

(1-53)

INSTITUTO DE FISICA



BIBLIOTECA
JUAN B. DE OYARZABAL

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

INSTITUTO DE FISICA



BIBLIOTECA
JUAN B. DE OYARZABAL

LOS PRINCIPIOS FISICOQUIMICOS DE LA TEORIA
DE LA MEDICION DE VELOCIDAD DE REACCIONES QUIMICAS
USANDO ABSORCION Y DISPERSION DE SONIDO.

Sara María Teresa de la Selva Monróy
Tesis para optar por el grado de
Maestra en Ciencias (Física)

México 1975.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A. M. G. D.

A Mi Madre

Al Sr. Dr. Don Leopoldo García-Colín, director de la presente tesis, como una muestra de mi agradecimiento por la paciencia inagotable y la disposición inmejorable con que me ha guiado y ayudado en mi aprendizaje de la Física.

Contenido:

1. Introducción, p.2.
2. Equilibrio Interno, p.3.
3. Fenómenos de Relajación, p. 9.
4. Propagación del Sonido en Fluídos, p. 21.
5. Medición del Tiempo de Relajación, p. 27.
6. Propiedades de Transporte, p. 33.
 - a. La aproximación de Stokes y Kirchhoff, p. 42.
 - b. La aproximación de Relajación Pura, p. 44.
7. Conclusiones, p. 48.
8. Bibliografía, p. 50
9. Apéndices, p. 52.

I. Introducción.

El objeto del presente trabajo es exhibir de una manera sencilla los principios físico-químicos de la teoría de la medición de la velocidad de reacciones químicas y de la medición en interpretación de la viscosidad volumétrica en fluidos, utilizando absorción y dispersión de sonido. Con este objeto se trata el concepto de equilibrio interno en la segunda sección y los fenómenos de relajamiento dentro del contexto de la termodinámica irreversible, en la tercera sección. En la sección cuarta se presenta un breve resumen acerca de las teorías de la propagación del sonido en fluidos, en donde se hace ver que la viscosidad volumétrica ha sido interpretada como la manifestación macroscópica de procesos de relajamiento interno ya sea éstos de carácter térmico, compresional o químico, invocando para el caso particular de cada fluido, el proceso adhoc que explique la discrepancia entre el valor experimentalmente medido de la atenuación sonora y el valor calculado teóricamente. Se llega así de modo natural en la sección quinta, al tópico central de este trabajo, a saber, la perturbación del equilibrio químico de un fluido por ondas sonoras, y los consecuentes fenómenos de atenuación y dispersión. La influencia de las propiedades de transporte del medio sobre dicha medición se discute en la sección sexta. Por último se presenta un resumen de las conclusiones a las que se ha llegado en este trabajo.

2. Equilibrio Interno.

Las variables independientes que describen el estado termodinámico de algunos sistemas, se pueden clasificar según la forma que se tenga de manejar las experimentalmente. ⁽¹⁾ Desde este punto de vista, pueden ser clasificadas como externas o internas. Las variables externas son aquéllas cuyo valor puede ser modificado directamente por el experimentador desde el exterior del sistema. La temperatura, el volumen y los campos externos son ejemplos de tales variables. En contraste, el valor de una variable interna, sólo puede modificarse a través de cambios impuestos a las variables externas. Ejemplos de variables internas son la composición de un sistema químico cerrado, las temperaturas asociables a los diferentes grados de libertad de las moléculas, etc. Si las variables externas cambian cuasiestáticamente, las internas obedecen las reglas funcionales que las relacionan con las primeras. Por ejemplo, la relación de Vant'Hoff,

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT} \quad 2.1$$

en donde R es la constante universal de los gases, y ΔH el cambio de entalpía de una reacción química, nos dice cómo cambia la constante de equilibrio de la reacción cuando cambia la temperatura absoluta T del sistema cuasiestáticamente. En contraste, cuando el cambio en las variables externas es no-cuasiestático, las internas dejan de tomar los valores dictados por su relación funcional con las externas y para tener una descripción completa del estado del sistema, se hace necesario incluirlas como variables independientes. La ecuación de Gibbs se escribe entonces de manera muy general como

$$Tds = d\epsilon + \sum_i \gamma_i dX_i - \sum_j A_j d\xi_j \quad 2.2$$

aquí, $\sum_i X_i$ representa la energía que se añade o se retira del sistema por un cambio en el i-ésimo par de variables conjugadas externas, $A_j d\xi_j$ representa el cambio de energía del sistema debido a la ocurrencia del j-ésimo proceso interno caracterizado por las variables conjugadas, A_j y ξ_j . E y S representan, la energía interna y la entropía por unidad de masa del sistema, respectivamente.

Si el sistema que nos interesa es tal que para la especificación inequívoca de su estado termodinámico requiere del uso de variables externas e internas, se dice que se encuentra en un estado de desequilibrio interno (2). De hecho, aunque los equilibrios térmico y mecánico se hayan realizado para el sistema, puede ocurrir que

$$A_j \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_j} \right)_{x_i, \xi_{i \neq j}} \neq 0$$

2.3

Es evidente por tanto que tal estado no es el de equilibrio total, el cual requiere que la entropía sea un máximo, de modo que

$$A_j^{eq} \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_j} \right)_{x_i, \xi_{i \neq j}} \equiv 0$$

2.4

Se ve también, de la ecuación 2.4, que los valores en equilibrio total de las A_j son los dictados por su dependencia como funciones de las variables externas, i.e. $A_j^{eq} = A_j(X_i)$. De aquí en adelante se supondrá, por razón de simplicidad en la exposición, que se requiere de una variable interna únicamente y que todas las diferentes especies moleculares que constituyen al sistema están involucradas en el equilibrio interno caracterizado por dicha variable. Dicho de otra manera, se supone que no hay componentes inertes.

La misma ec. 2.2, o cualquier otro de los potenciales termodinámicos deducibles de ella (3), da lugar a coeficientes mecánicos y térmicos sujetos

a restricciones adicionales de valor constante de las variables internas.

La relación matemática entre estos coeficientes se puede escribir de la manera siguiente,

$$\left(\frac{\partial W}{\partial Z_2}\right)_{Z_1, A} - \left(\frac{\partial W}{\partial Z_2}\right)_{Z_1, \xi} = \left(\frac{\partial W}{\partial \xi}\right)_{Z_1, Z_2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial Z_2}\right)_{Z_1, A}$$

2.5

en donde W, Z_1, Z_2 representan, en general, a las variables externas Y_i y X_i de la ec. 2.2 así como la temperatura y la entropía. ξ y A a las internas, extensiva e intensiva respectivamente. En el caso particular de una reacción química, ξ es el grado de avance y se define en términos de la fracción masa del k-ésimo reactivo n_k , como ⁽⁴⁾

$$n_k \equiv \nu_k \xi + n_k^{(i)}$$

2.6

en donde $n_k^{(i)}$ es una constante igual a la fracción de masa inicial, cuando $\xi = 0$, y ν_k una constante proporcional al coeficiente estequiométrico. La variable A es la afinidad definida por de Donder como ⁽⁴⁾

$$A \equiv \sum_k \nu_k \mu_k$$

2.7

en donde μ_k es el potencial químico por unidad de masa del k-ésimo reactante. El miembro derecho de las ecuaciones del tipo de la 2.5 se suele denominar término químico o contribución química a la ecuación de estado. En efecto, se tiene que la cantidad

$$\frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial \nu}{\partial p}\right)_{T, A} - \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial \nu}{\partial p}\right)_{T, \xi} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial \nu}{\partial \xi}\right)_{T, P} \left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)_{T, A} \equiv K_T^*$$

2.8

se denomina contribución química a la compresibilidad isotérmica. Aquí, v denota al volumen específico y p a la presión. También,

$$C_{p,A} - C_{p,\xi} = T_0 \left(\frac{\partial s}{\partial \xi} \right)_{p,T} \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{p,A} \equiv C_p^* \quad 2.9$$

recibe el nombre de calor específico "químico" a presión constante. Las cantidades muy conocidas como el cambio de entalpía o el cambio de volumen debidos a una reacción química, coinciden con las derivadas del tipo $\left(\frac{\partial w}{\partial \xi} \right)_{z_1, z_2}$, así

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} \equiv \Delta H = \sum_k h_k^* \bar{V}_k \quad 2.10$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \xi} \right)_{T,P} \equiv \Delta V = \sum_k v_k^* \bar{V}_k \quad 2.11$$

en donde h_k^* y v_k^* representan el volumen y la entalpía parciales específicos respectivamente del k -ésimo reactante, y \bar{V}_k el correspondiente coeficiente estequiométrico. Las relaciones de Maxwell que se deduzcan del potencial termodinámico cuya variables naturales sean z_1 y z_2 , nos permiten expresar a los términos químicos de la manera siguiente,

$$\left(\frac{\partial w}{\partial \xi} \right)_{z_1, z_2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial z_2} \right)_{z_1, A} = \left(\frac{\partial \xi}{\partial z_1} \right)_{z_1, A}^2 \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{z_1, z_2} = \left(\frac{\partial A}{\partial z_2} \right)_{z_1, \xi}^2 \left(\frac{\partial \xi}{\partial A} \right)_{z_1, z_2} \quad 2.12$$

Estas identidades son de utilidad cuando se desea encontrar relaciones entre los diferentes tiempos de relajamiento que se definen en la sección 3 (véase p.e. la ec. 3.23). Para que las derivadas $\left(\frac{\partial w}{\partial z_1} \right)_{z_1, A}$ representen verdaderas propiedades termodinámicas, deben corresponder a mediciones realizadas de

tal manera que el sistema químico permanezca en equilibrio durante el cambio de las variables externas, es decir, el cambio en z_2 debe ocurrir lo bastante lentamente como para que todo el sistema se encuentre en equilibrio total en todo tiempo. Por esta razón se adopta la siguiente definición,

$$\left(\frac{\partial W}{\partial z_2}\right)_{z_1, A} = \left(\frac{\partial W}{\partial z_2}\right)_{z_1, A=0} \quad 2.13$$

Estas derivadas son las pendientes de trayectorias sobre la superficie $A = 0^{(3)}$ (véase fig. 1). Todos los puntos de esta superficie son de equilibrio total.

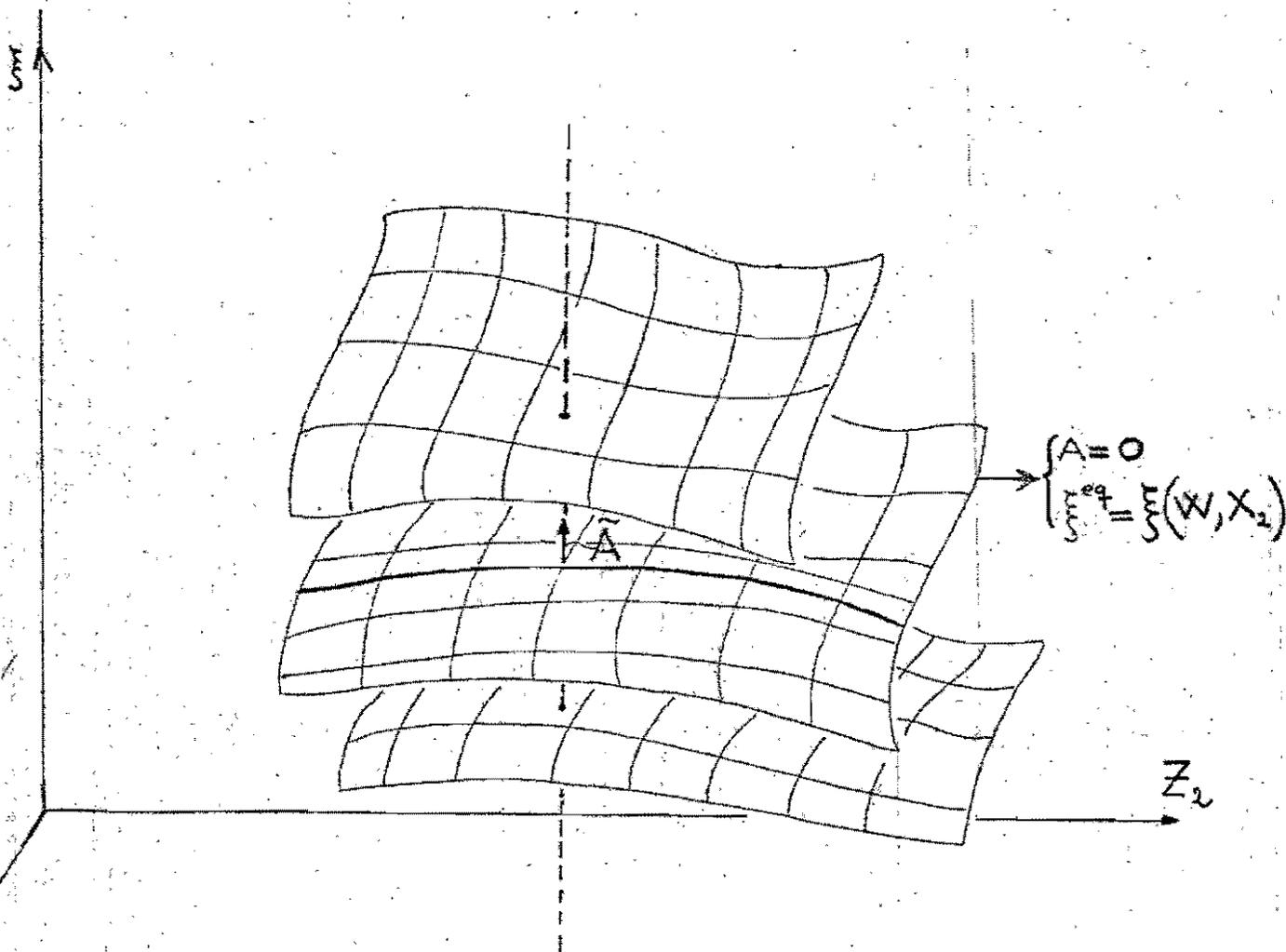


Fig. 1

Por su parte, las derivadas del tipo $\left(\frac{\partial \xi}{\partial x_1}\right)_{x_1, A=0}$ representan así pues, cómo un cambio del parámetro Z_1 , suficientemente lento afecta el curso del proceso interno. Para reacciones químicas $\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{P, A}$ y $\left(\frac{\partial \xi}{\partial P}\right)_{T, A}$ son particularmente útiles. Se relacionan con las cantidades definidas en las ecuaciones 2.10 y 2.11 de la siguiente manera ⁽¹⁾

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{P, A} = \frac{\Delta H}{T \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T, P}} \quad 2.14$$

y

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial P}\right)_{T, A} = \frac{-\Delta V}{\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T, P}} \quad 2.15$$

Las derivadas a ξ constante, representan mediciones hechas sin alterar la composición del sistema. Esta restricción se satisface en muchos puntos del espacio subtendido por las variables (ξ, W, Z_2) , los cuales en su gran mayoría no se localizan en la superficie $A = 0$. La restricción de ξ_0 constante se puede satisfacer en un experimento de dos formas. O bien la variable externa cambia lentamente y la derivada $\left(\frac{\partial W}{\partial Z_2}\right)_{Z_2, \xi}$ puede coincidir con $\left(\frac{\partial W}{\partial Z_2}\right)_{Z_2, A=0}$ aunque no necesariamente, o bien la variable externa cambia rápidamente y el fluido resulta incapaz de seguirle el paso, quedando la variable interna fija. Esta es la razón por la que las derivadas a ξ constante se denominan propiedades congeladas. Es obvio que la descripción termostática de un fluido restringido internamente ya no conduce más adentro en la comprensión de sus cambios temporales. Para seguir adelante se recurre en la siguiente sección, a la termodinámica de procesos irreversibles que tiene un mayor dominio de aplicación.

3. Fenómenos de Relajamiento.

Se ha mostrado en la sección anterior que la existencia de un equilibrio interno en el fluido conduce a la aparición de nuevas clases de derivadas. Estas podrán o no representar verdaderas propiedades termodinámicas, dependiendo de alguna manera de la rapidez de los cambios de las variables externas. Es pues indispensable incluir el tiempo como variable en la descripción. Pasamos así de una descripción termostática a una verdaderamente termodinámica. El punto de partida para hacer esto es suponer que el fluido se encuentra en estado de equilibrio local. Esto es, se supone que durante la evolución espacio-temporal de la partícula fluida*, las relaciones funcionales que gobiernan a las propiedades termodinámicas, se preservan⁽⁴⁾. Formalmente esta hipótesis consiste en escribir la ecuación de Gibbs como sigue,

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{d}{dt} \epsilon + \sum_i \chi_i \frac{d}{dt} X_i + \sum_j A_j \frac{d}{dt} \xi_j$$

3.1

en donde $\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \cdot \text{grad}$ es la derivada material, y \vec{u} representa la velocidad hidrodinámica de la partícula fluida. Junto con esto, se escriben las ecuaciones de conservación de masa, de ímpetu y de energía (véanse las ecs. 4.6 a 4.8) y se postula una ecuación de balance para la entropía, a saber,

$$\rho \frac{d}{dt} s = -\text{div} \vec{J}_s + \sigma$$

* La "partícula fluida" se define como aquel elemento físico del fluido lo bastante grande como para contener un gran número de moléculas, de manera que la asignación de propiedades termodinámicas a ella, tenga sentido, y sin embargo, lo bastante pequeño para que estas propiedades puedan ser tratadas como funciones puntuales de la posición y del tiempo, i.e. $T = T(\vec{r}, t)$ etc.

$$\rho \frac{d}{dt} s = -\text{div} \vec{J}_s + \sigma$$

3.2

en donde ρ es la densidad, \vec{J}_s el flujo de entropía y σ la producción de entropía. No se discutirán aquí las expresiones explícitas para estas dos cantidades, se señalará únicamente que la consistencia entre las ecuaciones 3.1 y 3.2 conduce a una combinación lineal de términos para $\sigma^{(4)}$, en la que cada término representa un tipo de proceso irreversible, p.e. viscoso, difusivo, etc., caracterizable por una fuerza termodinámica impelente F , y una corriente asociada C , de la siguiente manera,

$$\sigma = \sum_i C_i F_i + \sum_j \vec{C}_j \cdot \vec{F}_j + \sum_k C_k : F_k \geq 0$$

3.3

Así, un proceso de transmisión de calor \vec{C}_j ocurrirá siempre que haya un gradiente en la temperatura, \vec{F}_j . Un flujo de calor dirigido de manera de minimizar el gradiente, se establece como consecuencia inmediata. En el equilibrio total todas las fuerzas y corrientes son cero.

Los procesos irreversibles que se establecen cuando se perturban equilibrios internos, se denominan procesos de relajamiento y se encuentran incluidos en los términos escalares de la ec. 3.3. En el caso particular de que el único proceso disipativo que tenga lugar en el fluido, sea un relajamiento químico, la ec. 3.3 se reduce a

$$\sigma = CF = -\frac{A}{T} \frac{\partial \xi}{\partial t} \geq 0$$

en donde $\frac{\partial \xi}{\partial t}$ junto con la definición 2.6 es la velocidad de la reacción.

Surge ahora la pregunta, ¿Cómo se relacionan los flujos con las fuerzas? La respuesta la da el principio de Curie que afirma que para un sis-

tema isotrópico cerca del equilibrio ^{*}(4), las corrientes se pueden expresar como combinaciones lineales de todas las fuerzas de su mismo carácter tensorial, esto es,

$$C_i = \sum_r l_{ir} F_r$$

$$C_i = \sum_p m_{ip} F_p$$

$$C_i = \sum_q n_{iq} F_q$$

3.5

Aquí las constantes de proporcionalidad l , m , n , son los coeficientes de transporte, y C_i , C_j , C_k denotan las componentes cartesianas de los flujos y fuerzas termodinámicas que aparecen en la ec. 3.3. Las leyes de difusión de Fick y de conducción de calor de Fourier, así como la relación de Navier-Newton-Cauchy entre el tensor de esfuerzos de un fluido y la rapidez de su deformación, son casos particulares con sólo el efecto directo, de las ecs. 3.5 experimentalmente establecidos. El principio de reciprocidad de Onsager establece que los coeficientes de transporte satisfacen las siguientes igualdades, $l_{ir} = \pm l_{ri}$, $m_{ip} = m_{pi}$ y $n_{iq} = n_{qi}$. Así si se consideran procesos escalares únicamente, los flujos que subsisten son el flujo escalar de ímpetu π y los asociados a las reacciones químicas que tengan lugar en el fluido. En particular, cuando ocurre una sola reacción, se tiene que

$$\pi = -\frac{l_{\pi r}}{T} A - \frac{l_{\pi v}}{T} \text{div} \vec{u}$$

3.6

y que

* Se define un sistema de modo heurístico "cerca del equilibrio", diciendo que la descripción matemática que toma en cuenta únicamente variaciones de primer orden en las propiedades, es válida.

$$\frac{d\xi}{dt} = -\lambda_{rr} \frac{A}{\rho T} - \frac{\lambda_{rv}}{\rho T} \operatorname{div} \underline{u}$$

3.7

en donde λ_{rr} es el coeficiente de transporte propio del cambio químico, λ_{rv} el coeficiente de viscosidad volumétrica y $|\lambda_{vr}| = -|\lambda_{rv}|$ los coeficientes cruzados que relacionan a la afinidad química A con el flujo $\underline{\pi}$, y a la divergencia de la velocidad hidrodinámica, o bien si se utiliza la ecuación de continuidad, al cambio en el tiempo de la densidad, con la velocidad de la relajación. La importancia de esta interdependencia está dada a través de las magnitudes de los coeficientes viscoreactivos. Formalmente, el flujo $\underline{\pi}$ está definido como un tercio de la traza del tensor de esfuerzos viscosos $\underline{\underline{\pi}}$,

la ecuación 3.6 predice por tanto que para un fluido relajante, dicho tensor se relaciona linealmente con la afinidad, es decir

$$\underline{\underline{\pi}} \equiv \pi \delta_{ij} + \underline{\underline{\pi}}_s = -\frac{\lambda_{rv}}{T} \operatorname{div} \underline{u} \delta_{ij} - \frac{\lambda_{vr}}{T} A \delta_{ij} - \frac{\eta}{2} \operatorname{grad} \underline{u}$$

3.8

en donde $\underline{\underline{\pi}}_s$ y $\operatorname{grad} \underline{u}$ representan las respectivas partes antisimétricas de $\underline{\underline{\pi}}$ y de la rapidez de deformación.

En lo que queda de esta sección se considerará que no ocurren procesos disipativos excepto una reacción química. Se dará una descripción más completa en la sección 5. En consecuencia la ecuación fenomenológica 3.6 se escribe como

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = -\lambda_{rr} \frac{A}{T \rho}$$

3.9

Debe enfatizarse que la evidencia experimental muestra que las reacciones químicas no obedecen a una ley lineal como la expresada en 3.9, sino a una relación del tipo siguiente⁽⁴⁾

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} \sim \left(e^{-\frac{A}{RT}} - 1 \right)$$

3.10

Sin embargo, cerca del equilibrio, cuando $A \ll RT$, la ley lineal 3.9 se cumple. Así pues, sólo bajo esta aproximación una reacción química podrá ser considerada como un proceso de relajamiento. Aún mas, se considerará suficiente incluir únicamente los términos lineales del desarrollo en serie de Taylor de la afinidad con respecto al equilibrio total⁽⁵⁾, como función de las dos variables externas cualesquiera, Z_1 y Z_2 , esto es,

$$\tilde{A}(z_1, z_2, \xi) = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{z_1, z_2} (\xi - \xi^{eq}) + \left(\frac{\partial A}{\partial z_1} \right)_{z_2, \xi} (z_1 - z_1^{eq}) + \left(\frac{\partial A}{\partial z_2} \right)_{z_1, \xi} (z_2 - z_2^{eq})$$

3.11

La desviación respecto del equilibrio \tilde{A} (véase la fig. 1) es igual a la A misma en virtud de la ec. 2.4, y el superíndice "eq." se refiere a valores constantes de las variables en equilibrio total. Utilizando propiedades de derivadas parciales, la ec. 3.11 se puede reescribir de la siguiente manera,

$$\tilde{A} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{z_1, z_2} \left\{ \xi - \xi^{eq} - \left(\frac{\partial \xi}{\partial z_1} \right)_{A, z_2} (z_1 - z_1^{eq}) - \left(\frac{\partial \xi}{\partial z_2} \right)_{z_1, A} (z_2 - z_2^{eq}) \right\}$$

3.12

Los últimos tres términos dentro de los paréntesis de llave no son otra cosa sino los términos lineales del desarrollo en serie de Taylor del valor de equilibrio ξ_0 con respecto al valor de referencia constante ξ^{eq} . En efecto, estos términos representan un desplazamiento de la posición del equilibrio $\xi_0 - \xi^{eq} \equiv \tilde{\xi}_0$ que tiene lugar sobre la superficie $A=0$. En consecuencia 3.11 se puede reescribir como,

$$\tilde{A} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{x_1, x_2} \left\{ \xi(t) - \xi_0(t) \right\}$$

3.13

Al substituir esta última expresión en la relación fenomenológica 3.9 se obtiene que

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = - \frac{\lambda_{rr}}{\rho_0 T_0} \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{z_1, z_2} \left\{ \xi(t) - \xi_0(t) \right\} \quad 3.14$$

en donde se ha reemplazado la derivada material por la parcial. Esto se justifica en vista de que si el sistema se encuentra cerca del equilibrio, $\Delta \text{grad} \xi$ resulta ser de segundo orden de pequeñez. Suponiendo que la reacción ocurre a z_1 y z_2 constantes, la ec. 3.14 se reduce a,

$$\tilde{A} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{z_1, z_2} \left\{ \xi(t) - \xi^{eq} \right\} \quad 3.15$$

y la ec. 3.14 a,

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = - \frac{\lambda_{rr}}{\rho_0 T_0} \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{z_1, z_2} \left\{ \xi(t) - \xi^{eq} \right\} \quad 3.16$$

cuya solución es

$$\Delta \xi \equiv \xi - \xi^{eq} \sim e^{-\frac{t}{\tau_{z_1, z_2}}} \quad 3.17$$

en donde la cantidad

$$\tau_{z_1, z_2} = \frac{T_0 \rho_0}{\lambda_{rr}} \left(\frac{\partial \xi}{\partial A} \right)_{z_1, z_2} \quad 3.18$$

se conoce como tiempo de relajamiento. Vale la pena enfatizar el significado de las ecuaciones 3.17 y 3.18 desde un punto de vista experimental; describen una observación de la evolución temporal de ξ hacia un nuevo equilibrio una vez que los parámetros externos z_1 y z_2 han alcanzado un valor constante después del cambio que perturbó el equilibrio interno inicialmente.

Estas ecuaciones expresan el hecho de que un cambio arbitrario impuesto al sistema vía las Z 's no es seguido simultáneamente por ξ . De ser así, $\xi(t)$ sería coincidente durante todo el transcurso de dicho cambio con $\xi(x_1, z_2)$ y ζ sería nulo. La substitución de 3.18 en ecuaciones del tipo de las 2.14 ó 2.15 establece la relación entre los términos químicos y el coeficiente de transporte químico λ_{TP} . En verdad uno obtiene que

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{PA} = \frac{\Delta H \lambda_{TP} \zeta_{TP}}{T_0^2 \rho_0} \quad 3.19$$

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial P}\right)_{TA} = \frac{-\Delta V \lambda_{TP} \zeta_{TP}}{T_0 \rho_0} \quad 3.20$$

Los tiempos de relajamiento definidos en la ec. 3.17 se relacionan entre sí vía relaciones termodinámicas que implican a los términos químicos⁽⁶⁾. Por razones de claridad se considera a continuación la relación entre ζ_{PT} y

ζ_{PT} . A partir de la diferencial total de $A(T, v, \xi)$ y haciendo uso de la relación de Maxwell $\left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_{T\xi} = -\left(\frac{\partial P}{\partial \xi}\right)_{v,T}$ se obtiene, para temperatura y presión constantes, que

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{TP} = -\left(\frac{\partial P}{\partial \xi}\right)_{vT} \left(\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)_{TP} + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{TV} \quad 3.21$$

De 3.18 y 3.21 se halla que

$$\frac{\zeta_{PT}}{\zeta_{RT}} = 1 - \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \xi}\right)_{vT} \left(\frac{\partial v}{\partial \xi}\right)_{TP}}{\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{vT}}$$

Después de reorganizar y haciendo uso de la relación de Maxwell,

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial v}\right)_{A,T} \left(\frac{\partial P}{\partial A}\right)_{v,T} =$$

$$\frac{\tau_{S,T}}{\tau_{P,T}} = 1 - \left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{T,P} \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_{T,A} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,A}$$

3.22

o bien utilizando 2.8,

$$\frac{\tau_{S,T}}{\tau_{P,T}} = 1 + \frac{K_T^*}{K_T}$$

3.23

Si siguiendo el procedimiento esbozado en el ejemplo anterior, se ve que la razón entre dos tiempos cualesquiera se pueda expresar esquemáticamente como sigue,

$$\frac{\tau_{X,Z}}{\tau_{Y,Z}} = 1 - \left(\frac{\partial X_1}{\partial E}\right)_{Y,Z} \left(\frac{\partial E}{\partial Y}\right)_{Z,A} \left(\frac{\partial Y_1}{\partial X_1}\right)_{Z,A}$$

3.24

en donde X_1 y Y_1 representan ahora variables externas conjugadas incluyendo a T y a S, y Z cualquiera otra variable externa. Utilizando la identidad 2.12, esta última ecuación se transforma en

$$\frac{\tau_{X,Z}}{\tau_{Y,Z}} = 1 - \left(\frac{\partial E}{\partial Y_1}\right)_{Z,A}^2 \left(\frac{\partial A}{\partial E}\right)_{Z,Y_1} \left(\frac{\partial Y_1}{\partial X_1}\right)_{Z,A}$$

3.25

en donde las derivadas $\left(\frac{\partial A}{\partial E}\right)_{Z,Y_1}$ y $\left(\frac{\partial Y_1}{\partial X_1}\right)_{Z,A}$ son diferentes de cero, por razón de estabilidad termodinámica. En consecuencia, la ec. 3.25 muestra que los tiempos $\tau_{X,Z}$ y $\tau_{Y,Z}$ serán iguales sólo en el caso de que $\left(\frac{\partial E}{\partial Y_1}\right)_{Z,A}$ sea cero⁽⁶⁾. Esta última derivada representa los cambios provocados dentro del sistema por el proceso externo. Las ecs. 2.13 y 2.14 son ejemplos concretos de ella. Así, $\tau_{S,P} = \tau_{T,P}$ cuando $\Delta H = 0$, etc. Puede mostrarse también que las magnitudes de los distintos tiempos de relajamiento satisfacen el siguiente orden⁽⁶⁾,

$$\zeta_{S,V} \leq \zeta_{T,V} \leq \zeta_{T,P}$$

y

$$\zeta_{S,V} \leq \zeta_{S,P} \leq \zeta_{T,P} \quad 3.26$$

Conviene señalar que una vez que se han escogido las condiciones de Z_1 y Z_2 constantes, la medición experimental de ζ_{Z_1, Z_2} puede lograrse mediante la observación de cualquiera propiedad conveniente del sistema, no necesariamente por observación de la misma $\xi^{(7)}$. Esto se puede ver de la siguiente manera. Multiplicando la ec. 3.9 por $(\partial A / \partial \xi)_{Z_1, Z_2}$ y substituyéndola en la ec. 3.18 se obtiene que,

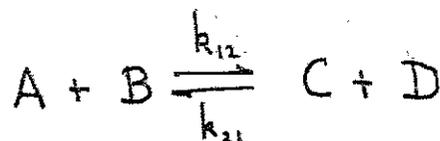
$$\frac{\partial \ln A}{\partial t} = - \frac{1}{\zeta_{Z_1, Z_2}} \quad 3.27$$

Ahora bien, por la hipótesis de equilibrio local, A es una función de la propiedad del sistema $P = P(Z_1, Z_2)$ y como el sistema está cerca del equilibrio, la desviación \tilde{A} es proporcional a la desviación de la propiedad medida, $\tilde{P} = P - P^{eq}$. Así pues se puede escribir que

$$\frac{\partial \ln A}{\partial t} = - \frac{1}{\zeta_{X_1, X_2}} = \frac{\partial \ln (P - P^{eq})}{\partial t} \quad 3.28$$

O sea que es posible escoger el parámetro más conveniente experimentalmente para seguir un proceso de relajamiento químico.

Surge ahora la siguiente pregunta, ¿Cómo encaja la descripción cinética química convencional en el esquema termodinámico presentado aquí? La respuesta estriba en mostrar bajo qué condiciones una ecuación para la velocidad de reacción obtenida experimentalmente y la ec. 3.16 son equivalentes. Con este fin, considérese la siguiente reacción de una sola etapa,



k_{12} y k_{21} son las constantes de rapidez que gobiernan la producción de las especies C y D ó A y B respectivamente. La ecuación fenomenológica de la velocidad es entonces la siguiente,

$$\frac{1}{V_k} \frac{\partial C_k}{\partial t} = k_{12} C_A C_B - k_{21} C_C C_D$$

3.29

en donde C_k es la concentración molar de la especie k. Utilizando las definiciones 2.6 y A.1 y suponiendo densidad constante, se obtiene que,

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{\rho_0}{F} \left\{ k_{12} \left[F \bar{V}_A \xi + \frac{n_A^{(i)}}{M_A} \right] \left[F \bar{V}_B \xi + \frac{n_B^{(i)}}{M_B} \right] - k_{21} \left[F \bar{V}_C \xi + \frac{n_C^{(i)}}{M_C} \right] \left[F \bar{V}_D \xi + \frac{n_D^{(i)}}{M_D} \right] \right\}$$

3.30

Nótese que esta ecuación no-lineal describe la evolución temporal de la reacción desde el momento en que hay (por la razón que sea) $n_k^{(i)}$ fracciones masa de reactantes, sin tomar en cuenta cuán diferentes sean de sus valores de equilibrio n_k^{eq} . Así pues, para hacer una comparación razonable entre las ecuaciones 3.16 y 3.30, es necesario linealizar la segunda. Linealizar aquí, significa restringirse a pequeñas desviaciones respecto del equilibrio, $(\xi - \xi^{eq}) \ll n_i^{eq}$ y despreciar, consistentemente los términos cuadráticos de 3.30⁽¹⁾. Después de hacer el álgebra (véase apéndice A), se llega a,

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = - \left[k_{12} (C_A^{eq} + C_B^{eq}) + k_{21} (C_C^{eq} + C_D^{eq}) \right] (\xi - \xi^{eq})$$

3.31

La comparación entre 3.31 y 3.16 proporciona la relación buscada. En efecto, se obtiene la siguiente relación entre la descripción cinética quími

ca dada en términos de las constantes de rapidez k y la descripción termodinámica en términos de \bar{S} ó del coeficiente λ_{rr} .

$$\frac{1}{\bar{S}_{z_1, z_2}} = \left[k_{12} (C_A^{eq} + C_B^{eq}) + k_{21} (C_C^{eq} + C_D^{eq}) \right] \quad 3.32$$

6

$$\lambda_{rr} = P_0 T_0 \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial A} \right)_{z_1, z_2} \left[k_{12} (C_A^{eq} + C_B^{eq}) + k_{21} (C_C^{eq} + C_D^{eq}) \right] \quad 3.33$$

Queda aún por verse una forma explícita de la derivada $\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial A} \right)_{z_1, z_2}$. Para hacer ésto, se supondrá por simplicidad que el fluido es ideal en el sentido de que los potenciales químicos de las especies que lo constituyen son de la siguiente forma⁽⁸⁾,

$$\bar{\mu}_k = \bar{\mu}_k^0 (y_1, y_2) + RT \ln \frac{C_k^{eq}}{C} \quad 3.34$$

en donde $\bar{\mu}_k^0$ es el potencial químico estándar por mol de la especie k , y que depende exclusivamente de las variables intensivas y_1, y_2 . De haber considerado un sistema no ideal, el argumento del logaritmo hubiera sido la actividad $a_k \equiv C_k^{eq} f_k$, siendo f_k el coeficiente de fugacidad. Las definiciones A.3 y 3.34 junto con 2.6, A.1 y A.2 conducen a

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \bar{S}} \right)_{y_1, y_2} = RT P F^2 \sum \frac{\bar{\mu}_k^2}{C_k^{eq}} \quad 3.35$$

Esta ecuación nos proporciona un modo para evaluar, a partir de datos de equilibrio los términos químicos sin tener que recurrir al conocimiento previo de λ_{rr} y de \bar{S}_{z_1, z_2} .

La substitución de 3.35 en 3.33 (véase apéndice A) dá como resultado la expresión usual para el coeficiente de transporte propio de la reacción quí-

mica, a saber

$$\bar{h}_{rr} = \frac{h_{12}}{R} C_c^{c_1} C_D^{c_2} = \frac{h_{12}}{R} C_A^{c_1} C_B^{c_2}$$

3.36

Otra forma de obtener la ecuación 3.35⁽⁴⁾ consiste en incluir las definiciones 2.7 y 3.34 en 3.31, hacer uso también de la constante de equilibrio y linealizar la afinidad. No es sorprendente que se obtengan los mismos resultados tanto si se linealiza la fuerza termodinámica como si se linealiza el flujo correspondiente.

Las mediciones sucesivas de la variable adecuada una vez que las variables externas permanecen constantes, conduce a una ecuación de relajación, la 3.16 en donde la correspondiente posición del equilibrio permanece sin cambio. De esta manera, a lo largo de esta sección, se ignoraron los posibles cambios de la posición del equilibrio implícitos en la función $\xi_0(t)$ de la ecuación 3.14. En principio la forma de dicha función no está restringida. Sin embargo su elección se ve limitada tanto por la complejidad matemática para hallar una solución particular de 3.14 como por la facilidad de reproducirla experimentalmente con un grado razonable de fidelidad. Las ondas sonoras que viajan por un fluido en el que existen equilibrios internos resultan ser una de las tantas posibles formas explícitas de la función $\xi_0(t)$ (1). La solución de la ec. 3.14 en estas circunstancias mostrará cómo el tiempo de relajamiento es susceptible de medición utilizando el hecho de que el sonido se atenúa. Parece conveniente sin embargo posponer esta discusión hasta la sección 5 y describir en la que sigue las principales características de la propagación del sonido en fluidos.

4. Propagación del Sonido en Fluidos.

Se denomina sonido de manera cualitativa al desplazamiento oscilatorio longitudinal de las moléculas que forman la materia con respecto a sus posiciones promedio de equilibrio. Tales desplazamientos son por ellos mismos un movimiento colectivo y ordenado que se impone a las moléculas además de su movimiento térmico o caótico. Desde un punto de vista fenomenológico esta situación física se formula como una oscilación armónica de las propiedades de la partícula fluida. Esto quiere decir que para la propiedad Z se tiene que

$$Z = Z_A \exp i \{ \vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t \}$$

4.1

aquí Z_A representa la máxima desviación de la propiedad Z , ω la frecuencia circular, \vec{r} el vector de posición, t el tiempo, i la unidad imaginaria y \vec{k} el vector de onda complejo definido como

$$\vec{k} \equiv \vec{k} + i\gamma$$

4.2

en donde \vec{k} es el vector de onda real y γ una cantidad real llamada coeficiente de atenuación de la amplitud de la onda por unidad de longitud. Se ve de las ecuaciones anteriores que γ modula la intensidad a lo largo de la dirección de avance de la onda,

$$Z(\vec{r}) \sim Z_A e^{-\gamma \cdot \vec{r}}$$

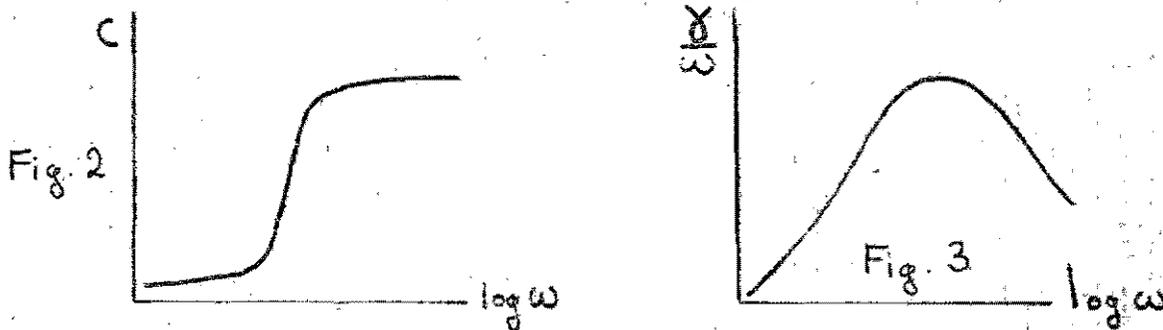
4.3

La magnitud del coeficiente γ está definida como ⁽⁹⁾ la razón entre la energía disipada por unidad de tiempo \dot{E} y la energía promedio de la onda \bar{E} multiplicada por la rapidez de propagación C ,

$$\gamma \equiv \frac{\dot{E}}{C \bar{E}}$$

4.4

La evidencia experimental⁽¹¹⁾ es que las ondas sonoras se atenúan y se dispersan, es decir se encuentra que $C \equiv \frac{\omega}{k}$ varía dentro de intervalos bien definidos de la frecuencia para cada fluido. Los resultados experimentales se resumen en forma esquemática en las figuras 2 y 3



La hidrodinámica clásica describe la propagación de las ondas sonoras bajo la aproximación acústica, consistente en suponer que la intensidad es pequeña⁽⁹⁾. Dicho de otra manera, la densidad, la presión y la velocidad hidrodinámica de la partícula fluida se desvían poco de sus valores de equilibrio. Esta aproximación coincide con la de cercanía del equilibrio discutida en la sección anterior. Se expresa también requiriendo que el número de Mach, a saber la relación entre $|\tilde{u}|/c$ sea mucho menor que la unidad. Así pues, las ondas de choque no se consideran en esta discusión. El valor de la variable Z , se expresará como en la sección 3, en términos de su desviación \tilde{Z} respecto de su valor constante de equilibrio Z_0 , esto es

$$Z \equiv Z_0 + \tilde{Z} \quad 4.5$$

El juego de ecuaciones hidrodinámicas linealizadas que describen la propagación acústica es el siguiente,

Ecuación de conservación de la masa,

$$\rho_0 \frac{\partial}{\partial t} \tilde{v} = \text{div } \tilde{u} \quad 4.6$$

Ecuación de conservación de la cantidad de movimiento,

$$\rho \frac{\partial \tilde{u}}{\partial t} = -g \text{grad } \tilde{p} + \eta \Delta \tilde{u} + \left(\frac{1}{3}\eta + \gamma\right) g \text{grad div } \tilde{u}$$

4.7

aquí, η es la viscosidad cortante y $\gamma = \frac{1}{3}\eta$ la viscosidad volumétrica y Δ el operador de Laplace.

Ecuación de balance de energía,

$$\rho \frac{\partial \tilde{E}}{\partial t} = -\rho_0 \rho \frac{\partial \tilde{v}}{\partial t} + \lambda \Delta T$$

4.8

aquí \tilde{E} denota a la energía interna específica y λ a la conductividad térmica.

Ecuación de Gibbs,

$$T_0 \frac{\partial \tilde{s}}{\partial t} = \frac{\partial \tilde{E}}{\partial t} + p_0 \frac{\partial}{\partial t} \tilde{v}$$

4.9

Ecuaciones de estado,

$$\tilde{p} - p_0 = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s (v - v_0) + \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v (s - s_0)$$

4.10

$$\tilde{T} - T_0 = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s (v - v_0) + \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v (s - s_0)$$

4.11

La substitución de la variación armónica de las variables \tilde{p} , \tilde{T} , \tilde{s} , \tilde{E} y \tilde{u} , dada por 4.1 en el juego de ecuaciones 4.6 a 4.11 da como resultado polinomios de orden cuarto en los coeficientes de transporte para las cantidades k y γ ⁽¹⁰⁾. A primer orden en los coeficientes de transporte estos polinomios se reducen a las siguientes fórmulas conocidas como aproximación de Stokes y Kirchhoff ⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾

$$\gamma_{sk} = \frac{\omega^2}{250 C_0^3} \left\{ \frac{4}{3} \eta + \rho + \lambda \left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p} \right) \right\}$$

4.12

y

$$C_0 = \frac{\omega}{k}$$

en donde $C_0 = \left[\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s \right]^{1/2}$ es la velocidad de sonido adiabática de Laplace, C_v y C_p los calores específicos a volumen y presión constantes respectivamente.

Se ha arguido ⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ que los polinomios completos no predicen la evidencia experimental, resumida en las figuras 2 y 3. En cuanto a γ_{sk} , ésta predice correctamente los resultados experimentales sólo para fluidos monatómicos, en general el valor predicho por 4.12 siempre es menor, por dos o tres órdenes de magnitud, que el resultado experimental ⁽¹¹⁾⁽¹²⁾. También se encuentra que la dependencia en ω^2 es cierta sólo a bajas frecuencias.

En 1920, a sugerencia de Nernst, Einstein propuso ⁽¹³⁾ medir la rapidez de disociación del $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ gaseoso utilizando mediciones de absorción de sonido. No fué sino hasta 1953 cuando se hizo el experimento ⁽¹⁴⁾. La proposición de Einstein implica el concepto general de relajamiento para explicar la discrepancia ($\gamma_{exp} - \gamma_{sk}$) de la siguiente manera. Siendo la hidrodinámica clásica una teoría de medio continuo, no toma en cuenta el hecho de que las moléculas que constituyen el fluido pueden estar distribuidas en diversos niveles energéticos y que tal distribución implica la existencia de equilibrios entre ellos. Así, la hidrodinámica clásica ignora la posibilidad de que dichos equilibrios no sean siempre susceptibles de ajustarse a las oscilaciones impuestas al fluido, y menos aun que tal desajuste conduzca eventualmente a la disipación de energía de la onda.

de empaquetamiento de las moléculas, cada uno caracterizado por una energía diferente. En el caso del agua, se trata entonces de un relajamiento "compresional". Los valores de γ calculados por Hall concuerdan muy bien con

$$\chi_{sk} = \frac{\omega^2}{25.0 c_0^3} \left\{ \frac{4}{3} \eta + \rho + \lambda \left(\frac{1}{c_v} - \frac{1}{c_p} \right) \right\}$$

4.12

y

$$c_0 = \frac{\omega}{k}$$

en donde $c_0 = \left[\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s \right]^{1/2}$ es la velocidad de sonido adiabática de Laplace, c_v y c_p los calores específicos a volumen y presión constantes respectivamente..

Se ha arguido ⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ que los polinomios completos no predicen la evidencia experimental, resumida en las figuras 2 y 3. En cuanto a χ_{sk} , ésta predice correctamente los resultados experimentales sólo para fluidos monatómicos, en general el valor predicho por 4.12 siempre es menor, por dos o tres órdenes de magnitud, que el resultado experimental ⁽¹¹⁾⁽¹²⁾. También se encuentra que la dependencia en ω^2 es cierta sólo a bajas frecuencias.

En 1920, a sugerencia de Nernst, Einstein propuso ⁽¹³⁾ medir la rapidez de disociación del $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ gaseoso utilizando mediciones de absorción de sonido. No fué sino hasta 1953 cuando se hizo el experimento ⁽¹⁴⁾. La proposición de Einstein implica el concepto general de relajamiento para explicar la discrepancia $(\chi_{exp} - \chi_{sk})$ de la siguiente manera. Siendo la hidrodinámica clásica una teoría de medio continuo, no toma en cuenta el hecho de que las moléculas que constituyen el fluido pueden estar distribuidas en diversos niveles energéticos y que tal distribución implica la existencia de equilibrios entre ellos. Así, la hidrodinámica clásica ignora la posibilidad de que dichos equilibrios no sean siempre susceptibles de ajustarse a las oscilaciones impuestas al fluido, y menos aún que tal desajuste conduzca eventualmente a la disipación de energía de la onda.

$$\gamma_{sk} = \frac{\omega^2}{2\beta_0 c_0^3} \left\{ \frac{4}{3} \eta + \beta + \lambda \left(\frac{1}{c_v} - \frac{1}{c_p} \right) \right\}$$

4.12

y

$$c_0 = \frac{\omega}{k}$$

en donde $c_0 = \left[\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s \right]^{1/2}$ es la velocidad de sonido adiabática de Laplace, c_v y c_p los calores específicos a volumen y presión constantes respectivamente..

Se ha argüido ⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ que los polinomios completos no predicen la evidencia experimental, resumida en las figuras 2 y 3. En cuanto a γ_{sk} , ésta predice correctamente los resultados experimentales sólo para fluidos monatómicos, en general el valor predicho por 4.12 siempre es menor, por dos o tres órdenes de magnitud, que el resultado experimental ⁽¹¹⁾⁽¹²⁾. También se encuentra que la dependencia en ω^2 es cierta sólo a bajas frecuencias.

En 1920, a sugerencia de Nerust, Einstein propuso ⁽¹³⁾ medir la rapidez de disociación del $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ gaseoso utilizando mediciones de absorción de sonido. No fué sino hasta 1953 cuando se hizo el experimento ⁽¹⁴⁾. La proposición de Einstein implica el concepto general de relajamiento para explicar la discrepancia ($\gamma_{exp} - \gamma_{sk}$) de la siguiente manera. Siendo la hidrodinámica clásica una teoría de medio continuo, no toma en cuenta el hecho de que las moléculas que constituyen el fluido pueden estar distribuidas en diversos niveles energéticos y que tal distribución implica la existencia de equilibrios entre ellos. Así, la hidrodinámica clásica ignora la posibilidad de que dichos equilibrios no sean siempre susceptibles de ajustarse a las oscilaciones impuestas al fluido, y menos aún que tal desajuste conduzca eventualmente a la disipación de energía de la onda.

En 1928, Hertzfeld y Rice⁽¹⁵⁾ propusieron que el exceso de absorción, es decir $(\gamma_{exp} - \gamma_{th})$ era debido al hecho de que las energías translacional y rotacional de las moléculas se ven aumentadas con una rapidez mayor que la energía asociada con los grados de libertad vibracionales, causando con ello un estado de desequilibrio interno.

Ellos propusieron además que esta situación relaja al equilibrio de nuevo, de acuerdo con la siguiente ecuación

$$\frac{\partial T_e}{\partial t} = -\frac{1}{\tau} (T_e - T_i)$$

4.14

en donde T_e y T_i son las temperaturas asociadas con los grados de libertad externos e internos respectivamente. Hemos ya visto en la sección 3 que τ es una propiedad intrínseca del proceso de relajamiento implicado. Constituye una referencia para calificar a las frecuencias sonoras como altas o bajas. Si se toma a 4.14 como otro miembro adicional del juego de ecuaciones formado por 4.7, 4.8 y 4.10, junto con una ecuación adicional de balance de energía interna, se ve que esta relajación "térmica" es un ejemplo específico de relajamiento en general. A primer orden en los coeficientes y a bajas frecuencias i.e. a $\omega\tau \ll 1$, Hertzfeld y Rice obtuvieron expresiones para $\gamma(\omega)$ y $k(\omega)$ que predicen correctamente los datos experimentales de diversos gases poliatómicos.

El asunto sin embargo no era del todo satisfactorio. Por ejemplo el exceso de atenuación en agua no es justificable en términos de relajamiento térmico. En 1947, L. Hall⁽¹⁶⁾ propuso que el equilibrio perturbado por las ondas sonoras en el agua era el correspondiente a la existencia de dos tipos de empaquetamiento de las moléculas, cada uno caracterizado por una energía diferente. En el caso del agua, se trata entonces de un relajamiento "compresional". Los valores de γ calculados por Hall concuerdan muy bien con

el experimento.

En 1940 Tisza señaló ⁽¹⁷⁾ que el exceso de atenuación podría atribuirse al coeficiente de viscosidad volumétrica que aparece en 4.12; por falta de información adicional, Stokes había supuesto que dicha viscosidad era nula ⁽¹⁸⁾. Así la medición de γ_{exp} y su comparación con el valor calculado γ_{SK} se convirtió en el método ad hoc para medir viscosidad volumétrica ⁽¹²⁾, y este coeficiente cuyo significado no es del todo claro ⁽¹⁹⁾, se interpretó como macroscópicamente equivalente a un proceso de relajamiento interno ^{(9)*}. La verdad es que todavía nos vemos enfrentados con una situación en la que los valores de γ_{exp} no han sido explicados de manera general por ningún modelo teórico. No es adecuado proseguir con este tema sino hasta haber tomado en cuenta la interacción simultánea entre ondas sonoras, propiedades de transporte y fenómenos de relajamiento. En las siguientes dos secciones se abordará el tema central de este trabajo, a saber, primero, de qué manera ocurre que el tiempo de relajamiento químico se puede conocer vía mediciones de atenuación y dispersión de sonido, y segundo, la influencia de las propiedades de transporte sobre dicha medición y la validez de la medición de la viscosidad volumétrica.

* El lenguaje empleado en la literatura es vago en el sentido de que muchos autores llaman relajamiento químico indiscriminadamente al térmico y a una reacción química verdadera.

5. Medición del tiempo de relajamiento químico.

Se han discutido en las secciones 2 y 3 los conceptos de equilibrio interno y de proceso de relajamiento en un fluido. En la sección 4 se ha descrito cómo la ocurrencia de un proceso de relajamiento interno, ya sea térmico o compresional se ha incorporado a la descripción hidrodinámica clásica para obtener un coeficiente de atenuación de sonido acorde con los resultados experimentales. En esta sección, se discute la atenuación y dispersión del sonido en un fluido que relaja químicamente en ausencia de cualquier otro proceso disipativo. De hecho se continúa aquí la discusión de la idea presentada al final de la sección 3, a saber, que cuando una onda viaja a través de un fluido en el que existe un equilibrio químico interno, la posición de dicho equilibrio $\xi(t)$ de la ecuación 3.13 oscila armónicamente en el tiempo (1). Dicha ecuación toma entonces la forma

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = -\frac{1}{\tau} \left\{ \xi(t) - \xi_0 e^{-i\omega t} \right\}$$

5.1

Cabe mencionar que esta ecuación fue justificada intuitivamente por Landau (9). Su solución proporciona la relación entre la desviación verdadera ξ , y el desplazamiento en equilibrio o en fase con la onda, ξ_0 , del grado de avance, esto es

$$\xi_0 = \frac{\xi}{1 - i\omega\tau}$$

5.2

Lo que interesa aquí es ver cuáles son las posibles consecuencias de esta última ecuación sobre la velocidad de fase de la onda $C = \frac{\omega}{k}$. Para ello conviene escribir la siguiente relación,

$$\frac{\partial \xi_0}{\partial \omega} = \frac{1}{1 - i\omega\tau} \frac{\partial \xi_0}{\partial \omega}$$

5.3a

o bien, haciendo uso del concepto de propiedad termodinámica verdadera definido en la ec. 2.13,

$$\frac{\tilde{v}}{v} = \frac{1}{1 - i\omega\tau} \left(\frac{\partial \xi}{\partial v} \right)_{s,A} \quad 5.3b$$

Por otro lado, una expansión en serie de Taylor de la presión en términos de las variables independientes (v, ξ, s) , a s constante,

$$\tilde{p} = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\xi,s} \tilde{v} + \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{v,s} \tilde{\xi} \quad 5.4$$

permite substituir $\tilde{\xi}/v$ por \tilde{p}/v en 5.3 y obtener,

$$\frac{\tilde{p}}{v} = \frac{1}{1 - i\omega\tau_{v,s}} \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\xi,s} + \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{v,s} \left(\frac{\partial \xi}{\partial v} \right)_{s,A} - i\omega\tau_{v,s} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\xi,s} \right\} \quad 5.5$$

o bien, haciendo uso de la identidad 2.5,

$$\frac{\tilde{p}}{v} = \frac{1}{1 - i\omega\tau_{v,s}} \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{s,A} - i\omega\tau_{v,s} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\xi,s} \right\} \quad 5.6$$

De tratarse de un fluido no restringido internamente, $\tau = 0$, ó de un proceso de relajación muy rápido, para el cual $\omega\tau \ll 1$, la ec. 5.6 se reduce a

$$\tilde{p} = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{s,A} \tilde{v} \quad 5.7$$

lo que quiere decir que el fluido se encuentra en todo instante en equilibrio con las variables externas. Si por el contrario se tratara de un proceso interno muy lento, $\omega\tau_{v,s} \gg 1$, la ecuación 5.6 se reduce a

$$\tilde{p} = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{s, \xi} \tilde{v}$$

5.8

lo que indica que el proceso interno permanece fijo con respecto a las variables externas que cambian demasiado rápido para él. En términos de esta última derivada, se suele definir una velocidad "congelada" del sonido, en analogía con la velocidad termodinámica, esto es,

$$c_{\infty} \equiv \left[-\frac{1}{\rho^2} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{s, \xi} \right]^{1/2}$$

5.9

La ecuación 5.6 se puede escribir después de separar la parte real de la imaginaria de la siguiente manera,

$$\frac{\tilde{p}}{\tilde{v}} = \frac{-\rho_0^2 (C_0^2 + C_{\infty}^2 \omega^2 \mathcal{T}_{ys})}{1 + \omega^2 \mathcal{T}_{ys}^2} + i \frac{\rho_0^2 (C_{\infty}^2 - C_0^2) \omega \mathcal{T}_{ys}}{1 + \omega^2 \mathcal{T}_{ys}^2}$$

5.10

Es importante hacer notar que el producto $\mathcal{T}_{ys} \ell_{cr}$ está contenido en la parte imaginaria de 5.10 a través de la diferencia de las velocidades al cuadrado. De hecho esta diferencia no es otra cosa sino un término químico, en efecto la sustitución de 3.17 en 2.12 como resultado

$$C_{\infty}^2 - C_0^2 = \frac{1}{\rho^2} \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial v} \right)_{s, A}^2 \frac{\rho_0 T_0}{\mathcal{T}_{ys} \ell_{cr}} \right\}$$

5.11

en donde haciendo uso de la regla cíclica, de la definición 3.17 y de la

relación de Maxwell $\left(\frac{\partial A}{\partial v} \right)_{s, A} = - \left(\frac{\partial E}{\partial A} \right)_{s, v}$ se ve que se cumple la igualdad.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{A,S} = \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{A,S} \frac{\ln \gamma_{\text{rel}}}{T_0 \rho_0}$$

Para ver formalmente cómo el proceso de relajación causa atenuación y dispersión basta saber cómo se modifica el cociente ω/k . Con este fin, notamos que de acuerdo con la hidrodinámica clásica, la razón entre las variaciones de la presión y el volumen, satisface que,

$$\frac{\omega}{k} = -\frac{\tilde{P}}{\rho_0^2 \tilde{V}} = C_0^2$$

5.12

Al tomar en cuenta procesos disipativos, la relación ω/k se convierte en una cantidad compleja en cuya parte imaginaria aparecen los coeficientes de transporte. Es esta parte la que da lugar a la atenuación. En vista de esto, se asegura como válida la extrapolación de 5.12 al caso en el que el único proceso disipativo sea de relajación, o sea se asegura que,

$$-\frac{\omega^2}{k \cdot k} = \frac{\tilde{P}}{\rho_0^2 \tilde{V}} = \frac{-(C_0^2 + C_{\infty}^2 \omega^2 \tau^2)}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{(C_{\infty}^2 - C_0^2) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

5.13

en donde \tilde{K} es el vector de onda complejo que obedece a la definición 4.2. Las expresiones resultantes para las funciones $k(\omega)$ y $\gamma(\omega)$ son las siguientes

$$\left. \begin{array}{l} k \\ \gamma \end{array} \right\} = \frac{\omega \rho_0}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{\text{Re}}{\text{Re}^2 + \text{Im}^2} + \left[\frac{1}{\text{Re}^2 + \text{Im}^2} \right]^{1/2} \right\}^{1/2}$$

5.14

en donde se han utilizado las definiciones siguientes,

$$\text{Re} \equiv \frac{-\rho_0^2 (C_0^2 + C_{\infty}^2 \omega^2 \tau^2)}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

5.15

y

$$I_m \equiv \frac{\beta_0^2 (C_{\infty}^2 - C_0^2) \omega S_{us}}{1 + \omega^2 S^2} \quad 5.16$$

Las expresiones 5.14, se suelen simplificar, aduciendo que en la gran mayoría de las situaciones experimentales se cumple que $I_m^2 \ll |R_m|^{(20)}$, lo que permite ignorar I_m^2 .

Desde el punto de vista del orden en los gradientes que dan lugar a procesos disipativos esta aproximación equivale a considerar que la parte imaginaria contiene un coeficiente de transporte $(9)(4)(5)$ y a su cuadrado como un término de segundo orden de pequeñez (para una plausible justificación de esta interpretación véase el Apéndice B). Bajo esta aproximación se obtiene que

$$\frac{\omega^2}{k^2} \equiv C^2 = \frac{C_0^2 + \omega^2 S_{us}^2 C_{\infty}^2}{1 + \omega^2 S_{\omega,s}^2} \quad 5.17$$

y que

$$\gamma = \frac{1}{2} \frac{\omega^2 S_{us} (C_{\infty}^2 - C_0^2)}{(C_0^2 + \omega^2 S_{us}^2 C_{\infty}^2) \left[\frac{C_0^2 + C_{\infty}^2 \omega^2 S_{us}^2}{1 + \omega^2 S^2} \right]} \quad 5.18$$

La absorción se expresa más comúnmente en términos del coeficiente de atenuación por unidad de longitud de onda μ ,

$$\mu \equiv \frac{2\pi}{k} \gamma \quad 5.19$$

6

$$\mu = \frac{(C_{\infty}^2 - C_0^2) \pi \omega S_{us}}{[C_0^2 + C_{\infty}^2 \omega^2 S_{us}^2]} = \frac{\left(\frac{C_{\infty}^2 - C_0^2}{C_0^2} \right) \pi \omega S_{us}}{1 + \frac{C_{\infty}^2}{C_0^2} \omega^2 S_{us}^2} \quad 5.20$$

Esta ecuación tiene un máximo en $\omega \tau_{45} = \frac{C_0}{C_{\infty}} = \frac{1}{(1+M)^2}$ o bien, si se define ⁽⁵⁾ un nuevo tiempo de relajamiento τ_m como sigue

$$\tau_m \equiv \tau_{45} \frac{C_0}{C_{\infty}} \equiv \tau_{45} (1+M)^2 \quad 5.21$$

la ecuación 5.16 toma la forma

$$\mu = \frac{M \tau \omega \tau_m}{(M+1)^2 (1 + \omega^2 \tau_m^2)} \quad 5.22$$

cuyo máximo ocurre en $\omega \tau_m = 1$. Así pues la lectura directa de la gráfica de los valores experimentales de γ vs $\log \omega$ nos da τ_m . De 5.21 y con la ayuda de las relaciones termodinámicas que conectan a los distintos tiempos de relajamiento, se puede hallar cualesquiera de ellos. La ecuación 3.18 a su vez proporcionan el valor del coeficiente de transporte λ_{rr} . Las constantes de rapidez pueden hallarse ya sea utilizando 3.32 ó 3.36 junto con el conocimiento de la constante de equilibrio de la reacción.

Por razones de claridad en la exposición, la versión presentada hasta aquí del fenómeno de atenuación de sonido en un fluido relajante es una versión simplificada. Se han ignorado varios aspectos importantes del problema. En primer lugar, se ha considerado únicamente un proceso de relajamiento químico. Para el caso más complicado y realista de varias reacciones elementales, soluciones no ideales, etc., el lector interesado podrá consultar la monografía ⁽¹⁾ de Eigen o las referencias (21), (22) y (23). El segundo aspecto es que no se han considerado las propiedades de transporte del fluido. En la sección siguiente se tratará este segundo problema y se discutirán sus consecuencias sobre la validez de la medición tanto del coeficiente de viscosidad volumétrica como del tiempo de relajamiento.

6. Propiedades de Transporte

Desde el punto de vista de la termodinámica irreversible, la descripción hidrodinámica clásica resumida en la primera parte de la sección 4, y la de relajamiento químico resumida en la sección 5, son incompletas. Conviendría incluir primero que todo variables tanto externas como internas, esto es, la ec. 4.9 debe escribirse como la 3.1. Junto con esto, se requieren términos adicionales en las ecs. 4.10 y 4.11 que tomen en cuenta al grado de avance, como variable adicional, es decir, $\left(\frac{\partial P}{\partial \xi}\right)_{T, S}$ y $\left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{P, S}$ además de incluir por lo menos una ecuación de estado más y la relación fenomenológica de la reacción dada por la ec. 3.8. Este procedimiento es análogo al llevado a cabo por Hertzfeld y Rice⁽¹⁵⁾, excepto que ellos lo aplicaron para la relajación térmica en gases, en vez de a la relajación química en fluidos. Esto ha sido hecho ya⁽⁴⁾⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾ y para el régimen de bajas frecuencias uno encuentra que los efectos de los procesos de transporte y de relajación química* se suman linealmente, para dar lugar al siguiente coeficiente de atenuación,

$$\gamma = \frac{\omega^2}{2\rho c_0^3} \left\{ \frac{4}{3}\eta + \rho + \lambda \left(\frac{1}{c_p} - \frac{1}{c_v} \right) + \frac{T_0}{\lambda_{T, S}} \left(\frac{\partial \xi}{\partial U} \right)_{T, S}^2 \right\}$$

6.1

en donde λ representa la conductividad térmica del fluido.

El último término en la ec. 6.1 ha sido denominado "viscosidad volumétrica efectiva"⁽⁹⁾⁽¹⁶⁾⁽¹²⁾ (véase apéndice B), tratando de explicar con él el exceso de atenuación sonora. Sin embargo, esto no es del todo correcto, pues de acuerdo con el principio de Onsager-Curie deben tomarse en cuenta los térmi

* Una presentación moderna de la influencia de las propiedades de transporte y relajación térmica específicamente, sobre la propagación de sonido en gases está dada en la ref. (24).

nos cruzados que acoplan (en un medio isotrópico) las corrientes con las fuerzas del mismo carácter tensorial. Así, se deben incluir en la descripción, las ecs. completas 3.6 y 3.7⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾, en vez de la ec. 3.8 como se verá a continuación (sección 6.a). Muchos autores han reconocido la existencia de tales coeficientes viscoreactivos λ_{vr} , pero los han supuesto despreciables a priori y en consecuencia los han ignorado en sus cálculos. La importancia de tales coeficientes, dentro de la descripción del fenómeno de absorción de sonido, puede apreciarse mirando la relación entre la traza del tensor de esfuerzos completo, $t_{ij} = p\delta_{ij} + \mathcal{A}_{ij}$, de un fluido relajante, la rapidez de deformación y la afinidad que se deduce como consecuencia de 3.7,

$$\bar{p} = \frac{1}{3} t_{ii} = p + \frac{\rho}{\rho_0} \frac{dp}{dt} - \frac{\rho_r}{T} A$$

6.2

en donde aparecen en pie de igualdad con respecto a la viscosidad volumétrica ρ . Aquí \bar{p} es la presión media y, p la presión termodinámica. Así pues, a continuación se presenta la deducción de la relación de dispersión de ondas sonoras en un fluido relajante en el que ocurren procesos de disipación viscosa y una reacción química de una sola etapa incluyendo los mencionados términos viscoreactivos. El método que se ha seguido es el debido a de Groot y Mazur y se pretende contestar a las siguientes preguntas: ¿Invalida la ocurrencia simultánea de un proceso viscoso, la determinación del tiempo de relajamiento de la reacción? ¿Es válida la medición usual (12)(16)(17) de la viscosidad volumétrica a bajas frecuencias?

Las ecuaciones iniciales son las siguientes. Conservación de la masa total,

$$\rho \frac{d\mathbf{u}}{dt} = \text{div } \bar{\mathbf{u}}$$

6.3

Conservación del ímpetu lineal,

$$\rho \frac{d\vec{u}}{dt} = -\text{div} \left[p \underline{\underline{1}} + \Pi \underline{\underline{1}} + \overset{\circ}{\overset{\circ}{\mathbb{J}}} \right]$$

6.4

en donde $\underline{\underline{1}}$ representa el tensor unidad, Π un escalar igual a un tercio de la traza del tensor de esfuerzos viscosos y $\overset{\circ}{\overset{\circ}{\mathbb{J}}}$ su parte simétrica.

La ecuación para la entropía de Gibbs

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{de}{dt} + p du - A \frac{d\xi}{dt}$$

6.5

La ecuación de balance de la energía interna,

$$\rho \frac{de}{dt} = - (p + \Pi) \text{div} \vec{u} - \overset{\circ}{\overset{\circ}{\mathbb{J}}} : (\text{Grad} \vec{u})^s - \text{div} \vec{J}_q$$

6.6

en donde $(\text{Grad} \vec{u})^s$ es la parte simétrica sin traza del gradiente de velocidad y \vec{J}_q el flujo de calor. Para una mezcla reaccionante es necesario añadir la ecuación de balance de masa de una de las reactantes, a saber

$$\rho \frac{dn_k}{dt} = -\text{div} \vec{J}_k + \nu_k J$$

6.7

en donde \vec{J}_k es el flujo de difusión de la especie k y J la velocidad de la reacción. Por razón de simplicidad en el cálculo, no se tomará en cuenta explícitamente la contribución difusiva a la disipación de energía acústica que se espera tenga lugar en una mezcla multicomponente. La forma general de esta contribución es conocida⁽²⁵⁾ y es más pequeña que la viscosa por lo menos para líquidos.⁽²⁶⁾ Además la difusión no está acoplada termodinámicamente a la relajación interna en el sentido implicado por las ecs. 3.5.

En consecuencia, 6.7 se reduce a

$$\rho \frac{dn_k}{dt} = \nu_k J$$

6.8

o bien, tomando la definición 2.6 en cuenta,

$$\rho \frac{d\mathbf{f}}{dt} = \mathbf{J} \quad 6.9$$

Las ecuaciones constitutivas lineales que obedecen los flujos termodinámicos de las ecuaciones anteriores son, las ecs. 3.6 y 3.7 para $\mathbf{\pi}$ y \mathbf{J} respectivamente, la ley de Fourier,

$$\vec{J}_q = -\lambda \text{grad } T \quad 6.10$$

y la ley de Navier-Newton,

$$\mathbf{\pi}_s = -2\eta (\text{Grad } \mathbf{u})^s \quad 6.11$$

Son necesarias además tres ecuaciones de estado que se han escogido como

$$\begin{aligned} p &= p(v, \xi, s) \\ A &= A(v, \xi, s) \\ T &= T(v, \xi, s) \end{aligned} \quad 6.12$$

Para resolver el sistema de ecuaciones 6.3-6.6, 6.9 y 6.12 (habiendo substituido previamente en ellas las ecs. 3.6, 3.7, 6.10 y 6.11 de los flujos considerados), se linealiza como se indicó en la sección 4, con lo que se transforma en un conjunto de ecuaciones análogo al que aparece en dicha sección, y se toma la transformada de Fourier de las variables hidrodinámicas $\tilde{\mathbf{z}}$, definida como sigue,

$$\tilde{\mathbf{z}}(\vec{k}, \omega) = \int d\vec{\sigma} \int dt \tilde{\mathbf{z}}(\vec{\sigma}, t) \exp\{i\omega t - i\vec{k} \cdot \vec{\sigma}\}$$

en donde \vec{r} denota el vector de posición, \vec{k} el vector de onda definido en la ec. 4.2. Físicamente esto significa que la cantidad $\hat{z}(\vec{r}, t)$ que oscila en torno a un valor de equilibrio está considerada como una superposición de ondas armónicas de amplitud amortiguada $\hat{\chi}(\vec{k}, \omega) \exp(-\gamma \cdot \vec{r})$. La aplicación de 6.13 conduce al siguiente conjunto de ecuaciones algebraicas,

$$\omega \rho_0 \hat{v} = -\vec{k} \cdot \hat{u} \quad 6.14$$

$$i\omega \rho_0 \hat{u} = i\vec{k} \hat{p} + \eta (\vec{k} \cdot \vec{k}) \hat{u} + \left(\frac{1}{3}\eta + \rho\right) \vec{k} (\vec{k} \cdot \hat{u}) - i\vec{k} \frac{\rho_0 \nu}{T_0} \hat{A} \quad 6.15$$

$$T \hat{s} = \hat{e} + \rho \hat{v} \quad 6.16$$

$$\omega \rho_0 \hat{e} = -\rho_0 \rho_0 \omega \hat{v} - i\lambda \vec{k} \cdot \vec{k} \hat{T} \quad 6.17$$

$$-i\omega \hat{\xi} = -\frac{\rho_0 \nu}{T_0} \hat{A} + \frac{\rho_0 \nu}{T_0} i\omega \hat{v} \quad 6.18$$

$$\hat{p} = \left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{u, s} \hat{\xi} + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\xi, s} \hat{v} + \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_{\xi, v} \hat{s} \quad 6.19$$

$$\hat{A} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{u, s} \hat{\xi} + \left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_{\xi, s} \hat{v} + \left(\frac{\partial A}{\partial s}\right)_{\xi, v} \hat{s} \quad 6.20$$

$$\hat{T} = \left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{u, s} \hat{\xi} + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{\xi, s} \hat{v} + \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_{\xi, v} \hat{s} \quad 6.21$$

Para expresar la solución de este sistema homogéneo de ecuaciones, se puede escoger como variable conocida a cualquiera de las incógnitas $\hat{S}, \hat{V}, \hat{A}, T, \hat{E}, \hat{P}, \hat{U}$. Sin embargo, como se pretende ver la forma cómo se modifica la relación $\frac{w}{k}$, y esto no es otra cosa sino la relación entre la desviación fuera del equilibrio de la presión respecto de la desviación del volumen, la elección que conduce con la mayor economía de álgebra a la información buscada es \hat{V} . Por simple aplicación de la regla de Cramer se obtiene para cada incógnita una solución de la forma,

$$\hat{Z} = \hat{K}_z \hat{V}$$

6.22

La cantidad \hat{K}_z que relaciona en forma lineal las transformadas de Fourier de desviaciones de variables termodinámicas, es un ejemplo de las matrices de susceptibilidad generalizada definidas en mecánica estadística⁽⁴⁾. En un contexto fenomenológico, se puede pensar que desempeñan un papel, cuando el sistema es sacado del equilibrio, semejante al que juegan las derivadas termodinámicas cuando las variables cambian cuasiestáticamente. En la literatura relacionada con propagación de sonido desafortunadamente es común llamar a estas cantidades "propiedades termodinámicas dependientes de la frecuencia". La ec. 5.5 es un ejemplo de susceptibilidad; a bajas frecuencias, se reduce a la propiedad termodinámica de la ec. 5.7 (las susceptibilidades isotérmica, isofónica e isoreactiva se presentan en el apéndice C). Dado que las susceptibilidades son propiedades de no-equilibrio, contienen tanto verdaderas propiedades termodinámicas como propiedades de transporte. La susceptibilidad acústica completa \hat{K}_p , esto es la obtenida tomando en consideración procesos viscosos y relajación, se encuentra que es la siguiente,

$$\frac{\hat{P}}{\hat{V}} = \frac{1}{1 - i\omega\tau} \left\{ \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{S, A=0} - i\omega\tau \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V, S} \frac{\rho_{\infty v}}{T_0} - i\omega\tau \left(\frac{\partial P}{\partial \xi} \right)_{V, S} \right\}$$

6.23

Esta susceptibilidad se reduce de nuevo a bajas frecuencias a la relación de equilibrio 5.7. Sin embargo a altas frecuencias, en contraste con 5.5, no se reduce a la ec. 5.9, sino a la siguiente expresión

$$\frac{\tilde{P}}{\tilde{v}} = \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T,s} - \frac{\rho_0}{T_0} \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_{T,s} \right\} \quad 6.24$$

apareciendo así una abigüedad en la medición de las propiedades congeladas.

En el cálculo que a continuación se presenta para la obtención de las funciones $\chi(\omega)$ y $k(\omega)$, se ha omitido la contribución a la atenuación proveniente de la conducción de calor. La forma de este término está ampliamente reportada en la literatura ^{(26) (25)} en donde se ha mostrado que en general su magnitud es menor que la de la contribución viscosa.

La eliminación de la velocidad hidrodinámica \hat{u} mediante la combinación de las ecuaciones 6.14 y 6.15 da como resultado

$$\hat{p} = - \left\{ \frac{\omega^2}{K \cdot K} \rho_0^2 + i\omega \rho_0 \left(\frac{4}{3}\eta + \rho \right) \right\} \hat{v} + \frac{\rho_0}{T_0} \hat{A} \quad 6.25$$

Se pretende llevar esta ecuación a la forma 6.22 y despejar de ella la velocidad compleja $\frac{\omega^2}{K \cdot K}$ de manera de obtener una relación análoga a 5.13.

Para esto se sustituyen las variables \hat{p} , \hat{A} y $\hat{\xi}$ con las ecuaciones siguientes,

$$\hat{p} = \hat{K}_p \hat{v} \quad (6.22)$$

$$\hat{A} = \frac{\rho_0 \rho_0}{\rho_0} i\omega \hat{v} + i\omega \frac{\rho_0 T_0}{\rho_0} \hat{\xi} \quad (6.18)$$

$$\hat{\xi} = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T,s}}{\left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_{T,s}} \hat{v} + \frac{\hat{K}_p \hat{v}}{\left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_{T,s}} \quad (6.19)$$

obteniéndose que

$$\hat{K}_p \hat{v} = - \left[\frac{\omega^2 s_0^2}{R \cdot R} + i\omega \rho_0 \left(\frac{4}{3} \eta + \theta \right) \right] \hat{v} + \frac{\int_{\text{hor}} \int_{\text{hor}} i\omega \hat{v}}{T_0} + \frac{s_0 T_0 i\omega}{\int_{\text{hor}}} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{u,s} + \frac{R_0}{\left(\frac{\partial p}{\partial E} \right)} \right] \hat{v}$$

o bien, llevando a cabo las multiplicaciones,

$$\hat{K}_p = - \frac{\omega^2 s_0^2}{R \cdot R} - i\omega \rho_0 \left(\frac{4}{3} \eta + \theta \right) + \frac{\int_{\text{hor}} \int_{\text{hor}} i\omega}{T_0^2 \frac{\int_{\text{hor}}}{\rho_0 T_0}} + \frac{i\omega \int_{\text{hor}} \left(\frac{\partial p}{\partial A} \right)_{u,s}}{T_0 \frac{\int_{\text{hor}}}{\rho_0 T_0}} - \frac{\int_{\text{hor}} i\omega K_p}{\rho_0 \left(\frac{\partial v}{\partial u} \right)_{u,s}}$$

de donde se obtiene que la velocidad compleja está dada por

$$\hat{K}_p \left(1 + \frac{i\omega s_0 T_0}{T_0 \left(\frac{\partial v}{\partial u} \right)_{u,s}} \right) + i\omega \rho_0 \left(\frac{4}{3} \eta + \theta \right) - \frac{i\omega \int_{\text{hor}} \left(\frac{\partial p}{\partial A} \right)_{u,s}}{\int_{\text{hor}}} - \frac{\int_{\text{hor}} \int_{\text{hor}} i\omega s_0}{T_0 \int_{\text{hor}}} = - \frac{\omega^2}{R \cdot R} \rho_0^2$$

6.26

Por otra parte, a partir de las ecuaciones 6.18-6.20, se halla que la susceptibilidad acústica (de acuerdo con la definición 6.22) está dada por,

$$\hat{K}_p = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{u,s} + \left(\frac{\partial p}{\partial E} \right)_{u,s} \left(\frac{\partial E}{\partial v} \right)_{u,s} \frac{1}{1 - i\omega s_0} + \frac{\int_{\text{hor}} \left(\frac{\partial p}{\partial E} \right)_{u,s} i\omega s_0}{T_0 \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{u,s} (1 - i\omega s_0)}$$

6.27

La substitución de 6.27 en 6.26 da como resultado

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{u,s} + \left(\frac{\partial p}{\partial E} \right)_{u,s} \left(\frac{\partial E}{\partial v} \right)_{u,s} \frac{1}{1 - i\omega s_0} + \frac{\int_{\text{hor}} \left(\frac{\partial p}{\partial E} \right)_{u,s} i\omega s_0}{T_0 \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{u,s} (1 - i\omega s_0)} - \left(\frac{\partial p}{\partial E} \right)_{u,s} \frac{i\omega s_0 \int_{\text{hor}}}{T_0 (1 - i\omega s_0)} +$$

$$+ \frac{\int_{\text{hor}}^2 \left(\frac{\partial p}{\partial E} \right)_{u,s} i^2 \omega^2 s_0^2}{T_0^2 \left(\frac{\partial E}{\partial v} \right)_{u,s} (1 - i\omega s_0)} + i\omega \rho_0 \left(\frac{4}{3} \eta + \theta \right) + \frac{\int_{\text{hor}} i\omega s_0}{T_0 \left(\frac{\partial A}{\partial u} \right)_{u,s}} = - \frac{\omega^2 \rho_0^2}{R \cdot R}$$

6.28

lo que después de factorizar las partes real e imaginaria se transforma en

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\beta, s} + \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{\beta, s} \left(\frac{\partial \xi}{\partial v} \right)_{\beta, s} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{2 \rho_{ur}}{T_0} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{\beta, s} \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} - \frac{\rho_{ur}^2 \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{\beta, s} \omega^2 \tau^2}{T_0 \left(\frac{\partial \xi}{\partial v} \right)_{\beta, s} (1 + \omega^2 \tau^2)} + i\omega \left[\rho_0 \left(\frac{4}{3} \eta + \zeta \right) + \right. \\ & \left. + \frac{2 \rho_{ur} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{\beta, s} \tau}{T_0 (1 + \omega^2 \tau^2)} + \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{\beta, s} \left(\frac{\partial \xi}{\partial v} \right)_{\beta, s} \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{\rho_{ur}^2 \tau}{T_0 \left(\frac{\partial \xi}{\partial v} \right)_{\beta, s}} - \frac{\rho_{ur}^2 \tau \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{\beta, s} \omega^2 \tau^2}{T_0 \left(\frac{\partial \xi}{\partial v} \right)_{\beta, s} (1 + \omega^2 \tau^2)} \right] = \frac{\omega^2 \rho_0}{R \cdot R} \end{aligned} \quad 6.29$$

La aplicación de la relación de Maxwell, $\left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{\beta, s} = - \left(\frac{\partial A}{\partial v} \right)_{\beta, s}$ seguida de la regla cíclica conduce finalmente a la siguiente ecuación de dispersión para las ondas sonoras,

$$\begin{aligned} & - \frac{1}{\rho_0^2} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\beta, s} + \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{\beta, s} \left(\frac{\partial \xi}{\partial v} \right)_{\beta, s} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{2 \rho_{ur}}{T_0} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{\beta, s} \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} - \frac{\rho_{ur}^2 \left(\frac{\partial A}{\partial v} \right)_{\beta, s} \omega^2 \tau^2}{T_0^2 (1 + \omega^2 \tau^2)} + \\ & - \frac{i\omega \left[\frac{4}{3} \eta + \zeta + \frac{\tau \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{\beta, s} \left(\frac{\partial \xi}{\partial v} \right)_{\beta, s}}{\rho_0 (1 + \omega^2 \tau^2)} + \frac{2 \rho_{ur} \tau \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{\beta, s}}{\rho_0 T_0 (1 + \omega^2 \tau^2)} + \frac{\rho_{ur}^2 \tau}{\rho_0 T_0^2 \left(\frac{\partial \xi}{\partial v} \right)_{\beta, s} (1 + \omega^2 \tau^2)} \right]}{R \cdot R} = \frac{\omega^2}{R \cdot R} \end{aligned} \quad 6.30$$

Esta ecuación se resuelve en igual forma que la ecuación 5.13, y bajo la misma aproximación respecto de la parte imaginaria, se obtienen las siguientes expresiones para el vector de onda real k y el coeficiente de atenuación γ como funciones de la frecuencia,

$$\frac{k}{\omega} = \left[\frac{1}{\rho_0^2} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\beta, s} - \frac{1}{\rho_0^2} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{\beta, s} \left(\frac{\partial \xi}{\partial v} \right)_{\beta, s} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} - \frac{2 \rho_{ur} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{\beta, s} \omega^2 \tau^2}{\rho_0^2 T_0 (1 + \omega^2 \tau^2)} + \frac{\rho_{ur}^2 \left(\frac{\partial A}{\partial v} \right)_{\beta, s} \omega^2 \tau^2}{\rho_0^2 T_0^2 (1 + \omega^2 \tau^2)} \right]^{-1/2}$$

6.31

$$\gamma = \frac{\omega^2}{2 \rho_0} \frac{\left[\frac{4}{3} \eta + \zeta + \frac{\tau \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{\beta, s} \left(\frac{\partial \xi}{\partial v} \right)_{\beta, s}}{\rho_0 (1 + \omega^2 \tau^2)} + \frac{2 \rho_{ur} \tau \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{\beta, s}}{\rho_0 T_0 (1 + \omega^2 \tau^2)} + \frac{\rho_{ur}^2 \tau}{\rho_0 T_0^2 \left(\frac{\partial \xi}{\partial v} \right)_{\beta, s} (1 + \omega^2 \tau^2)} \right]}{\left[\frac{1}{\rho_0^2} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\beta, s} - \frac{1}{\rho_0^2} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{\beta, s} \left(\frac{\partial \xi}{\partial v} \right)_{\beta, s} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} - \frac{2 \rho_{ur} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{\beta, s} \omega^2 \tau^2}{\rho_0^2 T_0 (1 + \omega^2 \tau^2)} + \frac{\rho_{ur}^2 \left(\frac{\partial A}{\partial v} \right)_{\beta, s} \omega^2 \tau^2}{\rho_0^2 T_0^2 (1 + \omega^2 \tau^2)} \right]^{3/2}}$$

6.32

Haciendo uso de la definición 5.19, el resultado se expresa como

$$\mu = \frac{\pi \omega \left[\frac{4}{3} \eta + \rho + \frac{5}{4 \omega^2 S^2} \left[\frac{(\partial p)}{(\partial S)} \frac{(\partial \xi)}{(\partial U)} \frac{1}{A_s} + \frac{2 h \nu}{S_0 T_0} \frac{(\partial p)}{(\partial S)} \right] + \frac{h \nu^2}{S_0 T_0} \frac{(\partial A)}{(\partial S)} \right]}{\left[\frac{1}{S_0} \frac{(\partial p)}{(\partial U)} - \frac{1}{S_0} \frac{(\partial p)}{(\partial S)} \frac{(\partial \xi)}{(\partial U)} \frac{1}{A_s} + \omega^2 S^2 + \frac{2 h \nu}{T_0 S_0} \frac{(\partial p)}{(\partial S)} \frac{1}{A_s} + \frac{h \nu^2}{S_0 T_0} \frac{(\partial A)}{(\partial S)} \frac{1}{A_s} \right]} \quad (6.33)$$

6.33

Después de multiplicar y dividir esta ecuación por $(1 + \omega^2 S^2)$, de utilizar el hecho de que

$$c_0^2 = c_{00}^2 - \frac{1}{\rho^2} \frac{(\partial p)}{(\partial S)} \frac{(\partial \xi)}{(\partial U)} \frac{1}{A_s}$$

y de multiplicar y dividir por $1/c_0^2$, se llega a

$$\mu = \frac{\frac{\omega \pi}{c_0^2 S_0} (1 + \omega^2 S^2) \left[\frac{4}{3} \eta + \rho + \frac{5}{4 \omega^2 S^2} \left[\frac{c_0^2 - c^2}{c^2} + \frac{2 h \nu}{c_0^2 T_0 S_0} \frac{(\partial p)}{(\partial S)} \right] + \frac{h \nu^2}{T_0 S_0 c_0^2} \frac{(\partial A)}{(\partial S)} \right]}{1 + \left[\frac{c_0^2}{c^2} + \frac{2 h \nu}{T_0 S_0 c_0^2} \frac{(\partial p)}{(\partial S)} \right] + \frac{h \nu^2}{S_0 T_0 c_0^2} \frac{(\partial A)}{(\partial S)} } \omega^2 S^2 \quad (6.34)$$

6.34

A continuación se discuten los casos físicamente interesantes de atenuación de sonido a bajas frecuencias y a la frecuencia de relajación correspondientes a las preguntas planteadas al comienzo de esta sección y que constituyen el tema central de este trabajo, en términos del resultado general expresado por la ec. 6.34.

6.a. Aproximación de Stokes y Kirchhoff.

Las ecuaciones 6.31 y 6.32 se reducen a bajas frecuencias, $\omega S \ll 1$ al ya conocido resultado

$$k = \frac{\omega}{c_0}$$

y a

$$\gamma = \frac{\omega^2}{250 C_0^3} \left\{ \frac{4}{3} \eta + \zeta + \lambda \left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p} \right) + \frac{T_0}{\rho_{rr}} \left(\frac{\partial \xi}{\partial v} \right)^2 + \frac{2 \rho_{rv}}{\rho_{rr}} \left(\frac{\partial \rho}{\partial A} \right)_{us} + \frac{\rho_{rv}^2}{T_0 \rho_{rr}} \right\}$$

6.35

en donde se ha utilizado la definición 3.18. Aunque el término de la conductividad térmica λ , no se ha deducido explícitamente aquí, es bien sabido (26) que contribuye en forma aditiva en esta aproximación. La ecuación 6.35 exhibe la contribución del término viscoreactivo a orden cero en las coeficientes de transporte, $2 \rho_{rv} \rho_{rr}^{-1} \left(\frac{\partial \rho}{\partial A} \right)_{us}$ y a orden uno, $+\rho_{rv}^2 / T_0 \rho_{rr}$. Aún cuando el término de "viscosidad efectiva" sea de un orden superior por el hecho de tener al coeficiente ρ_{rr} en el denominador, es claro que la diferencia entre los valores de γ experimentalmente determinados y los calculados clásicamente (viscotérmicos), no es explicable por la sola contribución de un proceso de relajación que se mostrará como un aumento en viscosidad volumétrica, sino por el efecto aditivo del término de relajación pura y el viscotérmico. Para exhibir mejor la naturaleza de la contribución de los términos relajante y viscorelajante, se transforma la derivada contenida en ellos, $\left(\frac{\partial \xi}{\partial v} \right)_{A,S} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial A} \right)_{us}$ en términos de propiedades cuyo significado sea más transparente, y que puedan ser fácilmente obtenidas de manuales de datos de laboratorio. Esto se hace en el apéndice D y la expresión a la que se llega es la siguiente,

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial A} \right)_{us} = \frac{M_r}{F M_T} \frac{\bar{\rho}_{rr} \bar{S}_{TP} \Delta V}{T_0 K_T} \left[1 + \left(\frac{C_p}{C_v} - 1 \right) \left(1 + \frac{\Delta H K_T}{\alpha T_0 \Delta V} \right) \right]$$

6.36

aquí $M_r \equiv \frac{1}{F}$ representa la masa reactiva del sistema, ΔV el volumen de reacción isotérmico, K_T la compresibilidad isotérmica, ΔH el cambio de entalpía de la reacción y α el coeficiente de expansión térmica. La sub-

stitución de esta ecuación en 6.35 conduce finalmente a

$$\begin{aligned} \gamma = & \frac{\omega^2}{2\rho_0 c_0^2} \left(\frac{4}{3} \eta + \rho \right) + \lambda \left(\frac{1}{c_v} - \frac{1}{c_p} \right) + \frac{\bar{\rho}_{or}^2}{T_0 \rho_{or}} + \\ & + \frac{\bar{\rho}_{or}}{T_0} \left(\frac{M_T S_{TP} \Delta V}{M_T K_T} \right)^2 \left[1 + \left(\frac{c_p}{c_v} - 1 \right) \left(1 + \frac{\Delta H K_T}{\alpha T_0 \Delta V} \right) \right]^2 + \\ & + \frac{2\bar{\rho}_{or}}{T_0} \left(\frac{M_T S_{TP} \Delta V}{M_T K_T} \right) \left[1 + (\gamma - 1) \left(1 + \frac{\Delta H K_T}{\alpha T_0 \Delta V} \right) \right] \end{aligned}$$

6.37

De esta ecuación, se concluye que ni aún para el caso de un proceso de relajación química con ΔV y ΔH nulos, las mediciones del coeficiente de atenuación darán el valor correcto de la viscosidad volumétrica ρ a través de la diferencia ($\gamma_{exp} - \gamma_{clásica}$) debido al término de 1er orden $\frac{\bar{\rho}_{or}^2}{T_0 \rho_{or}}$.

Así pues, existe ambigüedad en la asignación de la posible causa del exceso de atenuación, porque no hay razones a priori para suponer que ρ o ρ_{or} sean despreciables.

6.b. La Aproximación de Relajación Pura.

Para saber si la presencia de los coeficientes de transporte (ρ_{or}, ρ, η) en la ecuación 6.34 invalida la medición del tiempo de relajación exhibida brevemente en la sección 5, se requiere ver si la frecuencia a la cual el máximo de μ ocurre es la misma que para el caso de relajación pura. Para ver esto, se reescribe primero la ec. 6.34 en una forma más conveniente para propósitos de comparación. Así pues con las siguientes definiciones

$$C \equiv \frac{\Pi}{\rho_0 c_0^2} \left(\frac{4}{3} \eta + \rho \right)$$

6.38

$$A \equiv \frac{\Pi}{\rho_0 c_0^2} \left(\frac{\rho_{or}^2}{T_0 \rho_{or}} \right)$$

6.39

$$M = \frac{C_0^2 - C^2}{C^2}$$

$$N = \frac{2\lambda_{tr}}{C_0^2 T_0 S_0} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_{P, S}^*$$

6.40

y la ecuación 3.18, dicha ecuación se transforma en

$$\mu = \frac{\pi \omega S [M+N] + \omega C (1 + \omega^2 S^2) + \omega A}{1 + (1+M+N)\omega^2 S^2 + \frac{A}{\pi} \omega^2 S}$$

6.41

Se advierte en primer lugar que la ecuación 5.20 utilizada para medir el tiempo de relajamiento se obtiene de la 6.41 haciendo cero los términos con coeficientes de transporte distintos de λ_{tr} , es decir, suponiendo $C=N=A=0$. Este tipo de aproximación no corresponde a un orden de pequeñez bien definido en los coeficientes de transporte. En efecto, teniendo en cuenta que S implica al coeficiente λ_{tr} (ec. 3.18), la ecuación 5.20 contiene al término de orden menos uno $M\pi S$ en el numerador y al de orden menos dos $(1+N)\omega^2 S^2$ en el denominador; sin embargo están ausentes los términos de orden menos uno $C\omega^2 S^2$ en el numerador y $N\omega^2 S^2$ en el denominador, conteniendo respectivamente a los coeficientes $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial T} + \rho\right)$ y λ_{tr} . Con el objeto de comparar la frecuencia a la que ocurre el máximo de μ según 6.41 con la correspondiente a 5.20 se deriva 6.41 respecto de ω con lo que se llega a la siguiente ecuación de segundo grado en ω^2 ,

$$\begin{aligned} \omega^4 \left[(C+CM)S^4 + CN S^4 + \frac{CA}{\pi} S^3 \right] + \omega^2 \left[-(M+M^2)\pi S^3 + \right. \\ \left. -(N+2MN)\pi S^3 - N^2 \pi S^3 + (2C-A)S^2 - (CM+2AM)S^2 + \right. \\ \left. -(CN+2AN)S^2 - \frac{CA}{\pi} S - \left(\frac{A^2}{\pi}\right)S \right] + \omega^4 \left[(C+CM)S^4 + CN S^4 + \frac{CA}{\pi} S^3 \right] = 0 \end{aligned}$$

6.42

Se advierte que tampoco la ecuación en ω^2 derivable de la 5.20, a saber

* la expresión de M y N en términos de propiedades termodinámicas más usuales, se encuentra en el apéndice D.

$$M\pi\zeta - \omega^2 \zeta^2 M\pi\zeta(1+M) = 0$$

6.43

corresponde a un orden bien definido en los coeficientes de transporte, deducible del caso general, pues si bien contiene al término de orden menos uno, $M\pi\zeta$, no aparecen los términos más importantes de orden menos dos, a saber $-(N+2MN)\pi\zeta^2\omega^2$, ni $(CN\zeta^4 - 2AN\zeta^4)\omega^4$.

Hasta orden menos uno la ecuación 6.42 se reduce a

$$\omega^4 \left[(C+CM+CN)\zeta^4 + \frac{CA}{\pi}\zeta^3 \right] + \omega^2 \left[-(M+M^2+N+2MN+N^2)\pi\zeta^3 + (CM+2AM-2C+A)\zeta^2 \right] + M\pi\zeta = 0$$

6.44

La solución de esta ecuación es la siguiente,

$$\omega^2 = \frac{(M+N+M^2+N^2+2MN)\pi\zeta^3 + (CM+2AM-2C+A)\zeta^2 \pm [D]^{1/2}}{2 \left[(C+CM+CN)\zeta^4 + \frac{CA}{\pi}\zeta^3 \right]}$$

en donde el discriminante D es de la siguiente forma,

$$D = 1 + \frac{2+6M+4M^2}{M^3+2M^2+M} + \frac{6M^2+6M+1}{M^4+2M^3+M^2} \left[N^2 + \dots \right. \\ \left. + \frac{M(A-C+3AN-3CM+CM^2+2AM^2)}{2\pi\zeta} \right] + O(3) + \dots$$

Hasta orden menos tres únicamente, la ecuación 6.42 da lugar al siguiente valor de la frecuencia para el valor crítico de la función μ

$$\omega^2 = \frac{\pi M}{C\zeta_{v,s}}$$

6.45

que evidentemente no coincide con el valor máximo obtenido de 5.20. Si se

supone que el tiempo medido experimentalmente de acuerdo con la ecuación de relajación pura 5.22 es un tiempo global debido al efecto conjunto de todos los procesos disipativos, se tendría al igualar la frecuencia máxima de la ecuación 5.22 y la de la ecuación 6.45 que proviene de la contribución al orden más importante, la siguiente relación, entre el tiempo medido y el tiempo $\tau_{u,s}$ verdadero de relajación química

$$\tau_{u,s} = \frac{\tau_m^2 M \pi}{C}$$

Sin embargo, es claro que o bien la medición usual del tiempo de relajamiento no es válida, o la termodinámica de procesos irreversibles es incapaz, sin invocar hipótesis sobre las magnitudes relativas de los coeficientes de transporte, de describir el fenómeno de absorción de sonido. Conviene hacer notar que para el caso de la solución acuosa de amoníaco reportada por Eigen⁽¹⁾, la hipótesis de que $\lambda_{or} = 0$, esto es que $A = N = 0$ junto con el valor del tiempo de relajamiento de la disociación del amoníaco medido de acuerdo con la ec. 5.21, da como resultado que la μ de la ec. 6.41 aumenta con la frecuencia, debido por un lado a que el término en ω^3 predomina sobre la parte responsable del máximo, a saber $\frac{M \pi \tau}{(1+M) \omega^2 \tau^2}$ aún cuando el valor de C para esta solución es más pequeño, 10^{-12} que el valor de $\tau_m = 5 \times 10^{-9}$ y por otro lado a que el valor de $M \ll 1$ contribuye también a disminuir la contribución relajante frente a la de transporte.

7. Conclusiones.

Se ha hecho ver por vez primera en este trabajo que a la luz de la termodinámica irreversible la teoría de la propagación del sonido en un fluido poliatómico, tal como se ha considerado actualmente, es incompleta (Veáse sección cuarta). La razón de esto es que la contribución a la disipación de energía

de las ondas sonoras proveniente del acomplamiento que de acuerdo con la Teoría de Onsager y de Curie ocurre entre los procesos viscosos escalares y los procesos de relajamiento interno (Veáanse las ecs. 3.6 y 3.7) ha sido omitida en los tratamientos conocidos sobre el tema. Aunque algunos autores han reconocido la presencia de tal contribución, la han descartado en sus trabajos ya sea en aras de una menor complejidad algebraica ó la han supuesto nula a priori. Partiendo de una teoría completa, en el sentido de incluir tal contribución representada por los coeficientes de transporte viscoreactivos, λ_{ur} , se ha hecho ver en la sección sexta que tal omisión conduce por un lado a una medición o interpretación incorrectas del coeficiente de viscosidad volumétrica y por otro lado, a que la ocurrencia inevitable de los procesos de transporte durante la medición del tiempo de relajamiento químico con sonido, hace contradictorias con la termodinámica irreversible las hipótesis en las que se basa dicha medición. El primer punto se destacó en la sección 6.a en donde la fórmula de Stokes-Kirchhoff obtenida, ec. 6.35, muestra que la contribución de los efectos cruzados hace imposible la atribución del exceso de atenuación sonora a la presencia de una viscosidad volumétrica como causa única. Además se muestra en el apéndice B que los argumentos generalmente invocados para considerar a los procesos de relajamiento internos como una viscosidad volumétrica efectiva, tampoco son correctos por la misma razón.

El segundo punto se destacó en la sección 6.b donde se hace ver que la aproximación empleada para medir el tiempo de relajamiento implícita en la ec. 5.22 y consistente en suponer nulos todos los procesos de transporte, no se recupera a ningún orden bien definido en los gradientes a partir de la expresión general del coeficiente de atenuación dado por la ec. 6.34. Si se toma como válida la ec. 5.22 se implicaría que la termodinámica irreversible es incapaz de describir el fenómeno de atenuación sonora en un fluido con relajamiento químico. En caso contrario, siendo la ecuación 6.44 la correcta, la cuatificación verdadera de la viscosidad volumétrica ξ , del coeficiente reactivo λ_{ur} implícito en la medición del tiempo

de relajamiento $\tau_{u,s}$ (Veáse la ec. 3.18) y del coeficiente viscoreactivo, λ_{vir} requiere de fuentes adicionales de información ya sean de naturaleza teórica o experimental.

Desde un punto de vista teórico se podría acudir a un cálculo de los coeficientes de transporte a partir de una ecuación de Boltzmann para un fluido poliatómico. (29) (30) Desde un punto de vista, experimental, se ocurre que por lo menos en el caso concreto de un gas diluido en el que la viscosidad volumétrica es nula, (31) en el que ocurra una reacción química lo bastante lenta como para que su tiempo de relajación fuese susceptible de ser medido por algún método estándar de cinética química, la comparación con el valor obtenido a partir de atenuación de sonido, aclararía el problema.



B I B L I O G R A F I A

1. M. Eigen and L. de Maeyer, in A. Weissberger et al. (Ed.), "Techniques in Organic Chemistry", Vol. VIII-II, Wiley-Interscience, New York, 1968, pp. 895-1054.
2. E. Becker, "Gas Dynamics", Academic Press, New York, 1968. "Chemically Reacting Flows", Ann. Rev. of Fluid Mech., 4, (1972) p. 155.
3. I. Prigogine and R. Defay, "Thermodynamique Chimique", Desoer, Liege, 1950.
4. S. R. de Groot and P. Mazur, "Non-equilibrium Thermodynamics", North-Holland, Amsterdam, 1969.
5. R. T. Beyer and St. V. Letcher, "Physical Ultrasonics", Academic Press, New York, 1969.
6. J. Meixner, Kolloid-Z., 134, (1953) 3.
7. M. Manes, J. Chem. Phys. 21, (1953) 1791-96.
8. J. G. Kirkwood and I. Oppenheim, "Chemical Thermodynamics", McGraw-Hill, New York, 1961.
9. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, "Fluid Mechanics", Addison-Wesley, Reading Mass. 1959.
10. D. Sette, in S. Flügge (Ed.), "Encyclopaedia of Physics", Vol. XI, 2, Springer-Verlag, Berlin, 1961, p.275.
11. C. Truesdell, J. Rat. Mech. Anal., 2 (1953) 643.
12. V. F. Nozdrev, "The Use of Ultrasonics in Molecular Physics", MacMillan, New York, 1965.
13. A. Einstein in R.B. Lindsay (Ed.) "Physical Acoustics", Dowden Hutchinson E-Ross, Inc., Stroudsburg, Penn.
14. T. Carrington and N. Davidson, J. Phys. Chem., 57 (1953) 418.
15. K. F. Hertzfeld and F. O. Rice, Phys. Rev., 31 (1928) 691.

16. L. Hall, Phys. Rev., 73 (1948) 775.
17. L. Tisza, Phys. Rev., 61 (1942) 531.
18. S. M. Karim, E-L. Rosenhead, Rev. Mod. Phys., 24 (1952) 108.
19. L. S. García-Colín and M. S. Green, Phys. Rev., 150 (1966) 153.
20. H. O. Kneser in R. B. Lindsay (Ed.) "Physical Acoustics", Dowden Hutchinson E-Ross, Inc., Stroudsburg, Penn.
21. G. Schwarz, Rev. Mod. Phys. 40 (1968) 206.
22. O. J. Heilmann, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 38 11 (1972).
23. H. J. G. Hayman, J. Chem. Phys. 58 (1973) 811.
24. H. J. Bauer, Advan. Mol. Relaxation Processes, 2 (1972) 319.
25. J. Meixner and H. G. Reik, in S. Flügge (Ed.), "Encyclopedia of Physics", Vol. III/2, 1959.
26. R. M. Mazo, J. Chem. Phys. 28 (1958) 1223.
27. L. S. García-Colín and S.M.T. De la Selva, Chem. Phys. Letters 23 (1973) 611.
28. L. S. García-Colín and S.M.T. De la Selva, Physica 75 (1974) 37.
29. Hans C. Andersen in A. R. Hochstim "Kinetic Processes in Gases and Plasmas", Academic Press, New York, 1969.
30. M. Berrondo, L.S. García-Colín y J.A. Robles Domínguez. Comunicación personal.
31. E.G.D. Cohen, L.S. García-Colín and M.H. Ernst, Physica 50 (1970) 177.

Apéndice A.

Para propósitos de comparación entre los resultados teóricos que han sido expresados por unidad de masa del sistema no diluido, y los resultados experimentales usualmente reportados por mol de sistema diluido, se establece a continuación la transformación necesaria para las cantidades termodinámicas. Es decir la descripción matemática utilizada es válida sólo para un sistema en el que todas las especies químicas que lo componen intervengan en la relajación. Para la situación experimental usual de un sistema diluido, se debe tomar en cuenta el hecho de que cantidades tales como ξ , l_{rr} , etc., se refieren únicamente a la masa reactiva del sistema. Al establecer con precisión la relación entre el verdadero coeficiente estequiométrico $\bar{\nu}_k$ y la constante ν_k de la ecuación 2.6 de la siguiente manera,

$$\nu_k \equiv F M_k \bar{\nu}_k \quad \text{A.1}$$

en donde M_k es la masa molar del k-ésimo reactante y F un factor de proporcionalidad escogido como el inverso de la masa reactiva por mol del sistema, la transformación necesaria es la siguiente,

$$\begin{aligned} A &= -F \bar{A} \\ l_{rr} &= \frac{1}{F^2} \bar{l}_{rr} \\ l_{rv} &= \frac{\bar{l}_{rv}}{F} \end{aligned} \quad \text{A.2}$$

en donde las variables con tilde se refieren ahora a la masa reactiva del sistema. El signo menos en la transformación de la afinidad proporciona la definición usual en términos de los potenciales químicos, o sea

$$\bar{A} = -\sum \bar{\nu}_k \bar{\mu}_k \quad \text{A.3}$$

La ecuación de Gibbs toma en consecuencia la forma

$$T ds = dE + p dV + F M_T \bar{A} d\xi \quad \text{A.4}$$

en donde $E = M_T \bar{E}$, es la energía total, $S = M_T \bar{S}$ la entropía total, $V = M_T \bar{V}$ el volumen total y M_T la masa total por mol de sistema. El caso particular de un sistema no diluido, se recupera cuando $F M_T = 1$

Los pasos algebraicos para linealizar la ecuación 3.29, son los siguientes.

Sumando y restando $F \bar{D}_k \xi^{eq}$ en 3.29, se obtiene,

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial t} = \frac{\rho}{F} \left\{ k_{12} \left[F \bar{D}_A \xi + \frac{n_A^{(i)}}{M_A} + F \bar{D}_A \xi^{eq} - F \bar{D}_A \xi^{eq} \right] \left[F \bar{D}_B \xi + \frac{n_B^{(i)}}{M_B} + F \bar{D}_B \xi^{eq} - F \bar{D}_B \xi^{eq} \right] \right. \\ \left. - k_{21} \left[F \bar{D}_C \xi + \frac{n_C^{(i)}}{M_C} + F \bar{D}_C \xi^{eq} - F \bar{D}_C \xi^{eq} \right] \left[F \bar{D}_D \xi + \frac{n_D^{(i)}}{M_D} + F \bar{D}_D \xi^{eq} - F \bar{D}_D \xi^{eq} \right] \right\}$$

Tomando en cuenta ahora la conversión de signos usual respecto a los coeficientes estequiométricos en la ecuación 2.6, esto es, positivos para los productos,

$$\frac{n_k^{eq}}{M_k} = F |\bar{D}_k| \xi^{eq} + \frac{n_k^{(i)}}{M_k}$$

y negativos para los reactivos,

$$\frac{n_k^{eq}}{M_k} = -F |\bar{D}_k| \xi^{eq} + \frac{n_k^{(i)}}{M_k}$$

y recordando que para el ejemplo considerado, $|\bar{D}_k| = \pm 1$, la ecuación de rapidez se convierte en:

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial t} = \frac{\rho}{F} \left\{ k_{12} \left[-F (\xi - \xi^{eq}) + \frac{n_A^{eq}}{M_A} \right] \left[-F (\xi - \xi^{eq}) + \frac{n_B^{eq}}{M_B} \right] - k_{21} \left[F (\xi - \xi^{eq}) + \frac{n_C^{eq}}{M_C} \right] \left[F (\xi - \xi^{eq}) + \frac{n_D^{eq}}{M_D} \right] \right\}$$

Después de llevar a cabo la multiplicación, se obtiene hasta términos lineales en las desviaciones únicamente, que

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial t} = \frac{\rho}{F} \left\{ k_{12} \left[\frac{n_A^{eq} n_B^{eq}}{M_A M_B} - \frac{F n_A^{eq}}{M_A} (\xi - \xi^{eq}) - \frac{F n_B^{eq}}{M_B} (\xi - \xi^{eq}) \right] + \right. \\ \left. - k_{21} \left[\frac{n_C^{eq} n_D^{eq}}{M_C M_D} + \frac{F n_C^{eq}}{M_C} (\xi - \xi^{eq}) + \frac{F n_D^{eq}}{M_D} (\xi - \xi^{eq}) \right] \right\}$$

Al aplicar la condición de equilibrio, a saber que,

$$k_{12} \left(\frac{n_A^{eq}}{M_A} \right) \left(\frac{n_B^{eq}}{M_B} \right) = k_{21} \left(\frac{n_C^{eq}}{M_C} \right) \left(\frac{n_D^{eq}}{M_D} \right)$$

se obtiene la ecuación 3.30,

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = - \left[k_{12} (C_A^{eq} + C_B^{eq}) + k_{21} (C_C^{eq} + C_D^{eq}) \right] (\xi - \xi^{eq})$$

La obtención de la ecuación 3.35 se realiza del modo siguiente. La substitución de 3.34 en 3.32 junto con A.2, da la relación siguiente,

$$\bar{\lambda}_{TT} = \frac{\left[k_{12} (C_A^{eq} + C_B^{eq}) + k_{21} (C_C^{eq} + C_D^{eq}) \right]}{R \sum_k \frac{D_k^{eq}}{C_k^{eq}}}$$

El paréntesis cuadrado de esta expresión se puede escribir como,

$$k_{21} (C_C + C_D) \left[\frac{k_{12} (C_A + C_B)}{k_{21} (C_C + C_D)} + 1 \right]$$

o bien utilizando la relación de equilibrio,

$$\frac{k_{12}}{k_{21}} = \frac{C_C C_D}{C_A C_B}$$

como

$$k_{21} C_C C_D \frac{C_C + C_D}{C_A C_B} \left[\frac{C_A + C_B}{C_C + C_D} + \frac{C_A C_B}{C_C C_D} \right]$$

con lo que el coeficiente $\bar{\lambda}_{TT}$ queda expresado de la siguiente manera,

$$\bar{\lambda}_{TT} = \frac{k_{21} C_C C_D}{R} \left\{ \frac{(C_C + C_D)}{C_A C_B} \left[\frac{C_A + C_B}{C_C + C_D} + \frac{C_A C_B}{C_C C_D} \right] \frac{1}{\left(\frac{1}{C_A} + \frac{1}{C_B} + \frac{1}{C_C} + \frac{1}{C_D} \right)} \right\}$$

el posterior desarrollo de los términos dentro del corchete hace ver que vale 1 con lo que se obtiene la relación 3.35.

Apéndice B.

Los argumentos esgrimidos para hacer ver que la cantidad $\gamma_{43} \rho (C_{\infty}^2 - C_0^2)$ contendia en el término imaginario de la ec. 5.10 equivale a una viscosidad volumétrica efectiva son los siguientes⁽⁹⁾.

Del desarrollo en serie de Taylor de la desviación fuera de equilibrio de la presión en la representación (v, A, S) , tomado hasta sus primeros términos únicamente, a saber

$$\tilde{p} \equiv p - p^{eq} = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{A,S} \tilde{v} + \left(\frac{\partial p}{\partial A} \right)_{v,S} \tilde{A} + \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{A,v} \tilde{S} \quad \text{B.1}$$

se obtiene que para un proceso reversible e isentrópico la desviación \tilde{p} no es otra cosa sino la variación en equilibrio de la posición del equilibrio \tilde{p}_0 , esto es

$$\tilde{p}_0 \equiv p_0 - p^{eq} = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{A,S} \tilde{v} \quad \text{B.2}$$

Restando ahora esta expresión de la ecuación 5.6 se encuentra que la relación entre el valor verdadero instantáneo de la presión, p y el valor instantáneo de equilibrio p_0 , está dada por

$$p - p_0 = \frac{i\omega \tilde{S}}{1 - i\omega \tilde{S}} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{A,S} - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{F,S} \right] \tilde{v} \quad \text{B.3}$$

Por su parte, la ecuación de continuidad, ec. 4.6, para una variación armónica en el tiempo de \tilde{v} se escribe como

$$\tilde{v} = \frac{\text{div} \tilde{u}}{i\omega \rho} \quad \text{B.4}$$

Al sustituir B.4 en B.3, se obtiene

$$p - p_0 = \frac{\tilde{S} \rho_0}{1 - i\omega \tilde{S}} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{A,S} - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{F,S} \right] \frac{\text{div} \tilde{u}}{\rho_0} \quad \text{B.5}$$

o bien empleando la definición de velocidad de equilibrio y velocidad congelada, ec. 5.9,

$$p - p_0 = \frac{\tilde{S} \rho_0}{1 - i\omega \tilde{S}} [c_0^2 - c_{co}^2] \text{div} \tilde{u} \quad \text{B.6}$$

Ahora bien, se compara esta expresión con la traza del tensor de esfuerzos sin tomar en cuenta la contribución viscoreactiva, esto es, se compara con

$$(\bar{p}-p_0) = -\xi \operatorname{div} \vec{u}$$

B.7

y se obtiene la igualdad siguiente,

$$\xi = \frac{\gamma_{v,s} \rho_0 (c_{\infty}^2 - c_0^2)}{1 - i\omega \gamma_{v,s}}$$

que a bajas frecuencias, se convierte en

$$\xi = \gamma_{v,s} \rho_0 (c_{\infty}^2 - c_0^2)$$

y que a frecuencias superiores se considera como un coeficiente dependiente de la frecuencia e imaginario. Cabe enfatizar que, por un lado, si se compara la ecuación B.6 con la traza del tensor de esfuerzos completo (ec. 6.2) no se puede concluir que tal término sea una viscosidad volumétrica efectiva, pues se obtiene en este caso la igualdad

$$\frac{\lambda_{tr}}{T} A + \xi \operatorname{div} \vec{u} = \frac{\gamma_{v,s} \rho_0 (c_{\infty}^2 - c_0^2)}{1 - i\omega \gamma_{v,s}} \operatorname{div} \vec{u}$$

Por otro lado, tomando en cuenta la ecuación 5.11, se ve que el coeficiente relacionado con la diferencia $(c_{\infty}^2 - c_0^2) \rho_0 \gamma_{v,s}$ es λ_{tr} , de la siguiente forma,

$$\gamma_{v,s} \rho_0 (c_{\infty}^2 - c_0^2) = \frac{T_0}{\lambda_{tr}} \left(\frac{\partial \xi}{\partial v} \right)_{SA}^2 \equiv \eta$$

B.8

A continuación se presenta una argumentación análoga en términos de la susceptibilidad acústica, ec. 6.27 y la isoafínica ec. C.1, en donde se hace ver que la presencia de coeficientes cruzados no permite la definición del coeficiente de viscosidad volumétrica "efectiva".

La ec. 6.27 a bajas frecuencias, $\omega \gamma_{v,s} \ll 1$ se escribe de la siguiente forma,

$$\hat{K}_p(\omega \rightarrow 0) = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{A,S} + i\omega S \left[\left(\frac{\partial p}{\partial \mathcal{E}} \right)_{A,S} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial v} \right)_{A,S} + \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{A,S} \frac{l_{TV}}{T_0} \right]$$

o bien notando que $\left(\frac{\partial p}{\partial \mathcal{E}} \right)_{A,S} = \left(\frac{\partial p}{\partial A} \right)_{A,S} \left(\frac{\partial A}{\partial \mathcal{E}} \right)_{A,S}$ la relación de Maxwell $\left(\frac{\partial p}{\partial A} \right)_{A,S} = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial v} \right)_{A,S}$ y la definición 3.18,

$$\hat{K}_p(\omega \rightarrow 0) = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{A,S} + i\omega \left[\frac{\rho_0 T_0}{l_{TT}} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial v} \right)_{A,S}^2 + \frac{\rho_0 T_0}{l_{TT}} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial v} \right)_{A,S} \frac{l_{TV}}{T_0} \right]$$

B.9

La ec. C.1 por su parte, a bajas frecuencias se transforma en

$$\hat{K}_A(\omega \rightarrow 0) = i\omega \frac{\rho_0 T_0}{l_{TT}} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial A} \right)_{A,S} \left[\frac{l_{TV}}{T_0} \left(\frac{\partial A}{\partial \mathcal{E}} \right)_{A,S} - \left(\frac{\partial A}{\partial v} \right)_{A,S} \right]$$

B.10

Recordando las definiciones 6.13 y 6.22, se antitransforman B.9 y B.10, obteniéndose, de la primera que,

$$p - p^{\text{eq}} = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{A,S} (v - v_0) - \frac{\rho_0 T_0}{l_{TT}} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial v} \right)_{A,S}^2 \frac{\partial v}{\partial t} - \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial v} \right)_{A,S} \frac{l_{TV} \rho_0}{l_{TT}} \frac{\partial v}{\partial t}$$

y de la segunda que,

$$A = \frac{\rho_0 T_0}{l_{TT}} \left(\frac{\partial A}{\partial v} \right)_{A,S} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial A} \right)_{A,S} \frac{\partial v}{\partial t} - \frac{l_{TV} \rho_0}{l_{TT}} \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)$$

Utilizando la ecuación de continuidad, ec. 4.6, se obtiene el siguiente par de ecuaciones,

$$(p - p_0) = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{A,S} (v - v_0) - \frac{T_0}{l_{TT}} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial v} \right)_{A,S}^2 \text{div} \vec{u} - \frac{l_{TV}}{l_{TT}} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial v} \right)_{A,S} \text{div} \vec{u}$$

B.11

y

$$A = -\frac{T_0}{l_{TT}} \left[\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial v} \right)_{A,S} + \frac{l_{TV}}{T_0} \right] \text{div} \vec{u}$$

B.12

La sustitución de B.2 en B.11, da lugar a la siguiente expresión

$$(p-p_0) \equiv - \left[\frac{T_0}{\rho} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial v} \right)_{A,S}^2 + \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial v} \right)_{A,S} \frac{\rho_{uv}}{\rho} \right] \text{div} \vec{u}$$

B.13

que de nuevo no es susceptible de comparación con B.7.

Por otro lado, la producción de entropía σ (ec. 3.3) para el caso de que ocurran únicamente procesos viscosos y de relajamiento químico, es la siguiente,

$$\sigma = - \frac{\pi \text{div} \vec{u}}{T_0} - \frac{\rho_0}{T_0} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} A \geq 0$$

Al sustituir en esta ecuación las ecuaciones fenomenológicas 3.6 y 3.7 se transforma en

$$\sigma = \frac{\rho_{uv}}{T_0^2} (\text{div} \vec{u})^2 + \frac{\rho_{vr}}{T_0^2} A^2$$

la que después de substituir A con la ecuación B.12 y rearrreglar términos da que,

$$\sigma = \frac{\rho_{uv}}{T_0^2} (\text{div} \vec{u})^2 + \frac{1}{\rho_{vr}} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial v} \right)_{A,S} (\text{div} \vec{u})^2 + \frac{\rho_{vr}}{\rho_{vr} T_0^2} (\text{div} \vec{u})^2 + \frac{2 \rho_{vr}}{T_0 \rho_{vr}} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial v} \right)_{A,S} (\text{div} \vec{u})^2$$

o bien,

$$\sigma = \left\{ \frac{\rho_{uv}}{T_0^2} + \frac{\rho_v}{T_0} + \frac{\rho_{vr}^2}{\rho_{vr} T_0^2} + \frac{2 \rho_{vr}}{\rho_{vr} T_0} \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial v} \right)_{A,S} \right\} (\text{div} \vec{u})^2$$

B.14

En ausencia de los coeficientes viscoreactivos, se suele⁽⁴⁾ considerar a la ecuación B.13 como una relación flujo fuerza cuya correspondiente producción de entropía sea B.14. Sin embargo, la presencia de los coeficientes

λ_{tr} en términos en B.14 que no aparecen en B.13 impide este tipo de consideraciones.

Apéndice C.

Las susceptibilidades afínica, \hat{K}_A , y reactiva \hat{K}_E se obtienen resolviendo el sistema de ecuaciones formado por 6.18, 6.19 y 6.20 con $\hat{S}=0$, y resultan ser

$$\hat{K}_A = \left[\frac{\lambda_{\text{tr}}}{T_0} \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{A,S} + \left(\frac{\partial P}{\partial \xi} \right)_{A,S} \right] \frac{i\omega S}{1-i\omega S} \quad \text{C.1}$$

y

$$\hat{K}_E = \left[\left(\frac{\partial \xi}{\partial v} \right)_{A,S} + i\omega S \frac{\lambda_{\text{tr}}}{T_0} \right] \frac{1}{1-i\omega S} \quad \text{C.2}$$

La susceptibilidad térmica \hat{K}_T se obtiene del sistema formado por las ecs. 6.18, 6.19, 6.20 y 6.21 con $\hat{S}=0$ y es de la siguiente forma,

$$\hat{K}_T = \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_{E,S} + \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_{E,S} \left\{ \left(\frac{\partial \xi}{\partial v} \right)_{A,S} + \frac{i\omega S \lambda_{\text{tr}}}{T_0} \right\} \frac{1}{1-i\omega S} \quad \text{C.3}$$

A frecuencias bajas, las susceptibilidades, C.2 y C.3, al igual que la susceptibilidad acústica, ec. 6.23 se reducen a la propiedad de equilibrio, así

$$\hat{K}_E(\omega \rightarrow 0) = \left(\frac{\partial \xi}{\partial v} \right)_{A,S}, \quad \hat{K}_T(\omega \rightarrow 0) = \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_{A,S}$$

La susceptibilidad afínica, ec. C.1 desaparece, indicando que si al sistema se le alteran los parámetros externos cuasiestáticamente, la reacción química permanece en equilibrio y $A=0$ en todo instante durante el cambio.

A frecuencias muy grandes todas las susceptibilidades conservan el término conteniendo al coeficiente viscoreactivo.

Apéndice D.

Para cambiar la derivada $(\partial P/\partial A)_{v,s} = (\partial E/\partial v)_{A,s}$ de la ecuación 6.35 en una más común, se escribe de acuerdo con A.2 y A.4 como

$$\left(\frac{\partial P}{\partial A}\right)_{v,s} = -\frac{1}{F} \left(\frac{\partial P}{\partial A}\right)_{v,s} \quad \text{D.1}$$

Al escribir dp en términos de \bar{A} y S a V constante,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{A}}\right)_{v,s} = \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{A}}\right)_{T,v} - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{\bar{A},v} \left(\frac{\partial S}{\partial \bar{A}}\right)_{T,v}$$

y sustituir en ella las relaciones de Maxwell,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{A}}\right)_{T,v} = -FM_T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{v,\bar{A}}$$

y

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \bar{A}}\right)_{T,v} = FM_T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{\bar{A},v}$$

obtenidas de la diferencial $d(\bar{E} + M_T \bar{A})$, en donde \bar{E} es la función de Helmholtz, se llega a

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{A}}\right)_{v,s} = FM_T \left[-\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_{\bar{A},T} + \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{\bar{A},v} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{\bar{A},v} \right] \quad \text{D.2}$$

Por otro lado, la $d\bar{E}$ en términos de \bar{A} y V y T constante,

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{A}}\right)_{T,v} = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial v}\right)_{\bar{A},T} \left(\frac{\partial v}{\partial \bar{A}}\right)_{T,v} + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{A}}\right)_{v,T}$$

junto con la relación de Maxwell $\left(\frac{\partial v}{\partial \bar{A}}\right)_{T,v} = FM_T \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_{\bar{A},v}$ obtenida de la diferencial $d(G + FM_T \bar{A})$ en donde G es la función de Gibbs, da que

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial v}\right)_{\bar{A},T} = \frac{\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{A}}\right)_{T,v} - \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{A}}\right)_{v,T}}{\left(\frac{\partial v}{\partial \bar{A}}\right)_{T,v}} \quad \text{D.3}$$

También de la diferencial dp en la representación \bar{A} y S a T constante,

se obtiene que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{\bar{A},V} = \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{\bar{A},V} - \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{A}}\right)_{S,V} \left(\frac{\partial \bar{A}}{\partial S}\right)_{V,\bar{E}}$$

D.4

La substitución de D.4 y D.3 en D.2 conduce entonces a

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{A}}\right)_{V,S} = \frac{\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{A}}\right)_{V,T} - \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{A}}\right)_{P,T}}{\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial P}\right)_{T,\bar{A}}} + \left[\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,\bar{E}} - \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{A}}\right)_{V,S} \left(\frac{\partial \bar{A}}{\partial S}\right)_{V,\bar{E}} \right] \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_{V,\bar{A}} F_{M,T}$$

D.5

La expresión dentro del paréntesis cuadrado se simplifica fácilmente utilizando las siguientes relaciones de Maxwell,

$$F_{M,T} \left(\frac{\partial \bar{A}}{\partial S}\right)_{\bar{E},V} = - \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{E}}\right)_{S,V}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,\bar{E}} = - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,\bar{E}}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{A}}\right)_{S,V} = - F_{M,T} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_{\bar{A},S}$$

e invocando la relación cíclica, $\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -1$. Así pues, D.5 se transforma en

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{A}}\right)_{V,S} = \frac{\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{A}}\right)_{V,T} - \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{A}}\right)_{P,T}}{\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial P}\right)_{T,\bar{A}}} + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_{V,\bar{A}} \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{E}}\right)_{S,V} \left[\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_{S,T} - \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_{\bar{A},S} \right] F_{M,T}$$

D.6

El uso de $d\bar{E}$ como función de V y T , a S y \bar{A} constantes,

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_{S,\bar{A}} = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_{S,T} + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_{S,V} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,\bar{A}}$$

y la subsecuente substitución de las siguientes expresiones para $\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_{S,\bar{A}}$ y $\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_{V,\bar{A}}$, a saber,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,\bar{A}} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{P,\bar{A}} - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,\bar{A}} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,\bar{A}} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{P,\bar{A}}$$

y

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{V, \bar{A}} = \left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{P, \bar{A}} - \left(\frac{\partial \xi}{\partial V}\right)_{T, \bar{A}} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, \bar{A}}$$

transforman a D.6 en

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \bar{A}}\right)_{V, S} = \frac{\left(\frac{\partial \xi}{\partial \bar{A}}\right)_{V, T} - \left(\frac{\partial \xi}{\partial \bar{A}}\right)_{P, T}}{\left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)_{T, \bar{A}}} \left[\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{P, \bar{A}} - \left(\frac{\partial \xi}{\partial V}\right)_{T, \bar{A}} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, \bar{A}} \right] \left[\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{P, \bar{A}} - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V, \bar{A}} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P, \bar{A}} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{P, \bar{A}} \right] = M_T$$

D.7

En vista de la ec. 2.13, se reconocen en D.7 las siguientes cantidades

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V, \bar{A}} = \frac{T_0}{C_V}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P, \bar{A}} = \frac{C_P}{T_0}$$

D.8

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{P, \bar{A}} = \frac{1}{\alpha V}$$

en donde α es el coeficiente de expansión térmica. Además de A.2 y 3.18 proveniente del desarrollo del potencial termodinámico adecuado, se tiene que

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial \bar{A}}\right)_{P, T, V, T} = - \frac{\bar{p}_{TT} \bar{S}_{PT} - \bar{S}_{VT}}{F S_0 T_0}$$

D.9

Así pues la substitución de las ecs. D.8, D.9 y 3.19 junto con A.2 y A.3 transforma a la ec. D.7 en

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \bar{A}}\right)_{V, S} = \frac{\bar{p}_{TT} \bar{S}_{PT} - \bar{S}_{VT}}{F S_0 T_0} \left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)_{T, \bar{A}} + \left[\frac{\bar{p}_{TT} \bar{S}_{PT} \Delta H}{F S_0 T_0^2} + \frac{\bar{p}_{TT} (\bar{S}_{PT} - \bar{S}_{VT}) \alpha V}{F S_0 T_0} \right] \frac{(\gamma - 1)}{\alpha V}$$

D.9

en donde γ tiene su significado usual de C_P/C_V

La introducción de la relación de Meixner⁽⁶⁾ entre los tiempos de relajamiento \bar{S}_{PT} y \bar{S}_{VT} , ec. 3.23 y recordando que la compresibilidad química isotérmica se relaciona con el volumen de reacción, ec. 2.11 como

$$K_T^* = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,P} \left(\frac{\partial \xi}{\partial p} \right)_{T,A} = -\frac{\Delta V}{V} \left(\frac{\partial \xi}{\partial p} \right)_{T,\bar{A}}$$

conduce después de algunos arreglos algebraicos a,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \bar{A}} \right)_{v,s} = -\frac{M_r}{M_T} \left[\frac{\bar{\lambda}_{rr} \bar{\zeta}_{TP} \Delta V}{T_0 K_T} \right] \left[1 + (\gamma-1) \left(1 + \frac{\Delta H K_T}{\alpha T_0 \Delta V} \right) \right]$$

D.11

Finalmente la substitución de D.11 en la ec. D.1 conduce a las expresiones 6.36 y 6.37.

La substitución de la ecuación 6.36 en la ec. 5.11, y de ésta a su vez en la ec. 6.39 nos da la siguiente expresión del término M,

$$M = \frac{1}{\rho_0 c_0^2} \left\{ \frac{\bar{\lambda}_{rr} \bar{\zeta}_{TP}^2}{T_0 \bar{\zeta}_{vs}} \left[\frac{M_r \Delta V}{M_T K_T} \right] \left[1 + (\gamma-1) \left(1 + \dots \right) \right]^2 \right\}$$

D.12

En cuanto al término N, se tiene que de acuerdo con A.4,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{v,s} = \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{v,s} = \left(\frac{\partial p}{\partial \bar{A}} \right)_{v,s} \left(\frac{\partial \bar{A}}{\partial \xi} \right)_{v,s}$$

D.13

Ahora bien, sustuyendo D.11 y 3.18 en la representación (ξ, v, s) junto con A.2 y A.3 en D.13, se obtiene la siguiente expresión para N de la ec. 6.40,

$$N = \frac{2 \bar{\lambda}_{rv}}{T_0 \rho_0^2 c_0^2} \frac{\bar{\zeta}_{TP}}{\bar{\zeta}_{vs}} \frac{\rho_0 \Delta V}{K_T M_T} \left[1 + (\gamma-1) \left(1 + \frac{\Delta H K_T}{\alpha T_0 \Delta V} \right) \right]$$