

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

Dinámica e Inestabilidad de  
Interfaces Fluidas

Rol de las cantidades de exceso  
superficial

TESIS

Para optar al grado de Doctor en Física

por

ALFREDO NESTOR GARAZO

1988

El presente trabajo de Tesis se ha realizado en el Instituto de Física de Líquidos y Sistemas Biológicos de la Facultad de Ciencias Exactas de la U.N.L.P., bajo la dirección del Prof. Dr. Victor A. Kuz, con la permanente colaboración y asesoramiento del Prof. Dr. Antonio E. Rodriguez.



## AGRADECIMIENTOS

Como autor de este trabajo, deseo expresar mi agradecimiento a las personas e instituciones que posibilitaron su culminación:

Al Dr. Victor A. Kuz, quien diligentemente asumió la responsabilidad de dirigir mi trabajo, brindándome un permanente incentivo y una franca amistad..

Al Dr. Antonio E. Rodriguez, quien en su rol de director de este Instituto siempre mostró la mejor voluntad para aportar soluciones, y como investigador me brindó toda su solvencia y capacidad..

Al Lic. Mario A. Vila a quien además de su amistad agradezco su desinteresada colaboración..

A los Dres. Guillermo J. Zarragoicoechea y Ricardo D. Gianotti, por su franca camaradería..

A los miembros de mi familia, que siempre me han alentado incondicionalmente..

A todos mis compañeros y amigos presentes, y a los tristemente desaparecidos..

Al sinnúmero de personas que estoy omitiendo, pero sin las cuales no estaría escribiendo estas líneas..

Por último al CONICET, bajo cuyo patrocinio económico he alcanzado esta etapa de mi formación.

Para Miriam, compañera inseparable...

## INDICE

	Página
AGRADECIMIENTOS	
I. Introducción.....	1
Referencias bibliográficas.....	6
II. Aspectos Disipativos en el balance interfacial de momento...7	
II.1    Introducción.....	7
II.2    Los enfoques teóricos existentes.....	9
II.3    El trabajo experimental.....	12
II.4    Balance de momento interfacial.....	16
II.5    El sistema estudiado.....	18
II.6    Descripción del sistema.....	20
II.7    Ecuaciones de balance de momento capilar.....	21
II.8    Perfiles de viscosidad propuestos.....	30
II.9    Resultados numéricos.....	34
II.10   Discusión de los resultados.....	35
II.11   Otro esquema fenomenológico.....	37
II.12   Apéndice.....	40
Referencias bibliográficas del capítulo II.....	41
III. Flujos Termoconvectivos y efectos viscosos superficiales..44	
III.1    Introducción.....	44
III.2    Celdas de Bénard.....	45
III.3    Análisis de las inestabilidades hidrodinámicas.	
Aspectos básicos. ....	51
III.4    Los modos normales.....	53

III.5	Los números adimensionales.....	56
III.6	Inestabilidad de Marangoni: formulación del problema.	59
III.6.1	Las condiciones de contorno.....	62
III.6.2	Balance de esfuerzos tangenciales. Viscosidades superficiales.....	65
III.7	Resultados numéricos.....	74
III.8	Conclusiones.....	81
	Lista de ilustraciones.....	84
	Referencias bibliográficas del capítulo III.....	94
IV.	Balance Interfacial de Energía.....	96
IV.1	Introducción.....	96
IV.2	Ley de balance térmico.....	98
IV.3	Conducción del calor, difusión y efectos cruzados...	106
IV.4	Un comportamiento atípico en la interfaz líquido- vapor.....	108
IV.5	Modelo teórico propuesto y cálculo del calor específico superficial.....	110
IV.6	Conclusiones.....	117
	Lista de ilustraciones.....	120
	Referencias bibliográficas del capítulo IV.....	122
V.	Conclusiones finales.....	124

## I. INTRODUCCION

El estudio de la dinámica de interfaces fluidas es una disciplina muy rica, que a pesar de su antigua data continúa nutriéndose de nuevas contribuciones. Las razones que alientan estas investigaciones son diversas. En primer término y frente a la corroboración experimental de la existencia de coeficientes intrínsecamente interfaciales, se continúa profundizando una línea de trabajo que trata de obtener adecuadas ecuaciones diferenciales que los contengan, aptas para describir la evolución en el tiempo de dicha región de transición. Por su amplitud, los distintos enfoques para abordar este problema, merecerán un análisis algo más detallado en la primer parte de este trabajo.

Por otro lado, la creciente comprensión del rol que juega la región interfacial en el comportamiento de las fases de volumen adyacentes, abre muy fundadas expectativas sobre las posibilidades de explotar ese conocimiento en aplicaciones tecnológicas. El fenómeno de inestabilidades termoconvectivas es de aquellos donde tal interacción se hace manifiesta y abundan ejemplos que muestran que tal efecto puede ser beneficioso en un caso y resultar no deseable en otro. Vale decir que en el terreno de las aplicaciones concretas es fundamental establecer bajo que condiciones el sistema pasará de un régimen hidrodinámico estable a otro inestable. En el caso particular de los flujos termoconvectivos, se tratan de determinar los valores críticos de los parámetros de control, por ejemplo gradientes de temperatura, capaces de motorizar el proceso.

Si bien este tipo de comportamiento hidrodinámico siempre está

gobernado por una o varias fuerzas motoras, la presencia de otras propiedades, ya sea del volumen como de la interfaz, puede resultar un factor gravitante. En particular la existencia de dos viscosidades superficiales propuesta por Boussinesq (1) a principios de siglo, es una cuestión sobre la que ya no existen dudas, sobre todo desde la aplicación de técnicas experimentales muy precisas, como la dispersión de luz en interfaces fluidas, y la invención y mejoramiento de dispositivos viscosimétricos mecánicos. Sin embargo subsiste alguna indefinición sobre el número total de dichos coeficientes, ya que se ha propuesto toda una gama de posibilidades, que partiendo del caso más simple -una viscosidad de corte y otra dilatacional- va elevando ese número paulatinamente.

Dado que la región sobre la que se extiende una interfaz fluida lejos del punto crítico del sistema en cuestión, suele abarcar a lo sumo cien angstroms, los enfoques teóricos deben partir del reconocimiento explícito de características especiales que la distinguen; en particular una fuerte pérdida de homogeneidad que determina la aparición de un comportamiento especial de ciertas propiedades de la interfaz. En las fases de volumen los coeficientes fenomenológicos en fluidos homogéneos resultan cantidades escalares o tensoriales, independientes de la posición. Sin embargo esa falta de uniformidad en la región de transición entre las fases puras hace que, por ejemplo, la densidad de masa exhiba allí un brusco incremento. El tensor de presión es otra de las cantidades que en el seno de un fluido es isótropa, pero que al nivel microscópico de la interfaz -generalmente inaccesible- muestra un comportamiento que se suele simular por computadora. Los perfiles "analíticos" así

obtenidos son luego usados en la evaluación de una propiedad macroscópica como la tensión superficial. Del grado de acuerdo alcanzado con los valores experimentales se obtiene un método indirecto de verificación de dicha simulación. Esa línea de pensamiento ha inspirado una parte del capítulo II de esta Tesis, en el caso particular de la viscosidad en una interfaz, cuyo comportamiento fue evaluado proponiendo funciones analíticas para modelizarla. Empleando luego las ecuaciones de balance de momento interfacial o capilar, como también se lo designa, se dispuso de un medio para realizar algunas inferencias de tipo cualitativo (2).

Llegamos así a establecer contacto con la discusión inicial, pues necesariamente debemos optar por alguna de las formulaciones existentes de las mencionadas ecuaciones de balance. Dentro de un enfoque fenomenológico, Goodrich (3) ha desarrollado un tratamiento, a nuestro juicio adecuado, que incorpora varios coeficientes llamados de "exceso" superficial, y que oportunamente definiremos con precisión. En la región interfacial son estas cantidades las que tendrían sentido físico, y surgen de una extensión de las ideas de Willard Gibbs (4) a problemas fuera del equilibrio.

Un cuestión central que también revisamos en este capítulo, es el empleo de condiciones de contorno aproximadas, de origen mecánico, habitualmente usadas en problemas dinámicos de interfaces fluidas, provenientes de las ecuaciones de balance de momento capilar. Resolviendo numéricamente las ecuaciones de Navier-Stokes, estamos en condiciones de evaluar críticamente la bondad de tales aproximaciones (2).

En el tercer capítulo nos abocamos a la consideración de una

inestabilidad termoconvectiva muy particular, llamada de Marangoni (5), que inducida por esfuerzos de origen termo-mecánico - debidos a gradientes de tensión superficial-, conduce a la aparición de estructuras teselares de sorprendente regularidad. En particular, y como una aplicación se consideró el rol de las viscosidades superficiales de exceso, como agentes capaces de modificar el régimen convectivo. Previamente y para fijar ciertas ideas básicas, se discutieron los conceptos generales de estabilidad en sistemas hidrodinámicos, adimensionalización de ecuaciones diferenciales y sus coeficientes relacionados y descomposición de las soluciones en los llamados modos normales.

Las conclusiones principales (6), obtenidas dentro de un esquema linealizado a partir de las curvas de estabilidad marginal, fueron comparadas con resultados previos, destacándose el rol que juegan los mecanismos disipativos considerados en interacción con otras propiedades interfaciales, como la tensión superficial.

El cuarto capítulo está dividido en dos partes. En la primera presentamos una novedosa derivación de la ecuación de balance interfacial de energía (7), aspecto esencial en la discusión de inestabilidades termoconvectivas, como la de Marangoni, estudiada previamente. En particular se muestra que la ley de enfriamiento de Newton, de uso generalizado en la literatura (8), no es sino una versión en extremo simplificada del caso más general. Además se incorporan cantidades de exceso superficial novedosas, como calores específicos superficiales y entalpías superficiales.

Para mostrar que se trata de un formalismo adecuado a la resolución de problemas concretos, en la segunda mitad del capítulo



se discute un hallazgo experimental reciente (9), donde la interfaz agua-aire con gases disueltos en la misma, manifiesta un comportamiento poco usual, desde el punto de vista térmico. Tomando como base la ecuación previamente discutida e incorporando efectos cruzados, -que acoplan gradientes térmicos con gradientes de concentración en la interfaz-, se logra interpretar adecuadamente dicho comportamiento cualitativo (10). Más aún, se predice el valor numérico de uno de los coeficientes superficiales incorporados en el nuevo formalismo.

Por último en el capítulo quinto, se dan las conclusiones generales del trabajo y se discuten posibles líneas de trabajo futuro.

Referencias Bibliográficas de la Introducción

1. Boussinesq, M.J., (1913), Ann. Chim. Phys., 29, 349.
- 4 2. Garazo, A.N., Kuz, V.A. y Vila, M.A., (1987), J. Colloid & Interface Sci., A119, 49.
3. Goodrich, F.C., (1981), Proc. R. Soc., A374, 341.
4. Gibbs, J.W., (1961), "The scientific papers of Willard Gibbs", vol. 1, Dover, New York.
5. Marangoni, C.G.M., (1871), Nuovo Cimento, 5-6, 239;  
(1878), Nuovo Cimento, 3, 97, 193.
- 4 6. Vila, M.A., Kuz, V.A., Garazo, A.N. y Rodriguez, A.E., (1987), J. Physique, A48, 1895.
7. Kuz, V.A., (1988), J. Colloid & Interface Sci., 'Interfacial thermal balance equation', aceptado para su publicación.
8. Takashima, M., (1981), J. Phys. Soc. Jpn., 50, 2745.
9. Beaglehole, D, (1987), J. Phys. Chem., 91, 5091.
- 4 10. Kuz, V.A., Garazo, A.N. y Fasano, S., (1988), J. Colloid & Interface Sci., 'Surface temperature of a liquid-vapor interface', aceptado para su publicación.

## II. ASPECTOS DISIPATIVOS EN EL BALANCE INTERFACIAL DE MOMENTO

### II.1 Introducción

En este capítulo se analizan algunos efectos dinámicos de una interfaz fluido-fluido. La misma cuenta con propiedades reológicas dilatacionales, de corte y específicamente viscosidades superficiales asociadas.

La resistencia de una superficie fluida a la deformación había sido notada ya por Plateau (1), quién infirió la existencia de una viscosidad superficial observando los diferentes ritmos de amortiguamiento que mostraba la aguja de una brújula oscilando en la superficie y en el seno de un líquido, respectivamente. Pero ocurre que en general todo líquido tiene algún grado de contaminación por sustancias que pueden tener mayor o menor actividad superficial; luego en la experiencia de Plateau la concentración de estos materiales depositados en la superficie es distorsionada por la aguja oscilante, que al inducir un gradiente de concentración interfacial modifica una de las propiedades características de un fluido, su tensión superficial. Este efecto crea un gradiente de fuerzas a uno y otro lado de la aguja, el que amortigua su movimiento. Este fenómeno fue advertido por primera vez por Marangoni (2), luego bautizado con su nombre. También contribuyeron a clarificar estos mecanismos nombres de la talla de Gibbs (3) y Rayleigh (4).

Como se advierte en este ejemplo, un fenómeno en apariencia simple, puede involucrar varios efectos simultáneos cuando se consideran las viscosidades superficiales de corte y dilatacional, y

el efecto Marangoni. Luego un análisis de las propiedades reológicas, como opuestas a las propiedades estáticas- tales como tensión superficial-, es esencial para describir adecuadamente el movimiento de interfaces fluidas.

Una interfaz para ser representada de manera realista, en general debe considerarse como una región viscoelástica, de modo que se requiere una combinación de coeficientes ligados no sólo a la viscosidad, sino también a la elasticidad de la misma. De acuerdo a la teoría de Poisson de la fricción interna en fluidos, la viscosidad hace que un fluido se comporte como lo haría un sólido elástico que fuera repetitivamente licuado por un instante y vuelto a solidificar al siguiente, de modo que en cada reinicio del ciclo su comportamiento sería el de un sólido elástico libre de deformación. Podríamos pensar que la estructura de un fluido, bajo un ritmo de deformación  $\alpha$ , sería equivalente a la de un vidrio sujeto a una deformación  $\tau\alpha$ , donde  $\tau$  es un tiempo fenomenológico, que mide cuanto demora una microestructura fluida distorsionada en relajarse a su configuración de equilibrio.

Otra manera de pensar en esto, tal vez más intuitiva, sería decir que todos los materiales se caracterizan por un número adimensional, cociente entre el tiempo característico del proceso y el tiempo de su observación. Este número es llamado de Deborah, y su nombre proviene de un relato bíblico según el cual la profeta Deborah señalaba que las montañas fluían frente a los ojos de Dios. Aquí se resalta un concepto que aparece en nuestra discusión; una escala temporal estaba implícita: las montañas fluían en la escala de tiempo divino, no así en la del hombre. Luego, si este número surge del

cociente entre el tiempo en que las partículas permanecen en una dada configuración de equilibrio antes de moverse difusivamente a otra, y el tiempo de observación, del orden de los segundos, resulta que los sólidos poseen un número de Deborah grande, mientras que ese número será pequeño en el caso de los líquidos. Sin embargo es claro que los tiempos de observación pueden disminuirse dependiendo del diseño del experimento. Entonces, como fue observado hace largo tiempo, un fluido es capaz de responder elásticamente, como un sólido, cuando se le aplica súbitamente una fuerza. A medida que el tiempo transcurre no soporta el esfuerzo, y en vez de deformarse comienza a fluir.

En suma, el comportamiento de un fluido es de tipo visco-elástico. Este hecho ha sido tenido en cuenta en el presente estudio de la dinámica de interfaces, que es el tema que nos ocupa.

## II.2 Los enfoques teóricos existentes

Aunque los efectos de capas aceitosas sobre el amortiguamiento de olas superficiales eran conocidos en la antigüedad por los griegos, la reología interfacial como una disciplina analítica data de fines de la centuria anterior y comienzos de la presente, es decir a partir de las investigaciones de Stokes, Kelvin y Rayleigh. Después de un período de inactividad, este tema ha recobrado recientemente un renovado interés.

En primer término, y ateniéndonos al desarrollo histórico, mencionaremos las teorías fenomenológicas de la hidrodinámica interfacial de Levich (5) y Landau (6). Estas suponen que las ecuaciones hidrodinámicas utilizadas para describir el seno de un

líquido, valen hasta la interfaz, cuya presencia solamente se traduce en condiciones de contorno referidas a la continuidad de las variables relevantes del sistema (velocidades, esfuerzos y cantidades de calor).

Una variante del enfoque anterior la constituye la llamada hidrodinámica fluctuante linealizada de Landau (ver ref.6, cap. XVII) en la que aparece un término estocástico en el tensor de esfuerzos. Esta idea, recreada recientemente (7), ha servido para comprender mejor ciertos aspectos, tales como la llamada divergencia logarítmica del espesor medio cuadrático de la interfaz. También en este contexto fue revisado el modelo de ondas capilares, restaurándose la conservación de la cantidad de movimiento, violada por el modelo en su versión original al incluirse explícitamente el acoplamiento entre el seno del líquido y la superficie. La relación de dispersión de ondas capilares predicha, coincide asimismo con las observaciones.

En la teoría más refinada de Bedeaux et al. (8) la interfaz se considera como una superficie singular, dotada de propiedades superficiales que se expresan con la teoría de distribuciones (deltas de Dirac). Las ecuaciones hidrodinámicas contienen el acoplamiento entre el volumen y la superficie singular.

Por último, otras aproximaciones fenomenológicas parten de considerar que la energía libre es un dado funcional, por ejemplo del tipo van der Waals (9), del que luego se derivan las ecuaciones hidrodinámicas de la interfaz.

Un segundo nivel para encarar el estudio de la dinámica interfacial es el mesoscópico. Tal denominación proviene del uso de métodos de la Mecánica Estadística, que conducen a un conjunto de ecuaciones

hidrodinámicas ordinarias para el seno de cada fluido, más las ecuaciones superficiales linealizadas. Por ello este método se conoce como Hidrodinámica Generalizada de Fluidos No-homogéneos. A partir de los años sesenta aparecen los trabajos fundacionales que constituyen la técnica de proyección de Zwanzig (10) y Mori (11) de la Ecuación de Langevin Generalizada.

En este contexto, la interfaz lejos del punto crítico se reconoce como una región difusa con un espesor de decenas de Angstroms. Como se trata de un enfoque a partir de primeros principios, una descripción molecular permitiría obtener propiedades macroscópicas en términos del potencial de interacción y de funciones de distribución de una y dos partículas. Como se advierte se trata de un programa ambicioso, pues por un lado provee una justificación microscópica de las ecuaciones hidrodinámicas "ordinarias", más las ecuaciones de evolución de la interfaz. Además permite explorar los coeficientes de transporte y de intercambio térmico propios de la región interfacial. Los tratamientos más completos de este tipo son los de Baus y Tejero (12), Ronis y Oppenheim (13) y Desai y Grant (14). El número de coeficientes reológicos que aparecen en las ecuaciones de balance fluctúa entre cinco y quince.

Por último, dentro de esta somera revisión mencionemos un tercer nivel de aproximación al problema. Se trata de la Teoría Cinética de Fluidos Densos. En los últimos treinta y cinco años se ha tratado de extender la ecuación de Boltzmann, que es la base para la descripción cinética de las propiedades de gases diluidos fuera del equilibrio. Este intento por abarcar también a fluidos densos ha conducido a algunos resultados interesantes, pero no puede decirse que exista una



teoría sistemática. Una interesante recopilación al respecto es la hecha en el trabajo de Jhon et al. (15).

### II.3 El trabajo experimental

Pasemos ahora al segundo aspecto relevante en reología interfacial: la determinación experimental de algunas propiedades viscoelásticas. Las primeras observaciones, sobre todo de viscosidades, se caracterizaron por ser básicamente cualitativas, hechas con técnicas que no permitían medidas precisas de valores absolutos. Esta situación se ha venido modificando con el desarrollo de instrumental adecuado a estos fines. Un incentivo innegable ha sido el valor económico que esta información genera, p.ej. en la recuperación asistida de petróleo mediante el uso de surfactantes (materiales activos en la interfaz), en procesos donde se realice la separación de fluidos, etc.

Un tema abarcado por muchos tratados de fisicoquímica es el de la medida de la tensión superficial, parámetro de gran importancia en el comportamiento de un fluido. Entre los métodos convencionales se cuentan el del anillo, el de la gota rotante (spinning drop), el de la gota suspendida (pendant drop), etc. Una revisión de varios de estos métodos clásicos se encuentra por ejemplo en el libro de Davies y Rideal (16).

Más recientemente se han incorporado los métodos ópticos en su determinación, demostrándose una especial adaptabilidad de los mismos en la medida de tensiones ultrabajas, problema de particular interés en la generación de microemulsiones.



Pasemos entonces a discutir brevemente las determinaciones experimentales de parámetros dinámicos como las viscosidades superficiales, ya que los mismos serán objeto de mayor análisis en el resto del capítulo. Primero veamos los métodos hidrodinámicos o viscosimétricos, para luego pasar a la técnica ya citada de dispersión de luz en interfaces fluidas.

Los modelos Newtonianos de una interfaz plana requieren al menos la introducción de dos viscosidades, una asociada con su dilatación y la otra con esfuerzos de corte en el plano que la contiene. La medida de cualquiera de ellas se ve facilitada por un diseño experimental que suprima el movimiento asociado con la otra. Para la viscosidad de corte, los dos instrumentos que pasamos a describir logran este efecto. El más antiguo es el viscosímetro de canal angosto de Burton et al. (17), ilustrado en la Figura 1.

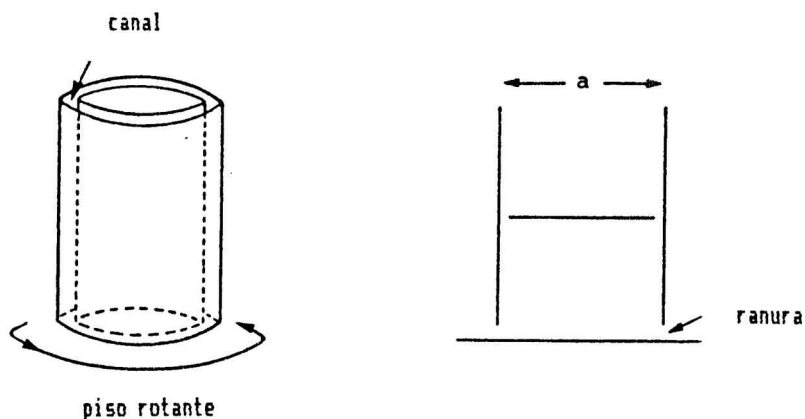


Figura 1. Viscosímetro superficial de Schechter, Burton y Mannheimer.

Un canal circular de ancho  $a$  se llena con el sistema de dos fases, por ejemplo aire/agua o petróleo/agua. El piso del canal está

separado de las paredes del mismo por una estrecha ranura, pudiendo así rotar a un ritmo estacionario. El movimiento del fluido adyacente a la base es transmitido a la interfaz por arrastre viscoso.

Comparando las velocidades de una partícula marcada de la interfaz, antes y después de agregar un surfactante, tenemos una medida de la viscosidad de corte, que en esta geometría resulta:

$$\bar{\eta} = \frac{a}{\pi} (\mu^I + \mu^{II}) \left[ \frac{V_m^O}{V_m} - 1 \right]$$

con:

$\mu^I$  : viscosidad de corte de la fase I

$\mu^{II}$  : idem anterior para la fase II

$V_m$  : velocidad de la partícula marcada sin surfactante

$V_m^O$  : idem anterior pero con surfactante.

La característica saliente de este viscosímetro es que el movimiento de la interfaz se genera lejos de la misma. Por el contrario, en el viscosímetro superficial de Goodrich et al. (18), el movimiento se produce en la interfaz y se propaga hacia las fases adyacentes. Su diseño esquemático aparece en la Figura 2.

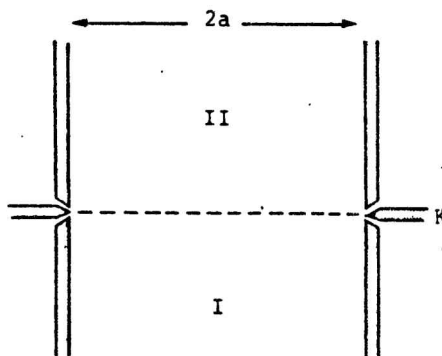


Figura 2. Viscosímetro superficial de cuchilla de Goodrich et al.

Un vaso cilíndrico de radio  $a$  está dividido en dos regiones

conteniendo fases diferentes. En la estrecha hendidura circular que separa ambas mitades se ajusta una afilada cuchilla libre de rotar alrededor del eje del cilindro. Con la cuchilla en contacto con la interfaz y rotando con un período  $P_0$ , el movimiento se propaga al interior del vaso por arrastre viscoso. Si colocamos una partícula marcada en la zona interfacial, la misma ha de evolucionar alrededor del eje con un dado período. Si antes de colocar un surfactante, el período de la órbita circular de la partícula es  $P_0$ , y después de contaminar la interfaz es  $P$ , la viscosidad superficial de corte viene dada por:

$$\bar{\eta} = 0.5631 (\mu^I + \mu^{II}) a P_c \left( \frac{1}{P} - \frac{1}{P_0} \right)$$

Los viscosímetros descritos provocan un esfuerzo de corte en la interfaz sin dilatarla. El viscosímetro dilatacional superficial ideal sería aquel que la dilatara isotrópicamente sin provocarle corte. Un diseño de tales características todavía está por construirse. Sin embargo muchos trabajos experimentales de este tipo se han realizado en un canal de Langmuir con geometría rectilínea, en el que se inserta una placa de Wilhelmy. La medida de las presiones superficiales cuando la placa es paralela al eje del canal y cuando es perpendicular al mismo, permiten encontrar el valor de  $(\bar{K} + \bar{\eta})$ , donde  $\bar{K}$  es la viscosidad superficial dilatacional. Luego, vemos que en esta clase de experimentos existe siempre una contribución de corte, que el experimentalista cuidadoso tratará de minimizar, o de cuantificar separadamente.

Los métodos experimentales hasta aquí enumerados se diseñaron para medir propiedades reológicas de líquidos contaminados, o

monocapas insolubles. Otro método ya citado, el de dispersión de luz en interfaces, permite determinar coeficientes reológicos superficiales, no solamente de fluidos contaminados, sino también de líquidos puros (19).

El espectro en frecuencia de la luz dispersada por la superficie permite obtener con buena precisión medidas de tensión superficial y viscosidad volumétrica. Refinando el análisis de dicho espectro se puede cuantificar la contribución de los parámetros superficiales. Con este método se han estimado la viscosidad dilatacional como así también otro módulo de viscosidad transversal, que aparece como luego veremos, en la formulación de Goodrich (20) del balance de momento interfacial. Sobre la existencia de este último coeficiente en interfaces limpias, existe cierta controversia ya que los valores medidos se encuentran dentro de la precisión experimental usada (21). La constante evolución de las técnicas de medida seguramente permitirá esclarecer este punto en un plazo cercano.

#### II.4 Balance de momento interfacial.

De la discusión que venimos haciendo se desprende que una teoría de la dinámica interfacial debe incluir al menos los coeficientes viscoelásticos de los que hoy en día da cuenta la evidencia experimental.

Consideraciones puramente geométricas y dinámicas permitieron a Boussinesq (22) ya en 1913 hablar de viscosidades superficiales y caracterizar mecánicamente a una interfaz por una propiedad del equilibrio estático: su tensión de superficie, y por dos coeficientes



relacionados con su comportamiento de flujo: las viscosidades de corte y dilatacional.

Contemporáneamente, hasta los ochenta, el trabajo más satisfactorio sobre transporte de momento en un contorno fluido fue el de Scriven (23) quien propuso tratar a la interfaz como una superficie geométrica carente de espesor. Además la materia que yace en este mundo molecular bidimensional sería un fluido isotrópico continuo. A partir de allí lo que hace Scriven es encontrar el análogo en dos dimensiones de las ecuaciones de Navier-Stokes de la hidrodinámica. El último paso que completa su trabajo consiste en vincular esta formulación intrínsecamente interfacial, con las variables tridimensionales correspondientes a las fases de volumen adyacentes. De allí surgen condiciones de contorno adecuadas para la resolución de distintos problemas hidro-termodinámicos.

En un trabajo más reciente, Goodrich (20) ha extendido la idea de Scriven en dos aspectos fundamentales. Primero, supone que un sistema de coordenadas puede ubicarse en la región interfacial, de manera que las ecuaciones constitutivas sean tangencialmente isotrópicas (lo mismo hizo Scriven) pero agregando anisotropía en dirección normal al plano que la define. Esta nueva simetría rotacional cilíndrica alrededor del eje normal, al marcar una no-uniformidad direccional resulta fundamental pues permite la aparición de nuevos coeficientes reológicos superficiales. La simetría esférica es restaurada cuando nos adentramos en el seno de los fluidos adyacentes a la interfaz, reduciéndose consecuentemente el número de coeficientes viscoelásticos.

El segundo aspecto remarcable del trabajo de Goodrich es la

identificación de los coeficientes de viscosidad superficial como cantidades de transporte de exceso capilar. En este sentido, extendió las ideas de Gibbs (24) sobre termodinámica capilar. Al definir estas cantidades de exceso, se eliminan los detalles microscópicos de la capa interfacial, cuyas propiedades son así integrales definidas en las decenas de Angstroms que abarca esa región difusa.

Con este marco, el trabajo de Goodrich provee de un conjunto de ecuaciones más complejo que el usado habitualmente en la solución de problemas de reología superficial. Es destacable que algunos de los coeficientes propuestos se hayan podido identificar en experiencias de dispersión luminosa. Esta teoría fenomenológica ha tenido el gran mérito de señalar a los experimentalistas el camino para una correcta interpretación de sus resultados. Existen teorías en principio más rigurosas, que ya hemos citado en la introducción. Tal el caso de la realizada por Baus y Tejero (12). Es mi opinión sin embargo, que en ella aparece un número excesivo de coeficientes viscoelásticos (quince exactamente), muchos de ellos de difícil asimilación con cantidades experimentales. Es por ello que se requerirá aún de un mayor esfuerzo para implementar prácticamente estas expresiones demasiado formales.

## II.5 El sistema estudiado.

En el resto del capítulo, y partiendo de las expresiones obtenidas por Goodrich, desarrollaremos una investigación para determinar la aplicabilidad de una de sus condiciones de contorno interfacial, la de balance de momento. Además se establecerá la

plausibilidad de cierto comportamiento a nivel microscópico, para uno de los coeficientes de viscosidad definidos por Goodrich.

El sistema elegido es el formado por dos líquidos puros en flujo estacionario dentro de un canal, que limitan una región interfacial inhomogénea. Esta geometría puede asimilarse a una sección del viscosímetro de Burton, ya descrito en la introducción de este capítulo, suponiendo que al omitir la curvatura del canal se conservan las características esenciales del flujo. Para este sistema resolveremos el campo de velocidades en forma numérica, usando las ecuaciones hidrodinámicas ordinarias, en el dominio de la interfaz (25). Sin embargo para obtener su solución se requiere información microscópica, generalmente no accesible, sobre el comportamiento funcional de las propiedades del fluido en la zona inhomogénea. Aquí se presenta una dificultad, ya que si bien es considerable el conocimiento de que se dispone sobre los perfiles de densidad (26), es casi nulo el referido a los coeficientes reológicos, como la viscosidad de corte. Por ello la idea desarrollada en este trabajo fue la de proponer algunos perfiles analíticos para la viscosidad de corte, como una manera indirecta de sopesar su influencia sobre el campo de velocidades hallado.

Por otro lado se calculó el balance de momento usando la condición de contorno aproximada de Goodrich, de amplia difusión entre los hidrodinamicistas. Finalmente se discute la validez del modelo de Scriven de interfaz plana, sin espesor, pero asignándole un valor eficaz de viscosidad superficial.

En las secciones siguientes desplegamos los pasos enunciados.

## II.6 Descripción del sistema.

Sean dos fluidos que limitan una región interfacial plana, paralela al plano  $xy$ , cuya inhomogeneidad aparece cuando nos movemos en la dirección  $z$ , normal a la misma.

Un canal contiene los fluidos que se mueven en régimen estacionario. Las paredes del canal se consideran fijas, mientras que el piso se desplaza con una velocidad  $V_b$ . La profundidad total del líquido se fijó en 100 Angstroms de los cuales 10 corresponden al espesor interfacial. El ancho del canal es de 200 Angstroms, y se lo supuso ilimitado en la dirección  $x$ .

El movimiento del piso por arrastre viscoso es transmitido a las capas adyacentes de líquido. La Figura 3 muestra el sistema elegido.

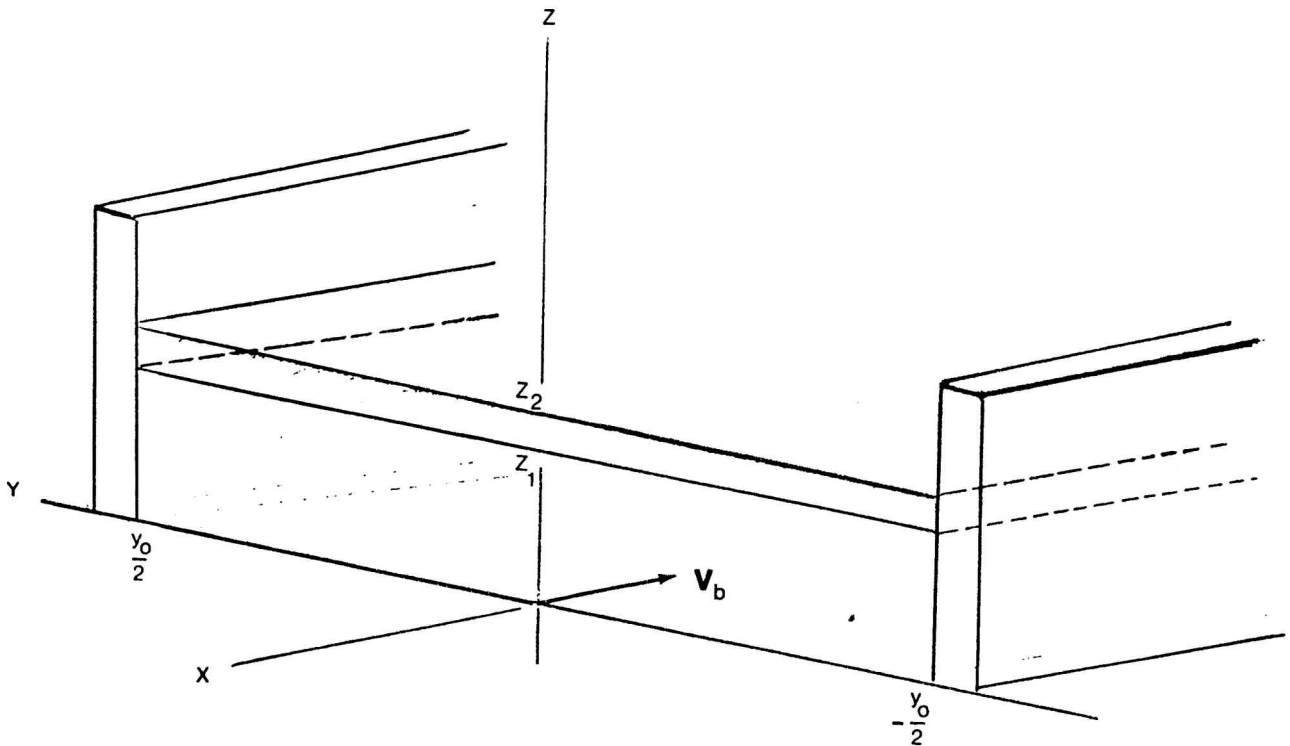


Figura 3. Canal con los fluidos en movimiento por arrastre viscoso.



A continuación buscaremos el perfil de velocidad en todo punto del fluido, en particular para el dominio de valores de  $z$  correspondientes a la interfaz.

## II.7 Ecuaciones de balance de momento capilar

En su forma final las ecuaciones dadas por Goodrich, que aquí reproducimos, son:

Dirección normal:

$$P_{33} \Big|_I^{II} + 2H^0 [\gamma + (\bar{K}_N - \bar{\eta}) \theta^0] + 2\bar{\eta}B^0 + \bar{\eta}_N g^{\beta\sigma} (V_{3,\beta}^0)_{,\sigma} = 0 \quad (2.1)$$

Dirección tangencial:



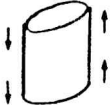

$$P_{3\alpha} \Big|_I^{II} + \frac{\partial}{\partial u} \alpha (\gamma + \bar{K}\theta^0) + \bar{\eta} [g^{\beta\sigma} (V_{\alpha,\beta}^0)_{,\sigma} + K^0 V_\alpha^0] - \\ - \bar{\eta}_N [2H^0 \frac{\partial}{\partial u} \alpha V_3^0 + b_\alpha^\beta \frac{\partial}{\partial u} \beta V_3^0 + 2V_y^0 (2H^0 b_\alpha^y + b_\beta^y b_\alpha^\beta)] = 0 \quad (2.2)$$

En el apéndice, donde detallamos la notación de este capítulo, se precisa el significado de los símbolos usados en las ecs. (2.1) y (2.2).

Donde veamos el superíndice cero aplicado a una velocidad se deberá entender que se trata del valor de la magnitud en cuestión, experimentalmente observado en la región interfacial. Luego vamos a

analizar este enunciado de Goodrich y a precisar sus alcances.

Los cuatro coeficientes de viscosidad superficial definidos por Goodrich como cantidades de exceso capilar, se indican en la Figura 4, asociados con una clase particular de movimiento de un elemento de volumen de la interfaz.

ESFUERZO	SIMBOLO	VISCOSIDAD SUPERFICIAL DE:
	$\bar{\eta}$	Corte tangencial
	$\bar{K}$	Dilatacion tangencial
	$\bar{\eta}_N$	Corte normal
	$\bar{K}_N$	Dilatacion normal

Los que resultan familiares son  $\bar{\eta}$  y  $\bar{K}$ , viscosidades superficiales de corte y dilatacional, respectivamente, conocidas ya desde los trabajos de Boussinesq, como se señaló en la introducción. Las nuevas cantidades de exceso,  $\bar{\eta}_N$  y  $\bar{K}_N$  que surgen de la teoría de Goodrich recién comienzan a ser medibles con las técnicas más refinadas de dispersión de luz (19,21).

Antes de abordar la solución de las ecuaciones hidrodinámicas expliquemos el concepto de cantidad de exceso superficial o capilar, expresión que hemos venido usando reiteradamente.

Siguiendo a Gibbs, localizamos la interfaz en una región difusa de espesor  $\epsilon$  tal que en el dominio  $-\epsilon < z < \epsilon$  se localiza la pérdida de

uniformidad del fluido mientras que por fuera tenemos las fases puras. Cualquier coeficiente, llamémoslo  $C$ , que aparezca en las ecuaciones hidrodinámicas depende en general de  $z$ , adoptando lejos de la interfaz los valores constantes del volumen,  $C_{\pm} = \lim_{z \rightarrow \pm\infty} C(z)$ . En el espesor interfacial, por el contrario se observa que  $C$  varía con  $z$  al pasar de un valor asintótico al otro. Los detalles de dicha variación son eliminados con la construcción de Gibbs, que introduce un valor de referencia discontinuo  $C_G$ , correspondiente a un salto abrupto de una fase pura a la otra. Así resulta que  $C_G = C_+ \theta_+(z) + C_- \theta_-(z)$  donde  $\theta_+ = 1 - \theta_-(z) = H(z)$  es la "función" escalón de Heaviside,  $\theta_+(z) = 1$ , para  $z > 0$  y cero si  $z < 0$ . Queda definida entonces una propiedad integral, que es el valor de exceso superficial,

$$\bar{C} = \int_{-\infty}^{\infty} dz [C(z) - C_G(z)]$$

En la Figura 5, el área sombreada representa el valor de exceso de una cierta densidad de masa.

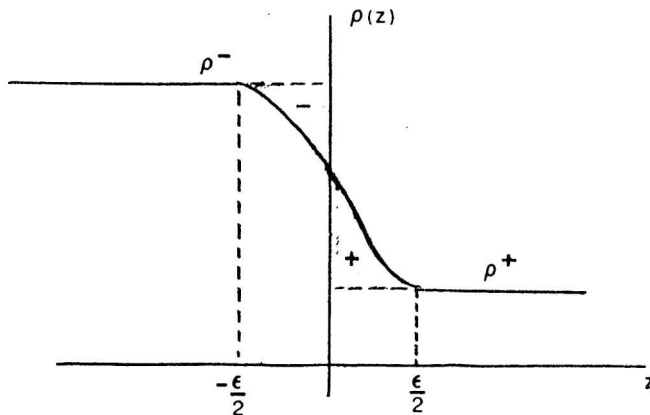


Figura 5. La zona rayada muestra el exceso superficial de masa adsorbida en una interfaz

Adviértase que una porción contribuye con signo contrario al de la otra, de modo que desplazando el plano  $z=0$ , llamado plano de Gibbs, podemos conseguir que  $\sigma=0$ . Esta es la condición de adsorción nula que usara Gibbs en su formulación de la termodinámica local, y que está también implícita en las ecs. (2.1) y (2.2) de Goodrich (de otro modo aparecería la derivada temporal de la velocidad).

Otro detalle que queremos destacar es que las cantidades de exceso superficial, no poseen las mismas unidades que las correspondientes al seno del fluido. Así, para la viscosidad volumétrica las dimensiones son  $ML^{-1}T^{-1}$ , en tanto que para las viscosidades superficiales corresponde  $MT^{-1}$ , que en el sistema c.g.s. se denomina poise superficial (surface poise ó s.p., en inglés).

Hechas estas precisiones, retomemos entonces el análisis de las ecs. (2.1) y (2.2) de balance interfacial de momento. Más que su forma tensorial compacta, veamos su realización explícita para el caso que nos ocupa.

El fluido se mueve a lo largo del canal en dirección  $x$ . Entonces  $v_y=v_z=0$  y  $v_x$  es sólo función de las coordenadas  $z$  e  $y$ . La interfaz es plana, paralela al plano  $z=0$ , de modo que  $H^0=K^0=O^0=B^0=0$ , y de la ec. (2.1) para la condición de contorno (de aquí en más C.C.) normal, se obtiene que:

$$p^I = p^{II}$$

De la ec. (2.2) para la C.C. tangencial, se concluye que:

$$\mu^{II} \left. \frac{\partial v_x}{\partial z} \right|^{II} - \mu^I \left. \frac{\partial v_x}{\partial z} \right|^I + \frac{\partial \gamma}{\partial x} + \eta \frac{\partial^2 v_x^0}{\partial y^2} = 0$$

donde  $\bar{\eta}$ , la viscosidad superficial de corte tangencial, se de-

fine como:

$$\bar{\eta} = \int_I^{II} dz [\mu'(z) - (\mu^{II}\theta_+(z) + \mu^I\theta_-(z))]$$

Para simplificar aún más el análisis, consideramos que la tensión superficial es constante, excluyendo de este modo la consideración de esfuerzos del tipo Marangoni, de los que hablamos en la introducción. Así la ecuación anterior se reduce a:

$$\mu^{II} \left. \frac{\partial V_x}{\partial z} \right|^{II} - \mu^I \left. \frac{\partial V_x}{\partial z} \right|^I + \bar{\eta} \frac{\partial^2 V_x^0}{\partial y^2} = 0 \quad (2.3)$$

Esta ecuación, en adelante será llamada la C.C. aproximada. En efecto, en su derivación Goodrich ha tenido en cuenta la continuidad de los gradientes tangenciales de velocidad, así como su carácter suave, hipótesis cuyo uso luego se generalizó, apareciendo en otros tratamientos teóricos, por ejemplo el de Baus y Tejero (12).

Las derivadas normales del vector velocidad, por el contrario se suponen macroscópicamente discontinuas.

Otra manera de obtener una ecuación similar a la (2.3), pero sin hacer las aproximaciones de Goodrich, sería partiendo directamente de la ecuación de Navier-Stokes para el seno de un fluido (27), es decir:

$$\rho(z) \frac{\partial V(x, y, z; t)}{\partial t} = -\nabla p + \text{div} [2\mu(z)(\text{Grad } V)^S] \quad (2.4)$$

con:

$V$ : velocidad de la partícula fluida,

$p$ : la presión,

$\rho(z)$ : la densidad de masa,

$\mu(z)$ : la viscosidad, y

$$(\text{Grad } V)_{\alpha, \beta}^s = \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial V_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial V_\beta}{\partial x_\alpha} \right] - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma=1}^3 \frac{\partial V_\alpha}{\partial x_\gamma} \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3)$$

donde los coeficientes  $\rho$  y  $\mu$  ahora dependen de  $z$ . Suponemos válida esta ecuación también en la región interfacial (25). Para el problema particular que nos ocupa, en régimen estacionario y sin gradientes de presión aplicados, la ecuación (2.4) se reduce a:

$$\mu(z) \frac{\partial^2 V_x}{\partial y^2}(y, z) + \frac{\partial}{\partial z} \left[ \mu(z) \frac{\partial V_x}{\partial z}(y, z) \right] = 0 \quad (2.5)$$

Integrando la ecuación (2.5) una vez según  $z$  entre los límites I y II de la interfaz, tendremos una condición de contorno similar a la dada por la ec. (2.3), pero sin haber hecho las hipótesis formuladas por Goodrich, es decir:

$$\mu^{II} \frac{\partial V_x}{\partial z} \Big|^{II} - \mu^I \frac{\partial V_x}{\partial z} \Big|^I + \int_I^{II} \mu(z) \frac{\partial^2 V_x}{\partial y^2}(y, z) dz = 0 \quad (2.6)$$

A partir de ahora la ec. (2.6) será la C.C. exacta, para diferenciarla de la ec. (2.3) de Goodrich. Este procedimiento se adaptaría



al tratamiento de toda clase de fluidos ya que la inhomogeneidad entraría vía los coeficientes fenomenológicos. Suponiendo válida la hipótesis de Alder (25) sobre la extensión a regiones microscópicas de la ecuación de Navier-Stokes, esta sería la forma más general de tratar la dinámica de un fluido.

En la ec.(2.6) también hemos supuesto que  $\mu(z)$  era equivalente a la función  $\mu'(z)$  de Goodrich, que en total distinguió cinco coeficientes reológicos dentro de la interfaz, cuyos excesos capilares le permitieron definir los coeficientes que ya enumeramos, es decir  $\bar{\mu}$ ,  $\bar{\kappa}$ ,  $\bar{\mu}_N$  y  $\bar{\kappa}_N$ , de los cuales sólo estamos considerando el primero.

Resumiendo entonces, resolveremos numéricamente la ec.(2.5) que nos proveerá del campo de velocidades con el cual comparar las C.C. aproximada y exacta. El mismo procedimiento se repite para cada uno de los perfiles de viscosidad propuestos. Evaluando entonces la  $\partial^2 V_x / \partial y^2 = \partial^2 V_x(0, z_0) / \partial y^2$ , podemos efectuar el calibrado del punto  $z_0$ , que corresponde al valor "macroscópicamente observado", según lo enunciado por Goodrich. En una interfaz difusa que puede alcanzar la centena de Angstroms, esta afirmación es un poco vaga. Por lo tanto hemos de mostrar que con una adecuada selección de  $z_0$  se logra un buen acuerdo entre las ecs. (2.3) y (2.6), al menos para uno de los perfiles de viscosidad propuestos. Este criterio también nos permite conjeturar el comportamiento cualitativo de la misma.

Comenzamos proponiendo una solución separable para el campo de velocidad, de manera de escribirla  $V_x(y, z) = F(y) \cdot G(z)$ . La ec.(2.5) se convierte así en el sistema:

$$\frac{G_{zz}(z)}{G(z)} + \frac{\mu_z(z)}{\mu(z)} - \frac{G_z(z)}{G(z)} = \lambda \quad \text{con } G_i = \frac{dG}{di}$$

$$\frac{F_{yy}(y)}{F(y)} = -\lambda$$

con  $\lambda$  la constante de separación.

Las condiciones de contorno que imponemos sobre  $V_x$  son:

- i)  $G(0) \cdot F(0) = V_b$
- ii)  $F(y_0/2) = 0$
- iii)  $G(z_\infty) = 0$ .

donde i) indica que la velocidad del piso, medida en el punto medio del canal es  $V_b$ , ii) implica adherencia del líquido a las paredes del canal y con iii) señalamos que lejos de la interfaz se anula la componente  $z$  de la velocidad de arrastre.

Una solución para  $F(y)$  compatible con las condiciones de contorno i) y ii) es

$$F(y) = \sum_{n=0}^{\infty} (V_b/G(0)) \cos(\sqrt{\lambda_n} y) ; \quad \sqrt{\lambda_n} = (2n+1) \frac{\pi}{y_0}$$

Para el primer modo ( $n=0$ ), la expresión se reduce a

$$F(y) = (V_b/G(0)) \cos(\pi y/y_0)$$

La conjetura anterior es plausible si pensamos que la velocidad no presenta puntos de inversión; el flujo resultante se muestra



esquemáticamente en la Figura 6.

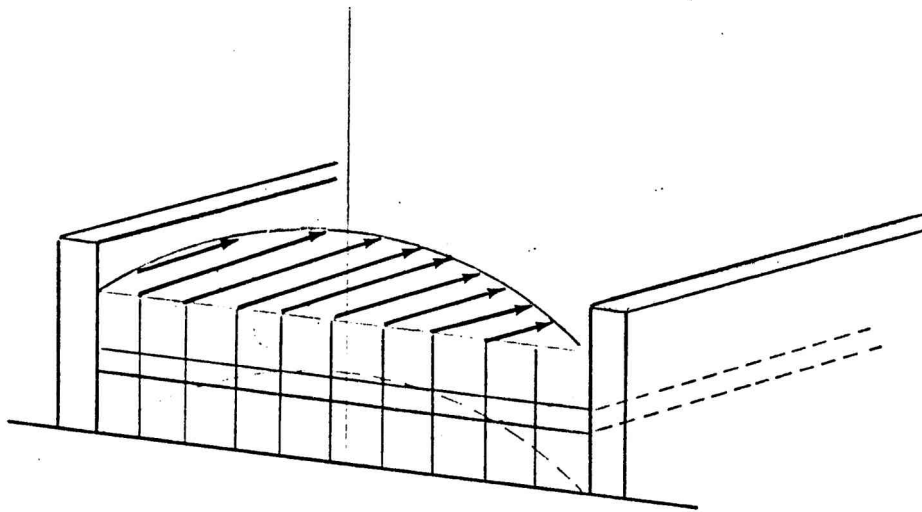


Figura 6. Perfil de velocidad según y de acuerdo a la solución del modo cero

Pasamos ahora a la ecuación en  $z$ , que resulta

$$G_{zz}(z) + d(z) G_z(z) - \lambda_0 G(z) = 0 \quad (2.7)$$

$$\text{con:} \quad d(z) = \frac{d}{dz} \ln \mu(z)$$

$$\lambda_0 = (\pi/y_0)^2$$

Es evidente que la derivada logarítmica  $d(z)$  se anula cuando la viscosidad asume los valores constantes del seno de los fluidos,  $\mu^+$  y  $\mu^{-}$ , mientras que en la región interfacial será función de  $z$ . Antes de hablar de los perfiles usados, hagamos en la ec.(2.7) un pequeño cambio que nos permitirá normalizar las condiciones de borde. En efecto, si definimos una función auxiliar  $f(z)=G(z)/G(0)$ , la ec.(2.7)

se convierte en

$$f_{zz}(z) + d(z) f_z(z) - \lambda_0 f(z) = 0 \quad (2.8)$$

con  $f(0)=1$  y  $f(z\infty)=0$ . Así nos independizamos del valor de la velocidad del piso  $V_b$ . Digamos por último que se empleó en la resolución de la ec.(2.8) el método Victor Pereyra de diferencias finitas con correcciones diferidas (28).

## II.8 Perfiles de viscosidad propuestos

Se consideraron las dos situaciones siguientes

### a) Perfil suave.

El escalón formado por las viscosidades  $\mu^I$  y  $\mu^{II}$  se interpoló por una función suave del tipo tangente hiperbólica. Concretamente se tomó  $\gamma_1=3$  y la función usada junto con su derivada logarítmica, es:

$$\mu(z) = \mu^I [ \text{th}(0.3(z-35)) + 2 ]$$

$$d(z) = \frac{0.3 \text{ sech}^2 [ 0.3(z-35) ]}{2 + \text{th} [ 0.3(z-35) ]}$$

La Figura 7 muestra las gráficas de ambas funciones.

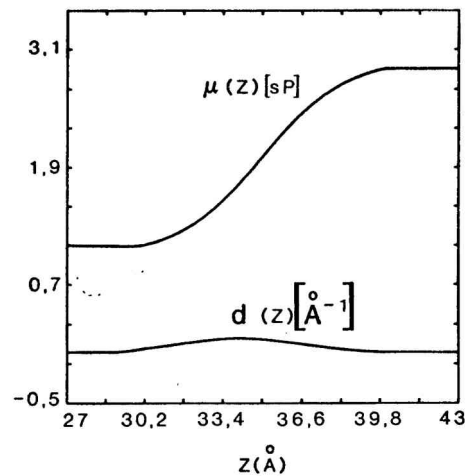


Figura 7. Perfil suave de viscosidad y su derivada logarítmica.

#### b) Perfil abrupto.

La posibilidad de tener variaciones abruptas de la viscosidad de corte en la interfaz, se contempló a través de una función con un máximo ajustable. La Figura 8 muestra el aspecto de la función que se empleó para generar el perfil; el máximo de la misma se encuentra en  $x_m = -b/c$  y la pendiente en ese punto es nula así como en el origen.

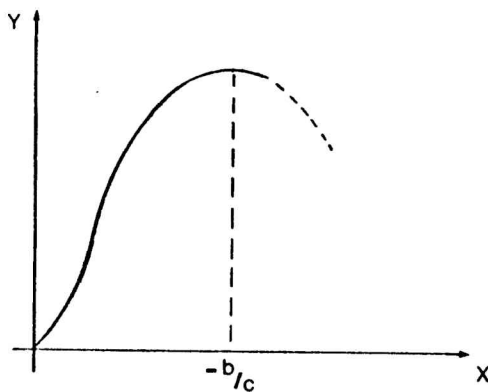


Figura 8. Función analítica usada para modelar el perfil abrupto

Así se compuso una función analítica que resultó continua, siéndolo también su derivada. Las expresiones analíticas del perfil y de su derivada logarítmica, tomando  $\gamma_1=5$ , resultan:

$$\mu(z) \begin{cases} \mu^I [(z-30)^{b1} \exp[-\frac{b1}{7} (z-30)+ 1]] & , 30 < z < 37 \\ 5 \mu^I [(40-z)^{b2} \exp[-\frac{b2}{3} (40-z)+ 1]] & , 37 < z < 40 \end{cases}$$

$$d(z) \begin{cases} \frac{b1 [1 -(z-30)/7]}{(z-30)+ \exp[\frac{b1}{7} (z-30)] / [(z-30)^{b1-1}]} & , 30 < z < 37 \\ \frac{b2 [(40-z)/3 -1]}{(40-z)+ \exp[\frac{b2}{3} (40-z)] / [(40-z)^{b2-1}]} & , 37 < z < 40 \end{cases}$$

El aspecto de ambas funciones, se aprecia en la Figura 9.

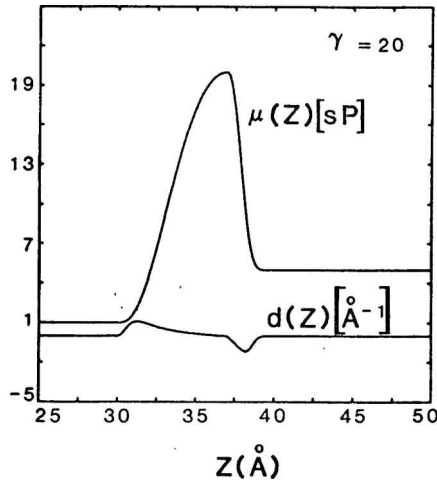


Figura 9. Perfil abrupto de viscosidad y su derivada logarítmica.

El máximo de la misma depende de un parámetro adimensional  $\gamma$  (no confundirlo con tensión superficial), que en la solución numérica del problema hemos variado entre 20 y 1000, para cuantificar distintos grados de contaminación interfacial.

La condición de continuidad impuesta a  $\mu(z)$  en el máximo, fijado en  $z_m = 37 \text{ \AA}$ , determina los valores de  $b_1$  y  $b_2$ . En efecto:

$$b_1 = \frac{\ln(\gamma - 1)}{\ln(7/e)}$$

$$b_2 = \frac{\ln(\gamma/\gamma_1 - 1)}{\ln(3/e)}$$

Recordando las características de la función generatriz, resulta que  $b_1$  y  $b_2$  deben ser mayores que uno, lo que impone las siguientes cotas  $\gamma > 2,1$   $\gamma_1 > 3,6$ .

En todas las ejecuciones del programa de cálculo se utilizó un reticulado de 3000 puntos, para asegurar el grado de detalle necesario, sobre todo en la interfaz.

## II.9 Resultados numéricos

Comparando las ecs.(2.3) y (2.6), buscamos en cada caso el valor de  $z_0$  con el que se logra minimizar la diferencia entre ambas. Los resultados numéricos para el perfil suave se agruparon en la Tabla I. La aproximación de Goodrich en este caso es pobre cualquiera sea el punto elegido. La tabla sólo muestra los casos particulares en que coincide con los límites de la interfaz, elección que podría ser de interés experimental.

La Tabla II refleja los resultados de ambas condiciones de contorno cuando el perfil considerado es el abrupto. Fueron seleccionados valores de  $\gamma$  que difieren en tres órdenes de magnitud. Se obtuvo un resultado interesante eligiendo  $z_0 = z^{11}$ , siendo  $z^{11}$  el límite superior de la interfaz, es decir el más alejado del piso móvil. En efecto, en este caso el acuerdo entre ambas expresiones fue del orden del 4% con escasas variaciones a pesar de la dispersión en los valores de  $\gamma$ . Recordamos que con  $\gamma$  mediamos la amplitud del máximo valor de viscosidad que adopta el perfil abrupto. Otras elecciones de la posición de  $z_0$  dentro de la interfaz, mostraron un acuerdo más pobre entre ambas C.C.

Tabla I

Resultados numéricos de las C.C. exacta (ec.(2.3)) y aproximada (ec.(2.6)) para un perfil de viscosidad de corte suave.

$\Delta_0 = 0.0031392^a$	$\Delta_1(z_1) = 0.0017676^b$	$\Delta_1(z_{11}) = 0.0012606$
	$e_{\Delta_1(z_1)}^{\Delta_0} = 43.7\%^c$	$e_{\Delta_1(z_{11})}^{\Delta_0} = 59.8\%$



Tabla II

Las mismas C.C. que en la Tabla I pero para el perfil abrupto.

$\gamma$	$\Delta_0^a$	$\Delta_1(z_0)^b$	$\Delta_1(z_0)$	$e_{\Delta_1}^c$ (%)	$e_{\Delta_0}^c$ (%)
20	0.004914	0.005872	0.00465	19.5	5.4
50	0.008595	0.01046	0.008198	21.7	4.6
100	0.012639	0.016	0.01211	26.6	4.2
500	0.02302	0.03784	0.02207	64.4	4.1
1000	0.026149	0.054695	0.02506	109.2	4.2

$$^a \Delta_0 = \eta^{II} (\partial v / \partial z)|_{II} - \eta^I (\partial v / \partial z)|_I.$$

$$^b \Delta_1(z_0) = -\eta_s (\partial^2 v / \partial y^2)(0, z_0); \bar{\eta} = \int_{z_1}^{z_2} \eta(z) dz.$$

$$^c e_{\Delta_1}^c = ((\Delta_1 - \Delta_0) / \Delta_0) \cdot 100.$$

## II.10 Discusión de los resultados

A la luz de los resultados obtenidos en este problema simple de flujo, podrían hacerse algunas reflexiones. En primer término, hemos querido comprobar la bondad de la ecuación (2.3), de amplio uso entre los hidrodinamicistas, y que de hecho se usa aquí para definir la viscosidad superficial de corte. Las aproximaciones involucradas son de uso muy difundido en otros tratamientos, tanto microscópicos como fenomenológicos.

Por otro lado en la ecuación integrodiferencial (2.6), propuesta aquí, hemos debido suponer un dado comportamiento de la viscosidad de corte dentro de la interfaz.

Para el perfil suave se encontró que ambas ecuaciones diferían en el orden del 50%, y que este error no podía disminuirse cualquiera fuera la localización del punto  $z_0$  en que se evalúa el gradiente de

velocidad de la ecuación fenomenológica de Goodrich. Una de sus suposiciones fue acerca de la suavidad de estos gradientes tangenciales a la interfaz, la que fue comprobada durante el proceso de cálculo. Entonces podríamos inferir que alguna característica del perfil de viscosidad fue responsable de esta pobre coincidencia.

Por otra parte cuando empleamos el perfil abrupto encontramos que el punto  $z_0$  es el borde interfacial que limita con la fase superior a la que hemos llamado fase II. Se observa en este caso que el gradiente "macroscópico" (utilizando la expresión de Goodrich) optimiza el acuerdo entre ambas expresiones de la condición de contorno. Además, y esto es llamativo, el error casi no varía aún cuando el máximo de viscosidad aumenta en varios órdenes de magnitud. Esto revelaría cierta característica intrínseca en la forma del perfil. Los siguientes argumentos pueden ensayarse a modo de explicación de lo anterior.

En efecto, de ciertos experimentos (29) se sabe que la viscosidad en fluidos densos homogéneos coincide monótonamente con el perfil de densidad. También en sistemas más complejos como las microemulsiones, se ha mostrado (30) que algunos perfiles de densidad (petróleo-agua-surfactante) se comportan funcionalmente como nuestro perfil abrupto (al menos cualitativamente). Luego es razonable suponer que los perfiles de viscosidad pueden acompañar a los de densidad también en la región inhomogénea de la interfaz.

Subsistiría la duda, sin embargo, respecto de los sistemas con escasa concentración de surfactantes, ya que entonces el perfil suave debería describir mejor el comportamiento de la densidad, y por extensión el de la viscosidad. Al respecto habría que señalar dos



cosas: a) subsiste la duda aún sobre si una superficie límite entre dos fluidos, limpia de todo contaminante, tendría una viscosidad superficial. La evidencia experimental, como ya señalamos, no es concluyente al respecto y en ciertos enfoques teóricos se dá por sentado que no debería poseerla, b) aún admitiendo una baja concentración de surfactantes, el comportamiento muchas veces observado es el de un fuerte aumento de la viscosidad efectiva en la interfaz (31). Recordando que esta viscosidad superficial es una propiedad integral, nuevamente un perfil abrupto como el propuesto, podría dar cuenta del comportamiento observado, en tanto que un perfil suave puede inclusive conducir a un valor prácticamente nulo (ver el ejemplo de la Figura 5).

En definitiva las conclusiones derivables de nuestro trabajo numérico, no entran en contradicción con lo observado experimentalmente ni con ciertas predicciones teóricas sobre el comportamiento de la viscosidad en la interfaz. No quisiera, sin embargo, dejar de señalar que nuestro propósito fue sólo el de predecir cuantitativamente un comportamiento, nunca el de hacer estimaciones numéricas precisas sobre estos coeficientes.

Además, y por último, suponiendo que la técnica experimental se refinase lo suficiente, podríamos decir entonces que la ecuación de Goodrich es una muy buena aproximación fenomenológica de la C.C. de transporte de momento tangencial a la interfaz, siempre que el punto en que midamos el gradiente de velocidad sea el límite superior de la región inhomogénea.

## II.11 Otro esquema fenomenológico

Con el propósito enunciado al comienzo de comparar distintas aproximaciones existentes a la C.C. de balance de momento interfacial, veamos el esquema fenomenológico de Scriven. Como señalamos, en su trabajo se supone a la interfaz como un plano geométrico, provisto de propiedades efectivas, que determinan su comportamiento reológico. Resulta entonces que el conjunto de ecuaciones que describen la dinámica del sistema es el formado por la ecuación de Navier-Stokes para las fases puras, -en nuestro caso la ec. (2.5) en las regiones I y II-, suplementada por la C.C. para la interfaz, que en la formulación de Scriven se lee:

$$\mu^{II} \left. \frac{\partial v_x}{\partial z} \right|^{II} - \mu^I \left. \frac{\partial v_x}{\partial z} \right|^{I} + \eta_{ef} \frac{\partial^2 v_x^0}{\partial y^2}(0, z_s) = 0 \quad (2.9)$$

donde con  $\eta_{ef}$  designamos el valor efectivo de la viscosidad superficial de corte, y  $z_s$  designa el punto donde localizamos la interfaz, que en nuestro caso se fijó en 35 A.

Para establecer una comparación, elegimos el valor de  $\eta_{ef}$  como el que correspondería al exceso superficial de uno de los perfiles abruptos de viscosidad propuestos en nuestro trabajo. De este modo resolviendo en forma exacta las ecs. (2.5) y (2.9) obtenemos el campo de velocidad según  $z$  para el mismo sistema que antes analizamos cuando inspeccionamos numéricamente la aproximación de Goodrich. La Figura 10 muestra ambos perfiles en forma conjunta, indicando sobre el que corresponde a la solución de Goodrich el valor de  $\gamma$  elegido, y sobre el de Scriven el valor efectivo de viscosidad.

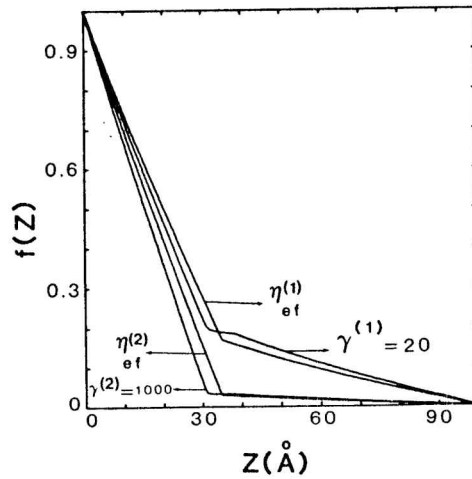


Figura 10. Perfil de velocidad para la c.c. de Scriven junto al provisto por la c.c. de Goodrich

Como se comprueba en la gráfica, las discrepancias entre ambos esquemas fenomenológicos no son severas, mostrando la solución de Goodrich un grado de detalle superior en la zona interfacial.

Otro aspecto que se advierte, y más marcadamente en el caso de Scriven, es la discontinuidad en los gradientes de velocidad normales a la interfaz, que dijimos era una de las hipótesis centrales en la formulación del balance de momento.

## II.12 Apéndice

De acuerdo a lo dicho en II.7, vamos a detallar la notación empleada en las ecuaciones de balance de momento capilar (2.1) y (2.2).

Siguiendo el trabajo de Goodrich (20), el significado asignado a los distintos símbolos usados es el siguiente:

$s_{i,j}$	tensor del ritmo de deformaciones
$b_{\alpha\beta}$	componentes de la segunda forma fundamental de una superficie
$B$	contracción de $b^{\alpha\beta}$ con las componentes superficiales de $s_{\alpha\beta}$
$b$	determinante de la segunda forma fundamental
$e_\alpha$	vector tangente a la superficie
$g_{i,j}$	tensor métrico
$H$	curvatura media de una superficie
$K$	curvatura Gaussiana de una superficie, $K=b/g$
$n$	versor normal a la superficie
$p_{i,j}$	tensor de presiones
$\theta$	ritmo de dilatación del área superficial
$u^i$	coordenadas en la vecindad de la interfaz; $u^3$ es normal a la interfaz
$(V_{\alpha,\beta})_{,\sigma}$	derivada segunda covariante de $V_{\alpha,\beta}$ respecto de $\beta$ y $\sigma$

Referencias Bibliográficas del Capítulo II

1. Plateau, J.A.F., (1869), *Phil. Mag.*, Ser.4, **38**, 445;  
(1872), *Bull. Acad. Belg.*, Ser.2, **34**, 404;  
(1879), *Bull. Acad. Belg.*, Ser.2, **48**, 106.
2. Marangoni, C.G.M., (1871), *Ann. Physik (Poggendorff)*, **143**, 337;  
(1878), *Nuovo Cimento*, Ser.3, **3**, 50;  
(1879), *Beibl. Ann. Phy. (Poggendorff)*, **3**, 842.
3. Gibbs, J.W., (1878), *Trans. Connecticut Acad.*, **3**, 343;
4. Rayleigh, J.W.S., (1890a), *Proc. Roy. Soc.*, **47**, 281, 364; **48**, 127;  
(1890b), *Phil. Mag.*, Ser.5, **30**, 386.
5. Levich, V.G., (1962), "Physico-chemical Hydrodynamics", Prentice Hall, Londres.
6. Landau, L. y Lifshitz, E., (1959), "Fluid Mechanics", Pergamon, Londres.
7. Grant, M. y Desai, R.C., (1983), *Phys. Rev.*, **A27**, 2577.
8. Bedeaux, D., Albano, A.M. y Mazur, P., (1976), *Physica*, **82A**, 438;  
Bedeaux, D. y Oppenheim, I., (1978), *Physica*, **90A**, 39.
9. Felderhof, B.U., (1970), *Physica*, **48**, 541;  
Turski, L.A. y Langer, J.S., (1980), *Phys. Rev.*, **A22**, 2189.
10. Zwanzig, R., (1961), "Lectures in Theoretical Physics", vol.III, W.E. Brittin, W.B. Downs y J. Downs (Eds.), Interscience, New York.
11. Mori, H., (1965), *Prog. Theor. Phys. (Kyoto)*, **33**, 423; **34**, 399.
12. Baus, M. y Tejero, C.F., (1983), *J. Chem. Phys.*, **78**, 483.
13. Ronis, D. y Oppenheim, I., (1983), *Physica*, **117A**, 317.

14. Grant, M. y Desai, R.C., (1982), *Phys. Rev.*, **A25**, 2727;  
(1983), *Phys. Rev.*, **A27**, 2577.
15. Jhon, M. S., Dahler, J.S. y Desai, R.C., (1981), *Adv. Chem. Phys.*, **46**, 279.
16. Davies, J.T. y Rideal, E.K., (1963), "Interfacial Phenomena", Academic Press, New York.
17. Mannheimer, R.J. y Schechter, R.S., (1967), *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 434; (1968), **27**, 324; (1970), **32**, 195, **32**, 212, **32**, 225;  
Mannheimer, R.J. y Burton, R.A., (1970), *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 73.
18. Goodrich, F.C., Allen, L.H. y Poskanzer, A., (1975), *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 201.
19. Earnshaw, J.C., (1981), *Nature*, **292**, 138;  
, (1982), *Phys. Lett.*, **A92**, 40;  
Vila, M.A., Kuz, V.A. y Rodriguez, A.E., (1985), *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 314.
20. Goodrich, F.C., (1981), *Proc. R. Soc.*, **A374**, 341.
21. Langevin, D. y Meunier, J., (1983), *J. de Physique*, **44**, C10-155.
22. Boussinesq, M.J., (1913), *Ann. Chim. Phys.*, **29**, 349.
23. Scriven, L.E., (1960), *Chem. Engng. Sci.*, **12**, 98.
24. Gibbs, J.W., (1961), "The scientific papers of Willard Gibbs", vol. 1, Dover, New York.
25. Alder, B.J. y Alley, W.E., *Physics Today* (Enero 1984), **56**, y demás referencias.
26. Rowlinson, J.S. y Widom, B., (1982), "Molecular Theory of Capillarity", Clarendon, Londres.



27. de Groot, S.R. y Mazur, P., (1969), "Non equilibrium thermodynamics", North-Holland, Amsterdam.
28. Pereyra, V., (1978), Lect. Notes Comput. Sci., 76, 67.
29. Egelstaff, P.A. y Ring, J.W., (1968), "Physics of Simple Liquids", North-Holland, Amsterdam;  
Van Den Berg, H.R. y Trappeniers, N.J., (1978), Chem. Phys. Lett., 58, 12;  
Iwasaki, H. y Takahashi, M., (1980), J. Chem. Phys., 74, 1930.
30. Borzi, C., Lipowsky, R. y Widom, B., (1985), Faraday Symp. Chem. Soc., 20, 1.
31. Wasan, D.T., Djabbarah, N.F., Vora, M.K. y Shah, S.T., (1978), "Lectures Notes in Physics 105, Dynamics and Instability of Fluid Interfaces" (Ed. T.S. Sorensen), Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg.

### III. FLUJOS TERMOCONVECTIVOS Y EFECTOS VISCOSOS SUPERFICIALES

#### III.1 Introducción

Los flujos inducidos por gradientes de tensión superficial, de los que muy brevemente hablamos al comenzar el capítulo previo, se cuentan entre los más interesantes no sólo por su valor académico intrínseco, sino por su potencial importancia tecnológica. Es digno de destacar el procesamiento de materiales en fase fluida en el entorno de microgravedad de una estación espacial (1) donde, por ejemplo, se puede obtener una barra semiconductor por la técnica de la zona de flotación de Czochralski, con alto grado de pureza debido a la ausencia de contacto y reacciones entre la barra semiconductor y las paredes de un recipiente (2). Asimismo, en el fenómeno tradicional de evaporación se encuentra que la misma es amplificada por la aparición de movimientos convectivos generados por gradientes de tensión superficial en la superficie libre del líquido. En sistemas ternarios estos mecanismos termoconvectivos son capaces de producir emulsificación espontánea, y quizás aún la formación de microemulsiones en el proceso de recuperación terciaria de petróleo por adición de surfactantes.

Estos ejemplos que hemos seleccionado muestran la diversidad de campos para los que sería primordial aumentar nuestra actual comprensión de las inestabilidades termoconvectivas en interfaces fluidas. Por ello el segundo capítulo de esta Tesis estará dedicado a investigar el rol de aquellos parámetros que ya ocuparon nuestra atención en la primer parte, como son las viscosidades superficiales,

en el desarrollo de la inestabilidad de Marangoni. En lo que sigue haremos una descripción de la fenomenología clásica correspondiente a este último problema y sus principales antecedentes.

### III.2 Celdas de Bénard

Fue a principios de este siglo que el científico francés Bénard (3) reportó las primeras experiencias de laboratorio cuidadosamente realizadas, en las que describía movimientos convectivos en delgadas capas horizontales de líquido, calentado desde abajo. Los bellos y sorprendentemente regulares patrones de convección hexagonal que observó y fotografió, fueron obtenidos con capas de 1 mm. de espesor y aún menos, de grasa de ballena depositada sobre una placa metálica caliente y mantenida a temperatura uniforme. La parte superior del líquido estaba en contacto con la atmósfera, mientras que la placa inferior era calentada en ocasiones hasta los 100 °C.

Resumiendo sus meticulosas observaciones, Bénard reportó dos etapas en el fenómeno. La primera, a medida que la temperatura iba en aumento, mostraba un movimiento desordenado del fluido al que seguía una paulatina organización hasta la aparición de celdas de formas bastante regulares. En este estado las secciones transversales de las mismas eran polígonos regulares de un número variable de lados, entre cuatro y siete. En la segunda etapa las celdas progresivamente se volvían iguales y regularmente espaciadas adoptando la forma de hexágonos que llenaban la totalidad del plano de observación. Así, el límite alcanzado al concluir la segunda fase, era un régimen de flujo estacionario desarrollándose dentro de prismas de paredes verticales

y de sección transversal hexagonal. El líquido ascendía por el centro de las celdas, descendiendo por los contornos prismáticos, como correctamente estableció Bénard siguiendo el movimiento de finas partículas de licopodio. La representación gráfica del fenómeno se ilustra en la Figura 1.

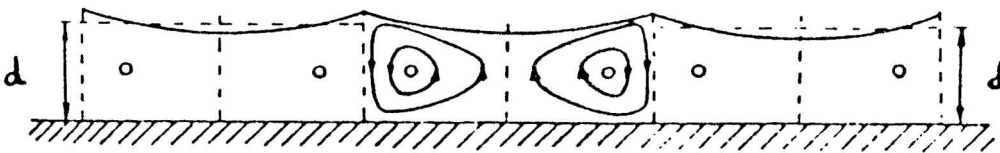


Figura 1. El corte muestra el flujo dentro de una celda hexagonal de

Bénard.

Bénard hizo toda una serie de importantes observaciones, algunas de ellas aprovechando la experiencia de los artesanos franceses en la manufactura de sistemas ópticos, las que desafortunadamente pasaron inadvertidas a los futuros investigadores en este campo, incluido el propio Lord Rayleigh. Los trabajos del científico francés tuvieron una importancia crucial en los esfuerzos por elucidar los mecanismos físicos subyacentes que explicaran la inestabilidad. Sin duda, además de sus hallazgos experimentales, uno de sus aportes más valiosos y a

la vez ignorado fue el haber explicitado el rol fundamental que juegan las inhomogeneidades de tensión superficial producidas por el calentamiento dispar en distintos puntos de la interfaz ((3), pags. 92, 134 y 135 del trabajo de 1901).

Si hemos de ajustarnos a la cronología exacta de los trabajos anteriores a Bénard, habría que decir que desde mediados de la centuria anterior se realizaron muy interesantes observaciones cualitativas. Entre ellas sobresalen las efectuadas por James Thomson (4), hermano mayor de Lord Kelvin, quien dio sólidos fundamentos teóricos para explicar las estructuras teselares que observó, por ejemplo en una copa de vino. En este caso el motor de la inestabilidad lo constituye la rápida evaporación de alcohol, que produce un enfriamiento de la superficie libre y con ello un esfuerzo de tensión superficial no balanceado, que guía la inestabilidad. El aspecto más llamativo para el observador, es el cambio de coloración que se advierte entre la periferia y el centro de las celdas convectivas.

Hay otro investigador que no podemos dejar de citar quien también conjeturó la estrecha conexión de la tensión superficial con estos flujos inestables. Se trata de Marangoni (5). Curiosamente, a pesar de que su nombre ha quedado ya definitivamente ligado con este fenómeno, desde la perspectiva histórica no queda claramente justificada tal denominación, siendo que sus trabajos no fueron los pioneros ni tampoco zanjaron una cuestión que seguiría abierta durante casi un siglo.

En 1916 Lord Rayleigh publicó sus investigaciones sobre el origen dinámico de las celdas de Bénard. Sus conclusiones fueron las

siguientes. El aumento de temperatura en la base metálica producía una disminución local de la densidad del líquido de las proximidades, con lo que el empuje de Arquímedes comenzaba a obrar un efecto desestabilizador, tratando de llevar el líquido más liviano a la parte superior. La presencia de una viscosidad del líquido producía un efecto de disipación de la energía de cualquier perturbación, tendiendo en consecuencia a estabilizar el sistema. A nivel molecular esta viscosidad está ligada con un mecanismo difusivo de la cantidad de movimiento, o más precisamente de la vorticidad, como queda claro al aplicar el operador rotacional a la ecuación de Navier-Stokes sin el término convectivo (aproximación lineal). Por otro lado, la llamada conductividad termométrica o difusividad térmica tiene, en lo que hace a la temperatura, efectos a nivel molecular análogos a los de la viscosidad. Su tendencia es a suavizar las diferencias térmicas locales provocadas por una perturbación y usualmente también juega el rol de factor estabilizante.

Esta descripción cualitativa fue la base de las especulaciones de Rayleigh, quien introdujo un número adimensional, cociente entre la flotación desestabilizadora y las fuerzas difusivas estabilizantes, llamado hoy número de Rayleigh. Esencialmente este número es una medida de la diferencia de temperatura, que es el parámetro de control de la inestabilidad. Si este número supera cierto valor crítico decimos que se inició la inestabilidad. Desde Rayleigh en adelante gran parte del esfuerzo teórico y experimental está consagrado a determinar tales valores críticos.

En su primer trabajo Rayleigh además de hacer una descripción cualitativa, realizó el primer cálculo de parámetros críticos,



estimando el gradiente térmico y las dimensiones de las celdas generadas en el fluido. Durante al menos dos décadas su explicación, basada en el rol preponderante asignado a la flotación Arquimedea, no encontró reparos en la comunidad científica. Parece ser que Low y Brunt (7) hacia 1925 fueron los primeros en señalar que los gradientes requeridos para generar las celdas de Bénard eran menores, por lo menos en un factor 10, que aquellos predichos por la teoría de Rayleigh. Otra inconsistencia se advertía cotejando las observaciones de Bénard sobre las longitudes de onda de las celdas con las estimadas por Lord Rayleigh, como bien observó Vernotte (8). Incluso éste fue más allá y se preguntó si sería legítimo usar el principio de Arquímedes para describir las observaciones de Bénard, aunque no explotó de una manera fértil tal incertidumbre. Por ese entonces ya se ponía en tela de juicio la explicación de Lord Rayleigh, aunque algunos buscaban la explicación de las discrepancias observadas en las condiciones de contorno usadas.

Fue necesario llegar hasta los años cincuenta para mostrar a través de una experiencia realizada por Block (9), lo inadecuado de la descripción de Rayleigh cuando se la usaba para explicar el fenómeno de Bénard. En efecto, Block encontró celdas convectivas en una capa horizontal de líquido, pero calentando desde arriba. Este gradiente térmico, antiparalelo al vector  $g$  que representa la aceleración gravitatoria, produce una estratificación de densidad esencialmente estable, por lo que a la luz de la teoría de Rayleigh, la única solución posible en este caso era un estado de reposo. La aparente contradicción fue resuelta dos años más tarde por Pearson (10), quien en un trabajo de gran claridad, mostró nítidamente que

bastaban los gradientes de tensión superficial para motorizar esta inestabilidad convectiva.

Retrospectivamente es lamentable que Bénard no hubiese profundizado sus especulaciones sobre el rol de la tensión superficial, el que claramente intuyó. Aún hoy persiste en algunos textos cierta confusión conceptual, cuando se ilustran los flujos guiados por flotación con las bellas celdas de Bénard, cuando resulta evidente que por las condiciones experimentales, las celdas de Bénard estaban motorizadas por lo que hoy designamos como esfuerzos de Marangoni.

Si alguna duda cabía sobre lo acertado de la descripción de Pearson, las misiones espaciales Apolo XIV y XVII se encargaron de disiparlas (1). En efecto, en dichas naves con una gravedad equivalente a  $10^{-4} g$  fueron observadas celdas de Bénard. Esto muestra que cuando se alcanzan las condiciones experimentales adecuadas, el rol de la flotación puede ser minimizado.

Resumiendo entonces, se requirieron alrededor de cien años desde que se hicieron las primeras observaciones, para comprender que los flujos termoconvectivos descritos por Rayleigh y Pearson son cualitativamente distintos. En varios trabajos posteriores se ha reafirmado esta visión; entre los más destacados, Sterling y Scriven (11), Scriven y Sterling (12) y fundamentalmente Nield (13), quien por primera vez describió la acción conjunta de la tensión superficial y la flotación como fuerzas motoras diferenciadas y competitivas.

Hechas estas precisiones que creímos necesarias, pasaremos a analizar la inestabilidad de Marangoni, donde el aspecto saliente a

ser investigado es el rol de los coeficientes de viscosidad superficial. Un aspecto interesante que hace a nuestro trabajo es que se ha descartado el modelo poco realista de interfaz plana, relajando esta condición y permitiéndole sufrir deformación, como realmente ocurre durante la convección.

Otro detalle es que se ha tenido en cuenta la posibilidad infrecuente en los enfoques teóricos de que la interfaz líquido-vapor esté mirando hacia abajo. Esta alternativa fue mencionada por Block en su trabajo, pero no dio mayores detalles; por ejemplo no aclaró que signo debía tener el gradiente térmico para que se operase la inestabilidad. Aquí intentaremos precisar este aspecto, que por cierto tiene implicancias tecnológicas por cuanto concierne a la aplicación de esmaltes y pinturas sobre metales.

### III.3 Inestabilidades hidrodinámicas. Aspectos básicos

Antes de abordar el estudio que ya hemos anticipado, necesitamos dar algunos conceptos sobre la estabilidad de los flujos hidrodinámicos. Para ello recurrimos a un tratado clásico sobre este tema, la obra de Chandrasekhar (14).

Un patrón de flujo determinado exhibe un comportamiento estacionario cuando los parámetros que lo caracterizan caen dentro de ciertos rangos bastante limitados. Excedidos esos rangos en general el patrón se ve modificado, ya que los flujos son básicamente inestables, es decir incapaces de mantenerse frente a la acción de pequeñas perturbaciones del sistema. Entonces una parte del problema de la estabilidad hidrodinámica se limita a distinguir entre patrones

estables e inestables, dentro de la totalidad de flujos admisibles como solución del problema.

Supongamos que nuestro sistema hidrodinámico se halla en un estado estacionario, es decir que ninguna de las variables que describen su comportamiento es función del tiempo. Sean  $X_1, X_2, \dots, X_n$  un conjunto de parámetros que definen al sistema, donde se incluyen desde características geométricas hasta las variables dinámicas relevantes, como velocidades, gradientes de temperatura, de presión, etc. Lo que deseamos ahora es ver la reacción del sistema frente a una perturbación arbitraria. Concretamente queremos saber si la misma se amortigua gradualmente, o por el contrario crece alejando cada vez más a nuestro sistema del estado inicial.

Resulta claro que al decir que un sistema es estable, ello implica que no existe ninguna perturbación para la cual el flujo sea inestable. Por el contrario basta solamente una para determinar su carácter inestable.

Existe una tercera posibilidad para el sistema y es la de hallarse en un estado de estabilidad neutral, o como se le suele llamar, marginal.

En el espacio determinado por los parámetros el lugar geométrico que separa estados estables de inestables, define los estados de estabilidad marginal. Una ecuación del tipo  $F(X_1, X_2, \dots, X_n) = 0$  define dicho lugar geométrico, cuya determinación es uno de los objetivos primordiales en problemas de inestabilidad.

La forma habitual de proceder es suponer que todos los parámetros del sistema, salvo uno, se mantienen fijos. Estudiando la variación de dicho parámetro al atravesar su valor crítico, podemos

pasar de la estabilidad a la inestabilidad.

Los estados marginales se agrupan en dos categorías, correspondientes a las dos formas en que las amplitudes de pequeñas perturbaciones pueden crecer o amortiguarse. Ellas pueden hacerlo aperiódicamente, o bien como una oscilación de una frecuencia determinada. En el primer caso la transición de la estabilidad a la inestabilidad ocurre por vía de un estado de estabilidad marginal, con un patrón de movimientos estacionario. Si en el inicio de la inestabilidad prevalece un patrón de flujo estacionario decimos que vale el principio de intercambio de estabildades, y que la inestabilidad se establece como convección en celdas. Si por el contrario prevalecen los movimientos oscilatorios, estaríamos en presencia de sobreestabilidad, nombre acuñado por Eddington en el contexto de investigaciones astrofísicas (15).

#### III.4 Los modos normales

El tratamiento matemático del problema se realiza generalmente del siguiente modo.

Se comienza con un flujo inicial que representa un estado estacionario del sistema. Suponiendo que las variables físicas relevantes sufren pequeñas perturbaciones (en rigor infinitesimales), se obtienen las ecuaciones que gobiernan dichos incrementos. Estas ecuaciones suelen resolverse en su versión linealizada, es decir suprimiendo todos los términos que contengan potencias mayores que uno y productos de los incrementos. Esto es consistente con la suposición de amplitudes diferenciales. En contraste, la teoría



no-lineal pretende hallar las amplitudes finitas de las perturbaciones sin omitir término alguno.

Ya se estableció que la estabilidad debe verificarse para todas las posibles perturbaciones. En la práctica, lo que se hace es expresar una perturbación arbitraria como combinación de ciertos modos básicos. Estos son los llamados modos normales, que deben cumplir con el requisito de formar un conjunto completo para posibilitar tal expansión.

En problemas de un líquido confinado entre placas paralelas sometidas a un gradiente térmico, las variables físicas en el estado estacionario son funciones solamente de la coordenada  $z$ , normal al plano de las placas. Esta simetría permite un análisis de una perturbación arbitraria en términos de una onda periódica bidimensional. Si con  $A(x, y, z, t)$  representamos una amplitud típica, la expansión resulta:

$$A(x, y, z, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x dk_y A(z, t) \exp[i(k_x x + k_y y)] \quad (3.1)$$

donde  $k = (k_x^2 + k_y^2)^{1/2}$  es el número de onda asociado a la perturbación. En estos términos, la estabilidad del sistema dependerá de su comportamiento frente a perturbaciones de todas las longitudes de onda. En el inicio de la inestabilidad, los movimientos que aparecen, ya sean estacionarios u oscilatorios, poseen un determinado número de onda crítico, digamos  $k_c$ . Las dimensiones horizontales de las celdas convectivas vienen dadas precisamente por  $\lambda_c = 2\pi/k_c$ .

Volviendo a la amplitud dada por (3.1), podemos escribir simbólicamente

$$A(x, y, z, t) = \int A_k(r, t) dk$$



La dependencia temporal puede eliminarse del núcleo  $A_k$  buscando soluciones de la forma:

$$A_k(r, t) = A_k(r) \exp(p_k t) \quad (3.2)$$

donde  $w_k$  es una constante de tiempo a ser determinada. Se le asigna un subíndice  $k$  para indicar que su valor dependerá del modo elegido. Así resulta que las ecuaciones diferenciales, como las condiciones de contorno adecuadas, contendrán a  $w_k$  como un parámetro a determinar. En realidad, el requisito de que el sistema de ecuaciones tenga soluciones distintas de la trivial, conduce directamente a un problema de autovalores para  $w_k$ . En general  $w_k$  será un número complejo, es decir  $w_k = w_k^{(R)} + i w_k^{(I)}$ , donde las partes real e imaginaria dependerán de los parámetros  $X_1, X_2, \dots, X_j$  del flujo básico. La condición necesaria para la estabilidad de un modo, es que  $w_k^{(R)}$  sea negativa. Además los estados de estabilidad marginal serán aquellos para los cuales

$$w_k^{(R)}(X_1, \dots, X_j) = 0 \quad (3.3)$$

Esto impone una condición sobre el espacio de los parámetros que determina un lugar geométrico  $F_k(X_1, X_2, \dots, X_j) = 0$ , el que separa estados estables de inestables con respecto a las perturbaciones que pertenecen a ese modo particular  $k$ .

Por último la distinción que hicimos antes entre estados marginales estacionarios y oscilatorios, corresponde en este contexto al comportamiento de  $w_k^{(I)}$ . En efecto, si la parte imaginaria de  $w_k$  se anula cuando lo hace la parte real, el estado perturbado es

estacionario y además vale el principio de intercambio de estabildades. Si por el contrario dicha parte imaginaria no se anula cuando lo hace la parte real, estamos en un caso de sobreestabilidad del sistema.

### III.5 Los números adimensionales

De acuerdo con Birkhoff (16) el análisis dimensional proviene de un intento por extender a la Física los conceptos griegos de similitud geométrica, cociente y proporción. En la misma línea de pensamiento, Fourier encontró que es fácil tratar el enfriamiento de pequeñas esferas y el de la Tierra usando las mismas fórmulas analíticas. Rayleigh señaló también lo fructífero del método para distinta clase de problemas de la Física.

Como ilustración del análisis dimensional en el uso práctico, veamos el método por el cual podemos adimensionalizar ecuaciones en un dado problema. Los pasos a seguir son:

- 1) Listar todos los parámetros y variables, junto con sus dimensiones, en términos de las cuatro unidades fundamentales: masa, longitud, tiempo y temperatura.
- 2) Sea  $X$  una variable. Se forma una combinación, llamémosla  $Z$ , de ciertos parámetros, con las mismas dimensiones que  $X$ . Se introduce la cantidad  $(X/Z)$  como una nueva variable o coeficiente adimensional. Esta cantidad es independiente del sistema de unidades elegido.

Aunque el problema en principio puede parecer simple, la dificultad radica en que la elección de  $Z$  no es única. Así, por ejemplo en problemas convectivos, las escalas de velocidad posibles

serían:

$$\begin{aligned} V_1 &= g\alpha d^2 / T\nu \quad , & V_2 &= (g\alpha d / T)^{1/2} \\ V_3 &= v/d \quad , & V_4 &= k/d \end{aligned}$$

No es la misma la elección aconsejable si estudiamos convección de un líquido puro en un problema del tipo Rayleigh-Bénard, que si investigamos la convección del manto terrestre. Lo aconsejable entonces es, después de reemplazar los coeficientes por sus valores numéricos, elegir aquella opción que conduzca a rangos, en este caso de velocidad, que se aproximen a los del problema específico.

Sin hacer la comprobación numérica que parece innecesaria, de las distintas alternativas planteadas como escalas de velocidad, en problemas de Rayleigh-Bénard resulta habitual elegir  $V_3$  ó  $V_4$  ya que las velocidades convectivas medidas son del orden de  $10^{-2}$  cm/seg. En cambio para estudiar la convección del manto es recomendable preferir  $V_4$  pues las velocidades observadas son del orden de  $10^{-4}$  cm/seg.

Este procedimiento de adimensionalización no reduce el número de parámetros, sino más bien los incorpora en el tratamiento del problema como ciertos grupos adimensionales.

Una cuestión conexas con nuestra discusión es la relacionada con los órdenes de magnitud de los términos en una ecuación. En muchos casos se advierte cuán errado puede ser despreciar un término sólo por estar acompañado de un coeficiente (con dimensiones) pequeño. En realidad lo que resulta lícito en primera aproximación es despreciarlo si está precedido por un parámetro pequeño adecuadamente adimensionalizado.

En situaciones donde es posible identificar a tales parámetros

pequeños, puede ensayarse el uso de un esquema perturbativo para llegar a derivar aproximaciones de los resultados exactos.

Con el propósito de analizar ciertos grupos adimensionales de importancia en problemas termoconvectivos, empezemos por enumerar los coeficientes volumétricos cuyas combinaciones los definen. En efecto, los principales son:  $\mu$ , viscosidad dinámica,  $\nu$ , viscosidad cinemática,  $k$ , difusividad térmica,  $\alpha$ , coeficiente de expansión térmica,  $g$ , aceleración de la gravedad,  $d$ , espesor de la capa líquida y  $\beta$ , gradiente uniforme de temperatura.

Los grupos adimensionales más representativos son:

Número de Prandtl:  $Pr = \nu/k$ . Da una medida de la importancia relativa de la difusión de vorticidad frente a la difusión térmica.

Número de Rayleigh:  $Ra = \alpha g d^3 \beta / \nu k$ . Expresa la proporcionalidad entre la energía libre liberada por flotación y la disipada por difusión térmica y arrastre viscoso. A partir del  $Ra$  se define otro número adimensional, llamado Grashof,  $Gr = \alpha g d^3 \beta / \nu^2$ , tal que  $Ra = Gr \cdot Pr$ .

Número de Bond:  $Bo = \rho g d^2 / \gamma$ , donde  $\gamma$  denota la tensión superficial en la interfaz líquido-vapor. Este número compara el efecto de la gravedad por mantener la superficie libre plana, con el de la tensión superficial por formar un menisco.

Número de Crispación:  $Cr = \rho \nu k / \gamma d$ . Es de particular interés el caso en que este número tiende a cero. Esto equivaldría a considerar una tensión superficial infinita, la que se asocia con una superficie totalmente plana, donde no cabe esperar ninguna deformación. Tal límite aparece sin embargo como poco realista.

Número de Marangoni:  $M = (d\gamma/dT) \beta d^2 / \rho \nu k$ . Está relacionado con la aparición de tracciones motoras generadas por gradientes de tensión

superficial frente a los efectos disipativos que se producen en el seno del líquido. Ya hablamos brevemente del tema, pero recordamos que la tensión superficial puede variar por inhomogeneidades térmicas, como asimismo por fluctuaciones en la densidad de masa adsorbida, o sea gradientes de concentración interfacial. Esta posibilidad hace que se pueda definir otro número de Marangoni en el que aparezca ( $d\gamma/dc$ ), con  $c$  la concentración.

### III.6 Inestabilidad de Marangoni: formulación del problema

Sea una capa horizontal de líquido de espesor  $d$ , con  $z$  indicando la dirección normal al plano que la contiene. La base de la capa, ubicada en  $z=0$ , está en contacto con una placa conductora sólida a la temperatura  $T_w$ , en tanto que en  $z=d$  se localiza la superficie libre del líquido a la temperatura  $T_a$ .

Para el tratamiento matemático del problema de la inestabilidad necesitamos las ecuaciones que gobiernan el flujo hidrodinámico de un líquido viscoso con temperatura variable. Estas ecuaciones básicas verifican principios conservativos. Así la conservación de la masa se traduce en la ecuación de continuidad, es decir:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (3.4)$$

Una forma alternativa que suele resultar útil es:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (3.5)$$

la que para un fluido incompresible como el que vamos a analizar expresa el carácter solenoidal del campo de velocidad, es decir:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$$

(3.6)

Siguen las ecuaciones de movimiento, producto de la conservación del impulso lineal, y que podemos escribir en la forma de Navier-Stokes:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = \rho \mathbf{g} - \nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{v} \quad (3.7)$$

con  $p$  la presión isotrópica. Resta solamente establecer la conservación de la energía, que en este contexto nos conduce a la ecuación de conducción del calor. En el capítulo siguiente discutiremos en detalle los diferentes términos de esta ecuación. Así la ecuación de conducción del calor teniendo en cuenta los términos relevantes para este tipo de inestabilidades, se reduce a:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) T = k \nabla^2 T \quad (3.8)$$

Las ecs.(3.6-3.8) resultaron de una serie de simplificaciones. Las principales se refieren a la constancia de los coeficientes en juego ( $\mu$ ,  $\rho$ ,  $k$ ) y a la incompresibilidad del fluido. No es necesario discutir la llamada aproximación de Boussinesq, de uso habitual cuando se estudia el problema de Rayleigh donde la flotación es el agente motor.

En relación con la ec.(3.7) debemos señalar que cuando discutamos el caso en que la superficie libre del líquido mire hacia abajo, será menester invertir el sentido del vector  $\mathbf{g}$  de aceleración gravitacional.

Inicialmente el sistema está sometido a un gradiente uniforme de temperatura  $\beta = (T_w - T_a)/d$ , por lo que no observamos ningún movimiento convectivo. El estado previo a la aplicación de una perturbación se



caracteriza entonces por el siguiente conjunto de soluciones estacionarias del sistema (3.6-3.8):

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{v}_E &= (v_x, v_y, v_z) = 0 \\ p_E &= p_A + \rho g(d-z) \\ T_E &= T_W - \beta z \end{aligned} \right\} 0 < z < d \quad (3.9)$$

donde  $p_A$  es la presión en la superficie libre que igualamos a la atmosférica. Ahora impondremos pequeñas perturbaciones  $v'$ ,  $p'$  y  $T'$  a los campos estacionarios. Ignorando términos de segundo orden en las cantidades perturbadas, las ecs. (3.7) y (3.8) se escriben:

$$\frac{\partial \mathbf{v}'}{\partial t} = -\nabla p' + \nu \nabla^2 \mathbf{v}' \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial T'}{\partial t} - \beta \frac{\partial z}{\partial t} = k \nabla^2 T' \quad (3.11)$$

Aplicando a (3.10) dos veces el operador rotacional, y suponiendo que la perturbación de velocidad sigue siendo de carácter solenoidal, la ecuación que resulta para la componente  $z$  de la velocidad es:

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} - \nu \nabla^2 \right) \nabla^2 v'_z = 0 \quad (3.12)$$

En cuanto a la perturbación de la coordenada  $z$  normal a la interfaz, por tratarse de una superficie deformable la expresamos como  $z=d+\delta(x,y,t)$  donde  $\delta$  es pequeña frente a  $d$ . La velocidad perturbada medida en  $z=d+\delta$  vale entonces  $v'_z=d\delta/dt$ . Esto nos permite reescribir la ec. (3.11) como:

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} - k \nabla^2 \right) T' = \beta v'_z \quad (3.13)$$

### III.6.1 Las condiciones de contorno

Un tema de central importancia en el análisis de inestabilidades hidrodinámicas es la formulación de adecuadas condiciones de contorno. Prueba de ello es que modificando las condiciones de contorno usadas por Lord Rayleigh y despreciando la contribución del campo gravitatorio en las ecuaciones de movimiento se pudo explicar satisfactoriamente la inestabilidad de Marangoni.

Es decir que las condiciones de contorno a utilizar deberán destacar los efectos relevantes desde el punto de vista físico, evitando caer en innecesarias complicaciones que harían muy dificultoso el problema matemático resultante.

Existen diversas aproximaciones a la dinámica interfacial, tema que ya examinamos en el capítulo anterior, algunas de ellas con un número excesivo de coeficientes (17). Es esta una de las razones por las que he optado por las ecuaciones de balance de esfuerzos debida a Goodrich (18). Los detalles de las mismas fueron ya analizados. Limitémonos entonces a aplicar las ecs.(2.1-2.2) al problema que nos ocupa. Debemos entonces explicitar todos los términos donde aparecen productos tensoriales. Usamos nuevamente una aproximación lineal para construir el tensor métrico y las distintas curvaturas de la superficie deformada, de modo que se desprecian todos los términos que contengan productos o cuadrados de cantidades del campo  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$ ,  $\delta$  y de sus derivadas.

El vector posición en la interfaz localizada en  $\delta(x,y,t)$  vale:

$$\mathbf{x} = (x, y, \delta(x, y, t)) \quad (3.14)$$

Los vectores linealmente independientes tangentes a la superficie los designamos con:

$$\mathbf{e}_x = \left( 1, 0, \frac{\partial \delta}{\partial x} \right) \quad \mathbf{e}_y = \left( 0, 1, \frac{\partial \delta}{\partial y} \right) \quad (3.15)$$

y el vector normal a la misma será entonces:

$$\mathbf{n} = \mathbf{e}_x \wedge \mathbf{e}_y = \left( -\frac{\partial \delta}{\partial x}, -\frac{\partial \delta}{\partial y}, 1 \right) \quad (3.16)$$

Con estas relaciones la métrica superficial resulta Cartesiana en aproximación lineal, es decir que  $g_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}$ . No debemos confundir el uso de la letra  $\delta$ , que en este último caso representa el símbolo de Kronecker.

Para construir la segunda forma fundamental necesitamos las derivadas segundas de  $\delta(x,y,t)$ . Obviando detalles que podemos encontrar en un buen texto de geometría diferencial (19), las componentes no nulas de la segunda forma fundamental son:

$$(b_{11}, b_{12}, b_{22}) = \left( \frac{\partial^2 \delta}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 \delta}{\partial y \partial y}, \frac{\partial^2 \delta}{\partial y^2} \right) \quad (3.17)$$

de donde resulta que la curvatura media  $H$  es:

$$2H = g^{\alpha\beta} b_{\alpha\beta} = \frac{[b_{11}(1+b_2^2) + 2b_1 b_2 b_{12} + b_{22}(1+b_1^2)]}{(1+b_1^2 + b_2^2)} \quad (3.18)$$

con  $b_\alpha = \partial\delta/\partial x_\alpha$ ,  $\alpha=1,2$ .

Usando la aproximación lineal tenemos que:

$$2H = b_{11} + b_{22} = \frac{\partial^2 \delta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \delta}{\partial y^2} = \nabla_H^2 \delta \quad (3.19)$$

donde  $\nabla_H^2$  representa el operador Laplaciano horizontal tal que  $\nabla^2 = \nabla_H^2 + (\partial^2 / \partial z^2)$ . El otro término que necesitamos es B que resulta de contraer la segunda forma fundamental  $b^{\alpha\beta}$  con las componentes superficiales del tensor de deformaciones  $s_{\alpha\beta}$ . Como  $s_{\alpha\beta}$  involucra derivadas de las velocidades y  $b^{\alpha\beta}$  gradientes de  $\delta$ , este producto tensorial resulta de orden superior al primero, de modo que  $B \rightarrow 0$  en esta aproximación.

Estamos entonces en condiciones de escribir (2.1), donde consideramos que  $\bar{K}_N = \bar{K}$  y  $\bar{\eta} = 0$ , de modo que sólo tendremos en cuenta dos viscosidades superficiales, la de corte  $\bar{\eta}$  y la dilatacional  $\bar{K}$ . El balance normal de impulso se escribe entonces:

$$p_{33} \Big|_I^{II} + 2H \gamma + 2 \bar{\eta} B = 0 \quad (3.20)$$

que se reduce a:

$$\left| -p_N - 2\mu\theta \right|_I^{II} + 2H\gamma = 0 \quad (3.21)$$

donde se usó la aproximación lineal y se explicitó de acuerdo con Goodrich la componente  $p_{33}$  del tensor de presiones. En cuanto a  $\theta$ , el ritmo de dilatación del área superficial, en el caso de un líquido incompresible se escribe como:

$$\theta = \frac{\partial v}{\partial x} x + \frac{\partial v}{\partial y} y - \frac{\partial v}{\partial z} z \quad (3.22)$$

Luego (3.21) se reescribe como:

$$\left| -p_N + 2\left(\frac{\partial v}{\partial z} z\right) \mu \right|_I^{II} + \gamma \nabla_H^2 \delta = 0 \quad (3.23)$$

Si aplicamos una vez el operador  $\nabla_H^2$  a la ec.(3.23), tenemos:

$$\left| -\nabla_H^2 p_N + 2 \nabla_H^2 \left( \frac{\partial v}{\partial z} \right) \mu \right| \begin{matrix} \text{II} \\ \text{I} \end{matrix} + \gamma \nabla_H^2 (\nabla_H^2 \delta) = 0 \quad (3.24)$$

En cuanto a la variación de la presión normal a uno y otro lado de la interfaz, suponiendo que el líquido es la fase I y el gas la II, tenemos que:

$$p_N^{\text{I}} - p_N^{\text{II}} = \rho^{\text{I}} g \delta \quad (3.25)$$

donde la densidad del gas se desprecia frente a la del líquido. Idéntica simplificación hacemos con los demás coeficientes de la fase gaseosa.

Otra manera de expresar la ec.(3.24) es aprovechando ciertas identidades que se derivan de la incompresibilidad de los fluidos y de la simetría del tensor viscoso. En efecto es simple demostrar la validez de las siguientes expresiones:

$$\nabla_H^2 v_z = - \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \quad (3.26)$$

$$\nabla_H^2 \left( \frac{\partial v}{\partial z} \right) = - \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left( \frac{\partial v}{\partial z} \right) \quad (3.27)$$

Usando (3.25) y (3.27) escribimos finalmente la ec.(3.24) en su forma final:

$$- 3\mu^{\text{I}} \nabla_H^2 \left( \frac{\partial v}{\partial z} \right)^{\text{I}} - \mu^{\text{I}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left( \frac{\partial v}{\partial z} \right)^{\text{I}} - \rho^{\text{I}} g \nabla_H^2 \delta + \gamma \nabla_H^2 (\nabla_H^2 \delta) = 0 \quad (3.28)$$

### III.6.2 Balance de esfuerzos tangenciales. Viscosidades superficiales

Pasamos ahora a estudiar el balance tangencial expresado por la ec.(2.2) que, con las dos viscosidades superficiales ya citadas, resulta:

$$p_{3\alpha} \left| \frac{II}{I} + \frac{\partial}{\partial x^\alpha} (\gamma + K\theta) + \bar{\eta} [g^{\beta\sigma} (v_{\alpha,\beta})_{,\sigma} + K v_\alpha] = 0 \quad (3.29)$$

La curvatura Gaussiana  $K$  puede obtenerse por ejemplo del siguiente resultado de la geometría diferencial:

$$b^{\alpha\beta} b_{\alpha\beta} = (2H^2) - 2K \quad (3.30)$$

y queda claro que, en nuestra aproximación, esta expresión de  $K$  es de segundo orden y por tanto despreciable, es decir que  $K \rightarrow 0$ .

Usando la expresión de  $p_{3\alpha}$  resulta que (3.29) es:

$$\left| 2\mu S_{3\alpha} \left| \frac{II}{I} + \frac{\partial}{\partial x^\alpha} (\gamma + K\theta) + \bar{\eta} g^{\beta\sigma} (v_{\alpha,\beta})_{,\sigma} = 0 \right. \right. \quad (3.31)$$

donde recordamos que la métrica es Cartesiana. Escribiendo entonces (2.28) en componentes  $x$  e  $y$ , tenemos:

$$\left| 2\mu \frac{\partial v}{\partial x^z} \left| \frac{II}{I} + \frac{\partial}{\partial x} (\gamma - K \frac{\partial v}{\partial z} z) + \bar{\eta} v_{Hx}^2 = 0 \right. \right. \quad (3.32)$$

$$\left| 2\mu \frac{\partial v}{\partial y^z} \left| \frac{II}{I} + \frac{\partial}{\partial y} (\gamma - K \frac{\partial v}{\partial z} z) + \bar{\eta} v_{Hy}^2 = 0 \right. \right. \quad (3.33)$$

Para convertir este par de ecuaciones en una, derivo (3.32) respecto de  $x$ , a (3.33) respecto de  $y$ , sumándolas luego y usando las identidades dadas por las ecs.(3.26-3.27), con lo que se obtiene



$$\left| 2\mu \nabla_H^2 v_z \right|_I^I + \nabla_H^2 (\gamma - \bar{K} \frac{\partial v}{\partial z}) + \bar{\eta} \nabla_H^2 (\frac{\partial v}{\partial x} x + \frac{\partial v}{\partial y} y) = 0 \quad (3.34)$$

En este punto se requiere de alguna ley que determine el comportamiento de la tensión superficial con la temperatura. En la mayoría de los líquidos se observa una disminución de la misma con temperaturas crecientes, es decir:

$$\gamma = \gamma_0 - b(T - T_0) \quad (3.35)$$

donde  $-b = (\partial\gamma/\partial T)_0$  es el coeficiente que se mide para los diversos líquidos con los que se realiza la experiencia a la temperatura de referencia  $T_0$ . Usando entonces (3.26) y (3.35), la expresión final del balance tangencial de impulso será:

$$\mu^I \left( \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \nabla_H^2 \right) v_z^I - b \nabla_H^2 T - (\bar{K} + \bar{\eta}) \nabla_H^2 \left( \frac{\partial v}{\partial z} z \right) = 0 \quad (3.36)$$

Observando esta última ecuación resulta evidente que los efectos viscosos superficiales aparecen acoplados, es decir que no podemos separar el corte de la dilatación en la superficie. Es de destacar sin embargo, que esta peculiaridad se debe al uso limitado que hemos hecho de las ecuaciones de Goodrich, que son más ricas pues incluyen otras dos viscosidades  $\bar{\eta}_N$  y  $\bar{K}_N$ , que como dijimos no fueron consideradas en nuestro análisis. La decisión de hacerlo se fundamentó en el hecho de que la evidencia experimental sobre su existencia aún no es concluyente. Esta discusión fue hecha en extenso en el capítulo previo.

Por último, antes de incluir las perturbaciones en las ecs. (3.28) y (3.36), nos resta dar la ecuación del balance térmico

interfacial. En el capítulo IV de esta Tesis haremos una discusión ampliada de este aspecto fundamental de la dinámica interfacial, y mostraremos que las ecuaciones térmicas utilizadas por Pearson (10) en su célebre trabajo sobre la inestabilidad de Marangoni, y que ahora utilizaremos, resultan ser un caso particular de las allí desarrolladas. Por ahora daremos una serie de argumentos que nos conducirán a las ecuaciones de balance tanto en la superficie de la placa, buena conductora del calor, como en la superficie libre, donde el gas circundante en general será un buen aislante térmico.

Recordamos que el perfil de temperatura estacionario previo a la perturbación se escribía como:

$$T = T_W - \beta z \quad \text{si } 0 < z < d \quad (3.37)$$

Si  $Q_o$  representa el ritmo con que el líquido cede calor por unidad de área en la superficie libre, por continuidad debe cumplirse que:

$$Q_o = k^* \beta \quad (3.38)$$

con  $k^*$  la conductividad térmica del líquido. Entonces la fase gaseosa adyacente hace las veces de un sumidero térmico. Así, el ritmo de pérdida de calor  $Q$  por unidad de área en la superficie superior cambia, dentro de la aproximación utilizada aquí, con el siguiente perfil lineal,

$$Q = Q_o + h(T - T_o) \quad (3.39)$$

con  $h = (\partial Q / \partial T)_o$  y  $Q_o$  dado por (3.38). Las leyes de variación dadas por las ecs. (3.35) y (3.39) por ser lineales llevan implícita la suposición de que las perturbaciones aplicadas son infinitesimales,

por ello basta con tomar sólo dos términos de la expansión de Taylor correspondiente.

Suponiendo ahora que  $(T-T_0)$  mide la perturbación de temperatura  $T'$  y que para  $Q'=Q-Q_0$  sigue siendo válida la relación lineal dada en (3.38), tenemos que (3.39) se escribe como:

$$k^* \beta = -k^* \frac{\partial T'}{\partial z} \quad (3.40)$$

donde hemos tomado  $T_0=T_A$ , es decir la temperatura de referencia es la de la superficie líquida antes de la perturbación. La ec.(3.40) en la forma:

$$hT' = -k^* \frac{\partial T'}{\partial z} \quad (3.41)$$

es conocida como la ley de enfriamiento de Newton, y ha sido usada de manera estándar en la literatura. El coeficiente  $h$  de transferencia térmica dependerá en general de los fluidos entre los cuales se produce el intercambio y de la temperatura  $T_0$  de referencia.

Sobre el uso de (3.41) como condición de contorno térmica veamos las siguientes situaciones.

Si la placa inferior es de un buen conductor de gran extensión a una temperatura  $T_w$  constante, en el caso perturbado (3.41) se reduce a:

$$T'=0 \quad (3.42)$$

Esta es la condición de contorno conductor, que supone el hecho de que la transferencia de calor del metal al líquido alcanza un ritmo muy elevado, de manera que vale el límite  $h \rightarrow \infty$ .

En cuanto a la otra interfaz, la formada por el líquido y el gas en la parte superior, una pobre transferencia térmica impone en el

límite de una pared diatérmica la condición de contorno aislador:

$$\frac{\partial T'}{\partial z} = 0 \quad (3.43)$$

Entre estos dos casos extremos, variando la magnitud del coeficiente ( $k^*/h$ ) en (3.41), podemos contemplar de modo más realista cualquier situación intermedia. Algo que podemos agregar es que asociado al cociente ( $k^*/h$ ) se encuentra un número adimensional llamado de Biot,  $Bi = hd/k^*$ .

Hecha esta disgresión, sólo resta perturbar las ecs.(3.28) y (3.36) que se aplican precisamente en la superficie libre, es decir en  $z=d$ , y que es donde se manifiestan los esfuerzos de tensión superficial responsables de la inestabilidad.

La ec.(3.28) para el balance normal de esfuerzos se escribe entonces:

$$-\mu^I \left( \frac{\partial^2}{\partial z^2} - 3\nabla_H^2 \right) \frac{\partial v'}{\partial z} - \rho^I g \nabla_H^2 \delta + \gamma \nabla_H^2 (\nabla_H^2 \delta) = 0 \quad (3.44)$$

En (3.36) que corresponde al balance tangencial de esfuerzos al perturbar pasamos de  $T_{\pm}$  a  $T_{\pm} + T'$  y recordando que la interfaz se localizará en  $d+\delta$ , tenemos finalmente:

$$\mu^I \left( \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \nabla_H^2 \right) v'_z - b \nabla_H^2 T' + b \nabla_H^2 \delta - (\bar{K} + \bar{\eta}) \nabla_H^2 \left( \frac{\partial v'}{\partial z} \right) = 0 \quad (3.45)$$

Usando la definición de la perturbación de la velocidad disponemos de otra condición de borde:

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} = v'_z \quad \text{en } z=d \quad (3.46)$$

Por último usando la condición de contorno aislador dada por (3.43) completamos las cuatro condiciones de borde en la superficie límite entre el líquido y el gas, ecs.(3.43-3.46). Sólo nos resta caracterizar adecuadamente la interfaz sólido-líquido ubicada en  $z=0$ .

En el aspecto mecánico, la presencia de la placa hace razonable suponer que el líquido no deslice, por lo que se anularán además de la componente  $v'_z$ , también las componentes horizontales de la velocidad perturbada. Si esto ha de cumplirse para todo punto de la interfaz, entonces la ecuación de continuidad  $\nabla \cdot v' = 0$  impone que:

$$\frac{\partial v'_z}{\partial z} = 0 \quad \text{en } z=0 \quad (3.47)$$

suplementada con el hecho de que:

$$v'_z = 0 \quad (3.48)$$

Además por tratarse de un frontera conductora del calor usaremos la ec.(3.42), siempre en  $z=0$ .

Lo que sigue es la elección de escalas adecuadas para hacer adimensionales las ecuaciones diferenciales y las condiciones de contorno. De acuerdo con la discusión que hicimos en el párrafo III.5, la escala de velocidades adecuada para estos problemas es  $k/d$ . Una elección obvia en lo que hace a las distancias es tomar  $z/d$  como coordenada adimensional y en cuanto a tiempo y temperatura se elegirán  $d^2/k$  y  $\beta d$  como las unidades respectivas.

En un todo de acuerdo con lo expresado en III.4, se elige una descomposición en modos normales de las cantidades perturbadas. Para abreviar la notación dicha descomposición resulta:

$$[ v'_z, T', \delta ] = [ W(z), \theta(z), Z ] \exp[wt + i(a_x x + a_y y)] \quad (3.49)$$

donde  $w$  es la constante de tiempo, que como dijimos es en general un número complejo y  $a_x$ ,  $a_y$  son los números de onda de la perturbación adimensionalizados, tales que  $a^2 = a_x^2 + a_y^2$ . No debemos confundir la amplitud  $\theta$  de la perturbación térmica con el ritmo de dilatación del área superficial, que fuera designado previamente con la misma letra. Así las ecs. (3.27) y (3.28) se convierten en:

$$[Pr^{-1}w - (D^2 - a^2)] (D^2 - a^2) W = 0 \quad (3.50)$$

$$[w - (D^2 - a^2)] \theta = W \quad (3.51)$$

donde  $D = d/dz$  y el número de Prandtl ya fue definido previamente.

Las condiciones de contorno dadas por las ecs. (3.43-3.46) y válidas en  $z=1$ , son:

$$D\theta = 0 \quad (3.52)$$

$$Cr(D^2 - 3a^2) DW - (Bo + a^2) a^2 Z = 0 \quad (3.53)$$

$$(D^2 + a^2) W + M a^2 \theta - M a^2 Z + a^2 Ns DW = 0 \quad (3.54)$$

$$W - wZ = 0 \quad (3.55)$$

Por último en  $z=0$ , las ecs. (3.42) y (3.47-3.48) se escriben:

$$\theta = DW = W = 0 \quad (3.56)$$

El único grupo adimensional del que no hablamos hasta ahora es  $Ns = (\bar{K} + \bar{\eta}) / \mu d$ , que ha surgido al tener en cuenta los efectos viscosos superficiales. Otro detalle es el signo del número de Bond,  $Bo$ . En efecto si  $Bo > 0$  la superficie libre está en la parte superior con la placa metálica por debajo, mientras que cuando hagamos  $Bo < 0$  estaremos en la situación menos frecuente en que se invierte esta disposición, estando la superficie libre "boca abajo".



Es claro que el signo del número de Marangoni determina si la placa está a mayor temperatura que la superficie libre o a la inversa. Cuando  $T_w > T_a$  es  $M > 0$  y si  $T_w < T_a$  es  $M < 0$ . Resulta evidente que si  $Cr=0$ , lo que equivale a tener tensión superficial infinita, estaríamos en el mismo caso tratado por Pearson de una superficie libre no deformable.

Digamos por último que las ecs.(3.50-3.51) junto con las condiciones de contorno (3.52-3.56) constituyen desde el punto de vista matemático, un problema de autovalores. Como ya se dijo en III.4 dado que nuestro interés radica en el comportamiento del número de Marangoni, no se requiere resolver dicho problema en forma completa. En realidad basta con imponer la condición de solubilidad del sistema de ecuaciones para poder obtener  $M$  en términos de  $a$ . Todos los otros números adimensionales se dejan fijos y se permite variar a  $Ns$ , cuya incidencia sobre el comportamiento del sistema queremos investigar.

Los valores numéricos que se eligieron corresponden aproximadamente al mercurio, de modo que los grupos adimensionales menos relevantes son:  $Cr=1.7 \times 10^{-6}/d$  y  $Bo=31.0 \times d^2$ , con  $d$  el espesor de la capa de mercurio. Este parámetro lo haremos variar entre 0.01 cm y 0.1 cm, de lo que resultan para los números anteriores las siguientes cotas:  $1.7 \times 10^{-8} < Cr < 1.7 \times 10^{-4}$  y  $31.0 \times 10^{-4} < Bo < 31.0 \times 10^{-2}$ , respectivamente. El límite superior de 0.1 cm asegura que el fenómeno dominante es de la inestabilidad de Marangoni, estando minimizado el rol de la flotación, es decir de la inestabilidad de Rayleigh. Esta cota del espesor se desprende del trabajo de Nield (13) del que ya hablamos, y que por vez primera combinó la acción conjunta de ambas

fuerzas motoras.

### III.7 Resultados numéricos

En este trabajo nos limitaremos a estudiar el caso en que la constante de tiempo es nula, es decir  $w=0$ . Ello como dijimos implica suponer que en su inicio la inestabilidad se establece como un patrón de flujo estacionario con una periodicidad espacial pero sin oscilaciones, es decir sin periodicidad temporal. El caso en que  $\text{Im}(w) \neq 0$ , que implica sobreestabilidad, no será analizado.

Veamos primero el caso en que la superficie libre es la cara superior de la capa líquida, es decir  $B_0 > 0$ .

La Figura 2 ilustra el comportamiento de las curvas de estabilidad neutral que muestran la variación del número de Marangoni con el número de onda adimensional, es decir  $M=M(a)$ . El parámetro de las curvas es el espesor de la capa de mercurio  $d$ , indicado sobre cada una de ellas en centímetros.  $N_s$  es nulo ya que todavía no hemos considerado los efectos viscosos superficiales. Aquí cabría acotar que en recientes experiencias de dispersión de luz en interfaces aparece como posible que una superficie limpia posea una viscosidad superficial (20), de modo que anular completamente el número  $N_s$ , aún en superficies no contaminadas, puede llegar a resultar poco realista.

Continuando con la figura, vemos que las curvas dividen el plano  $M-a$  en dos regiones bien diferenciadas, la superior que corresponde a aquellas soluciones del problema de carácter inestable, y la inferior que engloba las soluciones estables. Sobre la curva, el punto más

bajo, es decir el mínimo absoluto, define el valor crítico del número de Marangoni y el correspondiente número de onda, es decir el par  $(M_c, a_c)$ .  $M_c$  es una medida del gradiente térmico crítico superado el cual aparecen los movimientos convectivos. Las celdas que se observan y dentro de las cuales se establece un flujo cerrado, tendrán un número de onda dado justamente por  $a_c = 2\pi d / \lambda_c$ , con  $\lambda_c$  la longitud de onda crítica medible en la experiencia.

Al sólo efecto de controlar nuestros cálculos, es interesante comprobar qué relación guardan estos parámetros críticos con los predichos por Pearson. El no consideró efectos viscosos superficiales, lo que equivale a tomar  $N_s = 0$ , ni tampoco deformación de la superficie, o sea  $Cr = 0$ . En el caso de la Figura 2,  $N_s = 0$  y  $Cr \neq 0$ , y a pesar de ello los valores críticos son prácticamente los de Pearson, es decir  $a_c \approx 2$  y  $M_c \approx 80$ . Luego, se advierte que al menos dentro de estos órdenes el número de Crispación no afecta el inicio de la convección.

En la Figura 3 vemos otras curvas de estabilidad marginal, donde se ha dejado fijo el espesor  $d$  y el parámetro que se ha ido modificando es  $N_s$ . Este es realmente el comportamiento que deseamos estudiar. En efecto, se observa que el Marangoni crítico aumenta desde su valor próximo a 80 ( $N_s = 0$ ) a medida que crece  $N_s$ , y a su vez el número de onda crítico va disminuyendo a partir del valor dado por Pearson ( $a_c \approx 2$ ). Esto nos está diciendo que a medida que aumenta la viscosidad de la interfaz líquida, -por ejemplo por agregado de surfactantes-, es necesario aplicar mayores gradientes de temperatura para inducir la convección y que las celdas que se observen serán de longitudes de onda crecientes. Eventualmente cuando  $a_c \rightarrow 0$  lo que se

observará es un único modo en forma de gran celda que abarcaría la mayor parte del recipiente.

Por lo visto hasta ahora el procedimiento por el cual se obtiene el número de Marangoni crítico se asemeja a encontrar los puntos de equilibrio de un sistema mecánico o al estudio vía la energía libre de Gibbs, de las transiciones de fase de un fluido simple. Extrapolando esa analogía a nuestro problema es dable pensar en la existencia de estados "metastables" en fenómenos de inestabilidad convectiva. Tales estados podrían aparecer en un sistema cuya curva de estabilidad marginal presentase al menos dos mínimos locales. Hasta ahora dijimos que el mínimo absoluto era el que determinaba el comportamiento crítico. Sin embargo examinando las curvas de las Figs. 2 y 3 advertimos que el número de Marangoni asociado con la abcisa al origen (que corresponde a un número de onda distinto de cero) puede corresponder a un extremo local; más precisamente nos interesa el caso en que al ser un mínimo local corresponde a un gradiente térmico mayor que el crítico. Si el sistema es sometido directamente a dicho gradiente sin pasar por el valor crítico podría pensarse que la convección puede establecerse en ese número de onda próximo a cero.

Esta es una hipótesis que requiere convalidación experimental dado que las experiencias se hacen normalmente aumentando el gradiente térmico en forma gradual, de manera que el sistema pasa primero por un entorno de  $(M_c, a_c)$ , y por ende allí se establece la convección. A priori entonces, no se puede excluir la posibilidad de que existan estos estados "metastables". Luego la experiencia que permitiría rastrear esta posibilidad sería comenzar estableciendo un

gradiente térmico cercano al valor del punto metastable. Si la convección se estableciese con una longitud de onda grande, comparable a las dimensiones del recipiente, estaría comprobada nuestra conjetura. Si bajásemos la temperatura el sistema debería entrar en un estado desordenado, al que seguiría al alcanzarse el gradiente crítico, un patrón celular con la longitud de onda predicha por la teoría.

En relación con la discusión anterior, en la Figura 4 -que recuerda la energía libre de Gibbs en función de la presión para un fluido simple- se han representado los puntos  $M_0$ ,  $M_1$  y  $M_2$  correspondientes a la ordenada al origen, el máximo local y el mínimo local respectivamente de una curva de estabilidad marginal  $M=M(a)$ . Se seleccionaron dos casos, la curva I con  $Ns=0$  y la curva II con  $Ns \neq 0$ . Los puntos sobre las ramas DA y AE corresponden a los números de Marangoni críticos  $M_c$  donde se inicia la convección. Sobre DA el valor de  $M_c$  coincide con el de  $M_0$ , en tanto que en AE,  $M_c=M_2$ , lo que implica que la convección se desplaza hacia el mínimo apartado del origen de coordenadas. El espesor marcado como  $d_A$  indica la transición entre una estructura no-periódica de la convección y otra periódica; es decir que pasamos de un estado en que una gran celda abarca la mayor parte del recipiente, a otro en que se manifiestan las famosas estructuras teselares tipo panal de abejas, que observó Bénard. El espesor  $d_A$  resulta de imponer la condición  $M_c=M_0(d_A)=M_2(d_A)$ . La parte restante de las curvas de la Fig. 4 contiene un tramo cerrado ABC, que incluye a los puntos que hemos dado en llamar "metastables". El tramo BC definitivamente aparece como no-físico pues esos puntos son los que hemos designado  $M_1$ , y que

corresponden al máximo local. En CA y AB están los puntos "metastables", los que de acuerdo a nuestra suposición serían posibles iniciadores de la convección. Con respecto a la curva II del mismo gráfico vemos que aparece desplazada hacia las regiones de números de Marangoni críticos mayores, indicando con ello el aumento del dominio de estabilidad producido por la viscosidad superficial.

La Figura 5 es complementaria de la anterior ya que representa los números de onda adimensionales que corresponden a los puntos  $M_1$ ,  $M_2$  y  $M_3$  en cada una de las curvas  $M=M(a)$ . Se han elegido los mismos valores de viscosidad superficial que en la Figura 4 y la representación es en función del espesor de la capa líquida  $d$ . Curvas análogas han sido obtenidas previamente en un problema donde se analizaba solamente el rol de la deformación superficial (21). Sin embargo, a diferencia de las nuestras aquellas aparecían como discontinuas. El hecho de incluir además del mínimo absoluto de las curvas  $M=M(a)$ , los otros extremos locales, genera curvas continuas. Observamos también que el espesor  $d_c$  que marca la transición hacia un patrón convectivo periódico, corresponde a un punto de inflexión de la curva localizado en el tramo no-físico BC de la misma. Este comportamiento se hace menos notorio al aumentar la viscosidad superficial que parece eliminar tal cambio de curvatura. Se advierte asimismo dentro de la zona periódica de la curva, que para un espesor fijo  $d$ , el número de onda crítico es inversamente proporcional a la viscosidad superficial.

Pasemos ahora a analizar el caso en que  $Bo < 0$ , es decir cuando la placa conductora está arriba y la superficie libre del líquido mira hacia abajo. El mismo tipo de curvas que se emplearon en la discusión



del caso anterior se utilizarán ahora.

Comenzando por la Figura 6 vemos las curvas  $M=M(a)$  de estabilidad marginal que al igual que antes separan la región inferior donde se agrupan las soluciones estables, de la superior donde yacen las inestables. Sobre cada curva está indicado el espesor  $d$  correspondiente. Nuevamente el punto más bajo de cada curva se asocia con el inicio de la convección, es decir con los valores  $(M_c, a_c)$  cuyo significado ya hemos explicado. En este caso, por simple conveniencia del cálculo numérico no estamos usando escala logarítmica en el eje de ordenadas como en el anterior. Además como lo indica el gráfico empezamos anulando todo efecto viscoso superficial, es decir  $N_s=0$ . El primer resultado interesante es que estos números de Marangoni críticos corresponden al semieje negativo, lo que implica que ahora la placa debe ser enfriada para promover la inestabilidad. El punto "metastable" se localiza en valores levemente positivos, pero no indica necesariamente inicio de la convección como antes discutimos.

El agregado de contaminantes superficiales (y el consiguiente aumento de  $N_s$ ) cambia cualitativamente el comportamiento anterior. En efecto, la Figura 7 muestra que las curvas con viscosidad superficial no poseen puntos de los que llamamos "metastables", es decir que no existe más que un gradiente capaz de motorizar la convección. Además el valor de  $M_c$  parece bastante insensible a fuertes variaciones de la viscosidad superficial y siempre se mantiene en la región negativa. Además el número de onda crítico no se desplaza significativamente, estando cerca de cero, con lo que las celdas observadas deberán ser de gran tamaño.

Ya que estas observaciones se hacen para un valor fijo de  $d$ , veamos a continuación como varían tanto  $M_c$  como  $a_c$  en función de los espesores  $d$  y variando el parámetro que nos interesa, es decir  $N_s$ .

La Figura 8 representa los números de Marangoni críticos  $M_c$ ; la curva I corresponde al caso no viscoso  $N_s=0$ , mientras que en la II se incorporan estos efectos superficiales. Ambas curvas muestran un similar comportamiento y es claro que  $M_c$  se mantiene negativo. En la curva I hemos señalado el espesor  $d_A$  que como antes marca el cambio de periodicidad del patrón convectivo. Para encontrar su valor en realidad es menester analizar los números de onda en la vecindad de cero. Por ello en la Figura 9 se representan justamente los números de onda críticos en función del espesor  $d$ . Se ha agregado un tercer valor de viscosidad superficial que no aparece en la Figura 8 pues quedaba fuera de la escala elegida. Examinando la curva I de la Fig. 9 vemos que en  $d_A$  el número de onda adimensional es prácticamente cero. Las curvas II y III muestran por el contrario un comportamiento asintótico, lo que indica el efecto de la viscosidad superficial al inhibir la posibilidad de tener un número de onda crítico  $a_c$  muy próximo a cero como en la curva I. Esto implica además que los patrones de flujo en este caso siempre exhibirán una determinada estructura teselar, notándose la ausencia de modos que abarquen la totalidad de la capa líquida. Se advierte también en esta figura, que cuando el espesor aumenta acercándose al límite superior de 0.1 cm (a partir del cual aparece también el fenómeno de inestabilidad de Rayleigh) el efecto de la viscosidad superficial tiende a ser irrelevante en cuanto a su influencia sobre el valor del número de onda crítico  $a_c$ .

### III.8 Conclusiones

Es innegable la importancia que ha tenido para una mayor comprensión de los procesos termoconvectivos, la explicación dada por Pearson de la inestabilidad de Marangoni. Sin embargo, y a partir de sus conclusiones, hubo quizás una tendencia a sobrevalorar el rol de la tensión superficial en el comportamiento interfacial durante el desarrollo de inestabilidades, pasando a segundo plano otras propiedades, no menos relevantes.

Si bien podemos admitir que en un problema del tipo Rayleigh (donde la flotación es la fuerza motora), en determinados casos las viscosidades superficiales se consideren como efectos de segundo orden (ver ref(22), pag.600), en el efecto Marangoni donde prácticamente el fenómeno se circunscribe al dominio de la interfaz, su influencia pasa a ser importante.

En ausencia de viscosidad superficial, o de otro mecanismo disipativo equivalente, la maquinaria interfacial convertiría energía superficial proveniente de reacciones químicas, agentes externos u otras fuentes, en energía cinética, que luego pasaría al seno del fluido modificando su comportamiento dinámico. Queda claro entonces que al asignarle a la interfaz una viscosidad superficial (que como vimos es combinación de la de corte y la dilatacional) debería aumentar su estabilidad frente a perturbaciones externas. Efectivamente, las Figuras 3 y 4 revelan este comportamiento, que se manifiesta en un aumento del número de Marangoni crítico y consecuentemente en la necesidad de imponer mayores gradientes

térmicos para promover la inestabilidad.

Así vemos que el rol de las viscosidades superficiales, complementa el de la tensión superficial. En efecto, Scriven y Sterling (12) habían establecido que al aumentar esta última, producía un efecto estabilizante en relación con la aparición de ondas estacionarias en la superficie libre de un líquido.

Esto tiene obvias implicancias tecnológicas, dado que la convección en interfaces tiene una influencia que presenta dos aspectos, uno positivo y el otro negativo. En efecto, se encuentra que establecido un patrón de flujo termoconvectivo cuasi-estacionario, aumentan los fenómenos de transporte e intercambio, entre la superficie libre y el volumen del sistema. Esta sería una faz benéfica del fenómeno. Por otra parte, sobre todo tratándose de sólidos fundidos, se suelen producir modificaciones morfológicas casi siempre adversas (23). Recordemos que al principio mencionamos la importancia de los procesos de convección en la elaboración de barras semiconductoras, y dado que sus propiedades eléctricas son fuertemente influenciadas por lo que ocurre en la vecindad de la interfaz sólido-fluido, se comprende que se realicen concienzudos estudios para morigerar los efectos indeseados de la convección.

En el caso en que la interfaz se ubica hacia abajo, resulta claro que el sistema tiende a desestabilizarse simplemente por la acción de la gravedad, que haría al líquido fragmentarse en gotas que caerían bajo su propio peso. Sin embargo, como resulta claro de las Figuras 7 y 8, un gradiente térmico tal que la placa metálica esté a menor temperatura que el fluido circundante (lo que implica que el número de Marangoni crítico resultará negativo) aparece como

potencialmente estabilizante, por cuanto los flujos generados con temperaturas ligeramente más bajas caen dentro del dominio de las soluciones estables del sistema.

Esta es otra de las conclusiones importantes en procesos que involucren deposición de películas delgadas, por ejemplo esmaltes y pinturas, sobre metales.

Es innegable la complejidad inherente al estudio de flujos termocapilares. Un nuevo panorama se abre para su estudio frente a la posibilidad de realizar experiencias controladas en entornos de microgravedad dentro de naves espaciales. Este es un campo que permitirá verificar algunas hipótesis y desechar otras, como a la vez constatar el grado de cumplimiento de predicciones como las que hemos venido realizando.

## LISTA DE ILUSTRACIONES

### Figuras

1. Ilustración de las celdas convectivas de Bénard, donde se ha exagerado la curvatura superficial.
2. Curvas de estabilidad neutral para diferentes valores del ancho interfacial  $d$  (cm) indicado sobre cada curva. Se representa el caso en que la cara superior de la capa es la superficie libre ( $Bo > 0$ ) con viscosidad superficial nula ( $Ns = 0$ ).
3. Curvas de estabilidad neutral para el caso  $Bo > 0$  con el ancho interfacial fijo ( $d = 0.07$  cm) donde se ha variado la viscosidad superficial ( $Ns$ ), indicándola sobre cada curva.
4. Valores de  $M_c$ ,  $M_1$  y  $M_2$  representados como función del espesor  $d$ , para el caso  $Bo > 0$ . El número de Marangoni crítico  $M_c$  cae sobre las ramas DA y AE. Para  $d = d_c$  el inicio de la convección cambia de una estructura no periódica a otra periódica. La curva I representa el caso de viscosidad superficial nula y para la II es  $Ns = 10$ .
5. Números de onda adimensionales  $a$ , correspondientes a las abcisas de los puntos  $M_c$ ,  $M_1$  y  $M_2$  de las curvas  $M(a)$ , representados en función de  $d$ , para el caso  $Bo > 0$ . Los estados "metastables" e "inestables" caen en los intervalos AB, AC y BC, respectivamente.



$d_c$ , así como los valores del parámetro  $Ns$  coinciden con los de la Figura 4.

6. Curvas de estabilidad neutral para diferentes valores del ancho interfacial  $d$  (cm) indicado sobre cada curva. Se representa el caso en que la cara inferior de la capa es la superficie libre ( $Bo < 0$ ) con viscosidad superficial nula ( $Ns = 0$ ).
7. Curvas de estabilidad neutral para el caso  $Bo < 0$  con el ancho interfacial fijo ( $d = 0.03$  cm) donde se ha variado la viscosidad superficial ( $Ns$ ), indicándola sobre cada curva.
8. Valores del número de Marangoni crítico  $M_c$  para  $Bo < 0$ , representados en función de  $d$ . En la curva I ( $Ns = 0$ ) para  $d < d_c$  los puntos graficados corresponden a la ordenada al origen, mientras para  $d > d_c$  al primer mínimo local de  $M(a)$ . En la curva II ( $Ns = 10$ )  $M_c$  corresponde al primer mínimo de  $M(a)$ .
9. Números de onda adimensionales críticos  $a_c$ , representados en función de  $d$ , para el caso  $Bo < 0$ . En la curva I ( $Ns = 0$ ) aparece un ancho  $d_c$  (el mismo de la Figura 8) donde se modifica la estructura de la convección al pasar de no-periódica a periódica, mientras que en las curvas II y III esta transición no se presenta, ya que el inicio de la convección es siempre periódico.

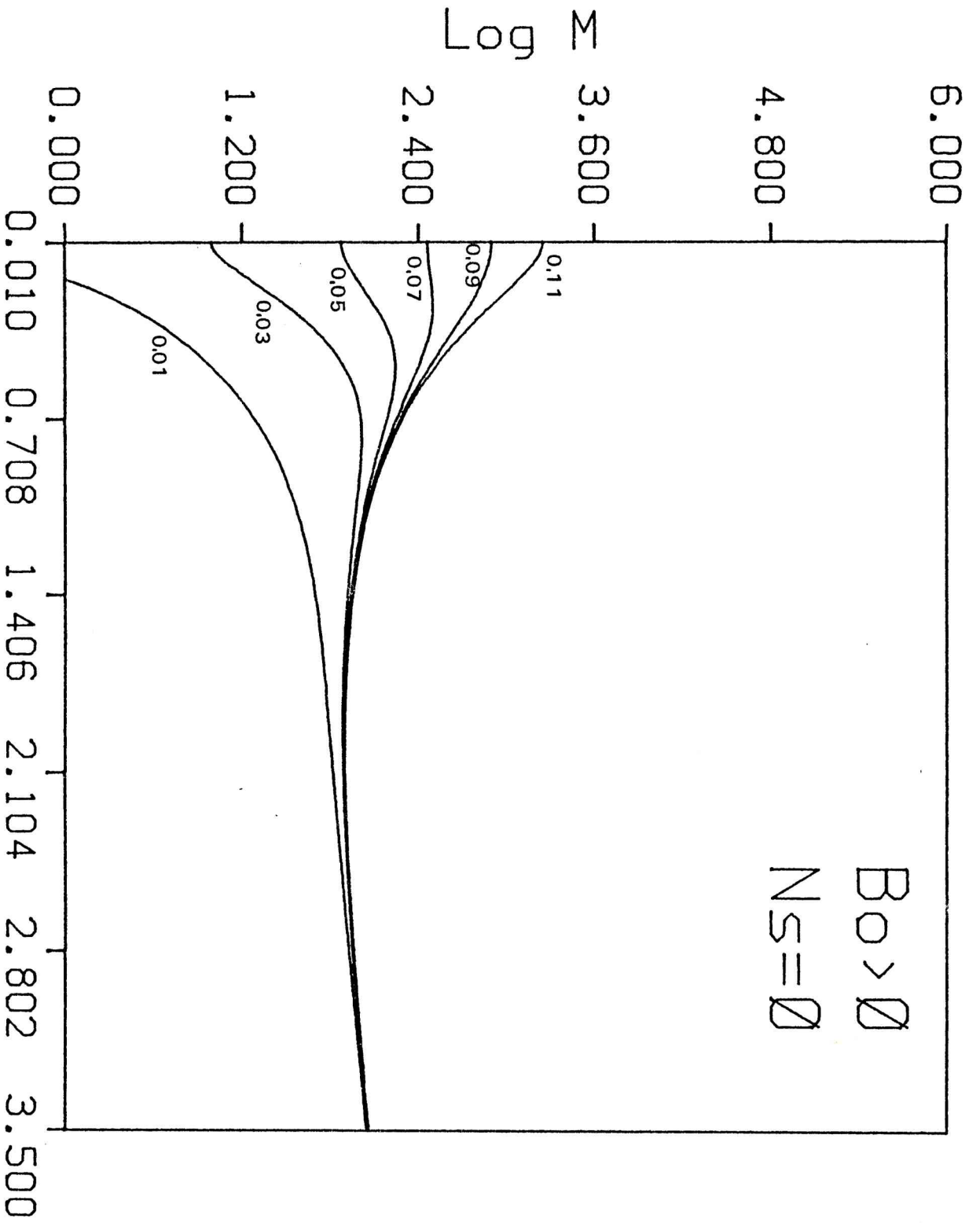


FIGURA 2

a

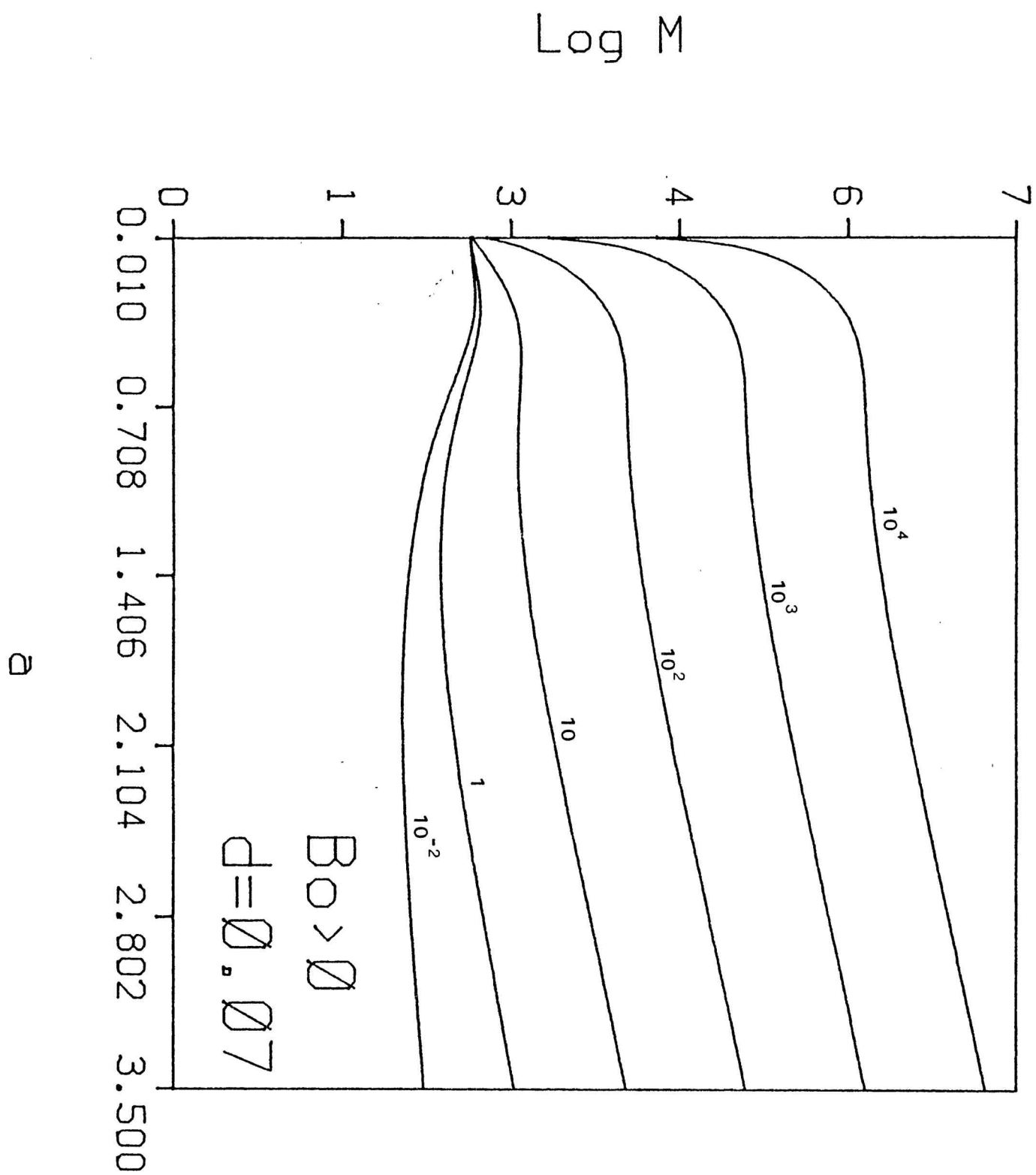


FIGURA 3

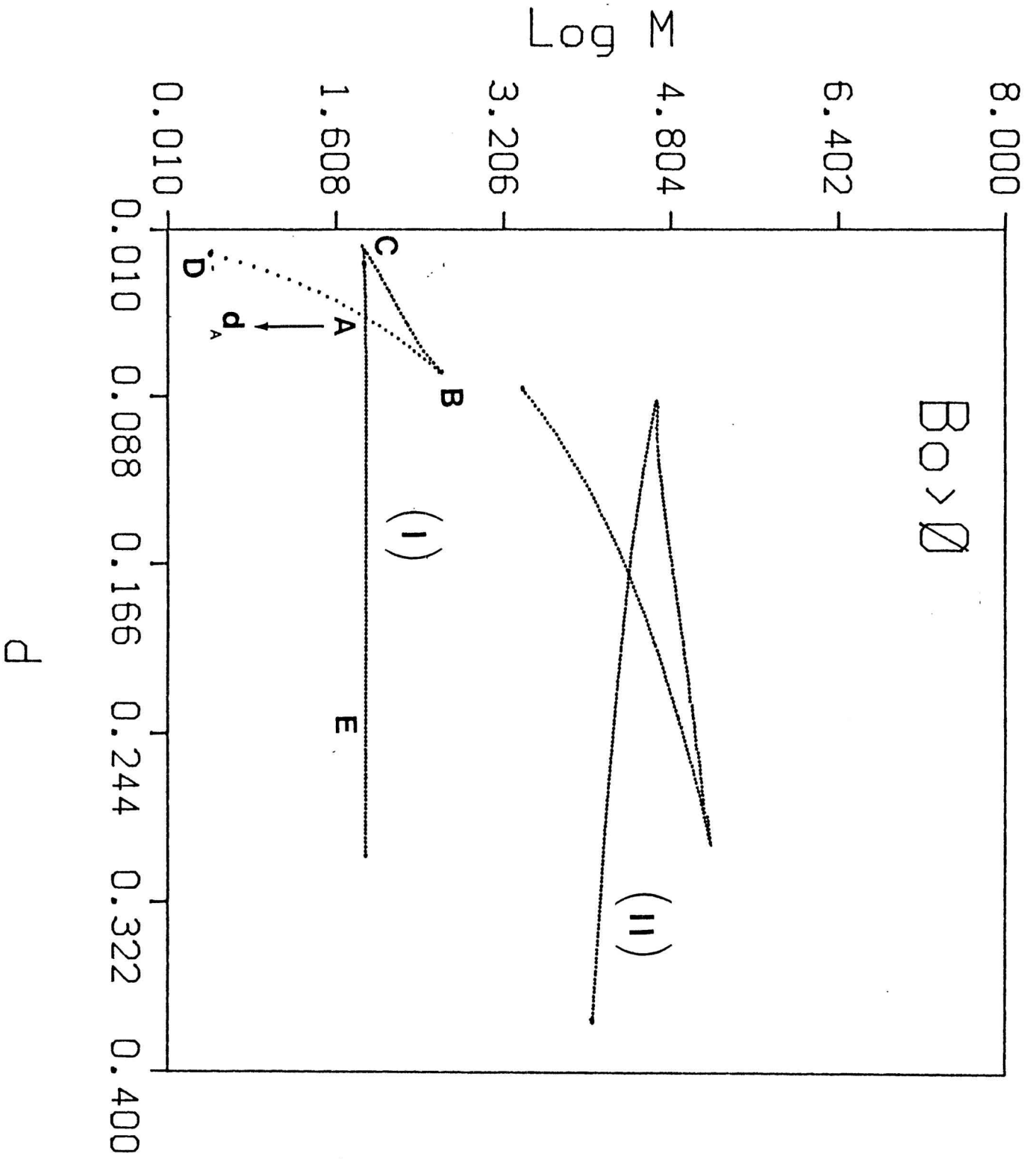


FIGURA 4

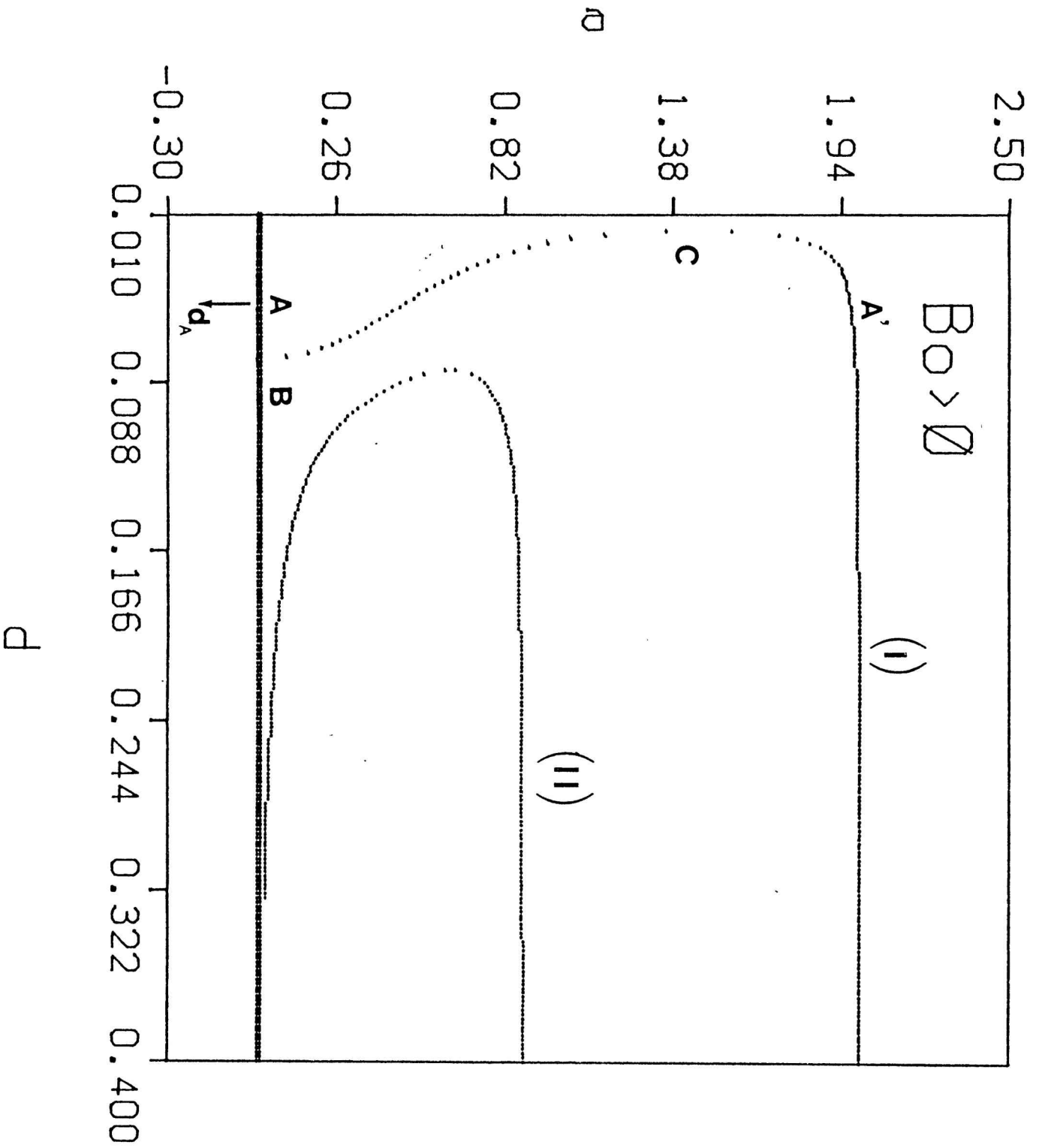


FIGURA 5

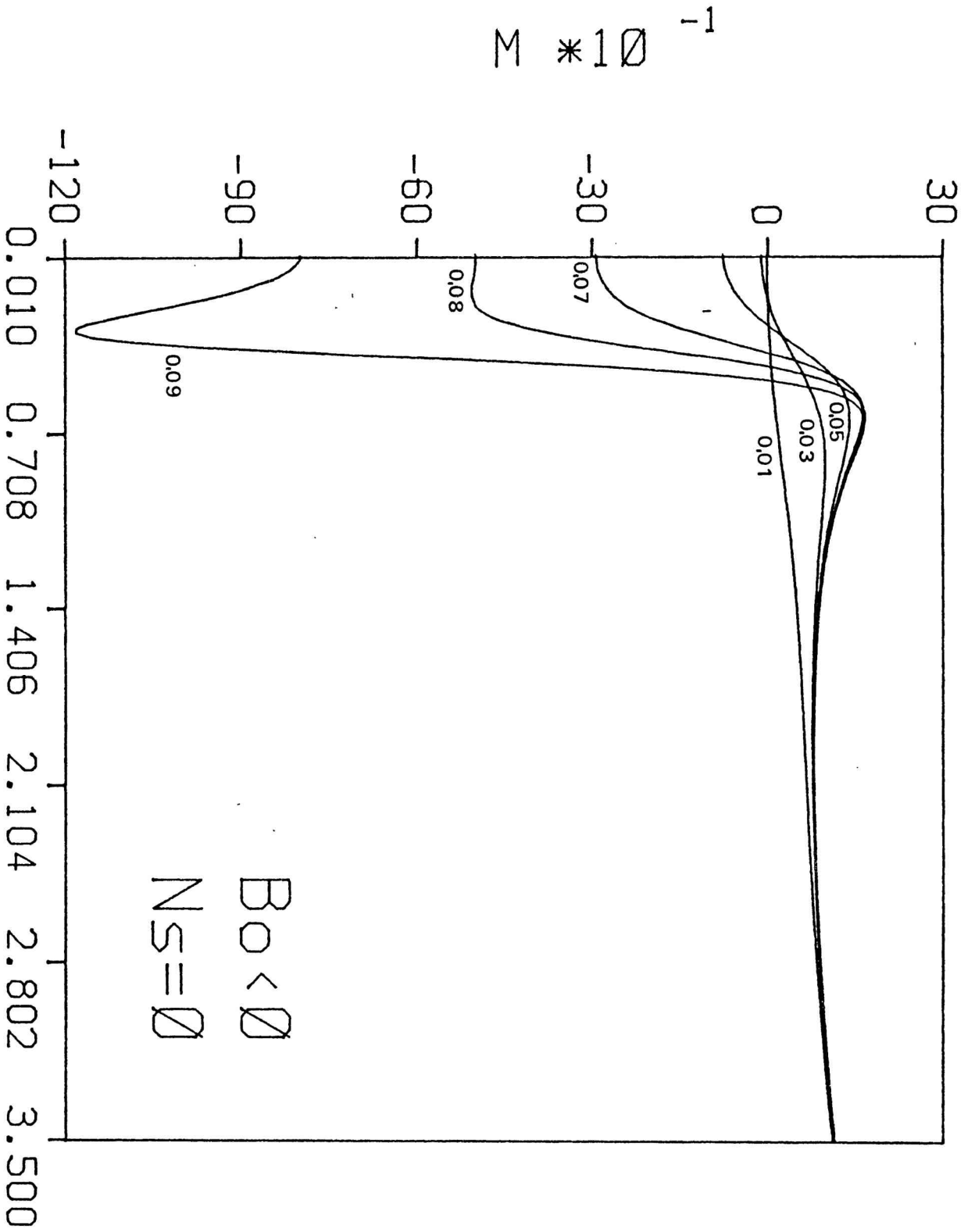


FIGURA 6

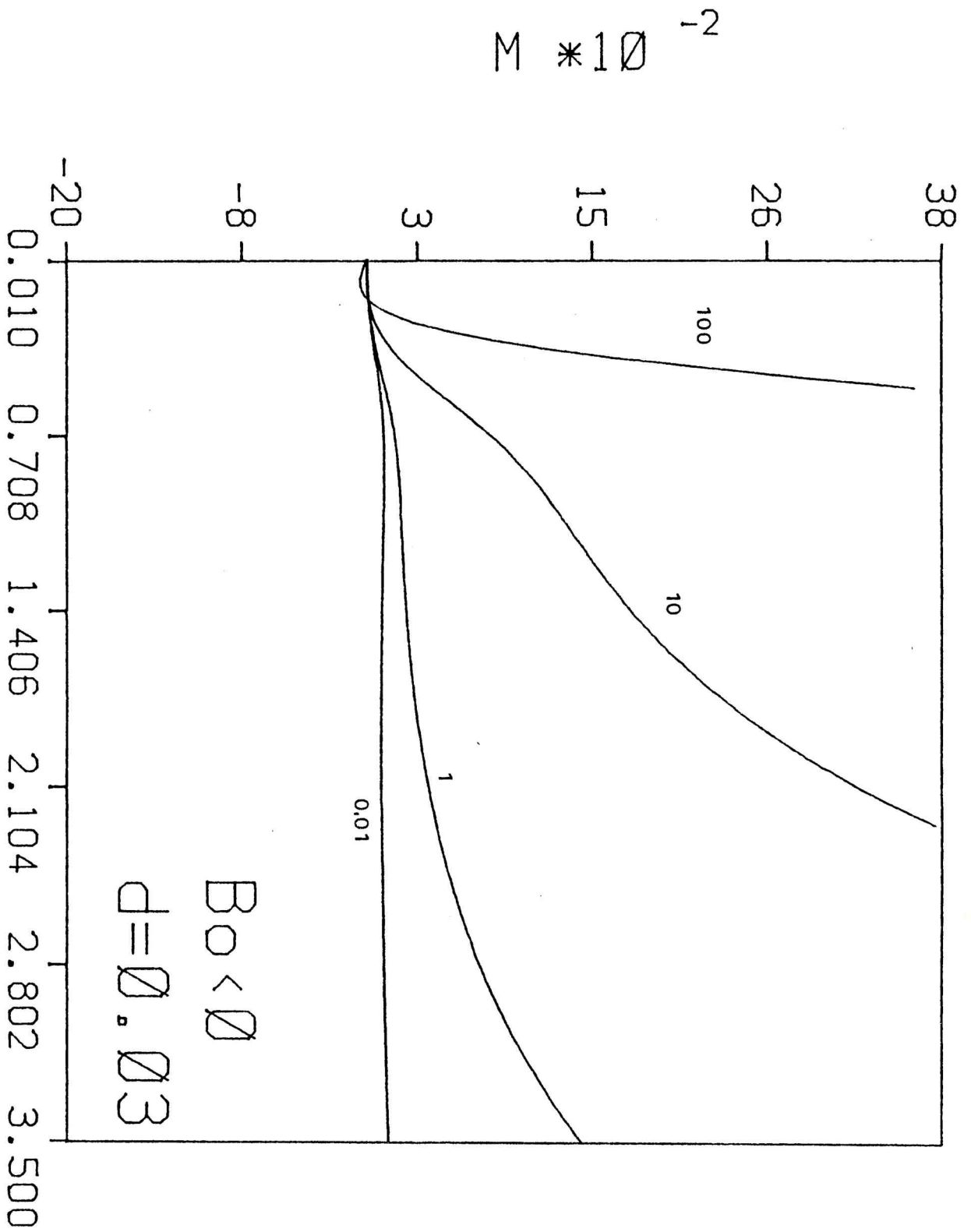


FIGURA 7



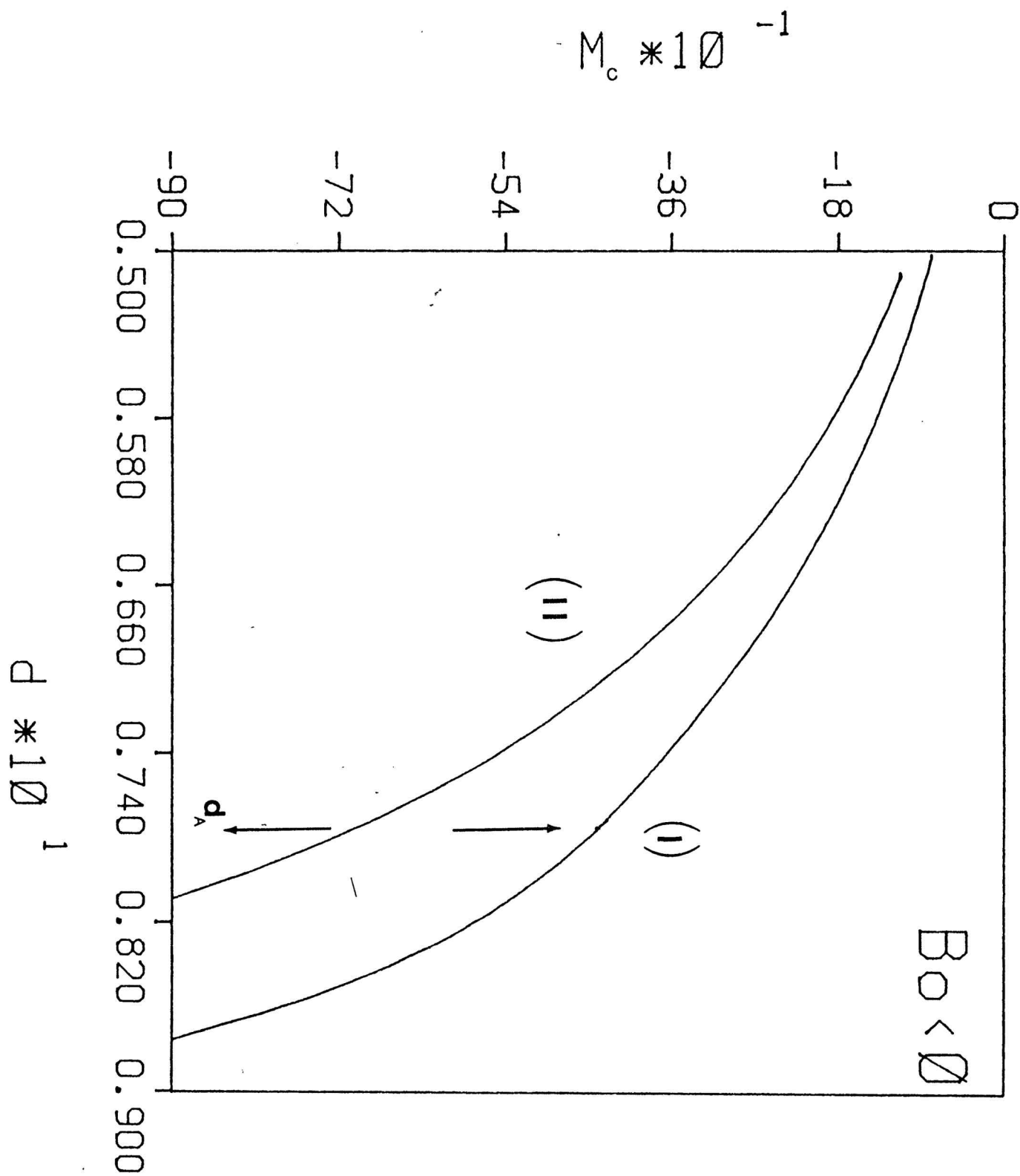


FIGURA 8

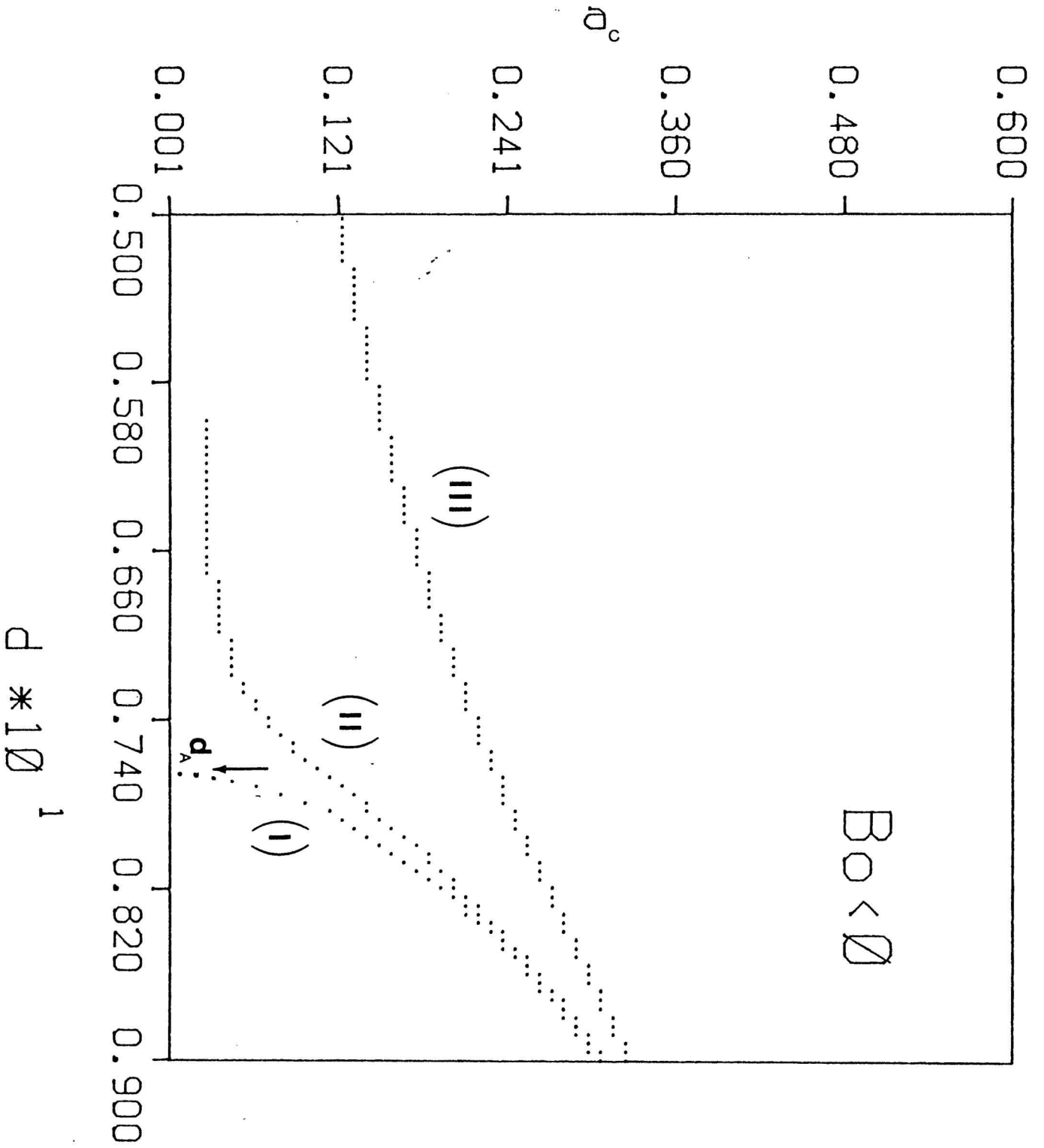


FIGURA 9

Referencias Bibliográficas del Capítulo III

1. Grodzka, P.G. y Bannister, T.C., (1972), *Science*, **176**, 506;  
(1975), *Science*, **187**, 165.
2. Schawabe, D., Scharmann, A., Preisser, F. y Oeder, R., (1978), *J. Cristal Growth*, **43**, 305;  
Chun, C.H. y Wuest, W., (1978a), *Acta Astronautica*, **5**, 681;  
(1978b), *COSPAR: Space Research*, **18**, 523.
3. Bénard, H., (1900), *Rev. Gen. Sci. Pures Appl.*, **11**, 1261;  
(1901), *Ann. Chim. Phys.*, **23**, 62.
4. Thomson, J., (1855), *Philos. Mag.*, **10**, 330;  
(1882), *Proc. R. Philos. Soc. (Glasgow)*, **13**, 464.
5. Marangoni, C.G.M., (1871), *Nuovo Cimento*, **5-6**, 239;  
(1878), *Nuovo Cimento*, **3**, 97, 193.
6. Rayleigh (Lord), (1916), *Philos. Mag.*, **32**, 529.
7. Low, A.R. y Brunt, D., (1925), *Nature (Londres)*, **115**, 299.
8. Vernotte, P., (1936a), *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, **202**, 119, 733.
9. Block, M.J., (1956), *Nature*, **178**, 650.
10. Pearson, J.R., (1958), *J. Fluid Mech.*, **4**, 489.
11. Sterling, C.V. y Scriven, L.E., (1959), *A. I. Ch. E. Journal*, **5**,  
514.
12. Scriven, L.E. y Sterling, C.V., (1964), *J. Fluid Mech.*, **19**, 321.
13. Nield, D.A., (1964), *J. Fluid Mech.*, **19**, 341.
14. Chandrasekhar, S., (1961), "Hydrodynamic and hydromagnetic stability", Clarendon Press, Oxford.
15. Eddington, A.S., (1926), "The internal constitution of the stars", Cambridge University Press.

16. Birkhoff, G., (1960), "Hydrodynamics, a study in logic, fact and similitude", Princeton University Press, Princeton.
17. Baus, M. y Tejero, C.F., (1983), J. Chem. Phys., 78, 483.
18. Goodrich, F.C., (1981), Proc. R. Soc., A374, 341.
19. Aris, R., (1962), "Vectors, tensors, and the basic equations of fluid dynamics", Prentice-Hall ;  
Kreyszig, E., (1959), "Differential geometry", Londres, Oxford Press.
20. Earnshaw, J.C., (1981), Nature, 292, 138;  
Vila, M.A., Kuz, V.A. y Rodriguez, A.E., (1985), J. Colloid Interface Sci., 107, 314.
21. Takashima, M., (1981), J. Phys. Soc. Jpn., 50, 2745.
22. Normand, C., Pomeau, Y. y Velarde, M.G., (1977), Rev. Mod. Phys., 49, 581.
23. Smith, M.K., (1982), "The instabilities of thermocapillary shear layers", Disertación doctoral, Northwestern University, Illinois, USA.

## IV. BALANCE INTERFACIAL DE ENERGIA

### IV.1 Introducción

El rol fundamental que juegan las condiciones de contorno en la formulación de una teoría consistente de la dinámica interfacial, y como caso particular en el análisis de inestabilidades hidrodinámicas como las de Rayleigh-Bénard y Marangoni, fue discutido en los capítulos precedentes. En ningún problema que involucre fases fluidas puede omitirse la formulación de condiciones de contorno que rescaten los hechos físicos relevantes, aunque algunas de ellas surjan en ocasiones de manera heurística (1).

Las primeras condiciones de borde para interfaces fluidas han sido escritas usando aproximaciones fenomenológicas, tales las de Scriven (2) y Aris (3). En ellas el acento es puesto sobre las ecuaciones de movimiento.

Posteriores desarrollos usaron el formalismo de la termodinámica fuera del equilibrio, donde la interfaz aparece dotada de propiedades singulares (4).

Por otro método, combinando un enfoque microscópico con ciertas aproximaciones fenomenológicas, Baus y Tejero (5) llegaron a ecuaciones para la dinámica interfacial y para el balance de energía superficial, a partir de las cuales, suponiendo la anulación de varios coeficientes, se pueden recuperar resultados previos. En capítulos anteriores hicimos un comentario sobre este trabajo, por lo que no vamos a reiterarlo.

Más recientemente se ha modelizado una interfaz considerándola

una región tridimensional dotada de propiedades materiales, surgidas de definir un tipo especial de integración sobre el espesor de la misma (6). Esto conduce a cantidades interfaciales "verdaderas", denominadas de esta forma para distinguirlas de las cantidades superficiales de exceso definidas al estilo en que Goodrich (7) introdujo las viscosidades superficiales. En este contexto, si bien no aparecen resultados novedosos en lo que hace al balance de masa, momento y energía, se afirma que es posible obtener de manera consistente una ley de balance de entropía.

En el presente capítulo mi interés es concentrarme en el problema del balance térmico interfacial, utilizando un enfoque fenomenológico.

Comenzamos considerando la ley de conservación de la energía interna específica para un fluido inhomogéneo. Dejamos de lado la simetría esférica característica del seno de un líquido y suponemos que dentro de la interfaz existe una dirección preferencial, según la cual aparecen fuertes gradientes, por ejemplo de densidad; esto nos permite admitir una simetría cilíndrica. Asumiendo que las cantidades superficiales de exceso (definidas de acuerdo con Goodrich) caracterizarán el comportamiento térmico, se obtendrá una ecuación de balance de energía ampliada. Las nuevas cantidades superficiales predichas se pueden relacionar con parámetros conocidos, como la tensión interfacial.

A continuación vamos a incorporar efectos cruzados, producto de tener aplicado un gradiente térmico sobre el sistema, que al inducir un gradiente de concentración modifica la dinámica interfacial.

Todo lo anterior nos permite encarar el análisis de un

experimento realizado por Beaglehole (8), en que la temperatura de la interfaz muestra un comportamiento anómalo cuando aparecen gases disueltos en la misma.

#### IV.2 LEY DE BALANCE TERMICO

La ecuación que da el balance de energía interna específica para un sistema termodinámico, es:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) = -\text{div}(\rho u \mathbf{V} + \mathbf{J}_q) - \mathbf{P}:\text{grad } \mathbf{V} \quad (4.1)$$

donde  $\rho$  es la densidad del fluido,  $\mathbf{V}$  la velocidad,  $\mathbf{J}_q$  el flujo de calor y  $\mathbf{P}$  el tensor total de presiones. En lo que sigue nos apartamos del texto de de Groot y Mazur (9) del que se extrajo dicha ecuación. En efecto, lo habitual a menos que se vaya a definir la tensión superficial, es separar el tensor  $\mathbf{P}$  en un escalar, que representa la parte hidrostática del mismo y en una componente viscosa. Dejando por el momento de lado la parte viscosa, lo que haremos es admitir que por tratarse de una interfaz plana la contribución hidrostática de  $\mathbf{P}$  no es la presión isotrópica del volumen sino un tensor diagonal (10), tal que:

$$P_{xx}(z) = P_{yy}(z) = P_T(z) \quad \text{y} \quad P_{zz}(z) = P_N(z) = p$$

Luego, ya sabemos como expresar el producto escalar tensorial del segundo miembro de la ec.(4.1). En efecto:

$$\mathbf{P}:\text{grad } \mathbf{V} = \sum_{\alpha, \beta} P_{\alpha\beta} \frac{\partial V_\alpha}{\partial x_\beta} = P_{xx} \frac{\partial V_x}{\partial x} + P_{yy} \frac{\partial V_y}{\partial y} + P_{zz} \frac{\partial V_z}{\partial z} \quad (4.2)$$

Debemos señalar asimismo que tanto  $P_T$  como  $p$ , es decir las componentes transversal y normal del tensor de presión, son en



general funciones de la temperatura.

Como hemos supuesto simetría cilíndrica en la interfaz, el primer término del miembro de la derecha en (4.1) también puede, como veremos, separarse en dos partes. Si  $z$  marca la dirección según la cual el sistema se hace inhomogéneo, tenemos:

$$\operatorname{div}(\rho u \mathbf{V} + \mathbf{J}_q) = \nabla_s \cdot (\rho u \mathbf{V}^s + \mathbf{J}_q^T) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho u V_z + J_q^N) \quad (4.3)$$

donde  $\nabla_s \cdot \mathbf{V}^s = V_x V_x + V_y V_y$  denota el valor de la divergencia superficial evaluada en  $z=0$ .  $J_q^T$  y  $J_q^N$  son las componentes tangencial y normal respectivamente del vector de flujo de calor, que en su forma más general, de acuerdo a la ley de Fourier, se expresa como:

$$\mathbf{J}_q = - \mathbf{K} : \operatorname{grad} T \quad (4.4)$$

donde  $\mathbf{K}$  es el tensor de conductividad térmica, que en sistemas isótropos y homogéneos se reduce a un escalar que multiplica al tensor unitario. Por el contrario, para nuestro sistema admitiremos una descomposición del mismo en partes tangencial y normal, ambas dependientes de  $z$ . Luego  $\mathbf{J}_q$  se escribe:

$$\mathbf{J}_q = - [K^T(z) \nabla_s T, K^N(z) \frac{\partial T}{\partial z}] \quad (4.5)$$

donde  $\nabla_s = (V_x, V_y)$  denota el operador gradiente bidimensional y  $K_{xx}(z) = K_{yy}(z) = K^T(z)$  y  $K_{zz}(z) = K^N(z)$  son las componentes diagonales no nulas del tensor de conductividad.

Con la ayuda de las ecs. (4.2-5) y no incluyendo como dijimos la parte viscosa del tensor de presiones, reescribimos la ec. (4.1) como:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u) = - \nabla_s \cdot [\rho h^T \mathbf{V}^s - K^T \nabla_s T] - \frac{\partial}{\partial z} [\rho V_z h^N - K^N \frac{\partial T}{\partial z}] \quad (4.6)$$

con:

$$h^T = u + \frac{P}{\rho} T \quad (4.7)$$

y

$$h^N = u + \frac{p}{\rho} \quad (4.8)$$

La ecuación (4.8) no es más que la entalpía específica de un sistema homogéneo, en tanto que la ec.(4.7) define una entalpía de la interfaz en dirección tangencial. Obviamente cuando nos desplazamos hacia las fases de volumen adyacentes, ambas cantidades son indistinguibles.

En la región interfacial, supuesta a temperatura constante, todos los coeficientes dependerán de  $z$  explícitamente. Como esta dependencia compleja ocurre en un espesor  $\epsilon$  correspondiente a unos pocos diámetros moleculares -siempre que estemos suficientemente lejos del punto crítico- la ec.(4.6) puede transformarse en otra expresión que incluya cantidades de exceso superficial, cuya definición fue conveniente explicitada en el capítulo II.

Lo que hacemos entonces es integrar dicha ecuación para el dominio  $-\epsilon < z < \epsilon$ , es decir el intervalo donde se localiza la región inhomogénea que limita con las fases puras. Además expresamos la energía interna específica admitiendo como válida la expresión local  $u(r,t) = C_v(z) \cdot T(r,t)$ , generalización de aquella que se emplea en el volumen. La integración entonces resulta:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T^S}{\partial t} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \rho(z) C_v(z) dz &= -V^S \nabla_s \cdot \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \rho(z) h^T(r,t,T) dz + \\ &+ \nabla_s^2 T^S \int_{-\epsilon}^{\epsilon} K^T(z) dz - (\nabla_s \cdot V^S) \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \rho(z) h^T(r,t,T) dz - \\ &- \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \frac{\partial}{\partial z} \left[ \rho V_z h^N - K^N \frac{\partial T}{\partial z} \right] dz \end{aligned} \quad (4.9)$$

donde  $V^s$ , la velocidad superficial, equivale a  $V(x,y,z=0,t)$  (11).  
 Asumiendo que la temperatura es una función suave de  $z$ , podemos definir una temperatura superficial  $T^s=T(x,y,z=0,t)$ .

Usando la definición estándar de excesos superficiales (7), y denotando estas cantidades con un segmento en la parte superior, la ec.(4.9) se convierte en:

$$\overline{\rho C_v} \frac{\partial T^s}{\partial t} = - \overline{\rho h^T} \nabla_s \cdot v^s - v^s \cdot \nabla_s (\overline{\rho h^T}) + \overline{K^T} \nabla_s^2 T^s + [K^N \frac{\partial T}{\partial z}]_{-e}^e - [\rho v_z h^N]_{-e}^e \quad (4.10)$$

Para poner esta ecuación en términos de coeficientes más familiares, escribamos la entalpía tangencial específica como  $h^T=C_p(z).T(r,t)$ , luego la ec.(4.7) se reescribe como:

$$C_p(z) T(r,t) = C_v(z) T(r,t) + \frac{P_T(z,T)}{\rho(z,T)} \quad (4.11)$$

donde  $C_p(z)$  es el calor específico a presión constante. Multiplicando ambos miembros de la ecuación anterior por  $\rho(z,T)$  e integrando sobre la variable  $z$  entre  $-e$  y  $e$ , tenemos:

$$\overline{\rho C_p} T^s = \overline{\rho C_v} T^s - \gamma + p O(e) \quad (4.12)$$

donde  $\gamma$  es la tensión superficial y  $\overline{\rho C_p}$  y  $\overline{\rho C_v}$  son excesos superficiales de estas capacidades caloríficas, a presión y volumen constante, respectivamente.

Dado que el término de  $O(e)$  puede ser despreciado, otra forma de escribir (4.12) es:

$$\overline{\rho C_p} - \overline{\rho C_v} = \gamma' \quad (4.13)$$

donde  $\gamma' = -(\partial\gamma/\partial T)_m$  es la derivada de la tensión superficial respecto a la temperatura, calculada en  $T=T_m$ , la temperatura interfacial. Recordamos que esta cantidad era fundamental en el análisis de la inestabilidad de Marangoni. También hemos supuesto que las

capacidades caloríficas de que hablamos antes no se modifican sustancialmente con esa temperatura, al menos lejos del punto crítico. Esta última ecuación, por su estructura recuerda a la expresión de Mayer para un gas perfecto.

Con la ayuda de (4.13) reescribimos (4.10) en la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \overline{\rho C_v} \frac{\partial T^s}{\partial t} = & - \overline{\rho C_v} T^s \nabla_s \cdot \mathbf{V}^s + \gamma \nabla_s \cdot \mathbf{V}^s + \overline{K^T} \nabla_s^2 T^s + [K^N \frac{\partial T}{\partial z}]_{-e}^e - \\ & [\rho V_z h^N]_{-e}^e - \overline{\rho C_v} \mathbf{V}^s \cdot \nabla_s T^s + \mathbf{V}^s \cdot \nabla_s \gamma \end{aligned} \quad (4.14)$$

Esta es la ecuación que buscábamos y que nos da el comportamiento dinámico de la temperatura de la superficie. En relación con el último término veamos como expresar las cantidades involucradas de forma más explícita. Primeramente escribimos la entalpía específica de un fluido homogéneo, que resulta:

$$dh^N = C_{p,\tau} dT + (h_{T,\tau} + v) dp + h_{T,p} d\tau \quad (4.15)$$

donde  $\tau$  es el grado de la reacción (13) y

$$C_{p,\tau} = \left( \frac{\partial h^N}{\partial T} \right)_{p,\tau} \quad ; \quad h_{T,\tau} = \left( \frac{\partial h^N}{\partial p} \right)_{T,\tau} \quad ; \quad h_{T,p} = \left( \frac{\partial h^N}{\partial \tau} \right)_{T,p}$$

son: la capacidad calorífica de una fase homogénea a presión y composición constantes, el calor latente del cambio de presión a temperatura y composición constantes y el calor de reacción a temperatura y presión constantes, respectivamente.

Para un sistema donde  $\tau$  y  $\rho$  son constantes, el último término de (4.14), usando la (4.15) se convierte en:

$$[\rho V_z h^N]_{-e}^e = V_z^s [T C_{p,\tau}]_{-e}^e \quad (4.16)$$

donde se ha asumido que la velocidad no cambia significativamente en los límites de la interfaz, de modo que tiene sentido definir una velocidad de la misma, haciendo  $V_z^+ = V_z^- = V_z(x, y, z=0, t) = V_z^e$ .

Esta última ecuación muestra entonces la forma en que el flujo de calor a  $p$  y  $\tau$  constantes está ligado con la velocidad de la superficie y la capacidad calorífica asociada.

Si por el contrario el sistema opera a  $T$  y  $p$  constantes el término en cuestión se convierte en:

$$[\rho V_z h^N]_{-e}^e = [V_z \rho \tau h_{T,p}]_{-e}^e \quad (4.17)$$

donde el calor de reacción correspondiente a un cambio de fase es el calor latente de evaporación (13);  $\tau=1$  indica la conversión de un gramo de líquido en gas. Usando el concepto de velocidad "baricéntrica" (9), la ecuación anterior se convierte en una de uso familiar en la literatura (14).

Por último, si el proceso considerado ocurre a temperatura  $T$  y composición  $\tau$  constantes, el "salto" es:

$$[\rho V_z h^N]_{-e}^e = [V_z \rho (h_{T,\tau} + v) p]_{-e}^e \quad (4.18)$$

Esta ecuación nos dice que el calor fluirá normalmente a la interfaz si hubiera una diferencia de presión aplicada a través de ella. Los fluidos no deben ser perfectos, de otro modo el flujo calórico se anularía ya que el calor latente asociado al cambio de presión sería en tal caso  $h_{\tau,\tau} = -v$ .

Sustituyendo las ecs. (4.16-18) en la ec. (4.14), el balance de energía en una interfaz se convierte en:

$$\begin{aligned}
& \overline{\rho C}_v \frac{\partial T^s}{\partial t} - \overline{\rho C}_v T^s \nabla_s \cdot V^s + \gamma \nabla_s \cdot V^s + \overline{K^T} \nabla_s^2 T^s + [K^N \frac{\partial T}{\partial z}]_{-e}^- \\
& - \overline{\rho C}_v V^s \cdot \nabla_s T^s + V^s \cdot \nabla_s \gamma + V_z^s [T C_{p,\tau}]_{-e}^+ + [V_z \rho \tau h_{T,p}]_{-e}^+ \\
& + [V_z \rho (h_{T,\tau} + v) p]_{-e}^+
\end{aligned} \tag{4.19}$$

Esta ecuación contiene contribuciones de volumen y de superficie. Entre las últimas debemos incluir también a la tensión superficial, que equivale en cierto modo a un exceso, en este caso de energía libre. De los cinco términos superficiales que tenemos a la derecha, cuatro de ellos están ligados al transporte convectivo de calor y el restante (que contiene a  $K^T$ ) es conductivo.

Los términos restantes (que indican el salto entre  $-e$  y  $+e$ ) son el nexo entre ambas fases de volumen, mediado por la presencia de la interfaz.

El primero, que mide la discontinuidad de  $(K^N \cdot \partial T / \partial z)$ , representa el salto de la corriente de calor normal a la interfaz. Los restantes tres términos indican asimismo la discontinuidad en las densidades entálpicas cuando dos de las tres variables  $p, \tau$  y  $T$  se mantienen fijas.

Lo que podríamos hacer ahora es discutir la relación que existe entre la ecuación propuesta aquí para la evolución de la energía interna específica y otros desarrollos previos.

Sobre la base de diferentes aproximaciones al problema, Bedeaux et al. (4) y luego Baus y Tejero (5), propusieron diferentes ecuaciones de balance para la energía interfacial de dos líquidos inmiscibles. Baus obtuvo un desarrollo con mayor cantidad de

términos, pero muestra que bajo ciertas condiciones su ecuación se reduce a la de Bedeaux. Sin embargo, a pesar de su generalidad, al compararla con la que hemos presentado (ec.(4.19)) observamos que en aquel tratamiento no se tuvieron en cuenta las siguientes contribuciones:

- a) El calor debido a una no-uniformidad superficial de la entalpía, concretamente el término  $v^{\text{es}} \cdot \nabla_{\text{es}}(\overline{\rho h^{\text{T}}})$  de la ec. (4.10) que aparece explicitado en (4.19) como  $(\overline{\rho C_v} v^{\text{es}} \cdot \nabla_{\text{es}} T^{\text{es}} + v^{\text{es}} \cdot \nabla_{\text{es}} \gamma)$ . Aquí queda claramente de manifiesto la posibilidad de inducir un flujo convectivo por un gradiente térmico superficial aún sin contar con el término debido al gradiente de tensión superficial. Como se recordará, en el capítulo anterior vimos que este último término era el responsable de los así llamados esfuerzos de Marangoni, que Pearson introdujera para explicar esa inestabilidad. Luego, esto aportaría una explicación para comprender la presencia de patrones de flujo convectivo del tipo de Marangoni para aquellos fluidos en que su tensión superficial es aproximadamente constante respecto de las variaciones de temperatura.
- b) La generación de calor debida a una reacción química o a un cambio de fase, dada por el término  $(\rho v_z \tau h_{\text{T,P}})$ .
- c) El flujo calórico debido al "salto" en la presión volumétrica, dado por el último término de la ec.(4.19).

Además nuestra ecuación podría compararse con aquellas empleadas en las inestabilidades de fluidos que se evaporan (14-15). En esta clase de problemas, donde las velocidades se refieren usualmente al sistema baricéntrico (9), sólo se tienen en cuenta las contribuciones debidas al cambio de fase (que indicamos en b)) y el salto en la corriente de calor ( $K^{\text{N}} \partial T / \partial z$ ). Contribuciones similares a las que



hemos obtenido, no aparecen en la literatura consultada.

La conclusión sería entonces que la ec.(4.19) es más general que las derivadas previamente y prevee nuevas fuentes de flujo calórico sobre las cuales pueden ensayarse interpretaciones fenomenológicas plausibles.

Otro resultado que aparece como interesante es el dado por la ec.(4.13) al relacionar el exceso de las densidades de calor específico con el gradiente térmico de tensión superficial. Luego volveremos sobre ella, previo cálculo del calor específico  $\overline{\rho C}$  para una interfaz acuosa.

#### IV.3 CONDUCCION DEL CALOR, DIFUSION Y EFECTOS CRUZADOS

Esta sección la dedicaremos a estudiar el fenómeno que aparece en una mezcla de fluidos cuando la temperatura y la concentración no son uniformes a través del sistema.

No es necesario abundar sobre los procesos de conducción del calor y de difusión de masa, descritos fenomenológicamente por las leyes de Fourier y de Fick respectivamente. Sin embargo cuando se verifican las condiciones enunciadas más arriba acerca de la pérdida de uniformidad en el sistema, aparecen los así llamados efectos "cruzados", observados y caracterizados hacia fines del siglo XIX por Dufour y Soret (16). Haciendo una somera descripción de los mismos, al aplicar un gradiente térmico aparece inducido en el sistema un flujo de materia. Este fenómeno es de difusión térmica y se conoce como efecto Soret, cuando se produce en los líquidos. Claramente no son los gradientes de concentración, como es habitual, los que

motorizan la difusión, de allí la denominación de cruzado que recibe dicho efecto.

También existe el fenómeno recíproco del anterior, es decir aquel en que el flujo de calor aparece a causa de la presencia de gradientes de concentración, y se lo conoce como efecto Dufour.

Los fenómenos descriptos y las ecuaciones que se formularon para explicarlos estaban referidos al seno, es decir al volumen de los fluidos en cuestión. Lo que haremos a continuación es extender los alcances del formalismo preexistente de manera de incorporar de manera explícita la presencia de una región interfacial líquido-vapor. Es razonable suponer que dichos fenómenos cruzados sean particularmente intensos (dependiendo de las características del fluido) en la interfaz, que como ya dijimos en los capítulos previos de esta Tesis, es una zona donde la falta de uniformidad se hace más manifiesta.

Otro aspecto que es importante destacar es que por ser la interfaz anisótropa, estos efectos cruzados deberían en principio ser descriptos dentro de un formalismo tensorial; en la sección precedente de este capítulo, siguiendo este último enfoque, se discutió la ecuación de balance térmico. Sin embargo, y en la búsqueda de mayor simplicidad, analizaremos el fenómeno considerando que los coeficientes fenomenológicos involucrados son escalares.

Por otra parte, y dado que nuestro interés será estudiar una respuesta térmica inusual de la interfaz, se considerará en detalle solamente el efecto Dufour.

Entonces, la ecuación que escribimos es:

$$\rho C_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\text{div } J_q = \text{div} (K \text{ grad } T + \rho_1 \mu_{11}^C T D'' \text{ grad } c_1) \quad (4.20)$$

válida para un proceso a volumen constante que involucra a dos componentes, solvente y soluto (ver ref.(9), pag.277). Además de los coeficientes definidos previamente, aparecen:  $\rho_1$ , densidad del soluto,  $\mu_{1,1}^c = (\partial\mu_1/\partial c_1)$ , donde los símbolos  $c$  y  $\mu$  representan en este caso concentración y potencial químico respectivamente y, por último  $D''$ , el coeficiente de Dufour, que en este análisis se considera un escalar constante.

Repitiendo los pasos que nos condujeron a la ec.(4.19), vale decir integrar ambos miembros de la ec.(4.20) en la dirección  $z$ , en el dominio  $-\epsilon < z < \epsilon$ , se llega a la siguiente expresión:

$$\overline{\rho C}_v \frac{\partial T^S}{\partial t} = \left[ K \frac{\partial T}{\partial z}(z,t) + \rho_1 \frac{\partial \mu}{\partial c_1} D'' \frac{\partial c_1}{\partial z}(z,t) T(z,t) \right]_{-}^{+} \quad (4.21)$$

que pone de relieve, por un lado la presencia de la interfaz por la aparición de cantidades de exceso superficial que le son propias, y por otro la existencia de fases puras adyacentes (indicadas con +/-) en las cuales ha de evaluarse la cantidad encerrada entre barras.

Antes de pasar a la sección siguiente digamos que para completar el par de ecuaciones que se requieren para la resolución completa del problema, es menester escribir una ecuación de tipo difusivo que involucra al efecto Soret, y que permite conocer la evolución temporal de la concentración de soluto. Como se verá a continuación, el problema considerado nos permite omitir dicha ecuación.

#### IV.4 UN COMPORTAMIENTO ATÍPICO EN LA INTERFAZ LIQUIDO-VAPOR

Durante el estudio del comportamiento térmico de la interfaz



líquido-vapor se ha observado un curioso comportamiento cuando el líquido en cuestión es el agua. Ya se conocían efectos estructurales que ocurrían en el volumen de una masa de agua, responsables de propiedades poco comunes, como el aumento de densidad observado a los 4 °C, pero no se tenían reportes de tales manifestaciones relacionadas con propiedades superficiales.

Las observaciones que vamos a describir son debidas a Beaglehole (8) quien empleó medidas del coeficiente de elipticidad, relacionado con la estructura interfacial a través de variaciones locales en el índice de refracción en esa región de transición. Dado que este índice equivale a la respuesta en altas frecuencias de la constante dieléctrica, la que es muy sensitiva a cambios del peso y orientación moleculares, se admite que estas medidas proveen una información muy detallada de las propiedades de la superficie líquida.

Las observaciones de Beaglehole también abarcaron la temperatura de la interfaz, aspecto sobre el cual deseamos focalizar nuestro interés. Concretamente se ubicó un calefactor dentro de una celda experimental que contenía agua en equilibrio con su vapor, de modo que el calentamiento pudiese realizarse desde la fase gaseosa (por encima de la interfaz) o, rotando previamente la celda 180°, desde la fase líquida (por debajo de la interfaz). Cuando se calentaba desde arriba se observó que la elipticidad sufría un brusco cambio de signo, al que seguía una suave relajación hacia un valor de equilibrio cuando cesaba de operar la fuente térmica. Al mismo tiempo la temperatura de la interfaz manifestaba un fuerte incremento por encima del valor observado en el seno del líquido, siendo ambas temperaturas registradas por sendas termocuplas. La eliminación del

pulso térmico provocaba una disminución de la temperatura interfacial que asintóticamente se acercaba al comportamiento de la temperatura del seno del líquido, típicamente difusivo. Lo anómalo de este comportamiento es que por un lado la elipticidad de una interfaz líquido-vapor "normal" debería mantenerse aproximadamente constante y de valor negativo, de acuerdo con observaciones del propio Beaglehole y de otras reportadas en la literatura. Por otra parte la temperatura de la interfaz (vale decir la de un punto macroscópicamente localizado en su espesor) no sigue el comportamiento esperado compatible con una solución de la ecuación de conducción del calor, tal como ocurre en el seno de la masa de agua.

Estos comportamientos atípicos desaparecieron cuando se verificaron dos cambios en el arreglo experimental: a) se desgasó concienzudamente el agua y b) el calentamiento fue realizado desde la fase líquida, es decir desde abajo de la interfaz. Debemos aclarar que la presencia de gases en solución se debía a la técnica empleada para remover impurezas, consistente en la aplicación de una corriente de pequeñas burbujas de gas a través del agua que luego se utilizaba para el experimento. Los gases empleados fueron  $N_2$ , Ar, He y  $CO_2$ .

Las observaciones reportadas fueron muy reproducibles e indican un comportamiento sistemático no atribuible a coincidencias o errores experimentales.

#### IV.5 MODELO TEORICO PROPUESTO Y CALCULO DEL CALOR ESPECIFICO SUPERFICIAL

Hecha la revisión de los hallazgos experimentales de Beaglehole,

en lo que sigue propondremos un modelo teórico que permita explicar el comportamiento observado.

La situación que reviste un interés especial es, como ya se dijo, aquella en que el elemento calefactor está ubicado en la fase gaseosa, por encima de la interfaz. Vamos a suponer que el gas disuelto en el agua está también presente, mezclado con aire, en la zona que macroscópicamente definiríamos como la interfaz. Esto nos permitirá, como veremos más adelante, tener en cuenta efectos cruzados en la fase gaseosa, aunque limitados a una zona próxima a la interfaz. Más allá de esta región de algunas centenas de angstroms podemos pensar que la atmósfera que rodea al calefactor contiene el gas en una dilución casi infinita.

Cuando comienza el calentamiento aparece un flujo térmico en el aire, que, como quedará justificado más adelante, podemos suponer constante, y que finalmente alcanza la interfaz. De acuerdo a lo observado experimentalmente, durante la aplicación del pulso térmico la temperatura de la fase líquida es prácticamente constante, de manera que no resulta arbitrario proponer que el flujo hacia esa región sea casi nulo. De manera que en ese intervalo de tiempo la interfaz se estaría comportando como un sumidero térmico. Desconectada la fuente de calor, parte de la energía acumulada en la interfaz pasa al líquido, cuya temperatura evoluciona con un comportamiento netamente difusivo. Por su parte, la temperatura interfacial comienza entonces a disminuir, hasta que en un tiempo suficientemente largo ambas se aproximan asintóticamente.

Hasta aquí hemos esbozado las condiciones que hemos de imponer al conjunto de ecuaciones diferenciales necesarias para conocer la

evolución en el tiempo de la temperatura de la interfaz.

Para ello, partiendo de la ecuación (4.19) de balance térmico, al suplementarla con la consideración de efectos cruzados en la interfaz, se llega a la ec.(4.21), que en definitiva vamos a emplear.

Se trata de la descripción simplificada de un problema muy complejo en el que estamos incluyendo el efecto Dufour -aparición de un flujo térmico en la interfaz inducido por gradientes de concentración- mas no su recíproco, el efecto Soret; además se han considerado despreciables las variaciones de temperatura y concentración en el plano X-Y y sólo tenemos en cuenta la variación según z.

Ubicado el origen de coordenadas en la posición del calefactor, la interfaz se localiza en  $z=1$ , en tanto que entre barras se indica la variación de la cantidad que ellas delimitan en la transición (gas  $\rightarrow$  líquido). Adviértase que hemos tomado positivo el semieje z que apunta hacia abajo, lo que no representa ninguna dificultad, sobre todo al no incluir el campo gravitatorio.

La capacidad calorífica, cantidad de exceso superficial que aparece en el miembro izquierdo de la ec.(4.21), fue introducida previamente; como propiedad intrínseca de la interfaz, debería depender de sus constituyentes, en este caso agua y nitrógeno disuelto. Pasando al miembro derecho de la ecuación, K representa la componente normal del tensor de conductividad térmica, aquí considerado un escalar.  $\rho_1$  y  $\rho_2$  son las densidades del soluto y el solvente respectivamente, y  $\rho$ , suma de las anteriores, es la densidad total.  $c_1 = \rho_1 / \rho$  es la fracción de masa del soluto,  $c_2$ , el valor correspondiente para el solvente y se verifica que  $c_1 + c_2 = 1$ . En la



región cercana al calefactor se ha asumido que  $c_1 \ll 1$ , es decir que el soluto, en este caso nitrógeno gaseoso, se encuentra en un régimen de alta dilución; sin embargo, a medida que nos aproximamos a la interfaz, la fuerte variación en su concentración es la responsable del efecto Dufour.  $D''$ , el coeficiente asociado al efecto cruzado, es de escaso monto en los líquidos comparado con su valor en gases, para los que es superior en varios órdenes de magnitud.

La ecuación (4.21), a pesar de representar una versión simplificada del caso general, reúne los elementos indispensables que nos permitirán dar una explicación ajustada a los hechos experimentales observados.

Resulta claro al analizarla, que para saber como evoluciona la temperatura en la superficie libre del agua, es menester además conocer la temperatura, la concentración de soluto y sus respectivos gradientes según  $z$ , a ambos lados de la interfaz, es decir en las fases de volumen respectivas. Para no resolver este problema acoplado en su totalidad, debemos realizar algunas aproximaciones, las que obviamente no pueden entrar en contradicción ni desconocer la evidencia experimental que ya detallamos previamente.

Ya se dijo que el calefactor está ubicado en la fase gaseosa, y suponemos que el pulso térmico tiene una duración de  $\tau$  segundos. Dado que el calor es generado por una resistencia eléctrica, si además la suponemos plana, la temperatura en  $z=0$  muestra un comportamiento en el tiempo dado por:

$$T(z=0, t) = a t^{1/2} \quad (4.22)$$

donde  $a$  es una constante que dependerá de las características del medio (ver ref.(17), pags.45 y 56). En realidad la ec.(4.22) es una

condición de contorno para la ecuación de conducción del calor, compatible con la suposición de un flujo de calor constante por unidad de área y de tiempo. Si ahora suponemos que no hay efectos cruzados en la fase gaseosa, -debido a la baja concentración de soluto lejos de la interfaz- la temperatura en función de la posición y del tiempo surge de resolver la ecuación de conducción del calor, considerando que, además de (4.22), ha de verificarse la condición inicial de temperatura cero a tiempo cero. La solución compatible con estas condiciones es:

$$T(z,t) = a t^{1/2} \left[ \exp\left(-\frac{z^2}{4kt}\right) - \frac{z \pi^{1/2}}{2(kt)^{1/2}} \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2(kt)^{1/2}}\right) \right] = \quad (4.23)$$

$$= a (\pi t)^{1/2} \operatorname{ierfc}\left(\frac{z}{2(kt)^{1/2}}\right)$$

válida para un medio semiinfinito, pero que en realidad nos proveerá de la temperatura y su gradiente en  $z=1$ , donde se localiza la interfaz. Aquí hemos supuesto que la presencia de la interfaz esencialmente no modifica el comportamiento térmico de la fase gaseosa, hecho que permite transformar un problema finito, como el que en realidad se plantea, en otro aproximadamente equivalente. La constante  $k$  que aparece en la solución, es la difusividad térmica del aire, también llamada conductividad termométrica.

Para tiempos mayores que  $\tau$  el calefactor está desconectado. A partir de la solución dada por (4.23), por aplicación del teorema de Duhamel, se obtiene la solución para  $t > \tau$  para el dominio  $0 < z < 1$ . Así resulta que:

$$T(z,t) = a (\pi t)^{1/2} \operatorname{ierfc}\left(\frac{z}{2(kt)^{1/2}}\right) -$$

$$- a [\pi(t-\tau)]^{1/2} \operatorname{ierfc}\left(\frac{z}{2(k(t-\tau))^{1/2}}\right) \quad (4.24)$$

Antes de pasar a evaluar el término de Dufour digamos que la contribución que la fase líquida hace al miembro derecho de la ec.(4.21), puede razonablemente ser despreciada. En efecto, en primer lugar dijimos que experimentalmente se comprobó que el flujo en dicha región era de escasa significación durante el intervalo  $0 < t < \tau$ . Una vez desconectada la resistencia eléctrica, deberíamos resolver la ecuación de conducción del calor con las adecuadas condiciones de contorno, para así evaluar el flujo respectivo. Sin embargo, dado que la difusividad térmica del agua es unas cien veces menor que la del aire, podemos ignorar dicha contribución. En segundo término, y como se mencionó más arriba, el coeficiente de Dufour en los líquidos es unas 10<sup>2</sup> veces más pequeño que en los gases, lo que permite no tomar en cuenta dicha contribución.

En suma, dado que sólo la fase gaseosa contribuye apreciablemente, resta calcular la contribución debida al efecto cruzado, que aparece a la derecha de la ec.(4.21).

Uno de los términos que debemos explicitar es el que da la derivada del potencial químico del soluto respecto de su propia concentración, es decir  $(\partial\mu_1/\partial c_1)$ . Suponiendo que se trata de una mezcla ideal de dos componentes que no reaccionan entre sí, tal expresión resulta:

$$\frac{\partial\mu}{\partial c_1} = \frac{RT}{c_1(n_1 - c_1(n_1 - n_2))} \quad (4.25)$$

con R la constante universal de los gases y  $n_i$  la fracción molar de la especie i (9).

Por último, es necesario conocer el gradiente normal de la con-

centración del soluto. Suponiendo que la mezcla sigue un comportamiento ideal, vale la ley de Raoult, de modo que la concentración de nitrógeno varía de la misma forma que la temperatura. Intercambiando en las soluciones dadas por las ecs.(4.23-4) la difusividad térmica  $k$  por la constante de difusión  $D$ , obtenemos el par de soluciones que representan el comportamiento de  $c_1(z,t)$ .

Efectuando una primera integración de la ec.(4.21) obtenemos la temperatura interfacial buscada. Los valores numéricos de los coeficientes que se emplearon para el cálculo son:

$$\begin{aligned} D &= 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{seg} & D'' &= 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{seg } ^\circ\text{K} \\ \rho_1(\text{N}_2) &= 1.3 \times 10^3 \text{ g/cm}^3 & n_2(\text{aire}) &= 28.97 \text{ g/mol} \\ n_1(\text{N}_2) &= 28.02 \text{ g/mol} & k_{\text{aire}} &= 0.2 \text{ cm}^2/\text{seg} \\ l &= 0.7 \text{ cm} \end{aligned}$$

El ajuste entre la curva teórica y la experimental se realizó imponiendo continuidad de la función en  $t=\tau$ , y adecuadas condiciones iniciales y de comportamiento asintótico. Para el intervalo  $0 < t < \tau$ , con  $\tau=87 \text{ seg.}$ :

$$T^S(t=\tau) = 17 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\frac{\partial T^S}{\partial t}(t=\tau) = 0$$

y para  $t > \tau$ :

$$T^S(t=\tau) = 17 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T^S(t=600 \text{ seg}) = 7 \text{ } ^\circ\text{C}$$

La curva resultante del ajuste se muestra en línea llena en la Figura 1, junto a la experimental punteada. El valor del coeficiente  $\bar{\rho}C_v$  obtenido de dicho ajuste es del orden de  $0.4 \text{ cal/cm}^3 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

#### IV.5 CONCLUSIONES

El modelo que acabamos de describir, junto al conjunto de aproximaciones que se fueron realizando, permitieron con las adecuadas ecuaciones diferenciales, obtener un comportamiento de la temperatura interfacial en razonable acuerdo con lo observado experimentalmente. Queda claro que la solución difusiva no explica adecuadamente los hechos registrados por Beaglehole. Otro argumento que puede ensayarse en favor de la consideración de los efectos cruzados sería el siguiente.

El gradiente térmico aplicado al conectar el calefactor induce un gradiente de concentración, que será mayor en la zona interfacial por cuanto allí es donde hay más gas disuelto. Por lo tanto el perfil de concentración del soluto se aparta de su valor de equilibrio, cambiando en consecuencia la masa adsorbida que indicaremos con la letra  $\pi$ . Si ahora comparamos la energía superficial de la mezcla, con la del fluido puro, se encuentra que la diferencia viene dada por:

$$U_m^s - U_p^s = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu \pi}{T} \right) \quad (4.26)$$

donde  $\mu$  y  $\pi$  son el potencial químico y la masa adsorbida del fluido puro, respectivamente (18). En fluidos puros, la energía superficial puede escribirse como:

$$U_p^s = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\gamma}{T} \right) \quad (4.27)$$

y dado que para la mayoría de los fluidos la tensión superficial  $\gamma(T)$  es una función aproximadamente lineal (excepto en el punto crítico), la expresión dada por (4.27) será en general de escasa significación.

Luego, una variación en la masa adsorbida de gas disuelto en la interfaz claramente puede determinar un incremento de la energía superficial de la mezcla, y consecuentemente un comportamiento de la temperatura superficial como el que se observa.

Con lo discutido hasta el momento, creemos que han quedado correctamente explicados los hechos experimentales.

En primer lugar, la consideración de efectos cruzados, en el marco del comportamiento dinámico propuesto en IV.2 y IV.3, permitió describir la evolución de la temperatura superficial. Al respecto digamos que el apartamiento que exhibe la curva teórica de la experimental en el intervalo  $t > \tau$ , se debe seguramente a haber ignorado el flujo presente en el agua, que aunque pequeño hace que la interfaz no sea un sumidero perfecto, tal como se supuso.

En segundo término, y recordando lo dicho en IV.4 en relación a lo observado por Beaglehole al cambiar las condiciones experimentales, digamos que la no aparición de un comportamiento atípico cuando se desgasó el agua o se ubicó el calefactor en su seno, son hechos compatibles con nuestras predicciones. En efecto, si la interfaz no contiene gases disueltos no deberíamos esperar efectos cruzados, con lo que aparece el comportamiento difusivo propio de la fase de volumen. Asimismo al ubicar el elemento calefactor en la fase líquida, dada la poca relevancia del coeficiente de Dufour respectivo, el efecto cruzado no juega un rol de importancia.

Por último, y como epílogo de estas conclusiones, sería importante analizar si a partir del trabajo de Beaglehole realizado solamente con agua, puede inferirse que el comportamiento observado sea exclusivo de la interfaz formada por ese líquido y gases en

solución. A partir de sus observaciones es razonable conjeturar si otros líquidos no podrían llegar a desplegar un comportamiento semejante, a condición de poseer gases adsorbidos en la interfaz. Como todavía, hasta donde sabemos, no se reportaron experiencias hechas en otros líquidos, el interrogante queda planteado.



## LISTA DE ILUSTRACIONES

### Figuras

1. La curva de puntos discontinuos representa la evolución temporal de la temperatura interfacial, de acuerdo al experimento de Beaglehole. La curva teórica de nuestro trabajo aparece en línea llena.

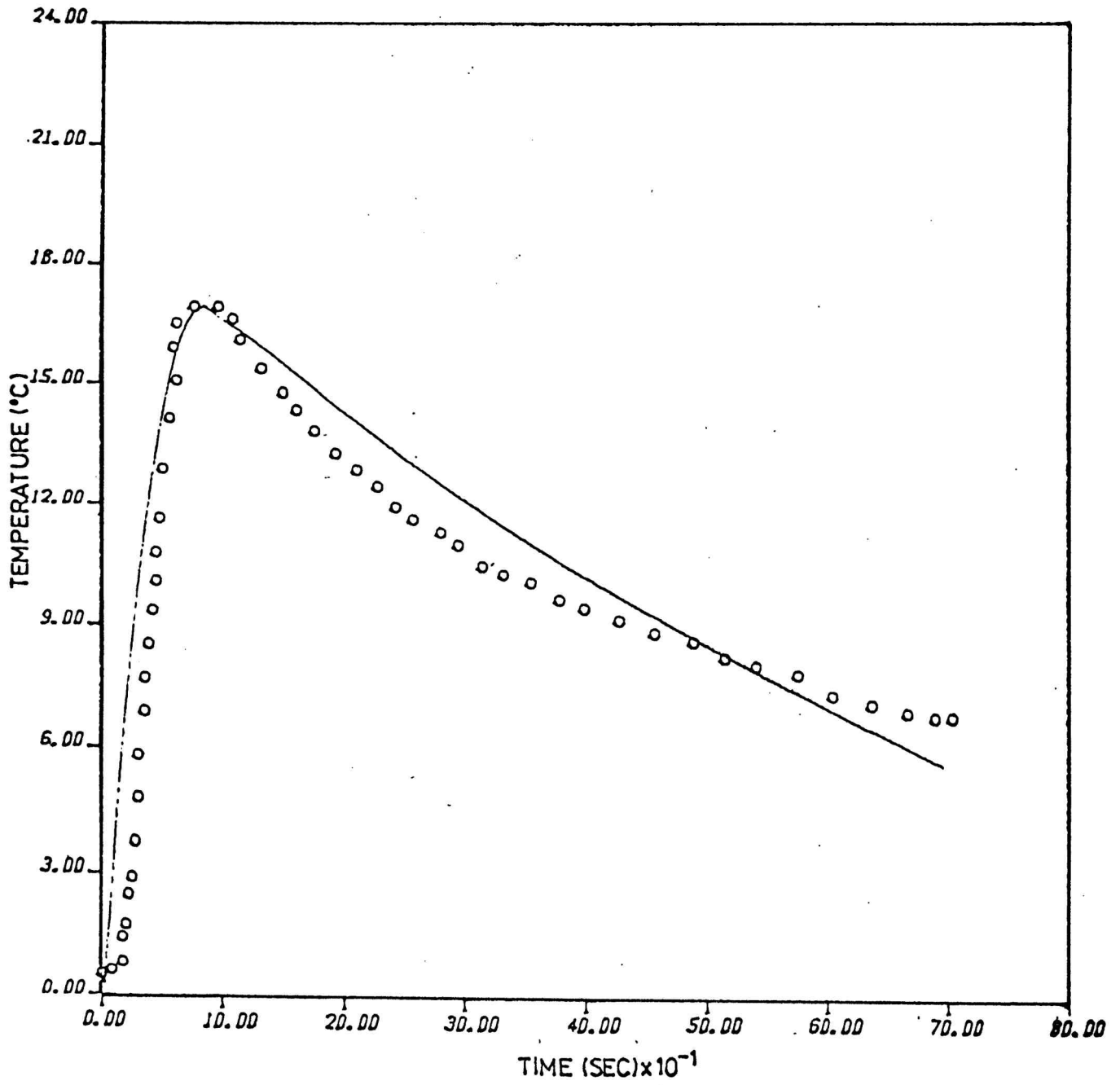


FIGURA 1

Referencias Bibliográficas del Capítulo IV

1. Levich, V.G., (1962), "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ.
2. Scriven, L.E., (1960), Chem. Engng. Sci., 12, 98.
3. Aris, R., (1962), "Vectors, tensors, and the basic equations of fluid dynamics", Prentice-Hall,
4. Bedeaux, D., Albano, A.M. y Mazur, P., (1976), Physica, 82A, 438; Kovac, J., (1977), Physica, 86A, 1.
5. Baus, M. y Tejero, C.F., (1983), J. Chem. Phys., 78, 483.
6. Gatignol, R y Seppecher, P., (1986), J. Méc. Théor. Appl., Ed. especial, 225.
7. Goodrich, F.C., (1981), Proc. R. Soc., A374, 341.  
 , (1981), en "The modern theory of Capillarity to the centennial of Gibbs' theory of capillarity", Goodrich F.C. y Rusanov A.I. Eds., Akademie-Verlag, Berlin.
8. Beaglehole, D, (1987), J. Phys. Chem., 91, 5091.
9. de Groot, S.R. y Mazur, P., (1969), "Non equilibrium thermodynamics", North-Holland, Amsterdam.
10. Rowlinson, J.S. y Widom, B., (1982), "Molecular Theory of Capillarity", Clarendon, Londres.
11. Garazo, A.N., Kuz, V.A. y Vila, M.A., (1987), J. Colloid Interface Sci., 119, 49.
13. Prigogine, P. y Defay R., (1965), en "Chemical thermodynamics", Longmans, Greens & Co. Ltd.
14. Prosperetti, A. y Plesset, M.S., (1984), Phys. Fluids, 27, 1590.
15. Bose, A. y Palmer, H.J., (1983), J. Fluid Mech., 126, 491.

16. Dufour, L.,(1872), Arch. Sci. Phys. Nat., Génova 45, 9;  
,(1873), Ann. Phys., 28, 490.  
Soret, Ch.,(1879), Arch. Sci. Phys. Nat., Génova 2, 48; (1880),  
4, 209;
17. Carslaw, H.S. y Jaeger, J.C.,(1947), en "Conduction of heat in  
solids", Clarendon, Oxford.
18. Ono, S. y Kondo, S.,(1960), en "Encyclopedia of Physics",  
Springer, Berlin.

## V. CONCLUSIONES FINALES

A lo largo de este trabajo se ha realizado el análisis de algunos problemas que involucran la dinámica interfacial, donde aparecieron naturalmente cantidades que llamamos de exceso superficial. En realidad toda la fenomenología considerada es clásica, y si bien los temas analizados distan de ser de 'frontera', creemos que muchos de ellos exigen una revalorización y puesta al día.

Así en el capítulo II, en apretada síntesis podemos decir que se sometió a prueba (realizando un cálculo numérico) una hipótesis que venía siendo utilizada de manera estándar en cálculos hidrodinámicos. Concretamente nos referimos al hecho de asumir como de suave variación los gradientes tangenciales a la interfaz, lo que permite considerarlos constantes y consecuentemente definir cantidades de exceso superficial, al estilo de Goodrich. Esa hipótesis permite escribir las ecuaciones de balance de momento capilar como verdaderas ecuaciones de movimiento para esa región inhomogénea. Una consecuencia de esto es que además de los coeficientes de exceso, quedan definidos los valores interfaciales de las variables relevantes, como velocidad y temperatura, con la dificultad que supone asignar un significado preciso a esta mera definición operativa. En nuestro trabajo, modelizando el comportamiento de la viscosidad de corte en la interfaz, pudimos establecer con precisión una de esas cantidades interfaciales, concretamente la curvatura de la velocidad.

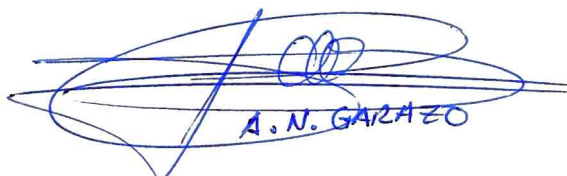
En el capítulo siguiente, y a la luz de un enfoque fe-

nomenclológico de las ecuaciones de balance capilar, a las que incorporamos viscosidades intrínsecamente interfaciales, discutimos la inestabilidad termoconvectiva de Marangoni. Se observa que la presencia de este mecanismo disipativo de energía superficial inhibe la inestabilidad, de lo que se desprende su potencial importancia en el terreno de las aplicaciones tecnológicas, como se discutió en su momento. Como casos particulares se citaron la deposición de pinturas y la manufactura de semiconductores en ambientes de microgravedad.

Por último el cuarto capítulo se consagró a presentar la derivación realizada por Kuz de una nueva ecuación de balance térmico. La incorporación a la misma de efectos cruzados superficiales, conocidos como de Dufour-Soret -en realidad tal es su denominación cuando se manifiestan en el volumen-, fue la clave para alcanzar la explicación del experimento de Beaglehole concerniente al comportamiento atípico de la temperatura interfacial. De resultados de dicha explicación, una predicción interesante es el valor de un calor específico intrínsecamente interfacial, sugiriendo así un método para su determinación experimental.

En relación con futuras investigaciones, una posibilidad es la de utilizar la antedicha condición de contorno térmica en el estudio de las inestabilidades termoconvectivas. Así, resultaría posible mostrar que nuevas fuerzas motoras, e.g. la contribución térmica del gradiente de entalpía superficial complementaría la acción de los gradientes de tensión superficial como iniciadores del fenómeno, en este caso particular de Marangoni. Asimismo se podría investigar la inestabilidad de Rayleigh, incorporando a la discusión esta nueva condición de frontera térmica.

Otra cuestión conexa que se desprende de la experiencia reportada por Beaglehole, es la posibilidad de predecir el comportamiento de la masa adsorbida en la interfaz, para lo cual es necesario escribir correctamente el balance superficial de masa e incorporar al mismo el llamado efecto Soret.



A. N. GAZZEO



