiOH$ , en la forma física de sólidos cristalinos o amorfos. Cuando dichas membranas se ponen en contacto con un electrolito como el agua, algunos compuestos se disocian por ionización, con desprendimiento de protones, adsorción y disolución en el líquido:



Así, los iones  $SiO^-$  que se encuentran en la superficie de la pared sólida atraerán a los iones positivos de los electrolitos de las inmediaciones, formando enlaces con ellos en esos sitios, mediante un proceso de adsorción, que participa en la formación de la doble capa eléctrica. La constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K = \frac{c_{SiO^-} c_{H^+,s}}{c_{SiOH}}, \quad (6.3.30)$$

que está en fracciones molares. En la fracción de los protones  $c_{H^+,s}$ , el subíndice  $s$  se refiere a iones  $H^+$  adsorbidos en la superficie, del lado del líquido. La constante de equilibrio  $K$  es adimensional, es decir que existe un factor de  $1 \text{ gmol} / \text{m}^3$  en el denominador, el cual no se hace explícito en la ecuación (6.3.30).

Existe una diversidad de métodos experimentales para determinar la densidad en número de moléculas en la superficie de la sílice. Con dicho resultado y con la estimación de la constante de equilibrio,  $K$  es posible encontrar la concentración de los iones  $SiO^-$ , es decir, el valor de  $c_{SiO^-}$ , de donde la densidad superficial de carga se puede encontrar a partir de

$$\sigma = -F c_{SiO^-}. \quad (6.3.31)$$

Este procedimiento se ha desarrollado para una superficie de vidrio compuesta, específicamente, por iones  $SiO^-$  y la especie molecular  $SiOH$ , y desde luego que el procedimiento deberá adaptarse, dependiendo de los casos específicos y los valores de cada caso.

■ **Ejemplo 6.1** Estimar el valor de la **densidad superficial de carga**  $\sigma$  de una superficie de vidrio, utilizando la ecuación (6.3.31), cuando<sup>6</sup>  $pH = 9.5$  y la superficie tiene una densidad de sitios superficiales  $N_s = 8.3 \times 10^{-7} \text{ gmol/m}^2 \times N_{avo}$ , medida experimentalmente, la cual incluye las dos especies sólidas, la molecular  $SiOH$  y la iónica  $SiO^-$ . La constante de equilibrio de la reacción (6.3.29) está dada por (6.3.30) y tiene el valor de  $K = 10^{-6.8}$ .

Para estimar la concentración de protones en la superficie del lado del fluido,  $c_{H^+,s}$ , puede usarse una distribución de Boltzmann alrededor de la concentración de protones en el bulto líquido,  $c_{H^+,bl}$ :

$$c_{H^+,s} = \exp\left(-\frac{\zeta F}{RT}\right) c_{H^+,bl}, \quad (6.3.32)$$

donde  $\zeta$  se conoce como el **potencial electroquímico o potencial zeta**, el cual puede estimarse por medio de algunas expresiones para situaciones específicas, o puede conocerse a partir de la experimentación.

La estimación de  $\sigma$  gira en torno de la estimación de la concentración de iones  $SiO^-$  en la superficie, la cual es posible si se estima cuál es la densidad de sitios superficiales y la proporción de los sitios con carga  $SiO^-$  con respecto a los sitios neutros  $SiOH$ . Conociendo experimentalmente que  $N_s/N_{avo} = c_{SiO^-} + c_{SiOH}$ , necesitamos otra expresión independiente que relacione estas dos concentraciones, como la constante de equilibrio  $K$ , la cual sin embargo, requiere conocer también la concentración  $c_{H^+,s}$ . El cálculo de esta concentración por medio de la distribución de Maxwell, ecuación (6.3.32), es la primera etapa de la solución. Entonces:

i)  $\zeta = -0.040 \text{ V}$ , es un dato experimental

ii)  $c_{H^+,s} = \exp\left(-\frac{-0.040 \times 96487}{8.314 \times 298}\right) 10^{-9.5} = 1,5 \times 10^{-9} \text{ gmol/m}^3$

En la segunda etapa se resuelve el par de ecuaciones:

iii)  $c_{SiO^-} + c_{SiOH} = 8.3 \times 10^{-7}$  y

iv)  $\frac{c_{SiO^-} c_{H^+,s}}{c_{SiOH}} = 10^{-6.8}$ ,

para las concentraciones  $c_{SiO^-}$  y  $c_{SiOH}$ . Así, encontramos la solución:

v)  $c_{SiO^-} = 8.2 \times 10^{-7}$ ,

que al ser sustituida en la ecuación (6.3.31), da la **densidad superficial de carga**  $\sigma = -96487 \times 8.2 \times 10^{-7} = -0.079 \text{ C/m}^2$ . ■

### 6.3.4 Teoría de la doble capa eléctrica (DCE)

La doble capa eléctrica es la región de electrolitos cercana a la superficie de un sólido dieléctrico. Dicha superficie adquiere una carga superficial al estar en contacto con la solución electrolítica. La región de doble capa, cercana a la superficie, abunda en la carga de los iones contrarios a la carga de la superficie, que son atraídos por ésta y son llamados **contra-iones**. Además, esta región cercana a la superficie también es escasa en los iones de la misma carga que la superficie, llamados **co-iones**, ya que son rechazados por ésta. Las fuerzas selectivas de atracción y repulsión de cargas desde la superficie, en combinación con la tendencia al mezclado debida a las perturbaciones térmicas que resultan en los procesos difusivos, da por resultado la formación de la doble capa eléctrica. En ella **no se cumple el principio de electroneutralidad local**, pues hay un exceso de contra-iones, para neutralizar la carga superficial. La existencia de una densidad de cargas móviles  $\rho_{eM} \neq 0$  es la cualidad característica de la región de la doble capa eléctrica, a tomar en consideración para el planteamiento del problema. Esta región ocupa una delgada capa del electrolito, adyacente a la superficie del sólido, que tiene cierto espesor. Definimos el **espesor de la doble capa o longitud de Debye**,  $\ell_D$ , como la distancia desde la superficie del sólido al lugar donde el potencial

<sup>6</sup>Datos tomados de Conlisk (2013), pp. 246-249, y parcialmente modificados.

electrostático ya no cambia, es decir, donde  $\mathbf{n}^{\beta\gamma} \cdot \nabla \psi = 0$ . La situación a analizar queda en el dominio de la electrostática, donde los fenómenos magnéticos quedan por completo desacoplados del planteamiento del problema de la doble capa electroquímica que hacemos a continuación.

### Ecuación de Poisson en 1D

Se cumple la Ecuación de Gauss en el fluido, en función del vector de desplazamiento, ecuación (6.1.26):  $\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{eM}$ , donde se puede sustituir  $\mathbf{D}$  por el campo eléctrico  $\mathbf{E}$ , de acuerdo con la ecuación (6.1.25). Luego, bajo la condición del desacoplamiento de las fuerzas eléctricas y magnéticas, la ecuación de Faraday (6.1.31) viene a ser  $\nabla \times \mathbf{E} = 0$ , de donde sabemos que el campo eléctrico se puede expresar como el gradiente de un potencial escalar:  $\mathbf{E} = -\nabla \psi$ , que al ser sustituido en la expresión de Gauss conduce a la ecuación de Poisson  $\nabla^2 \psi = -\rho_{eM}/\epsilon$ . Las ecuaciones anteriores se pueden expresar en coordenadas rectangulares  $(x, y, z)$ , donde escogemos la coordenada  $x$  en la dirección normal a la superficie del sólido. Esta superficie queda situada en el plano  $x = 0$  y el eje de las  $x$  se dirige hacia el interior del líquido, ver figura 6.1. Con tal arreglo geométrico, la ecuación de Poisson resulta:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{\rho_{eM}(x)}{\epsilon}, \quad (6.3.33)$$

donde  $\rho_{eM}(x)$  es la densidad de las cargas móviles, la cual no se conoce. El problema fundamental es, en este punto, que en la ecuación (6.3.33) tenemos dos incógnitas: el potencial eléctrico  $\psi(x)$  y la carga local  $\rho_{eM}(x)$ , de modo que **requerimos encontrar o proponer una relación independiente adicional** que nos permita cerrar el sistema de ecuaciones para encontrar una solución única al problema de la doble capa eléctrica.

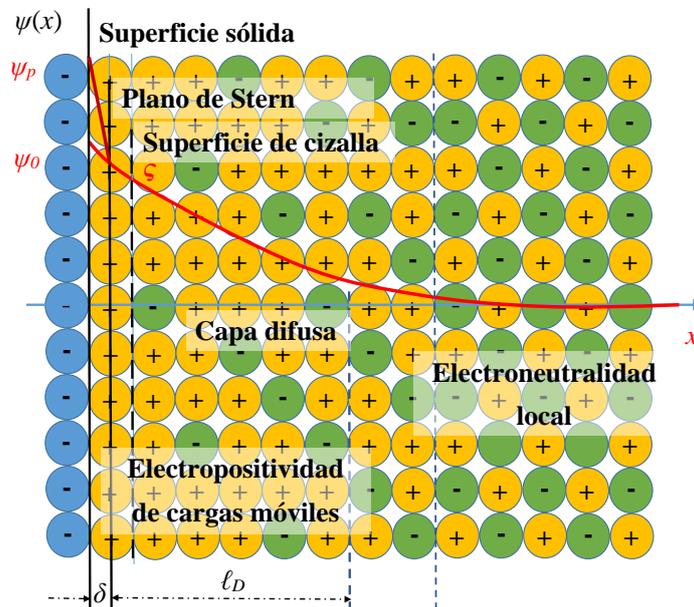


Figura 6.1: Doble capa eléctrica y sus conceptos principales.

Es posible acercarnos a la relación adicional que necesitamos, al considerar la ecuación (6.2.7) para  $\rho_{eM}(x)$ , la cual puede expresarse en función de las concentraciones locales de las especies iónicas presentes. Conocer estas concentraciones, sin embargo, equivale a haber resuelto la mitad

del problema y requerir solamente encontrar el potencial eléctrico  $\psi$ . Como no es este el caso, exploraremos **dos propuestas sobre la distribución de concentración de iones** en las proximidades de la superficie sólida: **(a) la hipótesis de blindaje perfecto** y **(b) la distribución de concentración de equilibrio de Boltzmann**.

#### (a) Blindaje perfecto a la concentración promedio

Si todos los iones de la superficie sólida capturasen contra-iones de la solución electrolítica, se formaría un **blindaje perfecto** de contra-iones neutralizando la carga superficial. En realidad, esto no ocurre debido a las perturbaciones térmicas, que hacen que los iones tengan la tendencia a escapar de la proximidad de los sitios con carga superficial elevada y de la zona de la pared con alto potencial electrostático. Por lo tanto, en la región de la doble capa, más lejana a la superficie sólida, la energía potencial de las cargas de los contra-iones, atraídos por las cargas superficiales, se equilibra con la energía térmica del movimiento molecular a la temperatura de los electrolitos, resultando de ello **un equilibrio que iguala la densidad de la energía potencial eléctrica a la densidad de la energía térmica  $RT/2$  [J / g mol]**, para electrolitos de valencia unitaria.

A manera de ejemplo, supongamos una superficie sólida con cargas negativas, como la que se ve en la figura 6.1. Los contraiones positivos forman una capa, cubriendo por completo la vecindad de la superficie sólida cargada, como se ve en la primera fila de iones positivos, cuyos centroides se localizan sobre el llamado plano de Stern. Estos iones quedan fijos, firmemente adheridos a la superficie sólida. Más allá de ellos queda la superficie de cizalla; los iones a la derecha de esta superficie sufrirán desplazamientos al aplicar fuerzas de corte o de cizalla. Considerando por ejemplo electrolitos simples, completamente disociados, como los formados por una sal de cloruro de sodio o de cloruro de potasio, de acuerdo con la ecuación (6.2.7), tenemos:

$$\rho_{eM} = \sum_{K=A}^G Fz_K c_K = Fz_c, \quad (6.3.34)$$

donde, si la sal elegida es el  $KCl$ ,  $z = z_+ = -z_-$  y  $c = c_{K^+}$  es la concentración promedio de los contraiones, que estimamos conocida. La estimación de dicha densidad de carga móvil se basa en la consideración de que **en la doble capa**, cerca de la superficie sólida, **existe blindaje perfecto**, es decir, solamente hay contra-iones  $K^+$  en dicha región, que se atraen uno a uno, hacia los iones negativos de la superficie. En consecuencia, la concentración de los contraiones debe disminuir, conforme  $x$  aumenta, es decir que, aplicando la ecuación (6.3.34) en la ecuación (6.3.33), elegiremos el signo positivo de la segunda derivada. Entonces:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{Fz_c}{\epsilon}. \quad (6.3.35)$$

Integrando la ecuación (6.3.35):

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{Fz_c x}{\epsilon} + C_1. \quad (6.3.36)$$

Podemos evaluar la constante de integración bajo la condición de que a la distancia  $x = \ell_D$ , el potencial del campo eléctrico es plano, es decir, que su derivada es cero. Entonces:

$$C_1 = -\frac{Fz_c \ell_D}{\epsilon}, \quad (6.3.37)$$

de donde tenemos que:

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{Fz_c \ell_D}{\epsilon} \left( \frac{x}{\ell_D} - 1 \right). \quad (6.3.38)$$

Integrando nuevamente la ecuación (6.3.38):

$$\psi = -\frac{Fz c \ell_D}{\varepsilon} x \left(1 - \frac{x}{2\ell_D}\right) + C_2, \quad (6.3.39)$$

donde podemos elegir un valor del potencial en la pared, digamos que

$$\psi(x=0) = \psi_0, \quad (6.3.40)$$

de donde resulta que  $C_2 = \psi_0$ , como se representa en la figura 6.1.

La **densidad de la energía potencial eléctrica por mol de contra-ión**,  $E_\psi = Fz\psi(x)$  cambia, en la doble capa eléctrica, de modo que equivale a los cambios térmicos en la misma región, es decir que:

$$E_\psi(0) - E_\psi(\ell_D) = \frac{RT}{2}, \quad (6.3.41)$$

de donde encontramos que

$$\ell_D = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{F^2 z^2 c}}. \quad (6.3.42)$$

Si la concentración del electrolito, al hacer su disolución es  $c_0$ , dicha concentración corresponde, en condiciones de disolución completa, a la de **cada uno de los iones**, tanto de los cationes  $c_c$  como de los aniones  $c_a$ ; por lo tanto, **en las condiciones de blindaje perfecto**, en contacto con la superficie, **los contra-iones duplican su concentración**, ya que reemplazan por completo a los co-iones, por lo tanto, su concentración será  $c_c + c_a = 2c_0$ . Entonces

$$\ell_D = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{2F^2 z^2 c_0}}, \quad (6.3.43)$$

donde es notable ver que el espesor de la doble capa eléctrica es inversamente proporcional a la  $\sqrt{c_0}$  y directamente proporcional a la energía térmica, como la  $\sqrt{RT}$ , es decir, que crece conforme aumenta el mezclado térmico y disminuye conforme aumenta la carga iónica, la cual es atraída (contra-iones) o rechazada (co-iones) de la superficie cargada.

La expresión final para el **potencial del campo eléctrico, bajo la suposición de blindaje perfecto** es:

$$\psi = \psi_0 - \frac{2Fz c_0 \ell_D}{\varepsilon} x \left(1 - \frac{x}{2\ell_D}\right), \quad (6.3.44)$$

Sin embargo, la situación de un blindaje perfecto es un caso límite que dista de ser lo más frecuente. Es más común encontrar situaciones mezcladas con la existencia simultánea de contra-iones y co-iones.

### (b) Equilibrio electrostático y ecuación de Poisson-Boltzmann

La segunda posibilidad de incorporar una relación independiente, adicional a la ecuación de Poisson, (6.3.33), para encontrar solución al problema de la doble capa eléctrica, consiste en utilizar la distribución de concentración electrostática de Boltzmann, ecuación (6.3.26), determinando el valor de la constante  $A$  de dicha ecuación. Para esto utilizamos como condición a la frontera una coordenada  $x$  muy lejana a la doble capa, donde la concentración de todas las especies ha llegado a su valor de bulo, cuando se cumple la condición de electroneutralidad local. Dicha condición de frontera es

$$c_K(x) = c_{K\infty} \quad \text{cuando} \quad x \rightarrow \infty, \quad (6.3.45)$$

de donde resulta que  $A = c_{K\infty}$ . Ahora la Ecuación de Boltzmann se puede ocupar en la expresión para la densidad de cargas móviles, dada por la ecuación (6.2.7), de donde tenemos que:

$$\rho_{eM} = \sum_{K=A}^G F z_K c_K = \sum_{K=A}^G F z_K c_{K\infty} \exp\left(-\frac{F z_K}{RT \Gamma_K} \psi(\mathbf{x})\right), \quad (6.3.46)$$

donde, si por simplicidad, consideramos mezclas ideales,  $\Gamma_K = 1$ . Al sustituir esta expresión de las cargas móviles en la ecuación de Poisson (6.3.33), obtenemos la expresión conocida como **Ecuación de Poisson-Boltzmann**:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{F}{\varepsilon} \sum_{K=A}^G z_K c_{K\infty} \exp\left(-\frac{F z_K}{RT} \psi(x)\right), \quad (6.3.47)$$

esta es una EDO de segundo orden, no-lineal, para  $\psi(x)$ . Su no-linealidad está en la función exponencial; no se ha resuelto de manera general, pero se han propuesto casos particulares que se han podido resolver, de los cuales trataremos dos, el primero, (b1), empleando un procedimiento de linealización y el segundo, (b2) proponiendo electrolitos cuyas valencias se acomodan a la definición de funciones manejables.

#### (b1) Linealización para potenciales pequeños

La expansión de la función exponencial en su serie de Taylor permite su linealización. La representación polinomial de la función  $e^x$ , alrededor del punto  $x = 0$ , tiene como primeros términos los siguientes:

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 + \dots \quad (6.3.48)$$

Cortando la serie al tercer término, tenemos:

$$1 - \frac{F z_K}{RT} \psi(x) + \frac{1}{2} \left(-\frac{F z_K}{RT} \psi(x)\right)^2. \quad (6.3.49)$$

Sustituyendo los primeros dos términos en la ecuación (6.3.47), resulta

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{F}{\varepsilon} \sum_{K=A}^G z_K c_{K\infty} + \frac{F^2}{\varepsilon RT} \sum_{K=A}^G z_K^2 c_{K\infty} \psi(x). \quad (6.3.50)$$

La primera sumatoria es cero, debido a que muy lejos de la superficie sólida, la mezcla electro-lítica alcanza su estado de electroneutralidad, precisamente en la región donde las concentraciones de las especies son  $c_{K\infty}$ . Además, definimos la **fuerza iónica**  $I$  como:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{K=A}^G z_K^2 c_{K\infty}, \quad (6.3.51)$$

con lo cual, la ecuación local para el potencial en la doble capa resulta:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{2F^2 I}{\varepsilon RT} \psi(x) = \kappa^2 \psi(x). \quad (6.3.52)$$

donde hemos definido el parámetro  $\kappa$ , que aglutina varios parámetros y es equivalente al inverso del espesor de la doble capa de Debye, es decir

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{2F^2 I}} = \ell_D. \quad (6.3.53)$$

La solución de la ecuación (6.3.52) está sujeta a dos condiciones a la frontera, que son:

$$\text{C.F.1: } \psi = \psi_0 \text{ para } x = 0 \text{ y C.F.2: } \psi = 0 \text{ para } x \rightarrow \infty. \quad (6.3.54)$$

resultando:

$$\psi(x) = \psi_0 \exp(-x/\ell_D). \quad (6.3.55)$$

Con el conocimiento del campo eléctrico, dado por la ecuación (6.3.55), pasamos a preguntarnos cómo se relacionan las distribuciones del potencial  $\psi(x)$  con las distribuciones de la concentración de los contra-iones y los co-iones, así como con la carga superficial  $\sigma$  y el espesor de la doble capa  $\ell_D$ .

### (b2) Electrolitos binarios simétricos

Otra solución particular al problema de la doble capa eléctrica existe cuando los medios electrolíticos se forman de sales que se descomponen en sólo dos iones, con la misma magnitud de carga, tanto positiva como negativa, como por ejemplo el sulfato de magnesio, cuyos iones son  $Mg^{+2}$  y  $SO_4^{-2}$  o el cloruro de potasio, cuyos dos iones son  $K^{+1}$  y  $Cl^{-1}$ .

Las dos especies iónicas,  $A$  y  $B$ , cuando  $A$  se identifica con el ión metálico, cuya valencia es  $z_A = z = -z_B$  y cuya concentración de bulto  $c_{A\infty}$  en la solución preparada coincide con la concentración molar de la sal, al ser preparada la solución,  $c_\infty$ , es decir que  $c_{A\infty} = c_\infty = c_{B\infty}$ .

Con estos elementos, podemos expresar la ecuación de Poisson-Boltzmann (6.3.47) como:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{F}{\varepsilon} z c_\infty \left[ \exp\left(\frac{Fz}{RT} \psi(x)\right) - \exp\left(-\frac{Fz}{RT} \psi(x)\right) \right], \quad (6.3.56)$$

que por la definición de las funciones hiperbólicas es equivalente a

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2Fz c_\infty}{\varepsilon} \sinh\left(\frac{Fz}{RT} \psi\right), \quad (6.3.57)$$

con las condiciones a la frontera:

$$\text{C.F.1: } \psi(x=0) = \psi_0 \text{ y C.F.2: } \psi = 0 \text{ cuando } x \rightarrow \infty. \quad (6.3.58)$$

#### Solución:

Cambiamos el potencial  $\psi$  a uno adimensional  $\Psi = \frac{Fz}{RT} \psi$ , con lo cual el problema se convierte en:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \kappa^2 \sinh\Psi, \quad (6.3.59)$$

con las condiciones a la frontera:

$$\text{C.F.1: } \Psi(x=0) = \Psi_0 \text{ y C.F.2: } \Psi = 0 \text{ cuando } x \rightarrow \infty, \quad (6.3.60)$$

donde

$$\kappa^2 = \frac{2F^2 I}{\varepsilon RT} \text{ y la fuerza iónica: } I = z^2 c_\infty. \quad (6.3.61)$$

Multiplicando la ecuación (6.3.59) por la nueva variable:  $\varphi = \frac{d\Psi}{dx}$ :

$$\varphi \frac{d\varphi}{dx} = \kappa^2 \sinh\Psi \frac{d\Psi}{dx}, \quad (6.3.62)$$

Integrando ambos lados:

$$\frac{1}{2} \left( \frac{d\Psi}{dx} \right)^2 = \kappa^2 \cosh \Psi + C_1. \quad (6.3.63)$$

Pero  $\cosh \Psi = \cosh^2 \frac{\Psi}{2} + \sinh^2 \frac{\Psi}{2}$  y también  $1 = \cosh^2 \frac{\Psi}{2} - \sinh^2 \frac{\Psi}{2}$ . Entonces

$$\cosh \Psi + 1 = 2 \cosh^2 \frac{\Psi}{2} \quad \text{y también} \quad \cosh \Psi - 1 = 2 \sinh^2 \frac{\Psi}{2}. \quad (6.3.64)$$

Sustituyendo la última igualdad:

$$\frac{1}{2} \left( \frac{d\Psi}{dx} \right)^2 = 2\kappa^2 \sinh^2 \frac{\Psi}{2}. \quad (6.3.65)$$

Despejando la derivada:

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{\Psi}{2} \right) = \pm \kappa \sinh \left( \frac{\Psi}{2} \right). \quad (6.3.66)$$

Ahora, proponemos la siguiente solución a la ecuación (6.3.66):

$$\tanh \left( \frac{\Psi}{4} \right) = \tanh \left( \frac{\Psi_0}{4} \right) \exp(-\kappa x), \quad (6.3.67)$$

que es la **solución de Gouy-Chapman**. Derivar la solución propuesta para comprobar que satisface la ecuación (6.3.66) y comprobar así que esta función es la solución al problema planteado, es mucho más fácil que encontrar dicha solución por integración directa, como podrá comprobar el estudiante. En efecto, haciendo uso de las identidades hiperbólicas:

$$\tanh \left( \frac{\Psi}{4} \right) = \frac{\sinh \frac{\Psi}{2}}{1 + \cosh \frac{\Psi}{2}} \quad \text{y} \quad \cosh^2 \frac{\Psi}{2} - \sinh^2 \frac{\Psi}{2} = 1,$$

así como de las identidades (6.3.64), se puede completar dicha comprobación. Volviendo a las variables dimensionales, la ecuación (6.3.67) resulta:

$$\tanh \left( \frac{Fz}{4RT} \psi \right) = \tanh \left( \frac{Fz}{4RT} \psi_0 \right) \exp(-\kappa x), \quad (6.3.68)$$

### 6.3.5 Densidad superficial de carga desde la DCE

Elaborando ciertas consideraciones particulares, hemos desarrollado tres soluciones para el potencial eléctrico de la región de la DCE. La primera, bajo la consideración de blindaje perfecto, es la ecuación (6.3.44). La segunda, aplicable cuando los potenciales son pequeños, está dada por la ecuación (6.3.55). La tercera solución encuentra aplicación en los electrolitos binarios simétricos y es la ecuación (6.3.68). Bajo las particularidades de cada una de estas funciones para el potencial eléctrico  $\psi(x)$ , podemos estimar con ellas la densidad superficial de carga  $\sigma$ , definida por la ecuación (6.3.28). Para ello hacemos un balance de carga en el electrolito, desde la superficie del sólido hasta la región sin carga neta local, estableciendo una condición de **electroneutralidad global** para el sólido y los contraiones de la solución electrolítica:

$$\sigma A_s + \int_0^{\infty} \rho_e M A_s dx = 0. \quad (6.3.69)$$

**Con hipótesis de blindaje perfecto**

La solución de blindaje perfecto no es asintótica, es decir, no representa la condición de frontera  $\frac{d\psi}{dx} = 0$ , cuando  $x \rightarrow \infty$ . Sabemos que la región alejada de la superficie sólida no está bien representada, sin embargo, todavía podemos calcular un estimado de la densidad superficial de carga si acortamos el intervalo de integración hasta el valor de  $x > 0$  donde  $\psi = 0$ , es decir, hasta  $x = 2\ell_D$ . Entonces, la densidad volumétrica de carga de los contraiones es  $\rho_{eM} = 2Fz c_0$  y sustituyendo,  $\sigma = 4Fz c_0 \ell_D$ .

**Con hipótesis de potenciales pequeños**

La densidad volumétrica de carga, ya linealizada al igual que la solución, resulta de comparar la ecuación (6.3.52) con (6.3.33) y sustituir (6.3.55):

$$\rho_{eM} = -\varepsilon \kappa^2 \psi = -\varepsilon \kappa^2 \psi_0 \exp\left(-\frac{x}{\ell_D}\right), \quad (6.3.70)$$

que al ser aplicada en la ecuación (6.3.69) resulta:

$$\sigma = -\int_0^\infty \rho_{eM} dx = \varepsilon \kappa^2 \psi_0 \int_0^\infty \exp\left(-\frac{x}{\ell_D}\right) dx, \quad (6.3.71)$$

de donde

$$\sigma = \frac{\varepsilon \psi_0}{\ell_D} \quad (6.3.72)$$

**Para electrolitos binarios simétricos**

También es necesario encontrar las cargas móviles de la ecuación de Poisson. En este caso, las cargas móviles pueden ser identificadas de la comparación entre las ecuaciones (6.3.57) y (6.3.33), para dar:

$$\rho_{eM} = -\varepsilon \frac{d^2 \psi}{dx^2}, \quad (6.3.73)$$

de modo que, despejando  $\sigma$  en la Ecuación (6.3.69) y sustituyendo (6.3.73), tenemos:

$$\sigma = \int_0^\infty -\rho_{eM}(x) dx = \int_0^\infty \varepsilon \frac{d^2 \psi}{dx^2} dx = \varepsilon \left( \frac{d\psi}{dx} \Big|_\infty - \frac{d\psi}{dx} \Big|_0 \right) = -\varepsilon \frac{d\psi}{dx} \Big|_0, \quad (6.3.74)$$

aquí podemos utilizar la derivada de  $\psi$ , que encontramos en forma adimensional, en la ecuación (6.3.66), la cual podemos expresar dimensionalmente como

$$\frac{d\psi}{dx} = -\frac{2RT}{Fz\ell_D} \sinh\left(\frac{Fz}{2RT} \psi\right), \quad (6.3.75)$$

de modo que

$$\sigma = \frac{2\varepsilon RT}{Fz\ell_D} \sinh\left(\frac{Fz}{2RT} \psi_0\right). \quad (6.3.76)$$

Esta expresión de la densidad superficial de carga, que es conocida como la **ecuación de Gouy-Chapman**, es equivalente a la del caso anterior para potenciales pequeños, ecuación (6.3.72), cuando hacemos la simplificación correspondiente, que para la ecuación (6.3.76) equivale al límite cuando  $\psi_0 \rightarrow 0$ ; en este caso  $\sinh u \approx u$  y resulta que

$$\sigma = \frac{2\varepsilon RT}{Fz\ell_D} \left( \frac{Fz}{2RT} \psi_0 \right) = \frac{\varepsilon \psi_0}{\ell_D}, \quad (6.3.77)$$

que corresponde, efectivamente, a la ecuación (6.3.72).

## 6.4 Electrohidrodinámica

Todas las ecuaciones y condiciones a la frontera de la electrostática se derivan de la ley de Coulomb. **El dominio de la electrostática está en configuraciones donde todas las cargas son estáticas y la corriente es cero.** En cambio, **el dominio de la electrohidrodinámica está en el movimiento de las cargas móviles, transportadas por portadores de carga**, los cuales son partículas materiales cargadas. Hay dos tipos de portadores de carga: los iones, que se desplazan a velocidades en el orden de las velocidades típicas de los flujos de gases y líquidos. Esta velocidad diferencia a la electrohidrodinámica de la electrodinámica, en la cual los portadores de carga son electrones, que generalmente viajan en sólidos conductores, saltando de molécula en molécula, con velocidades de propagación del orden de la velocidad de la luz en el vacío, ver subsección 6.1.8.

En el análisis de la electrohidrodinámica y la termodinámica seguiremos el orden y la lógica desplegadas en el capítulo 5, a partir de la elaboración del concepto de cuerpo multicomponente, que fue definido en la subsección 5.4.1 y del concepto de cuerpo multicomponente electrolítico, o cuerpo electrolítico por su nombre corto, definido en la subsección 6.2.2.

### 6.4.1 Balances del ímpetu de soluciones electrolíticas

El concepto de cuerpo multicomponente electrolítico, definido en la subsección 6.2.2, es una particularidad del concepto de cuerpo multicomponente, definido en la subsección 5.4.1, que fue utilizado en el capítulo 5 para desarrollar la dinámica y la termodinámica de los flujos multicomponentes, es decir que  $\mathcal{C}_{\hat{\xi}} \subset \mathcal{C}_u$ , y en consecuencia, que todo cuerpo puntual electrolítico  $\hat{\xi}$  está en el conjunto de los cuerpos puntuales multicomponentes:  $\hat{\xi} \in \{\hat{\xi}\}$  y manifiesta las particularidades de su comportamiento eléctrico al estar sujeto a los campos eléctricos.

Seguiremos de cerca los desarrollos de las secciones 5.4, 5.5 y 5.7, teniendo presente que las especies químicas de cualquier cuerpo electrolítico  $\hat{\xi}$  pueden ser moleculares, las cuales serán representadas por las primeras letras del alfabeto, es decir, las especies  $A, \dots, C$ , en tanto que las especies iónicas estarán representadas por las siguientes letras del alfabeto, es decir por las especies  $D, \dots, G$ . **El cuerpo multicomponente electrolítico  $\hat{\xi}$  es representativo de todas las especies del sistema, incluyendo las especies moleculares y los electrolitos.** Este cuerpo puntual se desplaza a la velocidad hidrodinámica o barimétrica  $\mathbf{v}$ , y la valencia de cada especie seguirá siendo una función filtro para recuperar el comportamiento eléctrico de las especies iónicas.

Podemos expresar la primera ley de Euler diciendo que:

**LA RAPIDEZ TEMPORAL DE CAMBIO DEL ÍMPETU DE UN CUERPO MULTICOMPONENTE ELECTROLÍTICO, EN UN SISTEMA COORDENADO INERCIAL, ES IGUAL A LA SUMA DE LAS FUERZAS QUE ACTÚAN SOBRE EL CUERPO.**

expresión que al aplicarse a un cuerpo electrolítico  $\mathcal{C}_{\hat{\xi}}$ , que ocupa una región  $\mathcal{V}_u(t)$  del espacio euclidiano  $\mathbb{E}^3$ , cuya frontera es la superficie cerrada  $\partial\mathcal{V}_u(t)$ , considerando las fuerzas de contacto y las fuerzas externas que actúan sobre  $\mathcal{C}_{\hat{\xi}}$ , y observando luego la arbitrariedad de la región, en cuanto a su tamaño y su forma, para obtener la expresión diferencial de esta ley de Euler, aplicable a cualquier cuerpo electrolítico  $\hat{\xi}$ , obtenemos la siguiente ley de Cauchy:

$$\rho \frac{D_u \mathbf{v}}{Dt} = -\nabla \cdot \boldsymbol{\pi} + \sum_{K=A}^G \rho_K \mathbf{f}_K. \quad (6.4.1)$$

De manera sobresaliente, la aplicación de este principio o primera ley de Euler, tiene ahora que ver con las fuerzas eléctricas como fuerzas externas, además de las fuerzas gravitacionales, que no dejan de tener importancia; por ejemplo, en flujos impulsados por la gravedad, como en un tubo vertical. Ambas fuerzas externas, así como su aplicación selectiva hacia la diversidad de especies

del cuerpo electrolítico, son tomadas en consideración si definimos las fuerzas por unidad de masa  $\mathbf{f}_K$  como:

$$\mathbf{f}_K = \mathbf{g} + \frac{Fz_K}{M_K} \mathbf{E}. \quad (6.4.2)$$

Al sustituir la ecuación (6.4.2), en el balance del ímpetu (6.4.1), y al tomar en cuenta la definición de las cargas móviles, ecuación (6.2.7), vemos que la ecuación de balance del ímpetu para cuerpos electrolíticos puntuales se puede expresar como:

$$\rho \frac{D_u \mathbf{v}}{Dt} = -\nabla \cdot \boldsymbol{\pi} + \rho \mathbf{g} + \rho_{eM} \mathbf{E}. \quad (6.4.3)$$

La ecuación (6.4.3) nos permite ver que, cuando es aplicable el principio de electroneutralidad en el nivel local, ecuación (6.2.9), las fuerzas eléctricas no modifican el balance de fuerzas por la acción del campo eléctrico, quedando la gravedad como la única fuerza externa que se manifiesta sobre el flujo, como en cualquier fluido sin actividad eléctrica. En consecuencia, **la existencia de una densidad de cargas móviles distinta de cero es indispensable para que las fuerzas eléctricas se manifiesten como fuerzas netas** actuando sobre los cuerpos electrolíticos puntuales.

### 6.4.2 Energía cinética de soluciones electrolíticas

Podemos efectuar el producto punto de la velocidad del fluido electrolítico  $\mathbf{v}$  por su balance del ímpetu, ecuación (6.4.3), para obtener una **ecuación de la energía cinética del cuerpo multicomponente electrolítico**:

$$\rho \mathbf{v} \cdot \frac{D_u \mathbf{v}}{Dt} = -\mathbf{v} \cdot \nabla \cdot \boldsymbol{\pi} + \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{g} + \rho_{eM} \mathbf{v} \cdot \mathbf{E}, \quad (6.4.4)$$

la cual se puede arreglar para obtener:

$$\rho \frac{D_v}{Dt} \left( \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \right) = -\nabla \cdot (\boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{v}) + \boldsymbol{\pi} : \nabla \mathbf{v} + \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{g} + \rho_{eM} \mathbf{v} \cdot \mathbf{E}. \quad (6.4.5)$$

Esta ecuación de la **energía cinética del cuerpo electrolítico puntual**  $\hat{\xi}$  podría obtenerse a partir de un principio de balance de la energía cinética aplicado al cuerpo multicomponente electrolítico  $\mathcal{C}_{\hat{U}}$ , de manera semejante a lo que se hizo en el capítulo 3.

### 6.4.3 Balance de energía total de soluciones electrolíticas

Por otra parte es posible establecer un principio de balance más amplio, para la energía total del cuerpo electrolítico  $\mathcal{C}_{\hat{U}}$ , entendida como la energía cinética más la energía interna. El principio de balance de la energía total puede expresarse diciendo que:

**LA RAPIDEZ TEMPORAL DE CAMBIO DE LA ENERGÍA CINÉTICA MÁS LA ENERGÍA INTERNA DE UN CUERPO MULTICOMPONENTE ELECTROLÍTICO, EN UN SISTEMA COORDENADO INERCIAL, ES IGUAL AL FLUJO DE POTENCIA DE LAS FUERZAS ACTUANDO DESDE LOS ALREDEDORES MÁS EL FLUJO DE CALOR DESDE LOS ALREDEDORES, MÁS LA RAPIDEZ DE TRABAJO REALIZADO POR LAS FUERZAS GRAVITACIONALES Y ELÉCTRICAS SOBRE LAS DIVERSAS COMPONENTES O ESPECIES MÁS LA PRODUCCIÓN O CONSUMO DE ENERGÍA TÉRMICA ASOCIADA A LAS REACCIONES QUÍMICAS.**

A continuación aplicamos este balance al cuerpo  $\mathcal{C}_{\hat{U}}$ , que ocupa la región  $\mathcal{V}_u(t)$  y está limitada por la superficie  $\partial \mathcal{V}_u(t)$ :

$$\begin{aligned} \frac{d_{(v)}}{dt} \int_{\mathcal{V}_u(t)} \rho \left( \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \hat{U} \right) dV &= - \oint_{\partial \mathcal{V}_u(t)} \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{v} dS - \oint_{\partial \mathcal{V}_u(t)} \mathbf{n} \cdot \mathbf{q} dS \\ &+ \int_{\mathcal{V}_u(t)} \sum_{K=A}^G \rho_K \mathbf{v}_K \cdot \mathbf{f}_K dV + \int_{\mathcal{V}_u} \sum_{K=A}^G r_K Q_K dV. \end{aligned} \quad (6.4.6)$$

Podemos ahora aplicar el procedimiento para eliminar las integrales, seguido a lo largo de este escrito, para obtener finalmente, un **balance de energía total** aplicado al cuerpo electrolítico puntual  $\hat{\xi}$ :

$$\rho \frac{D_v}{Dt} \left( \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \hat{U} \right) = -\nabla \cdot (\boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{v}) - \nabla \cdot \mathbf{q} + \sum_{K=A}^G \rho_K \mathbf{v}_K \cdot \mathbf{g} + \sum_{K=A}^G \rho_{eM} \mathbf{v}_K \cdot \mathbf{E} + \sum_{K=A}^G r_K Q_K, \quad (6.4.7)$$

donde se ha sustituido la expresión (6.4.2) para las fuerzas externas. El único término de energía debido al suministro de energía eléctrica es el de la sumatoria de los términos de flujos de carga proyectados en el campo eléctrico, con sumandos  $\rho_{eM} \mathbf{v}_K \cdot \mathbf{E}$ ; es decir, la **rapidez de trabajo realizada por las fuerzas eléctricas** sobre los flujos electrolíticos de las especies iónicas que, de acuerdo con las ecuaciones (6.2.16) y (6.2.18), satisface la relación:

$$\sum_{K=A}^G \rho_{eM} \mathbf{v}_K \cdot \mathbf{E} = \mathbf{E} \cdot \mathbf{i}, \quad (6.4.8)$$

es decir que, el término equivale a la proyección de la densidad de corriente de las cargas móviles en la dirección del campo eléctrico, multiplicada por la magnitud de dicho campo eléctrico.

#### 6.4.4 Ecuación de la energía eléctrica aplicada a cuerpos electrolíticos

De una manera semejante al hecho de que la ecuación de conservación de la carga está ya contenida en, o es consecuencia de, la expresión de Ampère-Maxwell y la ecuación de Gauss, como se mostró al deducir la ecuación (6.2.10). Aquí vamos a mostrar que el flujo de energía eléctrica suministrado a una solución electrolítica es también una consecuencia de las leyes de Maxwell.

Definimos la densidad de energía eléctrica  $\mathcal{E}$  [J / m<sup>3</sup>] como el producto punto:

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} = \frac{\varepsilon}{2} \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}, \quad (6.4.9)$$

donde consideramos que  $\varepsilon$  es constante. Entonces, la derivada parcial de la energía eléctrica, con respecto al tiempo es:

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} = \varepsilon \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (6.4.10)$$

Consideremos, por otra parte, el **vector de Poynting** ( $\mathbf{E} \times \mathbf{H}$ ), el cual **expresa la potencia electromagnética por unidad de área que sale de una región a través de sus superficies límites** y expresemos su divergencia, es decir, su flujo local asociado a un cuerpo puntual electrolítico  $\hat{\xi}$ , el cual es igual a:

$$\nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) = \mathbf{H} \cdot (\nabla \times \mathbf{E}) - \mathbf{E} \cdot (\nabla \times \mathbf{H}) = -\mathbf{E} \cdot (\nabla \times \mathbf{H}), \quad (6.4.11)$$

aquí, el primer término del lado derecho de la primera igualdad es cero, debido al desacoplamiento de los campos eléctrico y magnético, que convierte la ecuación de Faraday (6.1.31) en la condición de irrotacionalidad del campo eléctrico; en tanto que se puede encontrar una equivalencia para el lado derecho de la segunda igualdad, efectuando el producto punto del campo eléctrico con la ecuación de Ampère-Maxwell (6.1.27), podemos sustituir el producto  $\mathbf{E} \cdot (\nabla \times \mathbf{H})$  de la ecuación (6.4.10), para encontrar que:

$$\mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = -\nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) - \mathbf{E} \cdot \mathbf{i}, \quad (6.4.12)$$

lo que puede ser sustituido en la ecuación (6.4.10), para dar una ecuación que tiene la expresión de un

**Balance de energía eléctrica:**

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) = -\mathbf{E} \cdot \mathbf{i}, \quad (6.4.13)$$

En el lado derecho de esta ecuación (6.4.13) aparece un término de **sumidero de energía eléctrica**:  $-\mathbf{E} \cdot \mathbf{i}$ , el cual corresponde a un término semejante del balance de energía total, definido por la ecuación (6.4.8), pero con el signo contrario. Esto significa que

*lo que se consume de potencia eléctrica equivale a la rapidez del trabajo efectuado por las fuerzas eléctricas sobre el flujo electrolítico.*

Al sustituir el término  $\mathbf{E} \cdot \mathbf{i}$  de la ecuación (6.4.13) en la igualdad (6.4.8) y el resultado en el balance de energía total, ecuación (6.4.7), donde es posible expresar la derivada material de la ecuación resultante, en términos de su derivada parcial, introduciendo la densidad en la derivada por medio de la ecuación de continuidad, tenemos lo siguiente:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} \rho (\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}) + \rho \hat{U} + \mathcal{E} \right) + \nabla \cdot \left( \frac{1}{2} \rho \mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}) + \rho \mathbf{v} \hat{U} + \mathbf{E} \times \mathbf{H} \right) = \\ -\nabla \cdot (\boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{v}) - \nabla \cdot \mathbf{q} + \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{g} + \sum_{K=A}^G r_K Q_K. \end{aligned} \quad (6.4.14)$$

Consideremos ahora, nuevamente, la ecuación (6.4.12), recordando también que, *c.fr.* ecuación (6.1.27),  $\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{i}_D$ , donde  $\mathbf{i}_D$  es la densidad de corriente de desplazamiento, que tiene una duración de los primeros nanosegundos en los transitorios. También que la intensidad de corriente total  $\mathbf{I}$  es la suma  $\mathbf{I} = \mathbf{i} + \mathbf{i}_D$ , la cual, al ser sustituida, como en la ecuación (6.1.33) y operando la divergencia de dicha ecuación, conduce a que  $\nabla \cdot \mathbf{I} = \mathbf{0}$ . Entonces, de (6.4.12) y las relaciones mencionadas, tenemos:

$$\nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) = -\mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} - \mathbf{E} \cdot \mathbf{i} = -\mathbf{E} \cdot \mathbf{I} = \nabla \psi \cdot \mathbf{I} = \nabla \cdot (\psi \mathbf{I}), \quad (6.4.15)$$

donde se ha usado una relación de Poisson:  $\mathbf{E} = -\nabla \psi$ , que se desprende de la irrotacionalidad del campo eléctrico, ecuación (6.1.31), aplicable bajo las condiciones de desacoplamiento de las fuerzas eléctricas y las fuerzas magnéticas. Ahora podemos reemplazar el resultado de la ecuación (6.4.15) en la ecuación (6.4.14), para obtener la siguiente

**Ecuación de la energía total, que incorpora el término de la densidad de energía eléctrica:**

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} \rho (\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}) + \rho \hat{U} + \mathcal{E} \right) + \nabla \cdot \left( \frac{1}{2} \rho \mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}) + \rho \mathbf{v} \hat{U} + \psi \mathbf{I} \right) = \\ -\nabla \cdot (\boldsymbol{\pi} \cdot \mathbf{v}) - \nabla \cdot \mathbf{q} + \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{g} + \sum_{K=A}^G r_K Q_K. \end{aligned} \quad (6.4.16)$$

En esta expresión se ve **cómo es posible considerar la acción del campo eléctrico sobre el flujo de electrolitos, como parte de la tasa de acumulación de energía** en el cuerpo puntual electrolítico, así como **parte de su flujo eléctrico local, en vez de considerarlo como la acción de una fuerza de campo externo**. Esto último fue el enfoque determinado por la Ecuación (6.4.8), que incide en las fuerzas aplicadas sobre el fluido electrolítico y representa equivalentemente las características del flujo, por medio del balance de energía eléctrica (6.4.13).

## 6.5 Termodinámica de cuerpos puntuales electrolíticos

### 6.5.1 Energía interna de soluciones electrolíticas

Cuando restamos la ecuación de la energía cinética (6.4.5) al balance de energía total (6.4.7), obtenemos una ecuación para la **energía interna del cuerpo electrolítico puntual**  $\hat{\xi}$ :

$$\begin{aligned} \rho \frac{D_v \hat{U}}{Dt} &= -P \nabla \cdot \mathbf{v} - \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} - \nabla \cdot \mathbf{q} \\ &+ \sum_{K=A}^G \rho_K (\mathbf{v}_K - \mathbf{v}) \cdot \mathbf{g} + \sum_{K=A}^G \rho_{eK} (\mathbf{v}_K - \mathbf{v}) \cdot \mathbf{E} + \sum_{K=A}^G r_K Q_K, \end{aligned} \quad (6.5.1)$$

donde se ha usado la igualdad  $\boldsymbol{\pi} = P\mathbf{1} + \boldsymbol{\tau}$ . Además, considerando que  $\mathbf{v}_K = \mathbf{v} + \mathbf{u}_K + \mathbf{w}_K$ , podemos sustituir los términos de fuerzas externas, de modo que:

$$\begin{aligned} \rho \frac{D_v \hat{U}}{Dt} &= -P \nabla \cdot \mathbf{v} - \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} - \nabla \cdot \mathbf{q} \\ &+ \sum_{K=A}^G \rho_K (\mathbf{u}_K + \mathbf{w}_K) \cdot \mathbf{g} + \sum_{K=A}^G \rho_{eK} (\mathbf{u}_K + \mathbf{w}_K) \cdot \mathbf{E} + \sum_{K=A}^G r_K Q_K, \end{aligned} \quad (6.5.2)$$

lo cual, finalmente, se puede expresar en función de los fluxes difusivo y migratorio:

$$\begin{aligned} \rho \frac{D_v \hat{U}}{Dt} &= -P \nabla \cdot \mathbf{v} - \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} - \nabla \cdot \mathbf{q} \\ &+ \sum_{K=A}^G (\mathbf{j}_K + \mathbf{m}_K) \cdot \mathbf{g} + F \sum_{K=A}^G \frac{z_K}{M_K} (\mathbf{j}_K + \mathbf{m}_K) \cdot \mathbf{E} + \sum_{K=A}^G r_K Q_K. \end{aligned} \quad (6.5.3)$$

La Ecuación (6.5.3) indica que la rapidez temporal de cambio de la energía interna de una partícula multicomponente electrolítica  $\hat{\xi}$  resulta de (1) la pérdida o ganancia de rapidez de trabajo por compresión o expansión, más la pérdida de rapidez de trabajo por disipación viscosa, más el flujo de calor, más la disipación de energía por la difusión y la migración de las especies químicas y electrolíticas en el campo eléctrico, más la producción o consumo de energía térmica por las reacciones químicas. Es conveniente aclarar que **la resultante de la gravedad sobre los fluxes difusivos y migratorios es cero**, debido a que la fuerza de gravedad, por unidad de masa, afecta igualmente a todas las especies, sale de las sumatorias como un factor constante y se puede aplicar la relación (6.2.22), para eliminar el término.

Por otra parte, podemos considerar la expresión (6.4.16) de la energía total, y restarle la ecuación de la energía cinética (6.4.5), para obtener una

**Ecuación de la energía interna con los términos de cambio de la energía eléctrica:**

$$\rho \frac{D_v \hat{U}}{Dt} = -\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} - \nabla \cdot (\psi \mathbf{1}) - \rho_{eM} \mathbf{v} \cdot \mathbf{E} - P \nabla \cdot \mathbf{v} - \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} - \nabla \cdot \mathbf{q} + \sum_{K=A}^G r_K Q_K. \quad (6.5.4)$$

### 6.5.2 Entropía de soluciones electrolíticas

Siguiendo de cerca el desarrollo de la subsección 5.7.2 en el caso presente, para los cuerpos multicomponentes electrolíticos sujetos a un campo eléctrico  $\mathbf{E}$ , llegamos a una expresión similar a la ecuación (5.7.5), que es:

$$\rho T \frac{D_v \hat{S}}{Dt} = \rho \frac{D_v \hat{U}}{Dt} + P \nabla \cdot \mathbf{v} - \sum_{K=A}^G \mu_K \left( \frac{D_v c_K}{Dt} + c_K \nabla \cdot \mathbf{v} \right), \quad (6.5.5)$$

donde  $\mu_K$  es el **potencial químico de la especie  $K$ -ésima**. Al sustituir la ecuación (6.5.3) en el término de la energía interna de la ecuación (6.5.5), es notorio que el término  $P\nabla \cdot \mathbf{v}$  se elimina, al estar en ambas ecuaciones con signo contrario. Este término corresponde a la disipación de energía por los efectos reversibles de compresión y expansión, que no contribuyen al incremento de entropía.

$$\begin{aligned} \rho \frac{D_v \hat{S}}{Dt} &= -\frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{q} - \frac{1}{T} (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) + \frac{F}{T} \sum_{K=A}^G \frac{z_K}{M_K} (\mathbf{j}_K + \mathbf{m}_K) \cdot \mathbf{E} \\ &+ \frac{1}{T} \sum_{K=A}^G r_K Q_K - \frac{1}{T} \sum_{K=A}^G \mu_K \left( \frac{D_v c_K}{Dt} + c_K \nabla \cdot \mathbf{v} \right). \end{aligned} \quad (6.5.6)$$

Podemos desarrollar una expresión equivalente a la del último paréntesis de la ecuación (6.5.6) a partir del balance de masa para la especie  $K$ -ésima, ecuación (6.2.15), en la cual podemos sustituir (6.2.19) y dividir toda la expresión entre la masa molar  $M_K$  de la  $K$ -ésima especie, despejando los términos correspondientes a los del paréntesis mencionado, para obtener:

$$\frac{\partial c_K}{\partial t} + \nabla \cdot (c_K \mathbf{v}) = \frac{r_K}{M_K} - \nabla \cdot \frac{\mathbf{j}_K}{M_K} - \nabla \cdot \frac{\mathbf{m}_K}{M_K}. \quad (6.5.7)$$

Además, usaremos las expresiones (5.7.9) y (5.7.10), junto con la ecuación (6.5.7), para sustituirlas en la ecuación (6.5.6) de la entropía y luego reordenar sus términos para llegar a:

$$\begin{aligned} \rho \frac{D_v \hat{S}}{Dt} &= -\nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{q}}{T} - \sum_{K=A}^G \frac{\mu_K}{T} \left[ \frac{\mathbf{j}_K}{M_K} + \frac{\mathbf{m}_K}{M_K} \right] \right) - \frac{\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}}{T} + \mathbf{q} \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \\ &+ \sum_{K=A}^G \left( \frac{\mathbf{j}_K}{M_K} + \frac{\mathbf{m}_K}{M_K} \right) \cdot \left[ \frac{F z_K}{T} \mathbf{E} - \nabla \left( \frac{\mu_K}{T} \right) \right] \\ &+ \sum_{K=A}^G \frac{r_K}{T} \left( Q_K - \frac{\mu_K}{M_K} \right), \end{aligned} \quad (6.5.8)$$

donde los términos se han ordenado de acuerdo a la estructura del balance de entropía desarrollado en la subsección 5.7.2.

Podemos también modificar la ecuación para la entropía generando una relación que considere los cambios de la energía eléctrica, expresados en la ecuación (6.4.13), sustituyendo en ella las ecuaciones (6.4.8) y (6.4.15), para encontrar que

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} + \nabla \cdot (\boldsymbol{\psi} \mathbf{I}) = - \sum_{K=A}^G \rho_{eK} \mathbf{v}_K \cdot \mathbf{E} = - \sum_{K=A}^G \rho_{eK} (\mathbf{v} + \mathbf{u}_K + \mathbf{w}_K) \cdot \mathbf{E}, \quad (6.5.9)$$

donde identificamos los términos convectivo, difusivo y migratorio, que pueden expresarse en la ecuación anterior, la cual puede quedar, al dividir entre la temperatura, como:

$$\frac{1}{T} \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot (\rho_{eM} \mathbf{E}) + \nabla \cdot (\boldsymbol{\psi} \mathbf{I}) \right) + \sum_{K=A}^G \left( \frac{\mathbf{j}_K}{M_K} + \frac{\mathbf{m}_K}{M_K} \right) \cdot \frac{F z_K}{T} \mathbf{E} = 0, \quad (6.5.10)$$

### 6.5.3 Producción local de entropía y segundo principio de la termodinámica

Considerando el balance de entropía para un cuerpo multicomponente, realizado en la subsección 5.7.2, cuya expresión es la ecuación (5.7.15), podemos compararlo con la ecuación (6.5.8) para un cuerpo multicomponente electrolítico, donde identificamos el flux de entropía de contacto que, para el cuerpo electrolítico, corresponde a los términos:

$$\mathbf{j}_S = \frac{\mathbf{q}}{T} - \sum_{K=A}^G \frac{\mu_K}{T} \left( \frac{\mathbf{j}_K}{M_K} + \frac{\mathbf{m}_K}{M_K} \right), \quad (6.5.11)$$

en tanto que la **rapidez de generación de entropía por unidad de volumen**,  $\dot{\sigma}_S$  es:

$$\dot{\sigma}_S = -\frac{\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}}{T} + \mathbf{q} \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + \sum_{K=A}^G \left( \frac{\mathbf{j}_K}{M_K} + \frac{\mathbf{m}_K}{M_K} \right) \cdot \left[ \frac{Fz_K}{T} \mathbf{E} - \nabla \left( \frac{\mu_K}{T} \right) \right] + \sum_{K=A}^G \frac{r_K}{M_K} \left( \frac{M_K Q_K - \mu_K}{T} \right), \quad (6.5.12)$$

que también se puede expresar, utilizando la relación (6.5.10), como:

$$\dot{\sigma}_S = -\frac{\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}}{T} + \mathbf{q} \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot (\rho_{eM} \mathbf{E}) + \nabla \cdot (\boldsymbol{\psi} \mathbf{I}) \right) + \sum_{K=A}^G - \left( \frac{\mathbf{j}_K}{M_K} + \frac{\mathbf{m}_K}{M_K} \right) \cdot \nabla \left( \frac{\mu_K}{T} \right) + \sum_{K=A}^G \frac{r_K}{M_K} \left( \frac{M_K Q_K - \mu_K}{T} \right). \quad (6.5.13)$$

El segundo principio de la termodinámica aplicado a cualquier cuerpo puntual electrolítico  $\hat{\xi}$ , que por su definición es un sistema cerrado, equivale a la desigualdad  $\dot{\sigma}_S \geq 0$ , que es igual a cero en los procesos reversibles. Una condición suficiente para que se cumpla la desigualdad es que cada uno de los sumandos de la ecuación (6.5.12) sea mayor que cero, de donde se obtienen las siguientes desigualdades:

$$-\frac{\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}}{T} > 0, \quad (6.5.14)$$

$$\mathbf{q} \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) > 0, \quad (6.5.15)$$

$$\sum_{K=A}^G \left( \frac{\mathbf{j}_K}{M_K} + \frac{\mathbf{m}_K}{M_K} \right) \cdot \frac{Fz_K}{T} \mathbf{E} > 0, \quad (6.5.16)$$

$$\sum_{K=A}^G - \left( \frac{\mathbf{j}_K}{M_K} + \frac{\mathbf{m}_K}{M_K} \right) \cdot \nabla \left( \frac{\mu_K}{T} \right) > 0, \quad (6.5.17)$$

$$\sum_{K=A}^G \frac{r_K Q_K}{T} > 0, \quad (6.5.18)$$

$$\sum_{K=A}^G - \frac{r_K \mu_K}{M_K T} > 0. \quad (6.5.19)$$

Sin embargo, la ecuación (6.5.16), donde participa el campo eléctrico, puede ser reemplazada por la expresión que contiene los términos de energía eléctrica en la ecuación (6.5.13), es decir:

$$-\frac{1}{T} \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot (\rho_{eM} \mathbf{E}) + \nabla \cdot (\boldsymbol{\psi} \mathbf{I}) \right) > 0, \quad (6.5.20)$$

la cual ofrece posibilidades de otras líneas de exploración para las **relaciones de comportamiento asociadas con las fuerzas eléctricas**.





## Referencias

1. **Alfvén, H. (1942)** Existence of electromagnetic-hydrodynamic waves. *Nature*, **3805**, 405-406. <https://www.nature.com/articles/150405d0>
2. **Aris, R. (1962)** Vectors, Tensors, and the Basic Equations of Fluid Mechanics. Prentice-Hall, N.J. <https://www.perlego.com/book/110822/vectors-tensors-and-the-basic-equations-of-fluid-mechanics-pdf>
3. **Bird, R.B., Stewart, W.E. y Lightfoot, E.N. (2012)** Fenómenos de Transporte. Limusa, México. <https://www.perlego.com/book/110822/vectors-tensors-and-the-basic-equations-of-fluid-mechanics-pdf>
4. **Borishenko, A.I. y Tarapov, I.E. (1968)** Vector and Tensor Analysis with Applications. Dover, N.Y.
5. **Criado-Sancho, M. y Casas-Vázquez, M. (2004)** Termodinámica Química y de los Procesos Irreversibles. Pearson Educación, Madrid.
6. **Conlisk, A.T. (2013)** Essentials of Micro- and Nanofluidics With Applications to the Biological and Chemical Sciences. Cambridge University Press. N.Y.
7. **Dussel, E. (2000)** Europa, modernidad y eurocentrismo. CLACSO, Consejo Latinoamericano de Ciencias Sociales. Buenos Aires.
8. **Eisenman, R.L. (1963)** Matrix Vector Analysis. McGraw-Hill, N.Y.
9. **García-Colín, L., (1990)** Termodinámica de Procesos Irreversibles. Universidad Autónoma Metropolitana. México.
10. **Greiner, W., Neise, L. y Stöcker, H. (1995)** Thermodynamics and Statistical Mechanics. Springer-Verlag, N.Y.
11. **de Groot, S.R. y Mazur, P. (1984)** Non-Equilibrium Thermodynamics. Dover, Toronto.
12. **Haase, R. (1969)** Thermodynamics of Irreversible Processes. Addison-Wesley, Massachusetts. *Citado por Roy (1976).*
13. **Kirby, B.J. (2010)** Micro- and Nanoscale Fluid Mechanics. Transport in Microfluidic Devices. Cambridge University Press, N.Y.
14. **Landau, L.D. y Lifshitz, E.M. (1985)** Mecánica de Fluidos. Volumen 6 del Curso de Física Teórica. Editorial Reverté, Barcelona.

15. **León-Portilla, M. (1980)** Toltecáyotl. Aspectos de la cultura náhuatl. Fondo de Cultura Económica. México.
16. **Levi, E. (1965)** Mecánica de los Fluidos. Introducción a la hidráulica moderna. Universidad Nacional Autónoma de México. México.
17. **Pranigrahi, P.K. (2016)** Transport Phenomena in Microfluidic Systems. John Wiley, Singapur.
18. **Prieve, D.C. (2016)** Advanced Fluid Mechanics with Vector Field Theory. Carnegie Mellon University, Pittsburgh.
19. **Roy, A.S. (1976)** A perspective on electrochemical transport phenomena. *Adv. Heat Transfer*, **12**, 195-282.
20. **de Sousa Santos, B. (2019)** Educación para otro mundo posible. Ciudad Autónoma de Buenos Aires: CLACSO ; Medellín: CEDALC.
21. **Slattery, J.C. (1999)** Advanced Transport Phenomena. Cambridge University Press.
22. **Slattery, J.C. (1972)** Momentum, Enrgy and Mass Transfer in Continua. McGrawHill, New York.
23. **Truesdell, C. y Toupin, R. (1960)** The classical field theories. En *Handbuch der Physik*, III/1. pp. 226-858. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg.
24. **Truesdell, C. (1973)** . Termodinámica Racional. Editorial Reverté, Barcelona.