

Termodinâmica de Misturas Fluido-Sólido*

GILBERTO MEDEIROS KREMER

Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, C.P. 1862, Curitiba

I-SHIH LIU

Instituto de Matemática da Universidade Federal do Rio de Janeiro, C.P. 1835, Rio de Janeiro

Recebido em 5 de dezembro de 1979

A theory of mixtures based on a generalization of the Clausius-Duhem inequality was developed by Bowen and his collaborators. On the other hand, Muller's theory of mixtures of fluids is based on a more general entropy principle by the use of Lagrange multipliers proposed by Liu. In this paper, we follow the ideas of Muller to analyse a non-simple fluid-solid mixture. We show, among other results, that the forms adopted by Bowen for the entropy flux and entropy supply are here consequences from the theory and that the concept of chemical potential tensor can be introduced in a natural way when we consider jump conditions at semi-permeable walls.

Bowen e colaboradores desenvolveram uma teoria de misturas baseada numa forma generalizada da desigualdade de Clausius-Duhem. Por outro lado, uma teoria termodinâmica de mistura de fluidos foi desenvolvida por Muller baseando-se na exploração do Princípio de Entropia através do método dos multiplicadores de Lagrange proposto por Liu. Neste trabalho retomamos as idéias de Muller quando aplicadas a misturas não-simples de fluido e sólido e identificamos os resultados obtidos com os de

* Auxílios: PICD/CAPES (G.M.K.); FINEP e CEPF/UFRJ (I-s.L.) .

Bowen. Mostramos, entre outros resultados, que as formas para o fluxo de entropia e suprimento de entropia adotadas por Bowen são aqui consequências da teoria e que o conceito de tensor potencial químico é introduzido de maneira natural quando consideramos as condições de salto através de paredes semi-permeáveis.

1. INTRODUÇÃO

A análise termodinâmica de misturas não simples de fluido e sólido, baseada em formas generalizadas da desigualdade de Clausius-Duhem, foi estudada por diversos autores, entre os quais Bowen¹, Dunwoody², Atkin e Craïne³, etc. Nestas teorias foram definidas, a priori, formas para o fluxo e suprimento de entropia. Bowen¹ introduziu ainda o conceito de tensor potencial químico para cada constituinte e, posteriormente, Liu⁴ determinou o comportamento dos mesmos através de paredes semi-permeáveis.

Baseando-se em Liu⁵ para a exploração do Princípio de Entropia através do método dos multiplicadores de Lagrange, Müller⁶ desenvolveu uma teoria termodinâmica de mistura de fluidos não simples. Nesta, considerou o fluxo de entropia como função constitutiva e o suprimento de entropia como função linear dos suprimentos de momento linear e energia, fundamentando esta última hipótese em Liu⁷.

Aqui retomamos a metodologia empregada por Müller para a análise de misturas não simples de fluido e sólido e, para a teoria linearizada, mostramos que:

i) As formas deduzidas para o fluxo e suprimento de entropia são equivalentes às definidas em Bowen¹,

ii) O conceito de tensor potencial químico é introduzido de maneira natural quando consideramos as condições de salto através de paredes semi-permeáveis,

iii) As condições de salto através de paredes semi-permeáveis são equivalentes às de Liu⁴,

iv) A equação de Gibbs para misturas fluido-sólido recai na forma usual encontrada na teoria termodinâmica dos processos irreversíveis para mistura de fluidos (ref.8).

Notação: Usamos a notação de tensores cartesianos. Índices com letras latinas repetidas indicam somatórias, i.e., se $\alpha_i(x, t)$ é uma função vetorial então:

$$\alpha_i \alpha_i = \alpha_1 \alpha_1 + \alpha_2 \alpha_2 + \alpha_3 \alpha_3 .$$

As notações $\alpha_{i,j}$ e $\alpha_{(i} \alpha_{j)}$ indicam respectivamente:

$$\alpha_{i,j} = \frac{\partial \alpha_i}{\partial x_j} ,$$

$$\alpha_{(i} \alpha_{j)} = \frac{1}{2} (\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i) ,$$

enquanto que i representa sempre somatória em relação ao número de constituintes da mistura.

2. EQUAÇÕES DE BALANÇO E O PRINCÍPIO DE ENTROPIA

Adotamos, para pontos regulares de uma mistura binária de fluido e sólido, as seguintes equações de balanço para cada constituinte:

Balanço de Massa:

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \rho_{1,i} v_i^1 + \rho_1 v_{i,i}^1 = 0$$

$$\rho_2 (\det B)^{1/2} = \bar{\rho}_2 \quad (2.1)$$

Balanço de Momento Linear

$$\rho_1 \left(\frac{\partial v_i^1}{\partial t} + v_{i,j}^1 v_j^1 \right) = t_{i,j}^1 + m_i^1 + \rho_1 f_i^1$$

e

$$\rho_2 \left(\frac{\partial v_i^2}{\partial t} + v_{i,j}^2 v_j^2 \right) = t_{i,j}^2 + m_i^2 + \rho_2 f_i^2 \quad (2.2)$$

Balanço de Energia:

$$\frac{\partial \rho \epsilon}{\partial t} + (\rho \epsilon v_j + q_j)_{,j} = t_{i,j} v_{i,j} + \rho r \quad (2.3)$$

onde:

$a = (1,2) = (\text{fluido}, \text{sólido})$

$\rho_\alpha =$ densidade de a ,

$\bar{\rho}_2 =$ densidade do sólido na configuração de referência

$B_{ij} =$ tensor de Cauchy-Green à esquerda do sólido,

$v_i^\alpha =$ velocidade de a ,

$t_{ij}^\alpha =$ tensor tensão de a ,

$m_1^a =$ suprimento de momento linear a a ,

$f_i^\alpha =$ densidade de força de campo externo de a ,

$\epsilon =$ densidade de energia interna da mistura,

$q_j =$ fluxo de calor da mistura,

$r =$ suprimento de energia interna à mistura,

$\rho = \sum_\alpha \rho_\alpha =$ densidade da mistura ,

$v_i = \sum_\alpha (\rho_\alpha / \rho) v_i^\alpha =$ velocidade da mistura.

A definição de velocidade de difusão do constituinte a nos permite escrever:

$$u_i^a = v_i^a - v_i,$$

$$t_{ij}^a = t_{ij}^I - \sum_\alpha \rho_\alpha u_i^\alpha u_j^\alpha,$$

$$t_{ij}^I = L_a t_{ij}^\alpha = \text{parte interna do tensor tensão da mistura,}$$

$$q_j^I = q_j - \frac{1}{2} \sum_\alpha \rho_\alpha u_i^\alpha u_i^\alpha u_j^\alpha = \text{parte interna do fluxo de calor da mistura,}$$

$$\epsilon_I = \epsilon - \frac{1}{2} \sum_\alpha (\rho_\alpha / \rho) u_i^\alpha u_i^\alpha = \text{parte interna da energia interna da mistura,}$$

$$r = \sum_{\alpha} (\rho_{\alpha} / \rho) \{ r_{\alpha} + f_{i,z}^{\alpha} u_z^{\alpha} \} ,$$

r = suprimento de energia interna a α .

Devemos ter ainda que:

$$m_z^1 + m_z^2 = 0 , \quad (2.4)$$

a fim de preservar a conservação da quantidade de momento linear da mistura.

Se S é uma superfície singular na mistura tal que u_i^s, e_i representam respectivamente a velocidade e a normal unitária a S , e se $[\psi]$ denota o salto da quantidade ψ através de S , então postulamos, segundo Müller⁶, as seguintes condições de salto para:

Balço de Massa:

$$[\rho(v_i - u_i^s)]e_i = 0 , \quad (2.5)$$

Balço de Energia:

$$[q_i]e_i + [\varepsilon + (v_k - u_k^s)(v_k - u_k^s)/2 - t_{kj}e_k e_j / \rho] \rho (v_i - u_i^s) e_i = 0 , \quad (2.6)$$

desde que a componente tangencial da velocidade de cada constituinte se anule em S .

Baseando-nos em Müller⁶ adotamos o seguinte princípio de entropia:

(i) Para todos os processos termodinâmicos deve ser válida a desigualdade entrópica:

$$\frac{\partial \rho \eta}{\partial t} + (\rho \eta v_j + \phi_j)_{,j} - \rho s \geq 0 \quad (2.7)$$

onde: η = densidade de entropia da mistura,

ϕ_i = fluxo de entropia da mistura

s = suprimento externo de entropia à mistura.

(ii) O suprimento de entropia é suposto como função linear dos suprimentos de momento linear e energia interna, i.e.;

$$s = \sum_{\alpha} (\rho_{\alpha}/\rho) \lambda_{i,j}^{\alpha} f_{i,j}^{\alpha} + \lambda r^* \quad (2.8)$$

(iii) η , ϕ_i , λ_i^{α} e λ são quantidades constitutivas,

(iv) Se θ representa a temperatura (empírica) da mistura então a seguinte condição de salto para o fluxo de entropia é válida:

$$[\phi_i] e_i + [\eta] \rho (v_i - u_i^s) e_i = 0 \quad \text{se} \quad [\theta] = 0. \quad (2.9)$$

3. EQUAÇÕES CONSTITUTIVAS E CONSEQÜÊNCIAS DO PRINCÍPIO DE ENTROPIA

Podemos supor, como em Bowen¹, que os termos constitutivos, para misturas de fluidos não viscosos em sólidos isotrópicos, são funções de:

$$\{ \rho_1, \theta, \rho_{1,i}, \theta_{,i}, B_{ij}, B_{ij,k}, \alpha_i = v_i^1 - v_i^2 \} \quad (3.1)$$

Segundo Liu⁵ a exploração da desigualdade entrópica é feita através da desigualdade:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \rho \eta}{\partial t} + (\rho \eta v_j + \phi_j)_{,j} - \rho \left(\sum_{\alpha} (\rho_{\alpha}/\rho) \lambda_{i,j}^{\alpha} f_{i,j}^{\alpha} + \lambda r \right) \\ & - \Lambda^{\rho_1} \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \rho_{1,i} v_i^1 + \rho_1 v_{i,i}^1 \right) \\ & - \Lambda_i^{\rho_2} \left(\rho_{2,i} + \frac{\rho_2}{2} B_{jk,i} (B^{-1})_{kj} \right) \\ & - \Lambda_i^v \left(\rho_1 \left(\frac{\partial v_i^1}{\partial t} + v_{i,j}^1 v_j^1 \right) - t_{ij,j}^1 - m_i^1 - \rho f_i^1 \right) \end{aligned}$$

* Esta suposição baseia-se em [7].

$$\begin{aligned}
& - \Lambda^{\rho_2} \left(\frac{\partial v_i^2}{\partial t} + v_{i,j}^2 v_j^2 \right) - t_{ij,j}^2 - m_i^2 - \rho_2 f_i^2 \\
& - \Lambda^\epsilon \left(\frac{\partial \rho \epsilon}{\partial t} + (\rho \epsilon v_j + q_j)_{,j} - t_{ij} v_{i,j} - \rho n \right) \geq 0 \quad (3.2)
\end{aligned}$$

onde h^{ρ_1} , $\Lambda_i^{\rho_2}$, $h_i^{\nu_2}$ e Λ^ϵ são denominados de multiplicadores de Lagrange e são considerados funções de f_i^1 , f_i^2 , r e dos termos que fazem parte de (3.1).

Os seguintes resultados* podem ser obtidos através da desigualdade (3.2):

$$\Gamma^{\rho_1} = \Lambda^{\rho_1}$$

$$\Gamma^\theta = 0$$

$$\Gamma^{\rho_1, i} = 0$$

$$\Gamma^{\theta, i} = 0$$

$$\Gamma^a_i = \rho_1 \Lambda^{\nu_1}_i$$

$$\Gamma^a_i = -\rho_2 \Lambda^{\nu_2}_i$$

$$\Gamma^{B_{ij,k}} = 0$$

$$\Delta^{\rho_1}_i(e) + \Lambda^{\nu_1}_j \Pi_j^{\rho_1}(i, e) = 0$$

$$\Delta^{\theta}_i(e) + \Lambda^{\nu_1}_j \Pi_j^{\theta}(i, e) = 0$$

$$\Delta^B_{ik}(e_i, j) + \Lambda^{\nu_1}_m \Pi_m^B(e_i, j) = 0$$

$$\Delta^a_i e + \rho_1 ((n - \Lambda^{\rho_1} \epsilon \Lambda^\epsilon) \delta_{ie} + \frac{t_{ei} \Lambda^\epsilon}{\rho} - \Lambda^{\nu_1}_i e_i^1) + \Lambda^{\nu_1}_j \Pi_j^a = 0$$

* (Ref.5) Lema do Ítem 3.

$$\begin{aligned}
& 2\Gamma^{B\ e j} e_{j i} - \Delta_i^{\alpha e} + \rho_1 \Lambda^{v^1} e_{i^2} + \rho_2 ((\eta - \epsilon \Lambda^\epsilon) \delta_{ie} + \frac{t e_i \Lambda^\epsilon}{\rho}) \cdot \\
& - \Lambda^{v^1} \Pi_{j i}^{\alpha e} = 0 \\
& \Lambda_i^{\rho_2} = ((\eta - \epsilon \Lambda^\epsilon) \delta_{ie} + \frac{t e_i \Lambda^\epsilon}{\rho}) u_e^2 \\
& - \Gamma^{B\ i j} e_{j k} u_k^2 - u_i^1 \rho_{1, i} \Lambda^{\rho_1} + \Delta_i^{\rho_1} \rho_{1, i} + \Delta_{i, \theta}^{\theta} + \Delta_i^{B\ j k} e_{j k, i} \\
& + \Lambda^{v^1} (\Pi_{i j}^{\rho_1} \rho_{1, j} + \Pi_{i j}^{\theta} \theta_{, j} + \Pi_{i j}^{B\ k e} e_{k e, j}) + \frac{\Lambda^{v^1} \rho}{\rho_2} m_i \\
& - \Lambda_k^{\rho_2} \frac{\rho_2}{2} (B^{-1})_{e i} e_{i e, k} - \Lambda_j^{\rho_2} \frac{\rho_2}{\rho_1} \rho_{1, j} - \rho_1 f_i^1 (\lambda_i^1 - \Lambda^{v^1} i) \\
& - \rho_2 f_i^2 (\lambda_i^2 - \Lambda^{v^2} i) - \rho r (\lambda - \Lambda^\epsilon) \geq 0 \tag{3.3}
\end{aligned}$$

onde:

$$\begin{aligned}
\Gamma^A &= \frac{\partial \rho \eta}{\partial A} - \Lambda^\epsilon \frac{\partial \rho \epsilon}{\partial A} \ , \\
\Delta_i^A &= \frac{\partial \phi_i}{\partial A} - \Lambda^\epsilon \frac{\partial q_i}{\partial A} \ , \\
\Pi_{i j}^A &= \frac{\partial t_{i j}^1}{\partial A} - \frac{\rho_1}{\rho_2} \frac{\partial t_{i j}^2}{\partial A} \ , \\
m_i &= m_i^1 = - m_i^2 \ .
\end{aligned}$$

4. TEORIA LINEAR

Da mesma forma que ϵ , q_i e $t_{i j}$, consideramos ϕ_i constituído de duas partes:

$$\phi_i = \phi_i^I + \phi_i$$

onde ϕ_i^I é denominada de parte interna do fluxo de entropia.

Assumimos as seguintes relações lineares para os termos constitutivos:

$$\begin{aligned}
 \eta &= \hat{\eta}(\rho_1, \theta, B_{kk}) \\
 \varepsilon_I &= \hat{\varepsilon}_I(\rho_1, \theta, B_{kk}) \\
 m_i &= M_0(\rho_1, \theta, B_{kk})\rho_{1,i} + M_1(\rho_1, \theta, B_{kk})\theta_{,i} + M_2(\rho_1, \theta, B_{kk})a_i \\
 q_i^I &= \beta_0(\rho_1, \theta, B_{kk})\rho_{1,i} + \beta_1(\rho_1, \theta, B_{kk})\theta_{,i} + \beta_2(\rho_1, \theta, B_{kk})a_i \\
 \phi_i^I &= \phi_0(\rho_1, \theta, B_{kk})\rho_{1,i} + \phi_1(\rho_1, \theta, B_{kk})\theta_{,i} + \phi_2(\rho_1, \theta, B_{kk})a_i \\
 v_{ij}^1 &= -p_1(\rho_1, \theta, B_{kk})\delta_{ij} + \alpha_1(\rho_1, \theta)B_{ij} \\
 v_{ij}^2 &= -p_2(\rho_1, \theta, B_{kk})\delta_{ij} + \alpha_2(\rho_1, \theta)B_{ij}
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

As equações abaixo, obtidas através da substituição das equações (4.1) nas equações (3.3) e de algumas manipulações algébricas, resumem todos os resultados obtidos a partir da desigualdade entrópica para a teoria linear:

$$\begin{aligned}
 \Lambda^{\rho 1} &= \Lambda_I^{\rho 1} - \frac{\Lambda^\varepsilon}{2} \frac{\rho^2}{\rho^2} a_i a_i \\
 \Lambda_I^{\rho 1} &= \frac{\partial \rho \eta}{\partial \rho_1} - \Lambda^\varepsilon \frac{\partial \rho \varepsilon_I}{\partial \rho_1} \\
 d(\rho \eta) &= (\Lambda^\varepsilon \frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial \rho_1} + \Lambda_I^{\rho 1}) d\rho_1 + \Lambda^\varepsilon \frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial \theta} d\theta + \{\Lambda^\varepsilon \frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial B_{kk}} \\
 &\quad - \frac{1}{6} (\Lambda^\varepsilon t_{ei}^I + \rho_1 \Lambda_I^{\rho 1} \delta_{ei} - \rho (\eta - \Lambda^\varepsilon \varepsilon_I) \delta_{ei}) (B^{-1})_{ie} dB_{kk} \\
 \Lambda v_i^1 &= -(\rho_2/\rho) \Lambda^\varepsilon a_i
 \end{aligned}$$

$$\Lambda v_i^2 = -(\rho_1/\rho_2)\Lambda v_i^1$$

$$\Lambda^\varepsilon = \Lambda^\varepsilon(\rho_1, \theta, B_{kk})$$

$$\phi_i = \Lambda^\varepsilon q_i^I - \rho_1 \left(\frac{t_{ki}^I \Lambda^\varepsilon}{\rho} + (\eta - \Lambda_I^{\rho_1} - \varepsilon_I \Lambda^\varepsilon) \delta_{ik} \right) a_k$$

$$\Lambda_i^{\rho_2} = \left(\frac{t_{ei}^I \Lambda^\varepsilon}{\rho} + (\eta - \varepsilon_I \Lambda^\varepsilon) \delta_{ie} \right) u_e^2 + \frac{3}{2} \Lambda^\varepsilon \frac{\rho^2 \rho_2}{\rho^3} a_e a_e a_i$$

$$(\Lambda^\varepsilon)_{,i} (q_i^I + \rho_1 \varepsilon_I a_i - \frac{t_{ei}^I a_e}{\rho}) - \Lambda^\varepsilon m_{,i} a_i + \rho_1 (\Lambda_I^{\rho_1})_{,i} a_i$$

$$- a_e \Lambda^\varepsilon t_{ei}^1 - \rho_1 f_i^1 (\lambda_i^1 - \Lambda v_i^1) - \rho_2 f_i^2 (\lambda_i^2 - \Lambda v_i^2) - \rho r (\lambda - \Lambda^\varepsilon) \geq 0$$

(4.2)

5. CONDIÇÕES DE SALTO

Vamos considerar uma parede impermeável que separa duas misturas C e V, a qual não pode suportar salto na temperatura. Nestas condições:

$$[\theta] = 0,$$

$$v_i = v_i^1 = v_i^2 = u_i^s,$$

e podemos escrever as equações (2.6) e (2.9) respectivamente como:

$$[q_i^I] e_i = 0,$$

$$[\phi_i] e_i = 0. \quad (5.1)$$

A substituição da equação (4.2)₇ na equação (5.1)₇, levando-se em conta a equação (5.1)₁, nos fornece:

$$[\Lambda^\varepsilon] = 0,$$

ou de acordo com a equação (4.2)₆:

$$\Lambda_C^\varepsilon(\rho_1^C, \theta, B_{kk}^C) = \Lambda_D^\varepsilon(\rho_1^D, \theta, B_{kk}^D) .$$

Usando-se a mesma argumentação de Müller⁶, vemos que cada uma das quantidades $\rho_1^C, \rho_1^D, B_{kk}^C, B_{kk}^D$ é independente das outras portanto devemos ter:

$$\Lambda_C^\varepsilon(\theta) = \Lambda_D^\varepsilon(\theta) ,$$

isto é, $\Lambda^\varepsilon = \Lambda^\varepsilon(\theta)$ é uma função universal.

Consideremos uma parede semi-permeável a qual é permeável apenas ao constituinte fluido. Nestas condições tem-se

$$v_i^z = u_i^s$$

$$v_i = (\rho_1/\rho) a_i + u_i^s$$

Se substituirmos a equação (4.2)₇ na equação (2.9) chegamos a:

$$\begin{aligned} [\Lambda^\varepsilon q_i^I] e_i &= [(\eta - \Lambda_I^{\rho_1} - \varepsilon_I \Lambda^\varepsilon)] \rho_1 a_i e_i + [(\rho_1/\rho) t_{ki}^I a_k] e_i \\ &- [\eta] \rho_1 a_i e_i . \end{aligned}$$

Por outro lado a equação (2.6) pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} [q_i^I] e_i &= - [\varepsilon_I + (\rho_1^2/2\rho^2) a_k a_k - (1/\rho) t_{kj} e_k e_j + (\rho_1 \rho_2/2\rho^2) a_j a_j \\ &+ (\rho_1 \rho_2/\rho^2) a_k a_j e_k e_j + (\rho_2(\rho_2 - \rho_1)/2\rho^2) a_j a_j] \rho_1 a_i e_i , \end{aligned}$$

e a eliminação de q_i^I nestas duas últimas equações resulta em:

$$\left[- \frac{\Lambda_I^{\rho_1}}{\Lambda^\varepsilon} + \frac{1}{2} a_k a_k \right] = 0 , \quad (5.2)$$

Denotaremos por:

$$\mu_1 = - \frac{\Lambda_I^1}{\Lambda^\epsilon} = \frac{1}{\Lambda^\epsilon} \frac{\partial \rho (\epsilon_I \Lambda^\epsilon - \eta)}{\partial \rho_1} \quad (5.3)$$

onde a última igualdade é obtida a partir da equação (4.2)₂.

Se supusermos que ao invés de uma mistura de fluido e sólido tivermos apenas o fluido puro, a equação (4.2)₃ pode ser escrita, baseando-nos na equação (5.3), como:

$$d(\rho\eta) = \Lambda^\epsilon \left\{ \left(\frac{\partial \rho \epsilon_I}{\partial \rho} - \mu_1 \right) d\rho + \frac{\partial \rho \epsilon_I}{\partial \theta} d\theta \right\} \quad (5.4)$$

Na equação acima vemos que:

$$\Lambda^\epsilon = \Lambda^\epsilon(\theta) = 1/T(\theta) ,$$

onde $T(\theta)$ é a temperatura absoluta pois na termodinâmica dos fluidos T é o fator de integração da equação (5.4) quando μ_1 é identificado como *potencial químico*. μ_1 é de fato o potencial químico pois segundo a equação (5.3) temos:

$$\mu_1 = \frac{\partial \rho (\epsilon_I - T\eta)}{\partial \rho} , \quad (5.5)$$

e quando $\alpha_i = 0$ a equação (5.2) nos fornece:

$$[\mu_1] = 0 ,$$

o que concorda com a teoria termodinâmica clássica.

Se considerarmos uma parede semi-permeável do tipo descrito acima porém permeável ao constituinte sólido ($u_1^s = v_2^1$) obtemos, seguindo o mesmo raciocínio, que:

$$[(\mu_{ik} + (1/2)\alpha_j \alpha_j \delta_{ik}) \rho_2 a_k] e_i = 0 \quad (5.6)$$

onde μ_{ik} é denominado de *tensor potencial químico* e é dado por:

$$\mu_{ik} = \frac{\rho}{\rho_2} \left((\epsilon_I - T\eta) \delta_{ik} - \frac{t_{ki}^I}{\rho} \right) - \frac{\rho_1}{\rho_2} \mu_1 \delta_{ik} \quad (5.7)$$

A seguinte equação é obtida através das equações (3.3)_{10,11} e (5.7):

$$\mu_{ik} = -\frac{2}{\rho_2} \left(\frac{\partial \rho(\epsilon_I - T\eta)}{\partial B_{kj}} \right) B_{ji} \quad (5.8)$$

6. RESULTADOS DA DESIGUALDADE RESIDUAL

A partir dos resultados do ítem 5 e das equações (4.1)_{3, 6, 7} podemos reescrever as equações (4.2) como:

$$T\Lambda^{\rho_1} = -\mu_1 - \frac{1}{2} \frac{\rho_2}{\rho_1} \alpha_i \alpha_i,$$

$$\mu_1 = \frac{\partial \rho(\epsilon_I - T\eta)}{\partial \rho_1},$$

$$Td(\rho\eta) = d(\rho\epsilon_I) - \mu_1 d\rho_1 + \frac{1}{6} \rho_2 \mu_{ei} (B^{-1})_{ie} dB_{kk},$$

$$T\rho\Lambda^{\nu_1^1} = -\rho_2 \alpha_i,$$

$$\rho_2 \Lambda^{\nu_2^2} = -\rho_1 \tilde{\alpha}_i,$$

$$\Lambda^\epsilon = 1/T(\theta),$$

$$\phi_i = \frac{q_i^I}{T} + \frac{\rho_1 \rho_2}{T\rho} (\mu_{ik} - \mu_1 \delta_{ik}) \alpha_k,$$

$$T\Lambda_i^{\rho_2} = \frac{\rho_2}{\rho^2} (\rho_1 \mu_{11} \delta_{ie} + \rho_2 \mu_{ie}) \alpha_e + \frac{3}{2} \frac{\rho_1^2 \rho_2}{\rho^2} \alpha_e \alpha_e \alpha_i$$

$$\frac{(\theta)_i}{T} (\beta_0 \rho_{1,i} + \beta_1 \theta_{1,i} + \beta_2 \alpha_i + \rho_1 \epsilon_{I,i} \alpha_i - \frac{\rho_1 t^I e_i^I \alpha_e}{\rho}) \frac{dT}{d\theta}$$

$$- (M_0 \rho_{1,i} + M_1 \theta_{1,i} + M_2 \alpha_i) \alpha_i + \frac{\rho}{T} \frac{dT}{d\theta} \mu_{1,\theta,i} \alpha_i$$

$$\begin{aligned}
& - \rho_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} \rho_{1,i} + \frac{\partial \mu_1}{\partial \theta} \theta_{,i} + \frac{\partial \mu_1}{\partial B_{kj}} B_{kj,i} \right) a_i \\
& - \left(\frac{\partial t^1_{ei}}{\partial \rho_1} \rho_{1,i} + \frac{\partial t^1_{ei}}{\partial \theta} \theta_{,i} + \frac{\partial t^1_{ei}}{\partial B_{kj}} B_{kj,i} \right) a_e \\
& - \rho_1 f_i^1 (\lambda_i^1 - \Lambda \frac{v_i^1}{i}) - \rho_2 f_i^2 (\lambda_i^2 - \Lambda \frac{v_i^2}{i}) - \rho r (\lambda - \Lambda^\epsilon) \geq 0 \quad (6.1)
\end{aligned}$$

A equação (6.1) é linear em $\rho_{1,i}$, $B_{jk,i}$, f_i^1 , f_i^2 e r , portanto a fim de não se violar a desigualdade os coeficientes destes termos devem ser nulos, i.e. :

$$\begin{aligned}
\frac{\beta_0}{T} \frac{dT}{d\theta} \theta_{,i} + M_0 a_i + \rho_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} a_i + \frac{\partial t^1_{ei}}{\partial \rho_1} a_e &= 0, \\
\frac{\partial t^1_{ei}}{\partial B_{kj}} a_e + \frac{\partial \rho_1 \mu_1}{\partial B_{kj}} a_i &= 0, \\
\lambda_i^1 &= \Lambda \frac{v_i^1}{i}, \\
\lambda_i^2 &= \Lambda \frac{v_i^2}{i}, \\
\lambda &= \Lambda^\epsilon. \quad (6.2)
\end{aligned}$$

Além disso, a equação (6.2) vale para todo $\theta_{,i}$ e para todo a_i , conseqüentemente:

$$\begin{aligned}
\beta_0 &= 0, \\
M_0 \delta_{ie} &= - \rho_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} \delta_{ie} - \frac{\partial t^1_{ei}}{\partial \rho_1}. \quad (6.3)
\end{aligned}$$

Se substituirmos a equação (4.1)₆ na equação (6.2)₇, obtemos:

$$\frac{\partial \rho_1 \mu_1}{\partial B_{pp}} \delta_{ei} \delta_{kj} - \frac{\partial \rho_1}{\partial B_{pp}} \delta_{ei} \delta_{kj} + \alpha_1 \delta_{ke} \delta_{ji} = 0, \quad (6.4)$$

e se na equação acima fizermos $i = j \neq k = e$ concluímos que $\alpha_1 = 0$ e:

$$\rho_1 \mu_1 - p_1 = g(\rho_1, \theta) \quad (6.5)$$

Se definirmos a energia livre da mistura ψ por:

$$\psi = \varepsilon_I - T\eta = \sum_{\alpha} (\rho_{\alpha}/\rho) \psi_{\alpha}$$

as seguintes relações podem ser obtidas através das equações (5.5) (5.7) e (5.8) :

$$\rho_1 \mu_1 \delta_{ik} + \rho_2 \mu_{ik} = \rho \psi \delta_{ik} - t_{ki}^I \quad (6.6)$$

A identificação de $g(\rho_1, \theta)$ com $\rho_1 \psi_1$ nos permite escrever o seguinte resumo dos principais resultados obtidos neste item:

$$s = \frac{r}{T} + \frac{\rho_1 \rho_2}{T \rho^2} (f_i^2 - f_i^1) a_i = \frac{1}{T} \sum_{\alpha} (\rho_{\alpha}/\rho) r_{\alpha} \quad ,$$

$$q_i^I = \beta_{1, \theta, i} + \beta_{2, i} a_i \quad ,$$

$$\phi_i = \frac{q_i^I}{T} + \frac{\rho_1 \rho_2}{T \rho} (\mu_{ik} - \mu_1 \delta_{ik}) a_k \quad ,$$

$$m_i = \left(\frac{\partial p_1}{\partial \rho_1} - \rho_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} \right) \rho_{1, i} + M_{1, \theta, i} + M_{2, i} a_i \quad ,$$

$$t_{ij}^1 = -p_1 \delta_{ij} = \rho_1 (\psi_1 - \mu_1) \delta_{ij} \quad ,$$

$$t_{ij}^2 = \rho_2 (\psi_2 \delta_{ij} - \mu_{ji}) \quad ,$$

$$\sigma = - \frac{\theta, i}{T} (\beta_{1, \theta, i} + \beta_{2, i} a_i + \rho_1 \varepsilon_I a_i - \frac{\rho_1 t_{ei}^I a_e}{\rho}) \frac{dT}{d\theta}$$

$$- (M_{1, \theta, i} + M_{2, i} a_i) a_i + \frac{\rho_1}{T} \frac{dT}{d\theta} \mu_{1, \theta, i} a_i$$

$$+ \left(\frac{\partial p_1}{\partial \theta} - \rho_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial \theta} \right) \theta, i a_i \geq 0 \quad ,$$

7. EQUILÍBRIO

Definimos o estado de equilíbrio da mistura como sendo o estado onde $\theta_{,i} = a_{,i} = 0$. Nestas condições se calcularmos o valor de $\sigma = \hat{\sigma}(\rho_1, \theta, \rho_{1,i}, \theta_{,i}, B_{ij}, B_{ij,k}, a_{,i})$ em (6.7) no equilíbrio temos:

$$\sigma|_E = \hat{\sigma}(\rho_1, \theta, \rho_{1,i}, 0, B_{ij}, B_{ij,k}, 0) = 0,$$

portanto $\sigma|_E$ é um mínimo e:

$$\left. \frac{\partial \sigma}{\partial X_A} \right|_E = 0, \quad \left[\left. \frac{\partial^2 \sigma}{\partial X_A \partial X_B} \right|_E \right] \text{ positivosemi-definido,} \quad (7.1)$$

onde $X_A \in \{\theta, i, a_{,i}\}$.

A equação (7.1)₁ é verificada trivialmente enquanto a equação (7.1)₂ nos fornece:

$$\begin{aligned} \beta_1 &\leq 0 \\ M_2 &\leq 0 \\ 4 \frac{\beta_1 M_2}{T} - \left. \left\{ \frac{\partial p_1}{\partial \theta} - \rho_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial \theta} - \frac{1}{T} \frac{dT}{d\theta} (\beta_2 + \rho_1 \epsilon_T - \frac{\rho_1^T e_i^T e}{\rho} - \rho_1 \mu_i) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - M_1 \right\} \right. \geq 0. \end{aligned} \quad (7.2)$$

A equação (7.2)₁ mostra que o fluxo de calor tem sempre sentido contrário ao gradiente de temperatura enquanto a (7.2)₂ evidencia que a força resistiva tem sempre sentido contrário à velocidade relativa.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conforme a notação aqui adotada, Bowen¹ define respectivamente o fluxo e o suprimento de entropia como:

$$\begin{aligned} \phi_i &= \frac{1}{T} \left\{ q_i - \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} (K_{ij}^{\alpha} + (u_k^{\alpha} u_k^{\alpha} / 2) \delta_{ij}) u_j^{\alpha} \right\} , \\ s &= \frac{1}{T} \sum_{\alpha} (\rho_{\alpha} / \rho) r_{\alpha} , \end{aligned} \quad (8.1)$$

onde K_{ij}^{α} é o tensor potencial químico de a definido por:

$$K_{ij}^{\alpha} = \psi_{\alpha} \delta_{ij} - (t_{ji}^{\alpha} / \rho_{\alpha}) .$$

Para a teoria linearizada de misturas binárias de fluido e sólido tem-se:

$$\begin{aligned} K_{ij}^1 &= \mu_1 \delta_{ij} , \\ K_{ij}^2 &= \mu_{ij} . \end{aligned} \quad (8.2)$$

Nestas condições as equações acima equivalem-se às equações (6.7)_{1,3,5,6}, pois na teoria linear o termo $(u_k^{\alpha} u_k^{\alpha} / 2) u_j^{\alpha}$ pode ser desprezado por ser de ordem superior

Recentemente Liu⁴ analisou as condições de salto em paredes semi-permeáveis e, com base na teoria de Bowen¹, mostrou que:

$$[(K_{ij}^{\alpha} + (a_k a_k / 2) \delta_{ij}) \rho_{\alpha} a_i] e_j = 0 ,$$

para paredes permeáveis ao constituinte a . É fácil ver que este resultado é equivalente às equações (5.2) e (5.6) para a teoria linearizada.

A equação (6.1)₃ representa a equação de Gibbs para misturas binárias de fluido e sólido. Para misturas binárias de fluidos a equação (6.1)₃ recai em:

$$T d\eta = d\varepsilon_T - \frac{p}{\rho^2} dp - \frac{E}{a} \mu_{\alpha} da_{\alpha} ,$$

onde

$$p = p_1 + p_2 = - \frac{1}{3} t_{ii} ,$$

$$c_{\alpha} = (\rho_{\alpha} / \rho) ,$$

$$\mu_{ij} = \mu_2 \delta_{ij} ,$$

que é a forma usual da equação de Gibbs para mistura de fluidos na teoria termodinâmica dos processos irreversíveis (p.ex. Meixner e Reik⁸ equação (3.4)).

REFERÊNCIAS

1. Bowen, R.M., "Theory of Mixtures" em *Continuum Physics*, vol.III (ed. A.C. Eringen), Academic Press, 1976.
2. Dunwoody, N.T., A Thermomechanical Theory of Diffusion in Solid-Fluid Mixtures, *ARMA* 38, 348-371, 1970.
3. Atkin, R.J. & Craine, R.E., Continuum Theories of Mixtures: Applications, *J. Inst. Maths Applics*, 17, 153-207, 1976.
4. Liu, I-Shih, "On Chemical Potential and Incompressible Porous Media," a aparecer em *Journal de Mécanique*.
5. Liu, I-Shih, Method of Lagrange Multipliers for Exploitation of the Entropy Principle, *ARMA* 46, 131-148, 1972.
6. Müller, I., Thermodynamics of Mixtures of Fluids, *J. de Mécanique*, 14, 267-303, 1975.
7. Liu, I-Shih, On the Entropy Supply in a Classical and a Relativistic Fluid, *ARMA* 50, 111-117, 1973.
8. Meixner, J. & Reik, H.G., "Thermodynamik der irreversiblen Prozesse" em *Handbuch der Physik*, vol.III/2 (ed. S. Flügge), Springer Verlag, 1959.