

00362
11,
24



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

LA CONDUCTIVIDAD TERMICA
DE FLUIDOS DENSOS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS
(F I S I C A)
P R E S E N T A :
JORGE OROZCO VELAZCO

MEXICO, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1990



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Índice

Capítulo 1. Introducción.....	1
Capítulo 2. Definición y diversos métodos de evaluación del coeficiente de conductividad térmica.....	4
A) Definición del coeficiente de conductividad térmica.....	4
B) Métodos de correlación empíricos.....	7
C) El principio de estados correspondientes.....	10
D) Teoría cinética.....	11
1. Expresión del coeficiente de conductividad térmica.....	15
2. Método de evaluación de la conductividad térmica.....	17
Capítulo 3. Resultados y discusión.....	20
A) Fluidos puros.....	21
B) Mezclas.....	28
Capítulo 4. Conclusiones.....	31
Apéndice 1. Reglas de mezclado y ecuaciones del método de solución conforme.....	33
Apéndice 2. Teoría cinética.....	36
A) Desarrollo de la función de distribución de pares.....	36
B) Justificación de la elección de d_j^{th}	40
Apéndice 3. El método de Rassaiah-Stell/Mansoori-Canfield.....	41
Bibliografía.....	43

Capítulo 1. Introducción

La gran utilidad que tienen hoy en día los diferentes coeficientes de transporte, tanto en la industria como en la ciencia, hacen imprescindible su conocimiento en todo estado termodinámico. Es claro que la evaluación de estos coeficientes a través de técnicas experimentales no es práctica debido, en gran parte, a la amplia variedad de sistemas que pueden ser estudiados. En consecuencia se han desarrollado diversos métodos alternativos para su evaluación.

Uno de estos métodos, utilizado principalmente en ingeniería, consiste en el ajuste de curvas a datos experimentales. Una revisión de los mejores ajustes está dada en [1]. Una desventaja de este método es la aplicabilidad de las ecuaciones encontradas, ya que estas solo son aplicables en intervalos de temperatura y presión reducidos, y en ocasiones solo para fluidos puros.

Un segundo método fue desarrollado por Hanley y Ely basados en el principio de estados correspondientes [2,3]. Este método requiere de una gran cantidad de información termodinámica, puesto que necesita una ecuación de estado para el sistema de referencia, al igual que una ecuación para el coeficiente de transporte del sistema de referencia que se desea evaluar. Los mejores resultados de este método se obtienen cuando se aplica a fluidos no polares.

Otros métodos involucran los resultados de la teoría cinética de un gas de esferas duras denso. Entre estos métodos se encuentra la llamada teoría modificada de Enskog (MET) [4,5]. Esta es una modificación *ad hoc* de la teoría de Enskog, a fin de incluir la parte atractiva del potencial intermolecular. Para ello es necesario conocer el segundo coeficiente del virial así como su derivada con respecto a la temperatura.

Además de MET existe otra opción para calcular los coeficientes de transporte, solo que esta se basa en los resultados de la teoría revisada de Enskog (RET) [6]. Esta alternativa se basa en lo siguiente. Se conoce que las propiedades de los fluidos densos dependen fuertemente de la parte repulsiva del potencial. Es de esperar entonces que si modelamos a un fluido real por uno de esferas duras, con un diámetro

adecuado, se puedan obtener resultados satisfactorios en la evaluación de diversas cantidades termodinámicas. Esto puede aplicarse también en el cálculo de los coeficientes de transporte de fluidos densos [7,8,9] tomando las expresiones de los coeficientes de transporte obtenidos de RET. Al método de calcular los coeficientes de transporte mediante el razonamiento anterior se le llama EDRET.

Una teoría de esferas duras como EDRET no toma en cuenta la correlación de velocidades de las partículas del fluido. A fin de tomar en cuenta este efecto Dymond [10] comparó los resultados obtenidos por dinámica molecular con los obtenidos de la teoría cinética aplicados a gases nobles. De esta forma se puede conocer como influye la correlación de velocidades en los diferentes coeficientes de transporte.

Ahora bien, en este trabajo estamos interesados de manera particular en la conductividad térmica, λ , de fluidos densos. Este coeficiente está relacionado con el transporte de calor, el cual, para fluidos poliatómicos, se lleva a cabo a través de los grados de libertad internos así como por el movimiento traslacional de las moléculas. Desafortunadamente no hay un método directo que permita conocer la expresión para la conductividad térmica de un fluido poliatómico a altas densidades. Sin embargo, existe una proposición [4] para generalizar a altas densidades los resultados de la conductividad térmica obtenidos para el límite diluido. La aplicación de esta proposición es reportada solo para fluidos puros [4].

El propósito del presente trabajo es el de mostrar la utilidad de EDRET para el cálculo de la conductividad térmica tomando en cuenta la generalización a altas densidades. De igual modo, aplicamos este método en mezclas, con una regla de mezclado para la contribución de los grados de libertad internos.

Al contrario que en otros trabajos [9], nuestros resultados los comparamos contra datos experimentales y no solo contra curvas ajustadas a datos experimentales.

En la primera parte del capítulo 2 se precisa la diferencia entre los coeficientes de conductividad térmica para mezclas manejados por los experimentales, la conductividad térmica de estado uniforme y la de estado estacionario. Esto con el fin de comparar correctamente los valores experimentales con los obtenidos teóricamente. Se incluye también algunos de los resultados empíricos propuestos para la

conductividad térmica, así como el método desarrollado por Hanley y Ely. Por último se dan las expresiones de la conductividad térmica, para fluidos puros y mezclas, necesarias para EDRET, así como el método de evaluación utilizado en esta técnica.

Los resultados obtenidos en el estudio con fluidos puros y mezclas binarias se presenta y discute en el capítulo 4. Mientras que en el capítulo 5 se presentan las conclusiones de este estudio.

Capítulo 2. Definición y diversos métodos de evaluación del coeficiente de conductividad térmica.

El coeficiente de conductividad térmica está ligado con el intercambio de calor en un sistema a través de la ley de Fourier. Sin embargo, como se hará notar posteriormente, en el caso de mezclas existen diversos flujos de calor con los que se puede relacionar a este coeficiente. De esta forma se pueden definir diversos coeficientes de conductividad térmica dependiendo de las condiciones experimentales. Todo esto se expondrá en el marco de la termodinámica irreversible lineal.

Los resultados de Eucken en la evaluación de la conductividad térmica se presentan también en este capítulo, así como intentos adicionales que surgieron para generalizar estos resultados. Además se presenta, de manera somera, el método desarrollado por Ely y Hanley para la evaluación de la conductividad térmica. Por último se presenta la expresión para la conductividad térmica obtenida de la teoría revisada de Enskog, y se muestra el método de evaluación del coeficiente de conductividad térmica que se propone en este trabajo.

A) Definición del coeficiente de conductividad térmica.

El intercambio de calor en un fluido está descrito por el vector de flujo de calor, \vec{j}_q , que aparece en la ecuación de balance de la energía interna (11).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) = -\frac{\partial}{\partial x} \left[\vec{j}_q + \rho u \hat{u} \right] - \mathbb{P} : \frac{\partial \hat{u}}{\partial x} \quad (1)$$

donde ρ es la densidad del sistema, u es la densidad de energía interna, \hat{u} es la velocidad hidrodinámica y \mathbb{P} es el tensor de esfuerzos. La ecuación anterior es válida en ausencia de fuerzas externas. En lo que se expondrá a continuación se tomará al fluido en reposo.

Para el caso de un fluido puro, el coeficiente de conductividad térmica, λ , está definido a través de la ley de Fourier

$$\vec{j}_q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r}$$

Sin embargo, para el caso de mezclas, debido a la naturaleza vectorial de los flujos de masa y del flujo de calor, estos se encuentran acoplados [11]. De esta forma, la ecuación constitutiva para el flujo de calor viene dada como una función de los gradientes de temperatura y de concentración. De igual forma para el flujo de masa.

Adicionalmente al flujo de calor que aparece en (1) se define uno nuevo para el caso de las mezclas, el cual difiere del primero en el transporte de calor convectivo. Este nuevo flujo está expresado por

$$\vec{j}'_q = \vec{j}_q - \sum_{k=1}^{n-1} (A_k - A_n) \vec{j}_k \quad (2)$$

donde A_k es la entalpía específica parcial del componente k de la mezcla y \vec{j}_k es el flujo de masa de este componente. La definición de este nuevo flujo de calor está dada por los primeros n-1 flujos de masa debido a que estos no son independientes [11].

Por otra parte, cuando se tiene un sistema donde la densidad puede considerarse como uniforme, la ecuación (1) puede escribirse de la siguiente forma, para una mezcla binaria,

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial r} \cdot \vec{j}'_q \quad (3)$$

mientras que la ecuación de conservación de masa queda de la siguiente forma

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial r} \cdot \frac{\vec{j}_1}{\rho}$$

c_p es la capacidad calorífica específica del sistema a presión constante y c_1 es la fracción de masa del componente 1. Como puede notarse de la ecuación (3), la cantidad que puede evaluarse experimentalmente, bajo las condiciones anteriores, es \vec{j}'_q y no \vec{j}_q . Debido a esto es más razonable escribir una ecuación constitutiva con respecto a \vec{j}'_q . Esta ecuación se escribe de la siguiente forma,

$$\vec{j}'_q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} - \rho_1 T D_{11}^c \frac{\partial c_1}{\partial r} \quad (4)$$

mientras que para el flujo de masa del componente 1 está dado por

$$\dot{J}_1 = -\rho c_1 c_2 D' \frac{\partial T}{\partial r} - \rho D \frac{\partial c_1}{\partial r} \quad (5)$$

ρ_1 es la densidad de masa del componente 1, $\rho = \rho_1 + \rho_2$, μ_{11}^c es la derivada del potencial químico del componente 1 con respecto a la fracción de masa del mismo componente. λ es el coeficiente de conductividad térmica, D'' es el coeficientes de Dufour, D' es el coeficiente de difusión térmica y D es el coeficiente de difusión. Este par de ecuaciones definen los diferentes coeficientes que aparecen en ellas.

Por otra parte, en determinaciones experimentales [12] del coeficiente de conductividad térmica de mezclas fluidas se toma en cuenta lo siguiente. La aparición de un gradiente de temperatura dará como resultado no solo un flujo de calor, sino adicionalmente se producirán flujos de masa. Estos flujos inducirán gradientes de concentración. Estos gradientes darán una contribución adicional a los flujos de masa que existe debido al gradiente de temperatura. Eventualmente se alcanzará un estado estacionario donde los flujos de masa netos se anularán. Esto nos indica que para este estado los gradientes de concentración no serán independientes del gradiente de temperatura.

El anterior hecho nos conduce a definir dos clases de coeficientes de conductividad térmica, uno para una mezcla uniforme, y otro para un estado estacionario. De esta forma las relaciones para las ecuaciones constitutivas quedan expresadas de la siguiente forma

$$\dot{J}'_q = -\lambda_0 \frac{\partial T}{\partial r} \quad \left[\frac{\partial c_1}{\partial r} \right] = 0$$

$$\dot{J}'_q = -\lambda_\infty \frac{\partial T}{\partial r} \quad \dot{J}_1 = 0$$

Al utilizar la ecuación (5) con la condición $\dot{J}_1 = 0$ se tiene

$$\frac{\partial c_1}{\partial r} = -c_1 c_2 \frac{D'}{D} \frac{\partial T}{\partial r}$$

Al utilizar este hecho en (4) y que $D' = D''$ [11], la expresión para el flujo de calor \dot{J}'_q queda de la siguiente forma

$$\dot{J}'_q = \left(\lambda_0 - c_1 c_2 \rho_1 \mu_{11}^c T \frac{(D')^2}{D} \right) \frac{\partial T}{\partial r}$$

Así, la expresión para el coeficiente de conductividad térmica en estado estacionario es

$$\lambda_{\infty} = \lambda_0 - c_s c_p \rho_s \mu_{ss}^c T \frac{(D')^2}{D}$$

Entonces, si bien para fluidos puros la definición del coeficiente de conductividad térmica es clara, para el caso de mezclas debe de considerarse la diferencia entre el coeficiente de conductividad térmica de una mezcla uniforme, λ_0 , y la conductividad térmica de una mezcla en estado estacionario, λ_{∞} .

B) Métodos de correlación empíricos

Cuando se considera un fluido puro de esferas duras en el límite diluido, las expresiones para la viscosidad y la conductividad térmica obtenidas de la ecuación de Boltzmann, en la primera aproximación de Sonine, tienen la siguiente forma [5]

$$\eta_0 = \frac{5(\pi m k_B T)^{1/2}}{16\pi\sigma^2}$$

$$\lambda_0 = \frac{75(\pi m k_B T)^{1/2} k_B}{64\pi m \sigma^2} \quad (6)$$

donde m es la masa de las partículas, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura del fluido y σ el diámetro de las partículas del fluido. La capacidad calorífica específica a volumen constante de un fluido de esferas duras es $c_v = 3k_B/2m$, por lo que la conductividad térmica puede entonces reescribirse como

$$\lambda_0 = 2.5\eta_0 c_v \quad (7)$$

Al cociente $\lambda_0/\eta_0 c_v$ se le conoce como factor de Eucken.

La relación anterior se cumple de manera muy satisfactoria para gases nobles en un intervalo de temperaturas que van de 20 a 1000 K. Pero para otra clase de fluidos esto no es válido, siendo el valor del factor de Eucken algo menor a 2.5.

Para corregir esta situación, Eucken propuso una separación de la capacidad calorífica en dos partes, una que contuviera la contribución por la energía de traslación, $c_{v, tr}$, y otra la contribución debida a la energía de los grados de libertad internos, $c_{v, int}$. Con esta

consideración se obtiene [13]

$$\lambda_0 = (15R/4M + f_{int} c_{v,int}) \eta_0$$

donde se ha incluido el factor 2.5 para mantener los resultados para gases nobles y se ha tomado $c_{v,lr} = 3R/2M$, valor que se tiene para esferas duras. Si $c_{v,int}$ se iguala a $c_v - c_{v,lr}$, se tiene

$$\lambda_0 = (15R/4 + f_{int}(C_v - 3R/2)) \eta_0 / M$$

donde $C_v = Mc_v$. Eucken eligió $f_{int} = 1$ que da como resultado

$$\lambda_0 = (C_v + 9R/4) \eta_0 / M = (C_v + 4.47) \eta_0 / M$$

Esta ecuación es conocida como correlación de Eucken para gases poliatómicos.

Se ha propuesto una elección alternativa para f_{int} [5]. En esta elección se sugiere que las moléculas con estados de energía internos excitados diferentes pueden considerarse como especies químicas diferentes, siendo la transferencia de energía total entonces análoga a un proceso difusivo. Esta sugerencia da como resultado la siguiente forma para el factor de los grados internos

$$f_{int} = M \rho D_0 / \eta_0$$

donde ρ es la densidad molar del sistema y D_0 es el coeficiente de autodifusión en el límite diluido. Las expresiones para el límite diluido de la viscosidad cortante y de la autodifusión, en la primera aproximación de Sonine, para un potencial diferente del de esfera dura, son [5]

$$\eta_0 = \frac{5(\pi m k_B T)^{1/2}}{16 \rho \sigma^2 \Omega^{(2,2)*}}$$

$$D_0 = \frac{3(\pi m k_B T)^{1/2}}{8 M \rho \sigma^2 \Omega^{(1,1)*}}$$

donde $\Omega^{(1,1)*}$ y $\Omega^{(2,2)*}$ son integrales de colisión. El cociente para f_{int} con las expresiones anteriores da como resultado

$$f_{int} = 6A^* / 5$$

siendo $A^* = \Omega^{(2,2)*} / \Omega^{(1,1)*}$. Se sabe que esta relación no depende de la temperatura. Una aproximación a la relación anterior da como resultado un valor de 1.32, con lo cual

$$\lambda_0 = (1.32C_v + 3.52)\eta_0/M \quad (8)$$

A esta ecuación se la conoce como correlación modificada de Eucken.

Si bien esta propuesta para el factor f_{lm} parece arbitraria, puede demostrarse, a partir de la teoría cinética de gases poliatómicos [14] desarrollada por Wang Chang-Uhlenbeck-de Boer, que este resultado es válido cuando el intercambio de energía entre los grados de libertad internos y los grados traslacionales es nulo. Cuando este intercambio es pequeño pero no despreciable, Mason y Monchick [15] obtuvieron la siguiente expresión

$$\lambda_0 M / \eta_0 = 1.32C_v + 3.52 - 0.886C_{rot} / Z_{rot} \quad (9)$$

donde Z_{rot} es el número de colisiones necesarias para intercambiar un cuanto de energía rotacional con la traslacional y C_{rot} es la contribución a la capacidad calorífica por los grados de rotación.

La relación anterior no toma en cuenta otros factores, como puede ser la rotación de las moléculas. Este factor es considerado por Bromley [16] en una expresión análoga a la de Eucken. Sin embargo, su análisis requiere una información termodinámica mayor. Se han propuesto diversas consideraciones adicionales para la separación de las diversas contribuciones a la conductividad térmica, pero con una limitante, se necesita conocer la estructura de las mismas moléculas, entre otros datos. Un resumen de estas propuestas se encuentra elaborado en [1].

Todo lo anterior es válido en el límite diluido. Para el límite de altas densidades no se cuenta con un análisis teórico de este estilo. Sin embargo, existe una propuesta para generalizar estos resultados a altas densidades, esta propuesta será examinada al final del capítulo.

Por otra parte, basados en el principio de estados correspondientes y en el hecho de que la conductividad térmica residual es función solo de la densidad, Stiel y Thodos proponen la siguiente relación [17]

$$(\lambda - \lambda_0) \Gamma Z_c = \begin{cases} (14.0 \cdot 10^{-8}) (\exp[0.535\rho_r] - 1) & \rho_r < 0.5 \\ (13.1 \cdot 10^{-8}) (\exp[0.67\rho_r] - 1.069) & 0.5 < \rho_r < 2.0 \\ (2.97 \cdot 10^{-8}) (\exp[1.155\rho_r] + 2.016) & 2.0 < \rho_r < 2.8 \end{cases}$$

donde $\Gamma = T_c^{1/6} M^{1/2} / \rho_c^{2/3}$, λ es la conductividad de un fluido denso, λ_0 es el valor de la conductividad térmica en el límite diluido, el subíndice c indica valores en el punto crítico, Z_c es la compresibilidad y ρ_r es la densidad reducida (densidad/densidad crítica).

Lo anterior es válido para fluidos puros, y no existe actualmente un método empírico para calcular la conductividad térmica de mezclas densas, aunque sí lo hay para mezclas diluidas [1].

C) El principio de estados correspondientes

Existe un método para calcular la conductividad térmica de mezclas fluidas basado en el método de estados correspondientes desarrollado por Hanley y Ely [3]. Adicionalmente se desarrolló un programa que es conocido como TRAPP y que puede adquirirse de manera sencilla [4].

En este método, al igual que en la correlación de Eucken, se considera a la conductividad térmica como la suma de dos términos, uno que da la contribución por la energía traslacional, λ' , y el otro que da la contribución debida a los grados de libertad internos, λ'' , es decir,

$$\lambda = \lambda' + \lambda''$$

En el caso de una mezcla, la contribución traslacional se iguala a la contribución traslacional de un fluido puro hipotético, es decir,

$$\lambda'_{m_{e,z}}(\rho, T) \equiv \lambda'_x(\rho, T)$$

Para un fluido puro, este coincide con el fluido puro hipotético. A su vez, este fluido hipotético se iguala al de un fluido de referencia siguiendo el principio de estados correspondientes

$$\lambda'_x(\rho, T) \equiv \lambda'_o(\rho_o, T_o) F_\lambda$$

donde el subíndice o indica el fluido de referencia y

$$F_\lambda = \left(\frac{M_o}{M_x} \right)^{1/2} f_{x,o}^{1/2} \delta_{x,o}^{-2/3}$$

La temperatura equivalente, T_o , y densidad equivalente, ρ_o , para el fluido de referencia se definen por las relaciones

$$\rho_o = \rho \delta_{x,o}$$

$$T_o = T / f_{x,o}$$

Tanto $f_{x,o}$ como $\delta_{x,o}$ tienen que ver con los factores de forma. Las reglas de mezclado utilizadas para calcular las diversas cantidades, así como las expresiones para los factores de forma están dadas en el apéndice 1. Como fluido de referencia Ely y Hanley utilizaron al metano.

la ecuación que utilizaron se presenta también en el apéndice 1.

Para la contribución de los grados internos se considera la misma forma que aparece en la correlación de Eucken, es decir,

$$\lambda''_{\alpha} = 1.32(C_{p,\alpha}^{\circ} - 5R/2)\eta_{\alpha}^{\circ}/M_{\alpha}$$

donde el subíndice α indica el componente de la mezcla, M_{α} es su peso molecular, η_{α}° es el valor de la viscosidad cortante en el límite diluido, $C_{p,\alpha}^{\circ}$ es la capacidad calorífica a presión constante para el límite diluido. Para mezclas, λ''_{mez} la calculan por medio de la relación empírica de Li [18],

$$\lambda''_{mez}(T) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} x_{\alpha} x_{\beta} \lambda''_{\alpha\beta} \quad (10.a)$$

donde

$$(\lambda''_{\alpha\beta})^{-1} = 2[(\lambda''_{\alpha})^{-1} + (\lambda''_{\beta})^{-1}] \quad (10.b)$$

x_{α} es la composición del componente α . Debe enfatizarse el hecho de que la suposición de que la contribución de los grados internos a la conductividad térmica no depende de la densidad debe ser poco satisfactoria [2].

Como se ha mencionado, para calcular la conductividad térmica se debe conocer también una ecuación para la contribución traslacional a la conductividad térmica, $\lambda'_{0}(\rho_{0}, T_{0})$, como función de la densidad y la temperatura para el fluido de referencia. Esta ecuación se encuentra en el apéndice 1. De esta forma, la conductividad térmica de una mezcla queda expresada como

$$\lambda_{mez}(\rho, T) = \lambda'_{0}(\rho_{0}, T_{0}) F_{\lambda} X_{\lambda} + \lambda''_{mez}(T)$$

donde

$$X_{\lambda} = \left\{ \left[1 - \frac{T_x}{T_{x,0}} \left(\frac{\partial f_{x,0}}{\partial T_x} \right)_{v_x} \right] \frac{Z_{0,x}^c}{Z_x^c} \right\}^{1/2}$$

D) Teoría cinética.

Una alternativa para el cálculo de los coeficientes de transporte está dada por las expresiones de estos obtenidas en la teoría cinética. En nuestro caso nos interesa el límite de altas densidades, y para ello

utilizaremos la ecuación de Enskog [6]. Esta ecuación describe la evolución de la función de distribución, $f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t)$, de un sistema de esferas duras. La expresión de la ecuación de Enskog, para una mezcla de n componentes, en ausencia de fuerzas externas, es

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right] f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t) = \sum_{j=1}^n \iint (\hat{e} \cdot \hat{p}) \Theta(\hat{e} \cdot \hat{p}) \sigma_{ij}^2 \cdot \left[g_{ij}(\vec{r}, \vec{r} + \sigma_{ij} \hat{e} | \{n_k\}) f_i(\vec{r}, \vec{v}_i', t) f_j(\vec{r} + \sigma_{ij} \hat{e}, \vec{v}_j', t) - g_{ij}(\vec{r}, \vec{r} - \sigma_{ij} \hat{e} | \{n_k\}) f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t) f_j(\vec{r} - \sigma_{ij} \hat{e}, \vec{v}_j, t) \right] d\hat{e} d\hat{v}_j \quad (11)$$

donde \hat{e} es un vector unitario que une los centros de las partículas i y j en el momento de la colisión, \hat{p} es la velocidad relativa, $\vec{v}_j - \vec{v}_i$, \vec{v}_i es la velocidad de la partícula i , $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$, siendo σ_i el diámetro de las partículas del componente i . Θ es la función escalón de Heaviside y $g_{ij}(\vec{r}, \vec{r} - \sigma_{ij} \hat{e} | \{n_k\})$ es la función de distribución radial de dos esferas duras, una del componente i y otra del componente j , separadas una distancia σ_{ij} , siendo esta una funcional de las densidades de todos los componentes. Las velocidades primadas representan las velocidades de la colisión restitutiva, las cuales están conectadas con las velocidades de la colisión directa, \vec{v}_i y \vec{v}_j , por las siguientes relaciones

$$\vec{v}_i' = \vec{v}_i + 2M_{ij}(\hat{e} \cdot \hat{p})\hat{e}$$

$$\vec{v}_j' = \vec{v}_j - 2M_{ij}(\hat{e} \cdot \hat{p})\hat{e}$$

donde $M_{ij} = m_i / (m_i + m_j)$, m_i es la masa de las partículas del componente i .

A partir de la ecuación de Enskog pueden obtener las ecuaciones de conservación hidrodinámicas, siendo este el punto de partida para poder relacionar los resultados de la teoría cinética con la termodinámica irreversible lineal [19]. Estas se obtienen al multiplicar (11) por 1 , $m_i \vec{v}_i$ o $m_i v_i^2/2$ e integramos sobre $d\vec{v}_i$ para obtener las siguientes ecuaciones:

i) ecuación de continuidad

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot \left[\vec{j}_i / m_i + n_i \vec{u} \right] = 0$$

o al multiplicar por m_i y sumar sobre i ,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot (\rho \vec{u}) = 0$$

el flujo de masa se define como

$$\hat{J}_i = \int f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t) m_i \vec{v}_i d\vec{v}_i; \quad (12)$$

ii) ecuación de movimiento

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{u}) + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot [P + \rho \vec{u} \vec{u}] = 0$$

donde el flujo de momento está dado por

$$P = P^a + P^c$$

$$P^a = \sum_{i=1}^n \int m_i \vec{v}_i \vec{v}_i f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t) d\vec{v}_i$$

$$P^c = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{1}{2} m_i \sigma_{ij}^a \iiint \int_0^1 (\hat{e} \cdot \hat{\rho}) \Theta(\hat{e} \cdot \hat{\rho}) \hat{e} (\vec{v}_i - \vec{v}_j)$$

$$f_i(\vec{r} + \lambda \sigma_{ij} \hat{e}, \vec{v}_i, \vec{r} + (1-\lambda) \sigma_{ij} \hat{e}, \vec{v}_j, t) d\vec{v}_i d\vec{v}_j d\hat{e} d\lambda;$$

iii) ecuación de la temperatura

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{2} \rho u^2 + \frac{3}{2} n k_B T \right] + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot \left[\hat{J}_q + \left[\frac{1}{2} \rho u^2 + \frac{3}{2} n k_B T \right] \vec{u} + P \cdot \vec{u} \right] = 0$$

siendo el flujo calor

$$\hat{J}_q = \hat{J}_q^a + \hat{J}_q^c \quad (13a)$$

$$\hat{J}_q^a = \sum_{i=1}^n \int \frac{1}{2} m_i v_i^2 \vec{v}_i f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t) d\vec{v}_i \quad (13b)$$

$$\hat{J}_q^c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n m_i \sigma_{ij}^a \iiint \int_0^1 (\hat{e} \cdot \hat{\rho}) \Theta(\hat{e} \cdot \hat{\rho}) (\vec{v}_i - \vec{v}_j) \cdot (\vec{v}_i - \vec{v}_j)$$

$$f_i(\vec{r} + \lambda \sigma_{ij} \hat{e}, \vec{v}_i, \vec{r} + (1-\lambda) \sigma_{ij} \hat{e}, \vec{v}_j, t) d\vec{v}_i d\vec{v}_j d\hat{e} d\lambda \quad (13c)$$

En las anteriores ecuaciones se han utilizado las siguientes definiciones, para la densidad numérica del i-ésimo componente

$$n_i(\vec{r}, t) = \int f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t) d\vec{v}_i,$$

para la velocidad hidrodinámica

$$\rho(\vec{r}, t) \vec{u}(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^n \int f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t) m_i \vec{v}_i d\vec{v}_i,$$

para la energía

$$\frac{3}{2} n(\vec{r}, t) k_B T(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^n \int f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t) \frac{1}{2} m_i v_i^2 d\vec{v}_i$$

donde

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^n n_i n_i(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^n \rho_i(\vec{r}, t)$$

$$\vec{v}_i = \vec{v}_i - \vec{u}(\vec{r}, t)$$

La densidad numérica total, n , se obtiene al sumar las densidades numéricas de los componentes de la mezcla.

Ahora bien, aunque la solución más general de la ecuación de Enskog no es conocida, se puede aplicar el método de solución de Chapman-Enskog para determinar los diferentes coeficientes de transporte [20]. Este método se aplica para tiempos hidrodinámicos, de tal forma que ya han tenido lugar un gran número de colisiones, por lo cual $f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t)$ dependerá del tiempo de manera implícita a través de las densidades locales, la velocidad hidrodinámica y la temperatura, es decir

$$f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t) \longrightarrow f_i(\vec{r}, \vec{v}_i | \{n_k(\vec{r}, t)\}, \vec{u}(\vec{r}, t), T(\vec{r}, t))$$

Se propone entonces un desarrollo en serie de la función de distribución, es decir,

$$f_i(\vec{r}, \vec{v}_i | \{n_k\}, \vec{u}, T) = \sum_{l=0}^{\infty} \mu^l f_i^{(l)}(\vec{r}, \vec{v}_i | \{n_k, \vec{u}, T\})$$

Como en el caso de la ecuación de Boltzmann [5], la aproximación de orden cero da como resultado una maxwelliana

$$f_i^{(0)} = n_i \left[\frac{m_i}{2\pi k_B T} \right] \exp \left\{ -\frac{m_i (\vec{v}_i - \vec{u})^2}{2k_B T} \right\}$$

Para la aproximación de primer orden se toma una expresión de la siguiente forma

$$f_i = f_i^{(0)} [1 + \epsilon_i]$$

Al sustituir en (11) y tomar los siguientes desarrollos, consistentes a primer orden,

$$f_i(\vec{r} \pm \vec{\sigma}_{ij}, \hat{e}, \vec{v}_i, t) = f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t) \pm \sigma_{ij} \hat{e} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t)$$

$$g_{ij}(\vec{r}, \vec{r} \pm \sigma_{ij} \hat{e} | \{n_k\}) = g_{ij}^{(0)}(\sigma_{ij}; \{n_k(\vec{R}, t)\})$$

$$+ \sum_{j=1}^n (\vec{r}' - \vec{R}) \cdot \frac{\partial n_j(\vec{R}, t)}{\partial \vec{r}} \cdot \frac{\partial g_{ij}(\vec{r}, \vec{r} \pm \sigma_{ij} \hat{e} | \{n_k\})}{\partial n_j(\vec{r}', t)} \Big|_{(\vec{r}=\vec{R})}$$

$$= \bar{g}_{ij}^{\text{eq}}(\sigma_{ij}; (n_k(\vec{R}, t))) + \sum_{i=1}^n I_i^{\pm}$$

se obtiene el siguiente resultado

$$f_i^{(0)} \left[K_i \hat{v}_i \cdot \frac{\partial \ln T}{\partial \vec{r}} \left[\frac{m_i v_i^2}{2k_B T} - \frac{5}{2} \right] + K_i' \frac{m_i}{k_B T} (\hat{v}_i \hat{v}_i - \frac{1}{3} v_i^2 \mathbb{1}) : \frac{\partial \hat{u}}{\partial \vec{r}} + \frac{2}{3} K_i'' \left[\frac{m_i v_i^2}{2k_B T} - \frac{5}{2} \right] \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot \hat{u} + \hat{d}_i \cdot \hat{v}_i \right] = \sum_{j=1}^n \sigma_{ij}^2 \bar{g}_{ij}^{\text{eq}} \iiint (\hat{e} \cdot \hat{\rho}) \Theta(\hat{e} \cdot \hat{\rho}) f_i^{(0)} f_j^{(0)} (\delta_i' + \delta_j' - \delta_i - \delta_j) d\hat{v}_j d\hat{e} \quad (14)$$

donde

$$K_i = 1 + \frac{8\pi}{5} \sum_{j=1}^n \sigma_{ij}^2 n_j \frac{m_i m_j}{(m_i + m_j)^2} \bar{g}_{ij}^{\text{eq}} \quad (15.a)$$

$$K_i' = 1 + \frac{8\pi}{15} \sum_{j=1}^n \sigma_{ij}^2 n_j \frac{m_j}{(m_i + m_j)} \bar{g}_{ij}^{\text{eq}} \quad (15.b)$$

$$K_i'' = 1 + \frac{4\pi}{3} \sum_{j=1}^n \sigma_{ij}^2 n_j \frac{m_j}{(m_i + m_j)} \bar{g}_{ij}^{\text{eq}} - \frac{p^{\text{MS}}}{nk_B T} \quad (15.c)$$

$$p^{\text{MS}} = k_B T (n - \frac{2}{3} \pi \sum_{i,j} \sigma_{ij}^2 n_i n_j)$$

y para la fuerza de difusión tenemos

$$\hat{d}_i = \sum_{j=1}^n (\delta_{ij} + \frac{4}{3} \pi n_j \sigma_{ij}^2 \frac{m_i}{m_i + m_j} \bar{g}_{ij}^{\text{eq}}) \frac{\partial \ln T}{\partial \vec{r}} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial \mu_i}{\partial \vec{r}} - \frac{m_i}{\rho k_B T} \frac{\partial p^{\text{MS}}}{\partial \vec{r}}$$

Las fuerzas de difusión no son independientes ya que se tiene

$$\sum_i \hat{d}_i = 0 \quad (16)$$

Al comparar la ecuación integrodiferencial (14) para \bar{g} con la correspondiente que se obtiene para la ecuación de Boltzmann [5] se encuentra una similitud. La diferencia estriba en el término que contiene la divergencia de la velocidad hidrodinámica, que no aparece en la de Boltzmann, además de los factores definidos por (15). Puede entonces aplicarse el método de solución empleado para la ecuación de Boltzmann [5], donde la diferencia radica en un escalamiento apropiado [21] de las cantidades utilizadas en las integrales de parentesis [20].

1. Expresión del coeficiente de conductividad térmica.

Las expresiones explícitas para los flujos de masa y calor, que son

los que nos interesan, se obtienen de sustituir la solución a primer orden de f_i obtenida del método de Chapman-Enskog en las expresiones (12) y (13). Con ello se obtienen las siguientes expresiones para los flujos a primer orden

$$\begin{aligned} \hat{j}_i^{(1)} &= \frac{n_i m_i}{2n} \left[\sum_{j=1}^n d_{i,o}^{(j)} \hat{d}_j - a_o^{(i)} \frac{\partial \ln T}{\partial r} \right] \\ \hat{j}_q^{(1)} &= \frac{5k_B T}{4n} \sum_{i=1}^n n_i \left[1 + \frac{12}{5} \sum_{j=1}^n \rho b_{ij} M_{ij} M_{ji} g_{ij}^{*q} \right] \left[a_i^{(i)} \frac{\partial \ln T}{\partial r} - \sum_{k=1}^n d_{i,i}^{(k)} \hat{d}_k \right] \\ &\quad - \frac{4}{3} k_B T \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[\frac{2\pi m_i m_j k_B T}{m_i + m_j} \right]^{1/2} \frac{n_i n_j \sigma_{ij}^4 g_{ij}^{*q}}{m_i + m_j} \frac{\partial \ln T}{\partial r} \\ &\quad + k_B T \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \rho b_{ij} (M_{ij} - M_{ji}) g_{ij}^{*q} \frac{j_i^{(1)}}{m_i} + k_B T \sum_{j=1}^n \left[\frac{5}{2} + \sum_{i=1}^n \rho b_{ij} g_{ij}^{*q} \right] \frac{j_j^{(1)}}{m_j} \end{aligned}$$

donde $\rho b_{ij} = 2\pi n_j \sigma_{ij}^3 / 3$. Debe hacerse notar que aunque los flujos dependen de los coeficientes $a_o^{(i)}$, $a_i^{(i)}$, $d_{i,o}^{(k)}$ y $d_{i,i}^{(k)}$ de los desarrollos de Sonine, la determinación de estos coeficientes involucra todos los otros, $a_r^{(i)}$ y $d_{i,r}^{(k)}$, a través de un sistema de ecuaciones lineales que involucra estos coeficientes [20].

Como se mencionó en la primera parte de este capítulo, para evaluar el coeficiente de conductividad térmica de estado estacionario debemos tomar los flujos de masa iguales a cero. En este caso, como los flujos de calor involucrados en (2) coinciden, no existe ninguna dificultad sobre cual tomar para obtener la expresión para la conductividad térmica.

Ahora bien, el hecho de solo pedir que los flujos de masa se anulen no es suficiente, esto debido a la dependencia que existe entre las fuerzas de difusión. De esta forma, al requerimiento de tener

$$\sum_{j=1}^n d_{i,o}^{(j)} \hat{d}_j = a_o^{(i)} \frac{\partial \ln T}{\partial r}$$

podemos restarle al lado izquierdo de la ecuación anterior la relación (16) multiplicada por un factor apropiado, de forma que se tenga entonces

$$\sum_{j=1}^n (d_{i,o}^{(j)} - d_{i,o}^{(j)} \hat{d}_j^{th}) = a_o^{(i)} \frac{\partial \ln T}{\partial r}$$

donde \hat{d}_j^{th} es el valor de \hat{d}_j que hace los flujos nulos. Haciendo

$$d_j^{th} = d_j^{th} \frac{\partial \ln T}{\partial r}$$

la justificación de esta elección se encuentra en el apéndice 2. Tenemos entonces el valor de \hat{d}_j , y a partir de la expresión del flujo de calor, el coeficiente de conductividad térmica de estado estacionario es

$$\lambda_{\infty} = \frac{5k_B}{4n} \sum_{i=1}^n \rho_i \left[1 + \frac{12}{5} \sum_{j=1}^n \rho_j M_{ij} M_{ji} g_{ij}^{*q} \right] \left[d_i^{(1)} - \sum_{k=1}^n (d_{i,k}^{(k)} - d_{i,k}^{(1)}) d_k^{th} \right] + \frac{4k_B}{3} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[\frac{2\pi m_i m_j k_B T}{m_i + m_j} \right]^{1/2} \frac{\rho_i \rho_j \sigma_{ij}^4 g_{ij}^{*q}}{m_i + m_j} \quad (17)$$

El resultado obtenido para la conductividad térmica de un fluido puro es [5]

$$\lambda = \left(1 + \frac{2}{3} \pi n \sigma^2 g^{*q} \right)^2 \lambda_0 / g^{*q} + \frac{2}{3} k_B \rho^2 \sigma^4 g^{*q} (\pi k_B T / m)^{1/2} \quad (18)$$

donde, en la primera aproximación de Sonine, λ_0 está dado por (6).

2. Método de evaluación de la conductividad térmica

El transporte de calor para el caso de fluidos poliatómicos se lleva a través de los grados de libertad internos de las moléculas al igual que por los grados traslacionales. Sin embargo, hasta la fecha no se ha hecho una teoría que permita establecer las ecuaciones de los coeficientes de transporte para fluidos poliatómicos densos.

Sin embargo, para el caso del coeficiente de conductividad térmica, existe una proposición de Hanley *et al* [4] para evaluar este coeficiente en el límite de altas densidades. Ellos suponen que la separación de la conductividad térmica en una contribución de los grados de libertad internos, λ' , y en una contribución traslacional, λ'' , sigue siendo válida. Tenemos entonces

$$\lambda = \lambda' + \lambda''$$

La expresión para λ'' tiene la misma forma que la obtenida de por Wang Chang-Uhlenbeck-de Boer, es decir,

$$\lambda'' = \rho D c_{v,int} / m$$

De la ecuación de Enskog se tiene, en la primera aproximación de Sonine, $D = D_0 / g$

donde el subíndice o representa el límite diluido. Se tiene entonces

$$\lambda'' = \rho D_0 c_{v,int} / m g = \lambda''_0 / g \quad (19)$$

Hanley *et al* tomaron este resultado, y calcularon λ' con ayuda de la teoría modificada de Enskog (MET). Aunque los resultados que reportan

son satisfactorios, estos solo son aplicados a argón, oxígeno e hidrógeno.

La proposición anterior también fue utilizada por Mason *et al* [22]. Para calcular λ'' tomaron los siguiente

$$\lambda'' = (\lambda_0^* - \lambda_0) / g$$

donde λ_0^* es el valor experimental de la conductividad térmica a la temperatura deseada, λ_0 se calcula a partir de (7). Para λ' aplicaron MET. Adicionalmente proponen el mismo procedimiento aplicado a mezclas, proponiendo una regla de mezclado para λ'' en base a los resultados de la teoría cinética para una mezcla de gases poliatómicos diluidos [23]. Sin embargo, aunque pretenden hacer una generalización a mezclas densas, los resultados que reportan son para regiones de densidad muy baja y aplicado en gases nobles.

En el presente trabajo el cálculo de la conductividad térmica se realiza como sigue. Tomamos la proposición de Hanley *et al*. Para calcular λ' de un gas denso suponemos que esta puede escribirse en la forma (18), donde el parámetro σ , el único que podemos elegir, puede elegirse de manera adecuada. Para calcular este parámetro se sigue una propuesta aplicada en el cálculo de la viscosidad cortante y volumétrica [9] para mezclas de hidrocarburos con resultados satisfactorios. Esta consiste en modelar el potencial intermolecular de las partículas del gas a través de un potencial de Lennard-Jones. Con los parámetros de este potencial y con referencia al estado termodinámico del sistema, se ajusta un diámetro efectivo de esfera dura σ . El criterio de asignación se escoje de tal forma que se obtengan valores cercanos a los experimentales.

Por otra parte, para calcular λ'' se prosigue de la siguiente forma. Tomamos la expresión (19), para evaluar λ_0'' se utiliza (8). Tenemos de esta forma completado el esquema para fluidos monocomponentes. Para mezclas procedemos de igual forma. Tomamos a la conductividad térmica de la siguiente forma

$$\lambda_{mez} = \lambda'_{mez} + \lambda''_{mez}$$

Evaluamos λ'_{mez} mediante (17) y se evalúan los diámetros como si fuesen fluidos puros con densidad numérica igual a su densidad numérica parcial.

Para λ_{mez}'' tomamos lo siguiente. Debido a que no hay una regla de mezclado apropiada para fluidos densos, se toma la propuesta por Li. ecuación (10), donde las expresiones para $\lambda_{o,i}$ se calculan de la misma forma que para los del monoccomponente, y se conserva la misma estructura de (19), de tal forma que se obtiene lo siguiente

$$\lambda_{mez}'' = \lambda_{mez,o}'' / g_{mez} \quad (20)$$

Tenemos entonces que nuestro método no toma en cuenta el intercambio de energía entre los grados de libertad internos y los grados traslacionales, lo cual podría incorporarse al tomar (9) en lugar de (8). Un efecto tampoco se toma en consideración es el de la correlación entre las velocidades, puesto que una teoría de esferas duras no toma en cuenta esta correlación.

Capítulo 3. Resultados y discusión.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos aplicando las ecuaciones (18) y (19) del capítulo 2 para fluidos puros y las ecuaciones (17) y (20) del capítulo 2 para mezclas, para la evaluación de la conductividad térmica. Las expresiones a las diferentes cantidades se tomaron de la siguiente forma. Para la función de distribución de pares en contacto se tomaron las expresiones de Carnahan-Starling [24]. Los valores de los parámetros de Lennard-Jones se obtuvieron de [1], a excepción de los valores del argón, obtenidos de [7]. Para la capacidad calorífica a presión constante se tomó un desarrollo en serie hasta la sexta potencia en la temperatura que aparece en TRAPP. Para la asignación del diámetro se evaluaron cuatro casos, el método de Barker-Henderson (BH) [25], el de Weeks-Chandler-Andersen (WCA) [26], el de Verlet-Weis (VW) [27] y el de Rasaiah-Stell/Mansoori-Canfield (RS/MC) [28]. Anteriores estudios en viscosidad cortante y volumétrica muestran que este último método proporciona los mejores resultados. La forma de asignación del diámetro en este método se presenta en el apéndice 3.

El programa para la evaluación de la contribución traslacional de la conductividad térmica de mezclas es una versión corregida de los programas hechos por el Dr. Mariano López de Haro. Los programas que se tenían a disposición calculaban la conductividad térmica hasta la tercera aproximación de Sonine, la corrección que se le realizó consistió en calcular hasta la décima aproximación de Sonine. Las subrutinas de modelación de diámetros fueron hechas por el Dr. Rolando Castillo C. Para el caso de fluidos puros se utilizó la ecuación (18) con λ_0 calculado en la primera aproximación de Sonine.

La escasez de datos experimentales para regiones densas, tanto en fluidos puros como en mezclas, nos hicieron restringirnos a ciertas regiones del diagrama de fase. Debido a que la conductividad térmica presenta un realce cerca del punto crítico no exploraremos esa región, puesto que nuestra teoría, por ser de esfera dura, no puede explicar este comportamiento al no tener transición de fase líquido-gas.

A) Fluidos puros.

Resultados previos para la viscosidad cortante y volumétrica indican que el método de Rasaiah-Stell/Mansoori-Canfield (RS/MC) para asignar diámetros es el que mejor resultados proporciona. En este trabajo se consideró sólo al argón para explorar los diferentes criterios de asignación de diámetros, pudiendo de esta manera eliminar las posibles fallas por la inadecuada inclusión de la contribución de los grados de libertad internos. Los datos experimentales se tomaron de [29] para los representados en la figura 1 y de [30] para los de la gráfica 2.

En las figuras 1 y 2 se presentan los resultados obtenidos para los diferentes métodos de asignación de diámetros. Nuevamente se tiene que los mejores resultados se obtienen al tomar el criterio de RS/MC. Como se muestra en la figura 1, los errores porcentuales con este método son menores al 10% dentro de un gran intervalo de densidades reducidas (ρ_r = densidad/densidad crítica) a diversas temperaturas. Por otra parte, para densidades bajas, $\rho_r < 0.7$, los mejores resultados son proporcionados por los demás criterios, aunque los resultados no son muy buenos. Esto se debe a que no se puede extrapolar una teoría de gases densos a una de gases diluidos.

En casi la totalidad de densidades mostradas, los cuatro métodos sobreestiman los valores de la conductividad térmica, pero conforme se incrementa la temperatura y la densidad los valores obtenidos muestran que ninguno de los criterios da buenos resultados. Un resultado similar se muestra en [7] solo que a lo largo de la curva de líquido saturado.

De esta forma podemos decir que nuestros resultados tendrán valores cercanos a los experimentales cuando apliquemos el criterio de RS/MC a regiones de alta densidad, es decir, densidades reducidas entre 0.7 y 2.7, para temperaturas mayores que la crítica, y la región líquida. Este resultado está de acuerdo con trabajos anteriores [9] donde se aplica EDRET. Para densidades bajas, es conveniente aplicar otro tipo de métodos, como puede ser MET.

En las gráficas de la figura 3 se muestran los diámetros efectivos utilizados para el cálculo de la conductividad térmica para las cuatro temperaturas más elevadas, según el criterio de RS/MC.

Para la figura 2 se tiene nuevamente que los errores son muy pequeños, inclusive pueden hacerse nulos, principalmente a bajas

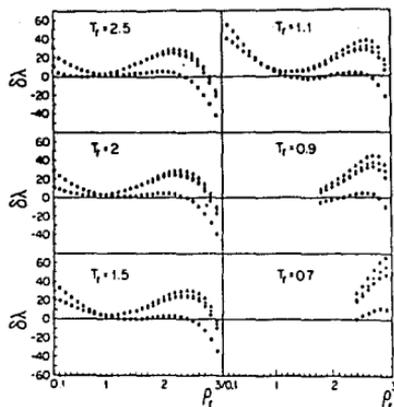


Fig. 1. Errores porcentuales obtenidos al comparar datos experimentales del argón con los predichos en la aplicación de nuestro método (EDRET) al aplicar diferentes criterios de asignación de diámetros. (□) BH/MC; (○) WCA; (△) VW. $T_c = 150.86\text{K}$, $\rho_c = 0.533\text{gr/cm}^3$.

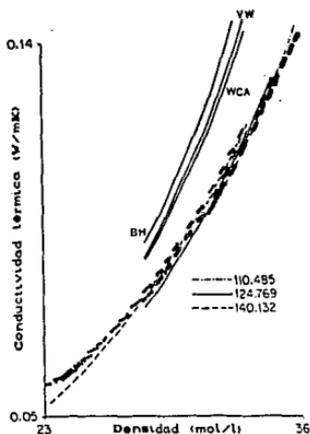


Fig. 2. Comparación de datos experimentales del argón y los diversos resultados al aplicar los diferentes criterios de asignación de diámetros. Las tres líneas sólidas superiores corresponden a la isoterma de 124.769 K. Los datos experimentales son: (■) 110.485K; (○) 124.769K; (△) 140.132K.

temperaturas. Los datos reportados para esta figura pertenecen a la región líquida.

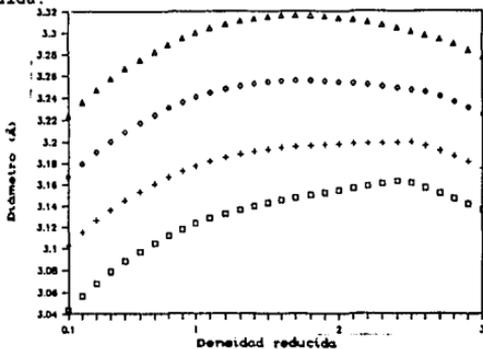


Fig. 3. Diametros efectivos utilizados en la figura 1 obtenidos del metodo de RS/MC. (□) 2.5T, (+) 2T, (O) 1.5T, (Δ) 1.1T.

De lo anterior, en los restantes cálculos de la conductividad térmica por nuestro método, solo se aplicará el criterio de RS/MC. Por otra parte, el programa para calcular la conductividad térmica por el método de solución conforme se deben proporcionar la temperatura y presión. Para los cálculos que aquí se presentan los valores se obtuvieron al variar la presión hasta obtener el valor de la densidad deseado.

La figura 4 muestra las comparaciones de nuestro método con los obtenidos mediante el método de solución conforme, cuando se toma como valores de referencia a los proporcionados por la relación de Stiel y Thodos presentada en el capítulo 2. Las sustancias presentadas en la figura 4 son: etano, propano, pentano, kriptón, oxígeno y dióxido de carbono. La temperatura de los sistemas es de 1.1T.

En todas las gráficas puede notarse claramente el comportamiento de la contribución de los grados de libertad internos para el método que se propone aquí. Como se puede observar, esta contribución disminuye conforme la densidad aumenta, aunque puede ser incluso mayor que la contribución traslacional para densidades reducidas alrededor de 1.1. De esta forma nuestro método asegura que la conductividad térmica a altas densidades queda completamente determinada por la contribución

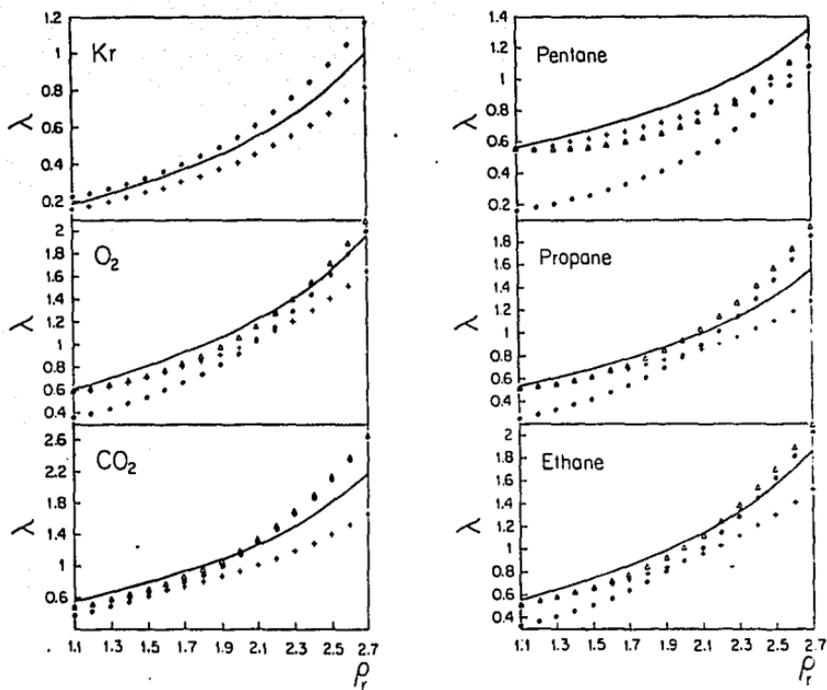


Fig. 4. Comparación de los valores obtenidos de la fórmula de Stiel y Thodos, línea sólida, con diversos criterios para calcular la conductividad térmica para diversas sustancias a $1.17 T_c$. (O) EDRET; (Δ) EDRET con grados internos; (*) método de solución conforme. Los valores de la temperatura y densidades críticas de las sustancias son: Kr 209.4K, 0.919gr/cm³; O₂ 154.5K, 0.480gr/cm³; CO₂ 304.2K, 0.468gr/cm³; pentano 309.6K, 0.287gr/cm³; propano 369.8K, 0.217gr/cm³; etano 305.4K, 0.203gr/cm³.

traslacional. Esto coincide con resultados anteriores donde el papel de la contribución de los grados de libertad internos ha sido discutida [31].

Por otro lado, cuando se comparan los dos métodos, los errores porcentuales no difieren mucho. Siendo en la mayoría de los casos menores los errores proporcionados por nuestro método, a excepción de cierta región del pentano donde los valores del método de solución conforme son mejores. Los mayores errores porcentuales obtenidos por nuestro método son de aproximadamente el 25%, solo en el caso del propano y disminuyen para los otros sistemas. Sin embargo cabe aclarar que los errores proporcionado por la relación de Stiel y Thodos son de aproximadamente el 15%.

Contrariamente a lo sucedido con el argón, el kriptón no reproduce de manera satisfactoria los valores de la conductividad térmica. Esto muestra que no cualquier elección de los parámetros de Lennard-Jones conduce siempre a los mejores resultados. Ya de que de igual manera, al tomar los parámetros para el argón de la referencia [1] los resultados obtenidos para la conductividad térmica son mayores que los valores experimentales.

En las siguientes gráficas los valores de referencia son medidas hechas experimentalmente. Para nitrógeno, figura 5, y etileno, figura 6, los valores reportados fueron medidas realizadas a lo largo de la curva ortobarica (línea de líquido saturado). Los datos experimentales se obtuvieron de [32] para el nitrógeno y de [33] para el etileno. En la figura 5 puede notarse una gran precisión de nuestros resultados, los errores porcentuales son en promedio del orden del 5%, mientras que el método de solución conforme no proporciona una mejoría con respecto a nuestros valores, subvaluando siempre a la conductividad térmica. Los errores porcentuales en promedio son de aproximadamente del 10%.

Para el etileno solo en un intervalo de temperaturas bajas, el método de solución conforme proporciona mejores resultados que los nuestros. Sin embargo este método da un comportamiento muy extraño, puesto que entre 140 y 145 K existe un salto que no puede explicarse. Este salto se observó tanto al introducir los valores de la presión, que se tenían para este caso, como al obtener la densidad deseada. Los valores de la presión para ambos casos no coinciden. Los valores representados en la figura son los obtenidos al introducir el valor de

la presión.

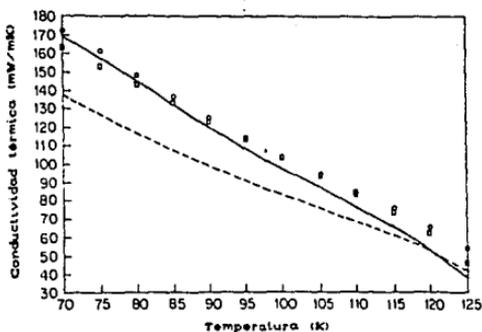


Fig. 5. Conductividad térmica para el nitrógeno en la línea ortobarica. (□) Datos experimentales; (---) método de solución conforme; línea sólida, EDRET; (o) EDRET con grados internos. $T_c = 126.2\text{K}$.

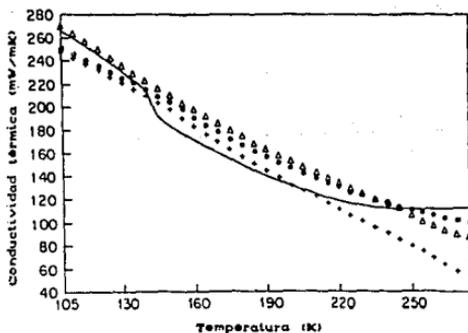


Fig. 6. Conductividad térmica para el etileno en la línea ortobarica. (△) Datos experimentales; línea sólida, método de solución conforme; (---) EDRET; (●) EDRET con grados internos. $T_c = 308.3\text{K}$.

En la gráfica de la figura 7 se muestran cuatro isotérmicas para el metano, los valores experimentales se obtuvieron de [34]. Para este caso, los errores de nuestros valores presentan un valor máximo de 10%. Por otro lado, el método de solución conforme proporciona valores más precisos que los nuestros. Este hecho puede explicarse de manera sencilla. Como se indicó, los valores de referencia que utiliza este método son los ajustados para el metano, de aquí su mayor precisión.

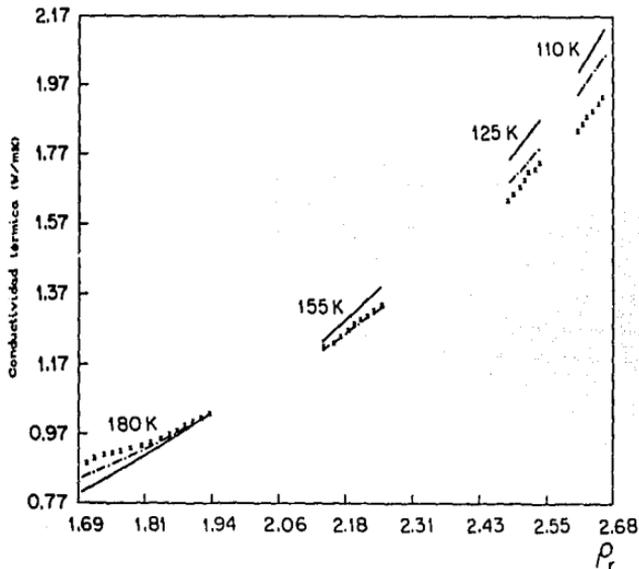


Fig. 7. Conductividad térmica del metano para cuatro isotermas. (x) datos experimentales, (—) método de solución conforme, (---) EDRET. En este caso EDRET ya incluye la corrección de los grados internos. $T_c = 190.6\text{K}$, $\rho_c = 0.162\text{gr/cm}^3$.

Un hecho que debe considerarse en los métodos comparados aquí es la cantidad de información requerida. Mientras que el método de solución conforme utiliza gran cantidad de datos termodinámicos, el método que aquí se propone solo se necesita el desarrollo en serie de la capacidad calorífica y los parámetros de Lennard-Jones.

B) Mezclas

Desafortunadamente, los valores de la conductividad térmica de mezclas fluidas reportados, en su mayoría están restringidos a regiones de densidad baja, densidades reducidas menores de 1. Solo se pudo encontrar valores para una mezcla de metano-etano y para aire.

En la figura 8 se muestran diversas isotermas para la mezcla metano-etano. Los datos experimentales se tomaron de [35]. Para estos valores se tiene una composición para el metano de 0.68526. El valor de la temperatura crítica reportada para esta mezcla es de 239.779 K.

Como en los casos anteriores, los de fluidos monocomponentes, conforme bajamos en la temperatura, es decir, nos adentramos en la región líquida, los valores de la conductividad térmica evaluadas por nuestro método son mejores aún que los evaluados por el método de solución conforme. Mientras que para temperaturas por encima del crítico los valores proporcionados por el método de solución conforme son mejores que los obtenidos por nuestro método. Pero a altas densidades nuestro método proporciona mejores resultados que el método de solución conforme. Como puede observarse, ambos métodos subestiman a la conductividad térmica.

La conductividad térmica presenta un realce cerca del punto crítico. Esto se había observado para fluidos puros, mas no así en mezclas. Como puede observarse en la isotérma que corresponde a 242.269 K, este realce aparece en esta mezcla. Aunque ninguno de los dos métodos puede dar ese comportamiento.

Para el aire, figura 9, aparece un comportamiento similar, en la región líquida los resultados son satisfactorios, pero conforme se eleva la temperatura nuestros valores tienden a crecer de manera muy rápida, mientras que los valores de la solución conforme crecen de manera lenta. Sin embargo, nuestros valores son relativamente mejores que los obtenidos del método de solución conforme. El valor de la densidad en este caso es de 0.6 gr/cm³, alrededor de 2 en densidad reducida.

El aire fue tomado como una mezcla binaria con una composición de 0.78569 para el nitrógeno y de 0.21431 para el oxígeno. Los valores experimentales se obtuvieron de [36].

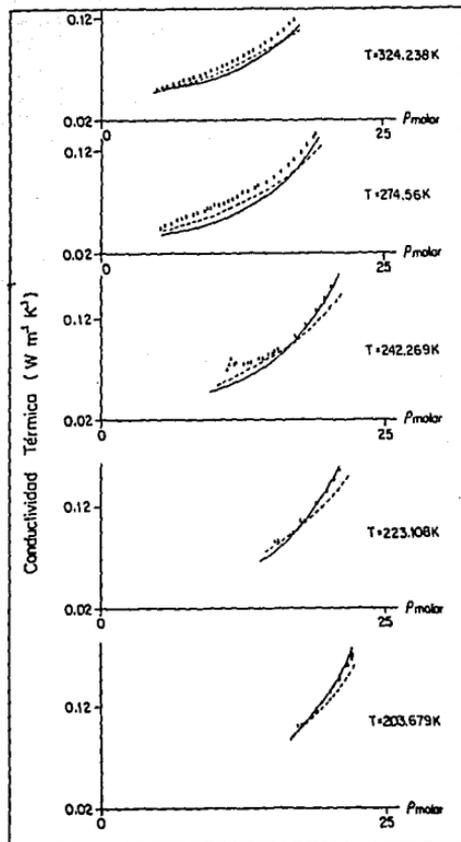


Fig. 8. Conductividad térmica para una mezcla de metano-etano para cinco isotermas contra densidad molar. (x) datos experimentales, (---) modelo de solución conforme, línea sólida EDREY con grados de libertad internos.

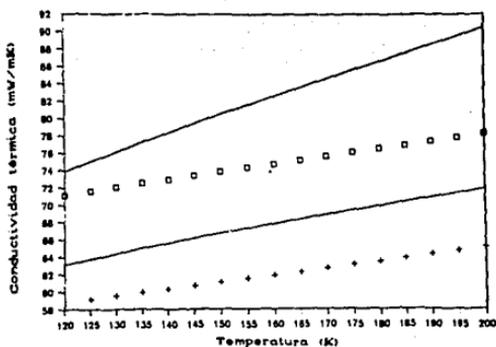


Fig. 9. Conductividad termica del aire contra temperatura. (□) Datos experimentales; (+) método de solución conforme; línea sólida inferior, EDRET; línea sólida superior, EDRET con grados internos.

Capítulo 4. Conclusiones

Se ha presentado un método sencillo para obtener valores del coeficiente de conductividad térmica. Al igual que en anteriores estudios utilizando esta misma técnica, la modelación de diámetros, los resultados obtenidos son satisfactorios. Obtenemos nuevamente que el mejor criterio para asignar diámetros es el dado por Rassiah-Stell y Mansoori-Canfield, para densidades mayores que las del crítico, mientras que puede utilizarse cualquiera de los otros métodos para bajas densidades.

La expresión que proporciona la contribución de los grados de libertad internos muestra ser satisfactoria para el caso de los fluidos monocómpuestos. Para el caso de mezclas, la regla de mezclado que se propone parece adecuarse a los datos experimentales. Sin embargo, dada la poca información experimental sobre la conductividad térmica en mezclas fluidas densas, no puede afirmarse que esta es efectivamente correcta. Aunque tampoco se puede decir que otra alternativa sea mejor que la propuesta aquí.

Cuando se compara esta técnica con el método de solución conforme se puede decir, de manera global, que los errores relativos no son demasiados diferentes. Una gran ventaja que se tiene frente a la teoría de solución conforme es la cantidad de información que se requiere. Ya que nuestro método requiere pocos parámetros, los dos del potencial de Lennard-Jones y el desarrollo en serie de la capacidad calorífica en el límite de bajas densidades.

En vista de que los errores en los valores que se obtienen por nuestro método no son grandes, no mayores del 10%, estos valores pueden utilizarse como una aproximación en algunos casos donde se requiera conocerse sólo el orden de magnitud de algunas cantidades termodinámicas donde se utilice el coeficiente de conductividad térmica.

Ahora bien, el potencial para modelar a las partículas se ha considerado como uno de Lennard-Jones. Sin embargo hemos comparado nuestros resultados contra los valores obtenidos experimentalmente. A fin de justificar el correcto uso de nuestra técnica, y como trabajo posterior, se debe hacer una comparación de nuestra técnica contra

resultados provenientes de dinámica molecular para fluidos de Lennard-Jones y de los resultados obtenidos de la corrección de Dymond. Esto dará una evaluación de la importancia de la correlación de velocidades en los coeficientes de transporte, que no se ha considerado en nuestro método.

Al ser σ el único parámetro a nuestra disposición en la evaluación de los coeficientes de transporte, una elección adecuada de este parámetro para las diferentes sustancias pueden mejorar los valores obtenidos a partir de EDRET, en comparación con los experimentales. De aquí surge una alternativa para obtener parámetros para el potencial de Lennard-Jones. De manera que estos parámetros sean ajustados a fin de obtener la precisión deseada al evaluar los diferentes coeficientes de transporte de fluidos reales.

Una de las limitantes del método de trabajo es la característica de las moléculas sobre la que es válido utilizarlo. Este se restringe a moléculas que sean aproximadamente esféricas y con pocos grados de libertad internos, ya que es claro que no se puede ajustar una esfera a cualquier tipo de geometría de las moléculas. Sin embargo, para otro tipo de moléculas nuestro método, al contrario con lo que sucede en otros coeficientes de transporte, puede dar en algunos casos, como el pentano, valores aceptables para la conductividad térmica, ya que los grados de libertad internos pueden compensar inexactitudes en la contribución traslacional.

A manera de mejorar los resultados sería conveniente tratar de desarrollar un método, basado en la teoría cinética de fluidos densos, que sea válido no solo para esferas duras, sino por ejemplo, también para elipsoides. Al mismo tiempo que incluyera los grados de libertad internos de las moléculas.

Apéndice 1. Reglas de mezclado y ecuaciones del método de solución conforme.

Para los factores $f_{x,o}$ y $\mathfrak{B}_{x,o}$ se tienen las siguientes reglas

$$f_{x,o} \mathfrak{B}_{x,o} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} x_{\alpha} x_{\beta} f_{\alpha\beta} \mathfrak{B}_{\alpha\beta}$$

$$\mathfrak{B}_{x,o} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} x_{\alpha} x_{\beta} \mathfrak{B}_{\alpha\beta}$$

donde

$$f_{\alpha\beta,o} = (f_{\alpha} f_{\beta})^{1/2}$$

$$\mathfrak{B}_{\alpha\beta,o} = (\mathfrak{B}_{\alpha}^{1/3} + \mathfrak{B}_{\beta}^{1/3})^3 / 8$$

Los factores f_{α} y \mathfrak{B}_{α} están definidos como

$$f_{\alpha} = \theta_{\alpha} (T_{R}^{\alpha}, V_{R}^{\alpha}, \omega^{\alpha}) T_c^{\alpha} / T_c^{\circ}$$

$$\mathfrak{B}_{\alpha} = \phi_{\alpha} (T_{R}^{\alpha}, V_{R}^{\alpha}, \omega^{\alpha}) V_c^{\alpha} / V_c^{\circ}$$

donde el subíndice α indica una reducción por el valor crítico correspondiente del compuesto considerado, ω^{α} es el factor acentrico de Pitzer del componente α , θ_{α} y ϕ_{α} son los factores de forma de Leach y Leland, cuyas expresiones están dadas por

$$\theta_{\alpha} (T_{R}^{\alpha}, V_{R}^{\alpha}, \omega^{\alpha}) = 1 + (\omega^{\alpha} - \omega^{\circ}) (a_1 + b_1 \ln T_{R}^{\alpha+} + (c_1 + d_1 / T_{R}^{\alpha+}) (V_{R}^{\alpha+} - 0.5));$$

$$\phi_{\alpha} (T_{R}^{\alpha}, V_{R}^{\alpha}, \omega^{\alpha}) = [1 + (\omega^{\alpha} - \omega^{\circ}) (a_2 (V_{R}^{\alpha+} + b_2) + c_2 (V_{R}^{\alpha+} + d_2) \ln T_{R}^{\alpha+})] Z_c^{\circ} / Z_c^{\alpha}$$

donde

$$T_{R}^{\alpha+} = \min(2, \max(T_{R}^{\alpha}, 0.5))$$

$$V_{R}^{\alpha+} = \min(2, \max(V_{R}^{\alpha}, 0.5))$$

Z_c° es la compresibilidad crítica del componente α . Los valores de las constantes que aparecen en estas expresiones se dan en la tabla a continuación.

Coefficientes de θ	Coefficientes de ϕ
$a_1 = 0.090569$	$a_2 = 0.394901$
$b_1 = -0.862762$	$b_2 = -1.023545$
$c_1 = 0.316636$	$c_2 = -0.932813$
$d_1 = -0.465684$	$d_2 = -0.754639$

La regla de mezclado para la masa es la siguiente

$$\sum_{\alpha, \beta} \frac{M_{\alpha}^{1/2} M_{\beta}^{-1/2}}{M_{\alpha\beta}} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} x_{\alpha} x_{\beta} \sum_{\alpha\beta} \frac{M_{\alpha}^{-1/2} M_{\beta}^{1/2}}{M_{\alpha\beta}}$$

donde

$$M_{\alpha\beta} = 2M_{\alpha}M_{\beta}/(M_{\alpha} + M_{\beta}).$$

La ecuación de la contribución traslacional de la conductividad térmica del metano tiene la siguiente forma

$$\lambda'_{\alpha}(\rho_{\alpha}, T_{\alpha}) = \lambda^{\circ}{}' (T_{\alpha}) + \lambda^{(1)}(T_{\alpha})\rho_{\alpha} + \Delta\lambda_{\alpha}(\rho_{\alpha}, T_{\alpha})$$

donde

$$\lambda^{\circ}{}' (T_{\alpha}) = \frac{15R}{4M_{\alpha}} \eta_{\alpha}^{\circ} (T_{\alpha})$$

$$\eta_{\alpha}^{\circ} (T_{\alpha}) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n T_{\alpha}^{-(n-1)/2}$$

$$\lambda^{(1)}(T_{\alpha}) = b_1 + b_2 [b_3 - \ln(T_{\alpha}/b_4)]^2$$

$$\Delta\lambda_{\alpha}(\rho_{\alpha}, T_{\alpha}) = \exp(a_1 + a_2/T_{\alpha}) \left\{ \exp[(a_3 + a_4/T_{\alpha}^{3/2})\rho_{\alpha}^{0.1} + (\rho_{\alpha}/\rho_c - 1)\rho_{\alpha}^{0.5}(a_5 + a_6/T_{\alpha} + a_7/T_{\alpha}^2)] - 1 \right\}$$

Los coeficientes tienen los siguientes valores

i	a _i	b _i	c _i
1	-7.1977082270E+0	-0.252762920E+0	2.907741307E+6
2	8.5678222640E+1	0.334328590E+0	-3.312874033E+6
3	1.2471834689E+1	1.12	1.608101838E+6
4	-9.8462522975E+2	0.1680E+3	-4.331904871E+5
5	3.5946850007E-1		7.062481330E+4
6	6.9798412538E+1		-7.116620750E+3
7	-8.7288332851E+2		4.325174400E+2
8			-1.445911210E+1
9			2.037119479E-1

La densidad debe estar en g/cm³. El valor de la densidad crítica es 0.1628 g/cm³.

La ecuación de estado del metano es tomada de [37]. Esta tiene la siguiente forma

$$P = \sum_{n=1}^{\infty} a_n (T)\rho^n + \sum_{n=10}^{15} a_n (T)\rho^{2n-17} \exp(-\gamma\rho^2)$$

donde

$$a_1 = RT$$

$$a_2 = N_9 T + N_7 + N_8/T + N_9/T^2$$

$$a_3 = N_{13}$$

$$a_7 = N_{10}/T$$

$$a_2 = N_1 T + N_2 T^{1/2} + N_3 + N_4/T + N_5/T^2$$

$$a_4 = N_{10} T + N_{11} + N_{12}/T$$

$$a_6 = N_{14}/T + N_{15}/T^2$$

$$a_8 = N_{17}/T + N_{18}/T^2$$

$$a_{10} = N_{10}/T^2$$

$$a_{11} = N_{22}/T^2 + N_{23}/T^4$$

$$a_{12} = N_{26}/T^2 + N_{27}/T^4$$

$$a_{13} = N_{30}/T^2 + N_{31}/T^2 + N_{32}/T^4$$

$$a_{10} = N_{20}/T^2 + N_{21}/T^2$$

$$a_{12} = N_{24}/T^2 + N_{25}/T^2$$

$$a_{14} = N_{28}/T^2 + N_{29}/T^2$$

Los coeficientes son

i	N_i	i	N_i
1	-1.184347314485E-2	17	1.071143181503E-5
2	7.540377272657E-1	18	-9.290851745353E-3
3	-1.225769717554E+1	19	1.610140169312E-4
4	6.260681393432E+2	20	3.469830970789E+4
5	-3.490654409121E+4	21	-1.370878559048E+6
6	5.301046385532E-4	22	1.790105676252E+2
7	-2.875764479978E-1	23	1.615880743238E+6
8	5.011947936427E+1	24	6.265306650288E-1
9	-2.821562800903E+4	25	1.820173769533E+1
10	-2.064957753744E-5	26	1.449888505811E-3
11	1.285951844828E-2	27	-3.159999123798E+1
12	-1.106266656726E+0	28	-5.290335668451E-6
13	3.060813353408E-4	29	1.694350244152E-3
14	-3.174982181302E-3	30	8.612049038886E-9
15	5.191608004779E+0	31	-2.598235689063E-6
16	-3.074944210271E-4	32	3.153374374912E-5

Unidades: presión en atmosferas; densidad en mol/l; temperatura en grados kelvin; gamma = 0.0096; R = 0.08205616.

APENDICE 2. Teoría cinética

A) Desarrollo de la función de distribución de pares.

En el desarrollo a primer de la solución de la ecuación de Enskog se tiene un término cuya forma es

$$T.C. = - \sum_{j=1}^n \sigma_{ij}^2 \iiint f_i^{(0)} f_j^{(0)} (\hat{e} \cdot \hat{v}_j) \Theta(\hat{e} \cdot \hat{v}_j) \\ \sum_{l=1}^n \left[(\hat{r}' - \hat{R}) \cdot \frac{\partial n_l(\hat{R}, t)}{\partial \hat{R}} \frac{\partial g_{lj}(\hat{r}', \hat{r} + \sigma_{lj} \hat{e} | \{n_k\})}{\partial n_l(\hat{r}', t)} \right]_{\{n_k = n_k(\hat{R})\}} \\ - (\hat{r}' - \hat{R}) \cdot \frac{\partial n_l(\hat{R}, t)}{\partial \hat{R}} \frac{\partial g_{lj}(\hat{r}', \hat{r} - \sigma_{lj} \hat{e} | \{n_k\})}{\partial n_l(\hat{r}', t)} \right]_{\{n_k = n_k(\hat{R})\}} d\hat{r}' d\hat{e} d\hat{v}_j$$

Ahora bien, introduciendo una delta de Dirac en la ecuación anterior se tiene

$$T.C. = \sum_{j=1}^n \sigma_{ij}^2 \iiint f_i^{(0)} f_j^{(0)} (\hat{e} \cdot \hat{v}_j) \Theta(\hat{e} \cdot \hat{v}_j) \sum_{l=1}^n (\hat{r}' - \hat{R}) \cdot \frac{\partial n_l(\hat{R}, t)}{\partial \hat{R}} \\ \cdot \frac{\partial g_{lj}(\hat{r}', \hat{r} + S | \{n_k\})}{\partial n_l(\hat{r}', t)} \Big|_{\{n_k = n_k(\hat{R})\}} \left\{ \delta(S - \sigma_{ij} \hat{e}) - \delta(S + \sigma_{ij} \hat{e}) \right\} d\hat{r}' d\hat{e} d\hat{v}_j dS$$

Tomando en la delta por separado las magnitudes y las direcciones se tiene

$$T.C. = \sum_{j=1}^n \iiint f_i^{(0)} f_j^{(0)} (\hat{e} \cdot \hat{v}_j) \Theta(\hat{e} \cdot \hat{v}_j) \sum_{l=1}^n (\hat{r}' - \hat{R}) \cdot \frac{\partial n_l(\hat{R}, t)}{\partial \hat{R}} \\ \cdot \frac{\partial g_{lj}(\hat{r}', \hat{r} + S | \{n_k\})}{\partial n_l(\hat{r}', t)} \Big|_{\{n_k = n_k(\hat{R})\}} \delta(S - \sigma_{ij}) \left\{ \delta(\hat{S} - \hat{e}) - \delta(\hat{S} + \hat{e}) \right\} d\hat{r}' d\hat{e} d\hat{v}_j dS$$

Al integrar sobre \hat{e} , se tiene

$$T.C. = \sum_{j=1}^n \iiint f_i^{(0)} f_j^{(0)} \sum_{l=1}^n (\hat{r}' - \hat{R}) \cdot \frac{\partial n_l(\hat{R}, t)}{\partial \hat{R}} \frac{\partial g_{lj}(\hat{r}', \hat{r} + S | \{n_k\})}{\partial n_l(\hat{r}', t)} \Big|_{\{n_k = n_k(\hat{R})\}} \\ \delta(S - \sigma_{ij}) (\hat{S} \cdot \hat{v}_j) \left\{ \Theta(\hat{S} \cdot \hat{v}_j) + \Theta(-\hat{S} \cdot \hat{v}_j) \right\} d\hat{r}' d\hat{v}_j dS$$

La suma de las dos funciones de Heaviside es uno salvo cuando S es perpendicular a \hat{v}_j . Teniendo esto en consideración, se tiene

$$T.C. = \sum_{j=1}^n \iiint f_i^{(0)} f_j^{(0)} \sum_{l=1}^n (\vec{r}' - \vec{R}) \cdot \frac{\partial n_l(\vec{R}, t)}{\partial \vec{R}} \frac{\delta g_{ij}(\vec{r}, \vec{r} + \vec{S} | (n_k))}{\delta n_l(\vec{r}', t)} \Big|_{(n_k = n_k(\vec{R}))} \delta(S - \sigma_{ij}) (\hat{S} \cdot \hat{v}_j) d\vec{r}' d\hat{v}_j dS$$

Al integrar sobre $d\hat{v}_j$, los términos de $f_j^{(0)}$ y \hat{v}_j se obtiene $\hat{v}_j n_j$. Se llega entonces a

$$T.C. = \sum_{j=1}^n \iiint f_i^{(0)} \hat{v}_j \cdot n_j(\vec{r}, t) \sum_{l=1}^n (\vec{r}' - \vec{R}) \cdot \frac{\partial n_l(\vec{R}, t)}{\partial \vec{R}} \frac{\delta g_{ij}(\vec{r}, \vec{r} + \vec{S} | (n_k))}{\delta n_l(\vec{r}', t)} \Big|_{(n_k = n_k(\vec{R}))} \delta(S - \sigma_{ij}) \hat{S} d\vec{r}' dS$$

Por otra parte, la función de Mayer para el potencial de esferas duras es una función escalón, por lo que su derivada es una delta de Dirac. Aprovechando este hecho tenemos en conclusión

$$T.C. = \sum_{j=1}^n \iiint f_i^{(0)} \hat{v}_j \cdot n_j(\vec{r}, t) \sum_{l=1}^n (\vec{r}' - \vec{R}) \cdot \frac{\partial n_l(\vec{R}, t)}{\partial \vec{R}} \frac{\delta g_{ij}(\vec{r}, \vec{r} + \vec{S} | (n_k))}{\delta n_l(\vec{r}', t)} \Big|_{(n_k = n_k(\vec{R}))} \frac{\delta f_{ij}^{MHS}(S)}{\delta S} d\vec{r}' dS$$

La función de distribución de pares, en el lenguaje de la teoría de gráficas, se define como la suma de todas las gráficas topológicamente irreducibles y diferentes que tienen dos puntos blancos (1 y 2), cualquier número de puntos negros y a lo más una unión f^M entre cada par de puntos. Esta definición nos permite separar a la función de distribución como la suma de gráficas sin unión y con unión f^M . De forma que uno de los conjuntos puede obtenerse del otro al multiplicar por la respectiva función de Mayer. Al conjunto de gráficas que aparecen en g_{ij} , pero que no presentan unión entre los puntos blancos se le denota por Y_{ij} . Tenemos entonces

$$g_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j | (n_k)) = (1 + f^M) Y_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j | (n_k))$$

Para el caso de esferas duras el término $(1 + f^M)$ es nuevamente una función escalón, que vale uno para valores mayores de σ_{ij} , por lo que g_{ij} es igual a Y_{ij} .

La función Y_{ij} puede definirse también como

$$Y_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j | (n_k)) = 1 + \sum_{l_1=1}^n \int n_{l_1}(\vec{r}_{l_1}, t) V_2(1, 2 | i, j) d\vec{r}_{l_1} \\ + \frac{1}{2!} \sum_{l_1=1}^n \sum_{l_2=1}^n \int n_{l_1}(\vec{r}_{l_1}, t) n_{l_2}(\vec{r}_{l_2}, t) V_4(1, 2 | i, j, l_1, l_2) d\vec{r}_{l_1} d\vec{r}_{l_2} - \dots$$

donde V_N son las funciones de Mayer con N vértices, con ninguna unión 1-2, que se vuelven doblemente conectadas cuando se agrega la unión 1-2. A estas funciones se les conoce con el nombre de funciones de Husimi.

Al hacer la derivada funcional de Y_{ij} se tiene

$$\left. \frac{\delta Y_{ij}(\vec{r}, \vec{r}+S | \{n_k\})}{\delta n_i(\vec{r}', t)} \right|_{(n_k = n_k(\vec{R}))} = \sum_{\alpha=3}^{\infty} \frac{1}{(\alpha-3)!} \sum_{i_1=1}^n \dots \sum_{i_{\alpha-1}=1}^n n_{i_1}(\vec{R}, t) \dots n_{i_{\alpha-1}}(\vec{R}, t) \int V_{\alpha}(\vec{r}, \vec{r}+S | \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{\alpha}) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{\alpha}$$

cuando $\alpha=3$ se tiene $V_3(\vec{r}, \vec{r}+S | \vec{r}')$. De esta forma al hacer el cambio de n_i por n_{i_2} y nombrar a \vec{r}' como \vec{r}_1

$$\begin{aligned} \text{T.C.} &= \sum_{j, l} \hat{V}_{ij} \dots \int \mathcal{E}_i^{(0)}(\vec{r}_1, -\vec{R}) \cdot \frac{\delta n_i(\vec{R}, t)}{\delta \vec{R}} \frac{\delta t_{ij}^{\text{MHS}}}{\delta S} \\ &= \sum_{\alpha=3}^{\infty} \frac{1}{(\alpha-3)!} \sum_{i_1=1}^n \dots \sum_{i_{\alpha-1}=1}^n n_{i_1}(\vec{r}, t) n_{i_2}(\vec{R}, t) \dots n_{i_{\alpha-1}}(\vec{R}, t) \\ &\quad \int V_{\alpha}(\vec{r}, \vec{r}+S | \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{\alpha}) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{\alpha} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{S} \end{aligned}$$

Ahora bien, el punto de evaluación \vec{R} es arbitrario. La elección más conveniente en este momento es la de elegir el punto sobre el que estamos haciendo todas las evaluaciones, es decir \vec{r} . Además si hacemos $\vec{r}_2 = \vec{r}+S$, entonces se tiene

$$\begin{aligned} \text{T.C.} &= \sum_{j, l} \hat{V}_{ij} \dots \int \mathcal{E}_i^{(0)}(\vec{r}_1, -\vec{r}) \cdot \frac{\delta n_i(\vec{r}, t)}{\delta \vec{r}} \frac{\delta t_{ij}^{\text{MHS}}}{\delta \vec{r}_2^*} \\ &= \sum_{\alpha=3}^{\infty} \frac{1}{(\alpha-3)!} \sum_{i_1=1}^n \dots \sum_{i_{\alpha-1}=1}^n n_{i_1}(\vec{r}, t) n_{i_2}(\vec{r}, t) \dots n_{i_{\alpha-1}}(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

$$\int V_{\alpha}(\vec{r}, \vec{r}_2 | \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{\alpha}) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{\alpha} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

donde el asterisco denota la distancia relativa entre la partícula situada en \vec{r}_2 y la posición \vec{r} . Al introducir la derivada de la función de Mayer en la integral de las funciones de Husimi tenemos un término de la forma

$$V_{\alpha}(\vec{r}, \vec{r}_k | \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{\alpha}) \frac{\delta t_{ik}^{\text{MHS}}}{\delta \vec{r}_k^*}$$

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

que puede sustituirse por

$$\frac{\partial}{\partial \vec{r}_k^*} \left\{ V_\alpha(\vec{r}, \vec{r}_k | \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_\alpha) f_{ik}^{MHS} \right\}$$

ya que no se afecta a V_α por no haber unión entre i y k . Ahora bien, $V_\alpha f_{ik}^{MHS}$ es un conjunto de gráficas irreducibles con α vértices y una unión $i-k$. Este conjunto es un subconjunto de todas las gráficas irreducibles con α vértices $V_\alpha(\vec{r}, \vec{r}_k | \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_\alpha)$. Debido a que el complemento de $V_\alpha f_{ik}^{MHS}$ no tiene unión $i-k$, al aplicar el operador gradiente con respecto a \vec{r}_k^* , por lo tanto

$$\frac{\partial}{\partial \vec{r}_k^*} \left\{ V_\alpha(\vec{r}, \vec{r}_k | \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_\alpha) f_{ik}^{MHS} \right\} = \frac{\partial}{\partial \vec{r}_k^*} V_\alpha(\vec{r}, \vec{r}_k | \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_\alpha)$$

Aplicando propiedades de simetría, la regla de la cadena para las derivadas y sumando y restando términos se obtiene

$$\begin{aligned} & - \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i^*} \sum_{\alpha=2}^{\infty} \frac{1}{(\alpha-3)!} \sum_{i_1=1}^n \dots \sum_{i_{\alpha-1}=1}^n n_{i_1} \dots n_{i_{\alpha-1}} \int V_\alpha(\vec{r}, \vec{r}_k | \vec{r}_{i_1}, \vec{r}_{i_2}, \dots, \vec{r}_{i_{\alpha-1}}) d\vec{r}_{i_1} \dots d\vec{r}_{i_{\alpha-1}} \\ & - \sum_{\alpha=2}^{\infty} \frac{1}{(\alpha-3)!} \sum_{i_1=1}^n \dots \sum_{i_{\alpha-1}=1}^n n_{i_1} \dots n_{i_{\alpha-1}} \int V_\alpha(\vec{r}, \vec{r}_k | \vec{r}_{i_1}, \vec{r}_{i_2}, \dots, \vec{r}_{i_{\alpha-1}}) d\vec{r}_{i_1} \dots d\vec{r}_{i_{\alpha-1}} \frac{\partial f_{i_1 i_1}^{MHS}}{\partial \vec{r}_{i_1}^*} \\ & = - \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i^*} \left\{ C_{i_1 i_1}(\vec{r}_{i_1}^*; \alpha(\vec{r})) - f_{i_1 i_1}^{MHS} \right\} - \frac{\partial f_{i_1 i_1}^{MHS}}{\partial \vec{r}_{i_1}^*} \left\{ Y_{i_1 i_1}(\vec{r}_{i_1}^*; \alpha(\vec{r})) - 1 \right\} \end{aligned}$$

Nuestra ecuación reducida tiene entonces la forma siguiente

$$\begin{aligned} T.C. = & \sum_{i=1}^n \hat{V}_i \cdot \int f_{i_1 i_1}^{(0)}(\vec{r}_{i_1}^*, -\vec{r}) \cdot \frac{\partial n_i(\vec{r}, t)}{\partial \vec{r}} \left\{ - \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i^*} \left\{ C_{i_1 i_1}(\vec{r}_{i_1}^*; \alpha(\vec{r})) - f_{i_1 i_1}^{MHS} \right\} \right. \\ & \left. - \frac{\partial f_{i_1 i_1}^{MHS}}{\partial \vec{r}_{i_1}^*} \left\{ Y_{i_1 i_1}(\vec{r}_{i_1}^*; \alpha(\vec{r})) - 1 \right\} \right\} d\vec{r}_{i_1} \end{aligned}$$

Al desarrollar hay un par de términos que se anulan, si hacemos $S = \vec{r}_i^* - \vec{r}$ e integramos por partes obtenemos

$$T.C. = - f_{i_1 i_1}^{(0)} \sum_{i=1}^n \hat{V}_i \cdot \frac{\partial n_i}{\partial \vec{r}} \int C_{i_1 i_1}(S) dS - \frac{4\pi}{3} f_{i_1 i_1}^{(0)} \sum_{i=1}^n \hat{V}_i \cdot \frac{\partial n_i}{\partial \vec{r}} \int \frac{\partial f_{i_1 i_1}^{MHS}}{\partial S} Y_{i_1 i_1}(S; S^2) dS$$

La integral sobre C_{ii} , da como resultado $\delta_{ii}/n_i - (\partial\mu_i/\partial n_i)_T/(k_B T)$. La integral restante da la función Y_{ii} , evaluada en σ_{ii} , ya que la derivada de la función de Mayer es una función delta. Tenemos entonces

$$T.C. = \hat{E}_i^{(0)} \hat{V}_i \cdot \left\{ \frac{\partial \ln n_i}{\partial \hat{r}} + \frac{1}{k_B T} \left[\frac{\partial \mu_i}{\partial \hat{r}} \right]_T - \frac{4\pi}{3} \sum_{l=1}^n \sigma_{il}^3 \varepsilon(\sigma_{il}) \frac{\partial n_{il}}{\partial \hat{r}} \right\}$$

B) Justificación de la elección de \hat{d}_j^{th} .

La forma que tiene \hat{d}_j es la siguiente

$$\hat{d}_i = \hat{X}_i + \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^n E_{ij} \frac{\partial n_j}{\partial \hat{r}}$$

donde

$$\hat{X}_i = -\frac{\rho_i}{n \rho k_B T} \frac{\partial p^{MS}}{\partial \hat{r}} + \sum_{j=1}^n \frac{n_j}{n} \left(\delta_{ij} + \frac{4}{3} \pi n_j \sigma_{ij}^3 \frac{n_i}{m_i + m_j} s_{ij}^{eq}(\sigma_{ij}) \right) \frac{\partial \ln T}{\partial \hat{r}}$$

y

$$E_{ij} = \frac{n_i}{k_B T} \left[\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right]_{T, n_n}$$

En el capítulo 2, al hacer los flujos de masa iguales a cero se encontró que los gradientes de concentración están relacionados con los gradientes de temperatura. Además, al aplicar la condición de estado estacionario se tiene $\hat{d}\hat{u}/dt=0$, lo cual implica que $\partial p^{MS}/\partial \hat{r}=0$ por la ecuación de balance de momento. Tenemos entonces que el segundo término de \hat{d}_i se vuelve una función de el gradiente de temperatura, y el término restante solo que como función de el gradiente de la temperatura. De esta manera se tiene, bajo la condición de flujos cero y estado estacionario, condiciones para la determinación experimental del coeficiente de conductividad térmica, $\hat{d}_i = d_i \partial \ln T / \partial \hat{r}$.

Apéndice 3. El método de Rasaiah-Stell/Mansoori-Canfield [28]

Para este caso, se supone que el potencial está dado por $u(r) = u^O(r) + \lambda w(r)$.

aplicando la desigualdad de Gibbs-Bogoliubov,

$$\int f(x) \ln f(x) dx \geq \int f(x) \ln g(x) dx$$

donde f y g son funciones positivas definidas y

$$\int f(x) dx = \int g(x) dx,$$

la energía libre de Helmholtz por unidad de volumen puede escribirse como

$$A \leq A^O + \frac{1}{2} \lambda \rho^2 \int g^O(r) w(r) dr \quad (1)$$

cuando se toma

$$f = \exp(\beta(VA^O - u^O))$$

y

$$g = \exp(\beta(VA - u))$$

Cuando se hace $u^O = u^{HS}$ y $u = u^{LJ}$, la desigualdad adopta la siguiente forma

$$A^{LJ} \leq A^{HS} + \frac{1}{2} \lambda \rho^2 \int g^{HS}(r) w(r) dr \quad (2)$$

donde el radio de la esfera dura se escoge de tal manera que se minimize el lado derecho de la desigualdad (2).

El potencial que se ha elegido entonces muestra la siguiente estructura

$$\begin{aligned} \lambda w(r) &= u^{LJ} + u^{HS} = -\infty & r < c\sigma \\ &= 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] & r > c\sigma \end{aligned}$$

donde σ y ϵ son los parámetros de Lennard-Jones y $c\sigma$ es el radio de la esfera dura. Denotaremos por c_0 al valor que minimiza el lado derecho de (2), y que en general es función tanto de la temperatura como de la densidad.

Para los cálculos se reducen las variables de la siguiente manera.

$\rho^* = \rho \sigma^3$, $d^* = c^3 \rho^*$, $T^* = kT/\epsilon$ y $y = r/c\sigma$. De esta manera la ecuación (2) puede escribirse como

$$A/\rho kT \leq \psi(c, \rho^*, T^*)$$

donde

$$\psi(c, \rho^*, T^*) = \frac{F^0}{\rho kT} (c^3 \rho^*) + \frac{2\pi \rho^*}{c^3 T^*} \left[I_A(c^3 \rho^*) + \left(\frac{1}{c^*} - 1 \right) I_B(c^3 \rho^*) \right]$$

y

$$I_A(c^3 \rho^*) = \int_0^\infty \left[\frac{4}{y^{1/2}} - \frac{4}{y^*} \right] g^0(y, c^3 \rho^*) y^2 dy$$

$$I_B(c^3 \rho^*) = \int_0^\infty \frac{4}{y^{1/2}} g^0(y, c^3 \rho^*) y^2 dy$$

donde el superíndice cero se refiere a las propiedades del sistema de esferas duras.

Para $g^0(y, c^3 \rho^*)$ se utilizan los resultados de la ecuación de Percus-Yevick obtenidas por Throop y Bearman¹. Para el cálculo de las integrales, se utilizan las fórmulas dadas por Kozak y Rice², que es un ajuste de mínimos cuadrados a ellas. Su resultado es

$$I_A(d^*) = -0.9021 - 0.3321d^* - 0.2052d^{*2} + 0.3558d^{*3}$$

$$I_B(d^*) = 0.4353 + 0.5540d^* - 0.0273d^{*2} + 0.4187d^{*3}$$

Para el cálculo de la energía libre en exceso del sistema de esferas duras se utiliza la aproximación de Padé hecha por Hoover y Ree³, la cual es

$$\frac{A^{ex.o}}{\rho kT} = 2.094395d^* \frac{[1 - 0.23195814d^* + 0.02058281d^{*2}]}{[1 - 0.88645657d^* + 0.18120022d^{*2}]}$$

Con estos resultados, el diámetro $c_0 \sigma$ es función de la temperatura y de la densidad, aunque cuando se toma el límite de bajas densidades, la dependencia en la densidad desaparece.

1. B. J. Throop, R. J. Bearman, J. Chem. Phys., 42(1965) 2408
2. J. J. Kozak, S. A. Rice, J. Chem. Phys., 48(1968) 1226
3. W. G. Hoover, F. H. Ree, J. Chem. Phys., 49(1968) 8609

BIBLIOGRAFIA

1. R.C. Reid, J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood, The properties of Gases and liquids, McGraw-Hill, New York, 1978
2. J.F. Ely, H.J.M. Hanley, Ind. Eng. Chem. Fundam., 20(1981) 323; 22(1983) 90
3. J.F. Ely, H.J.M. Hanley, A Computer Program for the Prediction of Viscosity and Thermal Conductivity in Hydrocarbon Mixtures. NBS (U.S.) Tech. Note 1039 (April, 1981)
4. H.J.M. Hanley, R.D. McCarty, E.G.D. Cohen, Physica, 60(1972) 322
5. J.H. Ferziger, G.H. Kaper, Mathematical Theory of Transport Processes in Gases, North-Holland, Amsterdam, 1972
6. H. van Beijeren, M.H. Ernst, Phys. Lett. A, 43(1973) 367; Physica (Utrecht), 68(1973) 437; 70(1973) 225
7. J. Karkheck, G. Stell, J. Chem. Phys., 73(1981) 1475
8. R. Castillo, M. López de Haro, E. Martina, Int. J. of Thermophys., 7(1986) 851
9. R. Castillo, S. Castañeda, J. Non-Equilib. Thermody., 14(1989) 69; Int. J. of Thermophys., 9(1988) 383
10. J. H. Dymond, Physica, 75(1974) 100
11. S.R. de Groot, P. Mazur, Non-Equilibrium Thermodynamics, North-Holland Publishing Company, 1969
12. H.E. Khalifa, J. Kestin, W.A. Wakeham, Physica A, 97(1979) 273
13. A. Eucken, Phys. Zeit., 14(1913) 324
14. C.S. Wang Chang, G.E. Uhlenbeck, J. de Boer, en Studies in Statistical Mechanics, Vol II, Part C, eds. J de Boer, G.E. Uhlenbeck, North-Holland Publishing Company-Amsterdam, 1964
15. E.A. Mason, L. Monchick, J. Chem. Phys., 36(1962) 1622
16. L.A. Bromley, Thermal Conductivity of Gases at Moderate Pressures. Univ. Cal. Rad. Lab., UCRL-1852, Berkeley, Cal. June, 1952
17. L.I. Stiel, G. Thodos, AIChE J., 10(1964) 26
18. C.C. Li, AIChE J., 22(1976) 927
19. Notas de J. Karkheck y de M. López sin publicar.

20. M. López de Haro, E.G.D. Cohen, J.M. Kincaid, J. Chem. Phys., 78(1983) 2746
21. L. Barajas, L.S. García-Colín, E. Piña, J. Stat. Phys., 7(1973) 161
22. E.A. Mason, H.E. Khalifa, J. Kestin, R. DiPippo, J. R. Dorfman, Physica A, 91(1978) 377
23. E.A. Mason, K.S. Yun, L. Monchick, J. Chem. Phys., 39(1963) 654
24. N.F. Carnahan, K.E. Starling, J. Chem. Phys., 51(1969) 635; G.A. Mansoori, N.F. Carnahan, K.E. Starling, T.W. Leland, J. Chem. Phys., 54(1971) 1523
25. J.A. Barker, D. Henderson, J. Chem. Phys., 47(1967) 4714
26. J.D. Weeks, D. Chandler, H.C. Andersen, J. Chem. Phys., 54(1971) 5237
27. L. Verlet, J.J. Weis, Phys. Rev. A5(1972) 939
28. J. Rasaiah, G. Stell, Mol. Phys., 18(1970) 249
29. B.A. Younglove, H.J.M. Hanley, J. Phys. Chem. Ref. Data, 16(1987) 993
30. H.M. Roder, C.A. Nieto de Castro, U.V. Mardolcar, Int. J. of Thermophy., 9(1987) 521
31. H.J.M. Hanley, Proc. 7th Symp. on Thermophys. Prop., A. Cezairliyan, Editor, Am. Soc. Mech. Eng. N.Y. (1977).
32. K. Stephan, R. Krauss, A. Laesecke, J. Phys. Chem. Ref. Data, 16(1987) 993
33. P.M. Holland, B.E. Eaton, H.J.M. Hanley, J. Phys. Chem. Ref. Data, 12(1983) 917
34. U.V. Mardolcar, C.A. Nieto de Castro, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 91(1987) 152
35. H.M. Roder, D.G. Friend, Int. J. of Thermophy., 6(1985) 607
36. K. Stephan, A. Laesecke, J. Phys. Chem. Ref. Data, 14(1985) 227
37. R.T. Jacobsen, R.B. Stewart, J. Phys. Chem. Ref. Data, 2(1973) 757