



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

ALESSANDRO RANULFO LIMA NERY

**CAMPO QUANTIDADE DE MATÉRIA E MODELAGEM CONSTITUTIVA EM UM
SISTEMA REACIONAL COM DIFUSÃO**

**CAMPINAS
2015**

ALESSANDRO RANULFO LIMA NERY

**CAMPO QUANTIDADE DE MATÉRIA E MODELAGEM CONSTITUTIVA EM UM
SISTEMA REACIONAL COM DIFUSÃO**

**Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de
Química da Universidade Estadual de Campinas
como parte dos requisitos exigidos para a obtenção
do título de Doutor em Ciências**

Orientador: Prof. Dr. ADALBERTO BONO MAURIZIO SACCHI BASSI

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
PELO ALUNO ALESSANDRO RANULFO LIMA NERY, E ORIENTADA PELO
PROF. DR. ADALBERTO BONO MAURIZIO SACCHI BASSI.**

**CAMPINAS
2015**

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): Não se aplica.

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Danielle Dantas de Sousa - CRB 8/6490

N456c Nery, Alessandro Ranulfo Lima Nery, 1973-
Campo quantidade de matéria e modelagem constitutiva em um sistema reacional com difusão / Alessandro Ranulfo Lima Nery. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: Adalberto Bono Maurizio Sacchi Bassi.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Mecânica dos meios contínuos. 2. Múltiplas temperaturas. 3. Difusão - Modelos matemáticos. 4. Reação química. 5. Modelagem termodinâmica. I. Bassi, Adalberto Bono Maurizio Sacchi. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Field amount of substance and modelling in a reaction system with diffusion

Palavras-chave em inglês:

Mechanics of continuous media

Multiple temperature

Diffusion-Mathematical models

Chemical reaction

Thermodynamic modeling

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Adalberto Bono Maurizio Sacchi Bassi [Orientador]

Raphael da Costa Cruz

Francisco Benedito Teixeira Pessine

Pedro Antonio Muniz Vasquez

Ricardo Belchior Tôres

Data de defesa: 11-12-2015

Programa de Pós-Graduação: Química

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Adalberto Bono Maurizio Sacchi Bassi (Orientador)

Prof. Dr. Ricardo Belchior Tôrres (EQ-FEI)

Prof. Dr. Raphael da Costa Cruz (IQ-UFF)

Prof. Dr. Francisco Benedito Teixeira Pessine (IQ-UNICAMP)

Prof. Dr. Pedro Antonio Muniz Vazquez (IQ-UNICAMP)

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do(a) aluno(a).

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo aluno **ALESSANDRO RANULFO LIMA NERY**, aprovada pela Comissão Julgadora em 11 de dezembro de 2015.

AGRADECIMENTO

Agradeço a todos que me apoiaram entendendo ou não o meu trabalho, meus familiares, meus amigos, aos membros do grupo de pesquisa e ao meu orientador, pela paciência e dedicação.

RESUMO

A Termodinâmica dos meios contínuos é uma teoria de campos, que utiliza as equações de balanço de massa, energia, momento linear, momento angular, a desigualdade de entropia e as equações constitutivas para descrever um sistema. Nesta teoria pode-se trabalhar com um único constituinte ou com uma mistura e, também, em um meio com ou sem reação química. Esta teoria foi desenvolvida por matemáticos e é muito utilizada por engenheiros. Com o intuito de aproximá-la dos químicos, neste trabalho é utilizado o balanço de quantidade de matéria ao invés do balanço de massa. Além disso, neste trabalho é considerado que o sistema apresente múltiplas temperaturas, ou seja, não há um único campo temperatura para o sistema, mas um campo temperatura para cada constituinte. Portanto, o objetivo deste trabalho é descrever um sistema com reação química, difusão e múltiplas temperaturas, utilizando o balanço de quantidade de matéria. Assim, para o sistema em questão foram obtidas as expressões para a produção e o fluxo de entropia.

ABSTRACT

The Thermodynamics of continuous media is a theory of fields, which uses the balance equations of mass, energy, momentum, angular momentum, entropy inequality and constitutive equations to describe a system. This theory enables us to work with a single constituent or a mixture and in a medium with or without chemical reaction. This theory was developed by mathematicians and have been widely applied by engineers. In order to foster the application of this theory by chemistry professionals, this research applies the theory by adapting the formula, using the substance balance rather than the mass balance. Moreover, the research assumes that the system presents multiple temperatures, ie there is not a single field for the system temperature but a temperature field for each constituent. Therefore, the goal of this research is to describe a system with chemical reaction, diffusion and multiple temperatures, using the amount of substance balance. Thus, for the system in question were obtained expressions for the production and entropy flow.

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Afinidade Química
A	Inverso da densidade da mistura
ρ	Densidade mássica da mistura
ρ_i	Densidade mássica do constituinte i
m_i	Massa do constituinte i
m	Massa da mistura
W_i	Massa molar do constituinte i
θ	Temperatura da mistura
θ_i	Temperatura do constituinte i
γ_i	Campo densidade de quantidade de matéria do constituinte i
U	Energia Interna
$\bar{\varepsilon}$	Campo energia interna por unidade de massa
ε	Campo energia interna por mol
$\tilde{\varepsilon}$	Campo energia interna por unidade de volume
$\bar{\varepsilon}_i$	Campo energia interna por unidade de massa do constituinte i
ε_i	Campo energia interna por mol do constituinte i
$\tilde{\varepsilon}_i$	Campo energia interna por unidade de volume do constituinte i
N	Quantidade de matéria do sistema
N_i	Quantidade de matéria do constituinte i
\mathbf{q}	Campo fluxo de calor
\mathbf{q}_i	Campo fluxo de calor do constituinte i
\mathbf{T}	Tensor tensão da mistura
\mathbf{T}_i	Tensor tensão do constituinte i
Φ	Campo fluxo de entropia da mistura
Φ_i	Campo fluxo de entropia do constituinte i
σ_i	Campo suprimento de entropia do constituinte i
σ	Campo suprimento de entropia da mistura
ξ_i	Concentração mássica do constituinte i
$\bar{\eta}$	Campo densidade de entropia por unidade de massa
η	Campo densidade de entropia por mol

$\tilde{\eta}$	Campo densidade de entropia por unidade de volume
$\bar{\eta}_i$	Campo densidade de entropia por unidade de massa do constituinte i
η_i	Campo densidade de entropia por mol do constituinte i
$\tilde{\eta}_i$	Campo densidade de entropia por unidade de volume do constituinte i
e_i	Campo densidade produção de energia do constituinte i
\mathbf{m}_i	Campo densidade produção de momento linear do constituinte i
\mathbf{f}	Campo suprimento de momento linear
\mathbf{f}_i	Campo suprimento de momento linear do constituinte i
r	Campo suprimento de energia
r_i	Campo suprimento de energia do constituinte i
\mathbf{v}	Velocidade
\mathbf{v}_i	Velocidade do constituinte i
\mathbf{u}_i	Velocidade de difusão do constituinte i
\mathbf{L}	Gradiente de velocidade
\mathbf{L}_i	Gradiente de velocidade do constituinte i
\mathbf{U}_i	Gradiente da velocidade de difusão do constituinte i
\mathbf{g}_i	Gradiente de temperatura do constituinte i
\mathbf{h}_i	Gradiente de densidade de quantidade de matéria do constituinte i
\mathbf{G}_i	Gradiente do gradiente de temperatura do constituinte i
\mathbf{H}_i	Gradiente do gradiente de densidade de quantidade de matéria do constituinte i
\mathbf{v}_i	Campo suprimento de spin do constituinte i
\mathbf{M}_i	Campo fluxo de spin do constituinte i
\mathbf{s}_i	Campo densidade de spin do constituinte i
\mathbf{o}_i	Campo produção de momento angular do constituinte i
\mathbf{I}_i	Tensor momento de inércia do constituinte i
$\boldsymbol{\omega}_i$	Velocidade angular do constituinte i
c_i	Campo produção de densidade mássica do constituinte i
τ_i	Campo produção de densidade de quantidade de matéria do constituinte i
t	Tempo

Λ_i^ε	Multiplicador de Lagrange de energia do constituinte i
Λ_i^v	Multiplicador de Lagrange de momento linear do constituinte i
Λ_i^γ	Multiplicador de Lagrange de quantidade de matéria do constituinte i
s	Função suprimento
μ_i	Potencial químico do constituinte i
λ_i	<i>Coldness</i> do constituinte i
δ_{ij}	Delta de Kronecker
\mathbf{k}	Vetor fluxo extra de entropia
ν_i	Coefficiente estequiométrico do participante i
π	Campo produção de entropia

Sumário

1. Introdução.....	13
2. Objetivos.....	15
3. Conceitos Básicos	16
3.1. Corpo, sistema e fase.	16
3.2. Campos e propriedades.	17
3.3. Aditividade, subaditividade e superaditividade.	19
3.4. Massa e quantidade de matéria.	23
3.5. Temperatura e campo temperatura.....	25
3.6. Teoria Constitutiva.....	26
4. Equações de balanço.	29
4.1. Equações gerais de balanço.	29
4.2. Equações de balanço para sistema com um constituinte.	30
4.3. Teoria de mistura.....	33
4.4. Múltiplas temperaturas.	34
4.5. Reação química em meio contínuo.....	35
4.6. Equações de balanço para mistura.....	37
5. Campo densidade de quantidade de matéria.	41
5.1. Equações de balanço utilizando o campo densidade de quantidade de matéria.	42
6. Restrições termodinâmicas e princípio de entropia.	44
6.1. Princípio de Entropia de Müller [19].	44
6.2. Restrições constitutivas.....	44
6.3. Restrições termodinâmicas.	45
7. Resultados e discussão.	51
7.1. Multiplicadores de Lagrange [15].	51
7.2. Fluxo extra de entropia.....	54
7.3. Termo de reação química.	55
7.4. Obtenção da equação diferencial de entropia.	57
7.5. Desigualdade residual de entropia.....	59
7.6. Condições de equilíbrio.....	62
7.7. Equações constitutivas.....	67
8. Interpretação dos multiplicadores de Lagrange.	69
9. Conclusão.....	72
Referências	80
Apêndice.....	82
Apêndice A – Equação de transporte de Reynolds.	82
Apêndice B – Equações de balanço.	82
Apêndice C – Simetria do tensor de Cauchy.....	85
Apêndice D – Suprimento de energia interna.....	86

Apêndice E – Equações de balanço para uma mistura.....	86
Apêndice F – Equação de balanço para uma mistura com o campo de densidade de quantidade de matéria.....	89
Apêndice G – Desigualdade estendida de entropia.....	91
Apêndice H – Fluxo extra de entropia.....	95
Apêndice I – Diferencial de entropia.....	97
Apêndice J – Produção residual de entropia.....	100
Apêndice K – Diferencial da produção residual de entropia no equilíbrio para um sistema isolado em função da velocidade de difusão do constituinte b	101
Apêndice L – Diferencial da produção residual de entropia no equilíbrio para um sistema isolado em função do gradiente de velocidade do constituinte b	104
Apêndice M – Diferencial da produção residual de entropia no equilíbrio para um sistema isolado em função da densidade de quantidade de matéria do constituinte b	106
Apêndice N – Diferencial da produção residual de entropia para um sistema isolado em equilíbrio em função do gradiente de temperatura do constituinte b	108

1. Introdução

A termodinâmica abordada nos livros didáticos é chamada clássica, ou dos processos reversíveis. Segundo Guggenheim [8], a termodinâmica clássica, por ele também denominada termostática, é a ciência física na qual a relação entre a temperatura e as demais propriedades do sistema é usada para a determinação do estado de equilíbrio. De acordo com Moram & Shapiro [17] a termodinâmica clássica trata da relação entre a energia e as propriedades da matéria.

Hutter [9] considera que a termodinâmica é uma extensão e um desenvolvimento da termodinâmica clássica, que neste contexto recebe o nome de termostática. Portanto, nesse caso, a palavra termodinâmica não engloba somente a termodinâmica clássica. Este autor apresenta dois enfoques da termodinâmica e seus desdobramentos [9], a termodinâmica dos processos irreversíveis e a termodinâmica racional, que originou a atual termodinâmica dos meios contínuos. Nesse trabalho será utilizado o enfoque da termodinâmica dos meios contínuos, a qual foi desenvolvida por matemáticos e é atualmente aplicada em engenharia.

A termodinâmica dos meios contínuos é uma teoria de campos, com enfoque macroscópico, onde um processo não é considerado necessariamente uma sequência de estados de equilíbrio. Pelo contrário, esta teoria permite trabalhar com sistemas cujas propriedades intensivas não estão sujeitas à restrição de, em cada momento, manterem valor constante em regiões macroscópicas do sistema. Estas características podem ser consideradas uma vantagem, porque permitem uma descrição mais realista dos processos que ocorrem na natureza.

Para a descrição de um processo, na termodinâmica dos meios contínuos, são utilizadas equações de balanço que refletem as leis gerais da mecânica (conservação da massa, dos momentos linear e angular e da energia), o balanço de entropia e as equações constitutivas. Estas equações podem ser aplicadas para um meio formado por uma única espécie química, ou para uma mistura (duas ou mais espécies químicas), bem como para um meio com ou sem reação química e, além disto, com ou sem difusão.

Uma das finalidades deste texto é mostrar que a termodinâmica dos meios contínuos pode ser utilizada por químicos, transformando-se em útil ferramenta para eles. Para isto, é conveniente alterar o modo como a termodinâmica dos meios contínuos descreve o meio reacional, passando para uma nova

representação. Nesse sentido, prefere-se o campo densidade de quantidade de matéria, ou campo molaridade (mol.L^{-1}), ao invés do campo densidade mássica. Analogamente, ao invés do balanço de massa escolhe-se o balanço de quantidade de matéria.

De fato, a termodinâmica dos meios contínuos pode ser utilizada por químicos, para auxiliar na descrição e interpretação de processos reativos, tanto em regime batelada, quanto em reatores tubulares. Vale ressaltar que, como a descrição do meio é feita por campos, os quais são grandezas cujos valores variam no tempo e no espaço, pode-se descrever a variação das propriedades em função do tempo e da posição. Desta forma, pode-se montar o perfil das propriedades. Além disso, não há necessidade de considerar que o sistema esteja em equilíbrio ou próximo do equilíbrio (para processos químicos, a termodinâmica dos processos irreversíveis exige forte proximidade ao equilíbrio, por causa da aproximação linear que supõe). Assim, a termodinâmica dos meios contínuos é uma ferramenta muito adequada à descrição de processos químicos.

Nos trabalhos de Bowen [3], [4] e Truesdell [25] são utilizados o campo concentração molar definidos pelos autores para um meio com reação química, mas em ambos os trabalhos o fluxo de entropia é considerado proporcional ao fluxo de calor e a constante de proporcionalidade é o inverso da temperatura. No presente trabalho o fluxo de entropia não é considerado *a priori* proporcional ao fluxo de calor, devendo a relação entre estes campos ser determinada. Será mostrado que a retirada da restrição imposta nos trabalhos de Bowen e Truesdell é de fundamental importância para o uso efetivo da termodinâmica dos meios contínuos em processos químicos.

Para a determinação das equações constitutivas um método muito utilizado é aquele dos multiplicadores de Lagrange, conforme aplicado por Liu [15] ao princípio de entropia de Müller [19]. As equações constitutivas podem ser obtidas por outros métodos [6], [19], mas a aplicação do método de Liu [15] exige a determinação dos mencionados multiplicadores, o que envolve interessante discussão sobre o significado físico dos mesmos.

Além da introdução, o trabalho está dividido em mais oito seções e um apêndice matemático. Este contém o desenvolvimento algébrico de algumas equações utilizadas no trabalho. A segunda seção apresenta os objetivos do trabalho, a terceira seção indica os conceitos básicos que serão utilizados no texto.

Na quarta seção são apresentadas as equações de balanço e os conceitos de múltiplas temperaturas e de reação química em meio contínuo. Na seção cinco são definidos o campo densidade de quantidade de matéria e as equações de balanço utilizando o referido campo. A seção seis é dedicada ao princípio de entropia de Müller e às restrições termodinâmicas. Na seção sete são mostrados os resultados. Na seção oito é feita a discussão do significado físico dos multiplicadores de Lagrange. Finalmente, na seção nove são ressaltadas as conclusões a que o trabalho conduz.

2. Objetivos

A proposta deste trabalho é descrever um meio com reação química e difusão, utilizando o balanço de quantidade matéria e o seu respectivo campo. Além disto, discutir o significado físico dos multiplicadores de Lagrange, para um meio com múltiplas temperaturas.

3. Conceitos Básicos

3.1. Corpo, sistema e fase.

O sistema é uma abstração do mundo físico, é uma parte do espaço euclidiano de pontos [14] que representa o corpo que se supõe exista na natureza. No enfoque utilizado neste trabalho, o sistema é um meio contínuo. Aliás, para um meio ser considerado contínuo, este deve ter uma função ρ , chamada densidade mássica, que deve ser positiva e espacialmente integrável [14]. Vale ressaltar que o valor da densidade mássica, por esta ser uma propriedade intensiva, é função do tempo e do espaço, mas o sistema pode conter superfícies onde tal função não seja definida, porque ocorra descontinuidade finita no valor da densidade mássica.

Os sistemas são classificados conforme a permeabilidade de sua fronteira:

- a) **Aberto**: permite a troca de massa e energia com as vizinhanças.
- b) **Adiabático**: não permite a troca de calor com as vizinhanças.
- c) **Fechado**: não permite a troca de massa com as vizinhanças.
- d) **Isolado**: não há interação, ou seja, não há troca de massa e energia com vizinhanças.

Nesta classificação entende-se por vizinhanças a parte exterior ao sistema, que se supõe que com ele interaja.

No caso da termodinâmica dos meios contínuos o sistema é sempre fechado, mas não necessariamente isolado ou adiabático.

Um sistema pode apresentar descontinuidades em quaisquer de suas propriedades intensivas, e nesse sentido pode ser dividido em partes por meio de superfícies de descontinuidade. Sendo contínua cada uma destas partes, em relação a todas as propriedades intensivas do sistema, elas são chamadas de fases, ou seja, em cada fase todos os campos variam de forma contínua.

Assim, a fase não é necessariamente uma porção homogênea (homogeneidade implica em invariância espacial de cada uma das propriedades intensivas do sistema, em cada instante, embora não implique em invariância temporal) do sistema, mas sim cada parte contínua do mesmo, no que se refere a todas as suas propriedades intensivas. Logo, um sistema constituído de uma única

fase não é necessariamente um sistema homogêneo (note que este é um conceito de fase diferente do costumeiro).

Cada fase é descrita por um conjunto de campos e equações de balanço, logo um sistema formado por mais de uma fase é descrito por mais de um conjunto de campos e equações de balanço. Vale ressaltar que o termo meio pode ser utilizado para descrever características do sistema como, por exemplo, ao se dizer que o meio é viscoso e apolar.

3.2. Campos e propriedades.

Nos livros didáticos de termodinâmica [17] são definidos os conceitos clássicos de propriedade e estado. De acordo com tais conceitos, propriedade é uma característica macroscópica de um sistema, como sua energia ou temperatura, para a qual um único valor numérico é atribuído em dado instante de tempo, sem a necessidade de se conhecer a história do sistema. Note que se denomina história do sistema ao ordenamento temporal decrescente do ocorrido com o mesmo em cada instante anterior àquele considerado. O estado, então, refere-se à condição de um sistema descrito pelas suas propriedades. Assim, o estado é determinado por um conjunto de propriedades.

Nos mencionados livros as propriedades são classificadas em extensivas e intensivas. O valor de uma propriedade extensiva depende da extensão do sistema, como, por exemplo, o da energia. Por outro lado, uma propriedade é dita intensiva quando o seu valor não depende da extensão do sistema, como, por exemplo, o da temperatura.

Entretanto, a termodinâmica dos meios contínuos considera que o valor de uma propriedade intensiva só pode ser atribuído ao sistema quando este for homogêneo para a propriedade referida. Desta forma, por definição o valor de uma propriedade intensiva varia no tempo e no espaço (com a posição). Por exemplo, tem-se o valor da temperatura de um ponto do sistema, em determinado instante. Além disto, nesta teoria convém classificar as propriedades extensivas de acordo com o valor ao qual elas tenderão quando a extensão do sistema tender a zero, ou seja, quando o sistema tender a ser um único ponto.

Por exemplo, o inverso da energia também é uma propriedade extensiva, assim como o inverso da temperatura também é uma propriedade intensiva. Como a temperatura é sempre positiva, em todo instante o mesmo acontece com o seu

inverso, em qualquer ponto do sistema. Já a energia sempre tenderá para zero quando o sistema tender a um único ponto, enquanto que isto não ocorrerá com seu inverso. Por isto, as propriedades extensivas podem ser classificadas como pontualmente nulas, ou, pelo contrário, não necessariamente nulas quando a extensão do sistema tender a zero. Como as últimas sempre podem ser definidas a partir das primeiras, apenas propriedades extensivas pontualmente nulas serão consideradas neste texto.

Por causa da subentendida imposição de homogeneidade para todas as propriedades intensivas, no enfoque clássico os conceitos de estado e de propriedade estão relacionados ao sistema como um todo. Porém, na termodinâmica dos meios contínuos os termos propriedade e estado, quando utilizados, não necessariamente são aplicados ao sistema como um todo.

Um campo é uma função que, a cada instante, atribui um valor real único a cada ponto do sistema que não se situe sobre uma superfície de descontinuidade da função considerada. Logo, na termodinâmica dos meios contínuos o valor de toda propriedade intensiva é fornecido pelo seu respectivo campo.

Mas, além disto, na termodinâmica dos meios contínuos os valores das propriedades extensivas pontualmente nulas são obtidos a partir de campos. Os valores que os campos atribuem a cada ponto, em cada instante, podem ser determinados pela relação entre a grandeza extensiva e a massa, sendo nesse caso chamados de propriedades específicas, ou densidades específicas de propriedades (por unidade de massa), ou pela relação entre a grandeza e o volume, sendo então chamados de densidades de propriedades (por unidade de volume). Por exemplo, o campo que atribui valores de densidade de energia interna corresponde à energia interna por unidade de volume (J.m^{-3}), enquanto que aquele que atribui valores de energia interna específica, ou densidade específica de energia interna, considera a energia interna por unidade de massa (J.kg^{-1}).

O valor da propriedade extensiva pontualmente nula, num dado instante t , para o sistema como um todo, é então determinado pela integral, no volume V do sistema, do produto da densidade de massa, $\rho(X,t)$, pela propriedade específica,

$$E = \int_V \rho(X,t) \bar{e}(X,t) dV, \quad (3.1)$$

ou então pela integral sobre o mesmo volume, da densidade da propriedade,

$$E = \int_V \tilde{e}(X,t) dV, \quad (3.2)$$

sendo $\bar{e}(X,t)$ a propriedade específica, $\tilde{e}(X,t)$ a densidade da propriedade, E o valor da propriedade extensiva para o sistema como um todo, X o ponto do sistema e t o tempo.

Para as propriedades intensivas, como temperatura e pressão, convém novamente ressaltar que seus valores só podem ser atribuídos ao sistema como um todo quando este for espacialmente homogêneo em relação à propriedade considerada. Por exemplo, a temperatura só pode ser atribuída ao sistema quando este for termicamente homogêneo, o que retira a dependência espacial do campo temperatura, restando apenas a dependência temporal.

3.3. Aditividade, subaditividade e superaditividade.

O termo aditividade aparece nos livros didáticos de termodinâmica para diferenciar propriedade extensiva de intensiva [16]. Mas, neste texto, tal termo não é utilizado para este fim, mas sim para classificar funções, como é usual em matemática. A palavra função, aqui, é utilizada de acordo com seu significado mais geral, ou seja, coincide com o conceito de funcional.

Logo, se x pertencer ao domínio da função f , então x poderá ser uma variável tensorial de qualquer ordem, uma função cujo argumento e cuja imagem sejam variáveis tensoriais de qualquer ordem, ou uma n -upla (lista ordenada, também chamada sequência, de n elementos, sendo n um inteiro não negativo) de tais variáveis e funções. Se $w = f(x, y, z, \dots)$, o mesmo pode ser colocado para y, z etc.

Sejam a e b valores apresentados por x , que pertence ao domínio da função f . Se, mantendo y, z etc., caso existam, fixos em qualquer um de seus respectivos valores contidos pelo domínio de f , para todo a e b o domínio de f contiver $a + b$, seu contradomínio contiver $f(a) + f(b)$ e

- a) $f(a+b) = f(a) + f(b)$, então a função $f(x)$ será aditiva em x ,
- b) $f(a+b) > f(a) + f(b)$, então a função $f(x)$ será superaditiva em x ,
- c) $f(a+b) < f(a) + f(b)$, então a função $f(x)$ será subaditiva em x .

Convém lembrar de que tanto x quanto $f(x)$ são grandezas físicas referentes a algum sistema. Portanto é possível que, por motivo físico, exista par a e b contido no domínio de f para o qual ocorra exclusão de $a + b$ do citado domínio, ou de $f(a) + f(b)$ do contradomínio de f , ou que passe despercebida uma

modificação na forma da função f , ao se fazer a comparação entre $f(a) + f(b)$ e $f(a + b)$. Nestes casos, obviamente a classificação da função em aditiva, superaditiva ou subaditiva é imprecisa, mas equívocos não são incomuns. Por isto, visando maior esclarecimento, a seguir serão apresentados alguns exemplos de aplicação da mencionada classificação.

Como primeiro exemplo, seja dada pela equação dos gases perfeitos a temperatura de um sistema homogêneo fechado constituído por uma única espécie química, logo $\theta = f(P, V_m)$, onde θ é a temperatura absoluta, P a pressão, V_m o volume molar e $f(P, V_m) = PV_m/R$ é uma função aditiva em relação à pressão (forma da função e volume molar mantidos constantes) e em relação ao volume molar (forma da função e pressão mantidas constantes). Entretanto, considerando $\theta = g(P, V, n) = PV/nR$, onde V é o volume e n a quantidade de matéria, $g(P, V, n)$ é aditiva em relação à pressão e ao volume, mas subaditiva em relação à quantidade de matéria.

Suponha, agora, que a equação obedecida pelo sistema não fosse a dos gases perfeitos, mas sim a de van der Waals. Neste caso, ocorreria subaditividade em relação à pressão, modificando-se também o constatado em relação a outras variáveis. Este exemplo, portanto, reforça a noção de que, neste texto, aditividade, subaditividade e superaditividade são características da função que define o valor da propriedade considerada, no caso uma propriedade intensiva, a partir dos valores de outras grandezas. Logo, não são características intrínsecas da propriedade em si.

Outro exemplo pode ser a obtenção do valor da propriedade extensiva pontualmente nula E , por meio das equações (3.1) e (3.2). Neste caso têm-se funcionais f , que realizam integração volumétrica, cujos argumentos são n-uplas com $n=2$, a saber, $(\rho\bar{e}, V)$ ou (\tilde{e}, V) e cuja imagem é a função $E(V, t)$. De fato, como os argumentos dos campos ρ , \bar{e} e \tilde{e} são o tempo e a posição do ponto a que se referem, os valores das integrais dependem do volume (limite de integração) e do tempo. Portanto, as equações (3.1) e (3.2) podem ser escritas $E(V, t) = f(\rho\bar{e}, V) = f(\tilde{e}, V)$.

Considere fixos os campos ρ , \bar{e} e \tilde{e} , bem como o tempo t . Suponha duas regiões do sistema, as quais apresentem no máximo um número finito de pontos em comum e cujos volumes respectivamente sejam a e b . Então, os valores da propriedade extensiva pontualmente nula E correspondentes às duas regiões

distintas e ao conjunto formado pelas duas regiões, no mesmo instante, são respectivamente $f(a)$, $f(b)$ e $f(a+b)$, ocorrendo aditividade, ou seja, $f(a+b) = f(a) + f(b)$.

Logo, na termodinâmica dos meios contínuos os valores das propriedades extensivas pontualmente nulas podem ser fornecidos, a cada instante, por funções aditivas em relação ao volume, exatamente como acontece na termodinâmica clássica. De fato, de acordo com esta última teoria, os integrandos das equações (3.1) e (3.2) não variam de ponto para ponto, obtendo-se respectivamente $E = \bar{f}(V) = \rho \bar{e}V$ e $E = \tilde{f}(V) = \tilde{e}V$.

Aliás, os livros didáticos de termodinâmica, quando afirmam que “as propriedades extensivas são aditivas, enquanto que as propriedades intensivas não são”, como se tais características fossem intrínsecas das propriedades em si, na verdade se referem à aditividade, em relação ao volume, das funções do tempo e do volume que fornecem os valores das propriedades extensivas pontualmente nulas. Quanto às propriedades extensivas não necessariamente nulas para extensão do sistema tendente a zero, elas não obedecem às equações (3.1) e (3.2), não são fornecidas por funções do tempo e do volume aditivas em relação a este último e, nos livros didáticos de termodinâmica, geralmente a existência delas não é sequer mencionada.

Como último exemplo, considere as entropias de dois sistemas gasosos, ambos isolados um do outro e do exterior de ambos. Considere, também, que em determinado instante t os dois sistemas sejam idênticos. A aditividade volumétrica das funções definidas pelas equações (3.1) e (3.2) indica que, no momento t , a entropia (propriedade extensiva pontualmente nula) do conjunto formado pelos dois sistemas é o dobro da entropia de cada sistema.

Isto, porém, nada informa sobre o que ocorreria se o isolamento de cada sistema, em relação ao outro, mas não em relação ao exterior de ambos, inexistisse no instante t , para o conjunto formado pelos dois sistemas, mas neste mesmo instante tal isolamento continuasse existindo para cada um deles separadamente. A razão para esta falta de informação provém de que, como no caso anterior, na hipótese agora colocada o conjunto dos dois sistemas ainda apresentaria o dobro do volume de cada um deles separadamente. Porém, ao contrário de antes, ao se formar o conjunto uma outra característica dos dois sistemas gasosos idênticos

também sofreria alteração, a saber, o volume disponível para cada uma de suas partículas percorrer, por meio de movimento de translação.

De fato, há uma proporcionalidade entre a entropia de um sistema isolado e o logaritmo do número de microestados que o sistema apresenta, no mesmo instante. Ao considerar dois sistemas isolados no instante t , a cada microestado de um deles pode corresponder qualquer microestado do outro. Logo, o número de microestados do conjunto formado por dois sistemas isolados idênticos é o quadrado do número de microestados de cada um dos sistemas, o que corresponde a dobrar a entropia.

Mas nada garante que, se não existisse o isolamento de cada um dos dois sistemas, apenas em relação ao outro, o número de microestados do conjunto formado pelos dois continuasse sendo o quadrado do número de microestados que cada um deles teria se estivesse totalmente isolado. Na verdade, isto não ocorreria, justamente porque aumentaria o volume disponível para cada partícula percorrer, o que permitiria um maior número de microestados. Portanto, a inexistência do isolamento de cada um dos dois sistemas, somente em relação ao outro, aumentaria a entropia do conjunto formado pelos dois, em relação ao mesmo conjunto, mas com cada um dos sistemas totalmente isolado. Aliás, isto é exigido pela segunda lei da termodinâmica clássica.

Entretanto, conforme já afirmado, em qualquer ponto de V que não se situe sobre uma superfície de descontinuidade os valores atribuídos pelos campos ρ , \bar{e} e \tilde{e} , no instante fixado, são únicos. Isto ocorrerá, nas equações (3.1) e (3.2), para os campos \bar{e} e \tilde{e} referentes à entropia, quando dois sistemas estiverem isolados em determinado instante e , naquele momento, forem considerados tanto separadamente quanto em conjunto.

Mas não acontecerá se dois sistemas forem considerados isolados em determinado momento, mas no mesmo instante o conjunto deles não apresentar isolamento entre eles, porque neste caso os valores atribuídos pelos campos \bar{e} e \tilde{e} não serão únicos no momento fixado. Portanto, ao se fazer a comparação entre $f(a) + f(b)$ e $f(a + b)$ haverá uma modificação na forma da função f . Obviamente, então, a classificação da função em aditiva, superaditiva ou subaditiva será imprecisa.

Este último exemplo foi incluído porque, por meio de uma função que aparece na termodinâmica clássica, em alguns textos tais adjetivos são

equivocadamente relacionados à segunda lei da termodinâmica clássica. De fato, num sistema homogêneo fechado constituído por uma única espécie química a entropia é uma função da energia interna e do volume do sistema [5]. Tal função é subaditiva tanto em relação à energia interna quanto ao volume e isto pode ser matematicamente relacionado a diversas características da termodinâmica clássica, como os fatos da pressão, em temperatura constante, diminuir com o aumento do volume e as capacidades térmicas serem positivas, entre muitas outras características desta teoria as quais, costumeiramente, são pouco ressaltadas nos livros didáticos.

Como todo sistema isolado é um sistema fechado, certamente a mencionada função da energia interna e do volume também existe em sistema isolado, bem como as citadas características a ela relacionadas. Por isto, por exemplo, num sistema isolado as capacidades térmicas continuam sendo necessariamente positivas.

Mas, ao contrário do que acontece para sistema fechado, em sistema isolado é impossível alterar o volume ou a energia interna, ou seja, o argumento $a + b$ inexistente se $x = a = b$ for o valor não nulo do volume ou da energia interna do sistema. Logo, mantendo a forma da função considerada para sistema fechado, a partir da sua subaditividade em tal sistema, em relação ao volume e à energia interna do mesmo, é impossível obter características específicas para sistemas isolados, não aplicáveis em sistemas fechados, como, por exemplo, o fato da entropia de um sistema isolado nunca diminuir (segunda lei da termodinâmica clássica). Esta conclusão opõe-se ao que se encontra em alguns textos.

3.4. Massa e quantidade de matéria.

A massa é uma propriedade extensiva do sistema, cujo valor m é um real positivo, o qual é imagem de uma função contínua do tempo e do volume, aditiva em relação a este último. A continuidade da função em relação às suas variáveis e sua aditividade em relação ao volume implicam na existência do campo escalar positivo espacialmente integrável chamado densidade de massa, $\rho(X, t)$, definido no sistema. Assim,

$$m = \int_V \rho(X, t) dV. \quad (3.3)$$

Por definição, a massa de um sistema fechado jamais se altera, ou seja, seu valor independe do tempo e das alterações de dimensões e formas que o sistema possa apresentar ao longo do tempo. Para que isto ocorra é necessário e suficiente que:

1. O volume de um sistema fechado seja totalmente definido pelo instante a que se refere, o que indica, de acordo com as equações (3.1) e (3.2), que os valores de todas as propriedades extensivas do sistema, inclusive o da massa, sejam totalmente definidos pelo instante a que se referem.
2. A massa de um sistema fechado seja uma função constante do tempo, logo

$$\frac{dm}{dt} = 0. \quad (3.4)$$

No caso da Química, que trabalha com sistemas reacionais com ou sem difusão, uma alternativa ao uso da massa é utilizar a quantidade de matéria, cuja unidade é o mol. Mas vale ressaltar que, para um sistema fechado reacional, a quantidade de matéria não necessariamente se conserva, mas a massa conserva-se. Entretanto, é interessante trabalhar com a quantidade de matéria, pois grandezas como energia interna e entropia, entre outras, dependem da composição química, cuja alteração por sua vez depende de reações químicas, as quais envolvem coeficientes estequiométricos dados em termos de quantidades de matéria.

Para cada espécie química presente no sistema, sua quantidade de matéria é definida pela relação entre a massa da espécie considerada e a sua massa molar, ou seja, $N = \frac{m}{W}$, onde N é a quantidade de matéria e W a massa molar desta espécie química, sendo ambas positivas. A quantidade de matéria de determinada espécie química é imagem de uma função do volume e do tempo, contínua em relação a ambos e aditiva em relação ao volume [21]. De fato, como massa e quantidade de matéria são diretamente proporcionais para a mesma espécie química, não poderia ser outro o comportamento da função cuja imagem é a quantidade de matéria de determinada espécie.

Portanto, a cada espécie química corresponde um campo densidade de quantidade de matéria ou molaridade (concentração em mol por litro), γ , o qual é

escalar espacialmente integrável, com valor positivo em todo o sistema. Esta densidade é definida por

$$\gamma(X,t) = \frac{\rho(X,t)}{W} \quad (3.5)$$

e

$$N = \int_V \gamma(X,t) dV. \quad (3.6)$$

Evidentemente, se o sistema for fechado a quantidade de matéria de cada espécie química, no sistema, é completamente determinada pelo instante a que se refere.

3.5. Temperatura e campo temperatura.

A temperatura é uma propriedade intensiva, portanto, o seu valor só pode ser atribuído ao sistema quando este for termicamente homogêneo. A temperatura absoluta, para um sistema fechado e homogêneo em relação a todas as suas propriedades intensivas, é dada pela expressão [5], [7]

$$\theta = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad (3.7)$$

onde a função que tem como imagem o valor U da energia interna do sistema apresenta $n + 2$ argumentos, a saber, o valor S da sua entropia, o valor V do seu volume e os valores N_i , para $i = 1, \dots, n$, das quantidades de matéria presentes no sistema, sendo n o número de espécies químicas distintas nele contidas. Logo, na derivação parcial de U em relação a S , tanto V quanto todos os N_i , para $i = 1, \dots, n$, são mantidos fixos, isto indicando os subíndices da equação (3.7). Tal equação, evidentemente, também poderia ser escrita $\theta = \frac{\partial U(S, V, N_1, \dots, N_n)}{\partial S}$, mas neste texto utiliza-se a notação usual da termodinâmica.

No conceito clássico de temperatura, esta é considerada mensurável. Para que ela seja mensurável há a exigência de homogeneidade térmica em uma região finita do sistema, a qual esteja em equilíbrio térmico com o instrumento de medida da temperatura. Assim, o conceito clássico de temperatura está relacionado ao de equilíbrio térmico.

A termodinâmica dos meios contínuos utiliza campos para a descrição do sistema e não impõe processos reversíveis, ou mesmo apenas homogêneos em

relação a todas as suas variáveis intensivas, estes últimos também chamados quase-estáticos. Por isto, esta teoria define um campo denominado campo temperatura $\theta = \theta(X, t)$. Este é um campo escalar, positivo, não sendo *a priori* atribuído nenhum significado físico a ele.

3.6. Teoria Constitutiva.

Para a descrição do comportamento do sistema é exigido que as suas equações de balanço incorporem as restrições inerentes ao específico sistema considerado, ou seja, que as formas de tais equações decorram de princípios gerais mas, também, das equações constitutivas do sistema. De fato, dois sistemas de mesmas dimensões, mas correspondentes a corpos constituídos por materiais diferentes, quando sujeitos ao mesmo estímulo apresentam comportamentos, ou respostas, diferentes. Por exemplo, ao aplicar a mesma força em um corpo formado por ferro e em outro formado por borracha, as elongações provocadas nesses materiais são diferentes.

Há dois tipos de variáveis constitutivas, a saber, as independentes e as dependentes (que podem ser chamadas de grandezas constitutivas). O comportamento físico do corpo é descrito pelos campos básicos [14], [20]. Estes são a velocidade $\mathbf{v} = \mathbf{v}(X, t)$, a temperatura $\theta = \theta(X, t)$ e a densidade de massa $\rho = \rho(X, t)$. A partir destes campos, conforme o tipo de sistema, o material que o constitui e os efeitos a serem estudados, efetua-se a modelagem constitutiva, ou seja, escolhem-se os conjuntos de variáveis constitutivas independentes e dependentes. O objetivo é descrever as variáveis constitutivas dependentes a partir das independentes, o que é feito por meio das equações de balanço. Estas equações devem satisfazer algumas condições gerais, como o Princípio do Determinismo e outros axiomas.

Sendo $C(X, t)$ o valor de uma variável constitutiva dependente para o ponto X do sistema no instante t , $z(X, t)$ o conjunto de variáveis constitutivas independentes e F o funcional constitutivo que representa as relações constitutivas do sistema referentes a $C(X, t)$, tem-se

$$C(X, t) = F(z(Y, t), X, t), \quad (3.8)$$

onde a forma do funcional constitutivo F depende tanto de quem é $C(X,t)$, quanto do tipo de sistema e do material que o constitui. Por exemplo, sejam a densidade de massa $\rho(X,t)$, a temperatura $\theta(X,t)$ e o gradiente de temperatura $\mathbf{g}(X,t)$ as variáveis constitutivas independentes. O fluxo de calor $\mathbf{q}(X,t)$ é uma variável constitutiva dependente, portanto pode-se escrever $\mathbf{q}(X,t) = F(\rho(Y,t), \theta(Y,t), \mathbf{g}(Y,t), X, t)$. A constitutividade do material está na forma do funcional F específico para o fluxo de calor, a qual irá depender do tipo de sistema e do material que o constitui.

A seguir estão descritos os princípios do determinismo e da objetividade material, bem como o axioma da causalidade.

a) Princípio do Determinismo

Seja $\psi(\cdot)$ uma função temporal e seja a história

$$\psi^t(s) = \psi(t-s), \quad (3.9)$$

onde $s \in [0, \infty)$ é uma coordenada temporal apontada para o passado, a partir do instante presente t . Como $s=0$ corresponde ao tempo presente, tem-se $\psi^t(0) = \psi(t)$. Seja $C(X,t)$ o valor, no ponto X pertencente ao sistema e no instante t , de uma variável constitutiva dependente qualquer. Postula-se, então, o princípio do determinismo

$$C(X,t) = F(z^t(Y,s), X, t), \quad (3.10)$$

para $\forall Y$ pertencente ao sistema e $\forall s \in [0, \infty)$, onde F é um funcional constitutivo e z corresponde ao conjunto das variáveis constitutivas independentes. Portanto, o princípio do determinismo impõe que as histórias completas das variáveis constitutivas independentes, em todos os pontos do sistema, determinam os valores das grandezas constitutivas, para cada instante t e ponto X .

b) Princípio da Objetividade Material

Seja $C(X,t,\phi)$ o valor de uma variável constitutiva dependente em um ponto X do sistema no instante t , correspondente a uma estrutura de referência ϕ , conforme pode ser ilustrado pela equação abaixo

$$C(X,t,\phi) = F_\phi(z^t(Y,s), X, t). \quad (3.11)$$

A representação $C(X,t,\phi)$ indica que (X,t) é argumento da função na estrutura de referência¹ ϕ , em relação à qual o valor da sua imagem C pode ser determinado. Além disso, o índice ϕ do funcional F indica que a forma do funcional depende da estrutura de referência. Sendo tanto as variáveis constitutivas independentes quanto a dependente C objetivas² em relação à transformação euclidiana, postula-se que a forma do funcional não dependa da estrutura referencial, embora o seu argumento e a sua imagem se alterem conforme a estrutura referencial adotada. Portanto, nestas condições tem-se o princípio da objetividade material

$$F_{\phi} = F. \quad (3.12)$$

c) Axioma da Causalidade

As variáveis constitutivas dependentes podem ser obtidas a partir das variáveis constitutivas independentes por meio de equações de balanço.

¹ Uma estrutura de referência corresponde a um observador de Newton. Logo, em uma estrutura de referência o tempo e o ponto são independentes.

² Uma grandeza escalar, vetorial ou tensorial é objetiva quando for indiferente ou invariante a determinado tipo de mudança de estrutura referencial, ou seja, a determinado tipo de alteração de observador. As grandezas referentes ao movimento não são objetivas em relação à transformação euclidiana (por exemplo, a velocidade não é objetiva em relação a esta transformação).

4. Equações de balanço.

4.1. Equações gerais de balanço.

Todo sistema pode ser descrito ou caracterizado pelos valores de suas propriedades, como massa e momento linear, entre outras. Assim, para a descrição de um sistema são feitas as equações de balanço, que são leis gerais da mecânica e o balanço de entropia. Estas equações de balanço podem ser escritas na forma integrada, para o corpo todo, ou na forma local, para um ponto.

Seja H uma propriedade física extensiva (item 3.2.), escalar ou vetorial, de um sistema e seja ψ a sua densidade nesse sistema. Tem-se, então,

$$H = \int_V \psi dV. \quad (4.1)$$

A variação de temporal da propriedade H , que pode ser representada por $\frac{dH}{dt} = \dot{H}$, pode ser decomposta em algumas contribuições somativas, a seguir descritas:

- a) O suprimento S e a sua densidade $\delta(\mathbf{x}, t)$.
- b) A produção P e a sua densidade $\varsigma(\mathbf{x}, t)$.
- c) O fluxo F e sua densidade superficial $\varphi(\mathbf{x}, t)$.

Assim, pode ser escrita a expressão $\frac{dH}{dt} = S + P + F$, ou

$$\frac{d}{dt} \int_V \psi(\mathbf{x}, t) dV = \int_V \delta(\mathbf{x}, t) dV + \int_V \varsigma(\mathbf{x}, t) dV + \int_A \varphi(\mathbf{x}, t) \mathbf{n}(\mathbf{x}, t) dA. \quad (4.2)$$

Esta é a equação geral de balanço, em sua forma integrada. A densidade de suprimento é uma contribuição ao campo que pode ser originada de fontes externas ou internas. A de produção é uma contribuição interna e a densidade de fluxo é uma contribuição que está relacionada a uma movimentação espacial do valor da propriedade.

Para um ponto regular³, a equação de balanço local é dada pela forma geral

$$\frac{d\psi}{dt} + \psi \operatorname{div}(\mathbf{v}) = \operatorname{div}(\boldsymbol{\varphi}) + \boldsymbol{\delta} + \varsigma \quad (\text{para } \boldsymbol{\psi} \text{ um campo vetorial}), \quad (4.3)$$

³ Um ponto é considerado regular se, neste ponto, todos os campos tensoriais forem diferenciáveis, sendo contínuas suas primeiras derivadas, ou seja, pertencerem à classe C^k com $k \geq 1$. Caso isso não ocorra, o ponto será considerado singular.

$$\frac{d\psi}{dt} + \psi \operatorname{div}(\mathbf{v}) = \operatorname{div}(\boldsymbol{\varphi}) + \delta + \zeta \quad (\text{para } \psi \text{ um campo escalar}), \quad (4.4)$$

ou

$$\frac{\partial \boldsymbol{\Psi}}{\partial t} + \operatorname{div}(\boldsymbol{\Psi} \otimes \mathbf{v}) = \operatorname{div}(\boldsymbol{\varphi}) + \boldsymbol{\delta} + \boldsymbol{\zeta} \quad (\text{para } \boldsymbol{\Psi} \text{ um campo vetorial}), \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \operatorname{div}(\psi \mathbf{v}) = \operatorname{div}(\boldsymbol{\varphi}) + \delta + \zeta \quad (\text{para } \psi \text{ um campo escalar}), \quad (4.6)$$

onde $\mathbf{v}(X, t)$ é *vetor* velocidade no ponto considerado, cujo vetor posição é \mathbf{x} . As primeiras duas equações correspondem ao balanço usando a derivada total (material, ou seja, acompanhando o movimento do ponto material), enquanto que as últimas duas equações referem-se à derivada parcial (mantendo o ponto fixo no espaço).

Quando $\psi(\mathbf{x}, t)$ for um campo escalar, $\delta(\mathbf{x}, t)$ e $\zeta(\mathbf{x}, t)$ também serão campos escalares, enquanto que $\boldsymbol{\varphi}(\mathbf{x}, t)$ será um campo vetorial. Este é o caso dos balanços de massa, energia e entropia. Porém, para os balanços de momento linear e momento angular, $\boldsymbol{\Psi}(\mathbf{x}, t)$ é um campo vetorial, o mesmo acontecendo com $\boldsymbol{\delta}(\mathbf{x}, t)$ e $\boldsymbol{\zeta}(\mathbf{x}, t)$, enquanto que $\boldsymbol{\varphi}(\mathbf{x}, t)$ é um campo tensorial de segunda ordem. Neste caso, o termo $\boldsymbol{\Psi} \otimes \mathbf{v}$ ao qual se aplica o operador divergente, na penúltima equação, deve ser entendido como um produto tensorial de dois vetores, ou seja, o divergente é aplicado a um campo tensorial simples de segunda ordem.

4.2. Equações de balanço para sistema com um constituinte.

Os balanços locais para um ponto regular de um sistema com uma única espécie química são apresentados a seguir. As deduções das equações de balanço são mostradas no Apêndice Matemático⁴.

a) Balanço de massa.

$$\psi = \rho,$$

$$\zeta = \boldsymbol{\delta} = \boldsymbol{\varphi} = 0,$$

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \operatorname{div}(\mathbf{v}) = 0, \quad (4.7)$$

ou

⁴ Ver Apêndice Matemático B.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0. \quad (4.8)$$

b) Balanço de momento linear.

$$\boldsymbol{\psi} = \rho \mathbf{v},$$

$$\boldsymbol{\phi} = \mathbf{T},$$

$$\boldsymbol{\delta} = \rho \bar{\mathbf{f}},$$

$$\boldsymbol{\zeta} = 0,$$

$$\frac{d(\rho \mathbf{v})}{dt} + \rho \mathbf{v} \operatorname{div}(\mathbf{v}) - \operatorname{div}(\mathbf{T}) - \rho \bar{\mathbf{f}} = 0, \quad (4.9)$$

ou

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) - \operatorname{div}(\mathbf{T}) - \rho \bar{\mathbf{f}} = 0. \quad (4.10)$$

sendo \mathbf{T} o tensor de Cauchy.

c) Balanço de momento angular.

$$\boldsymbol{\psi} = \mathbf{x} \times \rho \mathbf{v},$$

$$\boldsymbol{\phi} = \mathbf{x} \times \mathbf{T},$$

$$\boldsymbol{\delta} = \mathbf{x} \times \rho \bar{\mathbf{f}},$$

$$\boldsymbol{\zeta} = 0,$$

$$\frac{d(\mathbf{x} \times \rho \mathbf{v})}{dt} + (\mathbf{x} \times \rho \mathbf{v}) \operatorname{div}(\mathbf{v}) - \operatorname{div}(\mathbf{x} \times \mathbf{T}) - (\mathbf{x} \times \rho \bar{\mathbf{f}}) = 0, \quad (4.11)$$

ou

$$\frac{\partial(\mathbf{x} \times \rho \mathbf{v})}{\partial t} + \operatorname{div}[(\mathbf{x} \times \rho \mathbf{v}) \otimes \mathbf{v}] - \operatorname{div}(\mathbf{x} \times \mathbf{T}) - (\mathbf{x} \times \rho \bar{\mathbf{f}}) = 0. \quad (4.12)$$

Este balanço tem como consequência algébrica que o tensor tensão de Cauchy é simétrico (Apêndice Matemático)⁵.

d) Balanço de energia total, considerada a soma da energia cinética com a energia interna.

$$\psi = \frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \rho \bar{\varepsilon},$$

$$\boldsymbol{\phi} = \mathbf{T} \mathbf{v} - \mathbf{q},$$

⁵ Ver Apêndice Matemático C.

$$\delta = \rho \bar{\mathbf{f}} \cdot \mathbf{v} + \rho \bar{r},$$

$$\zeta = 0,$$

$$\frac{d\left(\frac{1}{2}\rho\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \rho\bar{\varepsilon}\right)}{dt} + \left(\frac{1}{2}\rho\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \rho\bar{\varepsilon}\right) \operatorname{div}(\mathbf{v}) - \operatorname{div}(\mathbf{T}\mathbf{v}) + \operatorname{div}(\mathbf{q}) - \rho \bar{\mathbf{f}} \cdot \mathbf{v} - \rho \bar{r} = 0. \quad (4.13)$$

Subtraindo da equação anterior, para balanço da energia total, o balanço de energia cinética, após manipulação algébrica e o uso do balanço de massa em termos de derivada total, obtém-se o balanço de energia interna

$$\frac{d(\rho\bar{\varepsilon})}{dt} + \rho\bar{\varepsilon}\operatorname{div}(\mathbf{v}) + \operatorname{div}(\mathbf{q}) - \mathbf{T} \cdot \operatorname{grad}(\mathbf{v}) - \rho\bar{r} = 0, \quad (4.14)$$

ou

$$\frac{\partial(\rho\bar{\varepsilon})}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho\bar{\varepsilon}\mathbf{v} + \mathbf{q}) - \mathbf{T} \cdot \operatorname{grad}(\mathbf{v}) - \rho\bar{r} = 0. \quad (4.15)$$

Segundo Liu [8], o suprimento de energia interna é dado pela expressão $\mathbf{T} \cdot \operatorname{grad}(\mathbf{v}) + \rho r$ (Apêndice Matemático)⁶.

e) Balanço de entropia

$$\psi = \rho\bar{\eta},$$

$$\boldsymbol{\phi} = -\boldsymbol{\Phi},$$

$$\delta = \rho\bar{\sigma},$$

$$\zeta = \pi \geq 0,$$

$$\frac{d(\rho\bar{\eta})}{dt} + \rho\bar{\eta}\operatorname{div}(\mathbf{v}) + \operatorname{div}(\boldsymbol{\Phi}) - \rho\bar{\sigma} = \pi \quad (4.16)$$

ou

$$\frac{\partial(\rho\bar{\eta})}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho\bar{\eta}\mathbf{v} + \boldsymbol{\Phi}) - \rho\bar{\sigma} = \pi. \quad (4.17)$$

⁶ Ver Apêndice Matemático D

4.3. Teoria de mistura.

Na termodinâmica dos meios contínuos há, também, uma teoria de mistura [2], [25]. Nesta teoria é considerada a sobreposição das espécies químicas, ou seja, todos os pontos do sistema são ocupados por todas as espécies químicas [2], [25] (ou, em todos os pontos, as densidades mássicas de todos os constituintes não são nulas). Assim, todos os constituintes têm todos os campos definidos em todos os pontos do sistema.

Todos os campos para espécies químicas constituintes da mistura obedecem a equações de balanço análogas àquelas para os campos de um sistema formado por um único constituinte [25], sendo os campos para a mistura como um todo combinações lineares dos correspondentes campos de cada constituinte da mistura. Portanto, sendo ρ_i o campo escalar densidade mássica de cada constituinte i da mistura e ρ o campo densidade mássica da mistura, tem-se

$$\rho = \sum_{i=1}^n \rho_i. \quad (4.18)$$

O campo concentração mássica de cada constituinte, ξ_i , é dado pela relação

$$\xi_i = \frac{\rho_i}{\rho} \quad (4.19)$$

e

$$\sum_{i=1}^n \xi_i = 1. \quad (4.20)$$

Segundo Hutter & Jönk [10], há três tipos de misturas.

- Classe I: a dinâmica da mistura equivale à dinâmica de um único constituinte. Neste caso, deve ser feito um balanço de massa para cada constituinte, mas os balanços de momento linear, angular e de energia interna devem ser feitos somente para a mistura. Pode ser utilizado para misturas suficientemente diluídas.
- Classe II: deve ser feito um balanço de massa, momento linear e angular para cada constituinte, mas o balanço de energia interna deve ser feito somente para a mistura.

- Classe III: deve ser feito um balanço de massa, momento linear, angular e de energia interna para cada constituinte. Neste caso, cada constituinte apresenta uma temperatura diferente.

Portanto, enquanto que para os primeiros dois destes tipos deve ser considerada uma única temperatura para cada ponto, no terceiro tipo de mistura devem ser consideradas múltiplas temperaturas.

4.4. Múltiplas temperaturas.

No caso do campo temperatura para uma mistura, há dois casos a considerar:

- o campo temperatura de todos os constituintes é o mesmo, ou seja, há um único campo temperatura; ou
- cada constituinte apresenta um campo temperatura distinto, sendo isto definido como múltiplas temperaturas.

Misturas com múltiplas temperaturas aparecem nos trabalhos de Bowen [3], [4], Eringen & Ingran [6]. Estes últimos autores apresentam o conceito de equilíbrio térmico local, que seria atingido quando a temperatura de todos os constituintes fosse a mesma em determinado ponto do sistema. Quando todos os pontos do sistema se encontrassem em equilíbrio térmico local, a temperatura comum a todos os constituintes poderia variar de um ponto para outro, num mesmo instante e, em cada ponto, poderia variar no tempo. Em outras palavras, haveria um único campo temperatura, como no primeiro caso considerado. Nesta situação, a produção de entropia da mistura, em cada ponto, é considerada não negativa, embora tal restrição não persista para cada constituinte individualmente.

De acordo com Müller [20], Hutter & Jönk [10], há alguns tipos de misturas para os quais é necessário considerar um sistema com múltiplas temperaturas. Para tais sistemas, conforme já colocado, deve ser feito um balanço de energia interna para cada constituinte. Segundo Ruggeri [22], considerar um sistema com múltiplas temperaturas traz uma melhor descrição do sistema. Porém, utilizar um único campo temperatura média seria mais próximo do que pode ser medido.

No trabalho de Eringen & Ingran [6], fora do equilíbrio térmico local a produção de entropia é considerada não negativa para cada constituinte da mistura. Isto indica que o processo que ocorre em cada constituinte é independente dos

demais, conceito este que pode ser questionado. No presente trabalho são consideradas múltiplas temperaturas, mas apenas a produção de entropia da mistura [25] é suposta não negativa (não a produção de entropia de cada constituinte).

Evidentemente, para que o equilíbrio térmico local e o equilíbrio térmico global sejam alcançados deve ocorrer troca térmica entre os constituintes. Nesse sentido, podem ser considerados dois tipos de trocas térmicas, uma entre os constituintes, para que em cada ponto do sistema seja alcançado o equilíbrio térmico local, e outra gerada pelos gradientes de temperatura dos constituintes, esta última representada pelos fluxos de calor, \mathbf{q}_i , de cada constituinte i .

Este enfoque é análogo àquele já bem estabelecido para a massa, onde a difusão de cada constituinte, em cada ponto, é influenciada pela troca de massa devida à reação química. Assim, a temperatura do constituinte i seria função da sua troca térmica no ponto considerado e do seu fluxo de calor naquele ponto, ou seja,

$$\theta_i(\mathbf{x}, t) = A + B(\mathbf{q}_i), \quad (4.21)$$

Sendo $A(\mathbf{x}, t)$ a contribuição da troca térmica local e $B(\mathbf{x}, t)$ a contribuição do fluxo de calor, $\mathbf{q}_i(\mathbf{x}, t)$, do constituinte i . Portanto, para o caso de múltiplas temperaturas, um fator adicional deve ser considerado na produção de energia interna de cada constituinte, causado pela troca térmica local que ocorre em cada ponto do sistema.

Porém, mesmo para um sistema com múltiplas temperaturas, pode-se considerar um único campo temperatura média, conforme proposto por Ruggeri [22], logo apenas o balanço de energia interna para a mistura. Neste caso, há duas possibilidades:

- a temperatura média é a temperatura do equilíbrio térmico local, o que corresponde a considerar que a velocidade por meio da qual é atingido o equilíbrio térmico local, em todos os pontos do sistema, é muito maior do que a velocidade do processo; ou
- a temperatura média é a temperatura que corresponde à densidade de energia interna da mistura no ponto considerado, a cada instante.

4.5. Reação química em meio contínuo.

No enfoque microscópico, a reação química, que é a transformação de uma espécie química em outra, ocorre devido à modificação estrutural das partículas

presentes no corpo. Mas sob o aspecto macroscópico, ao qual a termodinâmica dos meios contínuos refere-se, a reação química apenas indica a possibilidade de alteração na composição química de cada ponto do sistema. Portanto, ela é considerada uma interação entre campos correspondentes a constituintes distintos. Assim, quando um constituinte A é convertido em um constituinte B, ocorre uma interação entre os campos densidade mássica dos constituintes A e B. Utilizando este enfoque, no contexto da teoria de mistura para meios contínuos há uma teoria de reação química em meios contínuos [25], [12] (*Reacting Continuum*).

Para um meio reativo pode ser introduzido um novo campo, o campo velocidade de reação química. Note que a velocidade de reação química passa a ser considerada um campo porque, num mesmo instante, o seu valor pode variar de ponto para ponto do sistema além de, em todos os pontos, poder variar no tempo. Mas convém lembrar que, num mesmo instante, além da temperatura de cada constituinte poder ser diferente de ponto para ponto do sistema, num mesmo ponto ela pode variar de um constituinte para outro. Portanto, considerando o efeito das múltiplas temperaturas pode tornar-se inviável utilizar o campo velocidade de reação química.

Geralmente é mais conveniente propor outro campo, em substituição ao campo velocidade de reação química. Define-se, então, o campo densidade de produção de quantidade de matéria, τ_i , de cada constituinte i . Como todo campo, τ_i é função do tempo e do espaço, não sendo necessariamente homogêneo. Note que o uso do campo τ_i permite que o constituinte i participe simultaneamente de mais do que uma única reação química.

Deve-se sublinhar que, em todo ponto do sistema, a densidade de massa da mistura se conserva, mas a densidade de massa de cada constituinte pode-se alterar. Deve-se ainda notar que, em cada ponto e em cada instante, a concentração de cada constituinte é a soma de duas contribuições, uma dependente da difusão (que existe em qualquer mistura, mesmo sem reação química), enquanto que a outra provém das reações químicas.

O tratamento matemático efetuado para um meio reacional é, portanto, o mesmo usado para uma mistura sem reação química, obedecendo às equações gerais de balanço apresentadas na seção 4.1. De acordo com estas expressões, nas equações de balanço para cada constituinte existe um termo de produção. Tal

termo, para mistura sem reação química, é devido a todos os tipos de interação não química entre os constituintes da mistura. Ocorrendo reação química, a produção inclui uma nova contribuição, devida à reação. Por exemplo, no caso do balanço de massa de cada constituinte, sem reação química o termo de produção é nulo, mas não mais será necessariamente nulo quando houver reação química.

4.6. Equações de balanço para mistura.

A seguir são apresentados os campos e as equações de balanço para cada constituinte e para uma mistura, de acordo com a teoria de misturas. O índice i indica que a propriedade se refere ao constituinte i . A derivada total é chamada de derivada material e, quando esta é utilizada para cada constituinte, indica que se está seguindo o movimento deste constituinte na mistura. Para que isso seja ilustrado, a derivada material para cada constituinte é representada por $\left(\frac{dc_i}{dt}\right)_i$, onde c_i é campo considerado, para o constituinte i . Relaciona-se esta derivada à derivada parcial $\frac{\partial c_i}{\partial t}$, a qual desconsidera todo e qualquer movimento, por meio da expressão

$$\left(\frac{dc_i}{dt}\right)_i = \frac{\partial c_i}{\partial t} + \text{grad}(c_i) \cdot \mathbf{v}_i. \quad (4.22)$$

Para as deduções das equações apresentadas a seguir, veja o Apêndice Matemático⁷.

a) Balanço de massa

Para cada constituinte:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \text{div}(\rho_i \mathbf{v}_i) - c_i = 0. \quad (4.23)$$

Para a mistura:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (4.24)$$

onde

$$\rho = \sum_{i=1}^n \rho_i,$$

⁷ Ver Apêndice Matemático E

$$\rho \mathbf{v} = \sum_{i=1}^n \rho_i \mathbf{v}_i,$$

$$\sum_{i=1}^n c_i = 0.$$

Na primeira equação, c_i é a densidade de produção de massa do constituinte i .

b) Balanço de momento linear

Para cada constituinte:

$$\frac{\partial(\rho_i \mathbf{v}_i)}{\partial t} + \text{div}(\rho_i \mathbf{v}_i \otimes \mathbf{v}_i) - \text{div}(\mathbf{T}_i) - \rho_i \bar{\mathbf{f}}_i - \mathbf{m}_i = 0. \quad (4.25)$$

Para a mistura:

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) - \text{div}(\mathbf{T}) - \rho \bar{\mathbf{f}} = 0, \quad (4.26)$$

onde

$$\mathbf{T} = \sum_{i=1}^n (\mathbf{T}_i - \rho_i \mathbf{u}_i \otimes \mathbf{u}_i),$$

$$\mathbf{u}_i = \mathbf{v}_i - \mathbf{v},$$

$$\rho \bar{\mathbf{f}} = \sum_{i=1}^n \rho_i \bar{\mathbf{f}}_i,$$

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{m}_i = 0,$$

sendo \mathbf{m}_i a densidade de produção de momento linear do constituinte i .

c) Balanço de spin

O momento angular de cada constituinte é formado por duas partes: o momento angular produzido pelo movimento do constituinte no ponto considerado, supondo meio contínuo e o momento angular produzido, no mesmo ponto, por outros efeitos, chamado de spin (não confundir com o spin da mecânica quântica). O primeiro leva às mesmas leis de conservação do balanço de momento linear e, conforme já colocado, a um tensor de Cauchy simétrico. Assim, decompondo o tensor de Cauchy em suas partes simétrica e antissimétrica, esta última, se não puder ser desprezada, será devida ao spin. Portanto, pode-se reduzir o balanço de momento angular à afirmação de que o tensor de Cauchy é simétrico ou, quando necessário, à afirmação de que o tensor de Cauchy apresenta, também, uma parte

antissimétrica, a qual é relacionada ao balanço de spin. O spin é um momento angular que, embora esta teoria seja macroscópica, reflete a existência de efeitos microscópicos relevantes.

Para o constituinte i sejam, então, o spin específico \mathbf{s}_i , o tensor densidade superficial de fluxo de spin \mathbf{M}_i , o suprimento específico de spin \mathbf{l}_i , o dobro do vetor dual à parte antissimétrica do tensor de Cauchy $dual(\mathbf{T}_i - \mathbf{T}_i^T)$ e a densidade de produção de spin \mathbf{o}_i . Considere que o spin específico \mathbf{s}_i seja o resultado da aplicação de um tensor momento de inércia específico, \mathbf{I}_i , a uma velocidade angular $\boldsymbol{\omega}_i$. Imponha que \mathbf{I}_i não se altere no tempo. Neste caso, $\sum_{i=1}^n \mathbf{o}_i = 0$, conforme será a seguir considerado.

Para cada constituinte:

$$\frac{\partial(\mathbf{x}_i \times \rho_i \mathbf{v}_i + \rho_i \bar{\mathbf{s}}_i)}{\partial t} + div[(\mathbf{x}_i \times \rho_i \mathbf{v}_i + \rho_i \bar{\mathbf{s}}_i) \otimes \mathbf{v}_i] - div(\mathbf{x}_i \times \mathbf{T}_i) - div(\mathbf{M}_i) - \rho_i \bar{\mathbf{l}}_i - \mathbf{o}_i - \mathbf{x}_i \times \rho_i \bar{\mathbf{f}}_i - \mathbf{x}_i \times \mathbf{M}_i = 0 \quad (4.27)$$

ou

$$\rho_i \left(\frac{d\bar{\mathbf{s}}_i}{dt} \right)_i - div(\mathbf{M}_i) + dual(\mathbf{T}_i - \mathbf{T}_i^T) - \rho_i \bar{\mathbf{l}}_i - \mathbf{o}_i^* = 0. \quad (4.28)$$

Para a mistura:

$$\rho \frac{d\bar{\mathbf{s}}}{dt} - div(\mathbf{M}) + dual(\mathbf{T} - \mathbf{T}^T) - \rho \bar{\mathbf{l}} = 0, \quad (4.29)$$

onde

$$\rho \bar{\mathbf{l}} = \sum_{i=1}^n \rho_i \bar{\mathbf{l}}_i,$$

$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^n (\mathbf{M}_i - \rho_i \bar{\mathbf{s}}_i \otimes \mathbf{u}_i).$$

d) Balanço de energia interna

Imponha, novamente, que o tensor momento de inércia específico de cada constituinte não se altere no tempo. Para a mistura define-se $\rho \mathbf{I} \boldsymbol{\omega} = \sum_{i=1}^n \rho_i \mathbf{I}_i \boldsymbol{\omega}_i$,

onde $\rho \mathbf{I} = \sum_{i=1}^n \rho_i \mathbf{I}_i$ e $\Delta \boldsymbol{\omega}_i = \boldsymbol{\omega}_i - \boldsymbol{\omega}$. A densidade de produção de energia interna do constituinte i é e_i .

Para cada constituinte:

$$\begin{aligned} \rho_i \left(\frac{d\bar{\varepsilon}_i}{dt} \right)_i + \text{div}(\mathbf{q}_i) - \boldsymbol{\omega}_i \cdot \text{dual}(\mathbf{T}_i - \mathbf{T}_i^T) - \mathbf{T}_i \cdot \text{grad}(\mathbf{v}_i) - \mathbf{M}_i \cdot \text{grad}(\boldsymbol{\omega}_i) - \\ \rho_i \bar{r}_i - e_i = 0. \end{aligned} \quad (4.30)$$

Para a mistura:

$$\rho \frac{d\bar{\varepsilon}}{dt} + \text{div}(\mathbf{q}) - \boldsymbol{\omega} \cdot \text{dual}(\mathbf{T} - \mathbf{T}^T) - \mathbf{T} \cdot \text{grad}(\mathbf{v}) - \mathbf{M} \cdot \text{grad}(\boldsymbol{\omega}) - \rho \bar{r} = 0, \quad (4.31)$$

onde

$$\rho \bar{\varepsilon} = \sum \left(\rho_i \bar{\varepsilon}_i + \frac{1}{2} \rho_i \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_i + \frac{1}{2} \rho_i \bar{\mathbf{s}}_i \cdot \Delta \boldsymbol{\omega}_i \right),$$

$$\rho \bar{r} = \sum_{i=1}^n \left(\rho_i \bar{r}_i + \mathbf{u}_i \cdot \rho_i \bar{\mathbf{f}}_i + \Delta \boldsymbol{\omega}_i \cdot \rho_i \bar{\mathbf{l}}_i \right),$$

$$\sum_{i=1}^n e_i = 0,$$

$$\mathbf{q} = \sum_{i=1}^n \left[\mathbf{q}_i - \mathbf{T}_i \mathbf{u}_i - \mathbf{M}_i \boldsymbol{\omega}_i + \left(\rho_i \bar{\varepsilon}_i + \frac{1}{2} \rho_i \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_i + \frac{1}{2} \rho_i \bar{\mathbf{s}}_i \cdot (\Delta \boldsymbol{\omega}_i - \boldsymbol{\omega}) \right) \mathbf{u}_i \right].$$

e) Balanço de entropia

Para cada constituinte:

$$\frac{\partial(\rho_i \bar{\eta}_i)}{\partial t} + \text{div}(\rho_i \bar{\eta}_i \mathbf{v}_i) + \text{div}(\boldsymbol{\Phi}_i) - \rho_i \bar{\sigma}_i = \pi_i. \quad (4.32)$$

Para a mistura:

$$\frac{\partial(\rho \bar{\eta})}{\partial t} + \text{div}(\rho \bar{\eta} \mathbf{v}) + \text{div}(\boldsymbol{\Phi}) - \rho \bar{\sigma} = \pi, \quad (4.33)$$

onde

$$\rho \bar{\eta} = \sum_{i=1}^n \rho_i \bar{\eta}_i,$$

$$\rho \bar{\sigma} = \sum_{i=1}^n \rho_i \bar{\sigma}_i,$$

$$\boldsymbol{\Phi} = \sum_{i=1}^n (\boldsymbol{\Phi}_i + \rho_i \bar{\eta}_i \mathbf{u}_i).$$

5. Campo densidade de quantidade de matéria.

Como já mostrado na seção 3.3, a quantidade de matéria, N , é uma grandeza de distribuição contínua, positiva e, portanto, há o campo densidade de quantidade de matéria ou molaridade (concentração em mol por litro), γ , que é um campo escalar espacialmente integrável, com valor positivo em todo o sistema. Esta densidade é definida por

$$\gamma_i = \frac{\rho_i}{W_i} \quad (5.1)$$

e

$$N_i = \int_V \gamma_i dV. \quad (5.2)$$

O campo escalar densidade de quantidade de matéria da mistura, γ , é a soma dos campos de cada constituinte, portanto,

$$\gamma = \sum_{i=1}^n \gamma_i \quad (5.3)$$

e

$$N = \sum_{i=1}^n N_i. \quad (5.4)$$

A fração em quantidade de matéria de cada constituinte i , X_i , é dada por

$$X_i = \frac{\gamma_i}{\gamma} \quad (5.5)$$

e

$$\sum_{i=1}^n X_i = 1. \quad (5.6)$$

Portanto, para uma mistura formada por n constituintes tem-se as seguintes relações,

$$N = \sum_{i=1}^n N_i = \int_V \sum_{i=1}^n \gamma_i dV, \quad (5.7)$$

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt} \int_V \sum_{i=1}^n \gamma_i dV. \quad (5.8)$$

A última expressão (5.8) é igual a zero para um sistema sem reação química. Mas, para um sistema com reação pode ser negativa, positiva ou nula, sendo que o seu

valor depende dos valores dos coeficientes estequiométricos dos participantes da reação.

5.1. Equações de balanço utilizando o campo densidade de quantidade de matéria.

As equações de balanço utilizando o campo densidade de quantidade de matéria, ou molaridade γ_i , são obtidas a partir da substituição da densidade mássica pelo produto entre o campo densidade de quantidade de matéria e a massa molar do constituinte,

$$\gamma_i W_i = \rho_i, \quad (5.9)$$

$$\gamma_i \varepsilon_i = \gamma_i W_i \bar{\varepsilon}_i = \rho_i \bar{\varepsilon}_i = \tilde{\varepsilon}_i, \quad (5.10)$$

$$\gamma_i \eta_i = \gamma_i W_i \bar{\eta}_i = \rho_i \bar{\eta}_i = \tilde{\eta}_i. \quad (5.11)$$

Nestas equações, enquanto que $\bar{\varepsilon}_i$ e $\bar{\eta}_i$ são grandezas específicas (por unidade de massa do constituinte i), ε_i e η_i são grandezas molares (por unidade de quantidade de matéria do constituinte i) e $\tilde{\varepsilon}_i$ e $\tilde{\eta}_i$ são grandezas por unidade de volume da mistura.

A seguir estão as equações de balanço de quantidade de matéria, de momento linear, de spin, de energia interna e de entropia. Todas as equações de balanço são apresentadas apenas para os constituintes, com exceção do balanço de entropia, o qual também é apresentado para a mistura. A razão disto está no fato de que as equações de balanço serão utilizadas apenas para os constituintes, exceto o balanço de entropia, que será utilizado apenas para a mistura, uma vez que a mistura considerada pertence a classe III (item 4.3.). A obtenção das equações de balanço encontra-se no Apêndice Matemático⁸.

a) Balanço de quantidade de matéria

$$\frac{\partial \gamma_i}{\partial t} + \text{div}(\gamma_i \mathbf{v}_i) - \tau_i = 0, \quad (5.12)$$

onde $\tau_i = \frac{c_i}{W_i}$ é a produção em termos de concentração molar, enquanto que c_i é a produção em termos de densidade.

⁸ Ver Apêndice Matemático F.

b) Balanço de momento linear

$$\frac{\partial(W_i \gamma_i \mathbf{v}_i)}{\partial t} + \text{div}(W_i \gamma_i \mathbf{v}_i \otimes \mathbf{v}_i) - \text{div}(\mathbf{T}_i) - \gamma_i \mathbf{f}_i - \mathbf{m}_i = 0. \quad (5.13)$$

c) Balanço de spin

$$W_i \gamma_i \left(\frac{d\mathbf{s}_i}{dt} \right)_i - \text{div}(\mathbf{M}_i) - W_i \gamma_i \mathbf{l}_i + \text{dual}(\mathbf{T}_i - \mathbf{T}_i^T) - \mathbf{o}_i = 0. \quad (5.14)$$

d) Balanço de energia

$$\frac{\partial(\gamma_i \varepsilon_i)}{\partial t} + \text{div}[(\gamma_i \varepsilon_i) \mathbf{v}_i] - \mathbf{T}_i \cdot \text{grad}(\mathbf{v}_i) + \text{div}(\mathbf{q}_i) - \gamma_i r_i - e_i = 0. \quad (5.15)$$

e) Balanço de entropia

Para cada constituinte:

$$\frac{\partial(\gamma_i \eta_i)}{\partial t} + \text{div}(\gamma_i \eta_i \mathbf{v}_i) + \text{div}(\mathbf{\Phi}_i) - \gamma_i \sigma_i = \pi_i. \quad (5.16)$$

Para a mistura:

$$\frac{\partial(\gamma \eta)}{\partial t} + \text{div}(\gamma \eta \mathbf{v}) + \text{div}(\mathbf{\Phi}) - \gamma \sigma = \pi, \quad (5.17)$$

onde

$$\gamma \eta = \sum_{i=1}^n (\gamma_i \eta_i),$$

$$\mathbf{\Phi} = \sum_{i=1}^n \mathbf{\Phi}_i + \sum_{i=1}^n (\gamma_i \eta_i \mathbf{u}_i),$$

$$\gamma \sigma = \sum_{i=1}^n (\gamma_i \sigma_i).$$

6. Restrições termodinâmicas e princípio de entropia.

6.1. Princípio de Entropia de Müller [19].

Segundo o princípio de entropia de Müller, tem-se:

- o campo entropia específica e o campo fluxo de entropia são propriedades constitutivas do sistema;
- a produção de entropia é não negativa em todos os pontos do sistema, para qualquer processo termodinâmico, sempre que todos os suprimentos sejam nulos.

Nas primeiras formulações da termodinâmica dos meios contínuos, o fluxo de entropia é considerado paralelo ao fluxo de calor, sendo igual ao produto deste pelo inverso da temperatura absoluta. Mas, de acordo com a primeira parte do Princípio de Entropia de Müller, a mencionada igualdade não pode ser uma lei geral, porque se trata de uma expressão que independe das características do material que constitui o corpo. Aliás, de acordo com formulações mais modernas, os fluxos de calor e de entropia nem sequer são necessariamente paralelos [9], [19].

Além disto, a primeira parte do Princípio de Entropia de Müller resulta na constitutividade da produção de entropia, conforme pode ser facilmente percebido considerando um sistema isolado. Já a segunda parte deste princípio implica em que, num sistema isolado, a entropia não pode diminuir, em concordância com a termodinâmica clássica.

6.2. Restrições constitutivas.

O sistema considerado neste trabalho é uma mistura com reação química, difusão e um campo temperatura para cada constituinte, sendo todos os tensores de Cauchy considerados simétricos. As variáveis constitutivas independentes são θ_i , campo temperatura do constituinte i , $grad(\theta_i) = \mathbf{g}_i$, gradiente de temperatura do constituinte i , γ_i campo densidade de quantidade de matéria do constituinte i , $grad(\gamma_i) = \mathbf{h}_i$, gradiente da densidade de quantidade de matéria do constituinte i , \mathbf{u}_i , velocidade de difusão do constituinte i e $grad(\mathbf{u}_i) = \mathbf{U}_i$, gradiente de velocidade de difusão do constituinte i . Portanto, sendo y uma variável independente, tem-se

$$y \in \{\theta_i, \gamma_i, \mathbf{u}_i, \mathbf{g}_i, \mathbf{h}_i, \mathbf{U}_i\}$$

No caso do tensor gradiente de velocidade de difusão, vale ressaltar que para um tensor o que afeta a constitutividade é a sua parte simétrica, portanto, poder-se-ia escolher como variável independente a parte simétrica do tensor gradiente da velocidade de difusão.

Nas equações utilizadas quando necessário será utilizada a seguinte notação.

$$\mathbf{L}_i = \text{grad}(\mathbf{v}_i),$$

$$\mathbf{g}_i = \text{grad}(\theta_i),$$

$$\mathbf{h}_i = \text{grad}(\gamma_i),$$

$$\mathbf{H}_i = \text{grad}(\mathbf{h}_i),$$

$$\mathbf{G}_i = \text{grad}(\mathbf{g}_i),$$

$$\mathbf{U}_i = \text{grad}(\mathbf{u}_i).$$

As variáveis constitutivas dependentes são o tensor de Cauchy, a densidade de fluxo de calor, o campo energia interna molar, o campo entropia molar, a densidade de fluxo de entropia e a concentração molar de produção de matéria para cada constituinte. Assim, as relações constitutivas serão formuladas para

$$C \in \{\mathbf{T}_i, \mathbf{q}_i, \varepsilon_i, \eta, \Phi, \tau_i, \mathbf{m}_i, e_i\}.$$

6.3. Restrições termodinâmicas.

Utilizado o método dos multiplicadores de Lagrange proposto por Liu [15], no conjunto de equações de balanço desenvolvidas com o campo densidade de quantidade de matéria, é obtida a desigualdade estendida de entropia. Esta é dada pela subtração, do balanço de entropia, de cada equação de balanço multiplicada pelo respectivo multiplicador de Lagrange. Tem-se, então,

$$\begin{aligned} \pi = & \gamma \frac{d\eta}{dt} + \eta \frac{d\gamma}{dt} + \tilde{\eta} \text{div}(\mathbf{v}) + \text{div}(\Phi) - \gamma \sigma - \sum_{i=1}^n \left[\Lambda_i^\gamma \left(\left(\frac{d\gamma_i}{dt} \right)_i + \gamma_i \text{div}(\mathbf{v}_i) - \tau_i \right) \right] \\ & - \sum_{i=1}^n \left[\Lambda_i^v \left(W_i \gamma_i \left(\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \right)_i + W_i \mathbf{v}_i \left(\frac{d\gamma_i}{dt} \right)_i + W_i \gamma_i \mathbf{v}_i \text{div}(\mathbf{v}_i) - \text{div}(\mathbf{T}_i) - \gamma_i \mathbf{f}_i - \mathbf{m}_i \right) \right] \\ & - \sum_{i=1}^n \Lambda_i^\varepsilon \left(\gamma_i \left(\frac{d\varepsilon_i}{dt} \right)_i + \varepsilon_i \left(\frac{d\gamma_i}{dt} \right)_i + \gamma_i \varepsilon_i \text{div}(\mathbf{v}_i) - \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{L}_i + \text{div}(\mathbf{q}_i) - \gamma_i r_i - e_i \right) \geq 0. \end{aligned} \quad (6.1)$$

Os termos Λ_i^γ , Λ_i^v , Λ_i^ε , são respectivamente os multiplicadores de Lagrange do campo densidade de quantidade de matéria, de momento linear e de energia, todos para cada constituinte i . O balanço de momento angular não foi utilizado, pois não

introduz nenhuma restrição adicional, além daquelas que já podem ser obtidas por meio do balanço de momento linear.

Na substituição das variáveis independentes e na diferenciação utilizando a regra da cadeia, ao invés de utilizar a velocidade de difusão de cada constituinte i , foi utilizada a velocidade de cada constituinte i . Isto foi feito, pois há uma relação entre a velocidade de difusão e a velocidade do constituinte i , expressa a seguir,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{u}_b}{\partial \mathbf{v}_a} &= (\delta_{ab} - \xi_a) \mathbf{1} \\ \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}_a} &= \frac{\partial f}{\partial \mathbf{u}_a} - \xi_a \sum_{b=1}^n \frac{\partial f}{\partial \mathbf{u}_b}, \end{aligned} \quad (6.2)$$

onde ξ_a é a concentração mássica do constituinte a , δ_{ab} é o delta de Kronecker e f é um campo, por exemplo, a densidade de energia interna. Substituindo as restrições constitutivas referentes às variáveis independentes, realizando todas as diferenciações conforme a regra da cadeia e agrupando os termos tem-se⁹

$$\begin{aligned} \pi &= \sum_{i=1}^n \left(\gamma \frac{\partial \eta}{\partial \theta_i} - \sum_{j=1}^n \left(\gamma_j \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial \theta_i} \right) \frac{d\theta_i}{dt} \right) \\ &+ \sum_{i=1}^n \left(\gamma \frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{g}_i} - \sum_{j=1}^n \gamma_j \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial \mathbf{g}_i} \right) \cdot \frac{d\mathbf{g}_i}{dt} \\ &+ \sum_{i=1}^n \left(\gamma \frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{v}_i} - \sum_{j=1}^n \gamma_j \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial \mathbf{v}_i} - \gamma_i W_i \Lambda_i^v \right) \cdot \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \\ &+ \sum_{i=1}^n \left(\gamma \frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{h}_i} - \sum_{j=1}^n \gamma_j \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial \mathbf{h}_i} \right) \cdot \frac{d\mathbf{h}_i}{dt} \\ &+ \sum_{i=1}^n \left(\gamma \frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{U}_i} - \sum_{j=1}^n \gamma_j \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial \mathbf{U}_i} \right) \cdot \frac{d\mathbf{U}_i}{dt} \\ &+ \sum_{i=1}^n \left(\gamma \frac{\partial \eta}{\partial \gamma_i} + \eta \frac{\partial \gamma}{\partial \gamma_i} - \sum_{j=1}^n \gamma_j \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial \gamma_i} - \Lambda_i^\varepsilon \varepsilon_i \frac{d\gamma_i}{dt} - W_i \Lambda_i^v \cdot \mathbf{v}_i - \Lambda_i^\gamma \right) \frac{d\gamma_i}{dt} \\ &+ \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial \Phi}{\partial \theta_i} \cdot \mathbf{g}_i + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \theta_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \theta_i} \right) \cdot \mathbf{g}_i \right] \\ &+ \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{g}_i} \cdot \mathbf{G}_i + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{g}_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{g}_i} \right) \cdot \mathbf{G}_i \right] \end{aligned}$$

⁹ Ver Apêndice Matemático G

$$\begin{aligned}
& + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{v}_i} \mathbf{L}_i + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{v}_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{v}_i} \right) \cdot \mathbf{L}_i \right] \\
& + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{h}_i} \mathbf{H}_i + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{h}_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{h}_i} \right) \cdot \mathbf{H}_i \right] \\
& + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial \Phi}{\partial \gamma_i} \cdot \mathbf{h}_i + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \gamma_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \gamma_i} \right) \cdot \mathbf{h}_i \right] \\
& + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{U}_i} \text{grad}(\mathbf{U}_i) + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{U}_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{U}_i} \right) \cdot \text{grad}(\mathbf{U}_i) \right] \\
& - \sum_{i=1}^n (\Lambda_i^\varepsilon \gamma_i \varepsilon_i \text{div}(\mathbf{v}_i)) + \gamma \eta \text{div}(\mathbf{v}) + \sum_{i=1}^n (-\gamma \sigma + \Lambda_i^v \cdot (\gamma_i \mathbf{f}_i) + \Lambda_i^\varepsilon \gamma_i r_i) + \sum_{i=1}^n [\Lambda_i^\varepsilon \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{L}_i] \\
& + \sum_{i=1}^n (\Lambda_i^\varepsilon e_i + \Lambda_i^v \cdot \mathbf{m}_i) + \sum_{i=1}^n (\Lambda_i^\gamma \tau_i) - \sum_{i=1}^n (\Lambda_i^\gamma \gamma_i W_i \text{div}(\mathbf{v}_i)) \geq 0. \tag{6.3}
\end{aligned}$$

Esta equação pode ser expressa como

$$\Pi = \mathbf{A}(\mathbf{y}) \cdot \mathbf{Z} + B(\mathbf{y}) \geq 0,$$

sendo $\mathbf{A}(\mathbf{y})$ uma função vetorial de \mathbf{y} , $B(\mathbf{y})$ uma função escalar de \mathbf{y} e \mathbf{Z} uma variável constitutiva não considerada como variável independente. Como mostrado por Liu [14], tem-se

$$\mathbf{A}(\mathbf{y}) = 0, B(\mathbf{y}) \geq 0$$

e

$$\mathbf{Z} \in \left\{ \frac{d\gamma_i}{dt}, \frac{d\theta_i}{dt}, \frac{d\mathbf{g}_i}{dt}, \frac{d\mathbf{v}_i}{dt}, \frac{d\mathbf{h}_i}{dt}, \frac{d\mathbf{U}_i}{dt}, \mathbf{G}_i, \text{grad}(\mathbf{U}_i), \mathbf{H}_i \right\}.$$

Os coeficientes de \mathbf{Z} devem ser nulos. Assim, para cada constituinte i , obtém-se

$$\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \theta_i} - \sum_{j=1}^n \left(\Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \theta_i} \right) = 0, \tag{6.4}$$

$$\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{g}_i} \sum_{j=1}^n \left(-\Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{g}_i} \right) = 0, \tag{6.5}$$

$$\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{h}_i} - \sum_{j=1}^n \left(\Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{h}_i} \right) = 0, \tag{6.6}$$

$$\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{U}_i} - \sum_{j=1}^n \left(\Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{U}_i} \right) = 0, \tag{6.7}$$

$$\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{v}_i} - \sum_{j=1}^n \left(\Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{v}_i} \right) - \gamma_i W_i \Lambda_i^v = 0, \quad (6.8)$$

$$\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \gamma_i} - \sum_{j=1}^n \left(\Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \gamma_i} \right) - \Lambda_i^\gamma - W_i \Lambda_i^v \cdot \mathbf{v}_i = 0, \quad (6.9)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{g}_i} + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{g}_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{g}_i} \right) = 0, \quad (6.10)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{h}_i} + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{h}_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{h}_i} \right) = 0, \quad (6.11)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{U}_i} + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{U}_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{U}_i} \right) = 0, \quad (6.12)$$

$$\sum_{i=1}^n \left(-\gamma \sigma + \Lambda_i^v \cdot (\gamma_i \mathbf{f}_i) + \Lambda_i^\varepsilon \gamma_i r_i \right) = s. \quad (6.13)$$

A expressão da produção residual de entropia é, então, dada por

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{v}_i} \cdot \mathbf{L}_i + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{v}_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{v}_i} \right) \cdot \mathbf{L}_i \right] \\ & + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial \Phi}{\partial \theta_i} \cdot \mathbf{g}_i + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \theta_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \theta_i} \right) \cdot \mathbf{g}_i \right] \\ & + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial \Phi}{\partial \gamma_i} \cdot \mathbf{h}_i + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \gamma_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \gamma_i} \right) \cdot \mathbf{h}_i \right] + s + \sum_{i=1}^n \left[\Lambda_i^\varepsilon \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{L}_i \right] \\ & - \sum_{i=1}^n \left(\Lambda_i^\varepsilon \tilde{\varepsilon}_i \operatorname{div}(\mathbf{v}_i) \right) + \tilde{\eta} \operatorname{div}(\mathbf{v}) + \sum_{i=1}^n \left(\Lambda_i^\varepsilon e_i + \Lambda_i^v \cdot \mathbf{m}_i \right) \\ & + \sum_{i=1}^n \Lambda_i^\gamma \tau_i - \sum_{i=1}^n \Lambda_i^\gamma \gamma_i W_i \operatorname{div}(\mathbf{v}_i) \geq 0. \end{aligned} \quad (6.14)$$

Segundo o princípio de entropia de Müller [19], os suprimentos não devem interferir na forma das relações constitutivas. Nesse sentido, há duas formas de trabalhar os termos de suprimentos de um sistema:

- a) Considerar o corpo livre de suprimentos, e, dessa forma fazer todo o tratamento algébrico sem os termos de suprimento.
- b) Considerar que todos os termos de suprimentos são linearmente dependentes, ou seja, considerar que o suprimento de entropia é uma combinação linear dos demais suprimentos. Essa consideração implica

que a soma dos termos de suprimento é nula. Conceitualmente esta consideração significa que o suprimento de entropia é a soma de todos os demais suprimentos. Isto é análogo a dizer que a variação da entropia de um sistema corresponde a entropia produzida e a entropia trocada e que a entropia trocada com o exterior corresponde ao calor trocado (considerando as devidas restrições).

Neste texto é considerada uma terceira alternativa. Será considerada a função s , a função suprimento, a qual é uma combinação linear dos termos de suprimento, e, portanto, obtém-se a equação (6.13). Vale ressaltar que esta função não é constitutiva, pois o suprimento é algo externo. A utilização desta função s (equação (6.13)) não invalida o que foi escrito em (a) e (b) anteriormente.

Como a equação (6.13) não é uma relação constitutiva, ela não afeta a forma da função ou da expressão da produção de entropia, mas afeta o valor da produção de entropia.

Na desigualdade residual de entropia, a inequação (6.14), há dois termos com o divergente, $-\sum_{i=1}^n (\Lambda_i^\varepsilon \tilde{\varepsilon}_i \text{div}(\mathbf{v}_i))$ e $\tilde{\eta} \text{div}(\mathbf{v})$, estes dois termos não aparecem na desigualdade residual de entropia quando utiliza-se a densidade mássica. Mas, como neste trabalho foi utilizado o campo densidade de quantidade de matéria o termo do divergente de velocidade está presente na expressão da desigualdade residual de entropia, pois o balanço de quantidade de matéria não é necessariamente nulo nem para a mistura e nem para cada constituinte quando há reação química. O primeiro termo poderia ser substituído pelo termo $\varepsilon_i \tau_i$ e o segundo termo poderia ser substituído por um termo equivalente no balanço de entropia, pois têm-se as seguintes relações

$$\varepsilon_i \left[\frac{\partial \gamma_i}{\partial t} + \text{grad}(\gamma_i) \cdot \mathbf{v}_i \right] + \gamma_i \varepsilon_i \text{div}(\mathbf{v}_i) = \varepsilon_i \left(\frac{d\gamma_i}{dt} + \gamma_i \text{div}(\mathbf{v}_i) \right) = \varepsilon_i \tau_i,$$

$$\eta \left(\frac{d\gamma}{dt} + \gamma \text{div}(\mathbf{v}) \right) = \eta \left(\sum_{i=1}^n (\tau_i - \gamma_i \text{div}(\mathbf{u}_i)) \right).$$

Assim, há o termo do divergente, pois é feito o balanço de energia para cada constituinte e o fato da quantidade de matéria não ser uma grandeza necessariamente conservativa, pois como mostrado nas expressões acima o termo

do divergente está relacionado a produção de densidade de quantidade de matéria de cada constituinte.

7. Resultados e discussão.

7.1. Multiplicadores de Lagrange [15].

Como o sistema é uma mistura com múltiplas temperaturas e a dinâmica da mistura não é dada pela dinâmica do constituinte com maior concentração, todos os multiplicadores de Lagrange (multiplicador de Lagrange de energia, de densidade de quantidade de matéria e de momento linear) serão dados para cada constituinte. Além disso, é considerado neste trabalho que o multiplicador de Lagrange de energia do constituinte i é função apenas da temperatura do constituinte i . Assim, tem-se

$$\Lambda_i^\varepsilon = \Lambda_i^\varepsilon(\theta_i)$$

e

$$\frac{\partial \Lambda_j^\varepsilon}{\partial \theta_i} = 0 \quad (\text{para } i \neq j). \quad (7.1)$$

Então, fazendo as derivadas cruzadas entre as equações (6.4) e (6.5) tem-se

$$\begin{aligned} \left| \frac{\partial^2 \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{g}_i \partial \theta_i} - \sum_{j=1}^n \left(\Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial^2 \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{g}_i \partial \theta_i} \right) = 0 \right. \\ \left. \frac{\partial^2 \tilde{\eta}}{\partial \theta_i \partial \mathbf{g}_i} - \sum_{j=1}^n \left(\Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial^2 \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{g}_i \partial \theta_i} \right) - \frac{\partial \Lambda_i^\varepsilon}{\partial \theta_i} \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_i}{\partial \mathbf{g}_i} = 0 \right. \end{aligned} \Rightarrow \frac{\partial \Lambda_i^\varepsilon}{\partial \theta_i} \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_i}{\partial \mathbf{g}_i} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_i}{\partial \mathbf{g}_i} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{g}_i} = 0. \quad (7.2)$$

Fazendo as derivadas cruzadas para as equações (6.4) e (6.6), tem-se

$$\begin{aligned} \left| \frac{\partial^2 \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{h}_i \partial \theta_i} - \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial^2 \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{h}_i \partial \theta_i} = 0 \right. \\ \left. \frac{\partial^2 \tilde{\eta}}{\partial \theta_i \partial \mathbf{h}_i} - \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial^2 \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \theta_i \partial \mathbf{h}_i} - \frac{\partial \Lambda_i^\varepsilon}{\partial \theta_i} \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_i}{\partial \mathbf{h}_i} = 0 \right. \end{aligned} \Rightarrow \frac{\partial \Lambda_i^\varepsilon}{\partial \theta_i} \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_i}{\partial \mathbf{h}_i} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_i}{\partial \mathbf{h}_i} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{h}_i} = 0. \quad (7.3)$$

Fazendo as derivadas cruzadas para as equações (6.4) e (6.7), tem-se

$$\begin{aligned} \left| \frac{\partial^2 \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{U}_i \partial \theta_i} - \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial^2 \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{U}_i \partial \theta_i} = 0 \right. \\ \left. \frac{\partial^2 \tilde{\eta}}{\partial \theta_i \partial \mathbf{U}_i} - \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial^2 \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \theta_i \partial \mathbf{U}_i} - \frac{\partial \Lambda_i^\varepsilon}{\partial \theta_i} \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_i}{\partial \mathbf{U}_i} = 0 \right. \end{aligned} \Rightarrow \frac{\partial \Lambda_i^\varepsilon}{\partial \theta_i} \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_i}{\partial \mathbf{U}_i} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_i}{\partial \mathbf{U}_i} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{U}_i} = 0. \quad (7.4)$$

Portanto, os campos densidade de energia interna molar e densidade de entropia molar não dependem do gradiente de temperatura, do gradiente do campo densidade de quantidade de matéria e do gradiente da velocidade de difusão.

Fazendo-se as derivadas cruzadas para as equações (6.4) e (6.8) tem-se

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \tilde{\eta}}{\partial \theta_i \partial \mathbf{v}_i} - \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial^2 \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \theta_i \partial \mathbf{v}_i} = 0 \\ \frac{\partial^2 \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{v}_i \partial \theta_i} - \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial^2 \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{v}_i \partial \theta_i} - \gamma_i W_i \frac{\partial \Lambda_i^v}{\partial \theta_i} - \frac{\partial \Lambda_i^\varepsilon}{\partial \theta_i} \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_i}{\partial \mathbf{v}_i} = 0 \end{cases} \Rightarrow \gamma_i W_i \frac{\partial \Lambda_i^v}{\partial \theta_i} = - \frac{\partial \Lambda_i^\varepsilon}{\partial \theta_i} \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_i}{\partial \mathbf{v}_i}. \quad (7.5)$$

Fazendo-se as derivadas cruzadas para as equações (6.5) e (6.8) tem-se

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{g}_i \partial \mathbf{v}_i} - \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial^2 \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{g}_i \partial \mathbf{v}_i} = 0 \\ \frac{\partial^2 \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{v}_i \partial \mathbf{g}_i} - \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial^2 \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{v}_i \partial \mathbf{g}_i} - \gamma_i W_i \frac{\partial \Lambda_i^v}{\partial \mathbf{g}_i} = 0 \end{cases} \Rightarrow \frac{\partial \Lambda_i^v}{\partial \mathbf{g}_i} = 0. \quad (7.6)$$

Fazendo-se as derivadas cruzadas para as equações (6.6) e (6.8) tem-se

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{v}_i \partial \mathbf{h}_i} - \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial^2 \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{v}_i \partial \mathbf{h}_i} = 0 \\ \frac{\partial^2 \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{h}_i \partial \mathbf{v}_i} - \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial^2 \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{h}_i \partial \mathbf{v}_i} - \gamma_i W_i \frac{\partial \Lambda_i^v}{\partial \mathbf{h}_i} = 0 \end{cases} \Rightarrow \frac{\partial \Lambda_i^v}{\partial \mathbf{h}_i} = 0. \quad (7.7)$$

Fazendo-se as derivadas cruzadas para as equações (6.7) e (6.8) tem-se

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{v}_i \partial \mathbf{U}_i} - \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial^2 \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{v}_i \partial \mathbf{U}_i} = 0 \\ \frac{\partial^2 \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{U}_i \partial \mathbf{v}_i} - \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial^2 \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{U}_i \partial \mathbf{v}_i} - \gamma_i W_i \frac{\partial \Lambda_i^v}{\partial \mathbf{U}_i} = 0 \end{cases} \Rightarrow \frac{\partial \Lambda_i^v}{\partial \mathbf{U}_i} = 0. \quad (7.8)$$

Fazendo-se as derivadas cruzadas para as equações (6.4) e (6.9) tem-se

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \tilde{\eta}}{\partial \theta_i \partial \gamma_i} - \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial^2 \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \theta_i \partial \gamma_i} = 0 \\ \frac{\partial^2 \tilde{\eta}}{\partial \gamma_i \partial \theta_i} - \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial^2 \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \gamma_i \partial \theta_i} - \frac{\partial \Lambda_i^\gamma}{\partial \theta_i} - \frac{\partial \Lambda_i^\varepsilon}{\partial \theta_i} \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_i}{\partial \gamma_i} = 0 \end{cases} \Rightarrow \frac{\partial \Lambda_i^\gamma}{\partial \theta_i} = - \frac{\partial \Lambda_i^\varepsilon}{\partial \theta_i} \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_i}{\partial \gamma_i}. \quad (7.9)$$

Fazendo-se as derivadas cruzadas para as equações (6.5) e (6.9) tem-se

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \tilde{\eta}}{\partial \gamma_i \partial \mathbf{g}_i} - \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial^2 \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \gamma_i \partial \mathbf{g}_i} = 0 \\ \frac{\partial^2 \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{g}_i \partial \gamma_i} - \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial^2 \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{g}_i \partial \gamma_i} - \frac{\partial \Lambda_i^\gamma}{\partial \mathbf{g}_i} = 0 \end{cases} \Rightarrow \frac{\partial \Lambda_i^\gamma}{\partial \mathbf{g}_i} = 0. \quad (7.10)$$

Fazendo-se as derivadas cruzadas para as equações (6.6) e (6.9) tem-se

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \tilde{\eta}}{\partial \gamma_i \partial \mathbf{h}_i} - \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial^2 \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \gamma_i \partial \mathbf{h}_i} = 0 \\ \frac{\partial^2 \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{h}_i \partial \gamma_i} - \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial^2 \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{h}_i \partial \gamma_i} - \frac{\partial \Lambda_i^\gamma}{\partial \mathbf{h}_i} = 0 \end{cases} \Rightarrow \frac{\partial \Lambda_i^\gamma}{\partial \mathbf{h}_i} = 0. \quad (7.11)$$

Fazendo-se as derivadas cruzadas para as equações (6.7) e (6.9) tem-se

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \tilde{\eta}}{\partial \gamma_i \partial \mathbf{U}_i} - \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial^2 \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \gamma_i \partial \mathbf{U}_i} = 0 \\ \frac{\partial^2 \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{U}_i \partial \gamma_i} - \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial^2 \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{U}_i \partial \gamma_i} - \frac{\partial \Lambda_i^\gamma}{\partial \mathbf{U}_i} = 0 \end{cases} \Rightarrow \frac{\partial \Lambda_i^\gamma}{\partial \mathbf{U}_i} = 0. \quad (7.12)$$

Assim, considerando que o multiplicador de Lagrange de energia é função apenas da temperatura, tem-se que os multiplicadores de Lagrange de momento linear e de densidade de quantidade de matéria não são funções do gradiente de velocidade de difusão, do gradiente de temperatura e do gradiente do campo de densidade de quantidade de matéria. Mas, estes dois multiplicadores de Lagrange também são função da temperatura, isto pode ser obtido pelas equações (7.5) e (7.6). Estas equações podem ser chamadas de condições de integrabilidade.

Além disso, a densidade de entropia da mistura e a densidade de energia interna de cada constituinte não são função do gradiente de temperatura, do gradiente de velocidade de difusão e do gradiente de densidade de quantidade de matéria.

Estes resultados foram obtidos, pois neste trabalho foi considerado que o multiplicador de Lagrange de energia é função apenas da temperatura. Caso neste trabalho fosse considerado que o multiplicador Lagrange de energia fosse função do gradiente de temperatura, todos os demais multiplicadores de Lagrange e as

densidades de entropia e de energia interna seriam também função do gradiente de temperatura.

7.2. Fluxo extra de entropia.

A partir das equações (6.10), (6.11) e (6.12) obtém-se a equação (7.13), expressão para o fluxo extra de entropia¹⁰,

$$\mathbf{k} = \Phi + \sum_{i=1}^n \mathbf{T}_i \Lambda_i^v - \sum_{i=1}^n \Lambda_i^\varepsilon \mathbf{q}_i. \quad (7.13)$$

Além disso, pelas expressões (6.10) a (6.12) o fluxo extra de entropia não depende do gradiente de temperatura, do gradiente de concentração e do gradiente da velocidade de difusão¹¹. Assim,

$$\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \mathbf{g}_i} = 0, \quad (7.14)$$

$$\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \mathbf{h}_i} = 0, \quad (7.15)$$

$$\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \mathbf{U}_i} = 0. \quad (7.16)$$

Portanto, tem-se as seguintes expressões

$$\sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{v}_i} + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{v}_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{v}_i} \right) \right] = \sum_{i=1}^n \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \mathbf{v}_i} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \frac{\partial \Lambda_j^v}{\partial \mathbf{v}_i} \right), \quad (7.17)$$

$$\sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial \Phi}{\partial \theta_i} + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \theta_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \theta_i} \right) \right] = \sum_{i=1}^n \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \theta_i} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(-\frac{\partial \Lambda_j^\varepsilon}{\partial \theta_i} \mathbf{q}_j + \frac{\partial \Lambda_j^v}{\partial \theta_i} \mathbf{T}_j \right), \quad (7.18)$$

$$\sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial \Phi}{\partial \gamma_i} + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \gamma_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \gamma_i} \right) \right] = \sum_{i=1}^n \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \gamma_i} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \Lambda_j^v}{\partial \gamma_i} \mathbf{T}_j \right). \quad (7.19)$$

Sendo o vetor fluxo de calor do constituinte i isotrópico, o vetor fluxo de entropia isotrópico, as equações (7.14), (7.15) e (7.16) e o multiplicador de Lagrange de energia sendo função apenas da temperatura são as condições suficientes para que o vetor \mathbf{k} seja nulo [10], [16]. Assim, substituindo as equações de (7.17) a (7.19) na equação (6.14) tem-se a nova desigualdade residual de entropia

¹⁰ Ver apêndice matemático H

¹¹ Ver Apêndice Matemático H

$$\begin{aligned}
& - \sum_{i=1}^n \left[\sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \frac{\partial \Lambda_j^v}{\partial \gamma_i} \right) \cdot \mathbf{h}_i \right] - \sum_{i=1}^n \left[\sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \frac{\partial \Lambda_j^v}{\partial \mathbf{v}_i} \right) \mathbf{L}_i \right] \\
& + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial \Lambda_i^\varepsilon}{\partial \theta_i} \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{g}_i - \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \frac{\partial \Lambda_j^v}{\partial \theta_i} \right) \mathbf{g}_i \right] \\
& + s + \sum_{i=1}^n \left[\Lambda_i^\varepsilon \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{L}_i \right] \\
& - \sum_{i=1}^n \left(\Lambda_i^\varepsilon \tilde{\varepsilon}_i \mathbf{1L}_i \right) + \tilde{\eta} \mathbf{1L} + \sum_{i=1}^n \left(\Lambda_i^\varepsilon e_i + \Lambda_i^v \cdot \mathbf{m}_i \right) + \sum_{i=1}^n \Lambda_i^\gamma \tau_i - \sum_{i=1}^n \Lambda_i^\gamma \gamma_i W_i \mathbf{1L}_i \geq 0. \tag{7.20}
\end{aligned}$$

7.3. Termo de reação química.

Considere uma reações química



na qual o coeficiente dos reagentes é negativo e o coeficiente dos produtos é positivo. Seja N_i a quantidade de matéria do constituinte i no instante de tempo t .

Define-se a extensão da reação

$$E = \frac{N_A(t) - N_A(0)}{\nu_A} = \frac{N_B(t) - N_B(0)}{\nu_B} = \frac{N_i(t) - N_i(0)}{\nu_i}. \tag{7.22}$$

Portanto, para um sistema com m reações e n constituintes, os quais não necessariamente participam de todas as reações, tem-se para a reação R

$$E^R = \frac{N_i^R(t) - N_i^R(0)}{\nu_i^R}. \tag{7.23}$$

A variação de quantidade de matéria do constituinte i no sistema é dado por

$$\Delta N_i = \sum_{R=1}^m \nu_i^R E^R, \tag{7.24}$$

sendo o superíndice R indicando a reação química, e para a reação que o constituinte i não participa tem-se $\nu_i^R = 0$. Como a velocidade da reação química não é necessariamente a mesma em todos os pontos do sistema, portanto, a extensão da reação é função da posição e do tempo, tem-se,

$$E^R = E^R(\mathbf{x}, t). \tag{7.25}$$

Seja γ_i^+ a produção de densidade de quantidade de matéria do constituinte i devido a reação química, logo tem-se

$$\gamma_i^+ = \sum_{R=1}^m \nu_i^R \dot{E}^R. \quad (7.26)$$

Definindo a densidade de taxa de reação \dot{E}^R , logo

$$\tau_i = \sum_{R=1}^m \nu_i^R \dot{E}^R. \quad (7.27)$$

Sendo¹²

$$\Lambda_i^\gamma = \frac{\mu_i^I}{\theta_i}, \quad (7.28)$$

tem-se,

$$\Omega = \sum_{i=1}^n (\tau_i \Lambda_i^\gamma) = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\mu_i^I}{\theta_i} \left(\sum_{R=1}^m \nu_i^R \dot{E}^R \right) \right], \quad (7.29)$$

Este termo corresponde a contribuição a produção de entropia devido à reação química. Para um sistema com um único campo temperatura e com uma única reação química tem-se

$$\Omega = \frac{1}{\theta} \left(\sum_{i=1}^n \mu_i \nu_i \dot{E} \right). \quad (7.30)$$

Da termodinâmica clássica tem-se

$$\frac{dS}{dt} = \frac{a}{\theta} \frac{dE}{dt} \Rightarrow \frac{dS}{dt} = \frac{a}{\theta} \dot{E}, \quad (7.31)$$

logo,

$$a = \sum_{i=1}^n \mu_i \nu_i, \quad (7.32)$$

esta expressão é o conceito de afinidade química.

O termo τ_i é uma propriedade constitutiva dependente e pela equação (7.27) pode-se observar que este termo é função da densidade de taxa de reação. Para um sistema com um único campo temperatura, tem-se que a taxa de reação é função da temperatura e da concentração do reagente. Mas, como o sistema em questão é considerado com múltiplas temperaturas, a taxa de reação é função da concentração mas não da temperatura da mistura, pois para este tipo de meio não

¹² Ver seção 7.4

há a temperatura da mistura. Portanto, com relação a temperatura, poder-se-ia dizer que a taxa da reação é função da temperatura de cada constituinte ou função de uma temperatura média.

Além disso, como o sistema é considerado com múltiplas temperaturas, não é considerado que a reação química ocorra a temperatura constante.

7.4. Obtenção da equação diferencial de entropia.

Utilizando as equações (6.4), (6.8) e (6.9),

$$\sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \theta_i} - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \theta_i} \right) = 0, \quad (6.4)$$

$$\sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{v}_i} - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{v}_i} \right) - \gamma_i W_i \Lambda_i^v = 0, \quad (6.8)$$

$$\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \gamma_i} - \sum_{j=1}^n \left(\Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \gamma_i} \right) - \Lambda_i^\gamma - W_i \Lambda_i^v \cdot \mathbf{v}_i = 0 \quad (6.9)$$

será obtida a equação diferencial de entropia e a definição dos multiplicadores de Lagrange.

A densidade de energia interna do constituinte i , $\gamma_i \varepsilon_i = \tilde{\varepsilon}_i$, pode ser dividida em duas partes, uma parte chamada de *inner* que é função da temperatura e depende da substância (específica) e outra parte que é função da velocidade de difusão. Logo tem-se

$$\tilde{\varepsilon}_i = \gamma_i \varepsilon_i = \gamma_i \varepsilon_i^I + \frac{1}{2} \gamma_i W_i \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_i, \quad (7.37)$$

logo as equações (5.4), (5.8) e (5.9) tornam-se¹³

$$\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \theta_i} = \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j^I}{\partial \theta_i}, \quad (7.38)$$

$$\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \gamma_i} = \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j^I}{\partial \gamma_i} + \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{1}{2} W_j \mathbf{u}_j \cdot \mathbf{u}_j + \Lambda_i^\gamma + W_i \Lambda_i^v \cdot \mathbf{v}_i, \quad (7.39)$$

$$\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{v}_i} = \Lambda_i^\varepsilon \gamma_i W_i \mathbf{u}_i - \xi_i \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \gamma_j W_j \mathbf{u}_j + \Lambda_i^v \gamma_i W_i. \quad (7.40)$$

A expressão (6.40) é igual a zero, pois

$$\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{v}_i} = 0, \quad (7.41)$$

¹³ Ver Apêndice Matemático I

então é obtida a expressão para o multiplicador de Lagrange de momento linear, onde A é o inverso da densidade mássica da mistura,

$$\Lambda_i^v = -\Lambda_i^\varepsilon \mathbf{u}_i + \frac{1}{\sum_{i=1}^n \gamma_i W_i} \xi_i \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \gamma_j W_j \mathbf{u}_j = -\Lambda_i^\varepsilon \mathbf{u}_i + A \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \gamma_j W_j \mathbf{u}_j. \quad (7.42)$$

A partir das expressões (6.4), (6.8) e (6.9) tem-se a expressão (7.43)¹⁴,

$$\begin{aligned} d\tilde{\eta} &= \sum_{i=1}^n \Lambda_i^\varepsilon d\tilde{\varepsilon}_i + \sum_{i=1}^n (\Lambda_i^\gamma + W_i \Lambda_i^v \cdot \mathbf{v}_i) d\gamma_i + \sum_{i=1}^n \gamma_i W_i \Lambda_i^v d\mathbf{v}_i, \\ d\tilde{\eta} &= \sum_{i=1}^n \Lambda_i^\varepsilon d\tilde{\varepsilon}_i + \sum_{i=1}^n (\Lambda_i^\gamma) d\gamma_i + \sum_{i=1}^n (W_i \Lambda_i^v \cdot \mathbf{v}_i) d\gamma_i + \sum_{i=1}^n \gamma_i W_i \Lambda_i^v d\mathbf{v}_i, \\ d\tilde{\eta} &= \sum_{i=1}^n \Lambda_i^\varepsilon d\tilde{\varepsilon}_i + \sum_{i=1}^n (\Lambda_i^\gamma) d\gamma_i + \sum_{i=1}^n (\Lambda_i^v) d(W_i \gamma_i \mathbf{v}_i), \end{aligned} \quad (7.43)$$

Assim, tem-se,

$$\left(\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \tilde{\varepsilon}_i} \right) = \Lambda_i^\varepsilon, \quad (7.44)$$

$$\Lambda_i^\varepsilon = \frac{1}{\theta_i}, \quad (7.45)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \gamma_i} \right) = \Lambda_i^\gamma = \frac{\mu_i}{\theta_i}, \quad (7.46)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial (W_i \gamma_i \mathbf{v}_i)} \right) = \Lambda_i^v, \quad (7.47)$$

$$\Lambda_i^v = -\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j W_j \mathbf{u}_j}{\theta_j}, \quad (7.48)$$

onde

$$A = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \gamma_i W_i}.$$

Comparando-se a equação (7.43) com a equação (3.7), uma das definições de temperatura, pode-se notar que o multiplicador de Lagrange de energia corresponde ao inverso da temperatura. Portanto, tem-se a equação (7.44), equação na qual define-se o multiplicador de Lagrange de energia como o inverso da temperatura. A equação (7.46) é a definição do potencial químico, portanto, o multiplicador de Lagrange de quantidade de matéria corresponde ao potencial químico do

¹⁴ Ver Apêndice Matemático I

constituente i dividido pela temperatura do constituinte i . Mas, vale ressaltar que o potencial químico também está dividido duas parcelas uma chamada de *inner* e a segunda relacionada à energia cinética de difusão. Portanto,

$$d\tilde{\eta} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\theta_i} d\tilde{\varepsilon}_i + \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{\theta_i} d\gamma_i + \sum_{i=1}^n \left[-\frac{W_i \mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j W_j \mathbf{u}_j}{\theta_j} \right] d(W_i \gamma_i \mathbf{v}_i). \quad (7.49)$$

Assim, o multiplicador de Lagrange de energia do constituinte i é o inverso da temperatura absoluta do próprio constituinte. O multiplicador de Lagrange de quantidade de matéria é a relação entre o potencial químico do constituinte i e a temperatura absoluta do constituinte i . E, o multiplicador de Lagrange de momento linear do constituinte i é dado pela relação entre a velocidade de difusão do constituinte i e a temperatura do constituinte i e esta relação subtraída de um termo, termo este que não existiria para um sistema com um único campo temperatura. Uma outra forma de definir o multiplicador de Lagrange de momento linear é que este é a equação (7.47), logo este multiplicador de Lagrange mostra a variação da entropia relacionada a variação do momento linear. Portanto, a equação (6.49) é a equação diferencial de entropia da mistura.

O somatório $\sum_{i=1}^n \gamma_i W_i \Lambda_i^v$ é nulo, o que indica que a entropia não é função da velocidade do constituinte i . Além disso, na equação (7.49) para o equilíbrio o terceiro termo seria nulo, o que aproxima a equação para a relação da termodinâmica clássica.

7.5. Desigualdade residual de entropia.

Para a obtenção do fluxo extra e da desigualdade residual de entropia serão utilizadas as equações¹⁵ (7.20), (7.27), (7.42), (7.45) e (7.48). Assim, tem-se o fluxo extra de entropia,

$$\mathbf{k} = \Phi + \sum_{i=1}^n \left[\mathbf{T}_i \left(-\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j W_j \mathbf{u}_j}{\theta_j} \right) \right] - \sum_{i=1}^n \frac{1}{\theta_i} \mathbf{q}_i, \quad (7.50)$$

como mostrado na seção 7.2 o vetor fluxo extra de entropia é nulo, portanto, a equação (6.50) torna-se

¹⁵ Ver Apêndice J

$$\Phi = \sum_{i=1}^n \left[\mathbf{T}_i \left(\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} - A \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j W_j \mathbf{u}_j}{\theta_j} \right) \right] + \sum_{i=1}^n \frac{1}{\theta_i} \mathbf{q}_i, \quad (7.51)$$

e a expressão da desigualdade residual de entropia

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^n \left[\left[\sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(A^2 W_i \left(\sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) - A \frac{W_i \mathbf{u}_i}{\theta_i} \right) \right) \right] \mathbf{h}_i \right] \\ & + \sum_{i=1}^n \left[\left[\sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(\frac{(1 - \gamma_i W_i A)}{\theta_i} - A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a}{\theta_a} (\delta_{ij} - \gamma_i W_i A) \right) \right) \right] \mathbf{L}_i \right] \\ & - \sum_{i=1}^n \left[\frac{\mathbf{T}_i}{\theta_i} \mathbf{L}_i \right] + \sum_{i=1}^n \left[\left[- \left(\frac{1}{\theta_i} \right)^2 \mathbf{q}_i + \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(\frac{1}{\theta_i} \right)^2 (\mathbf{u}_i - A \gamma_i W_i \mathbf{u}_i) \right) \right] \mathbf{g}_i \right] \\ & + \sum_{i=1}^n \left[\left(- \frac{\tilde{\varepsilon}_i}{\theta_i} - \frac{\mu_i}{\theta_i} \gamma_i W_i \right) \mathbf{L}_i \mathbf{1} \right] + s + \tilde{\eta} \mathbf{L} \mathbf{1} \\ & + \sum_{i=1}^n \left(\frac{e_i}{\theta_i} + \left(- \frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j W_j \mathbf{u}_j}{\theta_j} \right) \cdot \mathbf{m}_i \right) + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\mu_i}{\theta_i} \tau_i \right] \geq 0. \end{aligned} \quad (7.52)$$

Na equação (7.48) será utilizado o *coldness* [3], [24], [25], este é definido como o inverso da temperatura absoluta. Esta substituição será feita apenas por comodidade. Assim, tem-se

$$\lambda_i = \frac{1}{\theta_i}, \quad (7.53)$$

portanto, a equação do fluxo extra de entropia se torna

$$\Phi = \sum_{i=1}^n \left[\mathbf{T}_i \left(\lambda_i \mathbf{u}_i - A \sum_{j=1}^n \lambda_j \gamma_j W_j \mathbf{u}_j \right) \right] + \sum_{i=1}^n \lambda_i \mathbf{q}_i, \quad (7.54)$$

e a nova expressão para a desigualdade residual de entropia é

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^n \left[\left[\sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(A^2 W_i \left(\sum_{a=1}^n \gamma_a W_a \mathbf{u}_a \lambda_a \right) - A W_i \mathbf{u}_i \lambda_i \right) \right) \right] \mathbf{h}_i \right] \\ & + \sum_{i=1}^n \left[\left[\sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left((1 - \gamma_i W_i A) \lambda_i - A \sum_{a=1}^n \gamma_a W_a \lambda_a (\delta_{ij} - \gamma_i W_i A) \right) \right) \right] \mathbf{L}_i \right] \\ & - \sum_{i=1}^n \left[\lambda_i \mathbf{T}_i \mathbf{L}_i \right] + \sum_{i=1}^n \left[\left[- \lambda_i^2 \mathbf{q}_i + \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \lambda_i^2 (\mathbf{u}_i - A \gamma_i W_i \mathbf{u}_i) \right) \right] \mathbf{g}_i \right] \\ & + \sum_{i=1}^n \left[(- \tilde{\varepsilon}_i \lambda_i - \mu_i \lambda_i \gamma_i W_i) \mathbf{L}_i \mathbf{1} \right] + s + \tilde{\eta} \mathbf{L} \mathbf{1} \end{aligned}$$

$$+ \sum_{i=1}^n \left(e_i \lambda_i + \left(-\mathbf{u}_i \lambda_i + A \sum_{j=1}^n \gamma_j W_j \mathbf{u}_j \lambda_j \right) \cdot \mathbf{m}_i \right) + \sum_{i=1}^n [\mu_i \lambda_i \tau_i] \geq 0. \quad (7.55)$$

Comparando-se a expressão (7.55) ou (7.54) com as expressões (7.20) ou (7.13) pode-se inferir que o *coldness* é o próprio multiplicador de Lagrange de energia, o qual corresponde ao inverso da temperatura absoluta. Mas, vale ressaltar que há o conceito de *coldness* proposto por Müller [18], o qual está relacionado ao paralelismo do fluxo de calor com o fluxo de entropia. E, segundo Müller o *coldness* é função da derivada temporal da temperatura e do gradiente da temperatura [18].

Ao considerar que o multiplicador de Lagrange de energia não seja função apenas da temperatura, mas seria função também de outras variáveis independentes, neste caso, poderia ser considerado o *coldness* proposto por Müller [18]. Como aparece na equação (7.13) o multiplicador de Lagrange de energia é o fator de proporcionalidade entre o vetor fluxo de calor e o vetor fluxo de entropia.

Na expressão da desigualdade residual de entropia o gradiente de velocidade da mistura pode ser substituído pela expressão abaixo

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^n [\gamma_i W_i A \mathbf{L}_i + \mathbf{v}_i \otimes W_i A \mathbf{h}_i + \mathbf{v}_i \otimes \gamma_i W_i \text{grad}(A)] \mathbf{1}, \quad (7.56)$$

com esta substituição a desigualdade de entropia se torna

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^n \left[\left[\sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(A^2 W_i \left(\sum_{a=1}^n \gamma_a W_a \mathbf{u}_a \lambda_a \right) - A W_i \mathbf{u}_i \lambda_i \right) \right) \right] \mathbf{h}_i \right] \\ & + \sum_{i=1}^n \left[\left[\sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left((1 - \gamma_i W_i A) \lambda_i - A \sum_{a=1}^n \gamma_a W_a \lambda_a (\delta_{ij} - \gamma_i W_i A) \right) \right) \right] \mathbf{L}_i \right] \\ & - \sum_{i=1}^n [\lambda_i \mathbf{T}_i \mathbf{L}_i] + \sum_{i=1}^n \left[\left[-\lambda_i^2 \mathbf{q}_i + \sum_{j=1}^n (\mathbf{T}_j \lambda_i^2 (\mathbf{u}_i - A \gamma_i W_i \mathbf{u}_i)) \right] \mathbf{g}_i \right] \\ & + \sum_{i=1}^n [(-\tilde{\varepsilon}_i \lambda_i - \mu_i \lambda_i \gamma_i W_i) \mathbf{L}_i \mathbf{1}] + s \\ & + \tilde{\eta} \sum_{i=1}^n [\gamma_i W_i A \mathbf{L}_i + \mathbf{v}_i \otimes W_i A \mathbf{h}_i + \mathbf{v}_i \otimes \gamma_i W_i \text{grad}(A)] \mathbf{1} \\ & + \sum_{i=1}^n \left(e_i \lambda_i + \left(-\mathbf{u}_i \lambda_i + A \sum_{j=1}^n \gamma_j W_j \mathbf{u}_j \lambda_j \right) \cdot \mathbf{m}_i \right) + \sum_{i=1}^n [\mu_i \lambda_i \tau_i] \geq 0. \quad (7.57) \end{aligned}$$

7.6. Condições de equilíbrio.

Nos livros didáticos de termodinâmica são definidos quatro tipos de equilíbrio: térmico, mecânico, de fases e o equilíbrio químico. Estes equilíbrios estão relacionados à homogeneidade de temperatura, de pressão e de potencial químico, respectivamente, para um sistema isolado. Além disso, é definido o equilíbrio termodinâmico ou apenas o equilíbrio, que é apresentado como sendo o conjunto dos equilíbrios anteriores [13], [22].

Segundo Levine [13], um sistema isolado está em equilíbrio quando suas propriedades são constantes com o tempo. Um sistema não isolado está em equilíbrio quando:

- a) Suas propriedades são mantidas constantes com o tempo;
- b) Se retirado do contato com as redondezas e isolado, suas propriedades não se alteram.

Caso valha (a) e não (b), o sistema estará em estado estacionário.

Segundo Sonntag et al [23], quando um sistema estiver em equilíbrio, não haverá nenhuma possibilidade deste efetuar trabalho, se ele for separado do seu meio. No caso de um sistema em equilíbrio ser dividido em subsistemas, todos estes subsistemas devem estar em equilíbrio entre si. Mas, deve ser considerado que, em sistema não isolado, por exemplo, no equilíbrio pode haver um gradiente de pressão, devido ao efeito do campo gravitacional.

Analisando estas definições deve notar-se que a definição de equilíbrio está condicionada ao tipo de sistema com relação ao seu isolamento ou não. Assim, serão feitas duas condições de equilíbrio:

- Para um sistema isolado, nesse caso, o sistema será homogêneo, todos os gradientes são nulos no equilíbrio. O sistema é considerado livre de suprimentos.
- Para um sistema não isolado, nesse caso, um ou mais gradientes poderá ser não nulo no equilíbrio. Por exemplo, o gradiente de densidade mássica ou de concentração pode ser não nulo no equilíbrio devido ao efeito do campo gravitacional. O sistema não será considerado livre de suprimentos.

Apesar de apresentar estas duas definições de equilíbrio, pode haver outras condições ou definições de equilíbrio. Neste trabalho será considerada a

primeira definição, a condição de equilíbrio para um sistema totalmente isolado, e, portanto, livre de suprimentos.

A) Condições de Equilíbrio para um sistema Isolado

Na determinação das condições de equilíbrio é considerado que o sistema é isolado, nesse sentido, tem-se a homogeneidade de todos os campos, e, portanto, todos os gradientes dos campos são nulos. Além disso, é considerado o equilíbrio térmico global, homogeneidade térmica espacial e todos os constituintes com a mesma temperatura.

Com relação as reações químicas, será considerado que estas continuam ocorrendo, porém com a mesma velocidade, portanto, $\tau_i = 0$, para todo i . Portanto, seja $p(\mathbf{x}, t)$ um campo e $P(\mathbf{x}, t)$ a propriedade para o sistema, no equilíbrio tem-se,

$$\frac{dP}{dt} = 0, \quad (7.58)$$

$$\frac{dp}{dt} = 0, \quad (7.59)$$

$$\text{grad}(p) = 0. \quad (7.60)$$

Desta forma as condições de equilíbrio para todo i são

$$\theta_i = \theta_E, \quad (7.61)$$

$$\text{grad}(\theta_i) = \mathbf{g}_i = 0, \quad (7.62)$$

$$\text{grad}(\gamma_i) = \mathbf{h}_i = 0, \quad (7.63)$$

$$\frac{d\gamma_i}{dt} = 0, \quad (7.64)$$

$$\mathbf{u}_i = 0, \quad (7.65)$$

$$\left. \frac{\partial \pi}{\partial \mathbf{z}} \right|_E = 0, \quad (7.66)$$

$$\left. \frac{\partial^2 \pi}{\partial \mathbf{z} \partial \mathbf{z}} \right|_E \geq 0, \quad \text{para } \mathbf{z} \in \{\mathbf{v}_a, \mathbf{h}_a, \mathbf{g}_a, \text{grad}(\mathbf{v}_a)\}. \quad (7.67)$$

B) Diferenciação da desigualdade de entropia em função da velocidade de difusão do constituinte b para um sistema Isolado.

O objetivo desta diferenciação é obter a expressão para o equilíbrio do vetor produção de momento linear para cada constituinte¹⁶. Nesta diferenciação será feita a substituição da velocidade do constituinte pela velocidade de difusão do

¹⁶ Ver apêndice matemático K

constituente somada com a velocidade da mistura e a diferenciação será feita pela velocidade de difusão do constituinte. Assim, tem-se

$$\left. \frac{\partial \pi}{\partial \mathbf{u}_b} \right|_E = 0. \quad (7.68)$$

A expressão do vetor produção de momento linear para cada constituinte no equilíbrio é dada por

$$\mathbf{m}_b = 0. \quad (7.69)$$

A produção de momento linear para cada constituinte é nula no equilíbrio, pois o sistema é isolado. Para um sistema não isolado a produção de momento linear de cada constituinte não é necessariamente nula no equilíbrio, como o encontrado em Hutter & Wang [11] e Hutter & Jönk [10]. Vale ressaltar que para a mistura a produção de momento linear é sempre nula.

C) Diferenciação da desigualdade de entropia em função do gradiente de velocidade do constituinte b para um sistema isolado.

O objetivo desta diferenciação é obter a expressão para o equilíbrio do tensor tensão de cada constituinte¹⁷. Nesta diferenciação será feita a substituição da velocidade do constituinte pela velocidade de difusão do constituinte somada com a velocidade da mistura e a diferenciação será feita pela velocidade de difusão constituinte, tem-se

$$\left. \frac{\partial \pi}{\partial \mathbf{L}_b} \right|_E = 0. \quad (7.70)$$

A expressão para o tensor tensão de cada constituinte no equilíbrio é dada por

$$\mathbf{T}_b = -(A\gamma_b W_b \tilde{\eta} \theta - \tilde{\varepsilon}_b - \mu_b \gamma_b W_b) \mathbf{1} = 0 \quad (7.71)$$

Na equação (7.71) pode-se notar que o tensor tensão no equilíbrio está relacionado ao potencial químico e a diferença entre a energia interna do constituinte e a entropia da mistura multiplicada pela temperatura da mistura. Este termo pode ser comparado com a energia de Helmholtz [5], ou uma energia de Helmholtz modificada.

¹⁷ Ver apêndice matemático L

D) Diferenciação da desigualdade de entropia em função do gradiente de densidade de quantidade de matéria do constituinte b para um sistema isolado.

Esta diferenciação é feita, pois a derivada da produção de entropia em função das “forças motoras”, ou seja, dos gradientes e da velocidade de difusão devem ser nulos. Portanto, tem-se¹⁸

$$\left. \frac{\partial \pi}{\partial \mathbf{h}_b} \right|_E = 0. \quad (7.72)$$

A expressão obtida com esta diferenciação está abaixo ($\mathbf{1}$ é o tensor unidade de segunda ordem)

$$\frac{A}{\gamma_b} \mathbf{1} = - \frac{\partial \text{grad}(A)}{\partial \mathbf{h}_b}. \quad (7.73)$$

Esta expressão indica que a relação entre o inverso da densidade mássica da mistura e a densidade de quantidade de matéria do constituinte b é o simétrico da derivada do gradiente do inverso da densidade mássica da mistura em relação ao gradiente da densidade de quantidade de matéria do constituinte b .

E) Diferenciação da desigualdade de entropia em função do gradiente de temperatura do constituinte b para um sistema isolado.

Esta diferenciação é feita para a obtenção da expressão do fluxo de calor no equilíbrio¹⁹, tem-se

$$\left. \frac{\partial \pi}{\partial \mathbf{g}_b} \right|_E = 0, \quad (7.74)$$

$$\mathbf{q}_b = 0. \quad (7.75)$$

Portanto, no equilíbrio o fluxo de calor de cada constituinte é nulo.

Com relação ao termo de produção de energia do constituinte i este será nulo, pois como a condição de equilíbrio é para um sistema isolado, a produção de energia de cada constituinte é nula,

$$e_b = 0. \quad (7.76)$$

Vale ressaltar que o termo de produção de energia de cada constituinte para uma mistura com uma única temperatura não aparece, pois para a mistura este

¹⁸ Ver Apêndice Matemático M

¹⁹ Ver Apêndice Matemático N

termo é nulo. Mas, para misturas com múltiplas temperaturas este termo está presente e é constitutivo [3], [4].

A equação (7.77) é uma equação análoga a utilizada para a determinação do equilíbrio químico [17], [23] mas, nesta expressão há a temperatura de cada constituinte, pois o sistema é considerado com múltiplas temperaturas. Considerando que no equilíbrio todos os constituintes terão a mesma temperatura então a equação (7.77) se torna a equação presente nos livros clássicos de termodinâmica.

$$\sum_{i=1}^n [\lambda_i \mu_i^I \nu_i^R] = 0. \quad (7.77)$$

F) Condições de equilíbrio para o sistema todo.

Para a determinação do estado de equilíbrio para o sistema como um todo será utilizada a quantidade de matéria do sistema ou a quantidade de matéria do constituinte. A utilização da quantidade de matéria se torna interessante para um sistema reacional, pois a quantidade de matéria não necessariamente se conserva.

Seja $N(t)$ a quantidade de matéria do sistema no instante t e seja $N_i(t)$ a quantidade de matéria do constituinte i no instante t , tem-se

$$N_i(t) = \int_V \gamma_i dV, \quad (5.2)$$

$$N(t) = \sum_{i=1}^n N_i(t). \quad (5.4)$$

Seja U_R a soma dos coeficientes estequiométricos dos reagentes de uma reação química. Seja U_P a soma dos coeficientes estequiométricos dos produtos da mesma reação química. Se U_R for maior que U_P , durante o processo a quantidade de matéria do sistema diminui, caso seja o contrário a quantidade de matéria do sistema aumenta, e se forem iguais a quantidade de matéria do sistema fica constante.

O mesmo raciocínio pode ser utilizado para a quantidade de matéria de um constituinte. Se o constituinte for reagente a quantidade de matéria diminui, se for produto a quantidade de matéria aumenta. No caso de um sistema com mais de uma reação química deve-se fazer o balanço para todas as reações.

Mas, no equilíbrio químico, todas as reações ocorrem com a mesma velocidade, portanto, a variação da quantidade de matéria do sistema e para cada

constituente é nula. Assim, tem-se as seguintes condições de equilíbrio para o sistema como um todo:

$$\frac{dN}{dt} = 0, \quad (7.78)$$

$$\frac{dN_i}{dt} = 0. \quad (\text{para todo } i) \quad (7.79)$$

A energia interna e a entropia do sistema também não se conservam, mas no equilíbrio as derivadas temporais destas propriedades devem ser nulas. Isto se justifica porque a entropia e a energia interna são funções da composição química do sistema e de outras grandezas que, assim como a mencionada composição, no equilíbrio são constantes.

7.7. Equações constitutivas.

As variáveis constitutivas dependentes são funções das variáveis constitutivas independentes. As variáveis constitutivas independentes são θ_i , campo temperatura do constituinte i , $grad(\theta_i) = \mathbf{g}_i$, gradiente de temperatura do constituinte i , γ_i campo densidade de quantidade de matéria do constituinte i , $grad(\gamma_i) = \mathbf{h}_i$, gradiente da densidade de quantidade de matéria do constituinte i , \mathbf{u}_i , velocidade de difusão do constituinte i e $grad(\mathbf{u}_i) = \mathbf{U}_i$, gradiente de velocidade de difusão do constituinte i . Portanto, sendo y uma variável independente, tem-se

$$y \in \{\theta_i, \gamma_i, \mathbf{u}_i, \mathbf{g}_i, \mathbf{h}_i, \mathbf{U}_i\}.$$

As variáveis constitutivas dependentes são o tensor de Cauchy, a densidade de fluxo de calor, o campo energia interna molar, o campo entropia molar, a densidade de fluxo de entropia e a concentração molar de produção de matéria para cada constituinte. Assim, as relações constitutivas serão formuladas para

$$C \in \{\mathbf{T}_i, \mathbf{q}_i, \varepsilon_i, \eta, \Phi, \tau_i, \mathbf{m}_i, e_i\}.$$

Para escrever as relações constitutivas deve-se considerar os resultados obtidos nos itens 7.1 a 7.6 e observar as variáveis constitutivas independentes na desigualdade de entropia resultante.

A partir destas relações tem-se

$$\tilde{\varepsilon} = \tilde{\varepsilon}(\theta_i, \gamma_i, \mathbf{u}_i), \quad \text{para } i = 1, 2, 3, \dots, n.$$

$$\tilde{\eta} = \tilde{\eta}(\theta_i, \gamma_i), \quad \text{para } i = 1, 2, 3, \dots, n.$$

$$\mathbf{q}_i = \mathbf{q}_i(\mathbf{g}_i),$$

$$\mathbf{m}_i = \mathbf{m}_i(\mathbf{h}_i, \mathbf{U}_i),$$

$$e_i = e_i(\mathbf{g}_i),$$

$$\mathbf{T}_i = \mathbf{T}_i(\mathbf{h}_i, \mathbf{U}_i, \mathbf{u}_i).$$

O vetor fluxo extra de entropia é nulo devido a simetria do sistema [10], [11], assim, o fluxo de entropia pode ser escrito em função do tensor tensão e do fluxo de calor.

A escolha das variáveis independentes foi feita a partir das variáveis independentes que estão presentes na expressão da desigualdade residual de entropia. Nesta expressão estão presentes os gradientes de velocidade, de temperatura e de densidade de quantidade de matéria e a velocidade de difusão.

Com relação ao fluxo de calor foi considerado que este segue a lei de Fourier, além disso, que as variáveis constitutivas dependentes que são vetoriais e tensoriais são funções apenas das variáveis constitutivas independentes que são vetoriais e tensoriais.

Utilizando as representações de funções isotrópicas [14] tem-se

$$\tilde{\eta} = \alpha_1^\eta + \alpha_2^\eta, \quad (7.80)$$

$$\tilde{\varepsilon}_i = \alpha_1^\varepsilon + \alpha_2^\varepsilon + \alpha_3^\varepsilon \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_i, \quad (7.81)$$

$$\mathbf{q}_i = \alpha_i^q \mathbf{g}_i, \quad (7.82)$$

$$e_i = \alpha_{i1}^e + \alpha_{i2}^e \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_i, \quad (7.83)$$

$$\mathbf{m}_i = \alpha_{1i}^m + \alpha_{2i}^m \mathbf{U}_i \mathbf{h}_i + \alpha_{3i}^m (\mathbf{U}_i \mathbf{U}_i) \mathbf{h}_i, \quad (7.84)$$

$$\mathbf{T}_i = \alpha_{1i}^T + \alpha_{2i}^T (\mathbf{h}_i \otimes \mathbf{U}_i \mathbf{u}_i) + \alpha_{3i}^T (\mathbf{U}_i \mathbf{u}_i \otimes \mathbf{h}_i) + \alpha_{4i}^T (\mathbf{U}_i \mathbf{h}_i \otimes \mathbf{u}_i) + \alpha_{5i}^T (\mathbf{u}_i \otimes \mathbf{U}_i \mathbf{h}_i). \quad (7.85)$$

Vale ressaltar que o tensor tensão poderia ser função de outras variáveis, por exemplo, se fosse um fluido de Darcy [10], ou um fluido de Stokes [10]. A escolha das variáveis independentes foi conforme os gradientes que ficaram na desigualdade de entropia.

8. Interpretação dos multiplicadores de Lagrange.

A discussão do significado físico dos multiplicadores de Lagrange será feita utilizando as equações de (7.43) a (7.48), equações obtidas na seção 7.4. Estas equações são apresentadas a seguir

$$d\tilde{\eta} = \sum_{i=1}^n \Lambda_i^\varepsilon d\tilde{\varepsilon}_i + \sum_{i=1}^n (\Lambda_i^\gamma) d\gamma_i + \sum_{i=1}^n (\Lambda_i^v) d(W_i \gamma_i \mathbf{v}_i), \quad (7.43)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \tilde{\varepsilon}_i} \right) = \Lambda_i^\varepsilon, \quad (7.44)$$

$$\Lambda_i^\varepsilon = \frac{1}{\theta_i}, \quad (7.45)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \gamma_i} \right) = \Lambda_i^\gamma = \frac{\mu_i}{\theta_i}, \quad (7.46)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial (W_i \gamma_i \mathbf{v}_i)} \right) = \Lambda_i^v, \quad (7.47)$$

$$\Lambda_i^v = -\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j W_j \mathbf{u}_j}{\theta_j}. \quad (7.48)$$

Vale ressaltar que estas equações foram obtidas para um sistema com múltiplas temperaturas, reação química, difusão, considerando o campo densidade de quantidade de matéria e para o conjunto de variáveis independentes consideradas. Além disso, foi considerado que o multiplicador de Lagrange de energia interna do constituinte i é função apenas da temperatura do constituinte i .

A partir da equação (7.43) obtém-se as equações (7.44), (7.46) e (7.47), este conjunto de equações é utilizado para a obtenção do significado físico dos multiplicadores de Lagrange. A partir da (7.44) conclui-se que o multiplicador de energia interna do constituinte i relaciona a variação de entropia do sistema com a variação da energia interna do constituinte i , ou seja, a influência da variação da energia interna do constituinte i na entropia do sistema.

Além disso, comparando-se esta equação com a equação (3.7), definição de temperatura, pode-se inferir que o multiplicador de Lagrange de energia interna do constituinte i corresponde ao inverso da temperatura absoluta do constituinte i .

No caso do multiplicador de Lagrange de densidade de quantidade de matéria, este mostra a relação entre a variação da entropia do sistema com a

variação da densidade de quantidade de matéria do constituinte i . Assim, este multiplicador de Lagrange ilustra a influência da variação da composição química na entropia do sistema. Portanto, este multiplicador de Lagrange para o constituinte i corresponde a um potencial químico da entropia, ou seja, é dado pela relação entre o potencial químico do constituinte i e a temperatura do constituinte i .

E, o multiplicador de Lagrange de momento linear relaciona a variação de entropia do sistema com a variação da densidade de momento linear do constituinte i . Portanto, este multiplicador de Lagrange ilustra como a variação do momento linear do constituinte i influencia a entropia do sistema. A equação (7.43) mostra que o momento linear é função da composição química ou densidade de quantidade de matéria e da velocidade do constituinte i . Portanto, pode-se concluir que o multiplicador de Lagrange de momento linear mostra como a variação da composição e da velocidade do constituinte pode afetar a variação de entropia da mistura, ou seja, como a difusão afeta a entropia.

Vale ressaltar que o multiplicador de momento linear é considerado em misturas nas quais a dinâmica da mistura não é dada pela dinâmica de um único constituinte ou misturas nas quais haja difusão. No caso em que a dinâmica da mistura é dada pela dinâmica de um único constituinte ou em misturas nas quais não há difusão o valor deste multiplicador de Lagrange é zero.

Tanto a energia interna quanto o potencial químico podem ser divididos em duas parcelas, uma parcela chamada de *inner* e outra parcela referente a energia cinética de difusão. A parcela chamada de *inner* é função da temperatura e da composição química. Portanto, para uma mistura sem difusão os multiplicadores de Lagrange de energia e de densidade de quantidade de matéria estariam relacionados apenas ao *inner*.

Considerando que o sistema em questão estivesse em equilíbrio térmico local [6] e fosse utilizado o campo densidade mássica, a equação (7.43) tornar-se-ia

$$d\tilde{\eta} = \Lambda^\varepsilon d\tilde{\varepsilon} + \sum_{i=1}^n (\Lambda_i^\rho) d\rho_i + \sum_{i=1}^n (\Lambda_i^v) d(\rho_i \mathbf{v}_i). \quad (8.1)$$

Esta equação é análoga a obtida por Hutter & Jönk [10]. E, a equação (7.48) tornar-se-ia

$$\Lambda_i^v = -\Lambda^\varepsilon \mathbf{u}_i = -\frac{\mathbf{u}_i}{\theta}. \quad (8.2)$$

Portanto, ao considerar múltiplas obtêm-se resultados análogos ao considerar um único campo temperatura. Que são os resultados presentes nos trabalhos de termodinâmicas dos meios contínuos.

Os multiplicadores de Lagrange são grandezas constitutivas, ou seja, a sua forma depende do meio, isto fica evidenciado pela diferença na expressão dos multiplicadores obtidos com múltiplas temperaturas e os multiplicadores obtidos com um único campo temperatura. Mas, vale salientar que o significado físico dos multiplicadores independe do tipo do meio, a sua expressão pode ser diferente, mas o seu significado físico é o mesmo.

Assim, a partir da análise das equações (7.44) a (7.48), o multiplicador de Lagrange de energia corresponde a variação da entropia em função da variação da energia interna. O multiplicador de densidade mássica corresponde como a variação da densidade do constituinte i afeta a entropia. E, o multiplicador de momento linear ilustra como a variação do momento linear influencia a entropia. É importante ter claro que mesmo para um conjunto de variáveis independentes há uma equivalência entre os multiplicadores de Lagrange ou há multiplicadores de Lagrange equivalentes, pois as equações de balanço não serão necessariamente as mesmas.

Além disso, analisando a equação (7.13) e considerando o vetor fluxo extra de entropia nulo, tem-se:

$$\Phi = -\sum_{i=1}^n \mathbf{T}_i \Lambda_i^v + \sum_{i=1}^n \Lambda_i^e \mathbf{q}_i . \quad (8.3)$$

Analisando esta equação, pode-se verificar que o multiplicador de Lagrange de energia é a grandeza de proporcionalidade entre o fluxo de calor e o fluxo de entropia e o multiplicador de Lagrange de momento linear é a grandeza de proporcionalidade entre o tensor tensão e o fluxo de entropia.

9. Conclusão

O objetivo deste trabalho é discutir o significado físico dos multiplicadores de Lagrange e modelar um meio contínuo reacional com difusão e com múltiplas temperaturas, utilizando o campo densidade de quantidade de matéria ao invés do campo densidade mássica. Nesse meio reacional há m reações químicas e n constituintes. Para isso foi utilizado os conceitos da termodinâmica dos meios contínuos, e o método dos multiplicadores de Lagrange de Liu [15].

Na termodinâmica dos meios contínuos para a descrição de um sistema utiliza-se as leis gerais da mecânica (balanço de massa, balanço de momento linear, balanço de momento angular e o balanço de energia), o balanço de entropia e as equações constitutivas referentes ao sistema.

A utilização do balanço de quantidade de matéria, neste trabalho, é feita com o intuito de descrever melhor um meio reacional e de aproximar esta teoria desenvolvida por matemáticos e engenheiros aos químicos. Mas vale ressaltar que a quantidade de matéria de um sistema, mesmo que fechado, não necessariamente se conserva. Portanto, ao comparar os resultados neste trabalho deve haver alguma diferença com os resultados obtidos nos trabalhos tradicionais (trabalhos que utilizam o campo densidade mássica). Esta diferença ocorre, pois há termos novos que surgem como consequência do balanço de densidade de quantidade de matéria não ser necessariamente nulo.

Os balanços (leis gerais da mecânica e o balanço de entropia) podem ser feitos para cada constituinte da mistura ou para a mistura como um todo. Devido as características deste sistema o balanço de entropia é feito para a mistura e os demais balanços (momento linear, energia e quantidade de matéria) são feitos para cada constituinte, e o balanço para a mistura é o somatório dos balanços de cada constituinte.

Vale ressaltar que poderia ter sido feita uma opção de fazer todos os balanços para cada constituinte [1], [6], mas nesse caso, deve-se ficar atento para não definir a produção de entropia não negativa para cada constituinte [6]. Neste trabalho foi assumido que a produção de entropia da mistura é não negativa, como postulado por Truesdell [24], [25].

Nos trabalhos de Bowen [3], [4] são consideradas misturas com múltiplas temperaturas e o autor considera que o fluxo de calor da mistura é dado pelo

somatório do fluxo de calor de cada constituinte dividido pela temperatura absoluta de cada constituinte. Como neste trabalho é utilizado o método dos multiplicadores de Lagrange [15] e o fluxo de entropia não é considerado paralelo ao fluxo de calor *a priori* [18], [19]. Assim, considera-se que o somatório do produto entre o fluxo de calor e multiplicador de Lagrange de energia é o equivalente a este termo para a mistura. O mesmo vale para a densidade de energia interna e os demais campos.

Ao trabalhar com um meio com múltiplas temperaturas é considerado que a temperatura é um campo específico de cada constituinte, portanto, ao fazer a mistura, ou seja, quando todos os constituintes são agrupados estes podem ter temperaturas diferentes e o equilíbrio térmico da mistura não será atingido instantaneamente. Assim, há um campo temperatura e um campo gradiente de temperatura para cada constituinte da mistura. Mas, isto não exclui a possibilidade do equilíbrio térmico local [6], e, neste caso haveria um único campo temperatura, mas que não significa homogeneidade térmica no sistema.

Os trabalhos com múltiplas temperaturas [1], [3], [4], [6], [22] não apresentam um desenvolvimento com os multiplicadores de Lagrange, estes trabalhos foram feitos antes do desenvolvimento deste método [3], [4], [6]. Nesse sentido, os resultados obtidos neste trabalho poderão ser um pouco diferentes dos resultados obtidos em outros trabalhos para misturas [10], [20], pois estes trabalhos consideram um único campo temperatura.

No desenvolvimento deste trabalho foi considerado que o multiplicador de Lagrange de energia é função apenas da temperatura. Como consequência desta consideração tem-se que a densidade de entropia, a densidade de energia interna e os multiplicadores de Lagrange não são função de nenhum dos gradientes escolhidos como variáveis independentes e todos estes são função da temperatura. Assim, pode-se considerar que o multiplicador de Lagrange de energia seja função de outras variáveis, como o gradiente de temperatura ou a derivada temporal da temperatura. Fazendo-se esta opção ter-se-á que a densidade de energia interna, a densidade de entropia e os demais multiplicadores de Lagrange também sejam função do gradiente de temperatura e da derivada temporal da temperatura. Mas, esta opção pode dificultar o problema de modelagem e fazer com que não tenha uma solução matemática para o sistema, pois nesse caso haverá um número muito grande de variáveis. Além disso, considerar que o multiplicador de Lagrange de

energia é função apenas da temperatura também está relacionado com o fato do fluxo extra de entropia ser nulo.

A partir da equação diferencial de entropia, a equação (7.43), as definições para cada um dos multiplicadores de Lagrange podem ser obtidas. As relações estão abaixo:

$$d\tilde{\eta} = \sum_{i=1}^n \Lambda_i^\varepsilon d\tilde{\varepsilon}_i + \sum_{i=1}^n (\Lambda_i^\gamma) d\gamma_i + \sum_{i=1}^n (\Lambda_i^v) d(W_i \gamma_i \mathbf{v}_i), \quad (7.43)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \tilde{\varepsilon}_i} \right) = \Lambda_i^\varepsilon, \quad (7.44)$$

$$\Lambda_i^\varepsilon = \frac{1}{\theta_i}, \quad (7.45)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \gamma_i} \right) = \Lambda_i^\gamma = \frac{\mu_i}{\theta_i}, \quad (7.46)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial (W_i \gamma_i \mathbf{v}_i)} \right) = \Lambda_i^v, \quad (7.47)$$

$$\Lambda_i^v = -\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j W_j \mathbf{u}_j}{\theta_j}. \quad (7.48)$$

Estas relações matemáticas são as definições dos multiplicadores de Lagrange. Caso o sistema considerado fosse uma mistura com um único campo temperatura, o multiplicador de Lagrange de energia seria o inverso da temperatura absoluta da mistura. O multiplicador de Lagrange de momento linear para cada constituinte seria o recíproco do produto entre o inverso da temperatura e a velocidade de difusão do constituinte e o multiplicador de Lagrange da densidade de quantidade de matéria de cada constituinte seria o potencial químico do respectivo constituinte multiplicado pelo inverso da temperatura.

Os resultados obtidos pelas equações de (7.44) a (7.48) mostram resultados muito próximos a estes. No caso do multiplicador de Lagrange de energia do constituinte é o inverso da temperatura absoluta do constituinte. O multiplicador de Lagrange de momento linear tem um termo relacionado à composição química, termo este que existe apenas pelo fato da mistura ter múltiplas temperaturas. Ainda, o multiplicador de Lagrange de densidade de quantidade de matéria do constituinte é o potencial químico do constituinte dividido pela temperatura do respectivo constituinte. Vale ressaltar que o potencial químico tem dois termos um relacionado

a energia cinética de difusão e outro chamado de *inner*, que está relacionado a composição química e a temperatura.

Assim, o multiplicador de Lagrange de energia está relacionado a variação da densidade entropia do sistema com a variação da energia interna do constituinte. O multiplicador de Lagrange de densidade de quantidade de matéria está relacionado a variação da entropia com a variação da composição química do sistema e o multiplicador de Lagrange de momento linear está relacionado com a variação da entropia do sistema e a variação do momento linear do constituinte.

Considerando que o termo potencial se refere a um campo cujo gradiente determina se há ou não fluxo, então nesse caso a temperatura, a concentração e o potencial químico seriam chamados de potenciais. Os multiplicadores não seriam potenciais propriamente ditos, mas estão relacionados a potenciais. O multiplicador de Lagrange de energia é função do inverso da temperatura. O multiplicador de Lagrange de momento linear é função do produto entre o inverso da temperatura e a velocidade de difusão. O multiplicador de Lagrange de densidade de quantidade de matéria é função do potencial químico. Portanto, todos os multiplicadores são campos, pois seus valores dependem da posição e do tempo. Além disso, os multiplicadores podem ser utilizados para a determinação do estado de equilíbrio, pois no equilíbrio seu gradiente é nulo, exceto para o multiplicador de Lagrange de momento linear que no equilíbrio é nulo.

Portanto, independente da escolha das variáveis independentes e se o sistema tem ou não múltiplas temperaturas, os multiplicadores de Lagrange são campos constitutivos que podem funcionar como potenciais. Mas, vale ressaltar que a escolha, se o multiplicador de Lagrange de energia é apenas função da temperatura ou não, irá alterar a função constitutiva dos demais multiplicadores de Lagrange.

O fluxo extra de entropia pode mostrar se o fluxo de calor é ou não paralelo ao fluxo de entropia. Para o sistema escolhido a expressão do fluxo extra de entropia obtida foi

$$\mathbf{k} = \Phi - \sum_{i=1}^n \left[\mathbf{T}_i \left(-\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j W_j \mathbf{u}_j}{\theta_j} \right) \right] - \sum_{i=1}^n \frac{1}{\theta_i} \mathbf{q}_i, \quad (7.50)$$

Sendo o fluxo extra de entropia nulo, tem-se

$$\Phi = \sum_{i=1}^n \left[\mathbf{T}_i \left(-\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j W_j \mathbf{u}_j}{\theta_j} \right) \right] + \sum_{i=1}^n \frac{1}{\theta_i} \mathbf{q}_i, \quad (7.51)$$

portanto, o fluxo de calor e o fluxo de entropia não são paralelos. Além disso, esta expressão (7.51) mostra que o fluxo de entropia depende da velocidade de difusão, do tensor tensão, da temperatura e do fluxo de calor.

Assim, o fluxo de entropia tem uma parcela referente ao fluxo de calor e outra parcela referente ao tensor tensão e a velocidade de difusão. Esta parcela do tensor poderia ser substituída pelo potencial químico [25] considerando que há uma relação entre o tensor tensão e o potencial químico ou o tensor potencial químico como é chamado por Truesdell [25]. Portanto, há duas parcelas do fluxo de entropia, uma referente ao fluxo de calor e outra referente a difusão ou a velocidade de difusão.

Porém considerando que o sistema tem um único campo temperatura tem-se

$$\Phi = \frac{1}{\theta} \left[\sum_{i=1}^n \mathbf{T}_i \mathbf{u}_i + \sum_{i=1}^n \mathbf{q}_i \right], \quad (9.1)$$

a expressão (9.1) corresponde ao fluxo de entropia para um sistema com uma única temperatura. Vale ressaltar que para sistemas com uma única temperatura, ao escrever os balanços para a mistura, a expressão do fluxo de calor da mistura não corresponde apenas a soma do fluxo de calor de cada constituinte, ver seção 4.6 equação (4.31).

Portanto, considerando múltiplas temperaturas ou um único campo temperatura, a expressão do fluxo de entropia é análoga, e difere quanto a presença de um termo que tem a velocidade de difusão e o campo densidade de quantidade de matéria. Mas, de qualquer forma mostra a dependência do fluxo de entropia com a difusão e o fluxo de calor.

A desigualdade de entropia ou a expressão da produção residual de entropia, equação (7.57) está abaixo

$$\begin{aligned} \pi = & \sum_{i=1}^n \left[\left[\sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(A^2 W_i \left(\sum_{a=1}^n \gamma_a W_a \mathbf{u}_a \lambda_a \right) - A W_i \mathbf{u}_i \lambda_i \right) \right) \right] \mathbf{h}_i \right] \\ & + \sum_{i=1}^n \left[\left[\sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left((1 - \gamma_i W_i A) \lambda_i - A \sum_{a=1}^n \gamma_a W_a \lambda_a (\delta_{ij} - \gamma_i W_i A) \right) \right) \right] \mathbf{L}_i \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \sum_{i=1}^n [\lambda_i \mathbf{T}_i \mathbf{L}_i] + \sum_{i=1}^n \left[\left[-\lambda_i^2 \mathbf{q}_i + \sum_{j=1}^n (\mathbf{T}_j \lambda_i^2 (\mathbf{u}_i - A \gamma_j W_j \mathbf{u}_j)) \right] \mathbf{g}_i \right] \\
& + \sum_{i=1}^n [(-\tilde{\varepsilon}_i \lambda_i - \mu_i \lambda_i \gamma_i W_i) \mathbf{L}_i \mathbf{1}] + s \\
& + \tilde{\eta} \sum_{i=1}^n [\gamma_i W_i A \mathbf{L}_i + \mathbf{v}_i \otimes W_i A \mathbf{h}_i + \mathbf{v}_i \otimes \gamma_i W_i \text{grad}(A)] \mathbf{1} \\
& + \sum_{i=1}^n \left(e_i \lambda_i + \left(-\mathbf{u}_i \lambda_i + A \sum_{j=1}^n \gamma_j W_j \mathbf{u}_j \lambda_j \right) \cdot \mathbf{m}_i \right) + \sum_{i=1}^n [\mu_i \lambda_i \tau_i] \geq 0. \tag{7.57}
\end{aligned}$$

Esta expressão mostra que a produção de entropia da mistura é função do gradiente de temperatura, do gradiente de velocidade de difusão, do gradiente de quantidade de matéria, da produção de quantidade de matéria de cada constituinte devido a reação química, da produção de energia de cada constituinte e da produção de momento linear de cada constituinte.

Nesta expressão está contido também o caráter constitutivo do meio, pois o tensor tensão, a produção de momento linear e de energia são grandezas constitutivas dependentes e a sua forma depende da constitutividade do meio. Assim, a expressão (7.57), que corresponde a expressão de desigualdade de entropia, também é uma função constitutiva do meio.

Além disso, na expressão (7.57), vale ressaltar que a presença da densidade de energia interna e da densidade de entropia ocorre pelo fato do multiplicador de Lagrange de momento linear não ser nulo. Vale ressaltar que em outros trabalhos de mistura [10], na expressão da desigualdade, também há a presença da energia interna e da entropia, mas são relacionadas e substituídas pela energia de Helmholtz. No caso dos trabalhos de Bowen [3], [4] ocorre a substituição por uma função de Massieu. Vale ressaltar que o fato de se utilizar a densidade de quantidade de matéria e múltiplas temperaturas faz com que na desigualdade residual de entropia tenha termos que não apareçam em outros trabalhos.

Nas condições de equilíbrio foi considerado que o sistema está isolado e, portanto, no equilíbrio todos os gradientes são nulos e todas as grandezas intensivas estão espacialmente homogêneas, mas foi considerado que as reações químicas não cessaram. Estas considerações de equilíbrio têm como consequência que a produção de momento linear e de energia de cada constituinte sejam nulas. Caso no equilíbrio o sistema não fosse considerado isolado, todos os gradientes não são necessariamente nulos e a produção de momento linear ou de energia para os

constituintes no equilíbrio pode não ser nula, mas ressaltando que para a mistura as produções de energia ou de momento linear são nulos.

No caso do termo τ_i , no equilíbrio este é nulo, apesar de não ser considerado que as reações químicas cessaram. Vale lembrar que o termo τ_i é o balanço líquido do constituinte i , portanto, não está vinculado apenas a uma reação, mas a todas as reações que o constituinte participa. Assim, no equilíbrio este termo é nulo, pois todas as reações estão com a mesma velocidade e o balanço líquido do constituinte é nulo.

Com relação ao tensor tensão, no equilíbrio, normalmente ele é considerado como a pressão, mas isso ocorre quando se utiliza a densidade mássica como variável independente. Neste trabalho não foi utilizada a densidade mássica como variável independente, e pode-se verificar que o termo de equilíbrio não é a pressão, mas um termo muito semelhante ao da energia livre ou um potencial. A expressão obtida de uma certa forma se assemelha a expressão do tensor potencial químico de Truesdell [25].

Na maior parte dos trabalhos de mecânica ou termodinâmica dos meios contínuos utiliza-se o campo densidade mássica e é considerado um único campo temperatura. Neste trabalho fez-se a opção de se trabalhar com múltiplas temperaturas e se utilizar a quantidade de matéria ao invés da massa. Estas escolhas trouxeram resultados um pouco diferentes do que se encontra na literatura para os multiplicadores de Lagrange, pois há uma diferença no tratamento matemático. Além disso, traz uma diferença para o tensor tensão, pois este é considerado como a pressão devido ao diferencial do inverso da densidade e ao utilizar campo densidade de quantidade de matéria não há este diferencial, e, portanto, não há mais o termo referente a pressão.

O diferencial de entropia é composto por três termos, um termo referente a energia interna de cada constituinte, um segundo termo referente a densidade de quantidade de matéria de cada constituinte e o terceiro referente ao momento linear de cada constituinte.

Para estabelecer o critério de equilíbrio para o sistema como um todo pode ser utilizada a função *availability* [14], esta função é uma função temporal e deve ser sempre decrescente, ou seja, a sua derivada temporal deve ser negativa e no equilíbrio deve ser nula. Como neste trabalho foi utilizado o campo densidade de

quantidade de matéria, pode-se utilizar a função quantidade de matéria do constituinte i , $N_i(t)$, desde que esta função tenha derivada menor ou igual a zero. Isto pode ser feito, pois para um sistema com reação química, a quantidade de matéria dos constituintes, que participam de pelo menos uma reação química, não necessariamente se conserva.

A opção de se utilizar a densidade de quantidade de matéria foi feita para mostrar que a termodinâmica dos meios contínuos pode ser utilizada por químicos. Isto permite descrever sistemas químicos nos quais as propriedades são função da posição e do tempo. Como exemplo, este tipo de modelo poderia ser utilizado para descrever a composição do ozônio em função da altitude (posição) e em função da hora do dia (tempo). Este é um sistema com reação química e difusão.

Referências

1. Ahmadi, G.; *Thermodynamics of multi-temperature fluids with applications to turbulence*. **Applied Mathematical Modeling**. Vol. 9, p. 271-274, 1985.
2. Atikin, R. J.; Craine, R. E.; *Continuum Theories of Mixtures: Basic Theory and Historical Development*. **Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics**. Vol. 29, p. 209 – 244, 1976.
3. Bowen, R. M.; *A Theory of Constrained Mixtures with Multiple Temperatures*. **Archive for Rational Mechanics and Analysis**. Vol. 70, p. 235-250, 1979.
4. Bowen, R. M.; Garcia, D. J.; *On The Thermodynamics of Mixtures with Several Temperatures*. **International Journal Engineering Science**. Vol. 8, p. 63-83, 1970.
5. Callen, H. B.; *Thermodynamics*, John Wiley & Sons, Inc.: Philadelphia, Pennsylvania, 1959.
6. Eringen, A. C.; Ingran, J. D.; *A Continuum Theory of Chemically Reacting Media – II. Constitutive Equations of Reacting Fluid Mixtures*. **International Journal Engineering Science**. Vol. 5, p. 289-322, 1967.
7. Gftopoulos, E. P.; Beretta, G. P.; *Thermodynamics Foundations and Applications*. Dover Publications, INC. New York, 1991.
8. Guggenheim, E. A.; *Thermodynamics: An Advanced Treatment for Chemists and Physicists*, North Holland: Amsterdam, 1967.
9. Hutter, K.; *The Foundation of Thermodynamics, its Basic Postulates and Implications. A Review of Modern Thermodynamics*. **Acta Mechanica**. Vol. 27, p. 1 – 34, 1977.
10. Hutter, K.; Jönk, K. D.; *Continuum Methods of Physical Modeling*. Springer: Berlin, 2010.
11. Hutter, K.; Wang, Y. *A constitutive model of multiphase mixtures and its application in shearing flows of saturated solid fluid mixtures*. **Granular Matter**. Vol. 1, p. 163 – 181, 1999.
12. Kelly, P. D.; *A Reacting Continuum*. **International Journal of Engineering Science**. Vol. 2, p. 129 – 153, 1964.
13. Levine, Ira N. *Physical Chemistry*. Tata McGraw- Hill Publishing Company Limited. New Delhi – Indian. Fifth Edition, 2002.
14. Liu, I-S.; *Continuum Mechanics*, Springer: Berlin, 2002.

15. Liu, I-Shi.; *Method of Lagrange multipliers for exploitation of the entropy principle*. **Archive for Rational Mechanics and Analysis**, v. 46, p. 131 – 148, 1972.
16. Liu, I-Shi.; *On Entropy Flux–Heat Flux Relation in Thermodynamics with Lagrange Multipliers*. **Analysis Continuum Mechanics and Thermodynamics**, v. 8, p. 247 – 256, 1996.
17. Moran, M. J.; Shapiro, H. N.; *Princípios de Termodinâmica para Engenharia*, 4ª Ed., LTC: Rio de Janeiro, 2002.
18. Müller, I. *The Coldness, a universal function in thermoelastic bodies*. **Archive for Rational Mechanics and Analysis**, v. 41, p. 319-332, 1971.
19. Müller, I.; *On the Entropy Inequality*. **Archive for Rational Mechanics and Analysis**. Vol. 26, p. 118 – 141, 1967.
20. Müller, I.; *Thermodynamics*, Pitman Publishing Limited: London, 1985.
21. Nery, A. R.L.; Bassi, A. B. M. S.; *A quantidade de matéria nas ciências clássicas*. **Química Nova**. Vol. 32, p. 1961 – 1964, 2009.
22. Ruggeri, T.; Multi-temperature mixture of fluids. **Theoretical and Applied Mechanics**. Vol. 36, 3, p. 207-238, 2009.
23. Sonntag, Richard E.; Borgnakke, C.; Wylen, Gordon J. V. *Fundamentos da Termodinâmica*. Editora Edgard Blucher Ltda. São Paulo – 2003. Tradução da sexta edição americana.
24. Truesdell, C.; Toupin, R. *The Classical Field Theories of Mechanics*, Springer: New York, 1960.
25. Truesdell, C.A.; *Rational Thermodynamics*, 2ª Ed., Springer: New York, 1984.

Apêndice

Apêndice A – Equação de transporte de Reynolds.

Neste apêndice será apresentada a equação de transporte de Reynolds, que após um tratamento matemático se torna as equações de balanço. As equações de transporte são utilizadas para um volume de controle (volume constante e massa variável) e as equações de balanço são utilizadas para um sistema fechado (massa constante).

Sendo ψ a densidade de uma propriedade em uma região de volume $V(t)$ e superfície $\partial V(t)$, tem-se

$$\frac{d}{dt} \int_V \psi dV = \int_V \frac{\partial \psi}{\partial t} dV + \int_{\partial V} \psi \mathbf{u}_n.$$

Utilizando a definição, tem-se

$$\frac{d}{dt} \int_V \psi dV = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h} \left[\int_{V(t+h)} \psi(\mathbf{x}, t+h) dV - \int_{V(t)} \psi(\mathbf{x}, t) dV \right]$$

$$\frac{d}{dt} \int_V \psi dV = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h} \left[\int_{V(t+h)} \psi(\mathbf{x}, t+h) dV - \int_{V(t+h)} \psi(\mathbf{x}, t+h) dV + \int_{V(t+h)} \psi(\mathbf{x}, t+h) dV - \int_{V(t)} \psi(\mathbf{x}, t) dV \right]$$

$$\frac{d}{dt} \int_V \psi dV = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h} \left[\int_{V(t+h)-V(t)} \psi(\mathbf{x}, t+h) dV + \int_{V(t)} \frac{\partial \psi}{\partial t} dV \right].$$

$$\lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h} \left[\int_{V(t+h)-V(t)} \psi(\mathbf{x}, t+h) dV \right] = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h} \left[\int_{\partial V(t)} \psi(\mathbf{x}, t+h) \mathbf{u}_n(\mathbf{x}, t) h dV \right] = \int_{\partial V(t)} \psi(\mathbf{x}, t) \mathbf{u}_n(\mathbf{x}, t) dV.$$

Logo,

$$\frac{d}{dt} \int_V \psi dV = \int_V \frac{\partial \psi}{\partial t} dV + \int_{\partial V} \psi \mathbf{u}_n.$$

Apêndice B – Equações de balanço.

Para a obtenção das equações de balanço da seção 4.2 foram utilizadas as seguintes relações matemáticas:

a) Tem-se, para z escalar e \mathbf{v} vetor, representando produto interno (ou escalar) por “ \cdot ”, tem-se

$$1. \quad \text{div}(z\mathbf{v}) = \text{grad}(z) \cdot \mathbf{v} + z \text{div}(\mathbf{v})$$

e, se $\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{x}}{dt}$, sendo $\mathbf{x} = \mathbf{x}(t)$ o vetor posição, t o escalar tempo e $z = z(\mathbf{x}, t)$,

$$2. \frac{dz}{dt} = \frac{\partial z}{\partial t} + \text{grad}(z) \cdot \mathbf{v}.$$

Logo, por (1) e (2),

$$3. \frac{\partial z}{\partial t} + \text{div}(z\mathbf{v}) = \frac{dz}{dt} + z\text{div}(\mathbf{v}).$$

b) Para z escalar, \mathbf{u} e \mathbf{v} vetores, representando produto tensorial por “ \otimes ” e interno (ou escalar) por “ \cdot ”, tem-se

$$4. \text{div}(\mathbf{u} \otimes \mathbf{v}) = (\text{grad}(\mathbf{u}))\mathbf{v} + \mathbf{u}\text{div}(\mathbf{v})$$

e

$$5. \text{grad}(z\mathbf{v}) = z\text{grad}(\mathbf{v}) + \mathbf{v} \otimes \text{grad}(z).$$

Logo, se $\mathbf{u} = z\mathbf{v}$, por (4) e (5),

$$6. \text{div}(z\mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) = [z\text{grad}(\mathbf{v}) + \mathbf{v} \otimes \text{grad}(z)]\mathbf{v} + z\mathbf{v}\text{div}(\mathbf{v}).$$

c) Para três vetores \mathbf{u} , \mathbf{v} e \mathbf{w} , pertencendo \mathbf{v} e \mathbf{w} ao mesmo espaço vetorial, tem-se a definição de produto tensorial

$$7. (\mathbf{u} \otimes \mathbf{w})\mathbf{v} = (\mathbf{w} \cdot \mathbf{v})\mathbf{u}.$$

Logo, fazendo $\mathbf{u} = \mathbf{v}$, $\mathbf{w} = \text{grad}(z)$ e substituindo (7) no segundo membro de (6), tem-se

$$8. \text{div}(z\mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) = z\text{grad}(\mathbf{v})\mathbf{v} + [\mathbf{v} \cdot \text{grad}(z) + z\text{div}(\mathbf{v})]\mathbf{v}.$$

d) Obtenção das equações de balanço para um sistema formado por um único constituinte.

Para a obtenção destas equações foi feita a substituição dos campos nas equações de (4.3) a (4.6). Nesta seção será mostrado como a equação de balanço de derivada total pode ser obtida a partir da equação de balanço de derivada parcial.

A seguir está a demonstração da obtenção das equações de balanço utilizando o campo densidade mássica.

a) Balanço de Massa

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho\mathbf{v}) = 0$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{grad}(\rho) \cdot \mathbf{v} + \rho\text{div}(\mathbf{v}) = 0$$

$$\left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + (\text{grad}(\rho)) \cdot \mathbf{v} \right] + \rho\text{div}(\mathbf{v}) = 0$$

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \operatorname{div}(\mathbf{v}) = 0.$$

b) Balanço de Momento Linear

$$\frac{\partial(\rho\mathbf{v})}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho\mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) - \operatorname{div}(\mathbf{T}) - \rho\bar{\mathbf{f}} = 0$$

$$\frac{\partial(\rho\mathbf{v})}{\partial t} + (\operatorname{grad}(\rho\mathbf{v})) \cdot \mathbf{v} + \rho\mathbf{v}\operatorname{div}(\mathbf{v}) - \operatorname{div}(\mathbf{T}) - \rho\bar{\mathbf{f}} = 0$$

$$\left[\frac{\partial(\rho\mathbf{v})}{\partial t} + (\operatorname{grad}(\rho\mathbf{v})) \cdot \mathbf{v} \right] + \rho\mathbf{v}\operatorname{div}(\mathbf{v}) - \operatorname{div}(\mathbf{T}) - \rho\bar{\mathbf{f}} = 0$$

$$\frac{d(\rho\mathbf{v})}{dt} + \rho\mathbf{v}\operatorname{div}(\mathbf{v}) - \operatorname{div}(\mathbf{T}) - \rho\bar{\mathbf{f}} = 0.$$

c) Balanço de Momento Angular

$$\frac{\partial(\mathbf{x} \times \rho\mathbf{v})}{\partial t} + \operatorname{div}[(\mathbf{x} \times \rho\mathbf{v}) \otimes \mathbf{v}] - \operatorname{div}(\mathbf{x} \times \mathbf{T}) - (\mathbf{x} \times \rho\bar{\mathbf{f}}) = 0$$

$$\frac{\partial(\mathbf{x} \times \rho\mathbf{v})}{\partial t} + (\operatorname{grad}(\mathbf{x} \times \rho\mathbf{v})) \cdot \mathbf{v} + (\mathbf{x} \times \rho\mathbf{v})\operatorname{div}(\mathbf{v}) - \operatorname{div}(\mathbf{x} \times \mathbf{T}) - (\mathbf{x} \times \rho\bar{\mathbf{f}}) = 0$$

$$\frac{d(\mathbf{x} \times \rho\mathbf{v})}{dt} + (\mathbf{x} \times \rho\mathbf{v})\operatorname{div}(\mathbf{v}) - \operatorname{div}(\mathbf{x} \times \mathbf{T}) - (\mathbf{x} \times \rho\bar{\mathbf{f}}) = 0$$

d) Balanço de Energia Total

$$\frac{\partial\left(\frac{1}{2}\rho\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \rho\bar{\varepsilon}\right)}{\partial t} + \operatorname{div}\left[\left(\frac{1}{2}\rho\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \rho\bar{\varepsilon}\right)\mathbf{v}\right] - \operatorname{div}(\mathbf{T}\mathbf{v}) + \operatorname{div}(\mathbf{q}) - \rho\bar{\mathbf{f}} \cdot \mathbf{v} - \rho\bar{r} = 0$$

$$\frac{\partial\left(\frac{1}{2}\rho\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \rho\bar{\varepsilon}\right)}{\partial t} + \operatorname{grad}\left[\left(\frac{1}{2}\rho\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \rho\bar{\varepsilon}\right)\right] \cdot \mathbf{v} + \left(\frac{1}{2}\rho\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \rho\bar{\varepsilon}\right)\operatorname{div}(\mathbf{v})$$

$$- \operatorname{div}(\mathbf{T}\mathbf{v}) + \operatorname{div}(\mathbf{q}) - \rho\bar{\mathbf{f}} \cdot \mathbf{v} - \rho\bar{r} = 0$$

$$\frac{d\left(\frac{1}{2}\rho\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \rho\bar{\varepsilon}\right)}{dt} + \left(\frac{1}{2}\rho\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \rho\bar{\varepsilon}\right)\operatorname{div}(\mathbf{v}) - \operatorname{div}(\mathbf{T}\mathbf{v}) + \operatorname{div}(\mathbf{q}) - \rho\bar{\mathbf{f}} \cdot \mathbf{v} - \rho\bar{r} = 0.$$

e) Balanço de Energia Interna

O balanço de Energia Interna é obtido a partir da subtração entre o balanço de energia total e o balanço de energia cinética.

Balanço de Energia Cinética

A expressão do balanço de energia cinética por meio do produto interno entre o balanço de momento linear e a velocidade

$$\left(\frac{d(\rho \mathbf{v})}{dt} + \rho \mathbf{v} \operatorname{div}(\mathbf{v}) - \operatorname{div}(\mathbf{T}) - \rho \bar{\mathbf{f}} \right) \cdot \mathbf{v} = 0$$

$$\left(\frac{d(\rho \mathbf{v})}{dt} \right) \cdot \mathbf{v} + \rho \mathbf{v} \operatorname{div}(\mathbf{v}) \cdot \mathbf{v} - \operatorname{div}(\mathbf{T}) \cdot \mathbf{v} - \rho \bar{\mathbf{f}} \cdot \mathbf{v} = 0$$

$$\frac{d\left(\frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}\right)}{dt} + \operatorname{div}\left[\left(\frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}\right) \mathbf{v}\right] - \operatorname{div}(\mathbf{T} \mathbf{v}) - \rho \bar{\mathbf{f}} \cdot \mathbf{v} - \mathbf{T} \cdot \operatorname{grad}(\mathbf{v}) = 0.$$

Subtraindo esta última expressão da expressão da energia total, tem-se

$$\frac{d\left(\frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \rho \bar{\varepsilon}\right)}{dt} + \left(\frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \rho \bar{\varepsilon}\right) \operatorname{div}(\mathbf{v}) - \operatorname{div}(\mathbf{T} \mathbf{v}) + \operatorname{div}(\mathbf{q}) - \rho \bar{\mathbf{f}} \cdot \mathbf{v} - \rho \bar{r} -$$

$$\left(\frac{d\left(\frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}\right)}{dt} + \operatorname{div}\left[\left(\frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}\right) \mathbf{v}\right] - \operatorname{div}(\mathbf{T} \mathbf{v}) - \rho \bar{\mathbf{f}} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{T} \cdot \operatorname{grad}(\mathbf{v}) \right) = 0$$

$$\frac{d(\rho \bar{\varepsilon})}{dt} + \rho \bar{\varepsilon} \operatorname{div}(\mathbf{v}) + \operatorname{div}(\mathbf{q}) - \rho \bar{r} - \mathbf{T} \cdot \operatorname{grad}(\mathbf{v}) = 0.$$

f) Balanço de Entropia

$$\frac{\partial(\rho \bar{\eta})}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \bar{\eta} \mathbf{v}) + \operatorname{div}(\Phi) - \rho \sigma = \pi$$

$$\frac{\partial(\rho \bar{\eta})}{\partial t} + \operatorname{grad}(\rho \bar{\eta}) \cdot \mathbf{v} + \rho \bar{\eta} \operatorname{div}(\mathbf{v}) + \operatorname{div}(\Phi) - \rho \sigma = \pi$$

$$\frac{d(\rho \bar{\eta})}{dt} + \rho \bar{\eta} \operatorname{div}(\mathbf{v}) + \operatorname{div}(\Phi) - \rho \sigma = \pi.$$

Apêndice C – Simetria do tensor de Cauchy.

Neste apêndice será mostrado que a partir do balanço de momento angular pode-se mostrar que o tensor de Cauchy é simétrico. Considere a equação abaixo

$$\frac{d(\mathbf{x} \times \rho \mathbf{v})}{dt} + (\mathbf{x} \times \rho \mathbf{v}) \operatorname{div}(\mathbf{v}) - \operatorname{div}(\mathbf{x} \times \mathbf{T}) - (\mathbf{x} \times \rho \bar{\mathbf{f}}) = 0$$

$$(\mathbf{x} \times \rho) \frac{d\mathbf{v}}{dt} + (\mathbf{x} \times \mathbf{v}) \frac{d\rho}{dt} + \frac{d\mathbf{x}}{dt} (\times \rho \mathbf{v}) + (\mathbf{x} \times \rho \mathbf{v}) \operatorname{div}(\mathbf{v}) - \operatorname{div}(\mathbf{x} \times \mathbf{T}) - (\mathbf{x} \times \rho \bar{\mathbf{f}}) = 0$$

$$(\mathbf{x} \times \rho) \frac{d\mathbf{v}}{dt} + (\mathbf{x} \times \mathbf{v}) \left[\frac{d\rho}{dt} + \rho \operatorname{div}(\mathbf{v}) \right] + \frac{d\mathbf{x}}{dt} (\times \rho \mathbf{v}) - \operatorname{div}(\mathbf{x} \times \mathbf{T}) - (\mathbf{x} \times \rho \bar{\mathbf{f}}) = 0,$$

Utilizando-se a identidade,

$$\operatorname{div}(\mathbf{x} \times \mathbf{T}) = \mathbf{x} \times \operatorname{div}(\mathbf{T}) + \mathbf{T}^T - \mathbf{T}$$

$$(\mathbf{x} \times \rho) \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \rho(\mathbf{v} \times \mathbf{v}) - \mathbf{x} \times \operatorname{div}(\mathbf{T}) - \mathbf{T}^T + \mathbf{T} - (\mathbf{x} \times \rho \bar{\mathbf{f}}) = 0$$

$$\mathbf{x} \times \left(\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} - \operatorname{div}(\mathbf{T}) - \rho \bar{\mathbf{f}} \right) - \mathbf{T}^T + \mathbf{T} = 0$$

$$\mathbf{T}^T = \mathbf{T}.$$

Apêndice D – Suprimento de energia interna.

Utilizando a equação de balanço de energia interna (equação (4.14))

$$\frac{d(\rho \bar{\epsilon})}{dt} + \rho \bar{\epsilon} \operatorname{div}(\mathbf{v}) + \operatorname{div}(\mathbf{q}) - \rho \bar{r} - \mathbf{T} \cdot \operatorname{grad}(\mathbf{v}) = 0,$$

comparando está expressão com a equação (4.2) que está descrita abaixo,

$$\frac{d\psi}{dt} + \psi \operatorname{div}(\mathbf{v}) = \operatorname{div}(\boldsymbol{\varphi}) + \delta + \zeta,$$

tem-se,

$$\boldsymbol{\psi} = \rho \bar{\epsilon}$$

$$\boldsymbol{\varphi} = -\mathbf{q}$$

$$\delta = -\mathbf{T} \cdot \operatorname{grad}(\mathbf{v}) + \rho \bar{r}$$

$$\zeta = 0.$$

Portanto, no suprimento de energia interna há um termo que é o produto do tensor tensão com o gradiente de velocidade.

Apêndice E – Equações de balanço para uma mistura.

Nessa seção será feita a demonstração da obtenção das equações de balanço para a mistura apresentadas na seção 4.6.

a) Balanço de Massa

Para os constituintes:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_i \mathbf{v}_i) - c_i = 0.$$

Para a mistura:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \sum_{i=1}^n \operatorname{div}(\rho_i \mathbf{v}_i) - \sum_{i=1}^n c_i = 0$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0$$

b) Balanço de Momento Linear

Para os constituintes:

$$\frac{\partial(\rho_i \mathbf{v}_i)}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_i \mathbf{v}_i \otimes \mathbf{v}_i) - \operatorname{div}(\mathbf{T}_i) - \rho_i \bar{\mathbf{f}}_i - \mathbf{m}_i = 0$$

Para a mistura:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial(\rho_i \mathbf{v}_i)}{\partial t} + \sum_{i=1}^n \operatorname{div}(\rho_i \mathbf{v}_i \otimes \mathbf{v}_i) - \sum_{i=1}^n \operatorname{div}(\mathbf{T}_i) - \sum_{i=1}^n \rho_i \bar{\mathbf{f}}_i - \sum_{i=1}^n \mathbf{m}_i = 0$$

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \sum_{i=1}^n \operatorname{div}(\rho_i (\mathbf{v} + \mathbf{u}_i) \otimes (\mathbf{v} + \mathbf{u}_i)) - \sum_{i=1}^n \operatorname{div}(\mathbf{T}_i) - \sum_{i=1}^n \rho_i \bar{\mathbf{f}}_i = 0$$

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) - \sum_{i=1}^n \operatorname{div}(\mathbf{T}_i - \rho_i \mathbf{u}_i \otimes \mathbf{u}_i) - \rho \bar{\mathbf{f}} = 0$$

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) - \operatorname{div}(\mathbf{T}) - \rho \bar{\mathbf{f}} = 0.$$

c) Balanço de Energia Interna

O balanço de energia interna da mistura é obtido a partir do balanço de energia total da mistura subtraído do balanço de energia cinética da mistura.

Para os constituintes:

$$\frac{\partial \left(\frac{1}{2} \rho_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i + \rho_i \bar{\varepsilon}_i^l \right)}{\partial t} + \operatorname{div} \left[\left(\frac{1}{2} \rho_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i + \rho_i \bar{\varepsilon}_i^l \right) \mathbf{v}_i \right] - \operatorname{div}(\mathbf{T}_i \mathbf{v}_i) + \operatorname{div}(\mathbf{q}_i) - e_i - \rho_i \mathbf{v}_i \cdot \bar{\mathbf{f}}_i - \rho_i \bar{\mathbf{r}}_i = 0.$$

Para a mistura:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{2} \rho_i (\mathbf{u}_i + \mathbf{v}) \cdot (\mathbf{u}_i + \mathbf{v}) + \rho_i \bar{\varepsilon}_i' \right)}{\partial t} + \operatorname{div} \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{2} \rho_i (\mathbf{u}_i + \mathbf{v}) \cdot (\mathbf{u}_i + \mathbf{v}) + \rho_i \bar{\varepsilon}_i' \right) (\mathbf{u}_i + \mathbf{v}) \right] \\
& - \operatorname{div} \left(\sum_{i=1}^n \mathbf{T}_i (\mathbf{u}_i + \mathbf{v}) \right) + \operatorname{div} \left(\sum_{i=1}^n \mathbf{q}_i \right) - \sum_{i=1}^n e_i - \sum_{i=1}^n (\rho_i (\mathbf{u}_i + \mathbf{v}) \cdot \bar{\mathbf{f}}_i) - \sum_{i=1}^n (\rho_i \bar{\mathbf{r}}_i) = 0 \\
& \frac{\partial \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \frac{1}{2} \rho_i \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_i + \rho_i \bar{\varepsilon}_i' \right)}{\partial t} + \operatorname{div} \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \frac{1}{2} \rho_i \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_i + \rho_i \bar{\varepsilon}_i' \right) \mathbf{v} \right] \\
& - \operatorname{div} (\mathbf{T} \mathbf{v}) + \operatorname{div} \left[\sum_{i=1}^n \left[\mathbf{q}_i - \mathbf{T}_i \mathbf{u}_i + \left(\frac{1}{2} \rho_i \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_i + \rho_i \bar{\varepsilon}_i' \right) \mathbf{u}_i \right] \right] - \rho \mathbf{v} \cdot \bar{\mathbf{f}} - \sum_{i=1}^n (\rho_i \mathbf{u}_i \cdot \bar{\mathbf{f}}_i + \rho_i \bar{\mathbf{r}}_i) = 0 \\
& \frac{\partial \left(\frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \rho \bar{\varepsilon} \right)}{\partial t} + \operatorname{div} \left[\left(\frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \rho \bar{\varepsilon} \right) \mathbf{v} \right] - \operatorname{div} (\mathbf{T} \mathbf{v}) + \operatorname{div} (\mathbf{q}) - \rho \mathbf{v} \cdot \bar{\mathbf{f}} - \rho \bar{\mathbf{r}} = 0.
\end{aligned}$$

Equação de balanço de energia cinética da mistura é obtido de forma análoga. Portanto, o balanço de energia interna para mistura é dado pela expressão abaixo,

$$\frac{\partial (\rho \bar{\varepsilon})}{\partial t} + \operatorname{div} [(\rho \bar{\varepsilon}) \mathbf{v}] - \mathbf{T} \cdot \operatorname{grad}(\mathbf{v}) + \operatorname{div}(\mathbf{q}) - \rho \bar{\mathbf{r}} = 0.$$

d) Balanço de Entropia

Para os constituintes:

$$\frac{\partial (\rho_i \bar{\eta}_i)}{dt} + \operatorname{div} (\rho_i \bar{\eta}_i \mathbf{v}_i) + \operatorname{div} (\mathbf{\Phi}_i) - \rho_i \sigma_i = \pi_i.$$

Para a mistura:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial (\rho_i \bar{\eta}_i)}{dt} + \sum_{i=1}^n \operatorname{div} (\rho_i \bar{\eta}_i \mathbf{v}_i) + \sum_{i=1}^n \operatorname{div} (\mathbf{\Phi}_i) - \sum_{i=1}^n (\rho_i \sigma_i) = \sum_{i=1}^n \pi_i$$

$$\frac{\partial (\rho \bar{\eta})}{dt} + \sum_{i=1}^n \operatorname{div} (\rho_i \bar{\eta}_i (\mathbf{v} + \mathbf{u}_i)) + \sum_{i=1}^n \operatorname{div} (\mathbf{\Phi}_i) - \sum_{i=1}^n (\rho_i \sigma_i) = \sum_{i=1}^n \pi_i$$

$$\frac{\partial (\rho \bar{\eta})}{dt} + \operatorname{div} (\rho \bar{\eta} \mathbf{v}) + \sum_{i=1}^n \operatorname{div} (\mathbf{\Phi}_i + \rho_i \bar{\eta}_i \mathbf{u}_i) - \rho \sigma = \pi.$$

Apêndice F – Equação de balanço para uma mistura com o campo de densidade de quantidade de matéria.

A seguir está a demonstração da obtenção das equações de balanço da seção 5.1, as quais são feitas com o campo densidade de quantidade de matéria.

a) Balanço de Quantidade de Matéria

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \text{div}(\rho_i \mathbf{v}_i) - c_i = 0$$

$$\frac{\partial (W_i \gamma_i)}{\partial t} + \text{div}(W_i \gamma_i \mathbf{v}_i) - c_i = 0$$

$$W_i \frac{\partial \gamma_i}{\partial t} + W_i \text{grad}(\gamma_i) \cdot \mathbf{v}_i + W_i \gamma_i \text{div}(\mathbf{v}_i) - c_i = 0$$

$$W_i \left[\frac{\partial \gamma_i}{\partial t} + \text{grad}(\gamma_i) \cdot \mathbf{v}_i \right] + W_i \gamma_i \text{div}(\mathbf{v}_i) - c_i = 0$$

$$W_i \left(\frac{d\gamma_i}{dt} \right)_i + W_i \gamma_i \text{div}(\mathbf{v}_i) - c_i = 0$$

$$\left(\frac{d\gamma_i}{dt} \right)_i + \gamma_i \text{div}(\mathbf{v}_i) - \tau_i = 0,$$

onde

$$\tau_i = \frac{c_i}{W_i}.$$

b) Balanço de Momento Linear

$$\frac{\partial (\rho_i \mathbf{v}_i)}{\partial t} + \text{div}(\rho_i \mathbf{v}_i \otimes \mathbf{v}_i) - \text{div}(\mathbf{T}_i) - \rho_i \bar{\mathbf{f}}_i - \mathbf{m}_i = 0$$

$$\frac{\partial (W_i \gamma_i \mathbf{v}_i)}{\partial t} + \text{div}(W_i \gamma_i \mathbf{v}_i \otimes \mathbf{v}_i) - \text{div}(\mathbf{T}_i) - \gamma_i \mathbf{f}_i - \mathbf{m}_i = 0$$

$$W_i \gamma_i \frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial t} + W_i \mathbf{v}_i \frac{\partial \gamma_i}{\partial t} + \text{grad}(W_i \gamma_i \mathbf{v}_i) \mathbf{v}_i + W_i \gamma_i \mathbf{v}_i \text{div}(\mathbf{v}_i) - \text{div}(\mathbf{T}_i) - \gamma_i \mathbf{f}_i - \mathbf{m}_i = 0$$

$$W_i \gamma_i \frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial t} + W_i \gamma_i \text{grad}(\mathbf{v}_i) \mathbf{v}_i + W_i \mathbf{v}_i \frac{\partial \gamma_i}{\partial t} + W_i \mathbf{v}_i (\text{grad}(\gamma_i) \cdot \mathbf{v}_i) + W_i \gamma_i \mathbf{v}_i \text{div}(\mathbf{v}_i) - \text{div}(\mathbf{T}_i) - \gamma_i \mathbf{f}_i - \mathbf{m}_i = 0$$

$$W_i \gamma_i \left[\frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial t} + \gamma_i \text{grad}(\mathbf{v}_i) \mathbf{v}_i \right] + W_i \mathbf{v}_i \left[\frac{\partial \gamma_i}{\partial t} + \text{grad}(\gamma_i) \cdot \mathbf{v}_i \right] + W_i \gamma_i \mathbf{v}_i \text{div}(\mathbf{v}_i) - \text{div}(\mathbf{T}_i) - \gamma_i \mathbf{f}_i - \mathbf{m}_i = 0$$

$$W_i \gamma_i \left(\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \right)_i + W_i \mathbf{v}_i \left(\frac{d\gamma_i}{dt} \right)_i + W_i \gamma_i \mathbf{v}_i \text{div}(\mathbf{v}_i) - \text{div}(\mathbf{T}_i) - \gamma_i \mathbf{f}_i - \mathbf{m}_i = 0$$

$$W_i \gamma_i \left(\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \right)_i + W_i \mathbf{v}_i \left[\left(\frac{d\gamma_i}{dt} \right)_i + \gamma_i \text{div}(\mathbf{v}_i) \right] - \text{div}(\mathbf{T}_i) - \gamma_i \mathbf{f}_i - \mathbf{m}_i = 0$$

$$W_i \gamma_i \left(\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \right)_i - \text{div}(\mathbf{T}_i) - \gamma_i \mathbf{f}_i - \mathbf{m}_i - W_i \mathbf{v}_i \tau_i = 0.$$

No trabalho será utilizada a seguinte equação

$$W_i \gamma_i \left(\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \right)_i + W_i \mathbf{v}_i \left(\frac{d\gamma_i}{dt} \right)_i + W_i \gamma_i \mathbf{v}_i \text{div}(\mathbf{v}_i) - \text{div}(\mathbf{T}_i) - \gamma_i \mathbf{f}_i - \mathbf{m}_i = 0.$$

c) Balanço de Energia Interna

$$\frac{\partial(\rho_i \bar{\varepsilon}_i)}{\partial t} + \text{div}[(\rho_i \bar{\varepsilon}_i) \mathbf{v}_i] - \mathbf{T}_i \cdot \text{grad}(\mathbf{v}_i) + \text{div}(\mathbf{q}_i) - \rho_i \bar{r}_i - e_i = 0$$

$$\frac{\partial(\gamma_i \varepsilon_i)}{\partial t} + \text{div}[(\gamma_i \varepsilon_i) \mathbf{v}_i] - \mathbf{T}_i \cdot \text{grad}(\mathbf{v}_i) + \text{div}(\mathbf{q}_i) - \gamma_i r_i - e_i = 0$$

$$\varepsilon_i \frac{\partial \gamma_i}{\partial t} + \gamma_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial t} + \varepsilon_i \text{grad}(\gamma_i) \cdot \mathbf{v}_i + \gamma_i \text{grad}(\varepsilon_i) \cdot \mathbf{v}_i + \gamma_i \varepsilon_i \text{div}(\mathbf{v}_i) - \mathbf{T}_i \cdot \text{grad}(\mathbf{v}_i) + \text{div}(\mathbf{q}_i) - \gamma_i r_i - e_i = 0$$

$$\varepsilon_i \left[\frac{\partial \gamma_i}{\partial t} + \text{grad}(\gamma_i) \cdot \mathbf{v}_i \right] + \gamma_i \left[\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial t} + \text{grad}(\varepsilon_i) \cdot \mathbf{v}_i \right] + \gamma_i \varepsilon_i \text{div}(\mathbf{v}_i) - \mathbf{T}_i \cdot \text{grad}(\mathbf{v}_i) + \text{div}(\mathbf{q}_i) - \gamma_i r_i - e_i = 0$$

$$\varepsilon_i \left(\frac{d\gamma_i}{dt} \right)_i + \gamma_i \left(\frac{d\varepsilon_i}{dt} \right)_i + \gamma_i \varepsilon_i \text{div}(\mathbf{v}_i) - \mathbf{T}_i \cdot \text{grad}(\mathbf{v}_i) + \text{div}(\mathbf{q}_i) - \gamma_i r_i - e_i = 0.$$

No trabalho será utilizada a seguinte equação

$$\varepsilon_i \left(\frac{d\gamma_i}{dt} \right)_i + \gamma_i \left(\frac{d\varepsilon_i}{dt} \right)_i + \gamma_i \varepsilon_i \text{div}(\mathbf{v}_i) - \mathbf{T}_i \cdot \text{grad}(\mathbf{v}_i) + \text{div}(\mathbf{q}_i) - \gamma_i r_i - e_i = 0.$$

d) Balanço de Entropia

Para os constituintes:

$$\frac{\partial(\rho_i \bar{\eta}_i)}{\partial t} + \text{div}(\rho_i \bar{\eta}_i \mathbf{v}_i) + \text{div}(\Phi_i) - \rho_i \sigma_i = \pi_i$$

$$\frac{\partial(\gamma_i \eta_i)}{\partial t} + \text{div}(\gamma_i \eta_i \mathbf{v}_i) + \text{div}(\Phi_i) - \gamma_i \sigma_i = \pi_i.$$

Para a mistura:

$$\frac{\partial(\sum_{i=1}^n \gamma_i \eta_i)}{\partial t} + \text{div}(\sum_{i=1}^n (\gamma_i \eta_i \mathbf{u}_i) + \sum_{i=1}^n (\gamma_i \eta_i \mathbf{v})) + \text{div}(\sum_{i=1}^n \Phi_i) - \sum_{i=1}^n \gamma_i \sigma_i = \sum_{i=1}^n \pi_i$$

$$\frac{\partial(\gamma \eta)}{\partial t} + \text{div}(\sum_{i=1}^n (\gamma_i \eta_i \mathbf{u}_i) + \gamma \eta \mathbf{v}) + \text{div}(\sum_{i=1}^n \Phi_i) - \gamma \sigma = \pi$$

$$\frac{\partial(\gamma \eta)}{\partial t} + \text{div}(\gamma \eta \mathbf{v}) + \text{div}(\sum_{i=1}^n \Phi_i + \sum_{i=1}^n (\gamma_i \eta_i \mathbf{u}_i)) - \gamma \sigma = \pi$$

$$\frac{\partial(\gamma\eta)}{\partial t} + \text{div}(\gamma\eta\mathbf{v}) + \text{div}(\Phi) - \gamma\sigma = \pi$$

$$\gamma \frac{\partial\eta}{\partial t} + \gamma \text{grad}(\eta) \cdot \mathbf{v} + \eta \frac{\partial\gamma}{\partial t} + \eta \text{grad}(\gamma) \cdot \mathbf{v} + \gamma\eta \text{div}(\mathbf{v}) + \text{div}(\Phi) - \gamma\sigma = \pi$$

$$\gamma \left[\frac{\partial\eta}{\partial t} + \text{grad}(\eta) \cdot \mathbf{v} \right] + \eta \left[\frac{\partial\gamma}{\partial t} + \text{grad}(\gamma) \cdot \mathbf{v} \right] + \gamma\eta \text{div}(\mathbf{v}) + \text{div}(\Phi) - \gamma\sigma = \pi$$

$$\gamma \frac{d\eta}{dt} + \eta \frac{d\gamma}{dt} + \gamma\eta \text{div}(\mathbf{v}) + \text{div}(\Phi) - \gamma\sigma = \pi$$

$$\gamma \frac{d\eta}{dt} + \eta \left(\frac{d\gamma}{dt} + \gamma \text{div}(\mathbf{v}) \right) + \text{div}(\Phi) - \gamma\sigma = \pi,$$

onde

$$\gamma = \sum_{i=1}^n \gamma_i,$$

$$\tilde{\eta} = \sum_{i=1}^n \gamma_i \eta_i,$$

$$\gamma\sigma = \sum_{i=1}^n \gamma_i \sigma_i,$$

$$\Phi = \sum_{i=1}^n \Phi_i + \sum_{i=1}^n (\gamma_i \eta_i \mathbf{u}_i).$$

No trabalho será utilizada a seguinte equação

$$\gamma \frac{d\eta}{dt} + \eta \frac{d\gamma}{dt} + \gamma\eta \text{div}(\mathbf{v}) + \text{div}(\Phi) - \gamma\sigma = \pi.$$

Apêndice G – Desigualdade estendida de entropia.

Neste apêndice é mostrada a dedução das equações (6.3) a (6.13) da seção 6.3.

$$\begin{aligned} \pi = & \gamma \frac{d\eta}{dt} + \eta \frac{d\gamma}{dt} + \tilde{\eta} \text{div}(\mathbf{v}) + \text{div}(\Phi) - \gamma\sigma - \sum_{i=1}^n \left[\Lambda_i^\gamma \left(\left(\frac{d\gamma_i}{dt} \right)_i + \gamma_i \text{div}(\mathbf{v}_i) - \tau_i \right) \right] \\ & - \sum_{i=1}^n \left[\Lambda_i^v \left(W_i \gamma_i \left(\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \right)_i + W_i \mathbf{v}_i \left(\frac{d\gamma_i}{dt} \right)_i + W_i \gamma_i \mathbf{v}_i \text{div}(\mathbf{v}_i) - \text{div}(\mathbf{T}_i) - \gamma_i \mathbf{f}_i - \mathbf{m}_i \right) \right] \\ & - \sum_{i=1}^n \left[\Lambda_i^\varepsilon \left(\gamma_i \left(\frac{d\varepsilon_i}{dt} \right)_i + \varepsilon_i \left(\frac{d\gamma_i}{dt} \right)_i + \gamma_i \varepsilon_i \text{div}(\mathbf{v}_i) - \mathbf{T}_i \cdot \text{grad}(\mathbf{v}_i) + \text{div}(\mathbf{q}_i) - \gamma_i r_i - e_i \right) \right] \geq 0. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\pi &= \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{v}_i} \frac{\partial \mathbf{v}_i}{dt} + \frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{g}_i} \frac{\partial \mathbf{g}_i}{dt} + \frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{h}_i} \frac{\partial \mathbf{h}_i}{dt} + \frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \theta_i} \frac{\partial \theta_i}{dt} + \frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \gamma_i} \frac{\partial \gamma_i}{dt} + \frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{U}_i} \frac{\partial \mathbf{U}_i}{dt} \right) + \tilde{\eta} \mathbf{1} \text{grad}(\mathbf{v}) \\
&+ \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{v}_i} \mathbf{L}_i + \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{g}_i} \mathbf{G}_i + \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{h}_i} \mathbf{H}_i \right) \\
&+ \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \theta_i} \mathbf{g}_i + \frac{\partial \Phi}{\partial \gamma_i} \mathbf{h}_i + \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{U}_i} \text{grad}(\mathbf{U}_i) \right) - \gamma \sigma \\
&- \sum_{i=1}^n \left[\sum_{j=1}^n \left(\Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{v}_i} \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} + \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{g}_i} \frac{d\mathbf{g}_i}{dt} + \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{h}_i} \frac{d\mathbf{h}_i}{dt} + \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \theta_i} \frac{d\theta_i}{dt} + \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \gamma_i} \frac{d\gamma_i}{dt} + \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{U}_i} \frac{d\mathbf{U}_i}{dt} \right) \right] \\
&- \sum_{i=1}^n [\Lambda_i^\varepsilon \tilde{\varepsilon}_i \mathbf{1L}_i] \\
&- \sum_{i=1}^n \left[\sum_{j=1}^n \left(\Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{v}_i} \mathbf{L}_i + \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{g}_i} \mathbf{G}_i + \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{h}_i} \mathbf{H}_i \right) \right] \\
&- \sum_{i=1}^n \left[\sum_{j=1}^n \left(\Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \theta_i} \mathbf{g}_i + \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \gamma_i} \mathbf{h}_i + \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{U}_i} \text{grad}(\mathbf{U}_i) \right) \right] + \sum_{i=1}^n [\Lambda_i^\varepsilon \mathbf{e}_i] + \sum_{i=1}^n [\Lambda_i^\varepsilon \gamma_i r_i] + \sum_{i=1}^n [\Lambda_i^\varepsilon \mathbf{T}_i \mathbf{L}_i] \\
&- \sum_{i=1}^n \left[\Lambda_i^\gamma \frac{\partial \gamma_i}{\partial t} \right] + \sum_{i=1}^n [\Lambda_i^\gamma \tau_i] - \sum_{i=1}^n [\Lambda_i^\gamma \gamma_i \mathbf{1L}_i] \\
&- \sum_{i=1}^n \left[\Lambda_i^v W_i \gamma_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \right] - \sum_{i=1}^n [W_i \gamma_i \Lambda_i^v \cdot \mathbf{v}_i \mathbf{1L}_i] - \sum_{i=1}^n \left[W_i \Lambda_i^v \cdot \mathbf{v}_i \frac{d\gamma_i}{dt} \right] \\
&+ \sum_{i=1}^n \left[\sum_{j=1}^n \left(\Lambda_j^v \frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{v}_i} \mathbf{L}_i + \Lambda_j^v \frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{g}_i} \mathbf{G}_i + \Lambda_j^v \frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{h}_i} \mathbf{H}_i \right) \right] \\
&+ \sum_{i=1}^n \left[\sum_{j=1}^n \left(\Lambda_j^v \frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \theta_i} \mathbf{g}_i + \Lambda_j^v \frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \gamma_i} \mathbf{h}_i + \Lambda_j^v \frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{U}_i} \text{grad}(\mathbf{U}_i) \right) \right] + \sum_{i=1}^n [\Lambda_i^v \mathbf{m}_i] + \sum_{i=1}^n [\Lambda_i^v \cdot \gamma_i \mathbf{f}_i] \\
\pi &= \sum_{i=1}^n \left(\gamma \frac{\partial \eta}{\partial \theta_i} - \sum_{j=1}^n \left(\gamma_j \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial \theta_i} \right) \frac{d\theta_i}{dt} \right) \\
&+ \sum_{i=1}^n \left(\gamma \frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{g}_i} - \sum_{j=1}^n \gamma_j \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial \mathbf{g}_i} \right) \cdot \frac{d\mathbf{g}_i}{dt} \\
&+ \sum_{i=1}^n \left(\gamma \frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{v}_i} - \sum_{j=1}^n \gamma_j \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial \mathbf{v}_i} - \gamma_i W_i \Lambda_i^v \right) \cdot \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \\
&+ \sum_{i=1}^n \left(\gamma \frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{h}_i} - \sum_{j=1}^n \gamma_j \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial \mathbf{h}_i} \right) \cdot \frac{d\mathbf{h}_i}{dt} \\
&+ \sum_{i=1}^n \left(\gamma \frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{U}_i} - \sum_{j=1}^n \gamma_j \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial \mathbf{U}_i} \right) \cdot \frac{d\mathbf{U}_i}{dt}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{i=1}^n \left(\gamma \frac{\partial \eta}{\partial \gamma_i} + \eta \frac{\partial \gamma}{\partial \gamma_i} - \sum_{j=1}^n \gamma_j \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial \gamma_i} - \Lambda_i^\varepsilon \varepsilon_i \frac{d\gamma_i}{dt} - W_i \Lambda_i^v \cdot \mathbf{v}_i - \Lambda_i^\gamma \right) \frac{d\gamma_i}{dt} \\
& + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial \Phi}{\partial \theta_i} + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \theta_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \theta_i} \right) \right] \cdot \mathbf{g}_i \\
& + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{g}_i} + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{g}_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{g}_i} \right) \right] \mathbf{G}_i \\
& + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{v}_i} + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{v}_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{v}_i} \right) \right] \mathbf{L}_i \\
& + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{h}_i} + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{h}_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{h}_i} \right) \right] \mathbf{H}_i \\
& + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial \Phi}{\partial \gamma_i} + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \gamma_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \gamma_i} \right) \right] \cdot \mathbf{h}_i \\
& + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{U}_i} + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{U}_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{U}_i} \right) \right] \text{grad}(\mathbf{U}_i) \\
& - \sum_{i=1}^n (\Lambda_i^\varepsilon \gamma_i \varepsilon_i \mathbf{1L}_i) + \gamma \eta \mathbf{1L} + \sum_{i=1}^n (-\gamma \sigma + \Lambda_i^v \cdot (\gamma_i \mathbf{f}_i) + \Lambda_i^\varepsilon \gamma_i r_i) + \sum_{i=1}^n [\Lambda_i^\varepsilon \mathbf{T}_i \mathbf{L}_i] - \sum_{i=1}^n [(\Lambda_i^\gamma \gamma_i W_i) \mathbf{1L}_i] \\
& + \sum_{i=1}^n (\Lambda_i^\varepsilon e_i + \Lambda_i^v \cdot \mathbf{m}_i) + \sum_{i=1}^n (\Lambda_i^\gamma \tau_i) - \sum_{i=1}^n [W_i \gamma_i \Lambda_j^v \cdot \mathbf{v}_i \mathbf{1L}_i] - \sum_{i=1}^n [\Lambda_i^\gamma \gamma_i \mathbf{1L}_i] \geq 0. \tag{6.3}
\end{aligned}$$

Esta equação pode ser expressa como

$$\Pi = \mathbf{A}(y) \cdot \mathbf{Z} + B(y) \geq 0,$$

sendo $\mathbf{A}(y)$ uma função vetorial de y , $B(y)$ uma função escalar de y e \mathbf{Z} uma variável constitutiva não considerada no como variável independente. Como mostrado por Liu [14], tem-se

$$\mathbf{A}(y) = 0, B(y) \geq 0$$

e

$$\mathbf{Z} \in \left\{ \frac{d\gamma_i}{dt}, \frac{d\theta_i}{dt}, \frac{d\mathbf{g}_i}{dt}, \frac{d\mathbf{v}_i}{dt}, \frac{d\mathbf{h}_i}{dt}, \frac{d\mathbf{U}_i}{dt}, \mathbf{G}_i, \text{grad}(\mathbf{U}_i), \mathbf{H}_i \right\}.$$

Os coeficientes de \mathbf{Z} devem ser nulos. Assim, para cada i , obtém-se

$$\gamma \frac{\partial \eta}{\partial \theta_i} - \sum_{j=1}^n \left(\gamma_j \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial \theta_i} \right) = 0 \Rightarrow \frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \theta_i} - \sum_{j=1}^n \left(\Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \theta_i} \right) = 0$$

$$\gamma \frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{g}_i} - \sum_{j=1}^n \left(\gamma_j \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial \mathbf{g}_i} \right) = 0 \Rightarrow \frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{g}_i} - \sum_{j=1}^n \left(-\Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{g}_i} \right) = 0$$

$$\gamma \frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{h}_i} - \sum_{j=1}^n \left(\gamma_j \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial \mathbf{h}_i} \right) = 0 \Rightarrow \frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{h}_i} - \sum_{j=1}^n \left(\Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{h}_i} \right) = 0$$

$$\gamma \frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{U}_i} - \sum_{j=1}^n \left(\gamma_j \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial \mathbf{U}_i} \right) = 0 \Rightarrow \frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{U}_i} - \sum_{j=1}^n \left(\Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{U}_i} \right) = 0$$

$$\gamma \frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{v}_i} - \sum_{j=1}^n \left(\gamma_j \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial \mathbf{v}_i} \right) - \gamma_i W_i \Lambda_i^v = 0 \Rightarrow \frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{v}_i} - \sum_{j=1}^n \left(\Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{v}_i} \right) - \gamma_i W_i \Lambda_i^v = 0$$

$$\gamma \frac{\partial \eta}{\partial \gamma_i} - \sum_{j=1}^n \left(\gamma_j \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial \gamma_i} \right) + \eta \frac{\partial \gamma}{\partial \gamma_i} - \Lambda_i^\varepsilon \varepsilon_i - \Lambda_i^v - W_i \Lambda_i^v \cdot \mathbf{v}_i = 0 \Rightarrow \frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \gamma_i} - \sum_{j=1}^n \left(\Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \gamma_i} \right) - \Lambda_i^v - W_i \Lambda_i^v \cdot \mathbf{v}_i = 0$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{g}_i} + \sum_{j=1}^n \left(\Lambda_j^v \frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{g}_i} - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{g}_i} \right) = 0$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{h}_i} + \sum_{j=1}^n \left(\Lambda_j^v \frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{h}_i} - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{h}_i} \right) = 0$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{U}_i} + \sum_{j=1}^n \left(\Lambda_j^v \frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{U}_i} - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{U}_i} \right) = 0$$

$$\sum_{i=1}^n \left(-\gamma \sigma + \Lambda_i^v \cdot (\gamma_i \mathbf{f}_i) + \Lambda_i^\varepsilon \gamma_i r_i \right) = s$$

A expressão da produção residual de entropia é, então, dada por

$$\begin{aligned} \pi = & \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{v}_i} + \sum_{j=1}^n \left(\Lambda_j^v \frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{v}_i} - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{v}_i} \right) \right] \mathbf{L}_i + \\ & \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial \Phi}{\partial \theta_i} + \sum_{j=1}^n \left(\Lambda_j^v \frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \theta_i} - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \theta_i} \right) \right] \cdot \mathbf{g}_i + \\ & \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial \Phi}{\partial \gamma_i} + \sum_{j=1}^n \left(\Lambda_j^v \frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \gamma_i} - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \gamma_i} \right) \right] \cdot \mathbf{h}_i \\ & - \sum_{i=1}^n (\Lambda_i^\varepsilon \tilde{\varepsilon}_i \mathbf{1L}_i) + \tilde{\eta} \mathbf{1L} + \sum_{i=1}^n (\Lambda_i^\varepsilon e_i + \Lambda_i^v \cdot \mathbf{m}_i) + s - \sum_{i=1}^n [(\Lambda_i^v \gamma_i W_i) \mathbf{1L}_i] \\ & + \sum_{i=1}^n (\Lambda_i^v \tau_i) - \sum_{i=1}^n [W_i \gamma_i \Lambda_i^v \cdot \mathbf{v}_i \mathbf{1L}_i] - \sum_{i=1}^n [\Lambda_i^v \gamma_i \mathbf{1L}_i] \geq 0. \end{aligned}$$

Apêndice H – Fluxo extra de entropia.

Este apêndice foi feito para mostrar a dedução da equação (7.20) da seção 7.2. A partir das equações (6.10), (6.11) e (6.12) obtém-se a expressão

$$\mathbf{k} = \Phi + \sum_{i=1}^n \mathbf{T}_i \Lambda_i^v - \sum_{i=1}^n \Lambda_i^\varepsilon \mathbf{q}_i.$$

A seguir será feita a derivada do vetor fluxo extra de entropia em função de cada uma das variáveis constitutivas independentes. Vale ressaltar que os multiplicadores de Lagrange não dependem dos gradientes de temperatura, velocidade de difusão e quantidade de matéria.

1) Derivada em função do gradiente de temperatura do constituinte i .

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \mathbf{g}_i} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{g}_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{g}_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{g}_i} \right),$$

pela expressão (6.10),

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{g}_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{g}_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{g}_i} \right) = 0,$$

logo,

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \mathbf{g}_i} = 0.$$

2) Derivada em função do gradiente de concentração do constituinte i .

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \mathbf{h}_i} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{h}_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{h}_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{h}_i} \right),$$

pela expressão (5.11),

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{h}_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{h}_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{h}_i} \right) = 0,$$

logo,

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \mathbf{h}_i} = 0.$$

3) Derivada em função do gradiente de velocidade de difusão do constituinte i .

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \mathbf{U}_i} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{U}_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{U}_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{U}_i} \right),$$

pela equação (6.12),

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{U}_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{U}_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{U}_i} \right) = 0,$$

logo,

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \mathbf{U}_i} = 0.$$

4) Derivada em função da velocidade do constituinte i .

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \mathbf{v}_i} &= \sum_{i=1}^n \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{v}_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{v}_i} \Lambda_j^v + \mathbf{T}_j \frac{\partial \Lambda_j^v}{\partial \mathbf{v}_i} - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{v}_i} \right) \\ \sum_{i=1}^n \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{v}_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{v}_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{v}_i} \right) &= \sum_{i=1}^n \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \mathbf{v}_i} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \frac{\partial \Lambda_j^v}{\partial \mathbf{v}_i} \right). \end{aligned}$$

5) Fazendo a derivada do fluxo extra de entropia em função da temperatura do constituinte i .

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \theta_i} &= \sum_{i=1}^n \frac{\partial \Phi}{\partial \theta_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \theta_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \theta_i} - \frac{\partial \Lambda_i^\varepsilon}{\partial \theta_i} \mathbf{q}_i + \frac{\partial \Lambda_i^v}{\partial \theta_i} \mathbf{T}_i \right) \\ \sum_{i=1}^n \frac{\partial \Phi}{\partial \theta_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \theta_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \theta_i} \right) &= \sum_{i=1}^n \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \theta_i} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(-\frac{\partial \Lambda_i^\varepsilon}{\partial \theta_i} \mathbf{q}_i + \frac{\partial \Lambda_i^v}{\partial \theta_i} \mathbf{T}_i \right). \end{aligned}$$

6) Fazendo a derivada do fluxo extra de entropia em função da concentração do constituinte i .

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \gamma_i} &= \sum_{i=1}^n \frac{\partial \Phi}{\partial \gamma_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \gamma_i} \Lambda_j^v + \frac{\partial \Lambda_j^v}{\partial \gamma_i} \mathbf{T}_j - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \gamma_i} \right) \\ \sum_{i=1}^n \frac{\partial \Phi}{\partial \gamma_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \gamma_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \gamma_i} \right) &= \sum_{i=1}^n \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \gamma_i} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \Lambda_j^v}{\partial \gamma_i} \mathbf{T}_j \right). \end{aligned}$$

Sendo o vetor fluxo de calor do constituinte i e o vetor fluxo de entropia do constituinte i isotrópicos, as equações (7.14), (7.15) e (7.16) e o multiplicador de Lagrange de energia sendo função apenas da temperatura são as condições suficientes para que o vetor \mathbf{k} seja nulo [10], [16]. Portanto, as três últimas equações obtidas se tornam

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{v}_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{v}_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \mathbf{v}_i} \right) &= -\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \frac{\partial \Lambda_j^v}{\partial \mathbf{v}_i} \right) \\ \sum_{i=1}^n \frac{\partial \Phi}{\partial \theta_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \theta_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \theta_i} \right) &= -\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(-\frac{\partial \Lambda_i^\varepsilon}{\partial \theta_i} \mathbf{q}_i + \frac{\partial \Lambda_i^v}{\partial \theta_i} \mathbf{T}_i \right) \end{aligned}$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial \Phi}{\partial \gamma_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \gamma_i} \Lambda_j^v - \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{q}_j}{\partial \gamma_i} \right) = - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \Lambda_i^v}{\partial \gamma_i} \mathbf{T} \right).$$

Apêndice I – Diferencial de entropia.

Neste apêndice será mostrado o desenvolvimento matemático para a obtenção da equação diferencial de entropia e os multiplicadores de Lagrange, presentes na seção 7.4.

A densidade de energia interna do constituinte i pode ser escrita da seguinte forma

$$\tilde{\varepsilon}_i = \gamma_i \varepsilon_i = \gamma_i \varepsilon_i^I + \frac{1}{2} \gamma_i W_i \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_i,$$

portanto, tem-se

$$\frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \theta_i} = \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j^I}{\partial \theta_i} + \frac{\partial \left(\frac{1}{2} \gamma_j W_j \mathbf{u}_j \cdot \mathbf{u}_j \right)}{\partial \theta_i} = \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j^I}{\partial \theta_i}.$$

Logo, a expressão (6.4) torna-se

$$\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \theta_i} = \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j^I}{\partial \theta_i}.$$

Analogamente para a equação (6.8) tem-se

$$\sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \gamma_i} = \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j^I}{\partial \gamma_i} + \frac{\sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \partial \left(\frac{1}{2} \gamma_j W_j \mathbf{u}_j \cdot \mathbf{u}_j \right)}{\partial \gamma_i} = \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j^I}{\partial \gamma_i} + \Lambda_i^\varepsilon \frac{1}{2} W_i \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_i,$$

Portanto, tem-se

$$\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \gamma_i} = \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j^I}{\partial \gamma_i} + \frac{1}{2} \Lambda_i^\varepsilon W_i \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_i + \Lambda_i^\gamma.$$

Analogamente para a equação (6.9) tem-se

$$\frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{v}_i} = \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j^I}{\partial \mathbf{v}_i} + \frac{\partial \left(\frac{1}{2} \gamma_j W_j \mathbf{u}_j \cdot \mathbf{u}_j \right)}{\partial \mathbf{v}_i} = \frac{\partial \left(\frac{1}{2} \gamma_j W_j \mathbf{u}_j \cdot \mathbf{u}_j \right)}{\partial \mathbf{v}_i},$$

utilizando a identidade

$$\frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}_i} = \frac{\partial f}{\partial \mathbf{u}_i} - \xi_i \sum_{a=1}^n \frac{\partial f}{\partial \mathbf{u}_a},$$

tem-se,

$$\frac{\partial \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{v}_i} = \frac{\partial \left(\sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{1}{2} \gamma_j W_j \mathbf{u}_j \cdot \mathbf{u}_j \right)}{\partial \mathbf{v}_i} = \frac{\partial \left(\sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{1}{2} \gamma_j W_j \mathbf{u}_j \cdot \mathbf{u}_j \right)}{\partial \mathbf{u}_i} - \xi_i \sum_{a=1}^n \frac{\partial \left(\sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \frac{1}{2} \gamma_j W_j \mathbf{u}_j \cdot \mathbf{u}_j \right)}{\partial \mathbf{u}_a}$$

$$\frac{\partial \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{v}_i} = \Lambda_i^\varepsilon \gamma_i W_i \mathbf{u}_i - \xi_i \sum_{a=1}^n \Lambda_a^\varepsilon \gamma_a W_a \mathbf{u}_a.$$

Analisando a equação (6.9) e sabendo que

$$\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{v}_i} = 0,$$

tem-se

$$\Lambda_i^v \gamma_i W_i = \Lambda_i^\varepsilon \gamma_i W_i \mathbf{u}_i - \xi_i \sum_{a=1}^n \Lambda_a^\varepsilon \gamma_a W_a \mathbf{u}_a$$

$$\Lambda_i^v = -\Lambda_i^\varepsilon \mathbf{u}_i + \frac{1}{\sum_{i=1}^n \gamma_i W_i} \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \gamma_j W_j \mathbf{u}_j = -\Lambda_i^\varepsilon \mathbf{u}_i + A \sum_{j=1}^n \Lambda_j^\varepsilon \gamma_j W_j \mathbf{u}_j,$$

sendo

$$\xi_i = \frac{\gamma_i W_i}{\sum_{i=1}^n \gamma_i W_i},$$

$$A = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \gamma_i W_i}.$$

A partir das equações (6.4), (6.8) e (6.9) tem-se

$$\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \theta_i} = \sum_{j=1}^n \left(\Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \theta_i} \right), \quad (6.4)$$

$$\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \mathbf{v}_i} = \sum_{j=1}^n \left(\Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \mathbf{v}_i} \right) + \gamma_i W_i \Lambda_i^v, \quad (6.8)$$

$$\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \gamma_i} = \sum_{j=1}^n \left(\Lambda_j^\varepsilon \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_j}{\partial \gamma_i} \right) + \Lambda_i^v, \quad (6.9)$$

portanto, tem-se

$$d\tilde{\eta} = \sum_{i=1}^n \Lambda_i^\varepsilon d\tilde{\varepsilon}_i + \sum_{i=1}^n (W_i \Lambda_i^v \cdot \mathbf{v}_i + \Lambda_i^v) d\gamma_i + \sum_{i=1}^n \gamma_i W_i \Lambda_i^v d\mathbf{v}_i$$

$$d\tilde{\eta} = \sum_{i=1}^n \Lambda_i^\varepsilon d\tilde{\varepsilon}_i + \sum_{i=1}^n \Lambda_i^v d\gamma_i + \sum_{i=1}^n W_i \Lambda_i^v \cdot \mathbf{v}_i d\gamma_i + \sum_{i=1}^n \gamma_i W_i \Lambda_i^v d\mathbf{v}_i$$

$$d\tilde{\eta} = \sum_{i=1}^n \Lambda_i^\varepsilon d\tilde{\varepsilon}_i^I + \sum_{i=1}^n \Lambda_i^\gamma d\gamma_i + \sum_{i=1}^n \Lambda_i^v d(\gamma_i W_i \mathbf{v}_i).$$

Analisando os termos da equação acima, tem-se

$$\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \tilde{\varepsilon}_i^I} = \Lambda_i^\varepsilon,$$

logo,

$$\frac{1}{\theta_i} = \Lambda_i^\varepsilon.$$

Analisando o termo que tem o diferencial da densidade de quantidade de matéria, tem-se

$$\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \gamma_i} = \Lambda_i^\gamma$$

logo,

$$\Lambda_i^\gamma = \frac{\mu_i}{\theta_i}.$$

Assim, o multiplicador de Lagrange de quantidade de matéria corresponde ao potencial químico dividido pela temperatura. Vale ressaltar que o potencial químico tem dois termos um termo referente a energia cinética da velocidade de difusão e um termo que não depende da velocidade de difusão, que será chamado de *inner*. Assim, o multiplicador de Lagrange de densidade de quantidade de matéria pode ser dividido em será a parte do potencial químico que não depende da energia cinética de difusão [20].

Para o multiplicador de Lagrange de momento linear tem-se

$$\frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial (W_i \gamma_i \mathbf{v}_i)} = \Lambda_i^v,$$

$$\Lambda_i^v = -\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j W_j \mathbf{u}_j}{\theta_j}.$$

Portanto, o multiplicador de Lagrange de momento linear do constituinte i relaciona a variação de entropia do sistema com a variação de momento linear do constituinte i . Vale ressaltar que a variação de momento linear está relacionada dois fatores a variação da massa e a variação da velocidade. O momento linear do sistema se conserva, mas o momento de cada constituinte não se conserva.

Apêndice J – Produção residual de entropia.

Considere as equações abaixo, as duas últimas serão substituídas na primeira.

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^n \left[- \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \frac{\partial \Lambda_j^v}{\partial \gamma_i} \right) \mathbf{h}_i \right] + \sum_{i=1}^n \left[- \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \frac{\partial \Lambda_j^v}{\partial \mathbf{v}_i} \right) \mathbf{L}_i \right] \\ & + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial \Lambda_i^\varepsilon}{\partial \theta_i} \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{g}_i - \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \frac{\partial \Lambda_j^v}{\partial \theta_i} \right) \mathbf{g}_i \right] + \sum_{i=1}^n \left[(-\Lambda_i^\varepsilon \tilde{\varepsilon}_i - \Lambda_i^\gamma \gamma_i W_i) \mathbf{1L}_i \right] + \tilde{\eta} \mathbf{1L} + s \\ & + \sum_{i=1}^n \left[\Lambda_i^\varepsilon \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{L}_i \right] + \sum_{i=1}^n \left(\Lambda_i^\varepsilon e_i + \Lambda_i^v \cdot \mathbf{m}_i \right) - \sum_{i=1}^n \left[W_i \gamma_i \Lambda_i^v \cdot \mathbf{v}_i \mathbf{1L}_i \right] + \sum_{i=1}^n (\Lambda_i^\gamma \tau_i) \geq 0, \end{aligned}$$

sendo

$$\Lambda_i^\varepsilon = \frac{1}{\theta_i},$$

$$\Lambda_i^v = -\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j W_j \mathbf{u}_j}{\theta_j},$$

$$\Lambda_i^\gamma = \frac{\mu_i}{\theta_i} - \frac{1}{2\theta_i} W_i \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_i = \mu_i^l.$$

Substituindo as três últimas relações na expressão da desigualdade residual de entropia tem-se,

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^n \left[- \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \frac{\partial \left(-\frac{\mathbf{u}_j}{\theta_j} + A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right)}{\partial \gamma_i} \right) \mathbf{h}_i \right] + \sum_{i=1}^n \left[- \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \frac{\partial \left(-\frac{\mathbf{u}_j}{\theta_j} + A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right)}{\partial \mathbf{v}_i} \right) \mathbf{L}_i \right] \\ & + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial \left(\frac{1}{\theta_i} \right)}{\partial \theta_i} \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{g}_i - \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \frac{\partial \left(-\frac{\mathbf{u}_j}{\theta_j} + A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right)}{\partial \theta_i} \right) \mathbf{g}_i \right] + \sum_{i=1}^n \left[\left(-\frac{\tilde{\varepsilon}_i}{\theta_i} - \frac{\mu_i}{\theta_i} \gamma_i W_i \right) \mathbf{1L}_i \right] + \tilde{\eta} \mathbf{1L} + s \\ & + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\mathbf{T}_i}{\theta_i} \cdot \mathbf{L}_i \right] + \sum_{i=1}^n \left(\frac{e_i}{\theta_i} + \left(-\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) \cdot \mathbf{m}_i \right) - \sum_{i=1}^n \left[W_i \gamma_i \left(-\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) \cdot \mathbf{v}_i \mathbf{1L}_i \right] + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\mu_i}{\theta_i} \tau_i \right) \geq 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^n \left[\left[- \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(-A^2 W_i \left(\sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) + A \frac{W_i \mathbf{u}_i}{\theta_i} \right) \right) \right] \mathbf{h}_i \right] \\
& + \sum_{i=1}^n \left[\left[- \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(-\frac{(\delta_{ij} - \gamma_i W_i A)}{\theta_i} + A \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j W_j}{\theta_j} (\delta_{ij} - \gamma_i W_i A) \right) \right) \right] \mathbf{L}_i \right] \\
& - \sum_{i=1}^n \left[\frac{\mathbf{T}_i}{\theta_i} \mathbf{L}_i \right] + \sum_{i=1}^n \left[\left[\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \theta_i} - \left(\frac{1}{\theta_i} \right)^2 \mathbf{q}_i + \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(\frac{1}{\theta_i} \right)^2 (\mathbf{u}_i - A \gamma_i W_i \mathbf{u}_i) \right) \right] \mathbf{g}_i \right] \\
& + \sum_{i=1}^n \left[-\frac{\tilde{\varepsilon}_i}{\theta_i} - \frac{\mu_i}{\theta_i} \gamma_i W_i \right] \mathbf{1L}_i + \tilde{\eta} \mathbf{1L} + s \\
& + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\mathbf{T}_i}{\theta_i} \cdot \mathbf{L}_i \right] + \sum_{i=1}^n \left(\frac{e_i}{\theta_i} + \left(-\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) \cdot \mathbf{m}_i \right) - \sum_{i=1}^n \left[W_i \gamma_i \left(-\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) \cdot \mathbf{v}_i \mathbf{1L}_i \right] + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\mu_i}{\theta_i} \tau_i \right) \geq 0.
\end{aligned}$$

onde

$$\frac{\partial \left(-\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j W_j \mathbf{u}_j}{\theta_j} \right)}{\partial \gamma_i} = -A^2 W_i \left(\sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j W_j \mathbf{u}_j}{\theta_j} \right) + A \frac{W_i \mathbf{u}_i}{\theta_i}.$$

Apêndice K – Diferencial da produção residual de entropia no equilíbrio para um sistema isolado em função da velocidade de difusão do constituinte b .

Este diferencial determina a expressão da produção de momento linear de cada constituinte no equilíbrio.

$$\mathbf{h}_i = \mathbf{g}_i = \mathbf{u}_i = \mathbf{L}_i = \tau_i = 0,$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{u}_b} = \frac{\partial \gamma_i}{\partial \mathbf{u}_b} = \frac{\partial \mathbf{h}_i}{\partial \mathbf{u}_b} = \frac{\partial \mathbf{L}_i}{\partial \mathbf{u}_b} = \frac{\partial \theta_i}{\partial \mathbf{u}_b} = \frac{\partial \left(\frac{1}{\theta_i} \right)}{\partial \mathbf{u}_b} = \frac{\partial \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{u}_b} = 0,$$

$$\theta_i = \theta,$$

$$\frac{\partial \pi}{\partial \mathbf{u}_b} = 0, \quad \text{para } b \neq i.$$

$$\begin{aligned}
\pi = & \sum_{i=1}^n \left[\left[- \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(-A^2 W_i \left(\sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) + A \frac{W_i \mathbf{u}_i}{\theta_i} \right) \right) \right] \mathbf{h}_i \right] \\
& + \sum_{i=1}^n \left[\left[- \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(-\frac{(\delta_{ij} - \gamma_i W_i A)}{\theta_i} + A \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j W_j}{\theta_j} (\delta_{ij} - \gamma_i W_i A) \right) \right) \right] \mathbf{L}_i \right] \\
& - \sum_{i=1}^n \left[\frac{\mathbf{T}_i}{\theta_i} \mathbf{L}_i \right] + \sum_{i=1}^n \left[\left[- \left(\frac{1}{\theta_i} \right)^2 \mathbf{q}_i + \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(\frac{1}{\theta_i} \right)^2 (\mathbf{u}_i - A \gamma_i W_i \mathbf{u}_i) \right) \right] \mathbf{g}_i \right] \\
& + \sum_{i=1}^n \left[-\frac{\tilde{\varepsilon}_i}{\theta_i} - \frac{\mu_i}{\theta_i} \gamma_i W_i \right] \mathbf{1L}_i + \tilde{\eta} \mathbf{1L} + s \\
& + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\mathbf{T}_i}{\theta_i} \cdot \mathbf{L}_i \right] + \sum_{i=1}^n \left(\frac{e_i}{\theta_i} + \left(-\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) \cdot \mathbf{m}_i \right) - \sum_{i=1}^n \left[W_i \gamma_i \left(-\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) \cdot \mathbf{v}_i \mathbf{1L}_i \right] + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\mu_i}{\theta_i} \tau_i \right) \geq 0.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \pi}{\partial \mathbf{u}_b} &= \sum_{i=1}^n \left[\left[- \sum_{j=1}^n \mathbf{T}_j \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_b} \left(-A^2 W_i \left(\sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) + A \frac{W_i \mathbf{u}_i}{\theta_i} \right) \right] \mathbf{h}_i \right] \\
&\sum_{i=1}^n \left[\left[- \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(-A^2 W_i \left(\sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) + A \frac{W_i \mathbf{u}_i}{\theta_i} \right) \right) \right] \frac{\partial \mathbf{h}_i}{\partial \mathbf{u}_b} \right] \\
&+ \sum_{i=1}^n \left[\left[\sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{u}_b} \left(\frac{(\delta_{ij} - \gamma_i W_i A)}{\theta_i} - A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a}{\theta_a} (\delta_{ia} - \gamma_i W_i A) \right) \right) \right] \mathbf{L}_i \right] \\
&+ \sum_{i=1}^n \left[\left[\sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_b} \left(\frac{(\delta_{ij} - \gamma_i W_i A)}{\theta_i} \right) - \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_b} \left(A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a}{\theta_a} (\delta_{ia} - \gamma_i W_i A) \right) \right) \right) \right] \mathbf{L}_i \right] \\
&+ \sum_{i=1}^n \left[\left[\sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(\frac{(\delta_{ij} - \gamma_i W_i A)}{\theta_i} - A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} (\delta_{ia} - \gamma_i W_i A) \right) \right) \right] \frac{\partial \mathbf{L}_i}{\partial \mathbf{u}_b} \right] \\
&+ \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_b} \left(\frac{\mathbf{T}_i}{\theta_i} \right) \mathbf{L}_i \right] + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\mathbf{T}_i}{\theta_i} \frac{\partial \mathbf{L}_i}{\partial \mathbf{u}_b} \right] + \sum_{i=1}^n \left[\left[- \left(\frac{1}{\theta_i} \right)^2 \mathbf{q}_i + \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(\frac{1}{\theta_i} \right)^2 (\mathbf{u}_i - A \gamma_i W_i \mathbf{u}_i) \right) \right] \frac{\partial \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{u}_b} \right] \\
&+ \sum_{i=1}^n \left[\left[- \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_b} \left(\left(\frac{1}{\theta_i} \right)^2 \mathbf{q}_i \right) + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_b} \left(\mathbf{T}_j \left(\frac{1}{\theta_i} \right)^2 (\mathbf{u}_i - A \gamma_i W_i \mathbf{u}_i) \right) \right) \right] \mathbf{g}_i \right] \\
&+ \sum_{i=1}^n \left[\left[- \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_b} \left(\frac{\tilde{\varepsilon}_i}{\theta_i} \right) - \gamma_i W_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_b} \left(\frac{\mu_i}{\theta_i} \right) \right] \mathbf{L}_i \mathbf{1} \right] \\
&+ \sum_{i=1}^n \left[\left[- \frac{\tilde{\varepsilon}_i}{\theta_i} - \left(\frac{\mu_i}{\theta_i} \right) \gamma_i W_i \right] \frac{\partial \mathbf{L}_i}{\partial \mathbf{u}_b} \mathbf{1} \right] \\
&+ \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_b} \left(\frac{e_i}{\theta_i} \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_b} \left(-\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j W_j \mathbf{u}_j}{\theta_j} \right) \cdot \mathbf{m}_i + \left(-\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j W_j \mathbf{u}_j}{\theta_j} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_b} (\mathbf{m}_i) \right) \\
&+ \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_b} (\tau_i) \left[\frac{\mu_i}{\theta_i} \right] \right] + \sum_{i=1}^n \left[\tau_i \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_b} \left(\frac{\mu_i}{\theta_i} \right) \right] \right] + \sum_{i=1}^n \left[\left[W_i \left(-\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j W_j \mathbf{u}_j}{\theta_j} \right) \right] \frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial \mathbf{u}_b} \right] \\
&- \sum_{i=1}^n \left[W_i \gamma_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_b} \left(-\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) \cdot (\mathbf{u}_i + \mathbf{v}) \mathbf{1} \mathbf{L}_i \right] - \sum_{i=1}^n \left[W_i \gamma_i \left(-\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) \cdot \frac{\partial (\mathbf{u}_i + \mathbf{v})}{\partial \mathbf{u}_b} \mathbf{1} \mathbf{L}_i \right] \\
&- \sum_{i=1}^n \left[W_i \gamma_i \left(-\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) \cdot (\mathbf{u}_i + \mathbf{v}) \mathbf{1} \frac{\partial \mathbf{L}_i}{\partial \mathbf{u}_b} \right] + \frac{\partial (\tilde{\eta} \mathbf{1} \mathbf{L})}{\partial \mathbf{u}_b} = 0 \\
\frac{\partial \pi}{\partial \mathbf{v}_a} &= \left(-\frac{1}{\theta} + \frac{A \gamma_b W_b}{\theta} \right) \mathbf{1} \mathbf{m}_b = 0 \Rightarrow \mathbf{m}_b = 0.
\end{aligned}$$

Apêndice L – Diferencial da produção residual de entropia no equilíbrio para um sistema isolado em função do gradiente de velocidade do constituinte b .

Este diferencial é utilizado para a determinação da expressão do tensor tensão no equilíbrio.

$$\frac{\partial \pi}{\partial \mathbf{L}_b} = 0$$

$$\mathbf{h}_i = \mathbf{g}_i = \mathbf{u}_i = \text{grad}(\mathbf{v}_i) = \boldsymbol{\tau}_i = 0,$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{L}_b} = \frac{\partial \gamma_i}{\partial \mathbf{L}_b} = \frac{\partial \mathbf{h}_i}{\partial \mathbf{L}_b} = \frac{\partial \theta_i}{\partial \mathbf{L}_b} = \frac{\partial \left(\frac{1}{\theta_i} \right)}{\partial \mathbf{L}_b} = \frac{\partial \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{L}_b} = 0,$$

$$\theta_i = \theta,$$

$$\frac{\partial \mathbf{L}_i}{\partial \mathbf{L}_b} = 0, \quad \text{para } b \neq i.$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \pi}{\partial \mathbf{L}_b} &= \sum_{i=1}^n \left[\left[- \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{L}_b} \left(-A^2 W_i \left(\sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) + A \frac{W_i \mathbf{u}_i}{\theta_i} \right) \right) \right] \mathbf{h}_i \right] \\ &\sum_{i=1}^n \left[\left[- \sum_{j=1}^n \mathbf{T}_j \frac{\partial}{\partial \mathbf{L}_b} \left(-A^2 W_i \left(\sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) + A \frac{W_i \mathbf{u}_i}{\theta_i} \right) \right] \mathbf{h}_i \right] \\ &\sum_{i=1}^n \left[\left[- \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(-A^2 W_i \left(\sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) + A \frac{W_i \mathbf{u}_i}{\theta_i} \right) \right) \right] \frac{\partial \mathbf{h}_i}{\partial \mathbf{L}_b} \right] \\ &+ \sum_{i=1}^n \left[\left[\sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{L}_b} \left(\frac{(\delta_{ij} - \gamma_i W_i A)}{\theta_i} - A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a}{\theta_a} (\delta_{ia} - \gamma_i W_i A) \right) \right) \right] \mathbf{L}_i \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{i=1}^n \left[\left[\sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{L}_b} \left(\frac{(\delta_{ij} - \gamma_i W_i A)}{\theta_i} \right) - \frac{\partial}{\partial \mathbf{L}_b} \left(A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a}{\theta_a} (\delta_{ia} - \gamma_i W_i A) \right) \right) \right] \right] \mathbf{L}_i \right] \\
& + \sum_{i=1}^n \left[\left[\sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(\frac{(\delta_{ij} - \gamma_i W_i A)}{\theta_i} - A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a}{\theta_a} (\delta_{ia} - \gamma_i W_i A) \right) \right) \right] \frac{\partial \mathbf{L}_i}{\partial \mathbf{L}_b} \right] \\
& + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{L}_b} \left(\frac{\mathbf{T}_i}{\theta_i} \right) \mathbf{L}_i \right] + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\mathbf{T}_i}{\theta_i} \frac{\partial \mathbf{L}_i}{\partial \mathbf{L}_b} \right] \\
& + \sum_{i=1}^n \left[\left[- \frac{\partial}{\partial \mathbf{L}_b} \left(\left(\frac{1}{\theta_i} \right)^2 \mathbf{q}_i \right) + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{L}_b} \left(\mathbf{T}_j \left(\frac{1}{\theta_i} \right)^2 (\mathbf{u}_i - A \gamma_i W_i \mathbf{u}_i) \right) \right) \right] \right] \mathbf{g}_i \\
& + \sum_{i=1}^n \left[\left[- \left(\frac{1}{\theta_i} \right)^2 \mathbf{q}_i + \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(\frac{1}{\theta_i} \right)^2 (\mathbf{u}_i - A \gamma_i W_i \mathbf{u}_i) \right) \right] \frac{\partial \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{L}_b} \right] \\
& + \sum_{i=1}^n \left[\left[- \frac{\partial}{\partial \mathbf{L}_b} \left(\frac{\tilde{\varepsilon}_i}{\theta_i} \right) - \gamma_i W_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{L}_b} \left(\frac{\mu_i}{\theta_i} \right) \right] \mathbf{1L}_i \right] + \sum_{i=1}^n \left[\left[- \frac{\tilde{\varepsilon}_i}{\theta_i} - \left(\frac{\mu_i}{\theta_i} \right) \gamma_i W_i \right] \frac{\partial \mathbf{L}_i}{\partial \mathbf{L}_b} \mathbf{1} \right] + \frac{\partial(\tilde{\eta} \mathbf{L} \mathbf{1})}{\partial \mathbf{L}_b} \\
& + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{L}_b} \left(\frac{e_i}{\theta_i} \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{L}_b} \left(- \frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j W_j \mathbf{u}_j}{\theta_j} \right) \cdot \mathbf{m}_i + \left(- \frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j W_j \mathbf{u}_j}{\theta_j} \right) \cdot \frac{\partial \mathbf{m}_i}{\partial \mathbf{L}_b} \right) \\
& + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{L}_b} (\tau_i) \left[\frac{\mu_i}{\theta_i} \right] \right] + \sum_{i=1}^n \left[\tau_i \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{L}_b} \left(\frac{\mu_i}{\theta_i} \right) \right] \right] \\
& - \sum_{i=1}^n \left[W_i \gamma_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{L}_b} \left(- \frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) \cdot \mathbf{v}_i \mathbf{1L}_i \right] - \sum_{i=1}^n \left[W_i \gamma_i \left(- \frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) \cdot \frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial \mathbf{L}_b} \mathbf{1L}_i \right] \\
& - \sum_{i=1}^n \left[W_i \gamma_i \left(- \frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) \cdot \mathbf{v}_i \frac{\partial \mathbf{L}_i}{\partial \mathbf{L}_b} \right] = 0 \\
\frac{\partial \pi}{\partial \mathbf{L}_b} & = \sum_{i=1}^n \left[\left[\sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(\frac{(\delta_{ij} - \gamma_i W_i A)}{\theta_i} - A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a}{\theta_a} (\delta_{ia} - \gamma_i W_i A) \right) \right) \right] \frac{\partial \mathbf{L}_i}{\partial \mathbf{L}_b} \right] + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\mathbf{T}_i}{\theta_i} \frac{\partial \mathbf{L}_i}{\partial \mathbf{L}_b} \right] \\
& + \sum_{i=1}^n \left[\left[- \frac{\tilde{\varepsilon}_i}{\theta_i} - \left(\frac{\mu_i}{\theta_i} \right) \gamma_i W_i \right] \frac{\partial \mathbf{L}_i}{\partial \mathbf{L}_b} \mathbf{1} \right] - \sum_{i=1}^n \left[W_i \gamma_i \left(- \frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) \cdot \mathbf{v}_i \frac{\partial \mathbf{L}_i}{\partial \mathbf{L}_b} \right] \\
& + \frac{\partial(\tilde{\eta} \sum_{i=1}^n [\gamma_i W_i A \mathbf{L}_i + \mathbf{v}_i \otimes W_i A \mathbf{h}_i + \mathbf{v}_i \otimes \gamma_i W_i \text{grad}(A)] \mathbf{1})}{\partial \mathbf{L}_b} = 0 \\
\frac{\partial \pi}{\partial \mathbf{L}_b} & = \frac{\mathbf{T}_b}{\theta} + \left(- \frac{\tilde{\varepsilon}_b}{\theta} - \frac{\mu_b}{\theta} \gamma_b W_b \right) \mathbf{1} + \tilde{\eta} \gamma_b W_b A = 0 \\
\mathbf{T}_b & = -(\gamma_b W_b A \tilde{\eta} \theta - \tilde{\varepsilon}_b - \mu_b \gamma_b W_b) \mathbf{1}.
\end{aligned}$$

Apêndice M – Diferencial da produção residual de entropia no equilíbrio para um sistema isolado em função da densidade de quantidade de matéria do constituinte b .

$$\frac{\partial \pi}{\partial \mathbf{h}_b} = 0,$$

$$\mathbf{h}_i = \mathbf{g}_i = \mathbf{u}_i = \text{grad}(\mathbf{v}_i) = \tau_i = 0,$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{h}_b} = \frac{\partial \gamma_i}{\partial \mathbf{h}_b} = \frac{\partial \text{grad}(\mathbf{v}_i)}{\partial \mathbf{h}_b} = \frac{\partial \theta_i}{\partial \mathbf{h}_b} = \frac{\partial \left(\frac{1}{\theta_i} \right)}{\partial \mathbf{h}_b} = \frac{\partial \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{h}_b} = 0,$$

$$\theta_i = \theta,$$

$$\frac{\partial \mathbf{h}_i}{\partial \mathbf{h}_b} = 0, \quad \text{para } b \neq i.$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \pi}{\partial \mathbf{h}_b} &= \sum_{i=1}^n \left[\left[- \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{h}_b} \left(-A^2 W_i \left(\sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) + A \frac{W_i \mathbf{u}_i}{\theta_i} \right) \right) \right] \mathbf{h}_i \right] \\ &\sum_{i=1}^n \left[\left[- \sum_{j=1}^n \mathbf{T}_j \frac{\partial}{\partial \mathbf{h}_b} \left(-A^2 W_i \left(\sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) + A \frac{W_i \mathbf{u}_i}{\theta_i} \right) \right] \mathbf{h}_i \right] \\ &\sum_{i=1}^n \left[\left[- \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(-A^2 W_i \left(\sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) + A \frac{W_i \mathbf{u}_i}{\theta_i} \right) \right) \right] \frac{\partial \mathbf{h}_i}{\partial \mathbf{h}_b} \right] \\ &+ \sum_{i=1}^n \left[\left[\sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{h}_b} \left(\frac{(\delta_{ij} - \gamma_i W_i A)}{\theta_i} - A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a}{\theta_a} (\delta_{ia} - \gamma_i W_i A) \right) \right) \right] \mathbf{L}_i \right] \\ &+ \sum_{i=1}^n \left[\left[\sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{h}_b} \left(\frac{(\delta_{ij} - \gamma_i W_i A)}{\theta_i} \right) - \frac{\partial}{\partial \mathbf{h}_b} \left(A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a}{\theta_a} (\delta_{ia} - \gamma_i W_i A) \right) \right) \right) \right] \mathbf{L}_i \right] \\ &+ \sum_{i=1}^n \left[\left[\sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(\frac{(\delta_{ij} - \gamma_i W_i A)}{\theta_i} - A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a}{\theta_a} (\delta_{ia} - \gamma_i W_i A) \right) \right) \right] \frac{\partial \mathbf{L}_i}{\partial \mathbf{h}_b} \right] \\ &+ \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{h}_b} \left(\frac{\mathbf{T}_i}{\theta_i} \right) \mathbf{L}_i \right] + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\mathbf{T}_i}{\theta_i} \frac{\partial \mathbf{L}_i}{\partial \mathbf{h}_b} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{i=1}^n \left[\left[-\frac{\partial}{\partial \mathbf{h}_b} \left(\left(\frac{1}{\theta_i} \right)^2 \mathbf{q}_i \right) + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{h}_b} \left(\mathbf{T}_j \left(\frac{1}{\theta_i} \right)^2 (\mathbf{u}_i - A\gamma_i W_i \mathbf{u}_i) \right) \right) \right] \mathbf{g}_i \right] \\
& + \sum_{i=1}^n \left[\left[-\left(\frac{1}{\theta_i} \right)^2 \mathbf{q}_i + \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(\frac{1}{\theta_i} \right)^2 (\mathbf{u}_i - A\gamma_i W_i \mathbf{u}_i) \right) \right] \frac{\partial \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{h}_b} \right] \\
& + \sum_{i=1}^n \left[\left[-\frac{\partial}{\partial \mathbf{h}_b} \left(\frac{\tilde{\varepsilon}_i}{\theta_i} \right) - \gamma_i W_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{h}_b} \left(\frac{\mu_i}{\theta_i} \right) \right] \mathbf{1L}_i \right] + \sum_{i=1}^n \left[\left[-\frac{\tilde{\varepsilon}_i}{\theta_i} - \left(\frac{\mu_i}{\theta_i} \right) \gamma_i W_i \right] \frac{\partial \mathbf{L}_i}{\partial \mathbf{h}_b} \mathbf{1} \right] \\
& + \frac{\partial (\tilde{\eta} \sum_{i=1}^n [\gamma_i W_i A \mathbf{L}_i + \mathbf{v}_i \otimes W_i A \mathbf{h}_i + \mathbf{v}_i \otimes \gamma_i W_i \text{grad}(A)] \mathbf{1}}{\partial \mathbf{h}_b} \\
& + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{h}_b} \left(\frac{e_i}{\theta_i} \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{h}_b} \left(-\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j W_j \mathbf{u}_j}{\theta_j} \right) \cdot \mathbf{m}_i + \left(-\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j W_j \mathbf{u}_j}{\theta_j} \right) \cdot \frac{\partial \mathbf{m}_i}{\partial \mathbf{h}_b} \right) \\
& + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{h}_b} (\tau_i) \left[\frac{\mu_i}{\theta_i} \right] \right] + \sum_{i=1}^n \left[\tau_i \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{h}_b} \left(\frac{\mu_i}{\theta_i} \right) \right] \right] \\
& - \sum_{i=1}^n \left[W_i \gamma_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{h}_b} \left(-\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) \cdot \mathbf{v}_i \mathbf{1L}_i \right] - \sum_{i=1}^n \left[W_i \gamma_i \left(-\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) \cdot \frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial \mathbf{h}_b} \mathbf{1L}_i \right] \\
& - \sum_{i=1}^n \left[W_i \gamma_i \left(-\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) \cdot \mathbf{v}_i \frac{\partial \mathbf{L}_i}{\partial \mathbf{h}_b} \right] = 0 \\
\frac{\partial \pi}{\partial \mathbf{h}_b} & = \sum_{i=1}^n \left[\left[-\sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(-A^2 W_i \left(\sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) + A \frac{W_i \mathbf{u}_i}{\theta_i} \right) \right) \right] \frac{\partial \mathbf{h}_i}{\partial \mathbf{h}_b} \right] + \left[\mathbf{v}_b \otimes W_b A \mathbf{1} + \mathbf{v}_b \otimes \gamma_b W_b \frac{\partial \text{grad}(A)}{\partial \mathbf{h}_b} \right] = 0 \\
\left[\mathbf{v}_b \otimes W_b A \mathbf{1} + \mathbf{v}_b \otimes \gamma_b W_b \frac{\partial \text{grad}(A)}{\partial \mathbf{h}_b} \right] & = 0 \Rightarrow \frac{A}{\gamma_b} \mathbf{1} = -\frac{\partial \text{grad}(A)}{\partial \mathbf{h}_b}
\end{aligned}$$

Apêndice N – Diferencial da produção residual de entropia para um sistema isolado em equilíbrio em função do gradiente de temperatura do constituinte b .

Este diferencial é utilizada para a determinação da expressão do fluxo de calor no equilíbrio.

$$\frac{\partial \pi}{\partial \mathbf{g}_b} = 0$$

$$\mathbf{h}_i = \mathbf{g}_i = \mathbf{u}_i = \text{grad}(\mathbf{v}_i) = \tau_i = 0,$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{g}_b} = \frac{\partial \gamma_i}{\partial \mathbf{g}_b} = \frac{\partial \mathbf{h}_i}{\partial \mathbf{g}_b} = \frac{\partial \text{grad}(\mathbf{v}_i)}{\partial \mathbf{g}_b} = \frac{\partial \theta_i}{\partial \mathbf{g}_b} = \frac{\partial \left(\frac{1}{\theta_i} \right)}{\partial \mathbf{g}_b} = 0,$$

$$\theta_i = \theta,$$

$$\frac{\partial \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{g}_b} = 0, \quad \text{para } b \neq i.$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \pi}{\partial \mathbf{g}_b} &= \sum_{i=1}^n \left[\left[- \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{g}_b} \left(-A^2 W_i \left(\sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) + A \frac{W_i \mathbf{u}_i}{\theta_i} \right) \right) \right] \mathbf{h}_i \right] \\ &\sum_{i=1}^n \left[\left[- \sum_{j=1}^n \mathbf{T}_j \frac{\partial}{\partial \mathbf{g}_b} \left(-A^2 W_i \left(\sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) + A \frac{W_i \mathbf{u}_i}{\theta_i} \right) \right] \mathbf{h}_i \right] \\ &\sum_{i=1}^n \left[\left[- \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(-A^2 W_i \left(\sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) + A \frac{W_i \mathbf{u}_i}{\theta_i} \right) \right) \right] \frac{\partial \mathbf{h}_i}{\partial \mathbf{g}_b} \right] \\ &+ \sum_{i=1}^n \left[\left[\sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{T}_j}{\partial \mathbf{g}_b} \left(\frac{(\delta_{ij} - \gamma_i W_i A)}{\theta_i} - A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a}{\theta_a} (\delta_{ia} - \gamma_i W_i A) \right) \right) \right] \mathbf{L}_i \right] \\ &+ \sum_{i=1}^n \left[\left[\sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{g}_b} \left(\frac{(\delta_{ij} - \gamma_i W_i A)}{\theta_i} \right) - \frac{\partial}{\partial \mathbf{g}_b} \left(A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a}{\theta_a} (\delta_{ia} - \gamma_i W_i A) \right) \right) \right) \right] \mathbf{L}_i \right] \\ &+ \sum_{i=1}^n \left[\left[\sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(\frac{(\delta_{ij} - \gamma_i W_i A)}{\theta_i} - A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a}{\theta_a} (\delta_{ia} - \gamma_i W_i A) \right) \right) \right] \frac{\partial \mathbf{L}_i}{\partial \mathbf{g}_b} \right] \\ &+ \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{g}_b} \left(\frac{\mathbf{T}_i}{\theta_i} \right) \mathbf{L}_i \right] + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\mathbf{T}_i}{\theta_i} \frac{\partial \mathbf{L}_i}{\partial \mathbf{g}_b} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{i=1}^n \left[\left[-\frac{\partial}{\partial \mathbf{g}_b} \left(\left(\frac{1}{\theta_i} \right)^2 \mathbf{q}_i \right) + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{g}_b} \left(\mathbf{T}_j \left(\frac{1}{\theta_i} \right)^2 (\mathbf{u}_i - A\gamma_i W_i \mathbf{u}_i) \right) \right) \right] \mathbf{g}_i \right] \\
& + \sum_{i=1}^n \left[\left[-\left(\frac{1}{\theta_i} \right)^2 \mathbf{q}_i + \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(\frac{1}{\theta_i} \right)^2 (\mathbf{u}_i - A\gamma_i W_i \mathbf{u}_i) \right) \right] \frac{\partial \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{g}_b} \right] \\
& + \sum_{i=1}^n \left[\left[-\frac{\partial}{\partial \mathbf{g}_b} \left(\frac{\tilde{\varepsilon}_i}{\theta_i} \right) - \gamma_i W_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{g}_b} \left(\frac{\mu_i}{\theta_i} \right) \right] \mathbf{1L}_i \right] + \sum_{i=1}^n \left[\left[-\frac{\tilde{\varepsilon}_i}{\theta_i} - \left(\frac{\mu_i}{\theta_i} \right) \gamma_i W_i \right] \frac{\partial \mathbf{L}_i \mathbf{1}}{\partial \mathbf{g}_b} \right] + \frac{\partial(\tilde{\eta} \mathbf{L} \mathbf{1})}{\partial \mathbf{g}_b} \\
& + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{g}_b} \left(\frac{e_i}{\theta_i} \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{g}_b} \left(-\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j W_j \mathbf{u}_j}{\theta_j} \right) \cdot \mathbf{m}_i + \left(-\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{j=1}^n \frac{\gamma_j W_j \mathbf{u}_j}{\theta_j} \right) \cdot \frac{\partial \mathbf{m}_i}{\partial \mathbf{g}_b} \right) \\
& + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{g}_b} (\tau_i) \left[\frac{\mu_i}{\theta_i} \right] \right] + \sum_{i=1}^n \left[\tau_i \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{g}_b} \left(\frac{\mu_i}{\theta_i} \right) \right] \right] \\
& - \sum_{i=1}^n \left[W_i \gamma_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{g}_b} \left(-\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) \cdot \mathbf{v}_i \mathbf{1L}_i \right] - \sum_{i=1}^n \left[W_i \gamma_i \left(-\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) \cdot \frac{\partial \mathbf{v}_i \mathbf{1L}_i}{\partial \mathbf{g}_b} \right] \\
& - \sum_{i=1}^n \left[W_i \gamma_i \left(-\frac{\mathbf{u}_i}{\theta_i} + A \sum_{a=1}^n \frac{\gamma_a W_a \mathbf{u}_a}{\theta_a} \right) \cdot \mathbf{v}_i \frac{\partial \mathbf{L}_i}{\partial \mathbf{g}_b} \right] = 0 \\
\frac{\partial \pi}{\partial \mathbf{g}_b} & = \sum_{i=1}^n \left[\left[-\left(\frac{1}{\theta_i} \right)^2 \mathbf{q}_i + \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{T}_j \left(\frac{1}{\theta_i} \right)^2 (\mathbf{u}_i - A\gamma_i W_i \mathbf{u}_i) \right) \right] \frac{\partial \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{g}_b} \right] = 0 \\
\left[\left(\frac{1}{\theta} \right)^2 \mathbf{q}_b \right] & = 0 \Rightarrow \mathbf{q}_b = 0.
\end{aligned}$$