

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**TERMODINÂMICA ESTENDIDA
DE GASES COMPLETAMENTE
IONIZADOS**

CHRISTINE FERNANDES

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Medeiros Kremer

CURITIBA

1996



Ministério da Educação
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Setor de Ciências Exatas
Departamento de Física

UFPR

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ATA DA DEFESA DE TESE DE MESTRADO DA SRA. CHRISTINE FERNANDES

TÍTULO DA TESE: "TERMODINÂMICA ESTENDIDA DE GASES COMPLETAMENTE IONIZADOS"

Em sessão pública de Defesa de Tese, iniciada as quatorze horas e trinta minutos, nesta data, após um Seminário sobre o assunto da Tese e arguição pela Banca, esta decidiu atribuir Conceito A

Curitiba, 08 de março de 1996.

Banca Examinadora:

**Prof. Gilberto Medeiros Kremer
Presidente/Orientador - UFPR**

**Prof. Liu-Kai
(UFPR)**

**Prof. Wilson Marques Júnior
UFPR**

”Cada um constrói, dia por dia, hora por hora, muitas vezes sem mesmo o saber, o seu próprio futuro. A sorte que nos cabe na vida atual foi preparada pelas nossas ações anteriores; da mesma forma, edificamos no presente as condições da existência futura.”

Aos meus pais, com gratidão.

Agradecimentos

Ao professor Gilberto Medeiros Kremer meu agradecimento pela oportunidade e orientação.

Aos professores Claudio, Suzana e Wilson meus agradecimentos pela colaboração durante o andamento do trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

Desenvolve-se uma teoria baseada na termodinâmica estendida para uma mistura binária constituída de íons e elétrons, sujeitos à ação de um campo magnético externo \mathbf{B} , caracterizando um gás completamente ionizado.

Os campos básicos desta teoria são as densidades de massa parcial, velocidade parcial, tensor pressão parcial e fluxo de calor parcial, perfazendo um total de vinte e seis campos escalares, cujas equações de balanço são obtidas a partir da equação cinética de Boltzmann.

Do princípio da indiferença ao referencial e princípio da entropia, restringe-se a generalidade das equações constitutivas, conduzindo-nos a um conjunto de equações de campo. Deste conjunto de vinte e seis equações, seis delas serão utilizadas na determinação das densidades de massa dos íons e dos elétrons, da velocidade da mistura e de sua temperatura. Considerando os constituintes da mistura a uma mesma temperatura T , restam dezenove equações que fornecerão os deviantes do tensor pressão dos íons e dos elétrons da mistura, os fluxos de calor dos íons e dos elétrons além do vetor corrente elétrica, a partir da inversão de tensores de segunda e quarta ordem.

As leis fenomenológicas de Ohm, Fourier e Navier - Stokes são obtidas, identificando-se os coeficientes de transporte da mistura: os tensores de viscosidade de cisalhamento, condutividade térmica e condutividade elétrica e os tensores dos efeitos cruzados, associados à difusão-termo e termo-difusão, verificando-se as relações de reciprocidade de Onsager para estes coeficientes de transporte.

Através de uma escolha adequada de forças e fluxos termodinâmicos, os efeitos termoelétricos, termomagnéticos e galvanomagnéticos são também obtidos e analisados.

Abstract

A theory based on extended thermodynamics is developed for a binary mixture in the presence of magnetic field \mathbf{B} , which characterizes a completely ionized gas.

The basic fields of this theory are the twenty-six scalar fields of partial mass densities, partial velocities, partial pressure tensors and partial heat fluxes. The balance equations are obtained from the Boltzmann kinetic equation.

From the material frame indifference principle and the entropy principle, the generality of the constitutive equations is restricted, leading to a system of field equations. From this system of twenty-six equations, six of them are used to the determination of mass density of the ions, the mass density of the electrons, the velocity of the mixture and its temperature.

We have considered the constituents of the mixture at the same temperature T so that the remaining equations will provide the pressure deviators of the ions and of the electrons of the mixture, the heat fluxes of the ions, the heat fluxes of the electrons and finally the electric current vector, through inversions of second-order and fourth-order tensors.

The phenomenological equations of Ohm, Fourier and Navier-Stokes are obtained, and we have identified the transport coefficients of the mixture: the shear viscosity tensor, the thermal conductivity tensor, the electric conductivity tensor and the tensors of cross effects, which are associated with diffusion-thermo and thermo-diffusion. We have verified the Onsager reciprocity relations for these coefficients.

With an appropriate choice of thermodynamic forces and fluxes the thermo-electric, thermomagnetic and galvanomagnetic effects are also obtained and analysed.

Sumário

1	Introdução	01
1.1	Histórico	01
1.2	Estrutura Molecular de um Gás.....	17
1.3	Gás Ionizado	22
2	Termodinâmica Estendida	27
2.1	As Equações de Balanço	27
2.2	Teoria Termodinâmica de Misturas de ν Gases Ideais	40
2.2.1	Exploração do Princípio da Indiferença ao Referencial.....	41
2.2.2	O Princípio da Entropia.....	42
2.2.3	A Representação das Equações Constitutivas	47
2.2.4	Consequências da Desigualdade Entrópica e Representações	48
2.2.5	A Identificação da Temperatura Absoluta.....	50
2.2.6	A Introdução da Temperatura Absoluta como Variável e os Resultados Finais	53
2.2.7	Resumo das Consequências da Desigualdade Entrópica e Representações.....	54
2.2.8	Resultados para uma Mistura de Gases Clássicos Ideais	55
2.2.9	A Definição de Equilíbrio e a Desigualdade Entrópica	56
3	Termodinâmica Usual.....	59
3.1	Termodinâmica Usual de Misturas de $4\nu + 1$ Campos	59
3.1.1	Equações Constitutivas para J_i , q_i e $p_{\langle ij \rangle}$	61
3.1.2	Leis de Ohm, Fourier e Navier-Stokes.....	63

3.2 Relações de Onsager	68
3.3 Efeitos Termomagnéticos, Galvanomagnéticos e Termomagnéticos ..	72
3.3.1 Efeitos Termoelétricos	73
3.3.2 Efeitos Galvanomagnéticos e Termomagnéticos	75
3.3.2.1 Efeitos Transversais Isotérmicos	75
3.3.2.2 Efeitos Transversais Adiabáticos	78
4 Conclusão	83
Apêndice A - A.1 Cálculo do Jacobiano no Espaço de Fase	85
Apêndice B - B.1 Inversão de um Tensor de Segunda Ordem	87
Apêndice C- C.1 Apresentação dos Coeficientes das Equações (3.27) e (3.28)	89
C.2 Apresentação dos Coeficientes da Equação (3.30)	91
Apêndice D - D.1 Representação de um Tensor de Quarta Ordem	93
D.2 Inversão de um Tensor de Quarta Ordem	95
D.2.1 Caso Particular	97
Apêndice E - E.1 Apresentação dos Coeficientes do Tensor Viscosidade de Cisa- lhamento $\eta_{\langle ij \rangle \langle mn \rangle}^E$	99
E.2 - Apresentação dos Coeficientes do Tensor Viscosidade de Cisalhamento $\eta_{\langle ij \rangle \langle mn \rangle}^I$	100
Apêndice F - F.1 Componentes do Tensor Viscosidade de Cisalhamento	101
Apêndice G - G.1 Apresentação dos Termos I_3^E e I_3^I das Equações (3.68) e (3.69)	105
G.2 Apresentação do Termo I_3^J da Equação (3.72)	105
Bibliografia	107

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Histórico

A termodinâmica é uma área da física que se ocupa de problemas associados com a energia térmica, e particularmente com sua conversão em outras formas de energia, além de processos de transferência de energia entre o sistema e a vizinhança. Outro conceito também característico da termodinâmica é a entropia. Ambos conceitos ocorrem direta ou indiretamente em todos os problemas considerados pela termodinâmica.

Nossas experiências diárias com os fenômenos naturais e sua percepção estão limitados à fenômenos envolvendo objetos de tamanhos macroscópicos. Considera-se que tais fenômenos macroscópicos obedeçam aos princípios da termodinâmica, a saber, a primeira e a segunda lei da termodinâmica.

Os fenômenos estudados pela termodinâmica se dividem em duas grandes categorias: sistemas em estado de equilíbrio e sistemas fora do estado de equilíbrio. Fenômenos macroscópicos pertencendo à primeira categoria têm sido estudados desde os primeiros desenvolvimentos da termodinâmica. Fenômenos fora do equilíbrio, mas que ocorrem nas suas proximidades, têm sido estudados há muito tempo, estendendo o domínio da termodinâmica além dos fenômenos do equilíbrio, descritos pela termostática, onde, de acordo com M. Planck (1858-1947), somente processos reversíveis são considerados.

Embora a noção de processos irreversíveis estivesse presente na termodinâmica de processos em equilíbrio, isto é, na termostática, a partir dos trabalhos de S. Carnot (1796-1832) (máquinas térmicas e seu rendimento), W. Thomson (1824-1907) e R. Clausius (1822-1888) (segunda lei da termodinâmica), foi este último que introduziu um elemento novo na teoria: uma função de estado que Clausius denominou entropia. É um conceito fundamental que fornece uma informação quantitativa sobre a reversibilidade ou irreversibilidade de um processo termodinâmico: passagem de um sistema isolado, de um estado de equilíbrio para outro, quando vínculos internos são rompidos, permitindo que o sistema atinja um novo

estado de equilíbrio de maior entropia ou maior desordem.

No contexto da mecânica estatística, que constitui a base microscópica da termodinâmica, a entropia está associada à idéia de ordem: um sistema ordenado, por exemplo, uma rede cristalina tridimensional cujos átomos têm posições fixas, tem uma entropia menor do que teria um gás com o mesmo número de átomos ocupando o mesmo volume da rede, porque estes não guardariam mais uma posição fixa, seu movimento seria totalmente aleatório.

A termodinâmica é uma teoria de campo com o objetivo principal de determinar as variáveis de campo independentes desta teoria. Na teoria termodinâmica de fluidos estes campos são geralmente a densidade, a velocidade e a temperatura. É bem sabido que as equações de campo necessárias são obtidas a partir das equações de balanço de massa, momento linear e energia, estas equações sendo complementadas pelas chamadas equações constitutivas, que relacionam o tensor pressão, o fluxo de calor e a energia interna com os campos acima mencionados.

É o objetivo da termodinâmica reduzir as equações constitutivas por meio de leis e regras bem definidas. Uma destas leis é o que nós usualmente chamamos de segunda lei da termodinâmica. Devemos, entretanto, usar esta expressão com cuidado, porque há inúmeras formas da segunda lei da termodinâmica. Em outras palavras, há vários postulados para se quantificar a irreversibilidade de um processo físico. Esses diferentes enfoques não são necessariamente equivalentes. É nosso objetivo examinar os postulados e as estruturas das teorias termodinâmicas.

Dentro da estrutura de uma teoria termodinâmica, um conjunto apropriado de axiomas utilizados deve, primeiramente, ser tão geral quanto possível e, em segundo lugar, deve conduzir a resultados que possam ser compatíveis aos resultados obtidos pelos métodos da física estatística.

A razão desta afirmação é que a mecânica estatística está baseada numa estrutura axiomática diferente das teorias fenomenológicas, tal que a uma teoria fenomenológica deve ser atribuído um conteúdo de maior veracidade física quando conduzir a resultados que coincidem com aqueles fornecidos pela mecânica estatística.

A termodinâmica é uma extensão da termostática do século XIX. Esta última é uma teoria para processos físicos nos quais o movimento, representado pela equação de balanço do momento linear não desempenha papel importante. Supomos que os resultados da termostática são conhecidos. Para mencionar apenas um deles, recordamos que a existência da entropia e da temperatura absoluta segue de um combinação das equações de balanço de massa e energia, e da hipótese devido a Clausius que o calor não flui espontaneamente de um corpo mais frio para um mais quente.

Enquanto que em algumas teorias termodinâmicas se considera *a priori* a existência de quantidades tais como a entropia ou com a temperatura absoluta, em outras teorias não se introduz nenhuma destas quantidades, mas tenta-se provar suas existências a partir da exploração da teoria desenvolvida.

A termostática está relacionada a processos reversíveis, nos quais uma inversão

temporal conduz a outro processo termostático possível.

Uma das primeiras teorias tratando de processos irreversíveis está relacionada aos nomes de C. Eckart (1902-1973) em 1940, J. Meixner (1908-1994) em 1943, S. R. de Groot (1916-), I. Prigogine (1917-). Esta teoria foi muito aplicada nos anos 40 e 50, e hoje em dia é conhecida como termodinâmica dos processos irreversíveis, (TIP).

Na TIP, a temperatura absoluta é suposta ser uma quantidade primitiva, cuja existência tem sido provada na termostática, e, quanto à entropia, sua existência é aceita *a priori*. Considera-se a entropia como quantidade já definida, porque consideram-se somente estados muito próximos do equilíbrio termodinâmico, para os quais a existência de uma entropia em equilíbrio está assegurada. Esta suposição força a TIP a tratar com processos termodinâmicos que se desviam ligeiramente do estado de equilíbrio. Tal restrição conduz à tão bem conhecida linearidade das equações constitutivas da teoria.

A TIP está baseada na hipótese de equilíbrio local para a variação de entropia que acompanha os processos irreversíveis do sistema, e em equações constitutivas lineares que relacionam forças termodinâmicas aos seus fluxos, representando os processos físicos de interesse. Na formulação de tais equações constitutivas, as relações de reciprocidade de L. Onsager (1903-1976) desempenham um papel importante, no sentido de relacionar os chamados coeficientes de transporte entre si e com a irreversibilidade do processo.

Historicamente, as raízes da termodinâmica dos processos irreversíveis são encontradas nas leis fenomenológicas de escoamento viscoso obtidas por I. Newton (1643-1727) em 1687, condução de calor por J. Fourier (1768- 1830) em 1822, difusão por A. Fick (1829-1901) em 1855 e condução elétrica por G. Ohm (1787-1854) em 1826. Um outro enfoque parece ter começado com J. L. Bertrand (1822-1900) em 1887, que primeiro mostrou o papel de destaque da produção de entropia em sistemas fora do equilíbrio. Uma teoria geral, particularmente para sistemas nos quais dois ou mais fenômenos de transporte lineares estão acoplados, tais como os efeitos eletrocinéticos, tratados por Reuss em 1809 e os efeitos termoeletrônicos por Thomson em 1854, sofreu um grande avanço devido a Onsager, como já citado.

A teoria termodinâmica dos processos irreversíveis restringe-se a sistemas que possam ser tratados como sistemas contínuos, para os quais a condição de equilíbrio local esteja assegurada. Para isto, consideramos que podemos dividir o sistema em estudo em células pequenas o suficiente tal que as propriedades termodinâmicas do sistema variem muito pouco em cada célula, mas variem o suficiente tal que as células possam ser tratadas como subsistemas termodinâmicos macroscópicos, que estão em contato com uma vizinhança. Feito isto, associamos a cada célula variáveis e funções termodinâmicas, consideradas homogêneas em cada célula. Entretanto, também desejamos variá-las de célula para célula, de tal maneira que as variáveis termodinâmicas possam ser descritas como campos dependentes do espaço e do tempo. Será nossa primeira tarefa estabelecer equações

de balanço para estas variáveis, dando-nos uma descrição local da termodinâmica do sistema.

É a hipótese do equilíbrio local que torna possível definir a entropia local $\eta(\mathbf{x}, t)$, que é uma função das variáveis que caracterizam o equilíbrio local, da mesma maneira que a entropia no equilíbrio depende dos parâmetros que caracterizam o equilíbrio termodinâmico. Isto implica que a forma diferencial fundamental:

$$d\eta = \frac{1}{T} d\epsilon + \frac{p}{T} dV - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{\mu_{\alpha}}{T} dc_{\alpha} \quad (1.1)$$

é válida localmente, onde η é a entropia específica, ϵ a energia interna específica, T a temperatura, p a pressão, V o volume, μ_{α} o potencial químico específico do constituinte α e c_{α} sua concentração.

Neste domínio da termodinâmica dos fenômenos irreversíveis, questões importantes surgem, considerando a existência da entropia, a validade e o alcance da hipótese do equilíbrio local para a variação da entropia, as equações constitutivas não lineares, e muitas outras.

Portanto, consideramos aqui as condições sob as quais a hipótese de equilíbrio local é válida, baseadas nos métodos da mecânica estatística. No caso de gases ideais, Meixner em 1941 a 1943 estudou a solução de S. Chapman (1888-1970) e D. Enskog (1884-1947) da equação de L. Boltzmann (1844-1906) e concluiu que a hipótese do equilíbrio local pode ser assegurada para sistemas nos quais a variação de temperatura numa distância da ordem do livre caminho médio l é muito menor que a temperatura média numa célula de dimensões de l :

$$\frac{\Delta T}{T} \approx \frac{l|\nabla T|}{T} \ll 1, \quad (1.2)$$

onde ∇ denota o gradiente. A variação de pressão, de maneira similar, é:

$$\frac{\Delta p}{p} \approx \frac{l|\nabla p|}{p} \ll 1. \quad (1.3)$$

Para a velocidade macroscópica $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$, sua variação deve ser muito pequena numa distância da ordem do livre caminho médio l , quando comparada à velocidade do som v_s :

$$\frac{\Delta \mathbf{v}}{v} \approx \frac{l|\nabla \cdot \mathbf{v}|}{v_s} \ll 1. \quad (1.4)$$

Na termodinâmica de processos fora do equilíbrio, a equação de balanço de entropia desempenha um papel central. Esta equação expressa o fato de que a entropia em um elemento de volume varia com o tempo por três razões. Em primeiro lugar ela muda porque um fluxo de entropia flui para dentro ou para fora do elemento de volume, em segundo lugar, porque há uma fonte de entropia devido ao fenômeno de irreversibilidade dentro do elemento de volume,

e em terceiro lugar devido a suprimentos externos. A produção de entropia é sempre uma quantidade não-negativa, já que a entropia pode somente ser criada, nunca destruída. Já para processos reversíveis, a produção de entropia se anula. Esta é a formulação local da segunda lei da termodinâmica. O objetivo principal é relacionar a produção de entropia implicitamente aos vários processos irreversíveis que ocorrem num sistema. Para isso, necessitamos das leis de conservação macroscópicas de massa, momento linear e energia, na forma local, isto é, nas formas diferenciais.

Essas leis de conservação contém quantidades como fluxos de difusão, fluxo de calor e tensor pressão que estão relacionados ao transporte de massa, energia e momento linear. A produção de entropia pode então ser calculada se fizermos uso da equação de J. Gibbs (1839-1903) (1.1), que conecta a taxa de variação da entropia de cada elemento de massa à taxa de mudança de energia, de volume e à taxa de mudança na composição, na mistura. A produção de entropia tem uma forma simples: é a soma de termos, cada um sendo o produto de um fluxo caracterizando um processo irreversível, e um quantidade chamada de força termodinâmica que está associada à não uniformidade do sistema (gradiente de temperatura e gradiente de velocidade, por exemplo) ou aos desvios de algumas variáveis de estado internas de seus valores de equilíbrio (o potencial químico, por exemplo). A produção de entropia pode portanto servir como uma base para a descrição de processos irreversíveis que ocorrem no sistema. O conjunto de leis de conservação, juntamente com a equação de balanço de entropia é incompleto, pois este conjunto de equações contém os fluxos irreversíveis como parâmetros desconhecidos e não pode portanto ser resolvido.

A este ponto nós devemos portanto suplementar nossas equações por um conjunto adicional de equações fenomenológicas as quais relacionam os fluxos irreversíveis e as forças termodinâmicas aparecendo na equação da produção de entropia. Em primeira aproximação os fluxos são funções lineares das forças termodinâmicas. Porém é muito provável que alguns processos irreversíveis sejam descritos por leis fenomenológicas não lineares. Tais processos se situam fora do alcance da TIP. Entretanto, para tais processos, consideraremos relações lineares que serão válidas dentro de uma região limitada às proximidades da condição de equilíbrio.

Sabe-se empiricamente que para uma grande classe de fenômenos irreversíveis, sob a ação de uma ampla variedade de condições experimentais, os fluxos irreversíveis são funções lineares das forças termodinâmicas, como expresso por leis fenomenológicas, introduzidas *ad hoc* na termodinâmica dos processos irreversíveis. Portanto, a lei de Fourier para a condução de calor estabelece que o fluxo de calor é uma função linear do gradiente de temperatura, e a lei de Fick estabelece que há uma relação linear entre o fluxo de difusão e o gradiente de concentração. Também se consideram efeitos cruzados entre os vários fenômenos, já que cada fluxo pode em princípio ser uma função linear de todas as forças termodinâmicas que são necessárias para se caracterizar a produção de

entropia. O efeito Soret (C. Soret (1854-1904)), que resulta da difusão associada a um gradiente de temperatura é um exemplo de efeito cruzado. Muitos outros existem, tal como os efeitos termoelétricos, o grupo de efeitos termomagnéticos e galvanomagnéticos, e também os efeitos eletrocinéticos.

A termodinâmica fora do equilíbrio na forma aqui tratada é restrita principalmente ao estudo de fenômenos lineares. Muito pouco de sua natureza suficientemente geral é conhecida além deste domínio linear. Juntamente com as equações fenomenológicas, o conjunto original de leis de conservação deve ser dito completo no sentido de que agora dispomos de um conjunto de equações diferenciais parciais para os parâmetros de estado de um sistema, que deve ser resolvido a partir do conhecimento das condições de contorno.

Nos restringindo à região linear, podemos escrever, genericamente:

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k, \quad (1.5)$$

onde J_i e X_i são as componentes dos fluxos e forças termodinâmicas aparecendo na expressão de produção de entropia, que é da forma:

$$\sigma = \sum_i J_i X_i. \quad (1.6)$$

As quantidades L_{ik} são chamadas de coeficientes fenomenológicos e as relações (1.5) são denominadas de equações fenomenológicas ou equações constitutivas. Os coeficientes da matriz diagonal L_{jj} são seus coeficientes próprios e são representados pelos coeficientes de condutividade térmica e de difusão, por exemplo. Os demais coeficientes $L_{ik} (i \neq k)$ são os coeficientes cruzados. Eles descrevem a interferência entre os k processos irreversíveis ocorrendo no sistema.

Algumas colocações importantes podem ser feitas relacionando a matriz dos coeficientes fenomenológicos que relacionam os fluxos e as forças termodinâmicas que compõe a expressão da produção de entropia. As relações de reciprocidade de Onsager fornecem um número de relações entre estes coeficientes, reduzindo o número de quantidades independentes e relacionando distintos efeitos físicos a cada uma delas. É um dos objetivos principais da termodinâmica dos processos irreversíveis estudar as consequências físicas das relações de reciprocidade em aplicações da teoria à várias situações físicas.

O cálculo da produção de entropia fornece um meio de se encontrar os fluxos e as forças termodinâmicas conjugados necessários para o estabelecimento de equações fenomenológicas, nas quais os coeficientes de transporte obedecem as relações de reciprocidade de Onsager, que evidenciam a reversibilidade do processo quanto a uma inversão temporal.

A propriedade de invariância quanto à reversão temporal expressa o fato de que as equações de movimento da mecânica, clássica ou quântica, das partículas de um sistema são simétricas com relação a uma inversão temporal. Isto significa

que se adotarmos um dado sentido para marcar a sequência cronológica dos eventos, o movimento retrógrado será também um movimento fisicamente possível, com a mesma lei de força, com o cuidado de se alterar as condições de contorno do problema, como por exemplo reverter o sentido da velocidade e atribuir novos valores para a posição e velocidades iniciais.

Na presença de um campo magnético \mathbf{B} externo, a propriedade de reversão quanto à inversão temporal implica que as partículas retornam à trajetória inicial somente se as velocidades das partículas e o sentido do campo magnético forem revertidos. Isto provém da forma da expressão da força de Lorentz, devido a A. Lorentz (1853-1928), que é proporcional ao produto vetorial da velocidade da partícula e do campo magnético. Uma situação similar se dá em sistemas sob rotação. Neste caso, as partículas readquirem sua trajetória inicial se as velocidades das partículas e a velocidade angular ω forem revertidas, desde que as partículas estejam sujeitas à força de Coriolis, devido a G. Coriolis (1792-1843), que é proporcional ao produto vetorial da velocidade da partícula e da velocidade angular.

Na condição de equilíbrio termodinâmico, a produção de entropia σ desaparece, isto é, as forças termodinâmicas se anulam. Em conformidade com o conceito de equilíbrio, também se requer que todos os fluxos termodinâmicos em σ desapareçam simultaneamente com as forças termodinâmicas.

Utilizando-se a hipótese de equilíbrio local válida para uma grande variedade de problemas na física macroscópica, pode-se desenvolver uma termodinâmica de processos irreversíveis mais geral incluindo fenômenos não lineares [2]. Uma importante consequência desta extensão é que teremos de tratar com instabilidades e estados críticos associados ao sistema. Este novo enfoque da termodinâmica tem incluído não somente a descrição do comportamento do sistema, mas também de suas flutuações. Nas vizinhanças do equilíbrio, tem-se um enfraquecimento das flutuações, significando que as condições de estabilidade são satisfeitas. Ao contrário, na região longe do equilíbrio podemos admitir o fortalecimento dessas flutuações, gerando instabilidades. Esta nova apresentação macroscópica dos fenômenos irreversíveis provocou uma importante dualidade na termodinâmica: por um lado, uma região de leis lineares, para vínculos fracos, onde a termodinâmica mantém sua bem conhecida característica de ciência relacionada à destruição de estruturas; e por outro lado, na região fora do equilíbrio, instabilidades podem ser geradas, possibilitando-se interpretar a termodinâmica como uma ciência de elaboração de novas estruturas.

Examinaremos, de qualquer forma, se a TIP é de fato tão geral quanto se menciona, já que parte da existência *a priori* da entropia, cuja forma funcional se apresenta tão geral quanto é possível na TIP. É claro, do ponto de vista da TIP não se estabelece somente a existência da entropia, mas também sua dependência funcional, que é aceita completamente.

A TIP pode ainda ser subdividida em dois grupos. Um deles é conhecido como TIP usual ou teoria clássica dos processos irreversíveis (CIT).

Sua hipótese fundamental é a do equilíbrio local, estabelecendo que cada ponto macroscópico do sistema é um estado de equilíbrio. Segue-se que todas as relações estabelecidas na termostática permanecem válidas fora do equilíbrio, com a condição de formulá-las localmente. Esta teoria tem a forma bilinear nas chamadas forças (causas) e fluxos (efeitos). Postulou-se que os fluxos e forças estão relacionados por expressões chamadas fenomenologicamente leis, com coeficientes satisfazendo as relações de simetria propostas por Onsager em 1931. Os adeptos dessa escola de pensamento são identificados nos dias atuais como “onsageristas” (C.Truesdell (1919-) em 1969). A CIT é aplicável à sistemas em condições próximas do equilíbrio. Por outro lado, a descrição linear é claramente inadequada a sistemas com complicadas estruturas internas, como corpos com memória. Além disso, a evolução das equações diferenciais governando o comportamento das variáveis básicas é do tipo elíptico ou parabólico, indicando que qualquer onda se propagará com velocidade infinita ou imaginária. As limitações do enfoque clássico motivaram pessoas como Coleman em 1964, Truesdell em 1969, Noll em 1974 a proporem uma nova teoria, a termodinâmica racional, que analisaremos mais tarde.

A outra teoria foi estendida por I. Müller (1936-) e por ele denominada “Erweiterte Thermodynamik”, que foi mais tarde traduzida para termodinâmica estendida, EIT. Esta teoria foi assunto de sua dissertação em 1966 [6] e uma versão resumida foi publicada na Zeitschrift für Physik em 1967 [7].

É estruturalmente diferente da CIT em dois pontos. O primeiro é que não considera necessariamente que:

$$\text{fluxo de entropia} = \frac{\text{fluxo de calor}}{\text{temperatura absoluta}}.$$

O segundo ponto se refere à dependência da entropia fora do equilíbrio de quantidades que se tornam nulas no estado de equilíbrio termodinâmico.

A relação acima é uma das hipóteses básicas da TIP.

Podemos dizer que a EIT generaliza a teoria clássica dos processos irreversíveis além da hipótese do equilíbrio local. Apresenta um formalismo tão simples quanto possível, estando em completo acordo com a teoria cinética e a teoria das flutuações, evitando o paradoxo da propagação de ondas térmicas e de cisalhamento com velocidades infinitas. Em contraste com outras teorias, os fluxos dissipativos (fluxos de calor, fluxo de difusão e o tensor pressão) não são tratados de maneira dependente mas são elevados à condição de variáveis independentes. Esta teoria se iniciou com Müller nos esforços de se obter velocidades finitas de propagação de ondas, apresentando analogia com a teoria cinética dos gases, que é sua importante motivação.

Uma teoria fenomenológica de treze campos de densidade, velocidade, temperatura, tensor pressão e fluxo de calor foi formulada por Müller dentro do contexto da TIP. Müller denominou-a estendida porque ela estende o conjunto

de variáveis. A teoria foi motivada pelo desejo de se ter velocidades finitas de propagação de ondas térmicas e de cisalhamento.

O alcance da teoria foi ampliado por G. Lebon, D. Jou, J. Casas-Vazquez [8], J. Rubi e outros, que concentraram atenção na descrição que a teoria fornece para flutuações fora do equilíbrio.

Faremos abaixo uma breve descrição sobre o surgimento da EIT e de sua motivação.

Os físicos acreditam que as equações diferenciais que descrevem os processos físicos devem ser hiperbólicas, tal que excluam ação à distância. Porém, as equações da termodinâmica irreversível, tais como as leis de Navier - Stokes e de Fourier são parabólicas. Esta incompatibilidade tem impelido à formulação da termodinâmica estendida.

As leis de Fourier, Fick e Navier - Stokes foram argumentos propostos *ad hoc* para descrever os fenômenos de condução de calor, difusão e tensão em fluidos. Isto quando ainda não havia se desenvolvido a termodinâmica fora do equilíbrio. Muito mais tarde, essencialmente quando os artigos de Eckart [9], [10] apareceram, é que estas leis foram incorporadas à termodinâmica dos processos irreversíveis. Aquela teoria, embora não totalmente sistematizada, é simples e tem grande valor sugestivo. Faremos uma breve descrição de como a TIP chegou às leis de Fourier e Navier - Stokes.

O objetivo da TIP é a determinação dos cinco campos que caracterizam o fluido em estudo:

- campo de densidade de massa $\rho(\mathbf{x}, t)$,
- campo de velocidade $v_i(\mathbf{x}, t)$,
- campo de temperatura $T(\mathbf{x}, t)$,

para todos os pontos do fluido e para todos os tempos.

Para atingir este objetivo, necessitamos de equações de campo que estão baseadas nas equações de balanço da mecânica e da termodinâmica, isto é, as leis de conservação de massa, momento linear e de energia interna. Sem a consideração de forças externas, obtemos:

$$\dot{\rho} + \rho \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0,$$

$$\rho \dot{v}_i + \frac{\partial p_{ij}}{\partial x_j} = 0, \quad (1.7)$$

$$\rho \dot{\epsilon} + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} + p_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = 0.$$

Como há cinco equações em (1.7), elas não são equações de campo para os campos básicos citados: T não aparece em (1.7) e além disso ela contém novas

quantidades, como o tensor pressão p_{ij} , o fluxo de calor q_i e a energia interna específica ϵ .

Para que o sistema de equações (1.7) se torne um sistema fechado, nós devemos encontrar relações entre p_{ij} , q_i e ϵ e os campos básicos ρ , v_i e T . Estas relações são chamadas de relações constitutivas.

Na TIP tais relações são derivadas de uma maneira heurística a partir da desigualdade entrópica, que está baseada na equação de Gibbs da termodinâmica dos processos em equilíbrio:

$$\dot{\eta} = \frac{1}{T} \left(\dot{\epsilon} - \frac{p}{\rho^2} \dot{\rho} \right), \quad (1.8)$$

onde \dot{a} representa a derivada material da quantidade a :

$$\dot{a} = \frac{\partial}{\partial t} + v_i \frac{\partial}{\partial x_i}. \quad (1.9)$$

Na equação (1.8), η é a entropia específica, ϵ e p são considerados funções de (ρ, T) como representadas pelas equações calórica e térmica de estado. A eliminação de ϵ e ρ entre as equações (1.8) e (1.7)_{1,3} conduz à equação:

$$\rho \dot{\eta} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{q_i}{T} \right) = q_i \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T} t_{\langle ij \rangle} \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} + \frac{1}{T} \left(\frac{1}{3} t_{rr} + p \right) \frac{\partial v_i}{\partial x_i}, \quad (1.10)$$

onde $t_{ij} = -p_{ij}$ é o tensor tensão.

A expressão acima deve ser interpretada como uma equação de balanço de entropia. Tal interpretação implica que:

- o fluxo de entropia seja dado por:

$$\phi_i = \frac{q_i}{T}, \quad (1.11)$$

- a produção de entropia tenha a forma:

$$\sigma = -\frac{q_i}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{1}{T} t_{\langle ij \rangle} \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} + \frac{1}{T} \left(\frac{1}{3} t_{rr} + p \right) \frac{\partial v_i}{\partial x_i}. \quad (1.12)$$

Uma análise da equação (1.12) mostra que a produção de entropia é uma soma de produtos de forças e fluxos termodinâmicos, de forma que identificamos como fluxos termodinâmicos o fluxo de calor q_i , o deviante do tensor tensão $t_{\langle ij \rangle}$ e a pressão dinâmica $\Pi = \frac{1}{3} t_{rr} + p$, e como forças termodinâmicas o gradiente de temperatura $\frac{\partial T}{\partial x_i}$, o deviante do gradiente de velocidade $\frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}}$ e o divergente da velocidade $\frac{\partial v_i}{\partial x_i}$.

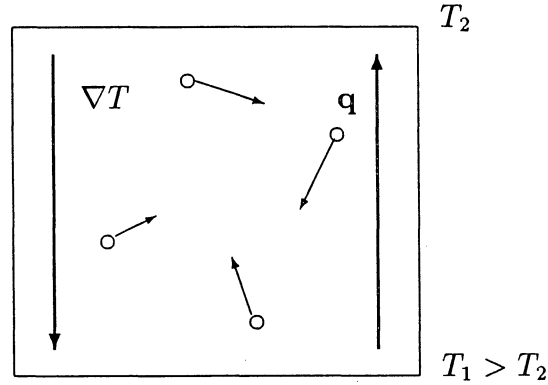


Figura 1.1: A Lei de Fourier.

A produção de entropia deve ser não-negativa. Supondo somente relações lineares entre forças e fluxos termodinâmicos, a TIP assegura que as equações fenomenológicas baseadas nos fluxos e forças termodinâmicos são da forma:

$$q_i = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad \kappa \geq 0,$$

$$p_{\langle ij \rangle} = 2\mu \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}}, \quad \mu \geq 0, \quad (1.13)$$

$$\Pi = \lambda \frac{\partial v_i}{\partial x_i}, \quad \lambda \geq 0.$$

Juntamente com as equações calórica e térmica de estado, $\epsilon = \epsilon(\rho, T)$ e $p = p(\rho, T)$, estas são as equações constitutivas da TIP. Elas são conhecidas como as leis de Fourier e Navier-Stokes, sendo κ o coeficiente de condutividade térmica, μ o coeficiente de viscosidade de cisalhamento e λ o coeficiente de viscosidade volumétrica, todos sendo funções de ρ e T .

Se estas leis forem aplicadas às equações de balanço da mecânica e da termodinâmica, resultam num sistema de equações parabólicas que prediz velocidades infinitas de propagação de calor e de viscosidade de cisalhamento. O fenômeno tem sido chamado de paradoxo da condução do calor, e concluímos que as leis de Fourier e Navier - Stokes, na forma em que se encontram, são as responsáveis por tal acontecimento.

Em 1948, C. Cattaneo escreveu um artigo intitulado “Sulla Conduzione del Calore” [11], no qual ele se dirigiu à questão do paradoxo da condução do calor. Ele modificou a lei de Fourier e baseou seus argumentos na teoria cinética dos gases.

Cattaneo obteve uma equação diferencial hiperbólica para a propagação do calor, que foi chamada equação de Cattaneo. Mais tarde, Müller tentou incorporar a equação de Cattaneo e fazer uma modificação correspondente na equação de Navier-Stokes na TIP. Ele foi capaz de obter velocidades finitas para ondas de calor e de cisalhamento. A teoria emergente foi chamada de termodinâmica estendida dos processos irreversíveis, a já denominada EIT.

A teoria estendida é caracterizada por termos fora do equilíbrio na expressão para a entropia e por um fluxo de entropia modificado, ambas suposições *ad hoc*. Porém, pode-se mostrar que existem justificativas na teoria cinética dos gases.

Cattaneo reviu um antigo trabalho de J. C. Maxwell (1831-1879), que dá uma interpretação molecular da condução do calor. Para compreender a essência dessa interpretação, focalizamos a atenção num pequeno elemento de volume de dimensões da ordem do livre caminho médio das moléculas, no qual age um gradiente de temperatura, representado esquematicamente pela seta à esquerda, havendo um fluxo de calor dado pela seta à direita, como descrito na Figura 1.1.

Uma partícula movendo-se para cima carregará, em média, maior quantidade de energia do que uma partícula movendo-se para baixo. Portanto, um par de partículas carregará uma energia líquida para cima, isto é, oposta ao gradiente de temperatura. Esta quantidade de calor passa através da camada média desse elemento de volume, e obtém-se:

- Lei de Fourier estacionária:

$$q_i = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_i}. \quad (1.14)$$

Cattaneo alterou ligeiramente essa descrição de Maxwell, argumentando que há um tempo de retardo entre a saída das partículas de seus pontos de partida e a sua passagem através da camada média. Se a temperatura varia no tempo, é claro que o fluxo de calor num certo instante de tempo dependerá do gradiente de temperatura num tempo anterior ao atual. Parece razoável formular o que Cattaneo chamou de:

- Lei de Fourier não - estacionária:

$$q_i = -\kappa \left[\frac{\partial T}{\partial x_i} - \tau \left(\frac{\partial T}{\partial x_i} \right)^\bullet \right], \quad (1.15)$$

onde a^\bullet representa a derivada temporal da quantidade $a = \frac{\partial a}{\partial t} + v_i \frac{\partial a}{\partial x_i}$.

Se as equações (1.14) e (1.15) forem inseridas na equação de balanço de energia (1.7)₃, para um corpo em repouso com densidade constante:

$$\rho \epsilon_T \dot{T} + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} = 0, \quad (1.16)$$

obtemos as equações diferenciais para a condução do calor:

- de (1.14):

$$\dot{T} = \frac{\kappa}{\rho \epsilon_T} \Delta T, \quad (1.17)$$

• de (1.15):

$$\dot{T} = \frac{\kappa}{\rho \epsilon_T} [(\Delta T) - \tau (\Delta T)^\bullet], \quad (1.18)$$

onde $\epsilon_T = \frac{\partial \epsilon}{\partial T}$ e $\Delta T = \frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_i}$.

Nenhuma das equações (1.17) e (1.18) são hiperbólicas e portanto provocam velocidades infinitas para a propagação de ondas térmicas. Cattaneo deve ter notado isto, porque realizou modificações na equação (1.15), supondo que o operador $\tau(d/dt)$ seja pequeno tal que:

$$\left(1 - \tau \frac{d}{dt}\right)^{-1} \approx 1 + \tau \frac{d}{dt}. \quad (1.19)$$

Nesta aproximação, a equação (1.15) assume a forma:

$$q_i + \tau \dot{q}_i = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (1.20)$$

que é conhecida como a equação de Cattaneo. Ela é a equação de Fourier modificada, e se combinada com a equação da energia (1.16), teremos:

$$\tau \ddot{T} + \dot{T} = \frac{\kappa}{\rho \epsilon_T} \Delta T. \quad (1.21)$$

Esta equação é hiperbólica, se $\tau > 0$, e prediz velocidade de propagação finita dos pulsos térmicos:

$$v = \pm \sqrt{\frac{\kappa}{\rho \epsilon_T \tau}}. \quad (1.22)$$

Concluimos que a transição da equação (1.15) para (1.20) é importante por fornecer velocidades finitas e por substituir equações parabólicas por hiperbólicas. Embora a transição seja impossível de se justificar rigorosamente, Cattaneo argumentou que a derivação é correta se ambos τ e d/dt forem pequenos.

Cattaneo apontou uma direção, e seu trabalho motivou Müller a tentar derivar modificações das leis de Fourier e Navier-Stokes a partir dos princípios da TIP.

Müller notou que os argumentos da TIP poderiam ser usados para derivar a equação de Cattaneo. Tudo o que ele necessitava era supor que a entropia específica η , que era considerada somente função de ϵ e ρ , deveria depender de q_i também. Entretanto, se q_i é uma variável possível em η , não há razão porque η não possa depender também de $t_{\langle ij \rangle}$ e Π . É claro, estas dependências seriam tais que η é um escalar e que apresenta um máximo no equilíbrio, onde q_i , $t_{\langle ij \rangle}$ e Π desaparecem. Portanto, restringindo-se à termos quadráticos, Müller permitiu que η dependesse dos escalares $q_i q_i$, $t_{\langle ij \rangle} t_{\langle ij \rangle}$, Π^2 com coeficientes negativos a , b , c , e portanto a equação de Gibbs generalizada (1.8) fornece:

$$\dot{\eta} = \frac{1}{T} \left(\dot{\epsilon} - \frac{p}{\rho^2} \dot{\rho} + 2aT q_i \dot{q}_i + 2bT t_{\langle ij \rangle} \dot{t}_{\langle ij \rangle} + 2cT \Pi \dot{\Pi} \right). \quad (1.23)$$

Utilizando as equações (1.7)_{1,3}, eliminando $\dot{\rho}$ e $\dot{\epsilon}$, obtemos uma equação de balanço de entropia da forma:

$$\begin{aligned} \rho \dot{\eta} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{q_i}{T} \right) &= q_i \left(\frac{\partial (1/T)}{\partial x_i} + 2 \rho a \dot{q}_i \right) \\ + t_{\langle ij \rangle} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} + 2 \rho b \dot{t}_{\langle ij \rangle} \right) &+ \Pi \left(\frac{1}{T} \frac{\partial v_i}{\partial x_i} + 2 \rho c \dot{\Pi} \right). \end{aligned} \quad (1.24)$$

Interpretamos $\phi_i = q_i/T$ como o fluxo de entropia, e o lado direito da equação (1.24) como a produção de entropia, sendo a soma de produtos compostos de fluxos termodinâmicos:

$$q_i, \quad t_{\langle ij \rangle}, \quad \Pi, \quad (1.25)$$

e de forças termodinâmicas modificadas:

$$\frac{\partial T}{\partial x_i} - 2 \rho T^2 a \dot{q}_i, \quad \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} + 2 \rho T b \dot{t}_{\langle ij \rangle}, \quad \frac{\partial v_i}{\partial x_i} + 2 \rho c T \dot{\Pi}. \quad (1.26)$$

Há um ponto inerentemente fraco na TIP que provém da equação de Gibbs para o balanço de entropia, porque a interpretação do fluxo de entropia é ambígua. É possível acrescentar o termo $K t_{\langle ij \rangle} q_j + L \Pi q_i$, com coeficientes arbitrários K e L , ao fluxo de entropia usual $\phi_i = q_i/T$ sem se alterar a estrutura da produção da entropia como uma soma de produtos de forças e fluxos termodinâmicos. Se isto for feito, o fluxo de entropia assume a forma:

$$\phi_i = \frac{q_i}{T} + K t_{\langle ij \rangle} q_j + L \Pi q_i, \quad (1.27)$$

e o balanço de entropia fornece:

$$\begin{aligned} \rho \dot{\eta} + \frac{\partial \phi_i}{\partial x_i} &= \rho \dot{\eta} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{q_i}{T} + K t_{\langle ij \rangle} q_j + L \Pi q_i \right) \\ &= q_i \left(\frac{\partial}{\partial x_i} (1/T) + 2 \rho a \dot{q}_i + K \frac{\partial t_{\langle ij \rangle}}{\partial x_j} + L \frac{\partial \Pi}{\partial x_i} \right) \\ + t_{\langle ij \rangle} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} + 2 \rho b \dot{t}_{\langle ij \rangle} + K \frac{\partial q_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} \right) &+ \Pi \left(\frac{1}{T} \frac{\partial v_i}{\partial x_i} + 2 \rho c \dot{\Pi} + L \frac{\partial q_i}{\partial x_i} \right). \end{aligned} \quad (1.28)$$

Os fluxos termodinâmicos são os mesmos: $q_i, t_{\langle ij \rangle}, \Pi$, mas as forças termodinâmicas são diferentes de (1.26), devido ao fato que compensamos a mudança no fluxo de entropia ϕ_i alterando também a produção de entropia. Considerando-se relações fenomenológicas lineares entre as forças e os fluxos termodinâmicos, obtemos:

$$q_i = -\kappa \left(\frac{\partial T}{\partial x_i} - 2 \rho a T^2 \dot{q}_i - \underbrace{K T^2 \frac{\partial t_{\langle ij \rangle}}{\partial x_j} - T^2 L \frac{\partial \Pi}{\partial x_i}} \right), \quad (1.29)$$

$$t_{\langle ij \rangle} = 2\mu \left(\frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} + 2\rho T b \dot{t}_{\langle ij \rangle} + \underline{KT \frac{\partial q_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}}}, \quad (1.30)$$

$$\Pi = \lambda \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_i} + 2\rho T c \dot{\Pi} + \underline{LT \frac{\partial q_i}{\partial x_i}} \right). \quad (1.31)$$

Portanto, a lei de Fourier (1.13)₁ é agora substituída por (1.29), a qual (sem a consideração dos termos sublinhados, que são introduzidos pela modificação do fluxo de entropia), é equivalente à equação de Cattaneo (1.20). Também uma mudança correspondente surge na Lei de Navier-Stokes, porque agora temos (1.30) e (1.31) ao invés de (1.13)_{2,3}.

Esta teoria é chamada termodinâmica estendida dos processos irreversíveis, EIT, porque agora o conjunto de variáveis nos quais a entropia específica e o fluxo de entropia dependem foi ampliada, em comparação com a CIT. Após esta alteração na TIP usual, um grande número de trabalhos têm aparecido, todos utilizando a metodologia de Müller.

Em contraste com a TIP, que considera a temperatura como quantidade primitiva e a hipótese de estados ligeiramente afastados do estado de equilíbrio, há uma teoria que propõe dependências funcionais à entropia, e é chamada de termodinâmica racional, TR. A denominação racional representa o alto grau de axiomatização contido na estrutura da teoria. Uma comparação dessas teorias deve ser, sem dúvida, útil.

Até meados de 1960, a TIP era a única teoria termodinâmica sistematizada. Uma teoria emergente foi a termodinâmica racional TR (Truesdell 1969), que foi mais eficiente na compreensão dos elementos essenciais da termodinâmica. Esta teoria não fornece novos resultados, pelo menos para o fluido simples não viscoso condutor de calor, mas indica novas maneiras de se derivar os antigos resultados. Os passos decisivos da teoria foram dados em 1963 por B. Coleman (1930-) e W. Noll (1925-) e mais tarde, primeiramente num sentido mais restrito em 1966 e então de forma completamente geral por Müller em 1971.

Na TR o conceito de equilíbrio local é abandonado e substituído pelo conceito de memória: o comportamento do material é suposto ser determinado não somente pelos valores atuais das variáveis mas também pela história do material, dos valores anteriores das variáveis (funções de resposta). Müller, em 1968, se posicionou contra a forma proposta para o fluxo de entropia, que na TR é igual ao fluxo de calor dividido pela temperatura absoluta. O argumento de Müller é motivado pela teoria cinética dos gases, onde é mostrado que, na aproximação para fluido de Navier-Stokes, o fluxo de entropia contém termos adicionais.

Ambas, TIP e TR podem ser motivadas a partir da termostática. Entretanto, algumas diferenças básicas devem ser observadas. A principal reside no fato de que na TR a segunda lei é interpretada como uma restrição às respostas constitutivas. Esta é uma interpretação nova que foi introduzida em 1963 por Coleman e Noll.

A TR difere da TIP não somente pela forma da segunda lei da termodinâmica, mas devido à sua metodologia de enfoque. Como faz a TIP, a TR deriva todas as suas consequências a partir de uma desigualdade. É esta desigualdade que expressa a irreversibilidade contida na segunda lei.

A maioria dos postulados termodinâmicos pode ser motivada utilizando-se a desigualdade:

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho \eta \, dv + \frac{\partial}{\partial t} \oint_{\partial V} \phi_i n_i \, da - \int_V \rho \sigma \, dv = \int_V \rho S \, dv \geq 0, \quad (1.32)$$

onde ρ denota a densidade de massa, ϕ_i o fluxo de entropia, S o seu suprimento e σ sua produção. V é o volume considerado do sistema em estudo, n_i é o vetor unitário normal à V , ∂V sendo o contorno de V considerado.

Uma motivação desta desigualdade utilizando argumentos gerais da termostática pode ser encontrada em Truesdell e Toupin (1960) e Truesdell (1969).

A desigualdade (1.32) deve ser interpretada ponto a ponto. Se suas quantidades apresentam comportamento suave, ela pode ser colocada na forma:

$$\rho \dot{\eta} + \operatorname{div} \phi_i - \rho S = \rho \sigma \geq 0, \quad (1.33)$$

mas esta forma geral da segunda lei é usada somente por Müller e seus seguidores. Truesdell, Coleman e Noll e outros consideram que:

$$\phi_i = \frac{q_i}{T} \quad \text{e} \quad \sigma = \frac{r}{T}, \quad (1.34)$$

onde q_i denota o fluxo de calor, r o suprimento de energia interna e T a temperatura absoluta.

Na interpretação fornecida pela equação (1.33) o fluxo de entropia não está especificado e é denotado simplesmente por ϕ_i . Classicamente, ϕ_i é substituído por q_i/T tal que se assume uma hipótese sobre a existência da temperatura absoluta. Na opinião de Müller, somente a temperatura empírica é uma quantidade física cuja existência não necessita ser questionada.

Os trabalhos de Müller, Lebon, Jou, Casas-Vazquez e Rubi, na versão estendida da TIP tornaram as dificuldades daquela teoria mais óbvias. Em particular, não há uma escolha sistemática para o fluxo de entropia e não está claro como os termos inerciais se apresentam nas equações de campo.

T. Ruggeri [12] considerou estas questões, e seu estudo motivou I-Shih Liu e Müller a darem uma nova interpretação a EIT. Eles incorporaram a teoria à TR com multiplicadores de Lagrange, fornecendo uma termodinâmica estendida racional (TRE). Seus resultados são surpreendentes: para o gás clássico ideal são idênticos àqueles da teoria cinética dos gases. Em 1984, Greco e Müller aplicaram a TRE ao gás de Bose. A TRE de gases monoatômicos densos de treze campos foi formulada pela primeira vez por Kremer e Beevers em 1984 [13], e mais tarde desenvolvida por Kremer e Liu em 1985, Kremer em 1987b, Müller e Kremer em

1987. A TRE de gases monoatômicos densos foi reformulada por Liu e Kremer em 1989, como um teoria de quatorze campos [14]. Em 1986, Liu, Müller e Ruggeri trataram o problema de gases relativísticos [15]. Em 1987, Kremer aplicou a teoria à misturas de gases ideais [16] e em 1989 tratou de gases poliatômicos [17]. Liu e Müller em 1983 adaptaram o método conhecido como iteração Maxwelliana da teoria cinética dos gases e relacionaram a TRE a TR.

Os principais elementos da termodinâmica racional estendida são:

- equações de campo do tipo de balanço,
- equações constitutivas dependendo do estado presente local,
- entropia dependendo das variáveis de estado.

Este conjunto de argumentos conduz à equações de campo de primeira ordem, simétricas e de natureza hiperbólica, permitindo o estudo de problemas de contorno e o tratamento de ondas de choque.

As modificações feitas pela termodinâmica estendida conferem à teoria completo acordo com a teoria cinética dos gases, em particular, com a versão do método dos 13 momentos de H. Grad (1923-1986). De fato, a teoria está limitada à gases, ou de uma maneira geral, a corpos cujas partículas constituintes possuam grande livre caminho médio.

Fônons e fótons apresentam essa característica, e portanto é razoável tratá-los pela termodinâmica estendida.

A teoria estendida de 13 ou 14 campos, porém, descreve experimentos de ressonância e detalhes do espalhamento de luz somente ligeiramente melhor do que a teoria convencional. Esses detalhes requerem a ampliação do número de campos básicos.

A melhor maneira de apresentar uma comparação entre as várias formulações da termodinâmica é resumí-las como na Figura 1.2.

1.2 Estrutura Molecular de um Gás

As considerações iniciais sobre a constituição da matéria foram marcadas por ceticismos e controvérsias, aliados à pequena, às vezes inexistente, comprovação experimental dos fatos estudados. Em 1771, concluíram-se os trabalhos para a primeira edição da Enciclopédia Britânica. O termo átomo, preparado por W. Smellie (1740-1795), é assim descrito:

“Átomo. Em filosofia, uma partícula de matéria tão diminuta que não admite divisão. São os menores corpos e são concebidos como os primeiros princípios ou as partes componentes de qualquer grandeza física.”

Demócrito (460-371 a.C) devia estar em desacordo, já que não considerava os átomos necessariamente diminutos. Epicuro (341-270 a.C) podia ter objetado que o átomo possui estrutura, embora não possa ser dividido em partes menores por meios físicos. Ambos teriam achado incompleta a definição, pois ela não

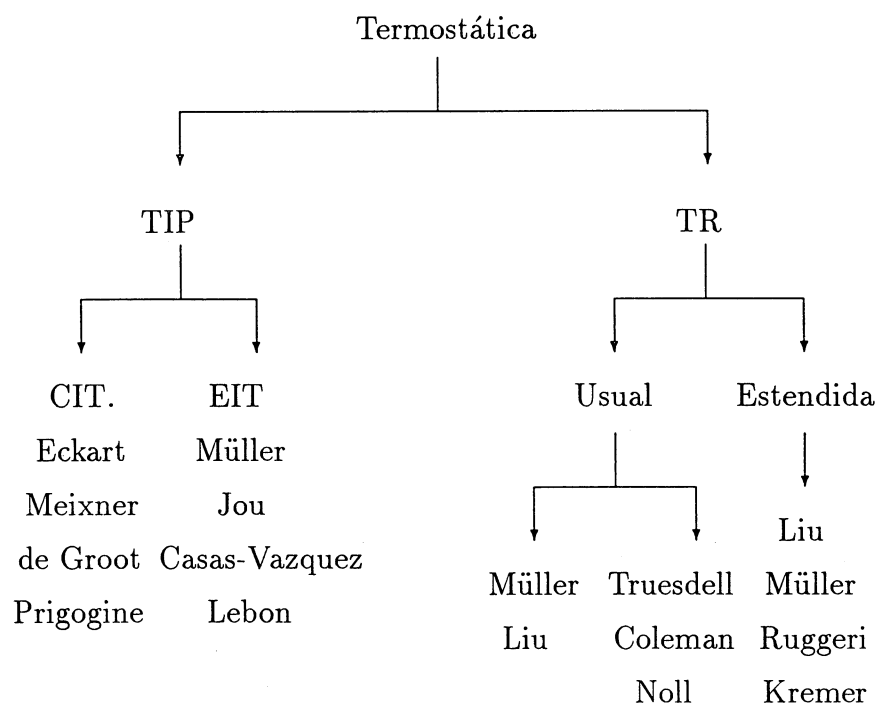


Figura 1.2: Hierarquia das diferentes teorias da termodinâmica.

menciona que os átomos, como se supunha, existiam numa variedade infinita de dimensões e de formas, permanecendo cada uma delas incapaz de se transformar em outra.

É concebível, porém, imaginar que um diálogo entre os gregos e os filósofos do fim do século XVIII poderia tê-los levado a um acordo, pois nos dois mil anos que os separaram, pouquíssimo havia mudado no que diz respeito à compreensão da estrutura básica da matéria.

A intuição de que os gases são formados por partículas discretas data, pelo menos, do século XVIII. D. Bernoulli (1700-1782) pode ter sido o primeiro a afirmar que a pressão de um gás é devida às colisões das partículas contra as paredes do recipiente onde estão contidas. Ele pode ser considerado, juntamente com J. Herapath (1790-1868), J. Waterston (1811-1883), J. Joule (1819-1884), A. Krönig (1822-1879), Clausius e Maxwell um dos fundadores da teoria conhecida hoje em dia como teoria cinética elementar.

Bernoulli e Herapath mostraram que, se a temperatura permanece constante, a pressão de um gás era inversamente proporcional ao volume do recipiente (lei de Boyle), e que era essencialmente independente da forma do recipiente.

Em 1857, Clausius modificou a equação do gás ideal, considerando as moléculas de tamanho finito. Em seu último artigo, em 1859, introduziu o conceito de livre caminho médio e portanto tornou-se o primeiro a analisar os fenômenos de transporte. Nesses estudos ele introduziu a hipótese sobre o número de colisões entre as moléculas do gás, *Stoßzahlansatz*, que desempenhou um papel importante no trabalho de Boltzmann.

Os mestres da teoria cinética do século XIX eram atomistas, por definição. No artigo de Clausius de 1857, “Sobre o Tipo de Movimento que Designamos por Calor”, a distinção entre sólidos, líquidos e gases está relacionada com os diferentes tipos de movimento molecular. Em 1873, Maxwell afirmou:

“Ainda que com o passar dos tempos tenham ocorrido catástrofes, e talvez possam ainda ocorrer nos céus, ainda que sistemas antigos possam ter sido destruídos e novos sistemas possam emergir de suas ruínas, as moléculas de que se compõe estes sistemas (a Terra e todo o Sistema Solar), permanecem intactas e frias: continuam hoje como foram criadas, perfeitas em número, medida e peso.”

Embora a teoria cinética dos gases seja hoje em dia uma teoria importante na física, no tempo de Boltzmann era muito combatida por físicos e matemáticos. Entre eles estavam o co-fundador da físico-química F. Ostwald (1853-1932), e E. Zermelo (1871-1953), que consideravam, de maneira geral, que as moléculas não são mais do que ficções matemáticas e a energia, nas suas variadas formas, a realidade física primária.

De um modo geral, podemos dizer que as críticas formuladas contra o atomismo apoiavam-se sobre a existência insuficiente de dados experimentais capazes de confirmar ou não a hipótese atômica. Para os críticos desta

hipótese, uma vez que o átomo não era observável, e não podia sê-lo, ele não seria real. A ausência de realidade observacional podia significar, como muitos dos seus críticos voluntariamente acreditavam, que toda questão sobre o átomo seria metafísica. Além disso, as qualidades de Boltzmann como conferencista brilhante não se refletiam nos seus artigos científicos, às vezes muito longos, ocasionalmente obscuros e frequentemente densos. As críticas eram tão severas que Boltzmann escreveu no prefácio da segunda parte de seu livro sobre teoria cinética dos gases em 1898 [25]:

*Gerade in dieser Zeit aber mehrten sich die Angriffe gegen die Gastheorie. Ich habe nun die Ueberzeugung, dass diese Angriffe lediglich auf Missverständnissen beruhen, und dass die Rolle der Gastheorie in der Wissenschaft noch lange nicht ausgespielt ist... Es wäre daher meines Erachtens ein Schaden für die Wissenschaft, wenn die Gastheorie durch die augenblicklich herrschende ihr feindselige Stimmung zeitweilig in Vergessenheit gerieth, wie z. B. einst die Undulationstheorie durch die Autorität Newton's.*¹

Em 1906, Boltzmann se suicidou em Duino, na costa Adriática, e nos anos seguintes à sua morte, a teoria atômica da matéria ficou definitivamente estabelecida a partir das explicações teóricas sobre o movimento browniano e a determinação experimental do número de Avogadro com base na teoria do movimento browniano.

Ostwald cedeu em 1908. E. Mach (1838-1916), físico e filósofo, outro partidário da teoria energicista, morreu sem estar convencido. J. Perrin (1870-1942), que recebeu o Prêmio Nobel em 1926 pelo trabalho sobre o movimento browniano, assim escreveu sobre as lutas sobre a realidade das moléculas:

“A teoria atômica triunfou. Seus adversários, numerosos até pouco, renunciaram, um após outro, às dúvidas que durante muito tempo foram legítimas e, sem dúvida, úteis.”

A teoria cinética considera os gases constituídos de um número muito grande de partículas, que na maior parte do tempo se movem independentemente através do volume que as contém. O movimento livre é brevemente interrompido quando uma partícula se choca com as paredes do recipiente ou com outras partículas. Se a energia potencial de interação puder ser desprezada em comparação com sua energia cinética, diz-se ser o gás ideal ou rarefeito e, em caso contrário, gás real ou denso.

Para se ter uma idéia das dimensões características para um gás ideal, iremos supor suas partículas como esferas rígidas de diâmetro a . Como um mol de um gás ideal, a uma temperatura de 273,15 K e pressão de 1 atm ($1,01 \times 10^5$ Pa)

¹Justamente nesta época aumentam as críticas contra a teoria dos gases. Estou certo que estas críticas baseiam-se em desentendimentos e que o papel a ser desempenhado pela teoria dos gases na ciência ainda não terminou... A meu ver seria um prejuízo para a ciência se a teoria dos gases por causa da atual disposição hostil reinante fosse conduzida ao esquecimento, como foi por exemplo a teoria ondulatória por causa da autoridade de Newton.

ocupa um volume de $2,24 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ e tem um número de partículas igual ao número de Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} / \text{mol}$, o número de partículas em 1 m^3 é da ordem de $2,68 \times 10^{25}$ partículas. Se imaginarmos o volume molar dividido em células cúbicas, com uma partícula por célula, o volume de cada célula será aproximadamente de $3,72 \times 10^{-26} \text{ m}^3$, o que resulta num comprimento de aresta igual a $3,34 \times 10^{-9} \text{ m}$. Portanto, podemos dizer que a distância média entre as partículas d , é da ordem do comprimento de uma aresta, isto é, $d \approx 3,34 \times 10^{-9} \text{ m}$.

Uma relação importante entre uma grandeza microscópica (velocidade média quadrática de uma partícula do gás u) e uma grandeza macroscópica (temperatura do gás T) é fornecida pelo princípio da equipartição da energia que nos diz: em equilíbrio, a cada grau de liberdade está associada uma energia média de $\frac{1}{2} k T$ por partícula ($k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ é a constante de Boltzmann). Para um gás monoatômico onde só existem três graus de liberdade translacionais, temos:

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k T. \quad (1.35)$$

Na equação acima, m é a massa da partícula, v a sua velocidade e $\langle \rangle$ denota a média sobre todas as velocidades. Se fizermos $u^2 = \langle v^2 \rangle$, temos a relação entre a velocidade média quadrática u e a temperatura do gás T :

$$u = \sqrt{\frac{3 k T}{m}}. \quad (1.36)$$

Considere agora uma partícula teste que se move com velocidade média quadrática u numa região onde a densidade do número de partículas é n . Pode-se concluir que, por unidade de tempo, a partícula teste colide com todas as partículas cujos centros estão dentro do cilindro de base πa^2 e altura u . Consequentemente, a frequência de colisão ν é dada por:

$$\nu = n \pi a^2 u, \quad (1.37)$$

enquanto que o tempo médio entre duas colisões τ , que é o inverso da frequência de colisão, é dado por:

$$\tau = \frac{1}{\nu} = \frac{1}{n \pi a^2 u}. \quad (1.38)$$

Define-se livre caminho médio l como sendo a distância média percorrida por uma partícula entre duas colisões, portanto:

$$l = u \tau = \frac{1}{n \pi a^2}. \quad (1.39)$$

Considerando que o número de partículas em 1 m^3 seja da ordem de $2,68 \times 10^{25}$ partículas, forneceremos alguns valores das dimensões características para um

gás rarefeito, por exemplo, o argônio. Sendo $M = 39,95$ u.m.a. sua massa molecular, a distância média entre as partículas d é da ordem do comprimento de uma aresta, igual a $3,34 \times 10^{-9}$ m. Iremos considerar o diâmetro molecular do átomo de argônio da ordem de $a = 3,00 \times 10^{-10}$ m, portanto, a relação entre a distância média e o diâmetro das moléculas é em torno de onze. A velocidade térmica média das partículas do gás, a uma temperatura de 273 K é 412 m/s, e o livre caminho médio das partículas tem o valor $l = 1,32 \times 10^{-7}$ m, ou seja, é 440 vezes o diâmetro molecular a . Um gás nestas condições pode ser considerado como um gás rarefeito, devendo-se comportar como um gás ideal.

Em geral, gases constituídos de partículas neutras a pressões até a ordem de 100 atm podem ser considerados como gases ideais, pois nestas condições a probabilidade de ocorrer colisões ternárias (colisões simultâneas entre três partículas) é pequena em comparação com as colisões binárias. Por outro lado, gases sujeitos a temperaturas entre 50 K e 100.000 K podem ser tratados como gases clássicos ideais, pois, neste intervalo de temperatura, nem os efeitos quânticos nem os efeitos relativísticos são importantes. Esta última observação nos permite descrever o movimento das partículas a partir das leis da mecânica clássica Newtoniana. Estes limites não são absolutos, pois a densidade do número de partículas não pode ser considerada como arbitrária. Para se assegurar que, nestes limites, os efeitos quânticos e os efeitos relativísticos podem ser desprezados, as seguintes condições devem ser satisfeitas:

- o comprimento de onda de de Broglie λ_{dB} de uma partícula deve ser muito menor que a distância média entre as partículas d :

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{(3 m k T)^{1/2}} \ll d, \quad (1.40)$$

onde $h = 6,62 \times 10^{-34}$ Js é a constante de Planck,

- a velocidade térmica média de uma partícula u deve ser muito menor que a velocidade da luz no vácuo, isto é, $u \ll 2,99 \times 10^8$ m/s.

1.3 Gás Ionizado

Considera-se geralmente que existem três estados distintos de agregação da matéria: sólido, líquido e gasoso. A distinção básica entre eles está na diferença entre as forças de ligação que mantém suas partículas constituintes unidas. Estas forças de ligação são fortes num sólido, fracas num líquido e praticamente inexistentes num gás.

Aquecendo-se uma substância sólida ou líquida, seus átomos ou moléculas adquirem energia cinética até que são capazes de vencer a energia potencial de ligação. Isto conduz a transições de fase, as quais ocorrem a uma dada temperatura constante para uma dada pressão. A quantidade de energia requerida para a transição de fase é chamada de calor latente.

Se energia suficiente é fornecida a um gás molecular, ele gradualmente se dissociará em um gás atômico, como resultado de colisões entre as partículas cujas energias cinéticas excedem a energia de ligação. A temperaturas suficientemente elevadas, um gás ionizado ou plasma é formado. Entretanto, esta transição de um gás para um plasma não é uma transição de fase no sentido termodinâmico, pois ocorre com o aumento gradual da temperatura.

A denominação plasma foi dada por I. Langmuir (1881-1957), em 1929, para descrever o gás fluorescente que aparecia em experiências de descargas elétricas em tubos. A palavra vem do grego e significa “algo que se modela”, e descreve adequadamente a maneira na qual o gás superaquecido preenche a forma do tubo e da maneira como responde aos campos aplicados.

O plasma é um conjunto de íons e elétrons livres, iguais em número, que pode ser chamado de quarto estado da matéria, em analogia com a teoria defendida pelos antigos filósofos gregos, na qual o universo consistia de quatro elementos: terra, água, ar e fogo. É claro, os plasmas observados na ionosfera, no espaço interplanetário, no meio interestelar, na atmosfera do sol e estrelas, no material de explosões de supernovas, na região em torno de estrelas de nêutrons e buracos negros têm uma relação direta com o quarto elemento grego, o fogo, devido também ao comportamento tão distinto de um plasma dos sólidos, líquidos ou gases.

Em 1879, W. Crookes (1832-1919), após seu trabalho pioneiro com descargas elétricas em tubos de vidros, escreveu: “o fenômeno nestes tubos de descarga revela para a ciência física um mundo novo, um mundo onde a matéria pode estar em um quarto estado...”.

Esta forma singular de matéria exibe um comportamento especial, pois consiste de um número muito grande de partículas carregadas de sinais opostos. As propriedades de um plasma são determinadas através da interação entre essas partículas, sendo que uma partícula carregada está sob a ação de um campo elétrico e interage com outras partículas carregadas de acordo com a lei de força de Colulomb, que depende do inverso do quadrado da distância de separação entre elas. Devido ao longo alcance das forças eletromagnéticas, cada partícula carregada interage simultaneamente com um número considerável de outras partículas carregadas, resultando em importantes efeitos coletivos. As forças Coulombianas, sendo de longo alcance, diminuem sua intensidade muito mais lentamente que as demais forças de interação, fazendo com que o tempo de interação entre duas partículas carregadas seja maior que o tempo de atuação entre partículas com outras forças de interação.

As propriedades de um plasma são determinadas através da interação entre essas partículas. Uma das características básicas que distinguem o comportamento de um plasma de líquidos e sólidos é a existência de efeitos coletivos.

Devido ao longo alcance das forças eletromagnéticas, cada partícula carregada no plasma interage simultaneamente com um número considerável de outras partículas carregadas, resultando em importantes efeitos coletivos. A presença

de tais efeitos coletivos constitui a principal característica de um plasma.

O comprimento de Debye é um parâmetro importante para a descrição dos efeitos coletivos num plasma. Ele fornece uma medida da distância acima da qual a influência do campo elétrico de uma partícula carregada é sentida por outras partículas carregadas do plasma. As partículas arranjam-se de tal maneira que elas efetivamente barram quaisquer campos eletrostáticos dentro de uma distância da ordem do comprimento de Debye. Esta blindagem é uma consequência dos efeitos coletivos exibidos pelas partículas do plasma. O cálculo desta distância de blindagem foi realizado pela primeira vez por P. Debye (1824-1966) para um eletrólito, sendo diretamente proporcional à raiz quadrada da temperatura T e inversamente proporcional à raiz quadrada da densidade do número de elétrons n_e , ou seja:

$$\Lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T}{n_e e^2}} \quad (1.41)$$

onde k é a constante de Boltzmann, ϵ_0 a permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m) e e a carga elementar ($1,6 \times 10^{-19}$ C).

Geralmente Λ_D é muito pequeno. Por exemplo, em uma descarga num gás onde valores típicos de T e n_e são aproximadamente 10^4 K e 10^{16} elétrons/m³, respectivamente, obtemos $\Lambda_D = 10^{-4}$ m. Para a ionosfera terrestre, valores típicos para T e n_e são aproximadamente 1000 K e 10^{12} elétrons/m³, fornecendo $\Lambda_D = 10^{-3}$ m. Para plasmas interplanetários, por outro lado, o comprimento de Debye é de vários metros.

É conveniente definir uma esfera de Debye como uma esfera dentro do plasma de raio igual a Λ_D . Quaisquer campos eletrostáticos originados fora da esfera de Debye são efetivamente barrados pelas partículas carregadas e não contribuem significativamente para o campo elétrico existente em seu centro.

Cada partícula carregada no plasma interage coletivamente somente com as cargas que existem dentro da esfera de Debye, seu efeito sobre as outras cargas sendo negligenciado. As esferas de Debye são portanto regiões de polarização, contendo muitas partículas, que estão constantemente entrando e saindo da influência dessas esferas. O número de elétrons N_D dentro de uma esfera de Debye é dado por:

$$N_D = \frac{4}{3} \pi \Lambda_D^3 n_e = \frac{4}{3} \pi \left[\frac{\epsilon_0 k T}{n_e^{\frac{1}{3}} e^2} \right]^{\frac{3}{2}}. \quad (1.42)$$

Um requisito necessário para a existência de um plasma é que as dimensões físicas do sistema sejam grandes quando comparadas a Λ_D . Se L for uma dimensão característica do plasma, então o primeiro critério para a definição de um plasma é:

$$L \gg \Lambda_D. \quad (1.43)$$

Já que o efeito de blindagem é o resultado do comportamento coletivo das partículas situadas dentro da esfera de Debye, é também necessário que o número

de elétrons dentro da esfera de Debye seja muito grande. Um segundo critério para a definição de um plasma é, portanto:

$$n_e \Lambda_D^3 \gg 1. \quad (1.44)$$

O inverso do lado esquerdo da equação (1.44) é chamado frequentemente de parâmetro de plasma:

$$g = \frac{1}{n_e \Lambda_D^3}, \quad (1.45)$$

a condição $g \ll 1$ sendo chamada de aproximação de plasma.

Plasmas em geral são bons condutores de eletricidade, devido à alta mobilidade dos elétrons, e também bons condutores de calor. O intervalo de temperatura considerado será $10^3 - 10^5$ K, e densidades entre 10^{18} e 10^{25} partículas/m³.

O sistema em estudo se constitui de um gás ideal (argônio, por exemplo), a pressão de 1 atm, que se encontra sob a ação de um campo magnético $\mathbf{B} < 5 \times 10^3$ G e de um campo elétrico $\mathbf{E} < 5 \times 10^3$ V/cm, a uma temperatura de aproximadamente 13000 K, quando seu grau de ionização é de aproximadamente 1%, podendo-se considerar o gás completamente ionizado. Objetiva-se essencialmente a determinação dos coeficientes de transporte para a mistura de gás de elétrons e gás de íons, dentro do contexto da termodinâmica estendida racional, desenvolvida no Capítulo 2, baseada principalmente nos trabalhos de Müller [5], [29], e nos trabalhos de Kremer [16], [18], [19], [21]. A motivação das equações de balanço de massa parcial, momento linear parcial, tensor pressão parcial e fluxo de calor parcial provém da equação de Boltzmann.

A equação de Boltzmann descreverá a evolução de um sistema de partículas de duas espécies distintas (elétrons e íons) sujeitos à uma força externa representada pela força de Lorentz. Consideramos que as equações cinéticas irreversíveis, tais como a equação de Boltzmann, são equações fundamentais que representam as equações de movimento das partículas do sistema, tais como a equação de Newton e a equação de E. Schrödinger (1887-1961).

Da sistemática utilizada, identificamos os termos constitutivos da teoria.

A transição da termodinâmica estendida para a termodinâmica usual, no Capítulo 3, conduz às leis fenomenológicas que governam o sistema: leis de Fourier, Ohm e Navier-Stokes. Apresentam-se as relações de reciprocidade de Onsager, além dos coeficientes associados aos efeitos termoelétricos, galvanomagnéticos e termomagnéticos. No Capítulo 4 apresentamos as conclusões do trabalho.

Utilizaremos a notação cartesiana para tensores, assim como a convenção de soma de Einstein:

- parênteses envolvendo N índices representam a parte simétrica destes índices, isto é, a soma de todas as permutações possíveis dividida por $N!$:

$$A_{(ij}v_k) = \frac{1}{3!} [(A_{ij} + A_{ji})v_k + (A_{jk} + A_{kj})v_i + (A_{ki} + A_{ik})v_j], \quad (1.46)$$

- colchetes envolvendo N índices representam a parte antissimétrica destes índices:

$$A_{[ij]} = \frac{1}{2}(A_{ij} - A_{ji}), \quad (1.47)$$

- parênteses pontiagudos envolvendo N índices representam a parte simétrica sem traço em relação aos índices:

$$A_{\langle ij \rangle} = A_{(ij)} - \frac{1}{3}A_{rr}\delta_{ij}. \quad (1.48)$$

CAPÍTULO 2

TERMODINÂMICA ESTENDIDA

2.1 As Equações de Balanço

Desde o fim do século passado, a teoria cinética da matéria tem se apresentado como um tema de interesse para os físicos. A equação de Boltzmann apresenta-se como uma das mais antigas contribuições para a teoria cinética da matéria.

A equação foi obtida por Boltzmann no artigo intitulado “Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen” [20], de 1872, com o propósito de se estabelecer uma teoria cinética para gases diluídos.

A equação de Boltzmann descreve a evolução temporal de uma função distribuição de uma partícula de gás constituído de um número muito grande de átomos ($N \approx 10^{23}$). Conhecendo-se a lei de força é possível escrever as equações de movimento das N partículas, cuja solução daria a exata evolução temporal do sistema. Embora factível do ponto de vista teórico, do lado prático seria uma tarefa tremendamente laboriosa e também desnecessária, uma vez que o que é possível medir são propriedades macroscópicas do gás e não o comportamento de cada partícula individualmente.

Primeiramente Maxwell, e mais tarde Boltzmann reconheceram que a existência de um grande número de partículas num gás possibilitaria a descrição dessas partículas através do emprego de métodos estatísticos. A necessidade de uma descrição exata do movimento de cada partícula do gás foi portanto substituída pela descrição provável dessas partículas.

O gás mais simples é o gás diluído ou ideal, composto por partículas monoatómicas interagindo através de um campo de força simetricamente esférico e obedecendo as leis da mecânica clássica.

Se d for o alcance da força intermolecular (ou o tamanho da molécula), l o livre caminho médio e considerarmos que $d \ll l$, podemos dizer que o tempo $t = \frac{d}{\langle v \rangle}$ de uma colisão deve ser muito menor comparado com o tempo $t_0 = \frac{l}{\langle v \rangle}$

entre duas colisões, sendo $\langle v \rangle$ a velocidade média de uma molécula do gás, tal que a restrição a gases diluídos significa que as moléculas passam a maior parte do tempo movendo-se livremente, colidindo eventualmente com outras partículas em colisões binárias e de maneira bem menos frequentemente colidindo com as paredes do recipiente.

A equação cinética de Boltzmann tem sido aplicada com sucesso a uma grande classe de fenômenos físicos, tais como processos de transporte em gases ideais, em plasmas, em ondas de choque, gás de elétrons em sólidos, descrevendo a taxa de mudança da função distribuição dos componentes do sistema.

Em relação ao estado de plasma, é frequentemente dito que cerca de 99% da matéria no universo se encontra nesse estado, ou seja, na forma de um gás ionizado, com os átomos dissociados em íons positivos e elétrons. Esta é uma estimativa razoável, do ponto de vista de que interiores de estrelas, nebulosas e a maioria do hidrogênio interestelar se encontram nesse estado. Podemos dizer que vivemos em 1% do universo no qual os plasmas não ocorrem naturalmente.

A razão disso provém da fórmula de M. Saha (1893-1956) [3], que fornece a quantidade de ionização de um gás, através da relação:

$$\frac{n_i}{n_n} \approx 2,4 \times 10^{21} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{n_i} e^{-\frac{U_i}{kT}}, \quad (2.1)$$

onde n_i e n_n são, respectivamente, a densidade dos átomos ionizados e dos átomos neutros, T é a temperatura do gás em graus Kelvin, k é a constante de Boltzmann, e U_i é a energia de ionização do gás, isto é, a quantidade de energia necessária para remover o elétron mais externo do átomo. Esta energia é geralmente expressa em elétron-volt. Para o gás aqui considerado (argônio), é igual a 15,76 eV, e n_n da ordem de $2,68 \times 10^{25}$ partículas/m³, sendo que, para se obter 1% de ionização (a partir desta proporção o gás pode ser considerado completamente ionizado), a temperatura necessária é de aproximadamente 13000 K.

Notamos que para fornecer uma energia térmica kT de 1 eV para um sistema, requer-se uma temperatura de 11600 K. Conclui-se que somente a altas temperaturas a energia cinética média das partículas $3kT/2$ excede a energia de ionização. Entretanto, verifica-se que um considerável grau de ionização pode ser atingido mesmo que a energia térmica das partículas esteja bem abaixo da energia de ionização, desde que algumas partículas com velocidades mais altas tenham energia suficiente para produzir ionização através de colisões. O grau de equilíbrio no processo é então determinado pelo balanço entre a taxa de ionização por colisões e a taxa de recombinação.

Para o ar atmosférico, a uma temperatura ambiente, obtém-se uma fração de ionização extremamente baixa:

$$\frac{n_i}{n_n} \approx 10^{-122}, \quad (2.2)$$

se considerarmos que a energia de ionização do nitrogênio, seu constituinte mais abundante, é de 14,53 eV para uma densidade da ordem de $2,68 \times 10^{-25}$ partículas /m³.

Com o aumento da temperatura, o grau de ionização permanece baixo até que U_i seja aproximadamente igual a poucas vezes o valor de kT . Então, com o aumento da temperatura, a razão $\frac{n_i}{n_n}$ aumenta rapidamente e o gás atinge o estado plasmático. Aumentando-se ainda mais a temperatura, n_n torna-se menor que n_i e o plasma torna-se completamente ionizado. A ocorrência natural de plasmas a altas temperaturas é a razão de designá-los como o quarto estado da matéria, o termo quarto estado da matéria sugerindo a idéia de que a adição de energia produz a transição de fase, elevando a matéria de um estado a outro superior.

A fórmula de Saha nos permite estimar o grau de ionização do sistema em estudo. O seu significado físico reside no fato de que, quando um átomo de um gás é ionizado, ele sofre uma colisão de alta energia que lhe retira o elétron mais externo. Num gás relativamente frio, tais colisões raramente ocorrem, desde que o átomo deveria ser acelerado por uma série de colisões favoráveis, até acumular essa alta quantidade de energia. O fator exponencial na equação (2.1) expressa o fato de que o número de átomos rápidos cai exponencialmente com $\frac{U_i}{kT}$. Quando um átomo é ionizado, ele permanece carregado até que ele encontre um elétron. Ocorre a recombinação e o átomo torna-se neutro novamente. A taxa de recombinação depende claramente da densidade dos elétrons, dada por n_i . A densidade de equilíbrio dos íons diminui com n_i , esta é a razão do fator $\frac{1}{n_i}$ na equação (2.1).

Qualquer gás ionizado não pode ser denominado de plasma, mas é claro, sempre existe um certo grau de ionização em qualquer gás: no ar atmosférico, por exemplo, há um pequeno grau de ionização, conforme a equação (2.2), devido principalmente a raios cósmicos ou radiação ultravioleta, mas isto não é suficiente para chamá-lo de plasma.

Um plasma pode ser definido como um conjunto de partículas carregadas que exhibe um comportamento coletivo. Consideremos as forças agindo numa molécula arbitrária. Se não houver força eletromagnética presente, a molécula se moverá livremente até colidir com outra molécula, e essas colisões governam seu movimento. A situação é completamente diferente em um plasma, onde as partículas possuem cargas. Como essas cargas se movem, elas podem gerar concentrações de carga positiva ou negativa, que dão origem a campos elétricos. As cargas em movimento geram correntes elétricas e portanto, campos magnéticos. Estes campos afetam o movimento das partículas carregadas, distantes.

O movimento coletivo num plasma é devido à força coulombiana de longo alcance, indicando que o movimento das partículas depende não somente das condições locais, mas também do estado do plasma em regiões remotas.

O estado de um gás ionizado (plasma), pode ser completamente especificado através de funções de distribuição $f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)$ que caracterizam cada partícula componente do sistema, onde denotamos por \mathbf{x} a posição de uma partícula do constituinte α na mistura de ν constituintes do gás ionizado e por \mathbf{c}_α sua veloci-

dade.

Do conhecimento da função distribuição, os valores médios das várias quantidades físicas de interesse podem ser sistematicamente deduzidos e utilizados para se descrever o comportamento macroscópico do plasma. A dependência da função distribuição com relação às variáveis independentes \mathbf{x} , \mathbf{c}_α e t é governada pela equação de Boltzmann. Para escrever esta equação, Boltzmann introduziu o espaço de fase μ , de seis dimensões (três coordenadas de posição e três de momento linear de cada partícula). Assim, em uma célula do espaço μ de volume $d\mathbf{x}d\mathbf{c}_\alpha$, pequena do ponto de vista macroscópico mas suficientemente grande para conter muitas partículas, haverá $f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)d\mathbf{x}d\mathbf{c}_\alpha$ partículas da espécie α , a um instante de tempo t , com coordenadas entre \mathbf{x} e $\mathbf{x} + d\mathbf{x}$, com velocidades entre \mathbf{c}_α e $\mathbf{c}_\alpha + d\mathbf{c}_\alpha$.

Supomos que cada partícula esteja sujeita a uma força externa \mathbf{F}_α . Na ausência de interações entre as partículas, uma partícula de espécie α com coordenadas $(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha)$ no espaço de fase, num instante de tempo t , será encontrada, após o intervalo dt , nas novas coordenadas $(\mathbf{x}', \mathbf{c}'_\alpha)$ tal que:

$$\mathbf{x}'(t + dt) = \mathbf{x}(t) + \mathbf{c}_\alpha dt, \quad (2.3)$$

$$\mathbf{c}'_\alpha(t + dt) = \mathbf{c}_\alpha(t) + \mathbf{f}_\alpha dt, \quad (2.4)$$

onde $\mathbf{f}_\alpha = \frac{\mathbf{F}_\alpha}{m_\alpha}$ é a aceleração da partícula (ou a força específica) e m_α sua massa.

Portanto, todas as partículas da espécie α que ocupam o elemento de volume $d\mathbf{x}d\mathbf{c}_\alpha$ no espaço de fase no instante de tempo t , ocuparão um novo elemento de volume $d\mathbf{x}'d\mathbf{c}'_\alpha$ após um intervalo de tempo dt , conforme a Figura 2.1. Desde que estamos considerando as mesmas partículas em t e em $t + dt$, teremos, na ausência de colisões:

$$f_\alpha(\mathbf{x}', \mathbf{c}'_\alpha, t + dt)d\mathbf{x}'d\mathbf{c}'_\alpha = f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)d\mathbf{x}d\mathbf{c}_\alpha. \quad (2.5)$$

O elemento de volume $d\mathbf{x}d\mathbf{c}_\alpha$ deve alterar sua forma como resultado do movimento das partículas. A relação entre o novo elemento de volume, $d\mathbf{x}'d\mathbf{c}'_\alpha$, e o inicial, $d\mathbf{x}d\mathbf{c}_\alpha$, é dado por:

$$d\mathbf{x}'d\mathbf{c}'_\alpha = |J| d\mathbf{x}d\mathbf{c}_\alpha, \quad (2.6)$$

onde J é o Jacobiano da transformação das coordenadas iniciais $(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha)$ para as finais $(\mathbf{x}', \mathbf{c}'_\alpha)$. Mostra-se no apêndice A que para a transformação definida pelas equações (2.3) e (2.4), $|J| = 1$, tal que:

$$d\mathbf{x}'d\mathbf{c}'_\alpha = d\mathbf{x}d\mathbf{c}_\alpha, \quad (2.7)$$

e a equação (2.5) torna-se:

$$[f_\alpha(\mathbf{x}', \mathbf{c}'_\alpha, t + dt) - f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)] d\mathbf{x}d\mathbf{c}_\alpha = 0,$$

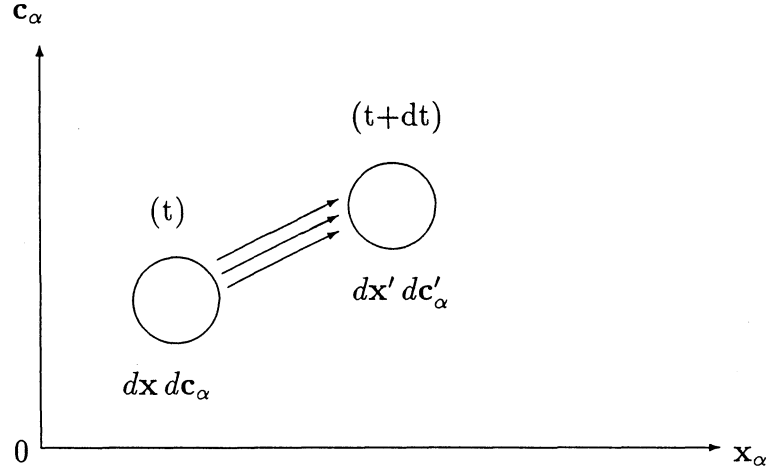


Figura 2.1: Na ausência de colisões, as partículas situadas no elemento de volume $dx dc_\alpha$, a um instante de tempo t , ocuparão o elemento de volume $dx' dc'_\alpha$, após um intervalo de tempo dt .

$$[f_\alpha(\mathbf{x} + \mathbf{c}_\alpha dt, \mathbf{c}_\alpha + \mathbf{f}_\alpha dt, t + dt) - f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)] dx dc_\alpha = 0. \quad (2.8)$$

Dividindo-se a equação acima por $dx dc_\alpha dt$ e passando ao limite quando $dt \rightarrow 0$, obtém-se:

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} + f_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial c_i^\alpha} = 0, \quad (2.9)$$

que é a equação de Boltzmann na ausência de colisões, onde f_i^α é a força específica (força por unidade de massa).

A equação (2.9) pode ser escrita como:

$$\frac{D f_\alpha}{Dt} = 0, \quad (2.10)$$

onde o operador:

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial}{\partial x_i} + f_i^\alpha \frac{\partial}{\partial c_i^\alpha} \quad (2.11)$$

é a derivada total em relação ao tempo, representando a conservação dos pontos representativos no espaço de fase, já que sua densidade permanece constante no tempo. Este resultado é conhecido como teorema de Liouville, aplicável somente ao caso especial de ausência de colisões, bem como de radiação, e também a sistemas onde a produção ou perda do número de partículas não é importante.

Quando os efeitos devidos às interações entre as partículas são considerados, a equação (2.9) necessita ser alterada. Como resultado de colisões durante o

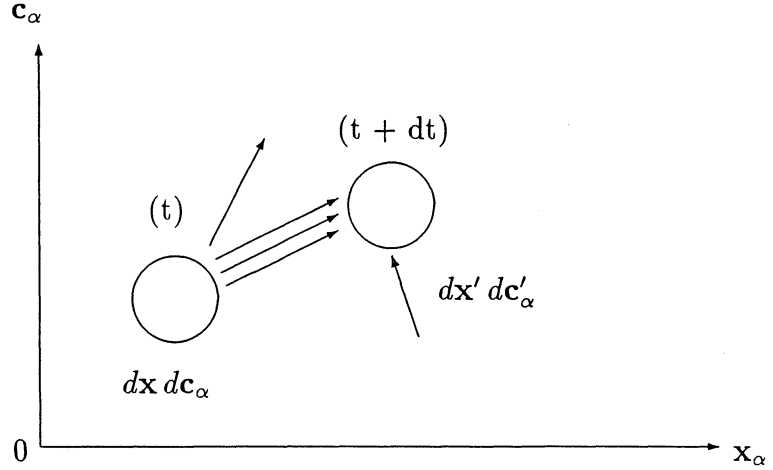


Figura 2.2: Representação esquemática do movimento de um elemento de volume $dx dc_\alpha$ no espaço de fase, mostrando partículas entrando e saindo deste elemento de volume, como resultado de colisões durante o intervalo de tempo dt .

intervalo de tempo dt , algumas das partículas da espécie α , inicialmente no elemento de volume $dx dc_\alpha$ do espaço de fase são removidas, e partículas da espécie α inicialmente fora deste elemento de volume passarão a constituir-lo. Geralmente, o número de partículas da espécie α no elemento de volume $dx dc_\alpha$, num instante de tempo t , será diferente do número de partículas da espécie α dentro do mesmo elemento de volume no instante de tempo $t + dt$, conforme a Figura 2.2. Denotamos esse ganho ou perda de partículas da espécie α como resultado de colisões durante o intervalo de tempo dt , no elemento de volume $dx dc_\alpha$, por:

$$\left(\frac{\partial f_\alpha}{\partial t}\right)_{col} dx dc_\alpha dt. \quad (2.12)$$

Portanto, a equação (2.9) torna-se:

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} + f_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial c_i^\alpha} = \left(\frac{\partial f_\alpha}{\partial t}\right)_{col}. \quad (2.13)$$

onde $\left(\frac{\partial f_\alpha}{\partial t}\right)_{col}$ denota a taxa de mudança de f .

A equação (2.13) é incompleta, desde que a forma precisa do termo colisional não é conhecida.

Se $\left(\frac{\partial f_\alpha}{\partial t}\right)_{col} = 0$, porém se a força que age sobre as partículas incluir os campos internos, devido ao movimento de todas as partículas do plasma, além da parte devida aos campos aplicados, teremos a equação de A. A. Vlasov [3].

Por outro lado, quando o termo de colisão é considerado simultaneamente com

as interações coulombianas das partículas carregadas com as outras partículas do sistema, teremos a equação de Fokker-Planck (A. D. Fokker (1887-1972))[3].

A determinação de $\left(\frac{\partial f_\alpha}{\partial t}\right)_{col}$ é feita com base nas seguintes hipóteses:

- primeira hipótese: para um gás rarefeito somente as interações entre os pares de partículas (colisões binárias) são levadas em consideração,
- segunda hipótese: os efeitos das forças externas sobre as partículas durante a colisão são pequenos em comparação com as forças que agem entre as partículas,
- terceira hipótese: em qualquer posição x e tempo t as velocidades de duas partículas não estão correlacionadas. Esta suposição é conhecida com *suposição do caos molecular*,
- quarta hipótese: a variação da função distribuição f_α não é muito grande ao longo de um intervalo de tempo τ^* que é suficientemente grande em comparação com o tempo de duração de uma colisão τ_c , porém suficientemente pequeno em comparação com o tempo médio entre duas colisões τ , isto é, $\tau_c \ll \tau^* \ll \tau$. Logo, a função distribuição f_α é constante ao longo de uma distância comparável ao tamanho das partículas, porém variável ao longo de uma distância comparável ao livre caminho médio.

Considere-se duas partículas do gás cujas velocidades assintóticas pré-colisionais são denotadas por \mathbf{c}_α e \mathbf{c}_α^1 . Na Figura 2.3 a partícula com velocidade \mathbf{c}_α está situada no ponto O, enquanto que a outra partícula está se aproximando do plano segundo um ângulo reto e com velocidade relativa $\mathbf{g}_{\beta\alpha} = \mathbf{c}_\beta - \mathbf{c}_\alpha$. Este movimento relativo é ainda caracterizado pelo parâmetro de impacto b e pelo ângulo azimutal ϵ .

Podemos então dizer que, no intervalo de tempo dt todas as partículas com velocidades entre \mathbf{c}_β e $\mathbf{c}_\beta + d\mathbf{c}_\beta$ e que se encontram no cilindro de colisão de volume $g_{\beta\alpha} dt b db d\epsilon$, irão colidir com as partículas com velocidades entre \mathbf{c}_α e $\mathbf{c}_\alpha + d\mathbf{c}_\alpha$ localizadas no elemento de volume $d\mathbf{x}$ em torno do ponto O. O número de partículas com velocidade entre \mathbf{c}_β e $\mathbf{c}_\beta + d\mathbf{c}_\beta$ no cilindro de colisão é dado por:

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\beta, t) d\mathbf{c}_\beta g_{\beta\alpha} dt b db d\epsilon. \quad (2.14)$$

Essas partículas irão colidir com todas as partículas com velocidades entre \mathbf{c}_α e $\mathbf{c}_\alpha + d\mathbf{c}_\alpha$ e que se encontram no elemento de volume $d\mathbf{x}$ em torno do ponto O, ou seja:

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t) d\mathbf{x} d\mathbf{c}_\alpha. \quad (2.15)$$

Logo, o número total de colisões que ocorrem no elemento de volume $d\mathbf{x}$ e intervalo de tempo dt é dado por:

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\beta, t) d\mathbf{c}_\beta g_{\beta\alpha} dt b db d\epsilon f(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t) d\mathbf{x} d\mathbf{c}_\alpha. \quad (2.16)$$

Se dividirmos a equação (2.15) por $dx dc_\alpha dt$, integrarmos sobre todas as componentes da velocidade \mathbf{c}_β de $-\infty$ a $+\infty$, sobre o ângulo azimutal ϵ de 0 a 2π e sobre todos os valores do parâmetro de impacto b de 0 a $+\infty$, obteremos a densidade do número total de colisões por intervalo de tempo dt , que anula pontos do espaço de fase μ com velocidade \mathbf{c}_α no elemento de volume $d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{x}$:

$$\left(\frac{\partial f_\alpha}{\partial t}\right)_{col}^- = \int f(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\beta, t) f(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t) g_{\beta\alpha} b db d\epsilon dc_\beta. \quad (2.17)$$

Na equação (2.17) representamos somente por um símbolo de integração todas as integrais descritas acima.

Há colisões, porém, que criam pontos com velocidade \mathbf{c}_α no elemento de volume $d\mathbf{x} d\mathbf{c}_\alpha$. Esta criação resulta de colisões de partículas cujas velocidades assintóticas pré-colisionais são \mathbf{c}'_α e \mathbf{c}'_β , velocidades assintóticas pós-colisionais \mathbf{c}_α e \mathbf{c}_β , direção do vetor apsidal $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$, parâmetro de impacto $b' = b$ e ângulo azimutal $\epsilon' = \epsilon + \pi$. Esta colisão é denominada de colisão de restituição, enquanto que a anterior é conhecida como colisão direta (vide Figuras 2.3 e 2.4).

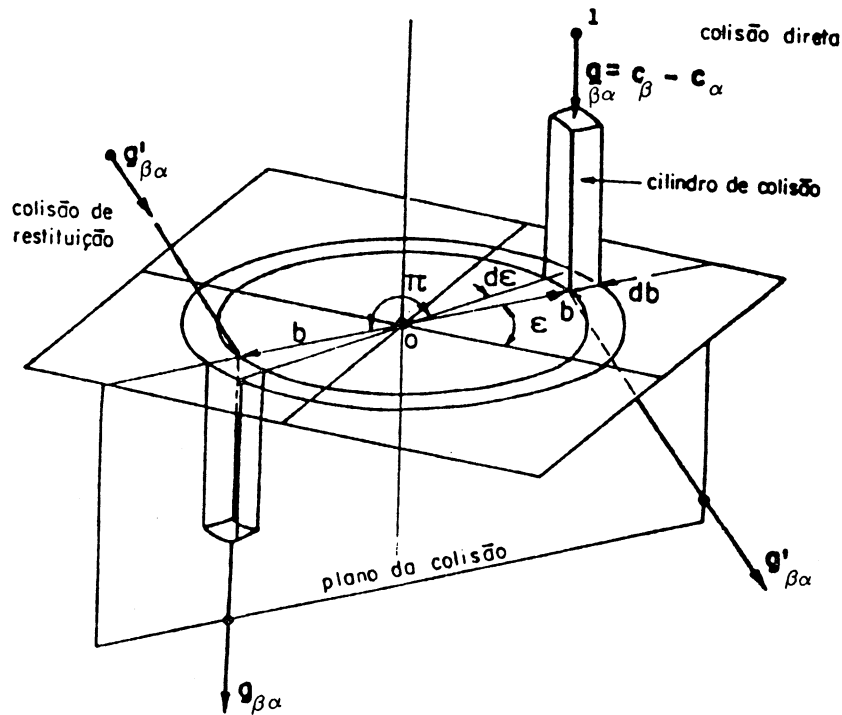


Figura 2.3: Geometria de uma colisão binária para o cálculo de $\left(\frac{\partial f_\alpha}{\partial t}\right)_{col}$.

Tomando-se por base a análise anterior podemos afirmar que a densidade do número total de colisões que ocorrem no elemento de volume dx e tempo dt , para a colisão de restituição é dada por:

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{c}'_{\beta}, t) d\mathbf{c}'_{\beta} g' dt b db d\epsilon f(\mathbf{x}, \mathbf{c}'_{\alpha}, t) d\mathbf{x} d\mathbf{c}'_{\alpha}. \quad (2.18)$$

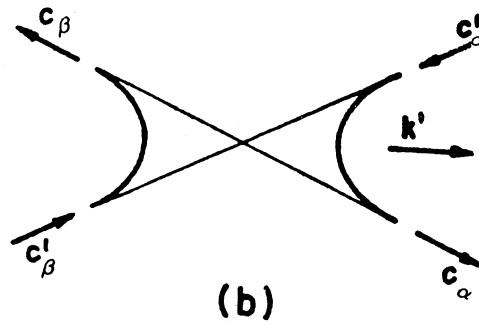
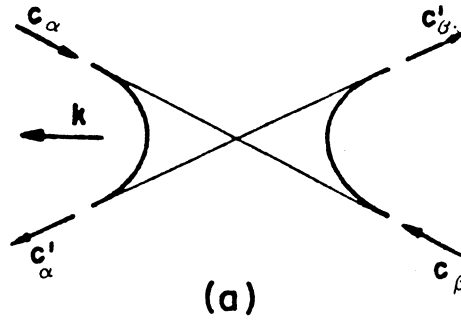


Figura 2.4: (a) Colisão direta; (b) Colisão de restituição.

Da equação (2.7) e do fato que $g'_{\beta\alpha} = g_{\beta\alpha}$, podemos escrever a equação (2.17) na seguinte forma:

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{c}'_{\beta}, t) f(\mathbf{x}, \mathbf{c}'_{\alpha}, t) d\mathbf{x} dt g_{\beta\alpha} b db d\epsilon d\mathbf{c}_{\alpha} d\mathbf{c}_{\beta}. \quad (2.19)$$

Logo, a densidade do número total de colisões por intervalo de tempo dt , que cria pontos no espaço de fase μ com velocidade \mathbf{c}_{α} no elemento de volume $d\mathbf{x} d\mathbf{c}_{\alpha}$ é expressa como:

$$\left(\frac{\partial f_{\alpha}}{\partial t}\right)_{col}^{+} = \int f(\mathbf{x}, \mathbf{c}'_{\beta}, t) f(\mathbf{x}, \mathbf{c}'_{\alpha}, t) g_{\beta\alpha} b db d\epsilon d\mathbf{c}_{\beta}. \quad (2.20)$$

As quatro hipóteses e os argumentos que conduzem às equações (2.17) e (2.20) recebem na literatura a designação alemã de *Stoßzahlansatz* que significa: suposição sobre o número de colisões.

Com base nos argumentos e resultados acima, a equação (2.13), com

$$\left(\frac{\partial f_\alpha}{\partial t}\right)_{col} = \left(\frac{\partial f_\alpha}{\partial t}\right)_{col}^+ - \left(\frac{\partial f_\alpha}{\partial t}\right)_{col}^-$$

toma a forma:

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} + f_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial c_i^\alpha} = \sum_{\beta=1}^{\nu} \int (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta) g_{\beta\alpha} b db d\epsilon dc_\beta. \quad (2.21)$$

A equação (2.21), denominada de equação de Boltzmann é uma equação íntegro-diferencial para a função distribuição f_α , sendo deduzida aqui para o caso de gases monoatômicos. Nela, as seguintes abreviações foram introduzidas:

$$f'_\alpha \equiv f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}'_\alpha, t), \quad f'_\beta \equiv f_\beta(\mathbf{x}, \mathbf{c}'_\beta, t), \quad f_\alpha \equiv f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t), \quad f_\beta \equiv f_\beta(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\beta, t). \quad (2.22)$$

A interação das partículas carregadas com os campos eletromagnéticos é dada pela força de Lorentz f_i^α :

$$f_i^\alpha = \frac{e_\alpha}{m_\alpha} [E_i + (\mathbf{c}_\alpha \times \mathbf{B})_i], \quad (2.23)$$

quando se movem com velocidade \mathbf{c}_α , a carga do constituinte α sendo dada por e_α e sua massa por m_α .

Um plasma consiste de no mínimo duas espécies de partículas com cargas opostas ($\alpha = E$ para os elétrons e $\alpha = I$ para os íons), e para cada uma delas é válida uma equação do tipo (2.21).

A equação de transferência para o constituinte α da mistura é obtida através da multiplicação da equação (2.21) por uma função arbitrária $\psi_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)$ e integração da equação resultante sobre todos os valores de \mathbf{c}_α . Obtém-se:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \int \psi_\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha + \frac{\partial}{\partial x_i} \int \psi_\alpha c_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha \\ & - \int \left[\frac{\partial \psi_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial x_i} + \frac{e_\alpha}{m_\alpha} [E_i + (\mathbf{c}_\alpha \times \mathbf{B})_i] \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial c_i^\alpha} \right] f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha \\ & = \sum_{\beta=1}^{\nu} \int (\psi'_\alpha - \psi_\alpha) f_\alpha f'_\beta g_{\beta\alpha} b db d\epsilon dc_\beta^1 d\mathbf{c}_\alpha, \end{aligned} \quad (2.24)$$

considerando-se o resultado:

$$\int \frac{\partial \psi_\alpha f_i^\alpha f_\alpha}{\partial c_i^\alpha} d\mathbf{c}_i^\alpha = \oint \psi f_i^\alpha f_\alpha e_i dS = 0, \quad (2.25)$$

onde e_i é o vetor unitário e dS o elemento de área de uma superfície que está situada em pontos infinitamente distantes no espaço das velocidades. A nulidade da integral na equação acima resulta do fato de que a função distribuição f_α decresce rapidamente para grandes valores de \mathbf{c}_α .

A função distribuição é uma descrição microscópica de um sistema. Uma descrição macroscópica se faz pela especificação de valores médios de propriedades do sistema tais como densidade, velocidade, tensor pressão, fluxo de calor, etc.

As equações de balanço podem ser obtidas a partir da equação de transporte (2.24), fazendo com que ψ_α assuma os seguintes valores: m_α , $m_\alpha c_i^\alpha$, $m_\alpha C_i^\alpha C_j^\alpha$, $m_\alpha C_i^\alpha C_\alpha^2/2$, fornecendo as equações de balanço de densidade de massa parcial ρ_α , densidade de momento linear parcial $\rho_\alpha v_i^\alpha$, tensor pressão parcial p_{ij}^α e fluxo de calor parcial q_i^α , respectivamente. Nestas condições temos:

$$\rho_\alpha = \int m_\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \quad (2.26)$$

$$\rho_\alpha v_i^\alpha = \int m_\alpha c_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \quad (2.27)$$

$$p_{ij}^\alpha = \int m_\alpha C_i^\alpha C_j^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \quad (2.28)$$

$$q_i^\alpha = \int \frac{1}{2} m_\alpha C_\alpha^2 C_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha. \quad (2.29)$$

Outros momentos da função distribuição são:

$$p_{ijk}^\alpha = \int m_\alpha C_i^\alpha C_j^\alpha C_k^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \quad (2.30)$$

$$p_{ijjk}^\alpha = \int m_\alpha C_i^\alpha C_j^\alpha C_j^\alpha C_k^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha. \quad (2.31)$$

A velocidade peculiar C_i^α é definida através da relação:

$$C_i^\alpha = c_i^\alpha - v_i^\alpha. \quad (2.32)$$

A partir das equações (2.26) e (2.27), temos que:

$$\int m_\alpha C_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha = 0. \quad (2.33)$$

Para a mistura, temos que:

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \rho_\alpha = \rho, \quad (2.34)$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \rho_\alpha v_i^\alpha = \rho v_i, \quad (2.35)$$

onde ρ é a densidade da mistura e v_i sua velocidade.

A partir da definição da velocidade do constituinte α e da velocidade da mistura, definimos:

$$u_i^\alpha = v_i^\alpha - v_i \quad \text{é a velocidade de difusão do constituinte } \alpha, \quad (2.36)$$

$$J_i^\alpha = \rho_\alpha u_i^\alpha \quad \text{é o fluxo de difusão do constituinte } \alpha, \quad (2.37)$$

$$J_i = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{e_\alpha}{m_\alpha} J_i^\alpha \quad \text{é o vetor corrente elétrica.} \quad (2.38)$$

Para a velocidade de difusão vale a seguinte relação:

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \rho_\alpha u_i^\alpha = 0, \quad (2.39)$$

isto é, que existem $\nu - 1$ velocidades de difusão linearmente independentes.

Portanto, obtemos as seguintes equações de balanço:

- Equação de balanço de densidade de massa parcial ($\psi_\alpha = m_\alpha$):

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial \rho_\alpha v_i^\alpha}{\partial x_i} = 0. \quad (2.40)$$

A densidade de produção de massa do constituinte α é nula, pois o termo de colisão da equação de Boltzmann não considera as reações químicas.

- Equação de balanço de densidade de momento linear parcial ($\psi_\alpha = m_\alpha c_i^\alpha$):

$$\rho_\alpha \frac{\partial v_i^\alpha}{\partial t} + \rho_\alpha v_j^\alpha \frac{\partial v_i^\alpha}{\partial x_j} + \frac{\partial p_{ij}^\alpha}{\partial x_j} = \frac{e_\alpha \rho_\alpha}{m_\alpha} [E_i + (\mathbf{v}^\alpha \times \mathbf{B})_i] + P_i^\alpha, \quad (2.41)$$

onde:

$$P_i^\alpha = \sum_{\beta=1}^{\nu} \int m_\alpha (c_i^{\alpha'} - c_i^\alpha) f_\alpha f_\beta^1 g_{\beta\alpha} b db d\epsilon d\mathbf{c}_\beta^1 d\mathbf{c}_\alpha \quad (2.42)$$

representa a densidade de produção de momento linear do constituinte α devido às forças de interação entre os constituintes da mistura.

- Equação de balanço do tensor pressão parcial ($\psi_\alpha = m_\alpha C_i^\alpha C_j^\alpha$):

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_{ij}^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial v_k^\alpha p_{ij}^\alpha}{\partial x_k} + 2p_{k(i}^\alpha \frac{\partial v_{j)}^\alpha}{\partial x_k} + \frac{\partial p_{<ijk>}^\alpha}{\partial x_k} + \frac{4}{5} \frac{\partial q_i^\alpha}{\partial x_j} + \frac{2}{5} \frac{\partial q_k^\alpha}{\partial x_k} \delta_{ij} \\ = P_{ij}^\alpha + \frac{2e_\alpha}{m_\alpha} p_{k(i}^\alpha \epsilon_{j)kl} B_l, \end{aligned} \quad (2.43)$$

onde:

$$P_{ij}^\alpha = \sum_{\beta=1}^{\nu} \int m_\alpha (C_i^{\alpha'} C_j^{\alpha'} - C_i^\alpha C_j^\alpha) f_\alpha f_\beta^1 g_{\beta\alpha} b db d\epsilon d\mathbf{c}_\beta^1 d\mathbf{c}_\alpha, \quad (2.44)$$

$$p_{<ijk>}^\alpha = p_{ijk}^\alpha - \frac{2}{5} (q_i^\alpha \delta_{jk} + q_j^\alpha \delta_{ik} + q_k^\alpha \delta_{ij}). \quad (2.45)$$

- Equação de balanço de fluxo de calor parcial ($\psi_\alpha = m_\alpha C_i^\alpha C_\alpha^2/2$):

$$\begin{aligned} & \frac{\partial q_i^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial q_i^\alpha v_j^\alpha}{\partial x_j} + \frac{1}{2} \frac{\partial p_{ijjk}^\alpha}{\partial x_k} + p_{\langle ijk \rangle}^\alpha \frac{\partial v_j^\alpha}{\partial x_k} + \frac{2}{5} q_j^\alpha \frac{\partial v_j^\alpha}{\partial x_i} + \frac{7}{5} q_j^\alpha \frac{\partial v_i^\alpha}{\partial x_j} \\ & + \frac{2}{5} q_i^\alpha \frac{\partial v_k^\alpha}{\partial x_k} - \frac{p_{ij}^\alpha}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_{jk}^\alpha}{\partial x_k} - \frac{p_{rr}^\alpha}{2\rho_\alpha} \frac{\partial p_{ik}^\alpha}{\partial x_k} = Q_i^\alpha - \frac{3}{2} \frac{p_{(ij}^\alpha P_j^\alpha)}{\rho_\alpha} + \frac{e_\alpha}{m_\alpha} \epsilon_{ijk} B_k q_j^\alpha, \end{aligned} \quad (2.46)$$

onde:

$$Q_i^\alpha = \sum_{\beta=1}^{\nu} \int \frac{1}{2} m_\alpha (C_\alpha^{2i} C_i^{\alpha'} - C_\alpha^2 C_i^\alpha) f_\alpha f_\beta^1 g_{\beta\alpha} b db d\epsilon d\mathbf{c}_\beta^1 d\mathbf{c}_\alpha, \quad (2.47)$$

sendo que na obtenção da equação (2.46) utilizamos o resultado (2.43).

Da conservação da densidade de momentum total e da energia total, temos que:

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} P_i^\alpha = 0, \quad (2.48)$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} P_{ii}^\alpha = 0. \quad (2.49)$$

Além disso, a estrutura do sistema (2.40), (2.41), (2.43) e (2.46) mostra que o fluxo em uma equação é sempre igual à densidade na próxima equação. Isto significa que a densidade de energia ϵ_α é relacionada ao traço de p_{ii}^α através da relação:

$$\epsilon_\alpha = \frac{1}{2\rho_\alpha} p_{ii}^\alpha = \frac{3}{2} \frac{p_\alpha}{\rho_\alpha}, \quad (2.50)$$

que é válida para gases ideais monoatômicos, onde p_α , ϵ_α e ρ_α são, respectivamente, a pressão parcial, a energia interna específica parcial e a densidade de massa parcial.

No entanto, a equação de Boltzmann não é a única equação cinética utilizada na teoria de transporte em plasmas. Há quatro equações cinéticas utilizadas: equação de Boltzmann, de Landau, de Balescu-Lenard e equações cinéticas acopladas, sendo útil uma pequena comparação entre elas.

A equação de Boltzmann é a base da teoria cinética de gases neutros, e foi a primeira equação cinética utilizada no cálculo de coeficientes de transporte em plasmas (Chapman e Cowling 1952). Seu uso com um potencial coulombiano conduz a dificuldades de convergência a longas distâncias. Por outro lado, a equação de Boltzmann é ainda a ferramenta básica na teoria de gases fracamente ionizados.

A equação de Landau faz uso de um modelo de colisão que leva em conta o longo alcance das forças coulombianas de uma maneira mais adequada que feito pela equação de Boltzmann, sendo que a equação de Balescu-Lenard dá uma descrição mais correta das interações de longo alcance num plasma.

Há algumas equações cinéticas compostas, que foram propostas independentemente por Hubbard (1961), Kihara e Aono (1971), Kleinsmith (1976,1977) e por Mondt (1979). Elas combinam as características das três equações prévias utilizando algum tipo de interpolação que assegure a convergência, tanto para pequenos como para grandes distâncias.

2.2 Teoria Termodinâmica de Misturas de ν Gases Ideais

O objetivo da termodinâmica estendida de uma mistura de ν gases ideais monoatômicos é a determinação de 13ν campos escalares:

$$\begin{aligned}\rho_\alpha &= \text{densidade de massa parcial,} \\ v_i^\alpha &= \text{velocidade parcial,} \\ p_{ij}^\alpha &= \text{tensor pressão parcial,} \\ q_i^\alpha &= \text{fluxo de calor parcial.}\end{aligned}\tag{2.51}$$

Nesta teoria exploramos o princípio da indiferença ao referencial e o princípio da entropia, conduzindo-nos a equações constitutivas lineares, que, a menos de constantes desconhecidas, são as mesmas daquelas obtidas pela teoria cinética.

Para atingir este objetivo, são necessárias equações de balanço, as quais serão fornecidas pelo conjunto de equações (2.40), (2.41), (2.43) e (2.46). Entretanto, este conjunto de equações não serve como equações de campo para os campos básicos $(\rho_\alpha, v_i^\alpha, p_{ij}^\alpha, q_i^\alpha)$ porque campos adicionais surgiram, como:

$$p_{\langle ij k \rangle}^\alpha, p_{ijjk}^\alpha, P_i^\alpha, P_{ij}^\alpha, Q_i^\alpha.\tag{2.52}$$

Denotando os campos (2.52) genericamente por C^α e supondo que são quantidades constitutivas que dependem dos campos básicos (2.51), obtemos:

$$C^\alpha = \hat{C}^\alpha(\rho_\beta, v_i^\beta, p_{ij}^\beta, q_i^\beta), \quad (\beta = 1, 2, \dots, \nu).\tag{2.53}$$

Se as funções constitutivas \hat{C}^α forem conhecidas explicitamente, podemos inserir (2.53) nas equações de balanço (2.40), (2.41), (2.43) e (2.46) e portanto obter um conjunto de equações de campo para os campos básicos (2.51). Cada solução desse conjunto é chamada de processo termodinâmico.

Restringiremos a generalidade da relação (2.53) através das seguintes considerações:

- princípio da indiferença ao referencial,
- princípio da entropia,
- teoria linearizada.

2.2.1 Exploração do Princípio da Indiferença ao Referencial

Também chamado de princípio da objetividade ou isotropia do espaço, este princípio foi introduzido por A. L. Cauchy (1789-1857), S. Zaremba (1863-1942) e G. A. Jaumann (1863-1924) em mecânica dos sólidos. Ele estabelece que as equações constitutivas devem ser invariantes em relação ao estado de movimento de seus sistemas de referência. Formulada em termos matemáticos, a objetividade requer que as equações constitutivas sejam invariantes em relação à transformações euclidianas:

$$x_i^* = O_{ij}(t) x_j + b_i(t) \quad (2.54)$$

onde x_i e x_i^* são coordenadas do ponto material com relação aos eixos cartesianos em repouso em dois referenciais Euclidianos, $O_{ij}(t)$ é uma matriz ortogonal dependente do tempo e $b_i(t)$ a distância entre as origens dos dois referenciais, um deles inercial e o outro não inercial.

Se um tensor se transforma da seguinte maneira:

$$A_{ijk\dots}^* = O_{i\alpha} O_{j\beta} O_{k\gamma} \dots A_{\alpha\beta\gamma} \quad (2.55)$$

com relação à transformação (2.54), ele é dito ser um tensor objetivo, para uma matriz ortogonal própria.

O princípio da objetividade postula que as funções termodinâmicas como energia interna parcial, por exemplo, se transformam como escalares objetivos, isto é, permanecem invariantes, enquanto que o fluxo de calor parcial e o fluxo de entropia parcial se transformam como vetores objetivos e o tensor pressão parcial como tensor objetivo:

$$\begin{aligned} \epsilon_\alpha^* &= \epsilon_\alpha, \\ q_i^{\alpha*} &= O_{ij} q_j^\alpha, \\ \phi_i^{\alpha*} &= O_{ij} \phi_j^\alpha, \\ p_{ij}^{\alpha*} &= O_{ik} O_{jl} p_{kl}^\alpha. \end{aligned} \quad (2.56)$$

Um exemplo de quantidade não objetiva é a velocidade, que se transforma como:

$$v_i^* = O_{ij} v_j + \dot{O}_{ij} x_j + \dot{b}_i \quad (2.57)$$

que claramente não é um vetor objetivo, devido à presença de dois termos adicionais do lado direito. A aceleração também não é um vetor objetivo e portanto a lei de Newton do movimento na mecânica racional não envolve quantidades objetivas. Como consequência, passando de um referencial inercial para um não inercial, a forma da lei de Newton deve ser modificada, substituindo-se os termos não objetivos da aceleração pela soma de quatro termos: a aceleração relativa,

de Coriolis, centrífuga e de Euler. Individualmente, cada termo não é objetivo, mas sua soma é e portanto a equação de movimento é objetiva, dependendo do sistema de referência via velocidade angular. Portanto:

$$\dot{v}_i^* - O_{ij}\dot{v}_j = 2W_{ij}(v_j^* - \dot{b}_j) - W_{ij}^2(x_j^* - b_j) + \dot{W}_{ij}(x_j^* - b_j) + \ddot{b}_i, \quad (2.58)$$

onde o primeiro termo desta soma é a aceleração de Coriolis, o segundo a aceleração centrífuga, a aceleração de Euler dada pelo terceiro termo e a aceleração devido à translação relativa sendo dada pelo último termo. Nesta equação $W_{ij} = \dot{O}_{ik}O_{jk} = -W_{ji}$ é a matriz da velocidade angular de um referencial com relação ao referencial inercial.

O princípio da indiferença ao referencial requer que as funções constitutivas \hat{C}^α tenham a mesma forma em ambos os referenciais, inerciais ou não. Da exploração deste princípio segue-se que as funções constitutivas \hat{C}^α não podem depender das velocidades parciais v_i^α , mas somente das velocidades relativas:

$$V_i^\alpha = v_i^\alpha - v_i^\nu. \quad (2.59)$$

Então:

$$C^\alpha = \hat{C}^\alpha(\rho_\alpha, V_i^\alpha, p_{ij}^\alpha, q_i^\alpha), \quad (\alpha = 1, 2, \dots, \nu). \quad (2.60)$$

2.2.2 O Princípio da Entropia

O princípio da entropia pode ser estabelecido da seguinte maneira:

- a entropia é uma quantidade aditiva tal que pode ser escrita uma equação de balanço da forma:

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(h v_k + \phi_k) = \sigma, \quad (2.61)$$

- a densidade de entropia $h = \rho \eta$ e o fluxo de entropia ϕ_k são quantidades constitutivas que dependem dos campos básicos $(\rho_\alpha, v_i^\alpha, p_{ij}^\alpha, q_i^\alpha)$. Esta dependência é limitada pelo princípio da indiferença ao referencial, informando-nos que a dependência é da forma:

$$(h, \phi_k) = \hat{H}(\rho_\alpha, V_i^\alpha, p_{ij}^\alpha, q_i^\alpha), \quad (2.62)$$

- a produção de entropia σ é positiva semi-definida para todos os processos termodinâmicos:

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(h v_k + \phi_k) \geq 0. \quad (2.63)$$

A desigualdade entrópica acima não é válida para todos os campos (2.51), mas somente para aqueles que são soluções das equações de campo. I- Shih Liu (1943-) [23] mostrou como as restrições podem ser levadas em conta através do uso de multiplicadores de Lagrange.

É construída uma desigualdade maior, multiplicando-se cada equação de balanço (2.40), (2.41), (2.43) e (2.46) por um multiplicador de Lagrange da forma $\Lambda^\alpha, \Lambda_i^\alpha, \Lambda_{ij}^\alpha, \lambda_i^\alpha$, somando-se sobre todos os componentes $\alpha = 1, 2, \dots, \nu$ e subtraindo-os da desigualdade (2.63):

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (h v_k + \phi_k) - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \Lambda^\alpha \left[\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial \rho_\alpha v_i^\alpha}{\partial x_i} \right] \\
& - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \Lambda_i^\alpha \left[\rho_\alpha \left(\frac{\partial v_i^\alpha}{\partial t} + v_j^\alpha \frac{\partial v_i^\alpha}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial p_{ij}^\alpha}{\partial x_j} - \frac{e_\alpha \rho_\alpha}{m_\alpha} [E_i + (\mathbf{v}^\alpha \times \mathbf{B})_i] - P_i^\alpha \right] \\
& - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \Lambda_{ij}^\alpha \left[\frac{\partial p_{ij}^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial p_{ij}^\alpha v_k^\alpha}{\partial x_k} + 2 p_{k(i}^\alpha \frac{\partial v_{j)}^\alpha}{\partial x_k} + \frac{\partial p_{\langle ij k \rangle}^\alpha}{\partial x_k} \right. \\
& \quad \left. + \frac{4}{5} \frac{\partial q_{(i}^\alpha}{\partial x_j)} + \frac{2}{5} \frac{\partial q_k^\alpha}{\partial x_k} \delta_{ij} - P_{ij}^\alpha - 2 \frac{e_\alpha}{m_\alpha} p_{k(i}^\alpha \epsilon_{j)kl} B_l \right] \\
& - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \lambda_i^\alpha \left[\frac{\partial q_i^\alpha}{\partial t} + \frac{\partial q_i^\alpha v_k^\alpha}{\partial x_k} + \frac{1}{2} \frac{\partial p_{ijjk}^\alpha}{\partial x_k} + p_{\langle ij k \rangle}^\alpha \frac{\partial v_j^\alpha}{\partial x_k} + \frac{2}{5} q_j^\alpha \frac{\partial v_j^\alpha}{\partial x_i} \right. \\
& \quad \left. + \frac{7}{5} q_j^\alpha \frac{\partial v_i^\alpha}{\partial x_j} + \frac{2}{5} q_i^\alpha \frac{\partial v_k^\alpha}{\partial x_k} - \frac{p_{ij}^\alpha}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_{jk}^\alpha}{\partial x_k} - \frac{1}{2} \frac{p_{jj}^\alpha}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_{ik}^\alpha}{\partial x_k} \right. \\
& \quad \left. - Q_i^\alpha + \frac{3}{2 \rho_\alpha} p_{(ij}^\alpha P_{j)}^\alpha - \frac{e_\alpha}{m_\alpha} \epsilon_{ijk} B_k q_j^\alpha \right] \geq 0. \tag{2.64}
\end{aligned}$$

De acordo com o lema de Liu [23], a desigualdade (2.64) é válida para cada solução $(\rho_\alpha, v_i^\alpha, p_{ij}^\alpha, q_i^\alpha)$ das equações de balanço (2.40), (2.41), (2.43) e (2.46), então a nova desigualdade é válida para campos arbitrários $(\rho_\alpha, v_i^\alpha, p_{ij}^\alpha, q_i^\alpha)$. Os Λ 's dependem dos campos $(\rho_\alpha, v_i^\alpha, p_{ij}^\alpha, q_i^\alpha)$.

Inserindo as equações constitutivas (2.60) na desigualdade (2.64), concluímos que a desigualdade resultante é explicitamente linear nas derivadas:

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t}, \frac{\partial v_i^\alpha}{\partial t}, \frac{\partial p_{ij}^\alpha}{\partial t}, \frac{\partial q_i^\alpha}{\partial t}, \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial x_i}, \frac{\partial v_i^\alpha}{\partial x_j}, \frac{\partial p_{ij}^\alpha}{\partial x_k}, \frac{\partial q_i^\alpha}{\partial x_j}. \tag{2.65}$$

Já que a desigualdade (2.64) vale para quaisquer campos

$$(\rho_\alpha, v_i^\alpha, p_{ij}^\alpha, q_i^\alpha), \tag{2.66}$$

vale também para campos arbitrários das derivadas (2.65).

A desigualdade (2.64) (da forma $Ax + B \geq 0$) poderia ser violada a menos que $A = 0$, ou seja, que os coeficientes dessas derivadas fossem nulos:

$$\frac{\partial h}{\partial \rho_\alpha} = \Lambda_\alpha, \quad (2.67)$$

$$\frac{\partial h}{\partial V_i^\alpha} = \rho_\alpha \Lambda_i^\alpha \quad (\alpha = 1, 2, \dots, \nu - 1), \quad (2.68)$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu-1} \frac{\partial h}{\partial V_i^\alpha} = -\rho_\nu \Lambda_i^\nu, \quad (2.69)$$

$$\frac{\partial h}{\partial p_{ij}^\alpha} = \Lambda_{ij}^\alpha, \quad (2.70)$$

$$\frac{\partial h}{\partial q_i^\alpha} = \lambda_i^\alpha, \quad (2.71)$$

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial \rho_\alpha} = \sum_{\beta=1}^{\nu} \left(\Lambda_{rs}^\beta \frac{\partial p_{\langle rsk \rangle}^\beta}{\partial \rho_\alpha} + \frac{1}{2} \lambda_r^\beta \frac{\partial p_{rssk}^\beta}{\partial \rho_\alpha} \right) + \left(\Lambda^\alpha - \frac{h}{\rho} \right) u_k^\alpha, \quad (2.72)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_k}{\partial V_i^\alpha} &= \sum_{\beta=1}^{\nu} \left(\Lambda_{rs}^\beta \frac{\partial p_{\langle rsk \rangle}^\beta}{\partial V_i^\alpha} + \frac{1}{2} \lambda_r^\beta \frac{\partial p_{rssk}^\beta}{\partial V_i^\alpha} \right) \\ &+ \rho_\alpha \Lambda_i^\alpha u_k^\alpha + 2 \Lambda_{ri}^\alpha p_{kr}^\alpha + \lambda_r^\alpha p_{\langle rik \rangle}^\alpha + \frac{2}{5} \lambda_k^\alpha q_i^\alpha + \frac{7}{5} \lambda_i^\alpha q_k^\alpha \\ &+ \left(\rho_\alpha \Lambda^\alpha + \Lambda_{rs}^\alpha p_{rs}^\alpha + \frac{7}{5} \lambda_r^\alpha q_r^\alpha - \frac{h \rho_\alpha}{\rho} \right) \delta_{ik}, \quad (\alpha = 1, 2, \dots, \nu - 1), \end{aligned} \quad (2.73)$$

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha=1}^{\nu-1} \frac{\partial \phi_k}{\partial V_i^\alpha} &= \sum_{\alpha,\beta=1}^{\nu-1,\nu} \left(\Lambda_{rs}^\beta \frac{\partial p_{\langle rsk \rangle}^\beta}{\partial V_i^\alpha} + \frac{1}{2} \lambda_r^\beta \frac{\partial p_{rssk}^\beta}{\partial V_i^\alpha} \right) - \rho_\nu \Lambda_i^\nu u_k^\nu - \lambda_r^\nu p_{\langle rik \rangle}^\nu \\ &- 2 \Lambda_{ri}^\nu p_{kr}^\nu - \frac{2}{5} \lambda_k^\nu q_i^\nu - \frac{7}{5} \lambda_i^\nu q_k^\nu - \left(\rho_\nu \Lambda^\nu + \Lambda_{rs}^\nu p_{rs}^\nu + \frac{7}{5} \lambda_r^\nu q_r^\nu - \frac{\rho_\nu h}{\rho} \right) \delta_{ik}, \end{aligned} \quad (2.74)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_k}{\partial p_{ij}^\alpha} &= \sum_{\beta=1}^{\nu} \left(\Lambda_{rs}^\beta \frac{\partial p_{\langle rsk \rangle}^\beta}{\partial p_{ij}^\alpha} + \frac{1}{2} \lambda_r^\beta \frac{\partial p_{rssk}^\beta}{\partial p_{ij}^\alpha} \right) \\ &+ \Lambda_{(i}^\alpha \delta_{j)k} + \Lambda_{ij}^\alpha u_k^\alpha - \frac{\lambda_r^\alpha}{\rho_\alpha} p_{r(i}^\alpha \delta_{j)k} - \frac{1}{2} \frac{p_{rr}^\alpha}{\rho_\alpha} \lambda_{(i}^\alpha \delta_{j)k}, \end{aligned} \quad (2.75)$$

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial q_i^\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left(\Lambda_{rs}^\beta \frac{\partial p_{\langle rsk \rangle}^\beta}{\partial q_i^\alpha} + \frac{1}{2} \lambda_r^\beta \frac{\partial p_{rssk}^\beta}{\partial q_i^\alpha} \right) + \frac{4}{5} \Lambda_{ik}^\alpha + \frac{2}{5} \Lambda_{rr}^\alpha \delta_{ik} + \lambda_i^\alpha u_k^\alpha. \quad (2.76)$$

A desigualdade residual tem a forma:

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha=1}^{\nu} \Lambda_i^\alpha \left[P_i^\alpha + \rho_\alpha \frac{e_\alpha}{m_\alpha} (E_i + (\mathbf{v}^\alpha \times \mathbf{B}_i)) \right] \\ & + \sum_{\alpha=1}^{\nu} \Lambda_{ij}^\alpha \left[P_{ij}^\alpha + 2 \frac{e_\alpha}{m_\alpha} p_{k(i}^\alpha \epsilon_{j)kl} B_l \right] \\ & + \sum_{\alpha=1}^{\nu} \lambda_i^\alpha \left[Q_i^\alpha - \frac{3}{2\rho_\alpha} p_{(ij}^\alpha P_{j)}^\alpha + \frac{e_\alpha}{m_\alpha} \epsilon_{ijk} B_k q_j^\alpha \right] \geq 0. \end{aligned} \quad (2.77)$$

Se somarmos cada uma das equações (2.68) e (2.69) sobre todos os $\alpha = 1, 2, \dots, \nu - 1$ e subtraímos as duas equações resultantes, obteremos:

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \rho_\alpha \Lambda_i^\alpha = 0, \quad (2.78)$$

Da mesma maneira, para as equações (2.73) e (2.74) temos que:

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left(\rho_\alpha \Lambda^\alpha + \Lambda_{rs}^\alpha p_{rs}^\alpha + \frac{7}{5} \lambda_r^\alpha q_r^\alpha - \frac{\rho_\alpha}{\rho} h \right) \delta_{ik} \\ & + \rho_\alpha \Lambda_i^\alpha u_k^\alpha + 2 \Lambda_{ri}^\alpha p_{kr}^\alpha + \lambda_r^\alpha p_{<rik>}^\alpha + \frac{2}{5} \lambda_k^\alpha q_i^\alpha + \frac{7}{5} \lambda_i^\alpha q_k^\alpha = 0. \end{aligned} \quad (2.79)$$

Tomando o traço, a parte simétrica sem traço e a parte antissimétrica da equação (2.79), obtemos:

$$h = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[\rho_\alpha \Lambda^\alpha + \frac{5}{3} \Lambda_{rs}^\alpha p_{rs}^\alpha + 2 \lambda_k^\alpha q_k^\alpha + \frac{1}{3} \rho_\alpha \Lambda_k^\alpha u_k^\alpha \right], \quad (2.80)$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[\rho_\alpha \Lambda_{<i}^\alpha u_{k>}^\alpha + 2 \Lambda_{r<i}^\alpha p_{k>r}^\alpha + \lambda_r^\alpha p_{<rik>}^\alpha + \frac{9}{5} \lambda_{<i}^\alpha q_{k>}^\alpha \right] = 0, \quad (2.81)$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[\rho_\alpha \Lambda_{[i}^\alpha u_{k]}^\alpha + 2 \Lambda_{r[i}^\alpha p_{k]r}^\alpha + \lambda_{[i}^\alpha q_{k]}^\alpha \right] = 0. \quad (2.82)$$

Utilizando-se a expressão (2.78) e o conjunto de equações (2.80)- (2.82), podemos escrever a desigualdade residual (2.77) como:

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[\Lambda_i^\alpha P_i^\alpha + \Lambda_{ij}^\alpha P_{ij}^\alpha + \lambda_i^\alpha \left(Q_i^\alpha - \frac{3}{2\rho_\alpha} p_{(ij}^\alpha P_{j)}^\alpha \right) \right] \\ & + \sum_{\alpha=1}^{\nu-1} \rho_\alpha \Lambda_i^\alpha \left(\frac{e_\alpha}{m_\alpha} E_i - \frac{e_\nu}{m_\nu} E_i \right) \geq 0. \end{aligned} \quad (2.83)$$

Das equações (2.67)-(2.76), constatamos que os multiplicadores de Lagrange não dependem da força externa específica $\frac{e_\alpha}{m_\alpha} E_i$. Consequentemente, a desigualdade (2.83) é linear em $\left(\frac{e_\alpha}{m_\alpha} E_i - \frac{e_\nu}{m_\nu} E_i\right)$ e poderia ser violada a menos que os multiplicadores de Lagrange Λ_i^α fossem nulos para todo $\alpha = 1, 2, \dots, \nu - 1$. Utilizando as equações (2.68), (2.69) e (2.78), obtemos:

$$\Lambda_i^\alpha = 0, \quad \forall \alpha = 1, 2, \dots, \nu, \quad \frac{\partial h}{\partial V_i^\alpha} = 0, \quad \forall \alpha = 1, 2, \dots, \nu - 1, \quad (2.84)$$

isto é, os multiplicadores de Lagrange Λ_i^α são nulos e a densidade de entropia h não depende das velocidades relativas V_i^α .

Com o resultado (2.84), as equações (2.67)-(2.76), (2.80)-(2.83) sofrem alterações e tomam a seguinte forma:

$$\frac{\partial h}{\partial \rho_\alpha} = \Lambda_\alpha, \quad \frac{\partial h}{\partial V_i^\alpha} = 0, \quad \frac{\partial h}{\partial p_{ij}^\alpha} = \Lambda_{ij}^\alpha, \quad \frac{\partial h}{\partial q_i^\alpha} = \lambda_i^\alpha, \quad (2.85)$$

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial \rho_\alpha} = \sum_{\beta=1}^{\nu} \left(\Lambda_{rs}^\beta \frac{\partial p_{\langle rsk \rangle}^\beta}{\partial \rho_\alpha} + \frac{1}{2} \lambda_r^\beta \frac{\partial p_{rssk}^\beta}{\partial \rho_\alpha} \right) + \left(\Lambda^\alpha - \frac{h}{\rho} \right) u_k^\alpha, \quad (2.86)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_k}{\partial V_i^\alpha} &= \sum_{\beta=1}^{\nu} \left(\Lambda_{rs}^\beta \frac{\partial p_{\langle rsk \rangle}^\beta}{\partial V_i^\alpha} + \frac{1}{2} \lambda_r^\beta \frac{\partial p_{rssk}^\beta}{\partial V_i^\alpha} \right) + 2 \Lambda_{ri}^\alpha p_{kr}^\alpha + \lambda_r^\alpha p_{\langle rik \rangle}^\alpha \\ &+ \frac{2}{5} \lambda_k^\alpha q_i^\alpha + \frac{7}{5} \lambda_i^\alpha q_k^\alpha + \left(\rho_\alpha \Lambda^\alpha + \Lambda_{rs}^\alpha p_{rs}^\alpha + \frac{7}{5} \lambda_r^\alpha q_r^\alpha - h \frac{\rho_\alpha}{\rho} \right) \delta_{ik}, \end{aligned} \quad (2.87)$$

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial p_{ij}^\alpha} = \sum_{\beta=1}^{\nu} \left(\Lambda_{rs}^\beta \frac{\partial p_{\langle rsk \rangle}^\beta}{\partial p_{ij}^\alpha} + \frac{1}{2} \lambda_r^\beta \frac{\partial p_{rssk}^\beta}{\partial p_{ij}^\alpha} \right) + \Lambda_{ij}^\alpha u_k^\alpha - \frac{\lambda_r^\alpha}{\rho_\alpha} p_{r(i}^\alpha \delta_{j)k} - \frac{1}{2} \frac{p_{rr}^\alpha}{\rho_\alpha} \lambda_{(i}^\alpha \delta_{j)k}, \quad (2.88)$$

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial q_i^\alpha} = \sum_{\beta=1}^{\nu} \left(\Lambda_{rs}^\beta \frac{\partial p_{\langle rsk \rangle}^\beta}{\partial q_i^\alpha} + \frac{1}{2} \lambda_r^\beta \frac{\partial p_{rssk}^\beta}{\partial q_i^\alpha} \right) + \frac{4}{5} \Lambda_{ik}^\alpha + \frac{2}{5} \Lambda_{rr}^\alpha \delta_{ik} + \lambda_i^\alpha u_k^\alpha, \quad (2.89)$$

$$h = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[\rho_\alpha \Lambda^\alpha + \frac{5}{3} \Lambda_{rs}^\alpha p_{rs}^\alpha + 2 \lambda_k^\alpha q_k^\alpha \right], \quad (2.90)$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[2 \Lambda_{r\langle i}^\alpha p_{k\rangle r}^\alpha + \lambda_r^\alpha p_{\langle rik \rangle}^\alpha + \frac{9}{5} \lambda_{\langle i}^\alpha q_{k\rangle}^\alpha \right] = 0, \quad (2.91)$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[2 \Lambda_{r[i}^\alpha p_{k]r}^\alpha + \lambda_{[i}^\alpha q_{k]}^\alpha \right] = 0, \quad (2.92)$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[\Lambda_{ij}^\alpha P_{ij}^\alpha + \lambda_i^\alpha \left(Q_i^\alpha - \frac{3}{2 \rho_\alpha} p_{(ij}^\alpha P_{j)}^\alpha \right) \right] \geq 0. \quad (2.93)$$

2.2.3 A Representação das Equações Constitutivas

Já que estamos interessados numa teoria linear, nós supomos que as equações constitutivas para:

$$p_{\langle ijk \rangle}^\alpha, p_{ijjk}^\alpha, P_i^\alpha, P_{ij}^\alpha, Q_i^\alpha \quad (2.94)$$

sejam lineares nas variáveis $p_{\langle ij \rangle}^\alpha$ (deviante do tensor pressão parcial), q_i^α (fluxo de calor parcial) e V_i^α (velocidade relativa parcial).

Da equação (2.86), vemos que $\frac{\partial \phi_k}{\partial \rho_\alpha}$ tem um termo dado por:

$$\lambda_r^\beta \frac{\partial p_{rssk}^\beta}{\partial \rho_\alpha} = \frac{\partial h}{\partial q_r^\beta} \frac{\partial p_{rssk}^\beta}{\partial \rho_\alpha}, \quad (\text{ver eq. (2.85)}_4) \quad (2.95)$$

e $\frac{\partial p_{rssk}^\beta}{\partial \rho_\alpha}$ possui termos que são de ordem zero e de primeira ordem nas variáveis $p_{\langle ij \rangle}^\nu, q_i^\nu, V_i^\nu$. Porém $\frac{\partial h}{\partial q_r^\beta}$ começa com um termo de primeira ordem, tal que:

$$\frac{\partial h}{\partial q_r^\beta} \frac{\partial p_{rssk}^\beta}{\partial \rho_\alpha} \quad (2.96)$$

começa com um termo de segunda ordem. Concluimos que devemos conhecer ϕ_k incluindo termos de segunda ordem e h incluindo termos de terceira ordem.

De acordo com a teoria cinética de misturas de ν gases ideais, as quantidades $p_{\langle ijk \rangle}^\alpha$ e p_{ijjk}^α dependem somente das variáveis do constituinte α . Portanto supomos que:

$$p_{\langle ijk \rangle}^\alpha = \hat{p}_{\langle ijk \rangle}^\alpha(\rho_\alpha, V_i^\alpha, p_{ij}^\alpha, q_i^\alpha), \quad p_{ijjk}^\alpha = \hat{p}_{ijjk}^\alpha(\rho_\alpha, V_i^\alpha, p_{ij}^\alpha, q_i^\alpha), \quad (2.97)$$

e representamos as quantidades constitutivas da seguinte maneira:

$$p_{\langle ijk \rangle}^\alpha = 0, \quad (2.98)$$

$$p_{ijjk}^\alpha = \chi_\alpha^0(\rho_\alpha, p_\alpha) \delta_{ik} + \chi_\alpha^1(\rho_\alpha, p_\alpha) p_{\langle ik \rangle}^\alpha, \quad (2.99)$$

$$P_i^\alpha = \sum_{\beta=1}^{\nu} M_{\alpha\beta}^q q_i^\beta + \sum_{\beta=1}^{\nu-1} M_{\alpha\beta}^V V_i^\beta, \quad (2.100)$$

$$P_{ii}^\alpha = R_\alpha, \quad (2.101)$$

$$P_{\langle ij \rangle}^\alpha = \sum_{\beta=1}^{\nu} \sigma_{\alpha\beta} p_{\langle ij \rangle}^\beta, \quad (2.102)$$

$$Q_i^\alpha = \sum_{\beta=1}^{\nu} Q_{\alpha\beta}^q q_i^\beta + \sum_{\beta=1}^{\nu-1} Q_{\alpha\beta}^V V_i^\beta, \quad (2.103)$$

$$h = h^0 + \frac{1}{2} \sum_{\beta, \gamma=1}^{\nu} [h_{\beta\gamma}^1 p_{\langle rs \rangle}^\beta p_{\langle rs \rangle}^\gamma + h_{\beta\gamma}^2 q_r^\beta q_r^\gamma]$$

$$+\frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta,\gamma=1}^{\nu} h_{\alpha\beta\gamma}^3 p_{\langle rs \rangle}^{\alpha} p_{\langle sk \rangle}^{\beta} p_{\langle kr \rangle}^{\gamma} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta,\gamma=1}^{\nu} h_{\alpha\beta\gamma}^4 p_{\langle rs \rangle}^{\alpha} q_r^{\beta} q_s^{\gamma}, \quad (2.104)$$

$$\phi_k = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \varphi_{\alpha}^1 q_k^{\alpha} + \sum_{\alpha=1}^{\nu-1} \varphi_{\alpha}^2 V_k^{\alpha} + \sum_{\alpha,\beta=1}^{\nu} \varphi_{\alpha\beta}^3 p_{\langle kr \rangle}^{\alpha} q_r^{\beta} + \sum_{\alpha,\beta=1}^{\nu,\nu-1} \varphi_{\alpha\beta}^4 p_{\langle kr \rangle}^{\alpha} V_r^{\beta}. \quad (2.105)$$

Os coeficientes $M_{\alpha\beta}^q \dots \varphi_{\alpha\beta}^4$ dependem da densidade parcial ρ_{γ} e da pressão parcial $p_{\gamma} = \frac{p_{rr}}{3}$.

Além disso, temos que:

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} M_{\alpha\beta}^V = \sum_{\alpha=1}^{\nu} M_{\alpha\beta}^q = 0, \quad \text{já que } \sum_{\alpha=1}^{\nu} P_i^{\alpha} = 0, \quad (2.106)$$

$$h_{\alpha\beta}^1 = h_{\beta\alpha}^1, \quad h_{\alpha\beta}^2 = h_{\beta\alpha}^2, \quad h_{\alpha\beta\gamma}^4 = h_{\alpha\gamma\beta}^4, \quad (2.107)$$

$$h_{\alpha,\beta,\gamma}^3 \text{ simétrico em } \alpha, \beta, \gamma. \quad (2.108)$$

2.2.4 Consequências da Desigualdade Entrópica e Representações

Inserimos a densidade de entropia (2.104) nas equações (2.85), obtemos os multiplicadores de Lagrange:

$$\Lambda^{\alpha} = \frac{\partial h^0}{\partial \rho_{\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\beta,\gamma=1}^{\nu} \left[\frac{\partial h_{\beta\gamma}^1}{\partial \rho_{\alpha}} p_{\langle rs \rangle}^{\beta} p_{\langle rs \rangle}^{\gamma} + \frac{\partial h_{\beta\gamma}^2}{\partial \rho_{\alpha}} q_r^{\beta} q_r^{\gamma} \right], \quad (2.109)$$

$$\Lambda_{ii}^{\alpha} = \frac{\partial h^0}{\partial p_{\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\beta,\gamma=1}^{\nu} \left[\frac{\partial h_{\beta\gamma}^1}{\partial p_{\alpha}} p_{\langle rs \rangle}^{\beta} p_{\langle rs \rangle}^{\gamma} + \frac{\partial h_{\beta\gamma}^2}{\partial p_{\alpha}} q_r^{\beta} q_r^{\gamma} \right], \quad (2.110)$$

$$\Lambda_{\langle ij \rangle}^{\alpha} = \sum_{\beta=1}^{\nu} h_{\alpha\beta}^1 p_{\langle ij \rangle}^{\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\beta,\gamma=1}^{\nu} \left(h_{\alpha\beta\gamma}^3 p_{\langle r \langle i \rangle}^{\beta} p_{\langle j \rangle r}^{\gamma} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\beta,\gamma=1}^{\nu} h_{\alpha\beta\gamma}^4 q_{\langle i}^{\beta} q_{j \rangle}^{\gamma}, \quad (2.111)$$

$$\lambda_i^{\alpha} = \sum_{\beta=1}^{\nu} h_{\alpha\beta}^2 q_i^{\beta} + \sum_{\beta,\gamma=1}^{\nu} h_{\beta\alpha\gamma}^4 p_{\langle ir \rangle}^{\beta} q_r^{\gamma}. \quad (2.112)$$

Inserimos as equações (2.104), (2.109)-(2.112) na equação (2.90), obtemos um polinômio em $p_{\langle ij \rangle}^{\alpha}$ e q_i^{α} . Se este polinômio é identicamente igual a zero, então seus coeficientes serão nulos:

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[\rho_{\alpha} \frac{\partial h^0}{\partial \rho_{\alpha}} + \frac{5}{3} p_{\alpha} \frac{\partial h^0}{\partial p_{\alpha}} \right] - h^0 = 0, \quad (2.113)$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[\rho_{\alpha} \frac{\partial h_{\beta\gamma}^1}{\partial \rho_{\alpha}} + \frac{5}{3} \frac{\partial h_{\beta\gamma}^1}{\partial p_{\alpha}} \right] + \frac{7}{3} h_{\beta\gamma}^1 = 0, \quad (2.114)$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[\rho_{\alpha} \frac{\partial h_{\beta\gamma}^2}{\partial \rho_{\alpha}} + \frac{5}{3} p_{\alpha} \frac{\partial h_{\beta\gamma}^2}{\partial p_{\alpha}} \right] + 3 h_{\beta\gamma}^2 = 0. \quad (2.115)$$

De maneira análoga, da equação (2.91), e do conjunto de equações (2.109)-(2.112) obtemos:

$$2 h_{\alpha\beta}^1 + \sum_{\gamma=1}^{\nu} p_{\gamma} h_{\gamma\alpha\beta}^3 = 0, \quad (2.116)$$

$$\frac{\partial h^0}{\partial p_{\alpha}} + 3 \sum_{\beta=1}^{\nu} p_{\beta} h_{\beta\alpha}^1 = 0, \quad (2.117)$$

$$9 h_{\alpha\beta}^2 + 5 \sum_{\gamma=1}^{\nu} p_{\gamma} h_{\gamma\alpha\beta}^4 = 0. \quad (2.118)$$

A equação (2.93) é identicamente satisfeita.

Exploramos agora as equações (2.86)-(2.89), inserindo as representações (2.98)-(2.105) e os multiplicadores de Lagrange (2.109)-(2.112), obtendo:

(i) de (2.86):

$$\frac{\partial \varphi_{\beta}^1}{\partial \rho_{\alpha}} = \frac{1}{2} h_{\beta\alpha}^2 \frac{\partial \chi_{\alpha}^0}{\partial \rho_{\alpha}}, \quad (2.119)$$

$$\frac{\partial \varphi_{\beta}^2}{\partial \rho_{\alpha}} = \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{\rho_{\beta}}{\rho} \right) \left(\frac{\partial h^0}{\partial \rho_{\alpha}} - \frac{h^0}{\rho} \right), \quad (2.120)$$

$$\frac{\partial \varphi_{\beta\gamma}^3}{\partial \rho_{\alpha}} = \frac{1}{2} \frac{\partial \chi_{\alpha}^1}{\partial \rho_{\alpha}} \delta_{\alpha\beta} h_{\alpha\gamma}^2 + \frac{1}{2} h_{\beta\alpha\gamma}^4 \frac{\partial \chi_{\alpha}^0}{\partial \rho_{\alpha}}, \quad (2.121)$$

$$\frac{\partial \varphi_{\beta\gamma}^4}{\partial \rho_{\alpha}} = 0. \quad (2.122)$$

(ii) de (2.87):

$$\varphi_{\alpha}^2 = \frac{5}{3} p_{\alpha} \frac{\partial h^0}{\partial p_{\alpha}} + \rho_{\alpha} \left(\frac{\partial h^0}{\partial \rho_{\alpha}} - \frac{h^0}{\rho} \right), \quad (2.123)$$

$$\varphi_{\beta\alpha}^4 = 2 p_{\alpha} h_{\alpha\beta}^1 + \frac{2}{3} \frac{\partial h^0}{\partial p_{\alpha}} \delta_{\alpha\beta}. \quad (2.124)$$

(iii) de (2.88):

$$\frac{\partial \varphi_{\beta}^1}{\partial p_{\alpha}} = \frac{1}{2} h_{\alpha\beta}^2 \frac{\partial \chi_{\alpha}^0}{\partial p_{\alpha}} - \frac{5}{2} \frac{p_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} h_{\alpha\beta}^2, \quad (2.125)$$

$$\frac{\partial \varphi_{\beta}^2}{\partial p_{\alpha}} = \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{\rho_{\beta}}{\rho} \right) \frac{\partial h^0}{\partial p_{\alpha}}, \quad (2.126)$$

$$\frac{\partial \varphi_{\beta\gamma}^3}{\partial p_\alpha} = \frac{1}{2} h_{\alpha\gamma}^2 \delta_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial \chi_\alpha^1}{\partial p_\alpha} - \frac{2}{\rho_\alpha} \right) + \frac{1}{2} h_{\beta\alpha\gamma}^4 \left(\frac{\partial \chi_\alpha^0}{\partial p_\alpha} - \frac{5 p_\alpha}{\rho_\alpha} \right), \quad (2.127)$$

$$\frac{\partial \varphi_{\alpha\beta}^4}{\partial p_\alpha} = 0, \quad (2.128)$$

$$\varphi_{\alpha\beta}^3 = \frac{1}{2} h_{\alpha\beta}^2 \left(\chi_\alpha^1 - 5 \frac{p_\alpha}{\rho_\alpha} \right), \quad (2.129)$$

$$\varphi_{\alpha\beta}^4 = 0. \quad (2.130)$$

(iv) de (2.89):

$$\varphi_\alpha^1 = \frac{2}{3} \frac{\partial h^0}{\partial p_\alpha}, \quad (2.131)$$

$$\varphi_{\beta\alpha}^3 = \frac{4}{5} h_{\alpha\beta}^1. \quad (2.132)$$

2.2.5 A Identificação da Temperatura Absoluta

Primeiramente fazemos a derivada de (2.120) em relação à pressão parcial e a derivada de (2.126) em relação à densidade de massa parcial e então igualamos ambas as derivadas:

$$\frac{\partial^2 \varphi_\beta^2}{\partial p_\gamma \partial \rho_\alpha} = \frac{\partial^2 \varphi_\beta^2}{\partial \rho_\alpha \partial p_\gamma}, \quad (2.133)$$

$$(\delta_{\alpha\beta} - \delta_{\gamma\beta}) \frac{\partial^2 h^0}{\partial p_\gamma \partial \rho_\alpha} = 0. \quad (2.134)$$

Escolhendo $\alpha \neq \beta = \gamma$, concluímos que:

$$\frac{\partial^2 h^0}{\partial p_\beta \partial \rho_\alpha} = 0 \quad \forall \alpha \neq \beta. \quad (2.135)$$

Inserindo (2.123) em (2.126), obtemos:

$$\rho_\beta \frac{\partial^2 h^0}{\partial p_\alpha \partial \rho_\beta} + \frac{5}{3} \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial h^0}{\partial p_\beta} - \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial h^0}{\partial p_\alpha} + \frac{5}{3} p_\beta \frac{\partial^2 h^0}{\partial p_\alpha \partial p_\beta} = 0. \quad (2.136)$$

Escolhendo $\alpha \neq \beta$ e usando a equação (2.135), concluímos que:

$$\frac{\partial^2 h^0}{\partial p_\alpha p_\beta} = 0 \quad \forall \alpha \neq \beta. \quad (2.137)$$

Inserindo (2.123) em (2.120), obtemos:

$$\delta_{\alpha\beta} \frac{\partial h^0}{\partial \rho_\beta} + \rho_\beta \frac{\partial^2 h^0}{\partial \rho_\alpha \partial \rho_\beta} - \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial h^0}{\partial \rho_\alpha} + \frac{5}{3} p_\beta \frac{\partial^2 h^0}{\partial \rho_\alpha \partial p_\beta} = 0. \quad (2.138)$$

Escolhendo $\alpha \neq \beta$ e usando a equação (2.135), obtemos:

$$\frac{\partial^2 h^0}{\partial \rho_\alpha \partial \rho_\beta} = 0 \quad \forall \alpha \neq \beta. \quad (2.139)$$

Das equações (2.135), (2.137) e (2.139) concluimos que:

$$h^0 = \sum_{\alpha=1}^{\nu} h_\alpha^0(\rho_\alpha, p_\alpha). \quad (2.140)$$

Das equações (2.113) e (2.140), temos que:

$$\rho_\alpha^2 \frac{\partial}{\partial \rho_\alpha} \left(\frac{h_\alpha^0}{\rho_\alpha} \right) = -\frac{5}{3} p_\alpha \frac{\partial h_\alpha^0}{\partial p_\alpha}. \quad (2.141)$$

Da equação (2.141) e da relação $p_\alpha = \frac{2}{3} \rho_\alpha \epsilon_\alpha$, transformamos a equação:

$$d \left(\frac{h_\alpha^0}{\rho_\alpha} \right) = \frac{\partial}{\partial \rho_\alpha} \left(\frac{h_\alpha^0}{\rho_\alpha} \right) d \rho_\alpha + \frac{\partial}{\partial p_\alpha} \left(\frac{h_\alpha^0}{\rho_\alpha} \right) d p_\alpha \quad (2.142)$$

em

$$d \left(\frac{h_\alpha^0}{\rho_\alpha} \right) = \frac{2}{3} \left(\frac{\partial h_\alpha^0}{\partial p_\alpha} \right) \left[d \epsilon_\alpha + p_\alpha d \left(\frac{1}{\rho_\alpha} \right) \right]. \quad (2.143)$$

Portanto $\frac{2}{3} \left(\frac{\partial h_\alpha^0}{\partial p_\alpha} \right)$ é o fator de integração da forma pfaffiana $d \epsilon_\alpha + p_\alpha d \left(\frac{1}{\rho_\alpha} \right)$, cuja integral fornece $\frac{h_\alpha^0}{\rho_\alpha} = \eta_\alpha^0$, entropia específica em equilíbrio. Se identificarmos o fator de integração $\frac{2}{3} \left(\frac{\partial h_\alpha^0}{\partial p_\alpha} \right)$ como o recíproco da temperatura absoluta T_α do constituinte α :

$$\frac{2}{3} \left(\frac{\partial h_\alpha^0}{\partial p_\alpha} \right) = \frac{1}{T_\alpha} \quad (2.144)$$

e segue-se a equação de Gibbs:

$$d \eta_\alpha^0 = \frac{1}{T_\alpha} \left[d \epsilon_\alpha + p_\alpha d \left(\frac{1}{\rho_\alpha} \right) \right]. \quad (2.145)$$

Agora mostraremos que: (i) de (2.124), (2.130) e (2.144):

$$h_{\alpha\beta}^1 = 0 \quad \forall \alpha \neq \beta, \quad (2.146)$$

$$h_\alpha^1 \equiv h_{\alpha\alpha}^1 = -\frac{1}{2p_\alpha T_\alpha}. \quad (2.147)$$

(ii) de (2.131), (2.132) e (2.147):

$$\varphi_\alpha^1 = \frac{1}{T_\alpha}, \quad (2.148)$$

$$\varphi_{\beta\alpha}^3 = 0 \quad \forall \alpha \neq \beta, \quad (2.149)$$

$$\varphi_\alpha^3 \equiv \varphi_{\alpha\alpha}^3 = -\frac{2}{5p_\alpha T_\alpha}. \quad (2.150)$$

(iii) de (2.129), (2.148)-(2.150):

$$h_{\alpha\beta}^2 = 0 \quad \forall \alpha \neq \beta, \quad (2.151)$$

$$h_\alpha^2 \equiv h_{\alpha\alpha}^2 = -\frac{4}{5p_\alpha T_\alpha \left(\chi_\alpha^1 - \frac{5p_\alpha}{\rho_\alpha} \right)}. \quad (2.152)$$

(iv) de (2.123) e (2.141):

$$\varphi_\alpha^2 = \rho_\alpha \left(\frac{h_\alpha^0}{\rho_\alpha} - \frac{h^0}{\rho} \right). \quad (2.153)$$

(v) de (2.121) e (2.148)-(2.150):

$$h_{\beta\alpha\gamma}^4 = 0 \quad \forall \alpha, \beta, \gamma \text{ diferentes entre si.} \quad (2.154)$$

(vi) de (2.118), (2.152) e (2.154):

$$h_\alpha^4 \equiv h_{\alpha\alpha}^4 = \frac{36}{25p_\alpha^2 T_\alpha \left(\chi_\alpha^1 - \frac{5p_\alpha}{\rho_\alpha} \right)} \quad (2.155)$$

Com estes resultados é possível escrever as equações resultantes como:

$$\rho_\alpha \frac{\partial}{\partial \rho_\alpha} \left(\frac{1}{p_\alpha T_\alpha} \right) + \frac{5}{3} p_\alpha \frac{\partial}{\partial p_\alpha} \left(\frac{1}{p_\alpha T_\alpha} \right) + \frac{7}{3 p_\alpha T_\alpha} = 0, \quad (2.156)$$

$$\frac{\partial}{\partial \rho_\alpha} \left(\frac{1}{T_\alpha} \right) = -\frac{2}{5p_\alpha T_\alpha \left(\chi_\alpha^1 - \frac{5p_\alpha}{\rho_\alpha} \right)} \frac{\partial \chi_\alpha^0}{\partial \rho_\alpha}, \quad (2.157)$$

$$\frac{\partial}{\partial \rho_\alpha} \left(\frac{1}{p_\alpha T_\alpha} \right) = \frac{1}{p_\alpha T_\alpha \left(\chi_\alpha^1 - \frac{5p_\alpha}{\rho_\alpha} \right)} \left(\frac{\partial \chi_\alpha^1}{\partial \rho_\alpha} - \frac{9}{5p_\alpha} \frac{\partial \chi_\alpha^0}{\partial \rho_\alpha} \right), \quad (2.158)$$

$$\frac{\partial}{\partial p_\alpha} \left(\frac{1}{T_\alpha} \right) = - \frac{2}{5 p_\alpha T_\alpha \left(\chi_\alpha^1 - \frac{5 p_\alpha}{\rho_\alpha} \right)} \left(\frac{\partial \chi_\alpha^0}{\partial p_\alpha} - \frac{5 p_\alpha}{\rho_\alpha} \right), \quad (2.159)$$

$$\frac{\partial}{\partial p_\alpha} \left(\frac{1}{p_\alpha T_\alpha} \right) = \frac{1}{p_\alpha T_\alpha \left(\chi_\alpha^1 - \frac{5 p_\alpha}{\rho_\alpha} \right)} \left[\frac{\partial \chi_\alpha^1}{\partial p_\alpha} - \frac{2}{\rho_\alpha} - \frac{9}{5 p_\alpha} \left(\frac{\partial \chi_\alpha^0}{\partial p_\alpha} - \frac{5 p_\alpha}{\rho_\alpha} \right) \right]. \quad (2.160)$$

2.2.6 A Introdução da Temperatura Absoluta como uma Variável e os Resultados Finais

Fazemos uma mudança de variáveis, isto é, usaremos o par (ρ_α, T_α) no lugar de (ρ_α, p_α) . Através das relações:

$$\left(\frac{\partial f_\alpha}{\partial \rho_\alpha} \right)_{p_\alpha} = \left(\frac{\partial f_\alpha}{\partial \rho_\alpha} \right)_{T_\alpha} + \left(\frac{\partial f_\alpha}{\partial T_\alpha} \right)_{\rho_\alpha} \left(\frac{\partial T_\alpha}{\partial \rho_\alpha} \right)_{p_\alpha}, \quad (2.161)$$

$$\left(\frac{\partial f_\alpha}{\partial p_\alpha} \right)_{\rho_\alpha} = \left(\frac{\partial f_\alpha}{\partial T_\alpha} \right)_{\rho_\alpha} \left(\frac{\partial T_\alpha}{\partial p_\alpha} \right)_{\rho_\alpha}, \quad (2.162)$$

é possível obter-se formas alternativas para as condições (2.156)-(2.160):

$$\frac{T_\alpha}{p_\alpha} \left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial T_\alpha} \right)_{\rho_\alpha} + \frac{3}{2} \frac{\rho_\alpha}{p_\alpha} \left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial \rho_\alpha} \right)_{T_\alpha} - \frac{5}{2} = 0, \quad (2.163)$$

$$\left(\frac{\partial \chi_\alpha^0}{\partial \rho_\alpha} \right)_{T_\alpha} = \frac{5 p_\alpha}{\rho_\alpha} \left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial \rho_\alpha} \right)_{T_\alpha}, \quad (2.164)$$

$$\left(\frac{\partial \chi_\alpha^0}{\partial T_\alpha} \right)_{\rho_\alpha} = \frac{5 p_\alpha}{\rho_\alpha} \left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial T_\alpha} \right)_{\rho_\alpha} + \frac{5 p_\alpha}{2 T_\alpha} \left(\chi_\alpha^1 - \frac{5 p_\alpha}{\rho_\alpha} \right), \quad (2.165)$$

$$\left(\frac{\partial \chi_\alpha^1}{\partial \rho_\alpha} \right)_{T_\alpha} = - \frac{1}{p_\alpha} \left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial \rho_\alpha} \right)_{T_\alpha} \left(\chi_\alpha^1 - \frac{7 p_\alpha}{\rho_\alpha} \right), \quad (2.166)$$

$$\left(\frac{\partial \chi_\alpha^1}{\partial T_\alpha} \right)_{\rho_\alpha} = - \frac{1}{p_\alpha} \left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial T_\alpha} \right)_{\rho_\alpha} \left(\chi_\alpha^1 - \frac{7 p_\alpha}{\rho_\alpha} \right) + \frac{7}{2 T_\alpha} \left(\chi_\alpha^1 - \frac{5 p_\alpha}{\rho_\alpha} \right). \quad (2.167)$$

Integrando (2.163)-(2.167) e (2.145), obtemos:

$$p_\alpha = T_\alpha^{\frac{5}{2}} F_\alpha(z_\alpha) \text{ com } z_\alpha = \frac{\rho_\alpha}{T_\alpha^{\frac{3}{2}}}, \quad (2.168)$$

$$\chi_\alpha^1 = \frac{7 T_\alpha}{F_\alpha} \left(\int \frac{F_\alpha F'_\alpha}{z_\alpha} dz_\alpha + a_\alpha^1 \right), \quad (2.169)$$

$$\chi_\alpha^0 = 5 T_\alpha^{\frac{7}{2}} \left(\int \frac{F_\alpha F'_\alpha}{z_\alpha} dz_\alpha + a_\alpha^1 \right) + a_\alpha^2, \quad (2.170)$$

$$\frac{h_\alpha^0}{\rho_\alpha} = \frac{3}{2} \int \left(\frac{F'_\alpha}{z_\alpha} - \frac{5 F_\alpha}{3 z_\alpha^2} \right) dz_\alpha + a_\alpha^3. \quad (2.171)$$

Nas equações (2.168)-(2.171) F'_α é a derivada de F_α em relação ao seu argumento (z_α) e $a_\alpha^1, a_\alpha^2, a_\alpha^3$ são constantes.

Escrevemos agora a forma final dos coeficientes que aparecem nas representações das equações constitutivas (2.99), (2.104) e (2.105), sendo que para a densidade de entropia não escreveremos os coeficientes de termos de ordem superior a dois:

$$p_\alpha = T_\alpha^{\frac{5}{2}} F_\alpha(z_\alpha) \text{ com } z_\alpha = \frac{\rho_\alpha}{T_\alpha^{\frac{3}{2}}}, \quad (2.172)$$

$$h = h^0 + \frac{1}{2} \sum_{\beta, \gamma=1}^{\nu} [h_{\beta\gamma}^1 p_{\langle rs \rangle}^\beta p_{\langle rs \rangle}^\gamma + h_{\beta\gamma}^2 q_r^\beta q_r^\gamma], \quad (2.173)$$

$$h_{\alpha\beta}^1 = 0 \quad \forall \alpha \neq \beta, \quad (2.174)$$

$$h_{\alpha\alpha}^1 \equiv h_\alpha^1 = -\frac{1}{2 T_\alpha p_\alpha}, \quad h_{\alpha\beta}^2 = 0 \quad \forall \alpha \neq \beta, \quad (2.175)$$

$$h_{\alpha\alpha}^2 \equiv h_\alpha^2 = -\frac{4}{5 p_\alpha T_\alpha \left(\chi_\alpha^1 - \frac{5 p_\alpha}{\rho_\alpha} \right)}, \quad (2.176)$$

$$\phi_k = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \varphi_\alpha^1 q_k^\alpha + \sum_{\alpha=1}^{\nu-1} \varphi_\alpha^2 V_k^\alpha + \sum_{\alpha, \beta=1}^{\nu} \varphi_{\alpha\beta}^3 p_{\langle kr \rangle}^\alpha q_r^\beta + \sum_{\alpha, \beta=1}^{\nu, \nu-1} \varphi_{\alpha\beta}^4 p_{\langle kr \rangle}^\alpha V_r^\beta, \quad (2.177)$$

$$\varphi_\alpha^1 = \frac{1}{T_\alpha}, \quad \varphi_\alpha^2 = \rho_\alpha \left(\frac{h_\alpha^0}{\rho_\alpha} - \frac{h^0}{\rho} \right), \quad (2.178)$$

$$\varphi_{\alpha\beta}^3 = 0 \quad \forall \alpha \neq \beta, \quad (2.179)$$

$$\varphi_{\alpha\alpha}^3 \equiv \varphi_\alpha^3 = -\frac{2}{5 p_\alpha T_\alpha}, \quad \varphi_{\alpha\beta}^4 = 0. \quad (2.180)$$

2.2.7 Resumo das Consequências da Desigualdade Entrópica e as Representações

A relação:

$$\frac{2}{3} \frac{\partial h_\alpha^0}{\partial p_\alpha} = \frac{1}{T_\alpha} \quad (2.181)$$

permitiu a mudança das variáveis $(\rho_\alpha, p_\alpha) \rightarrow (\rho_\alpha, T_\alpha)$. Consequentemente, p_α e

$\epsilon_\alpha = \frac{3p_\alpha}{2\rho_\alpha}$ tornam-se funções de ρ_α e T_α e a equação de Gibbs (2.145) torna-se:

$$d\eta_\alpha^0 = \frac{1}{T_\alpha} \left[\frac{\partial \epsilon_\alpha}{\partial T_\alpha} dT_\alpha + \left(\frac{\partial \epsilon_\alpha}{\partial \rho_\alpha} - \frac{p_\alpha}{\rho_\alpha^2} \right) d\rho_\alpha \right]. \quad (2.182)$$

As equações constitutivas (2.99), (2.104) e (2.105) têm a seguinte forma, como funções de $F_\alpha(z_\alpha)$:

$$p_{ijjk}^\alpha = \left[5 T_\alpha^{\frac{7}{2}} \left(\int \frac{F_\alpha F'_\alpha}{z_\alpha} dz_\alpha + a_\alpha^1 \right) + a_\alpha^2 \right] \delta_{ik} + \frac{7 T_\alpha}{F_\alpha} \left[\int \frac{F_\alpha F'_\alpha}{z_\alpha} dz_\alpha + a_\alpha^1 \right] p_{<ik>}^\alpha, \quad (2.183)$$

$$h = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[\rho_\alpha \left[\frac{3}{2} \int \left(\frac{F'_\alpha}{z_\alpha} - \frac{5 F_\alpha}{3 z_\alpha^2} \right) dz_\alpha + a_\alpha^3 \right] - \frac{1}{4 p_\alpha T_\alpha} p_{<rs>}^\alpha p_{<rs>}^\alpha - \frac{2 q_r^\alpha q_r^\alpha}{5 p_\alpha T_\alpha \left[\frac{7 T_\alpha}{F_\alpha} \left(\int \frac{F_\alpha F'_\alpha}{z_\alpha} dz_\alpha + a_\alpha^1 \right) - \frac{5 p_\alpha}{\rho_\alpha} \right]} \right], \quad (2.184)$$

$$\phi_k = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[\frac{q_k^\alpha}{T_\alpha} + \rho_\alpha \left[\frac{3}{2} \int \left(\frac{F'_\alpha}{z_\alpha} - \frac{5 F_\alpha}{3 z_\alpha^2} \right) dz_\alpha + a_\alpha^3 \right] u_k^\alpha - \frac{2}{5 p_\alpha T_\alpha} p_{<kr>}^\alpha q_r^\alpha \right]. \quad (2.185)$$

2.2.8 Resultados para uma Mistura de Gases Clássicos Ideais

A equação térmica de estado para um gás clássico ideal é dada por:

$$p_\alpha = \frac{\rho_\alpha}{m_\alpha} k T_\alpha, \quad F_\alpha = \frac{k}{m_\alpha} z_\alpha \quad (2.186)$$

onde k é a constante de Boltzmann e m_α é a massa molecular do constituinte α .

Inserindo (2.186)₂ nas equações (2.183)-(2.185), obtemos as equações constitutivas para p_{ijjk}^α , h e ϕ_k para uma mistura de gases clássicos ideais:

$$p_{ijjk}^\alpha = \left(5 \frac{p_\alpha^2}{\rho_\alpha} + 5 T_\alpha^{\frac{7}{2}} a_\alpha^1 + a_\alpha^2 \right) \delta_{ik} + 7 \left(\frac{p_\alpha}{\rho_\alpha} + \frac{T_\alpha^{\frac{7}{2}}}{p_\alpha} a_\alpha^1 \right) p_{<ik>}^\alpha, \quad (2.187)$$

$$h = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[k \frac{\rho_\alpha}{m_\alpha} \left(\ln \frac{T_\alpha^{\frac{3}{2}}}{\rho_\alpha} + \frac{m_\alpha}{k} a_\alpha^3 \right) - \frac{1}{4 p_\alpha T_\alpha} p_{<rs>}^\alpha p_{<rs>}^\alpha - \left[5 \frac{p_\alpha^2 T_\alpha}{\rho_\alpha} \left(1 + \frac{7 T_\alpha^{\frac{7}{2}} \rho_\alpha}{2 p_\alpha^2} a_\alpha^1 \right) \right]^{-1} q_r^\alpha q_r^\alpha \right], \quad (2.188)$$

$$\phi_k = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[\frac{q_k^\alpha}{T_\alpha} + k \frac{\rho_\alpha}{m_\alpha} \left(\ln \frac{T_\alpha^{\frac{3}{2}}}{\rho_\alpha} + a_\alpha^{\prime 3} \right) u_k^\alpha - \frac{2}{5 p_\alpha T_\alpha} p_{\langle kr \rangle}^\alpha q_r^\alpha \right]. \quad (2.189)$$

Se nesse conjunto de equações (2.187)-(2.189) as constantes a_α^1 e a_α^2 forem nulas, esta teoria estará em completo acordo com a teoria dos 13ν momentos de Grad na teoria cinética dos gases.

2.2.9 A Definição de Equilíbrio e a Desigualdade Entrópica

Definimos equilíbrio como um processo no qual $(12\nu - 4)$ produções $P_i^\alpha, P_{ij}^\alpha, Q_i^\alpha$ (com $\sum_{\alpha=1}^{\nu} P_i^\alpha = \sum_{\alpha=1}^{\nu} P_{ii}^\alpha = 0$) desaparecem. Isto significa que $(12\nu - 4)$ variáveis, ou combinação de variáveis devem desaparecer em equilíbrio. Esta condição será satisfeita se as velocidades relativas $V_i^\alpha = v_i^\alpha - v_i^\nu$, a diferença de temperaturas $\Delta^\alpha = T_\alpha - T_\nu$, os deviantes do tensor pressão parcial $p_{\langle ij \rangle}^\alpha$ e os fluxos de calor parcial q_i^α desaparecerem em equilíbrio.

Utilizando-se as equações (2.48) e (2.49), obtemos uma nova forma para a desigualdade residual:

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[\Lambda_{\langle ij \rangle}^\alpha P_{\langle ij \rangle}^\alpha + \lambda_i^\alpha \left(Q_i^\alpha - \frac{p_{\langle ij \rangle}^\alpha}{\rho_\alpha} P_j^\alpha - \frac{5 p_\alpha}{2 \rho_\alpha} P_i^\alpha \right) \right] \\ & + \sum_{\alpha=1}^{\nu-1} \left[\frac{1}{3} (\Lambda_{rr}^\alpha - \Lambda_{rr}^\nu) P_{ss}^\alpha - \frac{2}{3} \Lambda_{rr}^\nu P_s^\alpha V_s^\alpha \right] \geq 0. \end{aligned} \quad (2.190)$$

Inserimos os multiplicadores de Lagrange (2.109)-(2.112), as equações (2.156)-(2.160) e as representações (2.100)-(2.103) na equação (2.190), negligenciando termos de terceira e quarta ordem nas variáveis $(V_i^\alpha, \Delta_i^\alpha, p_{\langle ij \rangle}^\alpha, q_i^\alpha)$, obtemos:

$$\begin{aligned} \sigma = & - \sum_{\alpha, \beta=1}^{\nu} \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{2 p_\alpha T_\alpha} p_{\langle rs \rangle}^\alpha p_{\langle rs \rangle}^\beta - \frac{1}{T_\nu} \sum_{\alpha=1}^{\nu-1} V_r^\alpha \left(\sum_{\beta=1}^{\nu} M_{\alpha\beta}^q q_r^\beta + \sum_{\beta=1}^{\nu-1} M_{\alpha\beta}^V V_r^\beta \right) \\ & - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{1}{G_\alpha} \sum_{\beta=1}^{\nu} \left(Q_{\alpha\beta}^q - \frac{5 p_\alpha}{2 \rho_\alpha} M_{\alpha\beta}^q \right) q_r^\alpha q_r^\beta + \sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{1}{G_\alpha} \sum_{\beta=1}^{\nu-1} \left(Q_{\alpha\beta}^V - \frac{5 p_\alpha}{2 \rho_\alpha} M_{\alpha\beta}^V \right) V_r^\beta q_r^\alpha \\ & + \sum_{\alpha=1}^{\nu-1} \frac{R_\alpha}{2} \left(\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T_\nu} \right) \geq 0, \end{aligned} \quad (2.191)$$

onde:

$$G_\alpha = \frac{5 p_\alpha}{4} T_\alpha \left[\frac{7 T_\alpha}{F_\alpha} \left(\int \frac{F_\alpha F'_\alpha}{z_\alpha} dz_\alpha + a_\alpha^1 \right) - 5 \frac{p_\alpha}{\rho_\alpha} \right]. \quad (2.192)$$

Da equação (2.191) segue-se que a produção de entropia σ :

$$\sigma = \hat{\sigma}(\rho_\alpha, T_\alpha, V_i^\alpha, p_{<ij>}^\alpha, q_i^\alpha) = \hat{\sigma}(\rho_\alpha, T_\nu, \Delta^\alpha, V_i^\alpha, p_{<ij>}^\alpha, q_i^\alpha) \quad (2.193)$$

tem um mínimo no equilíbrio, isto é:

$$\sigma|_{E=0} = \hat{\sigma}(\rho_\alpha, T_\nu, 0, 0, 0, 0) = 0. \quad (2.194)$$

As condições necessárias para σ ser um mínimo no equilíbrio são:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial X_A}|_E = 0, \quad \left\| \frac{\partial^2 \sigma}{\partial X_A \partial X_B} \right|_E \quad \text{é definida não negativa,} \quad (2.195)$$

onde $X_A = (\Delta^\alpha, V_i^\alpha, p_{<ij>}^\alpha, q_i^\alpha)$.

Segue-se da equação (2.195)₁ que:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Delta_\alpha}|_E = 0$$

$$\text{e portanto } R_\alpha|_{E=0} = 0. \quad (2.196)$$

CAPÍTULO 3

TERMODINÂMICA USUAL

3.1 Termodinâmica Usual de Misturas de $\nu + 4$ Campos

O sistema em estudo é constituído de uma mistura binária de íons ($\alpha = I$) e elétrons ($\alpha = E$), caracterizando um gás completamente ionizado (plasma). A descrição do sistema baseia-se no conhecimento dos campos escalares de densidade de massa parcial, velocidade parcial, fluxo de calor parcial e tensor pressão parcial, totalizando 26 campos escalares.

O objetivo da termodinâmica usual de uma mistura de ν gases ideais é a determinação de $\nu + 4$ campos escalares de:

$$\begin{aligned}\rho_\alpha &= \text{densidade de massa parcial,} \\ v_i &= \text{velocidade da mistura,} \\ T &= \text{temperatura da mistura.}\end{aligned}\tag{3.1}$$

Iremos supor que todos os constituintes da mistura se encontram a uma mesma temperatura T .

Para atingir este objetivo, utilizamos as equações de balanço da densidade de massa parcial (2.40), a equação de balanço da densidade de momento linear parcial (2.41) e o traço da equação de balanço do tensor pressão parcial (2.43), estas duas últimas equações somadas sobre todos os constituintes da mistura, obtendo-se portanto:

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho_\alpha v_i^\alpha) = 0,\tag{3.2}$$

$$\rho \frac{\partial v_i}{\partial t} + \rho v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial p_{ij}}{\partial x_j} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \frac{e_\alpha \rho_\alpha}{m_\alpha} [E_i + (\mathbf{v}^\alpha \times \mathbf{B})_i],\tag{3.3}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \epsilon) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho \epsilon v_j + q_j) + p_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = J_i [E_i + (\mathbf{v} \times \mathbf{B})_i], \quad (3.4)$$

onde $\rho \epsilon$ é a densidade de energia interna da mistura, p_{ij} o tensor pressão da mistura e q_i o fluxo de calor da mistura, definidos por:

$$\rho \epsilon = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left(\rho_{\alpha} \epsilon_{\alpha} + \frac{1}{2} \rho_{\alpha} u_{\alpha}^2 \right), \quad (3.5)$$

$$p_{ij} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left(p_{ij}^{\alpha} + \rho_{\alpha} u_i^{\alpha} u_j^{\alpha} \right), \quad (3.6)$$

$$q_i = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left(\rho_{\alpha} \epsilon_{\alpha} u_i^{\alpha} + q_i^{\alpha} + \frac{1}{2} \rho_{\alpha} u_i^{\alpha} u_{\alpha}^2 + p_{ij}^{\alpha} u_j^{\alpha} \right), \quad (3.7)$$

sendo

$$\epsilon_i = E_i + (\mathbf{v} \times \mathbf{B})_i.$$

As quantidades constitutivas da termodinâmica usual de misturas de ν gases ideais são o deviante do tensor pressão $p_{<ij>}$, o fluxo de calor q_i , o fluxo de difusão J_i^{α} ou o vetor corrente elétrica J_i .

Para se obter tais equações constitutivas, substituímos os resultados (2.36)-(2.39), (2.98)-(2.100), (2.102), (2.103) e (2.168) na equação de balanço do momento linear parcial (2.41), na equação de balanço do tensor pressão parcial (2.43) e na equação de balanço do fluxo de calor parcial (2.46).

Na equação de balanço da densidade de momento linear parcial, substituímos $\alpha = E$ e $\alpha = I$ e subtraímos estas equações. Com o auxílio da definição:

$$F_{\beta\alpha} = \left(\frac{\delta_{\alpha\beta}}{\rho_{\alpha}} + \frac{1}{\rho_{\nu}} \right), \quad (3.8)$$

obtemos:

- Equação de balanço do momento linear:

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt}(F_{EE} J_i^E) + \frac{\partial v_{[i}}{\partial x_{j]}} F_{EE} J_j^E + \frac{1}{\rho_E} \frac{\partial p_E}{\partial x_i} - \frac{1}{\rho_I} \frac{\partial p_I}{\partial x_i} + \frac{1}{\rho_E} \frac{\partial p_{<ij>}^E}{\partial x_j} - \frac{1}{\rho_I} \frac{\partial p_{<ij>}^I}{\partial x_j} \\ & + \frac{\partial u_{<i}^E}{\partial x_{j>}} u_j^E - \frac{\partial u_{<i}^I}{\partial x_{j>}} u_j^I + \frac{1}{3} \frac{\partial u_r^E}{\partial x_r} u_i^E - \frac{1}{3} \frac{\partial u_r^I}{\partial x_r} u_i^I + \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} F_{EE} J_j^E + \frac{1}{3} \frac{\partial v_r}{\partial x_r} F_{EE} J_i^E \\ & + \frac{\partial u_{[i}^E}{\partial x_{j]}} u_j^E - \frac{\partial u_{[i}^I}{\partial x_{j]}} u_j^I = [FM^q]_{EE} q_i^E + [FM^q]_{EI} q_i^I + [FM^V F]_{EE} J_i^E \\ & + \epsilon_i \left(\frac{e_E}{m_E} - \frac{e_I}{m_I} \right) + \left(\frac{e_E}{\rho_E m_E} + \frac{e_I}{\rho_I m_I} \right) (\mathbf{J}^E \times \mathbf{B})_i. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Tomando a parte simétrica sem traço da equação de balanço do tensor pressão parcial (2.43), obtemos:

- Equação de balanço do tensor pressão:

$$\begin{aligned}
 & \frac{d}{dt} p_{\langle ij \rangle}^\alpha + p_{\langle ik \rangle}^\alpha \frac{\partial v_{[j}}{\partial x_k]} + p_{\langle jk \rangle}^\alpha \frac{\partial v_{[i}}{\partial x_k]} + u_k^\alpha \frac{\partial p_{\langle ij \rangle}^\alpha}{\partial x_k} + \frac{5}{3} p_{\langle ij \rangle}^\alpha \frac{\partial v_r}{\partial x_r} + \frac{4}{5} \frac{\partial q_{\langle i}^\alpha}{\partial x_j} \\
 & + p_{\langle ki \rangle}^\alpha \left(\frac{\partial v_{\langle j}^\alpha}{\partial x_k} + \frac{\partial u_{[j}^\alpha}{\partial x_k]} \right) + p_{\langle kj \rangle}^\alpha \left(\frac{\partial v_{\langle i}^\alpha}{\partial x_k} + \frac{\partial u_{[i}^\alpha}{\partial x_k]} \right) - \frac{2}{3} p_{\langle kr \rangle}^\alpha \frac{\partial v_{\langle r}^\alpha}{\partial x_k} \delta_{ij} + 2 p_\alpha \frac{\partial v_{\langle i}^\alpha}{\partial x_j} \\
 & + \frac{5}{3} p_{\langle ij \rangle}^\alpha \frac{\partial u_r^\alpha}{\partial x_r} = \sum_{\beta=\alpha}^{\nu} \sigma_{\alpha\beta} p_{\langle ij \rangle}^\beta + \frac{2 e_\alpha}{m_\alpha} p_{k\langle i}^\alpha \epsilon_{j\rangle kl} B_l, \quad \alpha = (I, E). \quad (3.10)
 \end{aligned}$$

De maneira semelhante, obtemos:

- Equação de balanço do fluxo de calor:

$$\begin{aligned}
 & \frac{d}{dt} q_i^\alpha + \frac{\partial v_{[i}}{\partial x_j]} q_j^\alpha + \frac{\partial q_i^\alpha}{\partial x_j} u_j^\alpha + 2 q_i^\alpha \frac{\partial u_k^\alpha}{\partial x_k} + 2 q_i^\alpha \frac{\partial v_k}{\partial x_k} + \frac{\partial u_{[i}^\alpha}{\partial x_k]} q_k^\alpha + \frac{9}{5} q_j^\alpha \frac{\partial v_{\langle i}^\alpha}{\partial x_j} \\
 & + \frac{5 p_\alpha}{4 T} \left(\chi_\alpha^1 - \frac{5 p_\alpha}{\rho_\alpha} \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} + \left(\chi_\alpha^1 - \frac{5 p_\alpha}{\rho_\alpha} \right) \left(\frac{7}{4 T} \frac{\partial T}{\partial x_k} - \frac{1}{2 p_\alpha} \frac{\partial p_\alpha}{\partial x_k} \right) p_{\langle ik \rangle}^\alpha \\
 & - \frac{p_{\langle ij \rangle}^\alpha}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_{\langle jk \rangle}^\alpha}{\partial x_k} + \frac{1}{2} \left(\chi_\alpha^1 - \frac{5 p_\alpha}{\rho_\alpha} \right) \frac{\partial p_{\langle ik \rangle}^\alpha}{\partial x_k} = \sum_{\beta=1}^{\nu} \left(Q_{\alpha\beta}^q - \frac{5 p_\alpha}{2 \rho_\alpha} M_{\alpha\beta}^q \right) q_i^\beta \\
 & + \sum_{\beta=1}^{\nu-1} \left(Q_{\alpha\beta}^V - \frac{5 p_\alpha}{2 \rho_\alpha} M_{\alpha\beta}^V \right) V_i^\beta + \frac{e_\alpha}{m_\alpha} \epsilon_{ijk} q_j^\alpha B_k, \quad \alpha = (I, E). \quad (3.11)
 \end{aligned}$$

3.1.1 Equações Constitutivas para J_i , q_i e $p_{\langle ij \rangle}$

Para a obtenção de tais equações constitutivas, realizamos um processo semelhante a uma iteração Maxwelliana no sistema de equações (3.9)-(3.11), que consiste em se considerar no lado esquerdo deste conjunto de equações ausência de fluxos de calor e deviantes do tensor pressão, ou seja, condição de equilíbrio, mantendo-se o lado direito inalterado. Obtém-se então um sistema de equações que nos permite obter equações constitutivas para $p_{\langle ij \rangle}^\alpha$, q_i^α e J_i^α .

Primeiramente nos ocuparemos das equações (3.9) e (3.11), juntamente com as considerações acima mencionadas. Fazendo-se $\alpha = E$ e $\alpha = I$ na equação (3.11) modificada, obtém-se o conjunto de equações:

$$\begin{aligned}
 & \left(\frac{5 p_E}{4 T} \chi_E^1 - \frac{25 p_E^2}{4 T \rho_E} \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} = \left[\left(Q_{EE}^q - \frac{5 p_E}{2 \rho_E} M_{EE}^q \right) \delta_{ij} + \frac{e_E}{m_E} \epsilon_{ijk} B_k \right] q_j^E \\
 & + \left(Q_{EI}^q - \frac{5 p_E}{2 \rho_E} M_{EI}^q \right) q_i^I + \left(Q_{EE}^V - \frac{5 p_E}{2 \rho_E} M_{EE}^V \right) V_i^E, \quad (3.12)
 \end{aligned}$$

$$\left(\frac{5 p_I}{4 T} \chi_I^1 - \frac{25 p_I^2}{4 T \rho_I} \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) = \left[\left(Q_{II}^q - \frac{5 p_I}{2 \rho_I} M_{II}^q \right) \delta_{ij} + \frac{e_I}{m_I} \epsilon_{ijk} B_k \right] q_j^I$$

$$+ \left(Q_{IE}^q - \frac{5 p_I}{2 \rho_I} M_{IE}^q \right) q_i^E + \left(Q_{II}^V - \frac{5 p_I}{2 \rho_I} M_{II}^V \right) V_i^I \quad (3.13)$$

Nestas mesmas condições, a equação de balanço de momento linear (3.9) toma a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho_E} \frac{\partial p_E}{\partial x_i} - \frac{1}{\rho_I} \frac{\partial p_I}{\partial x_i} &= [FM^q]_{EE} q_i^E + [FM^q]_{EI} q_i^I + [FM^V F]_{EI} J_i^E \\ &+ \epsilon_i \left(\frac{e_E}{m_E} - \frac{e_I}{m_I} \right) + \left(\frac{e_E}{\rho_E m_E} + \frac{e_I}{\rho_I m_I} \right) (\mathbf{J}^E \times \mathbf{B})_i. \end{aligned} \quad (3.14)$$

O potencial químico μ_α do constituinte α é definido por:

$$\mu_\alpha = \epsilon_\alpha - T \eta_\alpha + \frac{p_\alpha}{\rho_\alpha}, \quad (3.15)$$

e valem as seguintes relações:

$$\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial \rho_\alpha} = \frac{1}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_\alpha}{\partial \rho_\alpha}, \quad (3.16)$$

$$\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T} = -\eta_\alpha + \frac{1}{\rho_\alpha} \frac{\partial p_\alpha}{\partial T}. \quad (3.17)$$

Portanto temos que:

$$\begin{aligned} & - \frac{1}{\rho_E} \frac{\partial p_E}{\partial x_i} + \frac{1}{\rho_I} \frac{\partial p_I}{\partial x_i} + \epsilon_i \left(\frac{e_E}{m_E} - \frac{e_I}{m_I} \right) \\ &= T \left[- \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\mu_E - \mu_I}{T} \right) + \frac{\epsilon_i}{T} \left(\frac{e_E}{m_E} - \frac{e_I}{m_I} \right) \right] + \frac{5}{2} T^2 \left(\frac{k}{m_E} - \frac{k}{m_I} \right) \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{1}{T} \right), \end{aligned} \quad (3.18)$$

e a partir das equações (3.16)-(3.17), a equação (3.14) pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} & T \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\mu_E - \mu_I}{T} \right) - \frac{\epsilon_i}{T} \left(\frac{e_E}{m_E} - \frac{e_I}{m_I} \right) \right] - \frac{5}{2} T^2 \left(\frac{k}{m_E} - \frac{k}{m_I} \right) \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{1}{T} \right) \\ &= [FM^q]_{EE} q_i^E + [FM^q]_{EI} q_i^I + [FM^V F]_{EE} J_i^E + \left(\frac{e_E}{\rho_E m_E} + \frac{e_I}{\rho_I m_I} \right) (\mathbf{J}^E \times \mathbf{B})_i. \end{aligned} \quad (3.19)$$

No conjunto de equações (3.12)-(3.13), fazemos as seguintes substituições:

$$V_i^E = F_{EE} \frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} J_i, \quad V_i^I = -F_{II} \frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} J_i, \quad (3.20)$$

$$\left(Q_{\alpha\alpha}^{q,V} - \frac{5 p_\alpha}{2 \rho_\alpha} M_{\alpha\alpha}^{q,V} \right) = H_{\alpha\alpha}^{q,V}, \quad \left(Q_{\beta\beta}^{q,V} - \frac{5 p_\beta}{2 \rho_\beta} M_{\beta\beta}^{q,V} \right) = H_{\beta\beta}^{q,V}, \quad (3.21)$$

$$(Q_{\alpha\beta}^{q,V} - \frac{5p_\alpha}{2\rho_\alpha} M_{\alpha\beta}^{q,V}) = H_{\alpha\beta}^{q,V}, \quad (Q_{\beta\alpha}^{q,V} - \frac{5p_\beta}{2\rho_\beta} M_{\beta\alpha}^{q,V}) = H_{\beta\alpha}^{q,V}. \quad (3.22)$$

Então as equações (3.12)-(3.13) e (3.19) tornam-se:

$$\begin{aligned} \left(\frac{5p_E}{4T}\chi_E^1 - \frac{25p_E^2}{4T\rho_E}\right)\frac{\partial T}{\partial x_i} &= \left[H_{EE}^q\delta_{ij} + \frac{e_E}{m_E}\epsilon_{ijk}B_k\right]q_j^E + H_{EI}^q q_i^I \\ &+ H_{EE}^V F_{EE} \frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} J_i, \end{aligned} \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{5p_I}{4T}\chi_I^1 - \frac{25p_I^2}{4T\rho_I}\right)\frac{\partial T}{\partial x_i} &= \left[H_{II}^q\delta_{ij} + \frac{e_I}{m_I}\epsilon_{ijk}B_k\right]q_j^I + H_{IE}^q q_i^E \\ &- H_{II}^V F_{II} \frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} J_i, \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$\begin{aligned} \frac{e_E m_I - e_I m_E}{m_E m_I} T \left[\frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\mu_E - \mu_I}{T} \right) - \frac{\epsilon_i}{T} \right] + \frac{5}{2} k \frac{(m_I - m_E)}{m_E m_I} \frac{\partial T}{\partial x_i} \\ = \left[[FM^V F]_{EE} \frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} \delta_{ij} + \frac{e_E \rho_I m_I + e_I \rho_E m_E}{\rho_E \rho_I (e_E m_I - e_I m_E)} \epsilon_{ijk} B_k \right] J_j \\ + [FM^q]_{EE} q_i^E + [FM^q]_{EI} q_i^I. \end{aligned} \quad (3.25)$$

3.1.2 Leis de Ohm, Fourier e Navier-Stokes

As incógnitas do sistema de equações (3.23)-(3.25) são os fluxos de calor parciais q_i^E e q_i^I e o vetor corrente elétrica J_i . Primeiramente nos ocuparemos da equação (3.24), a qual fornecerá uma expressão para q_i^I , que é da seguinte forma:

$$\begin{aligned} q_i^I &= \frac{1}{I_3} \frac{\partial T}{\partial x_j} \left[(H_{II}^q)^2 \left(\frac{5p_I}{4T}\chi_I^1 - \frac{25p_I^2}{4T\rho_I} \right) \delta_{ij} - \frac{e_I}{m_I} H_{II}^q \left(\frac{5p_I}{4T}\chi_I^1 - \frac{25p_I^2}{4T\rho_I} \right) \epsilon_{ijk} B_k \right. \\ &+ \left. \left(\frac{e_I}{m_I} \right)^2 \left(\frac{5p_I}{4T}\chi_I^1 - \frac{25p_I^2}{4T\rho_I} \right) B_i B_j \right] + \frac{J_j}{I_3} \left[(H_{II}^q)^2 H_{II}^V F_{II} \frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} \delta_{ij} \right. \\ &- \left. \frac{e_I}{m_I} H_{II}^q H_{II}^V F_{II} \frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} \epsilon_{ijk} B_k + \left(\frac{e_I}{m_I} \right)^2 H_{II}^V F_{II} \frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} B_i B_j \right] \\ &+ \frac{q_j^E}{I_3} \left[- (H_{II}^q)^2 H_{IE}^q \delta_{ij} + \frac{e_I}{m_I} H_{II}^q H_{IE}^q \epsilon_{ijk} B_k - \left(\frac{e_I}{m_I} \right)^2 H_{IE}^q B_i B_j \right], \end{aligned} \quad (3.26)$$

através da determinação da inversão do tensor de segunda ordem $\left[H_{II}^q \delta_{ij} + \frac{e_I}{m_I} \epsilon_{ijk} B_k \right]$, conforme o Apêndice B.

O resultado (3.26) é substituído na equação (3.23), obtendo-se, através da inversão de um tensor também de segunda ordem, uma expressão para q_i^E :

$$q_i^E = \frac{\partial T}{\partial x_j} [a_T^E \delta_{ij} + b_T^E \epsilon_{ijk} B_k + c_T^E B_i B_j] + J_j [a_J^E \delta_{ij} + b_J^E \epsilon_{ijk} B_k + c_J^E B_i B_j]. \quad (3.27)$$

Substituindo-se a equação anterior na equação (3.26), obtém-se uma nova expressão para q_i^I :

$$q_i^I = \frac{\partial T}{\partial x_j} [a_T^I \delta_{ij} + b_T^I \epsilon_{ijk} B_k + c_T^I B_i B_j] + J_j [a_J^I \delta_{ij} + b_J^I \epsilon_{ijk} B_k + c_J^I B_i B_j], \quad (3.28)$$

onde os coeficientes $a_{T,J}^{E,I}$, $b_{T,J}^{E,I}$, $c_{T,J}^{E,I}$ são dados no Apêndice C.

Substituindo-se as equações (3.27) e (3.28) na equação (3.25) e definindo:

$$\epsilon_i - \frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} \frac{\partial (\mu_E - \mu_I)}{\partial x_i} = \Delta_i, \quad (3.29)$$

obtemos:

$$\Delta_i = \frac{\partial T}{\partial x_j} [a_T^J \delta_{ij} + b_T^J \epsilon_{ijk} B_k + c_T^J B_i B_j] + J_j [a_J^J \delta_{ij} + b_J^J \epsilon_{ijk} B_k + c_J^J B_i B_j], \quad (3.30)$$

onde os coeficientes $a_{T,J}^J$, $b_{T,J}^J$, $c_{T,J}^J$ são dados no Apêndice C.

Do conhecimento dos fluxos de calor parciais q_i^E e q_i^I , dados respectivamente pelas equações (3.27) e (3.28), podemos obter a equação do fluxo de calor total para a mistura, a partir da equação (3.7). Restringindo-nos a uma teoria linearizada, esta equação pode ser escrita da seguinte maneira:

$$q_i = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left(q_i^\alpha + \frac{5}{2} p_\alpha u_i^\alpha \right). \quad (3.31)$$

Portanto, obtemos a seguinte expressão para o fluxo de calor total da mistura:

$$q_i = \frac{\partial T}{\partial x_j} [(a_T^E + a_T^I) \delta_{ij} + (b_T^E + b_T^I) \epsilon_{ijk} B_k + (c_T^E + c_T^I) B_i B_j] + J_j \left[(a_J^E + a_J^I + \frac{5}{2} k T \frac{(m_I - m_E)}{e_E m_I - e_I m_E}) \delta_{ij} + (b_J^E + b_J^I) \epsilon_{ijk} B_k + (c_J^E + c_J^I) B_i B_j \right]. \quad (3.32)$$

Reescrevemos as equações (3.30) e (3.32) nas seguintes formas:

$$\Delta_i = F_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j} + D_{ij} J_j, \quad (3.33)$$

$$q_i = U_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j} + R_{ij} J_j, \quad (3.34)$$

onde:

$$F_{ij} = (a_T^J \delta_{ij} + b_T^J \epsilon_{ijk} B_k + c_T^J B_i B_j), \quad (3.35)$$

$$D_{ij} = (a_J^J \delta_{ij} + b_J^J \epsilon_{ijk} B_k + c_J^J B_i B_j) \quad (3.36)$$

$$U_{ij} = (a_T^E + a_T^I) \delta_{ij} + (b_T^E + b_T^I) \epsilon_{ijk} B_k + (c_T^E + c_T^I) B_i B_j, \quad (3.37)$$

$$R_{ij} = \left(a_J^E + a_J^I + \frac{5}{2} k T \frac{(m_I - m_E)}{e_E m_I - e_I m_E} \right) \delta_{ij} + (b_J^E + b_J^I) \epsilon_{ijk} B_k + (c_J^E + c_J^I) B_i B_j. \quad (3.38)$$

A equação (3.33) é a lei generalizada de Ohm para o sistema, sendo D_{ij} o tensor associado à condutividade elétrica, e a equação (3.34) é a lei generalizada de Fourier para o sistema, sendo U_{ij} o tensor associado à condutividade térmica. Os coeficientes dos termos cruzados são dados por F_{ij} e R_{ij} , estando associados, respectivamente, à termo-difusão e à difusão-termo.

A fim de identificarmos o coeficiente de viscosidade de cisalhamento, utilizamos a equação (3.10) e as considerações mencionadas no início da subseção 3.1.2. Fazemos ($\alpha = E$) e ($\alpha = I$) e obtemos então o seguinte conjunto de equações:

$$2 p_E \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{>j}} = \sigma_{EE} p_{<ij>}^E + \sigma_{EI} p_{<ij>}^I + \frac{2 e_E}{m_E} p_{k<i}^E \epsilon_{j>kl} B_l, \quad (3.39)$$

$$2 p_I \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{>j}} = \sigma_{II} p_{<ij>}^I + \sigma_{IE} p_{<ij>}^E + \frac{2 e_I}{m_I} p_{k<i}^I \epsilon_{j>kl} B_l, \quad (3.40)$$

que pode ser escrito como:

$$2 p_E \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{>j}} = A_{<ij><kl>}^E p_{<kl>}^E + \sigma_{EI} p_{<ij>}^I, \quad (3.41)$$

$$2 p_I \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{>j}} = A_{<ij><kl>}^I p_{<kl>}^I + \sigma_{IE} p_{<ij>}^E, \quad (3.42)$$

onde:

$$\begin{aligned} A_{<ij><kl>}^E &= -\frac{e_E}{2 m_E} (\epsilon_{kjq} B_q \delta_{il} + \epsilon_{ljq} B_q \delta_{ik} + \epsilon_{kiq} B_q \delta_{jl} + \epsilon_{liq} B_q \delta_{jk}) \\ &\quad + \frac{\sigma_{EE}}{2} (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kl}), \end{aligned} \quad (3.43)$$

e

$$\begin{aligned} A_{<ij><kl>}^I &= -\frac{e_I}{2 m_I} (\epsilon_{kjq} B_q \delta_{il} + \epsilon_{ljq} B_q \delta_{ik} + \epsilon_{kiq} B_q \delta_{jl} + \epsilon_{liq} B_q \delta_{jk}) \\ &\quad + \frac{\sigma_{II}}{2} (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kl}). \end{aligned} \quad (3.44)$$

Substituindo-se o termo $p_{\langle ij \rangle}^I$ da equação (3.41) na equação (3.42), obtemos uma expressão para o deviante do tensor pressão devido aos elétrons da mistura, $p_{\langle kl \rangle}^E$, da seguinte forma:

$$A_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle}^V \frac{\partial v_{\langle k}}{\partial x_l} = A_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle}^{*E} p_{\langle kl \rangle}^E, \quad (3.45)$$

onde:

$$\begin{aligned} A_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle}^V &= \left(p_I - p_E \frac{\sigma_{II}}{\sigma_{EI}} \right) (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kl}) \\ &- \frac{p_E}{\sigma_{EI}} \frac{e_I}{m_I} (\epsilon_{jkq} B_q \delta_{il} + \epsilon_{jlq} B_q \delta_{ik} + \epsilon_{ikq} B_q \delta_{jl} + \epsilon_{ilq} B_q \delta_{jk}) \end{aligned} \quad (3.46)$$

e

$$\begin{aligned} A_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle}^{*E} &= \left(-\frac{\sigma_{EE} \sigma_{II}}{2 \sigma_{EI}} + \frac{\sigma_{IE}}{2} + \frac{2 e_E e_I}{\sigma_{EI} m_E m_I} B^2 \right) (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kl}) \\ &- \frac{1}{2} \left(\frac{e_E \sigma_{II}}{m_E \sigma_{EI}} + \frac{e_I \sigma_{EE}}{m_I \sigma_{EI}} \right) (\epsilon_{jkq} B_q \delta_{il} + \epsilon_{jlq} B_q \delta_{ik} + \epsilon_{ikq} B_q \delta_{jl} + \epsilon_{ilq} B_q \delta_{jk}) \\ &- \frac{3}{2} \frac{e_E e_I}{\sigma_{EI} m_E m_I} (\delta_{ik} B_j B_l + \delta_{il} B_j B_k + \delta_{jk} B_i B_l + \delta_{jl} B_i B_k \\ &- \frac{4}{3} \delta_{kl} B_i B_j - \frac{4}{3} \delta_{ij} B_k B_l + \frac{4}{9} \delta_{ij} \delta_{kl} B^2). \end{aligned} \quad (3.47)$$

Se multiplicarmos ambos os lados da equação (3.45) por $(A^{-1})_{\langle kl \rangle \langle mn \rangle}^{*E}$ obtemos, a partir da equação (D.15) do Apêndice D uma expressão para $p_{\langle ij \rangle}^E$, da forma:

$$p_{\langle ij \rangle}^E = -2 \eta_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle}^E \frac{\partial v_{\langle k}}{\partial x_l}. \quad (3.48)$$

onde $\eta_{\langle ij \rangle \langle mn \rangle}^E$ é o tensor viscosidade de cisalhamento devido aos elétrons da mistura, sendo dado por:

$$\begin{aligned} \eta_{\langle ij \rangle \langle mn \rangle}^E &= -\frac{1}{2} \left[(A^{-1})_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle}^{*E} A_{\langle kl \rangle \langle mn \rangle}^V \right] \\ &= c_1 (\delta_{im} \delta_{jn} + \delta_{in} \delta_{jm} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{mn}) \\ &+ c_2 (\epsilon_{imq} B_q \delta_{jn} + \epsilon_{inq} B_q \delta_{jm} + \epsilon_{jmq} B_q \delta_{in} + \epsilon_{jqn} B_q \delta_{im}) \\ &+ c_3 (\delta_{im} B_j B_n + \delta_{in} B_j B_m + \delta_{jm} B_i B_n + \delta_{jn} B_i B_m - \frac{4}{3} \delta_{ij} B_m B_n - \frac{4}{3} \delta_{mn} B_i B_j + \frac{4}{9} \delta_{ij} \delta_{mn} B^2) \\ &+ c_4 (\epsilon_{imq} B_q B_j B_n + \epsilon_{inq} B_q B_j B_m + \epsilon_{jmq} B_q B_i B_n + \epsilon_{jqn} B_q B_i B_m) \\ &+ c_5 (B_i B_j B_m B_n - \frac{1}{3} \delta_{ij} B_m B_n B^2 - \frac{1}{3} \delta_{mn} B_i B_j B^2 + \frac{1}{9} \delta_{ij} \delta_{mn} B^4), \end{aligned} \quad (3.49)$$

onde os coeficientes c_1, \dots, c_5 estão dados no Apêndice E.

Para a obtenção de $p_{<ij>}^I$, substituímos o resultado (3.48) na equação (3.41). Com o auxílio das equações (3.43) e (3.49), obtemos:

$$p_{<ij>}^I = -2\eta_{<ij><mn>}^I \frac{\partial v_{<m>}}{\partial x_n}, \quad (3.50)$$

onde $\eta_{<ij><mn>}^I$ é o tensor viscosidade de cisalhamento devido aos íons da mistura, sendo dado por:

$$\begin{aligned} \eta_{<ij><mn>}^I &= d_1(\delta_{im}\delta_{jn} + \delta_{in}\delta_{jm} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\delta_{mn}) \\ &+ d_2(\epsilon_{imq}B_q\delta_{jn} + \epsilon_{inq}B_q\delta_{jm} + \epsilon_{jm q}B_q\delta_{in} + \epsilon_{jnq}B_q\delta_{im}) \\ &+ d_3(\delta_{im}B_jB_n + \delta_{in}B_jB_m + \delta_{jm}B_iB_n + \delta_{jn}B_iB_m - \frac{4}{3}\delta_{ij}B_mB_n - \frac{4}{3}\delta_{mn}B_iB_j + \frac{4}{9}\delta_{ij}\delta_{mn}B^2) \\ &+ d_4(\epsilon_{imq}B_qB_jB_n + \epsilon_{inq}B_qB_jB_m + \epsilon_{jm q}B_qB_iB_n + \epsilon_{jnq}B_qB_iB_m) \\ &+ d_5(B_iB_jB_mB_n - \frac{1}{3}\delta_{ij}B_mB_nB^2 - \frac{1}{3}\delta_{mn}B_iB_jB^2 + \frac{1}{9}\delta_{ij}\delta_{mn}B^4), \end{aligned} \quad (3.51)$$

onde os coeficientes d_1, \dots, d_5 estão dados no Apêndice E.

Para a mistura, obtemos, da equação (3.6) que a pressão total é a soma das pressões parciais devido aos elétrons e íons da mistura, já que estamos considerando uma teoria linear:

$$p_{<ij>} = p_{<ij>}^E + p_{<ij>}^I. \quad (3.52)$$

A partir das equações (3.48), (3.50) e (3.52), obtemos uma expressão para o tensor pressão total da mistura, dado por:

$$p_{<ij>} = -2\eta_{<ij><mn>} \frac{\partial v_{<m>}}{\partial x_n}, \quad (3.53)$$

que é a lei de Navier-Stokes para a mistura, onde:

$$\eta_{<ij><mn>} = \eta_{<ij><mn>}^E + \eta_{<ij><mn>}^I \quad (3.54)$$

é o tensor viscosidade de cisalhamento total da mistura, tendo a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \eta_{<ij><mn>} &= \eta_{(a)}(\delta_{im}\delta_{jn} + \delta_{in}\delta_{jm} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\delta_{mn}) \\ &+ \frac{\eta_{(b)}}{B}(\epsilon_{imq}B_q\delta_{jn} + \epsilon_{inq}B_q\delta_{jm} + \epsilon_{jm q}B_q\delta_{in} + \epsilon_{jnq}B_q\delta_{im}) \\ &+ \frac{\eta_{(c)}}{B^2}(\delta_{im}B_jB_n + \delta_{in}B_jB_m + \delta_{jm}B_iB_n + \delta_{jn}B_iB_m - \frac{4}{3}\delta_{ij}B_mB_n - \frac{4}{3}\delta_{mn}B_iB_j + \frac{4}{9}B^2\delta_{ij}\delta_{mn}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\eta^{(d)}}{B^3} (\epsilon_{imq} B_q B_j B_n + \epsilon_{inq} B_q B_j B_m + \epsilon_{jm q} B_q B_i B_n + \epsilon_{jnq} B_q B_i B_m) \\
& + \frac{\eta^{(e)}}{B^4} (B_i B_j B_m B_n - \frac{1}{3} \delta_{ij} B_m B_n B^2 - \frac{1}{3} \delta_{mn} B_i B_j B^2 + \frac{1}{9} \delta_{ij} \delta_{mn} B^4), \quad (3.55)
\end{aligned}$$

com:

$$\eta^{(a)} = c_1 + d_1, \quad \eta^{(b)} = B(c_2 + d_2), \quad (3.56)$$

$$\eta^{(c)} = B^2(c_3 + d_3), \quad \eta^{(d)} = B^3(c_4 + d_4), \quad \eta^{(e)} = B^4(c_5 + d_5). \quad (3.57)$$

Supondo o campo magnético na direção x , e de acordo com o Apêndice F, obtemos os componentes do tensor pressão não nulos:

$$p_{\langle xx \rangle} = -2\eta_1 \frac{\partial v_{\langle x}}{\partial x_{\rangle}}, \quad (3.58)$$

$$p_{\langle xy \rangle} = p_{\langle yx \rangle} = -2\eta_3 \frac{\partial v_{\langle x}}{\partial x_{\rangle y}} + 2\eta_5 \frac{\partial v_{\langle x}}{\partial x_{\rangle z}}, \quad (3.59)$$

$$p_{\langle xz \rangle} = p_{\langle zx \rangle} = -2\eta_5 \frac{\partial v_{\langle x}}{\partial x_{\rangle y}} - 2\eta_3 \frac{\partial v_{\langle x}}{\partial x_{\rangle z}}, \quad (3.60)$$

$$p_{\langle yy \rangle} = -2\eta_2 \frac{\partial v_{\langle y}}{\partial x_{\rangle y}} - 2(\eta_1 - \eta_2) \frac{\partial v_{\langle z}}{\partial x_{\rangle z}} - 2\eta_4 \frac{\partial v_{\langle y}}{\partial x_{\rangle z}}, \quad (3.61)$$

$$p_{\langle yz \rangle} = p_{\langle zy \rangle} = \eta_4 \frac{\partial v_{\langle y}}{\partial x_{\rangle y}} + 2(\eta_1 - 2\eta_2) \frac{\partial v_{\langle y}}{\partial x_{\rangle z}} - \eta_4 \frac{\partial v_{\langle z}}{\partial x_{\rangle z}}, \quad (3.62)$$

$$p_{\langle zz \rangle} = -2(\eta_1 - \eta_2) \frac{\partial v_{\langle y}}{\partial x_{\rangle y}} - 2\eta_2 \frac{\partial v_{\langle z}}{\partial x_{\rangle z}} + 2\eta_4 \frac{\partial v_{\langle y}}{\partial x_{\rangle z}}. \quad (3.63)$$

que são dados em função de uma combinação linear de cinco coeficientes: $\eta_1, \eta_2, \eta_3, \eta_4, \eta_5$, definidos pelas equações (F.12)-(F.16) do Apêndice F.

3.2 Relações de Onsager

No conjunto de equações (3.23)-(3.25) para q_i^E, q_i^I e J_i , realizamos um desacoplamento em relação aos fluxos de calor parciais. Isto significa que a equação (3.23) dependerá apenas do fluxo de calor devido aos elétrons da mistura, e a equação (3.24) dependerá somente do fluxo de calor devido aos íons da mistura. Esta modificação é realizada com base na teoria cinética de gases ionizados, desenvolvida em [24], e permitirá a verificação das relações de reciprocidade de Onsager para os coeficientes de transporte da mistura.

A analogia com [24] é justificada pelo fato de que a massa dos elétrons é muito menor que a massa dos íons, fazendo com que as integrais de colisão que tornam o sistema acoplado se anulem, simplificando-o.

Assim, obtemos o seguinte conjunto de equações para q_i^E , q_i^I e J_i :

$$\begin{aligned} \left(\frac{5 p_E}{4 T} \chi_E^1 - \frac{25 p_E^2}{4 T \rho_E} \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} &= \left[H_{EE}^q \delta_{ij} + \frac{e_E}{m_E} \epsilon_{ijk} B_k \right] q_j^E \\ &+ H_{EE}^V F_{EE} \frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} J_i, \end{aligned} \quad (3.64)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{5 p_I}{4 T} \chi_I^1 - \frac{25 p_I^2}{4 T \rho_I} \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} &= \left[H_{II}^q \delta_{ij} + \frac{e_I}{m_I} \epsilon_{ijk} B_k \right] q_j^I \\ &- H_{II}^V F_{II} \frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} J_i, \end{aligned} \quad (3.65)$$

$$\begin{aligned} \frac{e_E m_I - e_I m_E}{m_E m_I} T \left[\frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\mu_E - \mu_I}{T} \right) - \frac{\epsilon_i}{T} \right] &+ \frac{5}{2} k \frac{(m_I - m_E)}{m_I m_E} \frac{\partial T}{\partial x_i} \\ &= \left[[FM^V F]_{EE} \frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} \delta_{ij} + \frac{(e_E \rho_I m_I + e_I \rho_E m_E)}{\rho_E \rho_I (e_E m_I - e_I m_E)} \epsilon_{ijk} B_k \right] J_j \\ &+ [FM^q]_{EE} q_i^E + [FM^q]_{EI} q_i^I. \end{aligned} \quad (3.66)$$

Para se obter os fluxos de calor parciais q_j^E e q_j^I é necessário conhecer os inversos dos seguintes tensores de segunda ordem:

$$H_{EE}^q \delta_{ij} + \frac{e_E}{m_E} \epsilon_{ijk} B_k, \quad H_{II}^q \delta_{ij} + \frac{e_I}{m_I} \epsilon_{ijk} B_k, \quad (3.67)$$

calculados através do Teorema de Cayley-Hamilton no Apêndice B.

Então resolvemos o sistema de equações (3.64)-(3.65) e obtemos:

$$\begin{aligned} q_i^E &= \frac{1}{I_3^E} \left(H_{EE}^q \right)^2 \delta_{ij} - \frac{e_E}{m_E} H_{EE}^q \epsilon_{ijk} B_k + \left(\frac{e_E}{m_E} \right)^2 B_i B_j \\ &\times \left[\left(\frac{5 p_E}{4 T} \chi_E^1 - \frac{25 p_E^2}{4 T \rho_E} \right) \frac{\partial T}{\partial x_j} - H_{EE}^V F_{EE} \frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} J_j \right], \end{aligned} \quad (3.68)$$

e

$$\begin{aligned} q_i^I &= \frac{1}{I_3^I} \left[\left(H_{II}^q \right)^2 \delta_{ij} - \frac{e_I}{m_I} H_{II}^q \epsilon_{ijk} B_k + \left(\frac{e_I}{m_I} \right)^2 B_i B_j \right] \\ &\times \left[\left(\frac{5 p_I}{4 T} \chi_I^1 - \frac{25 p_I^2}{4 T \rho_I} \right) \frac{\partial T}{\partial x_j} + H_{II}^V F_{II} \frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} J_j \right], \end{aligned} \quad (3.69)$$

sendo que I_3^E e I_3^I são dados no Apêndice G.

Se substituirmos os resultados (3.68) e (3.69) na equação (3.66), obtemos a lei de Ohm para a mistura, que é da forma:

$$J_i = -\sigma_{ij} \left[\frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} T \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\mu_E - \mu_I}{T} \right) - \epsilon_j \right] - \frac{1}{T} (Q_J)_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j}, \quad (3.70)$$

σ_{ij} sendo o tensor condutividade elétrica e $(Q_J)_{ij}$ o tensor de termo-difusão.

O tensor condutividade elétrica é definido da seguinte maneira:

$$\sigma_{ij} = -(S^{-1})_{ij}^J \left(\frac{e_E m_I - e_I m_E}{m_E m_I} \right)^2. \quad (3.71)$$

A partir da equação (B.8) do Apêndice B, das equações (G.10)-(G.12) e sendo I_3^J dado pela equação (G.12) do Apêndice G, obtemos a seguinte forma para σ_{ij} :

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} = & \left(\frac{e_E m_I - e_I m_E}{m_E m_I} \right)^2 \frac{1}{I_3^J} \left[[FM^V F]_{EE} - [FM^q]_{EE} \frac{1}{I_3^E} (H_{EE}^q)^2 H_{EE}^V F_{EE} \right. \\ & + [FM^q]_{EI} \frac{1}{I_3^I} (H_{II}^q)^2 H_{II}^V F_{II} \left. \right] \delta_{ij} - \left[\frac{e_E \rho_I m_I + e_I \rho_E m_E}{\rho_I \rho_E m_I m_E} \right. \\ & + [FM^q]_{EE} \frac{1}{I_3^E} \frac{e_E}{m_E} H_{EE}^q H_{EE}^V F_{EE} - [FM^q]_{EI} \frac{1}{I_3^I} \frac{e_I}{m_I} H_{II}^q H_{II}^V F_{II} \left. \right] \epsilon_{ijk} B_k \\ & \times \left[[FM^V F]_{EE} - [FM^q]_{EE} \frac{1}{I_3^E} (H_{EE}^q)^2 H_{EE}^V F_{EE} + [FM^q]_{EI} \frac{1}{I_3^I} (H_{II}^q)^2 H_{II}^V F_{II} \right. \\ & \left. - [FM^q]_{EE} \frac{1}{I_3^E} \left(\frac{e_E}{m_E} \right)^2 H_{EE}^V F_{EE} B^2 + [FM^q]_{EI} \frac{1}{I_3^I} \left(\frac{e_I}{m_I} \right)^2 H_{II}^V F_{II} B^2 \right] \\ & + \left(\frac{e_E m_I - e_I m_E}{m_E m_I} \right)^2 \frac{1}{I_3^J} \left[\left(\frac{e_E \rho_I m_I + e_I \rho_E m_E}{\rho_I \rho_E m_E m_I} + [FM^q]_{EE} \frac{1}{I_3^E} \frac{e_E}{m_E} H_{EE}^q H_{EE}^V F_{EE} \right. \right. \\ & \left. \left. - [FM^q]_{EI} \frac{1}{I_3^I} \frac{e_I}{m_I} H_{II}^q H_{II}^V F_{II} \right)^2 - \left[[FM^V F]_{EE} - [FM^q]_{EE} \frac{1}{I_3^E} (H_{EE}^q)^2 H_{EE}^V F_{EE} \right. \right. \\ & \left. \left. + [FM^q]_{EI} \frac{1}{I_3^I} (H_{II}^q)^2 H_{II}^V F_{II} \right] \times \left[- [FM^q]_{EE} \frac{1}{I_3^E} \left(\frac{e_E}{m_E} \right)^2 H_{EE}^V F_{EE} \right. \right. \\ & \left. \left. + [FM^q]_{EI} \frac{1}{I_3^I} \left(\frac{e_I}{m_I} \right)^2 H_{II}^V F_{II} \right] B_i B_j \right). \quad (3.72) \end{aligned}$$

O termo de termo-difusão é definido por:

$$(Q_J)_{ij} = \frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} \sigma_{ik} R_{kj}, \quad (3.73)$$

onde:

$$R_{kj} = [FM^q]_{EE} \left(\frac{5 p_E}{4} \chi_E^1 - \frac{25 p_E^2}{4 \rho_E} \right) (Q_E)_{kj}$$

$$+[FM^q]_{EI} \left(\frac{5 p_I}{4} \chi_I^1 - \frac{25 p_I^2}{4 \rho_I} \right) (Q_I)_{kj} - \frac{5 k T (m_I - m_E)}{2 m_I m_E} \delta_{kj}, \quad (3.74)$$

e

$$(Q_\alpha)_{kj} = \frac{1}{I_\alpha^\alpha} \left[(H_{\alpha\alpha}^q)^2 \delta_{kj} - \frac{e_\alpha}{m_\alpha} (H_{\alpha\alpha}^q) \epsilon_{kjl} B_l + \left(\frac{e_\alpha}{m_\alpha} \right)^2 B_k B_j \right], \quad (\alpha = E, I). \quad (3.75)$$

A partir do conhecimento do vetor corrente elétrica J_i da equação (3.70), substituímos seu valor nas equações (3.68) e (3.69), com o objetivo de se os fluxos de calor parciais q_i^E e q_i^I . As duas equações resultantes são substituídas na equação (3.31), fornecendo a lei de Fourier para o sistema, que é da seguinte forma:

$$q_i = -\kappa_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j} - (Q_q)_{ij} \left[\frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} T \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\mu_E - \mu_I}{T} \right) - \epsilon_j \right], \quad (3.76)$$

onde κ_{ij} é o tensor condutividade térmica e $(Q_q)_{ij}$ é o tensor de difusão-termo.

O tensor condutividade térmica é dado, com base nas definições (3.73) e (3.74), por:

$$\begin{aligned} \kappa_{ij} = & - \left[(Q_E)_{ij} \left(\frac{5 p_E}{4 T} \chi_E^1 - \frac{25 p_E^2}{4 T \rho_E} \right) + (Q_I)_{ij} \left(\frac{5 p_I}{4 T} \chi_I^1 - \frac{25 p_I^2}{4 T \rho_I} \right) \right. \\ & \left. + \frac{1}{T} (Q_S)_{ik} (Q_J)_{kj} \right], \end{aligned} \quad (3.77)$$

onde:

$$\begin{aligned} (Q_S)_{ik} = & (Q_E)_{ik} \left(Q_{EE}^V - \frac{5 p_E}{2 \rho_E} M_{EE}^V \right) F_{EE} \frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} \\ & - (Q_I)_{ik} \left(Q_{II}^V - \frac{5 p_I}{2 \rho_I} M_{II}^V \right) F_{II} \frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} - \frac{5}{2} k T \frac{(m_I - m_E)}{e_E m_I - e_I m_E} \delta_{ik}, \end{aligned} \quad (3.78)$$

e o tensor de termo-difusão $(Q_q)_{ij}$ é definido pela relação:

$$(Q_q)_{ij} = (Q_S)_{ik} \sigma_{kj}, \quad (3.79)$$

com base nas equações (3.71) e (3.78).

Quando dois ou mais processos de transporte irreversíveis tais como a condução de calor e condução elétrica, por exemplo, ocorrem simultaneamente em um sistema termodinâmico, os processos podem interferir entre si. Onsager provou um conjunto geral de relações recíprocas tratando a simetria para processos irreversíveis, tais como processos de difusão e fluxo de calor, estabelecendo a existência de relações associando os coeficientes de transporte entre si e aos efeitos do campo magnético aplicado. Nesses casos, as relações de Onsager têm a forma:

$$A_{ij}(\mathbf{B}) = A_{ji}(-\mathbf{B}) \quad (3.80)$$

se A_{ij} representar um coeficiente de transporte genérico. Se nenhum campo magnético estiver aplicado, a equação (3.80) toma a forma simétrica:

$$A_{ij} = A_{ji}. \quad (3.81)$$

A partir da equação (3.72), verificamos a relação

$$\sigma_{ij}(\mathbf{B}) = \sigma_{ji}(-\mathbf{B}), \quad (3.82)$$

para o tensor condutividade elétrica σ_{ij} .

Para o tensor condutividade térmica, dado pela equação (3.77), verificamos que:

$$\kappa_{ij}(\mathbf{B}) = \kappa_{ji}(-\mathbf{B}), \quad (3.83)$$

Com relação aos coeficientes de termo-difusão $(Q_J)_{ij}$ e difusão-termo $(Q_q)_{ij}$, dados respectivamente pelas equações (3.73) e (3.79), se considerarmos

$$[FM^q]_{EE} = \frac{H_{EE}^V F_{EE}}{\left(\frac{5p_E}{4} \chi_E^1 - \frac{25p_E^2}{4\rho_E}\right)}, \quad [FM^q]_{EI} = \frac{H_{II}^V F_{II}}{\left(\frac{5p_I}{4} \chi_I^1 - \frac{25p_I^2}{4\rho_I}\right)}, \quad (3.84)$$

verificamos que estes coeficientes satisfazem as relações de Onsager:

$$(Q_J)_{ij}(\mathbf{B}) = (Q_q)_{ij}(\mathbf{B}) = (Q_q)_{ji}(-\mathbf{B}) = (Q_J)_{ji}(-\mathbf{B}). \quad (3.85)$$

Portanto, constatamos que na termodinâmica a verificação das relações de reciprocidade de Onsager (3.82), (3.83) e (3.85) é alcançada somente mediante certas considerações. Primeiramente, se realizarmos o processo de desacoplamento dos fluxos de calor, ou seja, se utilizarmos as equações (3.12) e (3.13) numa forma simplificada, não acoplado numa mesma equação o fluxo de calor devido aos íons e aos elétrons da mistura, verificaremos as relações de Onsager dadas pelas equações (3.82) e (3.83). Por outro lado, somente se os termos de produção do momento linear $[FM^q]_{EE}$ e $[FM^q]_{EI}$ satisfizerem as condições impostas pela equação (3.84) é que a relação de Onsager (3.85) se verificará.

3.3 Efeitos Termoelétricos, Termomagnéticos e Galvanomagnéticos

Estes efeitos estão associados a um fluxo simultâneo de calor e de corrente elétrica no sistema e podem ser definidos da seguinte maneira:

i) Efeitos Termoelétricos: são os efeitos causados num gás por uma corrente elétrica ou por um gradiente de temperatura, quando nenhum campo magnético externo está presente.

ii) Efeitos Galvanomagnéticos: quando uma corrente elétrica percorre o gás e este está sujeito a um campo magnético externo.

iii) Efeitos Termomagnéticos: caracterizados pela existência de um campo magnético externo e por um gradiente de temperatura aplicado ao gás.

Os efeitos galvanomagnéticos e termomagnéticos, por sua vez, podem ser divididos em duas classes:

a) Efeitos transversais: que se manifestam perpendicularmente ao campo magnético externo.

b) Efeitos longitudinais: que se manifestam no mesmo sentido do campo magnético externo.

Apresentaremos todos os efeitos, considerando-se as equações (3.33) e (3.34), que relacionam o campo elétrico Δ_i e o fluxo de calor total da mistura q_i como funções do gradiente de temperatura $\frac{\partial T}{\partial x_i}$ e do vetor corrente elétrica J_i . Para o cálculo destes efeitos, decompomos as equações (3.33) e (3.34) em componentes cartesianas x , y e z , obtendo, portanto:

$$\begin{aligned}
 \Delta_x &= F_{xx} \frac{\partial T}{\partial x} + F_{xy} \frac{\partial T}{\partial y} + F_{xz} \frac{\partial T}{\partial z} + D_{xx} J_x + D_{xy} J_y + D_{xz} J_z, \\
 \Delta_y &= F_{yx} \frac{\partial T}{\partial x} + F_{yy} \frac{\partial T}{\partial y} + F_{yz} \frac{\partial T}{\partial z} + D_{yx} J_x + D_{yy} J_y + D_{yz} J_z, \\
 \Delta_z &= F_{zx} \frac{\partial T}{\partial x} + F_{zy} \frac{\partial T}{\partial y} + F_{zz} \frac{\partial T}{\partial z} + D_{zx} J_x + D_{zy} J_y + D_{zz} J_z, \\
 q_x &= U_{xx} \frac{\partial T}{\partial x} + U_{xy} \frac{\partial T}{\partial y} + U_{xz} \frac{\partial T}{\partial z} + R_{xx} J_x + R_{xy} J_y + R_{xz} J_z, \\
 q_y &= U_{yx} \frac{\partial T}{\partial x} + U_{yy} \frac{\partial T}{\partial y} + U_{yz} \frac{\partial T}{\partial z} + R_{yx} J_x + R_{yy} J_y + R_{yz} J_z, \\
 q_z &= U_{zx} \frac{\partial T}{\partial x} + U_{zy} \frac{\partial T}{\partial y} + U_{zz} \frac{\partial T}{\partial z} + R_{zx} J_x + R_{zy} J_y + R_{zz} J_z.
 \end{aligned} \tag{3.86}$$

Se estabelecermos que o campo magnético exterior está dirigido segundo o eixo positivo de z , isto é, o vetor indução magnética é dado por:

$$\mathbf{B} = (0, 0, B), \tag{3.87}$$

calcularemos, com base nas definições apresentadas no Apêndice C, os seguintes efeitos:

3.3.1 Efeitos Termoelétricos

Na determinação destes efeitos, consideramos $B = 0$ nos coeficientes das equações (3.33) e (3.34) e tanto o gradiente de temperatura como o vetor corrente elétrica na direção x , obtendo-se portanto:

$$\Delta_x = F_{xx} \frac{\partial T}{\partial x} + D_{xx} J_x, \tag{3.88}$$

$$q_x = U_{xx} \frac{\partial T}{\partial x} + R_{xx} J_x. \quad (3.89)$$

Observando-se estas equações, relacionamos os seguintes coeficientes representativos de seus efeitos:

Coeficiente de condutividade elétrica σ

A condutividade elétrica é definida como sendo a razão entre a densidade de corrente elétrica J_x e o campo elétrico Δ_x , para um sistema isotérmico. Portanto, temos que:

$$\sigma = \left(\frac{J_x}{\Delta_x} \right)_{\frac{\partial T}{\partial x}=0}. \quad (3.90)$$

O valor deste coeficiente pode ser obtido a partir das equações (3.88) e (C.33), obtendo-se:

$$\sigma = - \frac{e_E m_I - e_I m_E}{m_E m_I} \left[[FM^V F]_{EE} \frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} + [FM^q]_{EE} Y_3 + [FM^q]_{EI} Y_9 \right]^{-1} \quad (3.91)$$

Coeficiente de condutividade térmica κ

Este coeficiente é definido como sendo a razão entre o fluxo de calor e o negativo do gradiente de temperatura, quando não há difusão (corrente elétrica).

$$\kappa = \left(- \frac{q_x}{\partial T / \partial x} \right)_{J_x=0}, \quad (3.92)$$

que pode ser determinado a partir das equações (3.89) e (C.15) e (C.21)₁, obtendo-se então:

$$\kappa = Y_1 \left[\frac{H_{IE}^q}{I_3^q} (H_{II}^q)^2 - 1 \right] - X_2 (H_{II}^q)^2. \quad (3.93)$$

Coeficiente da força termoelétrica ϵ

Quando um gradiente de temperatura é aplicado a um gás ionizado, verifica-se que além de um fluxo de calor, uma corrente elétrica percorrerá o gás no sentido da região de baixa temperatura.

Após ser atingido o estado estacionário (quando cessa esta corrente), haverá um acúmulo de elétrons nessa região, e conseqüentemente a produção de um campo elétrico.

O coeficiente da força termoelétrica é um coeficiente que mede quantitativamente o fenômeno do surgimento de um campo elétrico quando existe um gradiente de temperatura num gás sem difusão. Por definição:

$$\epsilon = \left(\frac{\Delta_x}{\partial T / \partial x} \right)_{J_x=0}. \quad (3.94)$$

A partir das equações (3.88) e (C.30). temos que:

$$\begin{aligned} \epsilon = \frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} & \left[\frac{5k}{2} \frac{(m_I - m_E)}{m_E m_I} - \frac{(\mu_E - \mu_I)}{T} - [FM^q]_{EI} X_2 (H_{II}^q)^2 \right. \\ & \left. + Y_1 \left(- [FM^q]_{EE} + [FM^q]_{EI} \frac{H_{IE}^q}{I_3^I} (H_{II}^q)^2 \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.95)$$

Coeficiente de Peltier Π^*

Em analogia ao efeito Peltier, que está relacionado com o acréscimo ou decréscimo de temperatura em uma junção de uma liga metálica quando, através desta, flui uma corrente elétrica, definimos em termos da força termoeétrica o coeficiente de Peltier:

$$\Pi^* = -T\epsilon, \quad (3.96)$$

que é também conhecida como a segunda relação de Thomson.

A partir da equação (3.95), obtemos:

$$\begin{aligned} \Pi^* = -\frac{T m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} & \left[\frac{5}{2} k \frac{(m_I - m_E)}{m_E m_I} - \frac{(\mu_E - \mu_I)}{T} - [FM^q]_{EI} X_2 (H_{II}^q)^2 \right. \\ & \left. + Y_1 \left(- [FM^q]_{EE} + [FM^q]_{EI} \frac{H_{IE}^q}{I_3^I} (H_{II}^q)^2 \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.97)$$

3.3.2 Efeitos Galvanomagnéticos e Termomagnéticos

Como já afirmamos anteriormente, estamos interessados no caso em que o gás está submetido a um campo magnético cujo vetor indução magnética é dado por $\mathbf{B} = (0, 0, B)$.

Supomos que exista uma corrente elétrica percorrendo o gás, denominada de corrente primária, que tem a direção do eixo x e o sentido positivo deste eixo.

Os efeitos longitudinais num campo magnético longitudinal possuem os mesmos coeficientes daqueles obtidos anteriormente para os efeitos termoeletricos, pois o campo magnético não altera o movimento dos elétrons segundo a direção z . Portanto, não os trataremos aqui.

Os efeitos transversais podem ainda ser classificados como isotérmicos e adiabáticos. A seguir, analisaremos todos os tipos de efeitos transversais que ocorrem num gás sujeito a um campo magnético externo.

3.3.2.1 Efeitos Transversais Isotérmicos

Denominamos efeitos isotérmicos aqueles efeitos que se manifestam quando o gradiente de temperatura perpendicular à corrente primária e ao campo magnético se anula, ou seja:

$$\frac{\partial T}{\partial y} = 0. \quad (3.98)$$

a) A primeira condição a ser tratada é aquela em que nenhum gradiente de temperatura está presente e a corrente elétrica transversa à corrente primária é nula, isto é:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial y} = J_y = 0. \quad (3.99)$$

Desta condição obtemos dois coeficientes:

Coeficiente isotérmico da condutividade elétrica σ^i

Por definição:

$$\sigma^i = \frac{J_x}{\Delta_x}. \quad (3.100)$$

Das equações (3.86)₁ e (C.33), este coeficiente pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} \sigma^i = -\frac{e_E m_I - e_I m_E}{m_E m_I} & \left[[FM^V F]_{EE} \frac{m_e m_I}{e_E m_I - e_I m_E} + [FM^q]_{EE} Y_3 + [FM^q]_{EI} Y_9 \right. \\ & \left. + B^2 \left([FM^q]_{EE} Y_4 + [FM^q]_{EI} Y_{10} \right) \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (3.101)$$

Coeficiente isotérmico de Hall R^i

O efeito Hall é o fenômeno da produção de um campo elétrico (Δ_y) transversa a uma corrente elétrica segundo a direção x , na presença de um campo magnético B na direção z . Se a Figura 3.1 representar esquematicamente uma lâmina do fluido, identificamos o coeficiente isotérmico de Hall a partir da relação:

$$\Delta_y = (\mathbf{J} \times \mathbf{B})_y R^i, \quad (3.102)$$

ou seja:

$$R^i = \frac{\Delta_y}{J_x B}. \quad (3.103)$$

A partir das equações (3.86)₂ e (C.34), obtemos:

$$\begin{aligned} R^i = -\frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} & \left[\frac{e_E \rho_I m_I + e_I \rho_E m_E}{\rho_E \rho_I (e_E m_I - e_I m_E)} - [FM^q]_{EE} b_J^E \right. \\ & \left. + [FM^q]_{EI} (Y_{11} + Y_{12} B^2) \right]. \end{aligned} \quad (3.104)$$

b) A segunda condição a ser considerada impõe que, além do gradiente de temperatura $\frac{\partial T}{\partial y} = 0$, não existe nenhuma corrente elétrica segundo as direções x e y , ou seja:

$$\frac{\partial T}{\partial y} = J_x = J_y = 0. \quad (3.105)$$

Com esta condição, determinaremos três coeficientes (segundo a numeração inicial):

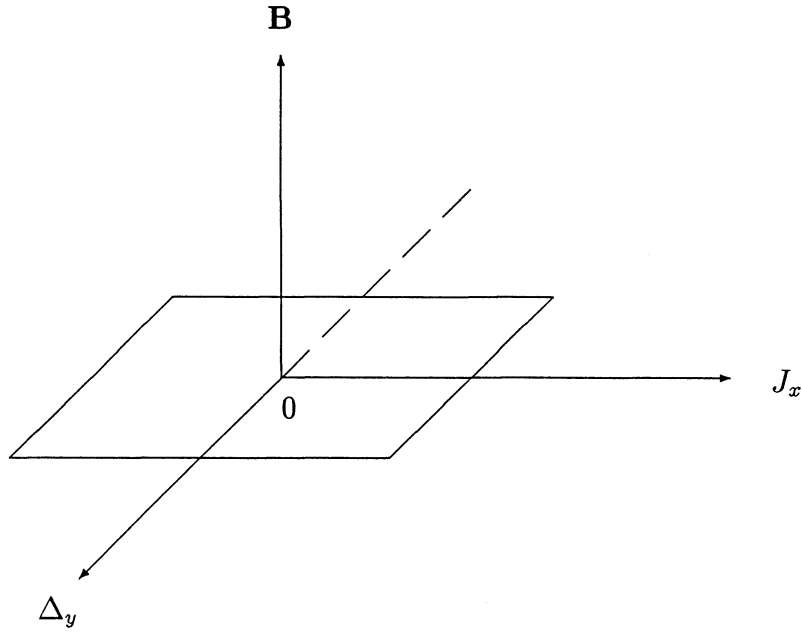


Figura 3.1: Descrição do efeito isotérmico de Hall.

Coefficiente isotérmico de Nernst Υ^i

O efeito Nernst é o fenômeno da produção de um campo elétrico transversal Δ_y devido a um fluxo de calor q_x através do gás, na presença de um campo magnético. O coeficiente do efeito Nernst é definido por:

$$\Upsilon^i = \frac{\Delta_y}{B \partial T / \partial x}. \quad (3.106)$$

A partir das equações (3.86)₂ e (D.31), este coeficiente adquire a seguinte forma:

$$\Upsilon^i = \frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} \left[[FM^q]_{EE} b_T^E + [FM^q]_{EI} (Y_7 + Y_8 B^2) \right]. \quad (3.107)$$

Coefficiente isotérmico de Ettinghausen-Nernst Υ^{i*}

Este efeito é análogo ao efeito da força termoelétrica (na classe dos efeitos termoelétricos), porém agora na presença de um campo magnético aplicado ao gás. É um efeito longitudinal à corrente primária e seu coeficiente é definido por:

$$\Upsilon^{i*} = \frac{\Delta_x}{\partial T / \partial x}. \quad (3.108)$$

A partir das equações (3.86) e (C.30), segue-se que:

$$\begin{aligned} \Upsilon^{i*} = \frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} \left[\frac{5}{2} k \frac{(m_I - m_E)}{m_E m_I} - \frac{(\mu_E - \mu_I)}{T} - [FM^q]_{EE} Y_1 - [FM^q]_{EI} Y_5 \right. \\ \left. - B^2 ([FM^q]_{EE} Y_2 + [FM^q]_{EI} Y_6) \right]. \end{aligned} \quad (3.109)$$

Coefficiente isotérmico da condutividade térmica κ^i

Por definição:

$$\kappa^i = -\frac{q_x}{\partial T/\partial x}, \quad (3.110)$$

e das equações (3.86)₄, (C.15) e (C.21)₁, este coeficiente assume a seguinte forma:

$$\kappa^i = -[(Y_1 + Y_5) + B^2(Y_2 + Y_6)]. \quad (3.111)$$

3.3.2.2 Efeitos Transversais Adiabáticos

Denotamos por efeitos adiabáticos aqueles que ocorrem quando o fluxo de calor perpendicular à corrente primária e ao campo magnético se anula, ou seja:

$$q_y = 0, \quad (3.112)$$

com a condição suplementar de que:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad \text{quando} \quad J_x \neq 0. \quad (3.113)$$

Esta última condição é devida à grande condutividade térmica do gás ionizado aqui considerado, que faz com que um fluxo de calor, que acompanha a corrente elétrica, seja rápido o bastante, tal que a temperatura, segundo a direção x se mantém constante.

a) Como primeira condição, impomos que tanto o gradiente de temperatura na direção da corrente primária, como a corrente elétrica e o fluxo de calor perpendicular a esta corrente sejam nulos. Portanto, definimos:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = J_y = q_y = 0. \quad (3.114)$$

Se impusermos a condição (3.114) no sistema de equações (3.91), este toma a seguinte forma:

$$\Delta_x = F_{xy} \frac{\partial T}{\partial y} + D_{xx} J_x, \quad (3.115)$$

$$\Delta_y = F_{yy} \frac{\partial T}{\partial y} + D_{yx} J_x, \quad (3.116)$$

$$q_x = U_{xy} \frac{\partial T}{\partial y} + R_{xx} J_x, \quad (3.117)$$

$$0 = U_{yy} \frac{\partial T}{\partial y} + R_{yx} J_x. \quad (3.118)$$

A partir deste sistema de equações determinaremos três coeficientes, que seguem a numeração já estabelecida para os efeitos isotérmicos.

Coefficiente adiabático da condutividade elétrica σ^a

Por definição:

$$\sigma^a = \frac{J_x}{\Delta_x}, \quad (3.119)$$

e a partir das equações (3.115) e (3.118), segue-se que:

$$\sigma^a = \frac{U_{yy}}{D_{xx} U_{yy} - R_{yx} F_{xy}}, \quad (3.120)$$

Coefficiente adiabático de Hall R^a

Este coeficiente é análogo ao coeficiente de Hall dado pela equação (3.103), porém agora satisfazendo-se as condições (3.114) e não mais as condições (3.99). Assim:

$$R^a = \frac{\Delta_y}{J_x B}. \quad (3.121)$$

Das equações (3.121) e (3.123), este coeficiente pode ser escrito como:

$$R^a = \frac{D_{yx} U_{yy} - F_{yy} R_{yx}}{B U_{yy}}. \quad (3.122)$$

Coefficiente adiabático de Ettinghausen P

O efeito Ettinghausen é o fenômeno do surgimento de um gradiente de temperatura transversal $\frac{\partial T}{\partial y}$ devido à passagem de uma corrente elétrica segundo a direção x , na presença de um campo magnético, como esquematizado na Figura 3.2. Portanto, temos que:

$$\frac{\partial T}{\partial y} = (\mathbf{J} \times \mathbf{B})_y P, \quad (3.123)$$

ou seja:

$$P = \frac{\partial T / \partial y}{J_x B}. \quad (3.124)$$

A partir da equação (3.118), obtém-se que:

$$P = -\frac{R_{yx}}{B U_{yy}}. \quad (3.125)$$

b) Quatro efeitos termomagnéticos são obtidos quando não há difusão com a condição suplementar que o fluxo de calor transversal à corrente primária seja nulo. Desta maneira, temos a segunda condição:

$$q_y = J_x = J_y = 0. \quad (3.126)$$

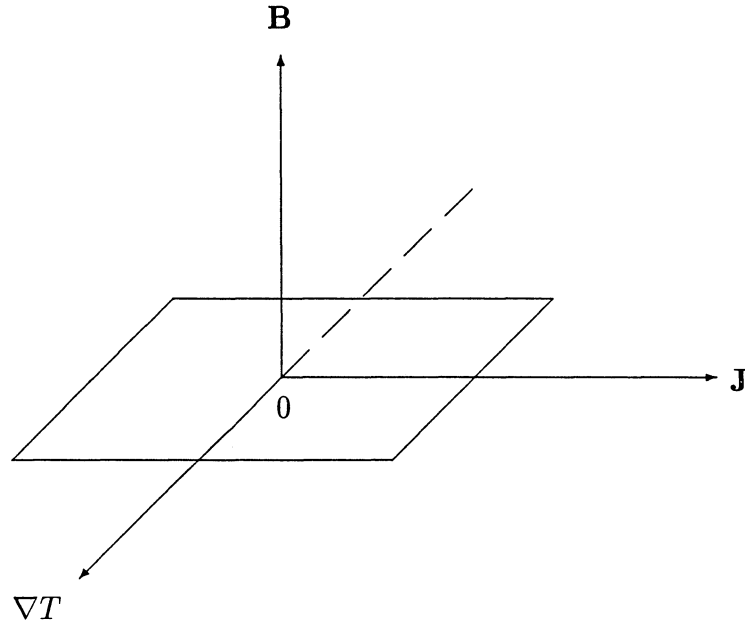


Figura 3.2: Descrição do efeito adiabático de Ettinghausen.

Novamente, do conjunto de equações (3.86) e da condição (3.126) obtemos as seguintes equações:

$$\Delta_x = F_{xx} \frac{\partial T}{\partial x} + F_{xy} \frac{\partial T}{\partial y}, \quad (3.127)$$

$$\Delta_y = F_{yx} \frac{\partial T}{\partial x} + F_{yy} \frac{\partial T}{\partial y}, \quad (3.128)$$

$$q_x = U_{xx} \frac{\partial T}{\partial x} + U_{xy} \frac{\partial T}{\partial y}, \quad (3.129)$$

$$0 = U_{yx} \frac{\partial T}{\partial x} + U_{yy} \frac{\partial T}{\partial y}, \quad (3.130)$$

e podemos então calcular os quatro efeitos mencionados:

Coefficiente adiabático de Nernst Q^a

Este é o fenômeno do surgimento de um campo elétrico Δ_y devido a um gradiente de temperatura segundo a direção x , na presença de um campo magnético, como representado na Figura 3.3. Concluimos que:

$$\Delta_y = (\nabla T \times \mathbf{B})_y Q^a, \quad (3.131)$$

ou seja:

$$Q^a = \frac{\Delta_y}{\partial T / \partial x B}. \quad (3.132)$$

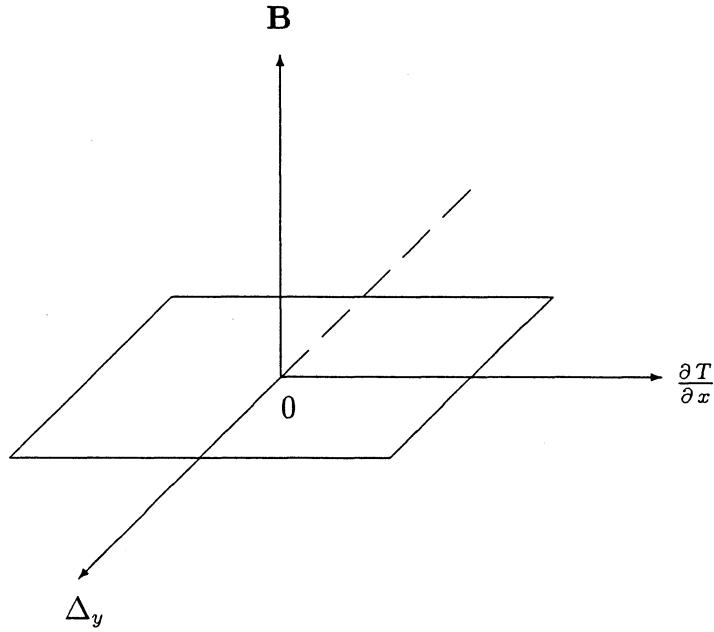


Figura 3.3: Descrição do efeito adiabático de Nernst.

Das equações (3.128) e (3.130), podemos escrever o coeficiente acima na seguinte forma:

$$Q^a = \frac{1}{B} \left(F_{yx} - \frac{U_{yx}}{U_{yy}} F_{xy} \right). \quad (3.133)$$

Coefficiente adiabático de Ettinghausen-Nernst Q^{a*}

Este coeficiente também é chamado de coeficiente adiabático da força termoelétrica e é definido por:

$$Q^{a*} = \frac{\Delta_x}{\partial T / \partial x}. \quad (3.134)$$

Através das equações (3.126) e (3.130), este coeficiente toma a seguinte forma:

$$Q^{a*} = \left(F_{xx} - F_{xy} \frac{U_{yx}}{U_{yy}} \right). \quad (3.135)$$

Coefficiente adiabático da condutividade térmica κ^a

$$\kappa^a = \frac{q_x}{-\partial T / \partial x}. \quad (3.136)$$

Das equações (3.129) e (3.130), segue-se que:

$$\kappa^a = \left(-U_{xx} + U_{xy} \frac{U_{yx}}{U_{yy}} \right). \quad (3.137)$$

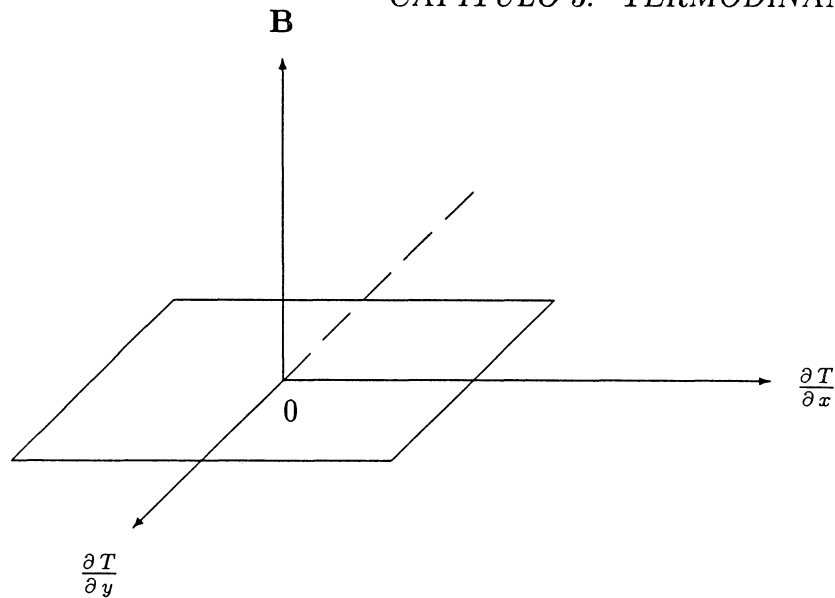


Figura 3.4: Descrição do efeito adiabático de Righi-Leduc.

Coefficiente adiabático de Righi-Leduc S

Este coeficiente é definido como sendo o fenômeno do aparecimento de um gradiente de temperatura transversal quando existe um gradiente de temperatura ao longo da direção x e um campo magnético aplicado ao gás, como mostrado na Figura 3.4. Portanto, temos que:

$$\frac{\partial T}{\partial y} = (\nabla T \times \mathbf{B})_y S, \quad (3.138)$$

ou seja:

$$S = \frac{\partial T / \partial y}{\partial T / \partial x B}. \quad (3.139)$$

A partir da equação (3.130), este coeficiente assume a seguinte forma:

$$S = -\frac{U_{yx}}{B U_{yy}}. \quad (3.140)$$

No sentido de proporcionar uma maior compreensão a respeito dos efeitos aqui analisados, construímos o quadro abaixo, relacionando causas e efeitos:

CAUSA	EFEITO	NOME DO EFEITO
densidade de corrente	campo elétrico gradiente de temperatura	Hall Ettinghausen
gradiente de temperatura	campo elétrico gradiente de temperatura	Nernst Righi-Leduc

CAPÍTULO 4

CONCLUSÃO

A termodinâmica racional estendida, cujos desenvolvimentos iniciais estão relacionados aos nomes de Müller, Ruggeri, Liu, Kremer, apresenta-se como uma teoria que procura evitar os paradoxos das teorias precedentes e obter resultados possíveis de serem comparados àqueles fornecidos pela teoria cinética dos gases.

O sistema em estudo se constitui de partículas carregadas (íons e elétrons), caracterizando um gás completamente ionizado (plasma). A força externa específica é dada pela força de Lorentz $f_i^\alpha = \frac{e_\alpha}{m_\alpha} [E_i + (\mathbf{c}_\alpha \times \mathbf{B})_i]$.

A metodologia da termodinâmica estendida, desenvolvida no Capítulo 2, mostra-se capaz de identificar todos os termos constitutivos da teoria. Estes, inseridos nas equações de balanço, fornecem as equações de campo. Com o objetivo de se determinar os termos constitutivos da teoria, realizamos uma transição da termodinâmica racional para a termodinâmica usual, considerando, das vinte e seis equações iniciais, seis que fornecerão as densidades de massa dos íons e dos elétrons, a velocidade da mistura e sua temperatura. Das vinte equações restantes, consideraremos dezenove, já que estabelecemos que todos os constituintes da mistura estão a uma mesma temperatura. Portanto, destas dezenove equações obtemos os deviantes do tensor pressão dos íons e dos elétrons da mistura, os fluxos de calor dos íons e dos elétrons além do vetor corrente elétrica, a partir de inversões de tensores de segunda e quarta ordem. Desta maneira, as leis de Ohm, Fourier e Navier - Stokes são obtidas para o gás ionizado.

Identificamos todos os coeficientes de transporte para a mistura, verificando-se as relações de reciprocidade de Onsager na presença de um campo magnético externo e as condições sob as quais estas relações permanecem válidas dentro da teoria desenvolvida.

A partir de uma escolha adequada de forças e fluxos termodinâmicos os efeitos termoelétricos, galvanomagnéticos e termomagnéticos foram obtidos e analisados,

permitindo uma caracterização mais ampla do sistema.

Com relação a trabalhos futuros, pode-se analisar a propagação de ondas e também se considerar os elétrons da mistura como um gás de elétrons (gás de Fermi) e os íons como um gás clássico, já que na temperatura aqui considerada os elétrons se encontram completamente degenerados.

APÊNDICE A

A.1 CÁLCULO DO JACOBIANO NO ESPAÇO DE FASE

Para se determinar o Jacobiano da transformação definida nas equações (2.3) e (2.4), utilizamos a definição:

$$J = \frac{\partial(\mathbf{x}', \mathbf{c}'_\alpha)}{\partial(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha)} = \frac{\partial(x', y', z', c_x^{\alpha'}, c_y^{\alpha'}, c_z^{\alpha'})}{\partial(x, y, z, c_x^\alpha, c_y^\alpha, c_z^\alpha)}, \quad (\text{A.1})$$

que corresponde a um determinante de uma matriz 6×6 :

$$(J) = \begin{pmatrix} \frac{\partial x'}{\partial x} & \frac{\partial y'}{\partial x} & \cdots & \frac{\partial c_z^{\alpha'}}{\partial x} \\ \frac{\partial x'}{\partial y} & \frac{\partial y'}{\partial y} & \cdots & \frac{\partial c_z^{\alpha'}}{\partial y} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial x'}{\partial c_z^\alpha} & \frac{\partial y'}{\partial c_z^\alpha} & \cdots & \frac{\partial c_z^{\alpha'}}{\partial c_z^\alpha} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.2})$$

Podemos expressar a força externa \mathbf{f}_α em duas partes:

$$\mathbf{f}_\alpha = \frac{\mathbf{f}'_\alpha}{m_\alpha} + \frac{e_\alpha}{m_\alpha}(\mathbf{c}_\alpha \times \mathbf{B}), \quad (\text{A.3})$$

onde \mathbf{f}'_α é uma força independente da velocidade e o segundo termo é uma força dependente da velocidade devido ao campo magnético \mathbf{B} aplicado.

As derivadas parciais que compõe (J) são dadas por:

$$\frac{\partial x'_i}{\partial x_j} = \delta_{ij}, \quad \frac{\partial c_i^{\alpha'}}{\partial x_j} = \frac{1}{m_\alpha} \frac{\partial f_i^{\alpha'}}{\partial x_j} dt, \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{\partial x'_i}{\partial c_j^\alpha} = \delta_{ij} dt, \quad \frac{\partial c_i^{\alpha'}}{\partial c_j^\alpha} = \delta_{ij} + \frac{e_\alpha}{m_\alpha} \frac{\partial}{\partial c_j^\alpha} (\mathbf{c}_\alpha \times \mathbf{B})_i dt. \quad (\text{A.5})$$

A matriz (A.2) pode ser expressa na seguinte forma:

$$(J) = \begin{pmatrix} (J)_1 & (J)_2 \\ (J)_3 & (J)_4 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.6})$$

onde os $(J)_{i's}$, com $i = 1, 2, 3, 4$ representam as seguintes matrizes 3×3 :

$$(J)_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.7})$$

$$(J)_2 = \frac{dt}{m_\alpha} \begin{pmatrix} \frac{\partial f'_x}{\partial x} & \frac{\partial f'_y}{\partial x} & \frac{\partial f'_z}{\partial x} \\ \frac{\partial f'_x}{\partial y} & \frac{\partial f'_y}{\partial y} & \frac{\partial f'_z}{\partial y} \\ \frac{\partial f'_x}{\partial z} & \frac{\partial f'_y}{\partial z} & \frac{\partial f'_z}{\partial z} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.8})$$

$$(J)_3 = dt \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.9})$$

$$(J)_4 = \begin{pmatrix} 1 & -\frac{e_\alpha}{m_\alpha} B_z dt & \frac{e_\alpha}{m_\alpha} B_y dt \\ \frac{e_\alpha}{m_\alpha} B_z dt & 1 & -\frac{e_\alpha}{m_\alpha} B_x dt \\ -\frac{e_\alpha}{m_\alpha} B_y dt & \frac{e_\alpha}{m_\alpha} B_x dt & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.10})$$

O cálculo do determinante da matriz (A.6) consiste em transformá-lo em uma matriz diagonal superior: o determinante será o produto dos elementos da diagonal principal.

Negligenciando termos da ordem de $(dt)^2$, verificamos através desse método que $|J| = 1$.

No caso aqui considerado, a interação das partículas carregadas com os campos eletromagnéticos \mathbf{B} e \mathbf{E} é dada pela força de Lorentz:

$$f_i^\alpha = \frac{e_\alpha}{m_\alpha} [E_i + (\mathbf{c}_\alpha \times \mathbf{B})_i], \quad (\text{A.11})$$

com $\mathbf{f}' = e_\alpha \mathbf{E}$.

APÊNDICE B

B.1 INVERSÃO DE UM TENSOR DE SEGUNDA ORDEM

Do teorema de Cayley-Hamilton, podemos representar um tensor de segunda ordem \mathbf{S} por:

$$(\mathbf{S}^3)_{ij} - I_1(\mathbf{S}^2)_{ij} + I_2(\mathbf{S})_{ij} - I_3\delta_{ij} = 0, \quad (\text{B.1})$$

onde:

$$I_1 = S_{ii},$$

$$I_2 = \frac{1}{2}[(S_{ii})^2 - (\mathbf{S}^2)_{ii}], \quad (\text{B.2})$$

$$I_3 = \frac{1}{3}(\mathbf{S}^3)_{ii} - \frac{1}{2}(S_{ii})(\mathbf{S}^2)_{jj} + \frac{1}{6}(S_{ii})^3,$$

são os invariantes de \mathbf{S} .

Seja S_{ij} um tensor qualquer que é função de um vetor axial \mathbf{B} , logo sua representação é dada por:

$$(S_{ij}) = a\delta_{ij} + b\epsilon_{ijk}B_k + cB_iB_j, \quad (\text{B.3})$$

com a, b, c constantes. O tensor inverso $(S^{-1})_{ij}$ pode ser obtido multiplicando-se a equação (B.1) por $(S^{-1})_{ij}$:

$$(S^{-1})_{ij} = \frac{1}{I_3}[(\mathbf{S}^2)_{ij} - I_1S_{ij} + I_2\delta_{ij}]. \quad (\text{B.4})$$

Como:

$$I_1 = 3a^2 + acB^2, \quad (\text{B.5})$$

$$I_2 = 3a^2 + 2acB^2 + b^2B^2, \quad (\text{B.6})$$

$$I_3 = (a^2 + b^2B^2)(a + cB^2), \quad (\text{B.7})$$

então:

$$(S^{-1})_{ij} = \frac{1}{(a^2 + b^2B^2)(a + cB^2)} \left[a(a + cB^2)\delta_{ij} - b(a + cB^2)\epsilon_{ijk}B_k \right. \\ \left. + (b^2 - acB^2)B_iB_j \right]. \quad (\text{B.8})$$

APÊNDICE C

C.1 APRESENTAÇÃO DOS COEFICIENTES DAS EQUAÇÕES (3.27) E (3.28)

Se definirmos:

$$u = \left[H_{EE}^q - \frac{H_{EI}^q}{I_3^q} (H_{II}^q)^2 - \left(\frac{e_I}{m_I} \right)^2 \frac{H_{EI}^q}{I_3^q} H_{IE}^q B^2 \right] \left[H_{EE}^q - \frac{H_{EI}^q}{I_3^q} (H_{II}^q)^2 \right], \quad (C.1)$$

$$v = - \left[H_{EE}^q - \frac{H_{EI}^q}{I_3^q} (H_{II}^q)^2 - \left(\frac{e_I}{m_I} \right)^2 \frac{H_{EI}^q}{I_3^q} H_{IE}^q B^2 \right] \times \left[\frac{e_E}{m_E} + \frac{e_I}{m_I} \frac{H_{EI}^q}{I_3^q} H_{II}^q H_{IE}^q \right], \quad (C.2)$$

$$z = \left[\frac{e_E}{m_E} + \frac{e_I}{m_I} \frac{H_{EI}^q}{I_3^q} H_{II}^q H_{IE}^q \right]^2 - \left[H_{EE}^q - \frac{H_{EI}^q}{I_3^q} (H_{II}^q)^2 \right] \times \left[- \left(\frac{e_I}{m_I} \right)^2 \frac{H_{EI}^q}{I_3^q} H_{IE}^q \right], \quad (C.3)$$

$$X_1 = \frac{1}{I_3^E} \left(\frac{5 p_E}{4 T} \chi_E^1 - \frac{25 p_E^2}{4 T \rho_E} \right), \quad X_2 = \frac{1}{I_3^I} \left(\frac{5 p_I}{4 T} \chi_I^1 - \frac{25 p_I^2}{4 T \rho_I} \right), \quad (C.4)$$

$$X_3 = \frac{1}{I_3^E} \frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} H_{EE}^V F_{EE}, \quad X_4 = \frac{1}{I_3^I} \frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} H_{II}^V F_{II}, \quad (C.5)$$

$$Y_1 = u \left[X_1 - X_2 \frac{H_{EI}^q}{I_3^E} (H_{II}^q)^2 \right], \quad Y_2 = -v \frac{H_{EI}^q}{I_3^E} H_{II}^q \frac{e_I}{m_I} X_1, \quad (C.6)$$

$$Y_3 = -u \left[X_3 + X_4 \frac{H_{EI}^q}{I_3^E} (H_{II}^q)^2 \right], \quad Y_4 = -v \frac{H_{EI}^q}{I_3^E} \frac{e_I}{m_I} H_{II}^q X_4, \quad (C.7)$$

$$Y_5 = X_2 (H_{II}^q)^2 - \frac{H_{IE}^q}{I_3^I} (H_{II}^q)^2 Y_1, \quad (C.8)$$

$$Y_6 = -\frac{H_{IE}^q}{I_3^E}(H_{II}^q)^2 Y_2 - \frac{e_I}{m_I} \frac{H_{IE}^q}{I_3^I} H_{II}^q b_T^E, \quad (C.9)$$

$$Y_7 = -\frac{e_I}{m_I} H_{II}^q X_2 - \frac{H_{IE}^q}{I_3^I}(H_{II}^q)^2 b_T^E + \frac{e_I}{m_I} \frac{H_{IE}^q}{I_3^I} H_{II}^q Y_1, \quad (C.10)$$

$$Y_8 = \frac{e_I}{m_I} \frac{H_{IE}^q}{I_3^I} H_{II}^q Y_2, \quad Y_9 = \frac{(H_{II}^q)^2}{I_3^I} X_4 - \frac{H_{IE}^q}{I_3^I} H_{II}^q Y_3, \quad (C.11)$$

$$Y_{10} = -\frac{H_{IE}^q}{I_3^I} H_{II}^q Y_4 - \frac{e_I}{m_I} \frac{H_{IE}^q}{I_3^I} H_{II}^q b_J^E, \quad (C.12)$$

$$Y_{11} = -\frac{e_I}{m_I} \frac{H_{II}^q}{I_3^I} X_4 - \frac{H_{IE}^q}{I_3^I}(H_{II}^q)^2 b_J^E + \frac{e_I}{m_I} \frac{H_{IE}^q}{I_3^I} H_{II}^q Y_3, \quad (C.13)$$

$$Y_{12} = \frac{e_I}{m_I} \frac{H_{IE}^q}{I_3^I} H_{II}^q Y_4, \quad (C.14)$$

então temos que:

$$a_T^E = Y_1 + Y_2 B^2, \quad (C.15)$$

$$b_T^E = \frac{u}{I_3^E} H_{EI}^q H_{II}^q \frac{e_I}{m_I} X_2 + v \left[X_1 - \frac{H_{EI}^q}{I_3^E} (H_{II}^q)^2 X_2 \right], \quad (C.16)$$

$$\begin{aligned} c_T^E = & -\frac{u}{I_3^E} \left(\frac{e_I}{m_I} \right)^2 H_{EI}^q X_2 + \frac{v}{I_3^E} H_{EI}^q H_{II}^q \left(\frac{e_I}{m_I} \right) X_2 + z \left[X_1 - \frac{H_{EI}^q}{I_3^E} (H_{II}^q)^2 X_2 \right] \\ & + B^2 \left[-z \frac{H_{EI}^q}{I_3^E} \left(\frac{e_I}{m_I} \right)^2 X_2 \right], \end{aligned} \quad (C.17)$$

$$a_J^E = Y_3 + Y_4 B^2, \quad (C.18)$$

$$b_J^E = -u \frac{H_{EI}^q}{I_3^E} H_{II}^q \frac{e_I}{m_I} X_4 - v \left[X_3 + \frac{H_{EI}^q}{I_3^E} (H_{II}^q)^2 X_4 \right], \quad (C.19)$$

$$\begin{aligned} c_J^E = & -u \frac{H_{EI}^q}{I_3^E} \left(\frac{e_I}{m_I} \right)^2 X_4 + v \frac{H_{EI}^q}{I_3^E} H_{II}^q \frac{e_I}{m_I} X_4 - z \left[X_3 + \frac{H_{EI}^q}{I_3^E} (H_{II}^q)^2 X_4 \right] \\ & + B^2 \left[-z \frac{H_{EI}^q}{I_3^E} \left(\frac{e_I}{m_I} \right)^2 X_4 \right], \end{aligned} \quad (C.20)$$

$$a_T^I = Y_5 + Y_6 B^2, \quad b_T^I = Y_7 + Y_8 B^2, \quad (C.21)$$

$$c_T^I = X_2 \left(\frac{e_I}{m_I} \right)^2 - c_T^E (H_{II}^q)^2 \frac{H_{IE}^q}{I_3^I} + \frac{e_I}{m_I} H_{II}^q \frac{H_{IE}^q}{I_3^I} b_T^E - \left(\frac{e_I}{m_I} \right)^2 \frac{H_{IE}^q}{I_3^I} a_T^E + B^2 \left[- \left(\frac{e_I}{m_I} \right)^2 \frac{H_{IE}^q}{I_3^I} c_T^E \right], \quad (C.22)$$

$$a_J^I = Y_9 + Y_{10} B^2, \quad b_J^I = Y_{11} + Y_{12} B^2, \quad (C.23)$$

$$c_J^I = X_4 \left(\frac{e_I}{m_I} \right)^2 - \frac{H_{IE}^q}{I_3^I} (H_{II}^q)^2 c_J^E + \frac{e_I}{m_I} H_{II}^q \frac{H_{IE}^q}{I_3^I} b_J^E - \left(\frac{e_I}{m_I} \right)^2 \frac{H_{IE}^q}{I_3^I} a_J^E + B^2 \left[- \left(\frac{e_I}{m_I} \right)^2 \frac{H_{IE}^q}{I_3^I} c_J^E \right]. \quad (C.24)$$

Nas equações acima consideramos:

$$I_3^I = a_1(a_1^2 + b_1^2 B^2), \quad (C.25)$$

com:

$$a_1 = H_{II}^q, \quad b_1 = \frac{e_I}{m_I}, \quad c_1 = 0, \quad (C.26)$$

e:

$$I_3^E = (a_2^2 + b_2^2 B^2)(a_2 + c_2 B^2), \quad (C.27)$$

onde:

$$a_2 = H_{EE}^q - \frac{H_{EI}^q}{I_3^I} (H_{II}^q)^2, \quad (C.28)$$

$$b_2 = \frac{e_E}{m_E} + \frac{e_I}{m_I} \frac{H_{EI}^q}{I_3^I} H_{II}^q H_{IE}^q, \quad c_2 = - \left(\frac{e_I}{m_I} \right)^2 \frac{H_{EI}^q}{I_3^I} H_{IE}^q. \quad (C.29)$$

C.2 APRESENTAÇÃO DOS COEFICIENTES DA EQUAÇÃO (3.30)

A partir das definições do Apêndice C.1, escrevemos os coeficientes da equação (3.30) na seguinte forma:

$$a_T^J = \frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} \left[\frac{5k}{2} \frac{(m_I - m_E)}{m_E m_I} - \frac{(\mu_E - \mu_I)}{T} - [FM^q]_{EE} a_T^E - [FM^q]_{EI} a_T^I \right], \quad (C.30)$$

$$b_T^J = -\frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} \left[[FM^q]_{EE} b_T^E + [FM^q]_{EI} (Y_7 + Y_8 B^2) \right], \quad (\text{C.31})$$

$$c_T^J = -\frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} \left[[FM^q]_{EE} c_T^E + [FM^q]_{EI} c_T^I \right], \quad (\text{C.32})$$

$$\begin{aligned} a_J^J = & -\frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} \left[[FM^V F]_{EE} \frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} + [FM^q]_{EE} (Y_3 + Y_4 B^2) \right. \\ & \left. + [FM^q]_{EI} (Y_9 + Y_{10} B^2) \right], \quad (\text{C.33}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_J^J = & -\frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} \left[\frac{(e_E \rho_I m_I + e_I \rho_E m_E)}{\rho_E \rho_I (e_E m_I - e_I m_E)} + [FM^q]_{EE} b_J^E \right. \\ & \left. + [FM^q]_{EI} (Y_{11} + Y_{12} B^2) \right], \quad (\text{C.34}) \end{aligned}$$

$$c_J^J = -\frac{m_E m_I}{e_E m_I - e_I m_E} \left[[FM^q]_{EE} c_J^E + [FM^q]_{EI} c_J^I \right]. \quad (\text{C.35})$$

APÊNDICE D

D.1 REPRESENTAÇÃO DE UM TENSOR DE QUARTA ORDEM

Na obtenção do tensor viscosidade de cisalhamento total da mistura:

$$\eta_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle} = \eta_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle}^E + \eta_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle}^I \quad (\text{D.1})$$

é preciso inverter um tensor de quarta ordem, a saber, $A_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle}^{*E}$ a fim de se determinar $\eta_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle}^E$ e $\eta_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle}^I$ (vide equações (3.49) e (3.51)).

Necessitamos, portanto, representar um tensor de quarta ordem, simétrico sem traço nos índices ij e kl , além de apresentar uma dependência em relação a um vetor axial \mathbf{B} .

Se D_{ijkl}^α é um tensor de quarta ordem, então $D_{ijkl}^\alpha a_i b_j c_k d_l$ é um escalar onde \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , \mathbf{d} são vetores arbitrários. Escolhemos os invariantes quadrilineares em \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , \mathbf{d} de $D_{ijkl}^\alpha a_i b_j c_k d_l(\Xi, \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \mathbf{d})$ da tabela dos escalares invariantes [28]:

$$\mathbf{W}, \mathbf{v}_\alpha, \dots, \mathbf{v}_\nu \rightarrow \mathbf{v}_\alpha \cdot \mathbf{v}_\alpha, \mathbf{v}_\alpha \cdot \mathbf{v}_\beta, \text{tr} \mathbf{W}^2, \mathbf{v}_\alpha \cdot \mathbf{W}^2 \mathbf{v}_\alpha, \mathbf{v}_\alpha \cdot \mathbf{W} \mathbf{v}_\beta, \mathbf{v}_\alpha \cdot \mathbf{W}^2 \mathbf{v}_\beta, \quad (\text{D.2})$$

onde \mathbf{W} é um tensor antissimétrico (equivalente a Ξ), sendo que $\Xi_{ij} = \epsilon_{ijk} B_k$.

Portanto:

$$\begin{aligned} D_{rstu}^\alpha a_r b_s c_t d_u = & \alpha_1(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})(\mathbf{c} \cdot \mathbf{d}) + \alpha_2(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})(\mathbf{c} \cdot \Xi \mathbf{d}) + \alpha_3(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})(\mathbf{c} \cdot \Xi^2 \mathbf{d}) \\ & + \alpha_4(\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{d}) + \alpha_5(\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{b} \cdot \Xi \mathbf{d}) + \alpha_6(\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{b} \cdot \Xi^2 \mathbf{d}) + \alpha_7(\mathbf{a} \cdot \mathbf{d})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}) \\ & + \alpha_8(\mathbf{a} \cdot \mathbf{d})(\mathbf{b} \cdot \Xi \mathbf{c}) + \alpha_9(\mathbf{a} \cdot \mathbf{d})(\mathbf{b} \cdot \Xi^2 \mathbf{c}) + \alpha_{10}(\mathbf{b} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{a} \cdot \Xi \mathbf{d}) + \alpha_{11}(\mathbf{b} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{a} \cdot \Xi^2 \mathbf{d}) \\ & + \alpha_{12}(\mathbf{b} \cdot \mathbf{d})(\mathbf{a} \cdot \Xi \mathbf{c}) + \alpha_{13}(\mathbf{b} \cdot \mathbf{d})(\mathbf{a} \cdot \Xi^2 \mathbf{c}) + \alpha_{14}(\mathbf{c} \cdot \mathbf{d})(\mathbf{a} \cdot \Xi \mathbf{b}) + \alpha_{15}(\mathbf{c} \cdot \mathbf{d})(\mathbf{a} \cdot \Xi^2 \mathbf{b}) \\ & + \alpha_{16}(\mathbf{a} \cdot \Xi \mathbf{b})(\mathbf{c} \cdot \Xi \mathbf{d}) + \alpha_{17}(\mathbf{a} \cdot \Xi \mathbf{b})(\mathbf{c} \cdot \Xi^2 \mathbf{d}) + \alpha_{18}(\mathbf{a} \cdot \Xi \mathbf{c})(\mathbf{b} \cdot \Xi \mathbf{d}) + \alpha_{19}(\mathbf{a} \cdot \Xi \mathbf{c})(\mathbf{b} \cdot \Xi^2 \mathbf{d}) \\ & + \alpha_{20}(\mathbf{a} \cdot \Xi \mathbf{d})(\mathbf{b} \cdot \Xi \mathbf{c}) + \alpha_{21}(\mathbf{a} \cdot \Xi \mathbf{d})(\mathbf{b} \cdot \Xi^2 \mathbf{c}) + \alpha_{22}(\mathbf{b} \cdot \Xi \mathbf{c})(\mathbf{a} \cdot \Xi^2 \mathbf{d}) + \alpha_{23}(\mathbf{b} \cdot \Xi \mathbf{d})(\mathbf{a} \cdot \Xi^2 \mathbf{c}) \\ & + \alpha_{24}(\mathbf{c} \cdot \Xi \mathbf{d})(\mathbf{a} \cdot \Xi^2 \mathbf{b}) + \alpha_{25}(\mathbf{a} \cdot \Xi^2 \mathbf{b})(\mathbf{c} \cdot \Xi^2 \mathbf{d}) + \alpha_{26}(\mathbf{a} \cdot \Xi^2 \mathbf{c})(\mathbf{b} \cdot \Xi^2 \mathbf{d}) \end{aligned}$$

$$+\alpha_{27}(\mathbf{a} \cdot \Xi^2 \mathbf{d})(\mathbf{b} \cdot \Xi^2 \mathbf{c}). \quad (\text{D.3})$$

Tomando a derivada $\frac{\partial^4}{\partial a_i \partial b_j \partial c_k \partial d_l}$, considerando-se os argumentos de simetria:

$$D_{ijkl}^\alpha = D_{ijlk}^\alpha, \quad , \quad D_{ijkl}^\alpha = D_{jikl}^\alpha, \quad (\text{D.4})$$

e considerando-se que $\Xi_{ij} = \epsilon_{ijk} B_k$, obtemos:

$$\begin{aligned} D_{ijkl}^\alpha &= \beta_1^\alpha \delta_{ij} \delta_{kl} + \beta_2^\alpha (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) + \beta_3^\alpha \delta_{ij} B_k B_l + \beta_4^\alpha \delta_{kl} B_i B_j \\ &+ \beta_5^\alpha (\epsilon_{ilq} B_q \delta_{jk} + \epsilon_{ikq} B_q \delta_{jl} + \epsilon_{jlq} B_q \delta_{ik} + \epsilon_{jkq} B_q \delta_{il}) \\ &+ \beta_6^\alpha (\delta_{ik} B_j B_l + \delta_{il} B_j B_k + \delta_{jk} B_i B_l + \delta_{jl} B_i B_k) \\ &+ \beta_7^\alpha (\epsilon_{ikq} B_q B_j B_l + \epsilon_{ilq} B_q B_j B_k + \epsilon_{jkq} B_q B_i B_l + \epsilon_{jlq} B_q B_i B_k) \\ &+ \beta_8^\alpha B_i B_j B_k B_l, \end{aligned} \quad (\text{D.5})$$

onde $\beta_1^\alpha, \dots, \beta_8^\alpha$ são funções de \mathbf{B} .

Sendo:

$$D_{\langle ij \rangle kl}^\alpha = D_{ijkl}^\alpha - \frac{1}{3} D_{rrkl}^\alpha \delta_{ij}, \quad (\text{D.6})$$

obtemos a partir da equação (D.5):

$$\begin{aligned} D_{\langle ij \rangle kl}^\alpha &= \beta_2^\alpha (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kl}) + \beta_4^\alpha \delta_{kl} (B_i B_j - \frac{1}{3} B^2 \delta_{ij}) \\ &+ \beta_5^\alpha (\epsilon_{ilq} B_q \delta_{jk} + \epsilon_{ikq} B_q \delta_{jl} + \epsilon_{jlq} B_q \delta_{ik} + \epsilon_{jkq} B_q \delta_{il}) \\ &+ \beta_6^\alpha (\delta_{ik} B_j B_l + \delta_{il} B_j B_k + \delta_{jk} B_i B_l + \delta_{jl} B_i B_k - \frac{4}{3} \delta_{ij} B_k B_l) \\ &+ \beta_7^\alpha (\epsilon_{ikq} B_q B_j B_l + \epsilon_{ilq} B_q B_j B_k + \epsilon_{jkq} B_q B_i B_l + \epsilon_{jlq} B_q B_i B_k) \\ &+ \beta_8^\alpha (B_i B_j B_k B_l - \frac{1}{3} B_k B_l B^2 \delta_{ij}). \end{aligned} \quad (\text{D.7})$$

O cálculo de $D_{\langle ij \rangle rr}^\alpha$ fornece:

$$D_{\langle ij \rangle rr}^\alpha = 3 \beta_4^\alpha (B_i B_j - \frac{1}{3} B^2 \delta_{ij}) + 4 \beta_6^\alpha (B_i B_j - \frac{1}{3} B^2 \delta_{ij}) + \beta_8^\alpha B^2 (B_i B_j - \frac{1}{3} B^2 \delta_{ij}). \quad (\text{D.8})$$

Sendo:

$$D_{ij \langle kl \rangle}^\alpha = D_{ijkl}^\alpha - \frac{1}{3} D_{ijrr}^\alpha \delta_{kl}, \quad (\text{D.9})$$

obtemos a partir da equação (D.5):

$$D_{ij \langle kl \rangle}^\alpha = \beta_2^\alpha (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kl}) + \beta_3^\alpha \delta_{ij} (B_k B_l - \frac{1}{3} \delta_{kl} B^2)$$

$$\begin{aligned}
& +\beta_5^\alpha(\epsilon_{ilq}B_q\delta_{jk} + \epsilon_{ikq}B_q\delta_{jl} + \epsilon_{jlq}B_q\delta_{ik} + \epsilon_{jkq}B_q\delta_{il}) \\
& +\beta_6^\alpha(\delta_{il}B_jB_k + \delta_{ik}B_jB_l + \delta_{jl}B_iB_k + \delta_{jk}B_iB_l - \frac{4}{3}B_iB_j\delta_{kl}) \\
& +\beta_7^\alpha(\epsilon_{ilq}B_qB_jB_k + \epsilon_{ikq}B_qB_jB_l + \epsilon_{jlq}B_qB_iB_k + \epsilon_{jkq}B_qB_iB_l) \\
& +\beta_8^\alpha(B_iB_jB_kB_l - \frac{1}{3}B_iB_jB^2\delta_{kl}). \tag{D.10}
\end{aligned}$$

O cálculo de $D_{rr<kl>}^\alpha$ fornece:

$$D_{rr<kl>}^\alpha = 3\beta_3^\alpha(B_kB_l - \frac{1}{3}\delta_{kl}B^2) + 4\beta_6^\alpha(B_kB_l - \frac{1}{3}B^2\delta_{kl}) + \beta_8^\alpha B^2(B_kB_l - \frac{1}{3}B^2\delta_{kl}). \tag{D.11}$$

O tensor procurado é definido por:

$$D_{<ij><kl>}^\alpha = D_{ijkl}^\alpha - \frac{1}{3}D_{<ij>rr}^\alpha\delta_{kl} - \frac{1}{3}D_{rr<kl>}^\alpha\delta_{ij} - \frac{1}{9}D_{rrss}^\alpha\delta_{ij}\delta_{kl}. \tag{D.12}$$

Da equação (D.5), se fizermos $i = j = r$ e $k = l = s$, obteremos:

$$D_{rrss}^\alpha = 9\beta_1^\alpha + 6\beta_2^\alpha + (3\beta_3^\alpha + 3\beta_4^\alpha + 4\beta_6^\alpha + B^2\beta_8^\alpha)B^2, \tag{D.13}$$

e das equações (D.5), (D.8), (D.11) e (D.13), a equação (D.12) toma a forma:

$$\begin{aligned}
D_{<ij><kl>}^\alpha & = \beta_2^\alpha(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\delta_{kl}) \\
& +\beta_5^\alpha(\epsilon_{ilq}B_q\delta_{jk} + \epsilon_{ikq}B_q\delta_{jl} + \epsilon_{jlq}B_q\delta_{ik} + \epsilon_{jkq}B_q\delta_{il}) \\
& +\beta_6^\alpha(\delta_{il}B_jB_k + \delta_{ik}B_jB_l + \delta_{jl}B_iB_k + \delta_{jk}B_iB_l - \frac{4}{3}\delta_{kl}B_iB_j - \frac{4}{3}\delta_{ij}B_kB_l + \frac{4}{9}\delta_{ij}\delta_{kl}B^2) \\
& +\beta_7^\alpha(\epsilon_{ilq}B_qB_jB_k + \epsilon_{ikq}B_qB_jB_l + \epsilon_{jlq}B_qB_iB_k + \epsilon_{jkq}B_qB_iB_l) \\
& +\beta_8^\alpha(B_iB_jB_kB_l - \frac{1}{3}B_iB_jB^2\delta_{kl} - \frac{1}{3}B_kB_lB^2\delta_{ij} + \frac{1}{9}\delta_{ij}\delta_{kl}B^4). \tag{D.14}
\end{aligned}$$

D.2 INVERSÃO DE UM TENSOR DE QUARTA ORDEM

Se o tensor de quarta ordem considerado é da forma (D.14), podemos invertê-lo, sendo que:

$$A_{<ij><kl>}^{-1}A_{<kl><mn>} = \frac{1}{2}(\delta_{im}\delta_{jn} + \delta_{in}\delta_{jm} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\delta_{mn}), \tag{D.15}$$

onde o lado direito representa a matriz identidade para o tensor $A_{<ij><mn>}$.

Se:

$$\begin{aligned}
A_{\langle kl \rangle \langle mn \rangle} &= a \left(\delta_{km} \delta_{ln} + \delta_{kn} \delta_{lm} - \frac{2}{3} \delta_{kl} \delta_{mn} \right) \\
&+ b \left(\epsilon_{nkq} B_q \delta_{lm} + \epsilon_{mkq} B_q \delta_{ln} + \epsilon_{nlq} B_q \delta_{km} + \epsilon_{mlq} B_q \delta_{kn} \right) \\
&+ c \left(\delta_{km} B_l B_n + \delta_{kn} B_l B_m + \delta_{lm} B_k B_n + \delta_{ln} B_k B_m \right. \\
&\quad \left. - \frac{4}{3} \delta_{mn} B_k B_l - \frac{4}{3} \delta_{kl} B_m B_n + \frac{4}{9} \delta_{kl} \delta_{mn} B^2 \right) \\
&+ d \left(\epsilon_{mkq} B_q B_l B_n + \epsilon_{nkq} B_q B_l B_m + \epsilon_{mlq} B_q B_k B_n + \epsilon_{nlq} B_q B_k B_m \right) \\
&+ e \left(B_k B_l B_m B_n - \frac{1}{3} B^2 B_k B_l \delta_{mn} - \frac{1}{3} B^2 B_m B_n \delta_{kl} + \frac{1}{9} B^4 \delta_{kl} \delta_{mn} \right), \quad (D.16)
\end{aligned}$$

e se o tensor inverso $A_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle}^{-1}$ tiver uma representação semelhante, ele pode ser obtido através da relação (D.15), fornecendo:

$$\begin{aligned}
(A^{-1})_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle} &= \frac{1}{4(a^2 + 4b^2 B^2)} \left[a \left(\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kl} \right) \right. \\
&\quad \left. + b \left(\delta_{ik} \epsilon_{jlr} B_r + \delta_{il} \epsilon_{jkr} B_r + \delta_{jk} \epsilon_{ilr} B_r + \delta_{jl} \epsilon_{ikr} B_r \right) \right. \\
&\quad + \frac{(3ab^2 - a^2c + 4b^2 B^2 c - aB^2 c^2 - 2abB^2 d - aB^4 d^2)}{(a^2 + b^2 B^2 + 2aB^2 c + B^4 c^2 + 2bB^4 d + B^6 d^2)} \\
&\quad \times \left(\delta_{ik} B_j B_l + \delta_{il} B_j B_k + \delta_{jk} B_i B_l + \delta_{jl} B_i B_k \right. \\
&\quad \left. - \frac{4}{3} B_i B_j \delta_{kl} - \frac{4}{3} B_k B_l \delta_{ij} + \frac{4}{9} B^2 \delta_{ij} \delta_{kl} \right) \\
&\quad + \frac{(3b^3 - 2abc - bB^2 c^2 + a^2 d + 2b^2 B^2 d - bB^4 d^2)}{(a^2 + b^2 B^2 + 2aB^2 c + B^4 c^2 + 2bB^4 d + B^6 d^2)} \\
&\quad \times \left(\epsilon_{ikr} B_r B_j B_l + \epsilon_{ilr} B_r B_j B_k + \epsilon_{jkr} B_r B_i B_l + \epsilon_{jlr} B_r B_i B_k \right) \\
&\quad + \frac{(36b^4 - 36ab^2 c + 4a^2 c^2 - 28b^2 B^2 c^2 + 4aB^2 c^3 + 24a^2 b d)}{(3a + 4B^2 c + B^4 e)(a^2 + b^2 B^2 + 2aB^2 c + B^4 c^2 + 2bB^4 d + B^6 d^2)} \\
&\quad + \frac{72b^3 B^2 d + 8abB^2 c d + 12a^2 B^2 d^2 + 36b^2 B^4 d^2 + 4aB^4 c d^2 - 3a^3 e}{(3a + 4B^2 c + B^4 e)(a^2 + b^2 B^2 + 2aB^2 c + B^4 c^2 + 2bB^4 d + B^6 d^2)} \\
&\quad + \frac{aB^6 d^2 e - 15ab^2 B^2 e - 2a^2 B^2 c e - 16b^2 B^4 c e + aB^4 c^2 e + 2abB^4 d e}{(3a + 4B^2 c + B^4 e)(a^2 + b^2 B^2 + 2aB^2 c + B^4 c^2 + 2bB^4 d + B^6 d^2)} \\
&\quad \left. \times \left(B_i B_j B_k B_l - \frac{1}{3} B^2 B_i B_j \delta_{kl} - \frac{1}{3} B^2 B_k B_l \delta_{ij} + \frac{1}{9} B^4 \delta_{ij} \delta_{kl} \right) \right]. \quad (D.17)
\end{aligned}$$

D.2.1 CASO PARTICULAR

Na equação (D.16), se $d = e = 0$, obtemos o tensor inverso $A_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle}^{-1}$ (vide equação (3.49)), fornecendo:

$$\begin{aligned}
(A^{-1})_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle}^{*E} &= \frac{1}{4(a^2 + 4b^2 B^2)} \left[a \left(\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kl} \right) \right. \\
&\quad + b \left(\delta_{ik} \epsilon_{jlr} B_r + \delta_{il} \epsilon_{jkr} B_r + \delta_{jk} \epsilon_{ilr} B_r + \delta_{jl} \epsilon_{ikr} B_r \right) \\
&\quad + \frac{(3ab^2 - a^2c + 4b^2 B^2 c - aB^2 c^2)}{(a^2 + b^2 B^2 + 2aB^2 c + B^4 c^2)} \left(\delta_{ik} B_j B_l + \delta_{il} B_j B_k \right. \\
&\quad + \delta_{jk} B_i B_l + \delta_{jl} B_i B_k - \frac{4}{3} B_i B_j \delta_{kl} - \frac{4}{3} B_k B_l \delta_{ij} + \frac{4}{9} B^2 \delta_{ij} \delta_{kl} \left. \right) \\
&\quad + \frac{(3b^3 - 2abc - bB^2 c^2)}{(a^2 + b^2 B^2 + 2aB^2 c + B^4 c^2)} \\
&\quad \times \left(\epsilon_{ikr} B_r B_j B_l + \epsilon_{ilr} B_r B_j B_k + \epsilon_{jkr} B_r B_i B_l + \epsilon_{jlr} B_r B_i B_k \right) \\
&\quad + \frac{4(9b^4 - 9ab^2 c + a^2 c^2 - 7b^2 c^2 B^2 + a c^3 B^2)}{(3a + 4B^2 c)(a^2 + b^2 B^2 + 2aB^2 c + B^4 c^2)} \\
&\quad \left. \times \left(B_i B_j B_k B_l - \frac{1}{3} B^2 B_i B_j \delta_{kl} - \frac{1}{3} B^2 B_k B_l \delta_{ij} + \frac{1}{9} B^4 \delta_{ij} \delta_{kl} \right) \right]. \quad (D.18)
\end{aligned}$$

APÊNDICE E

E.1 APRESENTAÇÃO DOS COEFICIENTES DO TENSOR VISCOSIDADE DE CISALHAMENTO $\eta_{\langle ij \rangle \langle mn \rangle}^E$

Se definirmos:

$$a_1^E = \frac{a_E}{4(a_E^2 + 4b_E^2 B^2)}, \quad a_2^E = \frac{b_E}{4(a_E^2 + 4b_E^2 B^2)}, \quad (\text{E.1})$$

$$a_3^E = \frac{3a_E b_E^2 - a_E^2 c_E + 4b_E^2 c_E B^2 - a_E c_E^2 B^2}{4(a_E^2 + 4b_E^2 B^2)(a_E^2 + b_E^2 B^2 + 2a_E c_E B^2 + c_E^2 B^4)}, \quad (\text{E.2})$$

$$a_4^E = \frac{b_E(3b_E^2 - 2a_E c_E - c_E^2 B^2)}{4(a_E^2 + 4b_E^2 B^2)(a_E^2 + b_E^2 B^2 + 2a_E c_E B^2 + c_E^2 B^4)}, \quad (\text{E.3})$$

$$a_5^E = \frac{4(9b_E^4 - 9a_E b_E^2 c_E + a_E^2 c_E^2 - 7b_E^2 c_E^2 B^2 + a_E c_E^3 B^2)}{4(a_E^2 + 4b_E^2 B^2)(3a_E + 4c_E B^2)(a_E^2 + b_E^2 B^2 + 2a_E c_E B^2 + c_E^2 B^4)}, \quad (\text{E.4})$$

onde:

$$a_E = -\frac{\sigma_{EE} \sigma_{II}}{2 \sigma_{EI}} + \frac{\sigma_{IE}}{2} + \frac{2e_E e_I}{\sigma_{EI} m_E m_I} B^2, \quad (\text{E.5})$$

$$b_E = -\frac{1}{2} \left(\frac{e_E \sigma_{II}}{m_E \sigma_{EI}} + \frac{e_I \sigma_{EE}}{m_I \sigma_{EI}} \right), \quad c_E = -\frac{3}{2} \frac{e_E e_I}{\sigma_{EI} m_E m_I}, \quad (\text{E.6})$$

e, a partir da equação (3.46), considerando-se:

$$a_I = p_I - p_E \frac{\sigma_{II}}{\sigma_{EI}}, \quad b_I = -\frac{p_E e_I}{\sigma_{EI} m_I}, \quad (\text{E.7})$$

verificamos que o produto dos tensores $(A^{-1})_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle}^{*E}$ e $A_{\langle kl \rangle \langle mn \rangle}^V$ fornecerá o tensor viscosidade de cisalhamento $\eta_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle}^E$, que é da forma:

$$\begin{aligned} \eta_{\langle ij \rangle \langle mn \rangle}^E &= c_1(\delta_{im}\delta_{jn} + \delta_{in}\delta_{jm} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\delta_{mn}) \\ &+ c_2(\epsilon_{imq}B_q\delta_{jn} + \epsilon_{inq}B_q\delta_{jm} + \epsilon_{jm q}B_q\delta_{in} + \epsilon_{jnq}B_q\delta_{im}) \\ &+ c_3(\delta_{im}B_jB_n + \delta_{in}B_jB_m + \delta_{jm}B_iB_n + \delta_{jn}B_iB_m - \frac{4}{3}\delta_{ij}B_mB_n - \frac{4}{3}\delta_{mn}B_iB_j + \frac{4}{9}\delta_{ij}\delta_{mn}B^2) \\ &+ c_4(\epsilon_{imq}B_qB_jB_n + \epsilon_{inq}B_qB_jB_m + \epsilon_{jm q}B_qB_iB_n + \epsilon_{jnq}B_qB_iB_m) \\ &+ c_5(B_iB_jB_mB_n - \frac{1}{3}\delta_{ij}B_mB_nB^2 - \frac{1}{3}\delta_{mn}B_iB_jB^2 + \frac{1}{9}\delta_{ij}\delta_{mn}B^4), \end{aligned} \quad (E.8)$$

com:

$$c_1 = -(a_1^E a_I + 4 a_2^E b_I B^2), \quad (E.9)$$

$$c_2 = -a_2^E a_I + a_1^E b_I, \quad c_3 = -a_3^E a_I - a_4^E b_I B^2 + 3 a_2^E b_I, \quad (E.10)$$

$$c_4 = -a_4^E a_I + a_3^E b_I, \quad c_5 = 4 a_4^E b_I - a_5^E a_I. \quad (E.11)$$

E.2 APRESENTAÇÃO DOS COEFICIENTES DO TENSOR VISCOSIDADE DE CISALHAMENTO $\eta_{\langle ij \rangle \langle mn \rangle}^I$

O tensor viscosidade de cisalhamento devido aos íons da mistura é dado pela equação (3.51), onde:

$$d_1 = -\frac{1}{2} \frac{p_E}{\sigma_{EI}} + c_1 \frac{\sigma_{EE}}{\sigma_{EI}} - 4 \frac{e_E}{m_E} \frac{c_2}{\sigma_{EI}} B^2, \quad d_2 = -\frac{e_E}{m_E} \frac{c_1}{\sigma_{EI}} + c_2 \frac{\sigma_{EE}}{\sigma_{EI}}, \quad (E.12)$$

$$d_3 = -\frac{e_E}{m_E} \frac{c_4}{\sigma_{EI}} B^2 + c_3 \frac{\sigma_{EE}}{\sigma_{EI}} + 3 \frac{e_E}{m_E} \frac{c_2}{\sigma_{EI}}, \quad (E.13)$$

$$d_4 = c_4 \frac{\sigma_{EE}}{\sigma_{EI}} + \frac{e_E}{m_E} \frac{c_3}{\sigma_{EI}}, \quad d_5 = -\left(c_5 \frac{\sigma_{EE}}{\sigma_{EI}} + 4 \frac{e_E}{m_E} \frac{c_4}{\sigma_{EI}} \right). \quad (E.14)$$

APÊNDICE F

F.1 COMPONENTES DO TENSOR VISCOSIDADE DE CISALHAMENTO

A partir da equação (3.54) podemos determinar os elementos componentes do tensor viscosidade de cisalhamento $\eta_{\langle ij \rangle \langle mn \rangle}$. Para isso, necessitamos escolher uma direção para o campo magnético \mathbf{B} . Se escolhermos $\mathbf{B} = (B, 0, 0)$, e realizando as substituições nos índices i, j, m e n naquela equação, obtemos os coeficientes da viscosidade de cisalhamento não nulos:

$$\eta_{\langle xx \rangle \langle xx \rangle} = \frac{4}{9}(3\eta_{(a)} + 4\eta_{(c)} + \eta_{(e)}), \quad (\text{F.1})$$

$$\begin{aligned} \eta_{\langle xx \rangle \langle yy \rangle} &= \eta_{\langle xx \rangle \langle zz \rangle} = \eta_{\langle zz \rangle \langle xx \rangle} = \eta_{\langle yy \rangle \langle xx \rangle} \\ &= -\frac{2}{9}(3\eta_{(a)} + 4\eta_{(c)} + \eta_{(e)}), \end{aligned} \quad (\text{F.2})$$

$$\eta_{\langle yy \rangle \langle yy \rangle} = \eta_{\langle zz \rangle \langle zz \rangle} = \frac{1}{9}(12\eta_{(a)} + 4\eta_{(c)} + \eta_{(e)}), \quad (\text{F.3})$$

$$\eta_{\langle yy \rangle \langle yz \rangle} = \eta_{\langle yy \rangle \langle zy \rangle} = \eta_{\langle yz \rangle \langle zz \rangle} = \eta_{\langle zy \rangle \langle zz \rangle} = 2\eta_{(b)}, \quad (\text{F.4})$$

$$\eta_{\langle yy \rangle \langle zz \rangle} = \eta_{\langle zz \rangle \langle yy \rangle} = \frac{1}{9}(-6\eta_{(a)} + 4\eta_{(c)} + \eta_{(e)}), \quad (\text{F.5})$$

$$\eta_{\langle zz \rangle \langle yz \rangle} = \eta_{\langle zz \rangle \langle zy \rangle} = \eta_{\langle yz \rangle \langle yy \rangle} = \eta_{\langle zy \rangle \langle yy \rangle} = -2\eta_{(b)}, \quad (\text{F.6})$$

$$\eta_{\langle xy \rangle \langle xy \rangle} = \eta_{\langle xy \rangle \langle yx \rangle} = \eta_{\langle yx \rangle \langle xy \rangle} = \eta_{\langle yx \rangle \langle yx \rangle} = \eta_{(a)} + \eta_{(c)}, \quad (\text{F.7})$$

$$\eta_{\langle xy \rangle \langle xz \rangle} = \eta_{\langle xy \rangle \langle zx \rangle} = \eta_{\langle yx \rangle \langle xz \rangle} = \eta_{\langle yx \rangle \langle zx \rangle} = \eta_{(b)} + \eta_{(d)}, \quad (\text{F.8})$$

$$\eta_{\langle xz \rangle \langle xy \rangle} = \eta_{\langle xz \rangle \langle yx \rangle} = \eta_{\langle zx \rangle \langle xy \rangle} = \eta_{\langle zx \rangle \langle yx \rangle} = -(\eta_{(b)} + \eta_{(d)}), \quad (\text{F.9})$$

$$\eta_{\langle xz \rangle \langle xz \rangle} = \eta_{\langle xz \rangle \langle zx \rangle} = \eta_{\langle zx \rangle \langle xz \rangle} = \eta_{\langle zx \rangle \langle zx \rangle} = \eta_{(a)} + \eta_{(c)}, \quad (\text{F.10})$$

$$\eta_{\langle zy \rangle \langle yz \rangle} = \eta_{\langle zy \rangle \langle zy \rangle} = \eta_{\langle yz \rangle \langle yz \rangle} = \eta_{\langle yz \rangle \langle zy \rangle} = \eta_{(a)}, \quad (\text{F.11})$$

Se definirmos a seguinte combinação dos elementos tensoriais acima:

$$\eta_1 = \eta_{\langle xx \rangle \langle xx \rangle} - \eta_{\langle xx \rangle \langle yy \rangle} = \frac{2}{3}(3\eta_{(a)} + 4\eta_{(c)} + \eta_{(e)}), \quad (\text{F.12})$$

$$\eta_2 = \eta_{\langle yy \rangle \langle yy \rangle} - \eta_{\langle yy \rangle \langle xx \rangle} = \frac{1}{3}(6\eta_{(a)} + 4\eta_{(c)} + \eta_{(e)}), \quad (\text{F.13})$$

$$\eta_3 = 2\eta_{\langle xy \rangle \langle xy \rangle} = 2(\eta_{(a)} + \eta_{(c)}), \quad (\text{F.14})$$

$$\eta_4 = 2\eta_{\langle yy \rangle \langle yz \rangle} = 4\eta_{(b)}, \quad (\text{F.15})$$

$$\eta_5 = -2\eta_{\langle xy \rangle \langle xz \rangle} = -2(\eta_{(b)} + \eta_{(d)}), \quad (\text{F.16})$$

conseguiremos, deste modo, representar todos os elementos do tensor viscosidade de cisalhamento em termos de uma combinação das definições (F.12)-(F.16).

Podemos verificar este fato, determinando os elementos do tensor pressão, a partir da equação (3.53). Obtemos que:

$$p_{\langle xx \rangle} = -2\left(\eta_{\langle xx \rangle \langle xx \rangle} \frac{\partial v_{\langle x \rangle}}{\partial x_{\langle x \rangle}} + \eta_{\langle xx \rangle \langle yy \rangle} \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_{\langle y \rangle}} + \eta_{\langle xx \rangle \langle zz \rangle} \frac{\partial v_{\langle z \rangle}}{\partial x_{\langle z \rangle}}\right). \quad (\text{F.17})$$

Sendo nulo o traço do deviante de um tensor:

$$\frac{\partial v_{\langle x \rangle}}{\partial x_{\langle x \rangle}} + \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_{\langle y \rangle}} + \frac{\partial v_{\langle z \rangle}}{\partial x_{\langle z \rangle}} = 0, \quad (\text{F.18})$$

e da equação (F.12), obtemos:

$$p_{\langle xx \rangle} = -2\eta_1 \frac{\partial v_{\langle x \rangle}}{\partial x_{\langle x \rangle}}. \quad (\text{F.19})$$

F.1. COMPONENTES DO TENSOR VISCOSIDADE DE CISALHAMENTO 103

Do mesmo modo:

$$p_{\langle xy \rangle} = -2 \left(\eta_{\langle xy \rangle \langle xy \rangle} \frac{\partial v_{\langle x \rangle}}{\partial x_{\langle y \rangle}} + \eta_{\langle xy \rangle \langle xz \rangle} \frac{\partial v_{\langle x \rangle}}{\partial x_{\langle z \rangle}} + \eta_{\langle xy \rangle \langle yx \rangle} \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_{\langle x \rangle}} + \eta_{\langle xy \rangle \langle zx \rangle} \frac{\partial v_{\langle z \rangle}}{\partial x_{\langle x \rangle}} \right), \quad (\text{F.20})$$

sendo o tensor $\frac{\partial v_{\langle i \rangle}}{\partial x_{\langle j \rangle}}$ um tensor simétrico, e das definições (F.14) e (F.16), obtemos:

$$p_{\langle xy \rangle} = p_{\langle yx \rangle} = -2\eta_3 \frac{\partial v_{\langle x \rangle}}{\partial x_{\langle y \rangle}} + 2\eta_5 \frac{\partial v_{\langle x \rangle}}{\partial x_{\langle z \rangle}}. \quad (\text{F.21})$$

Para:

$$p_{\langle xz \rangle} = -2 \left(\eta_{\langle xz \rangle \langle xy \rangle} \frac{\partial v_{\langle x \rangle}}{\partial x_{\langle y \rangle}} + \eta_{\langle xz \rangle \langle xz \rangle} \frac{\partial v_{\langle x \rangle}}{\partial x_{\langle z \rangle}} + \eta_{\langle xz \rangle \langle yx \rangle} \frac{\partial v_{\langle x \rangle}}{\partial x_{\langle y \rangle}} + \eta_{\langle xz \rangle \langle zx \rangle} \frac{\partial v_{\langle z \rangle}}{\partial x_{\langle x \rangle}} \right), \quad (\text{F.22})$$

considerando as equações (F.14) e (F.16), obtemos:

$$p_{\langle xz \rangle} = p_{\langle zx \rangle} = +2\eta_5 \frac{\partial v_{\langle x \rangle}}{\partial x_{\langle y \rangle}} - 2\eta_3 \frac{\partial v_{\langle x \rangle}}{\partial x_{\langle z \rangle}}. \quad (\text{F.23})$$

Para o elemento:

$$p_{\langle yy \rangle} = -2 \left(\eta_{\langle yy \rangle \langle xx \rangle} \frac{\partial v_{\langle x \rangle}}{\partial x_{\langle x \rangle}} + \eta_{\langle yy \rangle \langle yy \rangle} \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_{\langle y \rangle}} + \eta_{\langle yy \rangle \langle yz \rangle} \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_{\langle z \rangle}} + \eta_{\langle yy \rangle \langle zy \rangle} \frac{\partial v_{\langle z \rangle}}{\partial x_{\langle y \rangle}} + \eta_{\langle yy \rangle \langle zz \rangle} \frac{\partial v_{\langle z \rangle}}{\partial x_{\langle z \rangle}} \right), \quad (\text{F.24})$$

e das equações (F.12)-(F.13), (F.15) e (F.18), temos:

$$p_{\langle yy \rangle} = -2\eta_2 \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_{\langle y \rangle}} - 2(\eta_1 - \eta_2) \frac{\partial v_{\langle z \rangle}}{\partial x_{\langle z \rangle}} - 2\eta_4 \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_{\langle z \rangle}}. \quad (\text{F.25})$$

Para:

$$p_{\langle yz \rangle} = -2 \left(\eta_{\langle yz \rangle \langle yy \rangle} \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_{\langle y \rangle}} + \eta_{\langle yz \rangle \langle yz \rangle} \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_{\langle z \rangle}} + \eta_{\langle yz \rangle \langle zy \rangle} \frac{\partial v_{\langle z \rangle}}{\partial x_{\langle y \rangle}} + \eta_{\langle yz \rangle \langle zz \rangle} \frac{\partial v_{\langle z \rangle}}{\partial x_{\langle z \rangle}} \right), \quad (\text{F.26})$$

a partir das equações (F.12), (F.13), (F.15), temos:

$$p_{\langle yz \rangle} = p_{\langle zy \rangle} = \eta_4 \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_{\langle y \rangle}} - \eta_4 \frac{\partial v_{\langle z \rangle}}{\partial x_{\langle z \rangle}} + 2(\eta_1 - 2\eta_2) \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_{\langle z \rangle}}. \quad (\text{F.27})$$

De maneira semelhante:

$$p_{\langle zz \rangle} = -2 \left(\eta_{\langle zz \rangle \langle xx \rangle} \frac{\partial v_{\langle x \rangle}}{\partial x_{\langle x \rangle}} + \eta_{\langle zz \rangle \langle yy \rangle} \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_{\langle y \rangle}} + \eta_{\langle zz \rangle \langle yz \rangle} \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_{\langle z \rangle}} + \eta_{\langle zz \rangle \langle zy \rangle} \frac{\partial v_{\langle z \rangle}}{\partial x_{\langle y \rangle}} + \eta_{\langle zz \rangle \langle zz \rangle} \frac{\partial v_{\langle z \rangle}}{\partial x_{\langle z \rangle}} \right), \quad (\text{F.28})$$

e a partir das equações (F.12)-(F.13) e (F.15), temos que:

$$p_{\langle zz \rangle} = -2(\eta_1 - \eta_2) \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_{\langle y \rangle}} - 2\eta_2 \frac{\partial v_{\langle z \rangle}}{\partial x_{\langle z \rangle}} + 2\eta_4 \frac{\partial v_{\langle y \rangle}}{\partial x_{\langle z \rangle}}. \quad (\text{F.29})$$

Dessa forma, mostramos que cada elemento do tensor viscosidade de cisalhamento pode ser representado como uma combinação linear de η_1 , η_2 , η_3 , η_4 e η_5 .

APÊNDICE G

G.1 APRESENTAÇÃO DOS TERMOS I_3^E E I_3^I DAS EQUAÇÕES (3.68) E (3.69)

Da equação (B.7) do Apêndice B, sabemos que:

$$I_3 = (a^2 + b^2 B^2)(a + c B^2). \quad (\text{G.1})$$

Então, se:

$$I_3^E = (a_E^2 + b_E^2 B^2)(a_E + c_E B^2), \quad (\text{G.2})$$

com:

$$a_E = H_{EE}^q, \quad b_E = \frac{e_E}{m_E}, \quad c_E = 0, \quad (\text{G.3})$$

temos que:

$$I_3^E = H_{EE}^q \left[(H_{EE}^q)^2 + \left(\frac{e_E}{m_E} \right)^2 B^2 \right]. \quad (\text{G.4})$$

Se:

$$I_3^I = (a_I^2 + b_I^2 B^2)(a_I + c_I B^2), \quad (\text{G.5})$$

com:

$$a_I = H_{II}^q, \quad b_I = \frac{e_I}{m_I}, \quad c_I = 0, \quad (\text{G.6})$$

obtemos o resultado:

$$I_3^I = H_{II}^q \left[(H_{II}^q)^2 + \left(\frac{e_I}{m_I} \right)^2 B^2 \right]. \quad (\text{G.7})$$

G.2 APRESENTAÇÃO DO TERMO I_3^J DA EQUAÇÃO (3.72)

Considerando-se a equação (B.7) do Apêndice B, temos que:

$$I_3 = (a^2 + b^2 B^2)(a + c B^2). \quad (\text{G.8})$$

Então, se:

$$I_3^J = (a^2 + b^2 B^2)(a + c B^2), \quad (\text{G.9})$$

com:

$$a = [FM^V F]_{EE} - [FM^q]_{EE} \frac{1}{I_3^E} (H_{EE}^q)^2 F_{EE} + [FM^q]_{EI} \frac{1}{I_3^I} (H_{II}^q)^2 H_{II}^V F_{II}, \quad (\text{G.10})$$

$$b = \frac{\rho_I m_I e_E + e_I m_E \rho_E}{\rho_I \rho_E m_E m_I} + [FM^q]_{EE} \frac{1}{I_3^E} \frac{e_E}{m_E} H_{EE}^q H_{EE}^V F_{EE} - [FM^q]_{EI} \frac{1}{I_3^I} \frac{e_I}{m_I} H_{II}^q H_{II}^V F_{II}, \quad (\text{G.11})$$

$$c = -[FM^q]_{EE} \frac{1}{I_3^E} \left(\frac{e_E}{m_E}\right)^2 H_{EE}^V F_{EE} + [FM^q]_{EI} \frac{1}{I_3^I} \left(\frac{e_I}{m_I}\right)^2 H_{II}^V F_{II}, \quad (\text{G.12})$$

obtemos:

$$\begin{aligned} I_3^J = & \left[([FM^V F]_{EE} - [FM^q]_{EE} \frac{1}{I_3^E} (H_{EE}^q)^2 H_{EE}^V F_{EE} \right. \\ & + [FM^q]_{EI} \frac{1}{I_3^I} (H_{II}^q)^2 H_{II}^V F_{II})^2 \times \left(\frac{e_E}{\rho_E m_E} + \frac{e_I}{\rho_I m_I} + [FM^q]_{EE} \frac{1}{I_3^E} \frac{e_E}{m_E} H_{EE}^q H_{EE}^V F_{EE} \right. \\ & \left. \left. - [FM^q]_{EI} \frac{1}{I_3^I} \frac{e_I}{m_I} H_{II}^q H_{II}^V F_{II} \right)^2 B^2 \right] \times \left[[FM^V F]_{EE} - [FM^q]_{EE} \frac{1}{I_3^E} (H_{EE}^q)^2 H_{EE}^V F_{EE} \right. \\ & + [FM^q]_{EI} \frac{1}{I_3^I} (H_{II}^q)^2 H_{II}^V F_{II} + \left(- [FM^q]_{EE} \frac{1}{I_3^E} \left(\frac{e_E}{m_E}\right)^2 H_{EE}^V F_{EE} \right. \\ & \left. \left. + [FM^q]_{EI} \frac{1}{I_3^I} \left(\frac{e_I}{m_I}\right)^2 H_{II}^V F_{II} \right) B^2 \right]. \quad (\text{G.13}) \end{aligned}$$

BIBLIOGRAFIA

- [1] de Groot, S.R.; Mazur, P., Non-equilibrium Thermodynamics. Dover Publications, New York (1974).
- [2] Glansdorff, P., Thermodynamics in Contemporary Dynamics. Udine (1971).
- [3] Bittencourt, J. A., Fundamentals of Plasma Physics. Pergamon Press, São Paulo (1986).
- [4] Touloukian, Y. S., Thermodynamics and Transport Properties of Gases, Liquids and Solids. Mc Graw-Hill (1959).
- [5] Müller, I., Thermodynamics. Pitman, London (1985).
- [6] Müller, I. Zur Ausbreitungsgeschwindigkeit von Störungen in kontinuierlichen Medien. Dissertation T H Aachen (1966).
- [7] Müller, I. Zum paradox der Wärmeleitungstheorie. Zeitschrift für Physik, **198** (1987).
- [8] Jou, D.; Casas-Vazquez, J.; Lebon, G., Extended Irreversible Thermodynamics. Repts. Prog. Phys. **51** (1988).
- [9] Eckart, C. The Thermodynamics of Irreversible Processes I: The Simple Fluid. Phys. Rev. **58** (1940).
- [10] Eckart, C. The Thermodynamics of Irreversible Processes II: Fluid Mixtures. Phys. Rev. **58** (1940).
- [11] Cattaneo, C. Sulla Conduzione del Calore, Atti del Seminari. Mat. Fis. Univ. di Modena. **3** (1948).
- [12] Ruggeri, T. Symmetric Hyperbolic Systems of Conservative Equations for a Viscous Heat-Conducting Fluid. Acta Mechanica. **47** (1983).
- [13] Kremer, G. M.; Beevers, C., Extended Thermodynamics of Dense Gases. In Recent Developments in Non-Equilibrium Thermodynamics, Lecture Notes in Physics, eds. J. Casas-Vazquez, D. Jou and G. Lebon. Springer, Berlin. **199** (1984).

- [14] Kremer, G. M. Extended Thermodynamics of Ideal Gases with 14 Fields. *Ann. Inst. Henri Poincaré.* **45** (1986).
- [15] Liu, I-Shih; Müller, I., Ruggeri, T. Relativistic Thermodynamics of Gases. *Ann. of Physics.* **169** (1986).
- [16] Kremer, G. M. Extended Thermodynamics of Mixtures of Ideal Gases. *Int. J. Engn. Sci.* **25** (1987).
- [17] Kremer, G. M. Extended Thermodynamics and Statistical Mechanics of a Polyatomic Ideal Gas. *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **14** (1989).
- [18] Kremer, G. M., Zur Erweiterten Thermodynamik idealer und dichter Gase. Tese de Doutorado. Technische Universität Berlin (1985).
- [19] Kremer, G. M., On Extended Thermodynamics of Ideal and Real Gases. Em *Extended Thermodynamics Systems*, eds. S. Sieniutyz e P. Salamon. Taylor & Francis (1992).
- [20] Boltzmann, L. Weitere Studien ueber das Warmegleichgewicht unter Gas-molekullen. *Wien Ber.* **66** (1872).
- [21] Kremer, G. M.; Lepiensi, C. H., On the Kinetic Theory of Metal Electrons. *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **14** (1988).
- [22] Kremer, G. M., A Equação de Boltzmann e os Processos de Transporte em Gases. Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional. Curitiba (1995).
- [23] Liu, I-Shih, Method of Lagrange Multipliers for Exploitation of the Entropy Principle. *Arch. Rational Mech. Anal.* **46** (1972).
- [24] Bezerra Jr, A. G., Teoria Cinética para Misturas de Gases Neutros e Ionizados, um Método Alternativo. Dissertação de Mestrado, UFPR (1993).
- [25] Boltzmann, L., Vorlesungen über Gastheorie, II Theil, J. A. Barth, Leipzig (1898).
- [26] Onsager, L., Reciprocal Relations in Irreversible Processes. *Phys. Rev.* **37** (1931).
- [27] Lepiensi, C. H., Teoria Cinética de um Gás de Elétrons. Dissertação de Mestrado, UFPR (1988).
- [28] Smith, G. F., On Isotropic Functions of Symmetry Tensors, Skew Symmetric Tensors and Vectors. *Int. J. Engn. Sci.* **9** (1971).