

00382 R 3 28



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE CIENCIAS
División de Estudios de Posgrado

LA TEORIA DE ESFERAS EFECTIVAS
PARA EL CALCULO DE PROPIEDADES
DE TRANSPORTE

T E S I S

Que para obtener el grado Académico de
DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA)

P r e s e n t a :

JORGE OROZCO VELAZCO

Director de Tesis: Dr. Rolando C. Castillo Caballero

México, D. F.

1993

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

RESUMEN

El propósito de la tesis es la de explorar la capacidad de la teoría de esferas efectivas para estimar las propiedades de transporte de fluidos consistentes de partículas que interactúan por medio de potenciales esféricos y no esféricos. Esta teoría está basada principalmente en los resultados de la teoría de líquidos, en la cual se considera que la parte repulsiva del potencial de interacción determina las propiedades estructurales del fluido. Este hecho permite obtener las propiedades de un fluido por medio de un cuerpo duro. Para las propiedades de transporte es posible entonces utilizar una teoría cinética de esferas duras.

El potencial modelo utilizado para el cálculo de las propiedades de transporte es el conocido como de interpenetración gaussiana, el cual puede ser reducido al potencial de Lennard Jones para el caso esférico. Para calcular las propiedades del fluidos con potencial no esférico se aplicó un promedio sobre las orientaciones del cuerpo duro para poder aplicar la teoría de esferas efectivas. De igual forma, se aplicó una corrección para el cálculo de la conductividad térmica de fluidos poliatómicos. Los resultados obtenidos fueron comparados con datos obtenidos mediante simulación numérica para el potencial de Lennard-Jones, y con datos precisos obtenidos mediante técnicas experimentales. Los resultados obtenidos muestran que los mejores prescripciones se obtienen cuando se aplica el método variacional, desarrollado por Rasaiah y Stell para el fluido de Lennard Jones y por nosotros para el fluido de interpenetración gaussiana.

INDICE

1. Introducción.....	1
2. El método de la teoría cinética de esferas duras con diámetros efectivos (EDHST).....	9
2.1 Expresiones de los coeficientes de transporte. Fluidos puros...11	
2.2 EDHST.....	16
2.3 Corrección por dinámica molecular (Corrección de Dymond).....	20
2.4 Expresiones de los coeficientes de transporte. Mezclas.....	21
2.5 Fluidos moleculares.....	23
2.6 Corrección a la conductividad térmica por grados internos.....	25
3. Método variacional.....	28
4. Resultados y discusión.....	32
4.1 Comparación con simulación numérica. Fluidos puros.....	32
4.2 Comparación con datos experimentales. Fluidos puros.....	38
4.3 Comparación con simulación numérica. Mezclas.....	43
4.4 Comparación con datos experimentales. Mezclas.....	46
4.5 Comparación con datos experimentales. Fluidos moleculares.....	48
5. Conclusiones.....	53
Apéndice A. Teoría cinético variacional II (KVTHI).....	56
Apéndice B. Método perturbativo.....	61
Referencias.....	64

1. INTRODUCCION

La teoría cinética intenta explicar las propiedades de los fluidos en términos de las propiedades microscópicas de las moléculas constituyentes, así como de la interacción entre ellas. Uno de los propósitos de la teoría cinética es el de proveer una explicación microscópica del hecho de que una amplia variedad de fluidos pueden ser descritos por las ecuaciones hidrodinámicas de Navier-Stokes; además, proporcionar expresiones para los coeficientes de transporte que aparecen en dichas ecuaciones en términos de las propiedades de las moléculas del fluido.

Los coeficientes de transporte que aparecen en las ecuaciones de Navier-Stokes¹ son definidos mediante ecuaciones que relacionan los flujos de masa, calor y momento con las causas que los producen, como son los gradientes de concentración, temperatura y velocidad. Las ecuaciones que describen la relación flujo-fuerza reciben los nombres de ley de Fick, para el flujo de masa, ley de Fourier, para el flujo de calor, y ley de Newton, para el flujo de momento. Todas las ecuaciones anteriores reciben el nombre de ecuaciones constitutivas lineales.¹ La asignación del término lineal es debida a que los gradientes que aparecen en las ecuaciones son de primer grado. Las ecuaciones constitutivas son válidas cuando los gradientes que se presentan en un fluido son lo suficientemente pequeños como para desprestigiar contribuciones de los gradientes a segundo orden.² En otras palabras, el sistema donde van a definirse las ecuaciones constitutivas debe ser tal que sea válida la hipótesis de equilibrio local. La condición de equilibrio local será utilizada posteriormente para desarrollar una solución particular de la ecuación cinética que se utiliza en el presente trabajo.

Durante largo tiempo se han desarrollado un gran número de teorías microscópicas para el estudio de los coeficientes de transporte de fluidos. La mayoría de ellas tiene como inicio el desarrollo de ecuaciones cinéticas, aunque partiendo de diferentes puntos de vista, aplicables a diferentes tipos de potenciales intermoleculares. Dentro de las ecuacio-

nes cinéticas propuestas se encuentran las desarrolladas por Kirkwood y colaboradores,³ Born y Green,⁴ Rice-Allnatt,⁵ y Davis, Rice y Sengers.⁶ Ecuaciones cinéticas pueden también obtenerse mediante el uso de la técnica de operadores de proyección de Mori-Zwanzig,⁷ ó por medio de un principio de maximización de entropía⁸ desarrollado por R.M. Lewis. Estos son sólo algunos ejemplos de los reportados en la literatura.

Además del desarrollo de ecuaciones cinéticas para el cálculo de los coeficientes de transporte estos pueden ser evaluados mediante el formalismo de Green-Kubo.^{2,9} Este formalismo es principalmente utilizado en el cálculo de los coeficientes de transporte mediante simulaciones numéricas.¹⁰

Si bien las teorías mencionadas anteriormente son de gran utilidad, pues dan un fundamento microscópico a los coeficientes de transporte, en la práctica surgen diversos problemas que han de superarse para poder obtener valores para dichos coeficientes. Así, por ejemplo, la mayoría de las teorías implica el cálculo de diversas integrales, cuyo integrando no necesariamente es fácil de evaluar. En otros casos tenemos que conocer la función de distribución de pares para el potencial intermolecular con el que se está trabajando, si bien esta función puede ser conocida en forma aproximada mediante las teorías desarrolladas para este efecto en la teoría de líquidos¹¹, esto involucra un mayor cálculo. En otros casos el tiempo de cómputo requerido para el cálculo de los coeficientes de transporte para cada estado termodinámico es mayor al que se podría desear.

Por otro lado, la evaluación experimental de dichos coeficientes es también difícil, ya que el número de sustancias y condiciones sobre las que se deben llevar a cabo los experimentos es muy amplia.

Como se mencionó, las teorías anteriores pueden ser utilizadas para evaluar los coeficientes de transporte de fluidos con potenciales intermoleculares sencillos. Pero de igual forma, mediante la elección de potenciales modelo adecuados es posible calcular los coeficientes de transporte de fluidos reales.

Para el caso de fluidos diluidos, la ecuación de Boltzmann¹² ha mostrado ser precisa en el cálculo de los coeficientes de transporte. Sin embargo, cuando la densidad es incrementada, se necesita de una nueva ecuación cinética aplicable a este caso. Una ecuación desarrollada para este fin, aunque aplicable a un potencial intermolecular particu-

lar, fue propuesta por D. Enskog para esferas duras.¹² Si bien el potencial de esferas duras es poco realista, la ecuación cinética correspondiente no presenta las dificultades anteriormente mencionadas de las teorías aplicadas a otro tipo de potenciales intermoleculares. Esto es debido a que, a partir de la ecuación cinética de esferas duras, pueden obtenerse expresiones explícitas para los coeficientes de transporte,^{12,13} en donde todas las cantidades involucradas en dichas expresiones son conocidas. Esto nos lleva a considerar la posibilidad de aplicar estos resultados para obtener los coeficientes de transporte de sustancias reales. Aunque los resultados obtenidos para el potencial de esferas duras deben presentar ciertas diferencias con respecto a sustancias reales, principalmente debido a la insensibilidad del potencial con la temperatura, puede esperarse cierta similitud de los resultados con la densidad.¹⁴

Siguiendo una analogía con los métodos propuestos en la teoría de líquidos,¹⁵ es posible aplicar los resultados obtenidos de la ecuación de Enskog para esferas duras a fluidos con potencial intermolecular simple, es decir, de corto alcance y con dependencia radial únicamente, a través de la asignación de un diámetro efectivo (equivalente) a las esferas.¹⁶ Dicho diámetro debe ser dependiente del estado termodinámico del sistema para poder reflejar las condiciones termodinámicas del fluido. Este método fue propuesto inicialmente por el propio Enskog,¹² aunque de forma diferente. Para la asignación de un diámetro efectivo, a partir de los métodos de la teoría de líquidos, modelamos la interacción de las moléculas mediante el potencial de Lennard-Jones. La estructura de dicho potencial es

$$\Phi(r) = 4c \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right].$$

Los parámetros σ y c son ajustados para reproducir las propiedades de cada una de las sustancias. La elección de este potencial es debida a que puede representar la mayoría de las características de los potenciales intermoleculares de sustancias reales que no presentan contribuciones multipolares importantes.

De los criterios de asignación de diámetros efectivos de esferas duras existentes, y con el fin de conocer cual de ellos es el más conveniente para ser utilizado en la teoría de Enskog, se tomaron¹⁷ en cuen-

ta los métodos desarrollados por Barker y Henderson (BH),¹⁸ Weeks, Chandler y Andersen (WCA),¹⁵ Verlet y Weis (VW)¹⁹ y de Mansoori-Canfield y Rasaiah-Stell (MC/RS).²⁰ El diámetro obtenido con cualquiera de las teorías anteriores es utilizado para calcular los coeficientes de transporte en el fluido de esferas duras. El estado termodinámico del fluido de esferas duras donde se evaluarán los coeficientes de transporte está dado por la densidad numérica y la temperatura del sistema original. Este método es conocido como EDHST (teoría de esferas duras con diámetros efectivos).¹⁶

El método anterior puede aplicarse en el cálculo de los coeficientes de transporte de mezclas fluidas considerando dos tipos de aproximaciones. La primera de estas aproximaciones consiste en calcular los diámetros efectivos de cada componente de la mezcla sin considerar la influencia de los otros.^{17a,17c} Otra opción es la de considerar que la mezcla puede ser aproximada mediante un fluido puro equivalente, siguiendo la teoría de estados correspondientes.¹⁶ Aunque los dos métodos mencionados son aproximaciones a la realidad, los resultados obtenidos por ambos métodos son satisfactorios, como se mostrará posteriormente.

Una posibilidad no tomada en cuenta hasta ahora es la aplicación de una teoría de esferas duras en la evaluación de los coeficientes de transporte de fluidos moleculares.²¹ Los fundamentos sobre los que se basa esta generalización son los mismos descritos anteriormente para fluidos simples. En primer lugar se considera que las moléculas del fluido interaccionan por medio de un potencial modelo. Con el fin de poder establecer una generalización directa del método mencionado anteriormente se tomó un potencial modelo de fluidos moleculares que contiene al potencial de Lennard-Jones como caso especial. Este potencial es conocido como de interpenetración gaussiana (GO, gaussian overlap).²² Este potencial presenta la misma estructura que el potencial de Lennard-Jones, pero los parámetros σ y c son ahora dependientes de las orientaciones de las moléculas. La dependencia angular de los parámetros σ y c fue propuesta por Berne y Pechukas²³ para un potencial intermolecular que decae exponencialmente, pero posteriormente este potencial fué modificado para darle una forma más realista en la dependencia radial.²²

Para el caso del potencial de Lennard-Jones, la teoría de líquidos da como resultado la obtención de un cuerpo duro equivalente, esferas duras. Consideraremos como un cuerpo duro a las partículas con potencial

intermolecular impulsivo, como el caso de esferas duras, con distancia de contacto dependiente de las orientaciones de las partículas. Este puede ser el caso de elipsoides rígidos. En el caso del potencial de interpenetración gaussiana el cuerpo duro equivalente puede calcularse por medio de las generalizaciones a fluidos moleculares de los métodos de asignación de diámetros mencionados anteriormente. Con el fin de aplicar dichos métodos para el potencial de interpenetración gaussiana se consideró la opción más sencilla. Cálculos de simulación numérica indican que las propiedades de equilibrio del potencial de interpenetración gaussiana son muy parecidas a los correspondientes a tomar el mismo potencial de interpenetración gaussiana pero manteniendo ϵ con un valor constante.²⁴ A esta última variante se le conoce como potencial de interpenetración gaussiana con ϵ constante (GOCE). Debido a la razón anterior, los métodos de la teoría de líquidos moleculares se aplicarán al potencial de GOCE. La generalización del método de WCA fue desarrollada por Mo y Gubbins (MG).²⁵ Para el caso del método de MC/RS no existía una generalización de la cual pudiera obtenerse un cuerpo duro equivalente para GOCE, razón por la cual implementamos dicha generalización.^{21b}

Con el fin de tener una generalización completa para EDHST, se debe tomar una teoría cinética correspondiente a los cuerpos duros obtenidos con los desarrollos anteriores. Los trabajos dirigidos en esta dirección iniciaron con el desarrollo de una ecuación de Boltzmann generalizada propuesta por Curtiss y colaboradores.²⁶ Más recientemente, Theodosopulu y Dahler,²⁷ y Cole y Evans²⁸ propusieron ecuaciones cinéticas para fluidos moleculares desde diferentes puntos de vista. Si bien ambos trabajos han sido desarrollados para cuerpos duros, han ignorado grados de libertad internos. A pesar de tener estas dos opciones para el cálculo de los coeficientes de transporte, son de poca utilidad práctica por la complejidad de los cálculos involucrados. Los resultados reportados para estas teorías solo involucran cálculos para determinar comportamientos de los coeficientes de transporte y no para predecir los resultados de sustancias reales.²⁹

En lugar de involucrarnos en el cálculo de expresiones complicadas, consideramos una alternativa más sencilla. Una vez que se han aproximado las propiedades del fluido de interpenetración gaussiana por las correspondientes a un cuerpo duro, se toma una segunda aproximación. Esta consiste en considerar que las propiedades del cuerpo duro pueden a su vez

ser expresadas en términos de las propiedades de una esfera dura. Esta aproximación es también utilizada en la evaluación de propiedades de equilibrio de fluidos moleculares.²²

El caso que deseamos estudiar, coeficientes de transporte, la segunda aproximación mencionada en el párrafo anterior tiene su fundamento en resultados de Theodosopulu y Dahler para moléculas no esféricas.²⁷ Ellos mostraron que en las expresiones de los flujos de momento y calor, la contribución de las rotaciones de las moléculas aparece solo en el flujo de calor, en forma de energía rotacional, y desacoplado del término correspondiente a la contribución por energía traslacional. La expresión del flujo de momento solo involucra la contribución debida a la traslación de las moléculas. De esta forma, la contribución a los flujos debida a la traslación de las moléculas no esféricas puede ser considerada como si estas fueran esféricas. Para el cálculo de la esfera equivalente del caso anterior se considera un proceso de esferización propuesto, para nuestro caso, por Bellemans.³⁰ Este proceso de esferización consiste de un promedio del potencial sobre las orientaciones. Este mismo tipo de esferización es utilizado en el trabajo de Mo y Gubbins.²⁵ Dicha esferización ha mostrado dar buenos resultados en el cálculo de propiedades de equilibrio cuando el cuerpo duro no presenta una gran desviación con respecto a la esfera.²² Por otra parte, la contribución de las rotaciones de las moléculas al flujo de calor son tomadas como parte de la contribución de grados internos a la conductividad térmica.

La conductividad térmica, definida por la ley de Fourier, aparece como la constante de proporcionalidad entre el flujo de calor y el gradiente de temperatura. El flujo de calor tiene diversas contribuciones desde el punto de vista molecular. La primera de ellas es la debida a la energía de traslación de las moléculas, otra es debida al intercambio de energía de los choques de las moléculas, una más es el cambio por traslación de las moléculas de la energía de los grados de libertad internos de las moléculas de un lugar a otro, entre otras más. En el presente trabajo se considera a las rotaciones como un grado de libertad interno. La expresión del flujo de calor en la teoría cinética de esferas duras solo proporciona expresiones para los dos primeros términos. Sin embargo, para obtener comparaciones confiables de la conductividad térmica de sustancias reales es necesario considerar correcciones debidas a las demás contribuciones al flujo de calor. Para ello en el presente trabajo

se considera una propuesta de Hanley et al.³¹ basada en los resultados de Mason y Monchick³² para fluidos poliatómicos diluidos. El desarrollo completo de la incorporación de los grados de libertad internos se presenta en el siguiente capítulo.

A la luz de lo anterior, en el presente trabajo se explora la habilidad de la teoría cinética de esferas duras con diámetros efectivos (EDHST) para predecir valores de los coeficientes de transporte de fluidos puros y mezclas de Lennard-Jones, y de sustancias reales. De la misma forma, se plantea la posibilidad de aplicar el procedimiento anterior para la evaluación de coeficientes de transporte de fluidos moleculares, es decir, donde para modelar la interacción de las moléculas se utilice un potencial intermolecular modelo dependiente de las orientaciones, a partir del cual se obtendrá el diámetro efectivo correspondiente.

Cabe señalar que este no es el primer estudio que se realiza sobre las bases de la teoría cinética de esferas duras. Estudios similares han sido realizados por Sung y Dahler,⁷ para el fluido de Lennard-Jones, por Karkheck y Stell,³³ para argón, xenón y oxígeno, y por Hanley et. al.³¹, para argón, oxígeno e hidrógeno. En el primer caso, Sung y Dahler reportan resultados para 6 estados termodinámicos únicamente. Los dos siguientes, reportan resultados para sustancias cuyas moléculas presentan poca asimetría. Posteriormente, Borgelt et. al.³⁴ realizaron un estudio más amplio, para el fluido de Lennard-Jones, que el desarrollado por Sung y Dahler. Las bases de dicho trabajo son las mismas que las utilizadas en el presente trabajo. Las conclusiones reportadas por Borgelt et al indican que el método de WCA para el cálculo de diámetros efectivos es el más conveniente para el cálculo de coeficientes de transporte. Sin embargo, como se mostrará en el capítulo de resultados, este resultado debe ser considerado con precauciones.

Como se indicó, los trabajos anteriores reportan resultados para los coeficientes de transporte en gases nobles o moléculas diatómicas. A diferencia de los anteriores trabajos, en esta tesis se reportan resultados para moléculas más complejas, como son algunos hidrocarburos.

El presente trabajo se divide en los siguientes capítulos. El capítulo 2 describe las bases del método utilizado para el cálculo de los coeficientes de transporte, EDHST. Se bosqueja la teoría cinética variacional, que como caso particular involucra la ecuación de Enskog, así como la solución de Chapman-Enskog. Se presentan además las expresiones

de los coeficientes de transporte que han de utilizarse para hacer las predicciones teóricas. Se presenta así mismo el método a seguir en la evaluación de los coeficientes de transporte de mezclas y fluidos moleculares. De igual forma, se hace una exposición sobre la evaluación de los grados de libertad internos de la conductividad térmica (λ) de fluidos reales.

En el capítulo 3 se presenta el método variacional para obtener propiedades termodinámicas de fluidos moleculares, desarrollado por nosotros. Es este método de obtener diámetros efectivos el que presenta mejores resultados en el cálculo de coeficientes de transporte.

El capítulo 4 presenta los resultados obtenidos al comparar los valores para los coeficientes de transporte obtenidos teóricamente, a través de EDHST, y los correspondientes a los determinados en forma experimental y mediante simulación numérica. Finalmente, el capítulo 5 presenta las conclusiones obtenidas del presente trabajo, así como el trabajo a desarrollar para obtener un mejor esquema teórico de evaluación de los coeficientes de transporte basado en EDHST.

2. EL METODO DE LA TEORIA CINETICA DE ESFERAS DURAS CON DIAMETROS EFECTIVOS (EDHST).

En el presente capítulo se describe la forma de evaluación de los coeficientes de transporte mediante el método conocido como EDHST. En el presente trabajo los coeficientes de transporte que se estudian son la viscosidad cortante (η) y la conductividad térmica (λ). Estos coeficientes están definidos por la ley de Newton^{1,2} y Fourier,^{1,2} respectivamente,

$$\overset{\circ}{P} = -2\eta \left(\frac{\partial \underline{u}}{\partial \underline{r}} \right),$$

$$\underline{J}_{\underline{q}} = -\lambda \nabla T / \nabla \underline{r}.$$

$\overset{\circ}{P}$ es el tensor de la presión, \underline{u} la velocidad del fluido, $\underline{J}_{\underline{q}}$ es el vector del flujo de calor y T la temperatura. Todas las cantidades anteriores dependen tanto de su posición en el fluido como del tiempo. El símbolo $\overset{\circ}{P}$ denota la parte simétrica y sin traza del tensor correspondiente.

Los otros coeficientes, viscosidad volumétrica, difusión mutua, difusión térmica y autodifusión, no se estudian debido principalmente a que presentan problemas que no pueden ser incorporados en una teoría de esferas duras. Así, los coeficientes de difusión dependen muy fuertemente de la parte atractiva del potencial intermolecular,³⁵ contribución que no considera el potencial de esferas duras. Por otra parte, resultados de teoría cinética de gases poliatómicos diluidos muestran que la viscosidad volumétrica depende de la estructura, grados de libertad internos, de las moléculas,³⁶ contribución que no se ha estudiado para el caso de altas densidades, a diferencia del caso de la conductividad térmica.

Como se señaló en la introducción, el método de evaluación de los coeficientes de transporte que se utiliza en el presente trabajo está

basado en las mismas hipótesis desarrolladas en la teoría de líquidos. Con el fin de ser consistentes con dicha teoría, se considera que las propiedades de equilibrio y, en nuestro caso, los coeficientes de transporte de un potencial intermolecular pueden ser evaluados mediante un potencial equivalente. Este potencial obtenido de la teoría de líquidos presenta una parte repulsiva, tipo esfera dura, junto con una parte atractiva.¹⁵

Con el fin de obtener expresiones que nos permitan evaluar la viscosidad cortante y la conductividad térmica, debemos considerar como punto de partida una ecuación cinética que sea aplicable a un fluido cuyo potencial intermolecular corresponda al potencial intermolecular equivalente mencionado anteriormente. Una forma elegante de obtener dicha ecuación es a través de un principio de maximización de entropía.⁸ La teoría desarrollada a partir de la ecuación obtenida recibe el nombre de teoría cinético variacional II (KVTII).³⁷

Al contrario de la teoría de líquidos, donde las contribuciones a las propiedades de equilibrio de la parte repulsiva y atractiva del potencial intermolecular aparecen en forma separada,¹⁵ la estructura de las expresiones de la viscosidad cortante y de la conductividad térmica obtenidas para KVTII no presentan contribuciones separadas para la parte repulsiva y atractiva, sino que aparecen como una sola contribución. Esto nos permite reducir el problema de la evaluación de los coeficientes a un caso particular de KVTII. Este caso es el correspondiente a un potencial intermolecular puramente repulsivo, es decir, para un potencial de esferas duras. La teoría cinética en este caso recibe el nombre de teoría revisada de Enskog (RET).³⁸

Cuando los resultados de los coeficientes de transporte de esferas duras obtenidos con RET son comparados con los obtenidos mediante simulaciones numéricas se encuentra una diferencia notable entre los valores obtenidos mediante ambos métodos. Se conoce que estas diferencias son debidas a que no es suficiente considerar únicamente choques entre pares de moléculas, como se considera en las teorías cinéticas antes mencionadas, sino que hay que incluir el efecto de correlación de velocidades.³⁹ Para incluir este efecto se han formulado teorías³⁹ donde las expresiones de los coeficientes de transporte de esferas duras son corregidas. En dichas teorías se considera que los coeficientes de transporte pueden ser expresados mediante una serie, así el primer término corresponde a

la contribución de choques entre dos partículas, el segundo corresponde a una sucesión de choques entre tres partículas, etc.

En lugar de considerar todo el desarrollo anterior, en el presente trabajo se opta por una opción más sencilla para corregir los resultados obtenidos para los coeficientes de transporte de esferas duras. En esta opción se consideran factores multiplicativos,⁴⁰ los cuales dependen de la densidad, obtenidos mediante la comparación de los resultados de las expresiones de la teoría cinética de esferas duras y los correspondientes a simulaciones numéricas.

En la primera sección del presente capítulo se expone la ecuación cinética (KV7II) que se utiliza como base para la evaluación de las propiedades de transporte, que posteriormente serán reducidos al caso correspondiente a RET. En la segunda sección se plantea la forma de utilizar las expresiones para las propiedades de transporte de la primera sección con el fin de obtener resultados aplicables a fluidos de Lennard-Jones y a sustancias reales. La evaluación para el caso de mezclas se plantea en la tercera sección, mientras que en la sección subsecuente, se propone un método para la evaluación de propiedades de transporte para fluidos moleculares como una adecuación de EDHST. Por último, se presenta una forma de corregir a la conductividad térmica en el caso de la comparación con las propiedades de fluidos poliatómicos reales.

2.1 Expresiones de los coeficientes de transporte. Fluidos puros.

Con el fin estudiar procesos fuera de equilibrio se han desarrollado diversas técnicas. Una de estas técnicas consiste en desarrollar ecuaciones cinéticas, las cuales describen la evolución temporal de la función de distribución de partículas. Un método formal de obtener este tipo de ecuaciones es por medio del método desarrollado por Lewis,⁸ en el cual las ecuaciones cinéticas pueden obtenerse mediante un principio de maximización de entropía. Esta misma técnica fue empleada por Karkheck y Stell³⁷ para obtener ecuaciones cinéticas aplicables a diversos potenciales intermoleculares y para cualquier intervalo de densidades. Como se mencionó anteriormente, la ecuación a utilizarse en el presente trabajo es la correspondiente a la llamada teoría cinético variacional II (KV7II)

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{v}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \underline{x}_1} \right) f_1(\underline{x}_1, \underline{v}_1, t) = \\
& \frac{\partial}{\partial \underline{v}_1} f_1(\underline{x}_1, \underline{v}_1, t) \cdot \int d\underline{x}_2 \left(\frac{\partial \phi_{12}^{tot}}{\partial \underline{x}_1} \right) n(\underline{x}_2, t) g_2(\underline{x}_1, \underline{x}_2 | n) \\
& + \sigma^2 \int d\underline{v}_2 \int d\hat{\sigma} \hat{\sigma} \cdot \underline{v}_{21} \theta(\hat{\sigma} \cdot \underline{v}_{21}) \left[g_2(\underline{x}_1, \underline{x}_1 + \sigma \hat{\sigma} | n) f_1(\underline{x}_1, \underline{v}_1', t) f_1(\underline{x}_1 + \sigma \hat{\sigma}, \underline{v}_2', t) \right. \\
& \quad \left. - g_2(\underline{x}_1, \underline{x}_1 - \sigma \hat{\sigma} | n) f_1(\underline{x}_1, \underline{v}_1, t) f_1(\underline{x}_1 - \sigma \hat{\sigma}, \underline{v}_2, t) \right], \quad (2.1)
\end{aligned}$$

donde $f_1(\underline{x}_1, \underline{v}_1, t)$ es la función de distribución de partículas en la posición \underline{x}_1 con velocidad \underline{v}_1 al tiempo t . El potencial de interacción para la ecuación anterior está dado como

$$\phi(r) = \phi^{hs}(r) + \phi^{tot}(r), \quad (2.2)$$

donde $\phi^{hs}(r)$ es el potencial de esfera dura y $\phi^{tot}(r)$ es un potencial atractivo. $n(\underline{x}_1, t)$ está definida como

$$n(\underline{x}_1, t) = \int d\underline{v}_1 f_1(\underline{x}_1, \underline{v}_1, t).$$

g_2 es la función de distribución radial de partículas como funcional del campo de la densidad, la cual se reduce a la función de distribución radial de equilibrio si la densidad es constante. En el caso de la ecuación (2.1), g_2 es evaluada cuando las partículas se encuentran separadas una distancia σ ; σ es el diámetro definido por ϕ^{hs} . $\hat{\sigma}$ es el vector unitario que une los centros de las partículas cuando estas están en contacto. \underline{v}_{21} es la diferencia de velocidades entre las partículas 1 y 2,

$$\underline{v}_{21} = \underline{v}_2 - \underline{v}_1.$$

La diferencia principal entre la llamada teoría cinético variacional I (KVTI) y KVFTI es la elección de la función de distribución radial de partículas. En KVTI esta función es tomada como la función correspondiente a esferas duras, mientras que en KVFTI esta función se elige como la correspondiente al potencial expresado en la ecuación (2.2).

La ecuación (2.1) describe la razón de cambio de la función de distribución de partículas con el tiempo. La variación de la función es debida a cambios en el número de partículas en un volumen del espacio fase por (a) el movimiento de las partículas, $-\underline{v}_1 \cdot \partial f_1 / \partial \underline{x}_1$, (b) el cambio en la velocidad de las partículas producida por una fuerza promedio que actúa sobre cada partícula debida a las demás partículas (primer término

del lado derecho), y por último, (c) a las colisiones binarias (segundo término del lado derecho). Este último término contiene dos contribuciones, la primera donde dos partículas que chocan con velocidades \underline{v}'_1 y \underline{v}'_2 arbitrarias, terminan con velocidades \underline{v}_1 y \underline{v}_2 , es decir, el número de partículas con velocidad \underline{v}_1 se ve incrementado; la segunda contribución toma en cuenta el proceso inverso, partículas con velocidad \underline{v}_1 después de chocar con alguna otra partícula terminan con una velocidad \underline{v}'_1 diferente.

Por otra parte, a partir de (2.1) es posible obtener las ecuaciones de conservación de la hidrodinámica.⁴⁰ Estas se obtienen al cuando se multiplica a la ecuación (2.1) por 1, $m\underline{v}_1$ ó $m\underline{v}_1^2/2$ y se integra sobre \underline{v}_1 . El resultado de este proceso son las siguientes ecuaciones:

i) ecuación de continuidad

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \underline{x}_1} \cdot n\underline{u} = 0,$$

ii) ecuación de movimiento

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\underline{u}) + \frac{\partial}{\partial \underline{x}_1} \cdot [P + \rho\underline{u}\underline{u}] = 0,$$

donde el flujo de momento está dado por

$$P = P^a + P^c + P^b,$$

$$P^a = \int d\underline{v}_1 m\underline{v}_1\underline{v}_1 f_1(\underline{x}_1, \underline{v}_1, t),$$

$$P^c = \frac{1}{2}m\sigma^3 \int d\underline{v}_1 \int d\underline{v}_2 \int d\hat{\sigma} \int_0^1 d\lambda \hat{\sigma}\hat{\sigma} \cdot \underline{v}_{21} \sigma(\hat{\sigma} \cdot \underline{v}_{21}) (\underline{v}'_1 - \underline{v}_1) f_2(\underline{x}_1 + \lambda\sigma\hat{\sigma}, \underline{v}_1, \underline{x}_1 + (\lambda-1)\sigma\hat{\sigma}, \underline{v}_2, t),$$

$$P^b = -\frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int d\underline{s} \underline{s}\hat{s} n(\underline{x}_1 + (\lambda-1)\underline{s}, \underline{x}_1 + \lambda\underline{s} | n) \left(\frac{\partial \phi^{1+11}}{\partial \underline{x}_1} \right),$$

con

$$n(\underline{x}_1, \underline{x}_2 | n) = n(\underline{x}_1, t) n(\underline{x}_2, t) g_2(\underline{x}_1, \underline{x}_2 | n)$$

y

$$\underline{v}_1 = \underline{v}_1 - \underline{u};$$

iii) ecuación de la energía

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{2} \rho u^2 + \frac{3}{2} n k_B T \right] + \frac{\partial}{\partial x_1} \left[\underline{J}_q + \left(\frac{1}{2} \rho u^2 + \frac{3}{2} n k_B T \right) \underline{u} + P \cdot \underline{u} \right] = 0,$$

siendo el flujo calor

$$\underline{J}_q = \underline{J}_q^a + \underline{J}_q^c$$

$$\underline{J}_q^a = \int d\underline{v}_1 \frac{1}{2} m v_1^2 \underline{v}_1 f_1(\underline{x}_1, \underline{v}_1, t)$$

$$\underline{J}_q^c = \frac{1}{4} m \sigma^2 \int d\underline{v}_1 \int d\underline{v}_2 \int d\hat{\sigma} \int_0^1 d\lambda \hat{\sigma} \hat{\sigma} \cdot \underline{v}_{21} \theta(\hat{\sigma} \cdot \underline{v}_{21}) (\underline{v}'_1 - \underline{v}_1) \cdot (\underline{v}'_1 - \underline{v}_1)$$

$$f(\underline{x}_1 + \lambda \sigma \hat{\sigma}, \underline{v}_1, \underline{x}_1 + (\lambda - 1) \sigma \hat{\sigma}, \underline{v}_2, t)$$

Para obtener los coeficientes de transporte a partir de las anteriores expresiones de los flujos es necesario considerar una solución especial a la ecuación (2.1). Esta solución es conocida como solución de Chapman-Enskog.¹² Cuando esta solución es sustituida en las expresiones de los flujos, las correspondientes expresiones de los coeficientes de transporte son obtenidas al realizar comparaciones con las expresiones fenomenológicas de los flujos respectivos, ley de Newton y Fourier.

En las ecuaciones hidrodinámicas anteriores aparecen la densidad numérica del fluido, $n(\underline{x}_1, t)$, la velocidad del fluido, $\underline{u}(\underline{x}_1, t)$, y la temperatura, $T(\underline{x}_1, t)$. Estas cantidades se encuentran definidas como momentos de la función de distribución de partículas con respecto a la velocidad,

$$n(\underline{x}_1, t) = \int d\underline{v}_1 f_1(\underline{x}_1, \underline{v}_1, t),$$

$$n(\underline{x}_1, t) \underline{u}(\underline{x}_1, t) = \int d\underline{v}_1 \underline{v}_1 f_1(\underline{x}_1, \underline{v}_1, t),$$

$$\frac{3}{2} n(\underline{x}_1, t) k_B T(\underline{x}_1, t) = \int d\underline{v}_1 \frac{1}{2} m (\underline{v}_1 - \underline{u})^2 f_1(\underline{x}_1, \underline{v}_1, t).$$

Un hecho que debe ser enfatizado es el de la existencia de un teorema H para (2.1).³⁷ La existencia de dicho teorema nos asegura tendencia al equilibrio. Esto es, que para cualquier estado inicial de la función de distribución de partículas, esta tiende al equilibrio térmico,

donde dicha función es igual a la distribución de Maxwell. Esto es válido cuando sobre el sistema no actúan fuerzas externas.

A pesar de que la existencia de un teorema H nos asegura que el fluido que satisface (2.1) tiende al equilibrio, este teorema no proporciona ninguna información de cómo se efectúa dicho proceso. Una forma de obtener esta información es por medio del método de solución de Chapman-Enskog.¹²

El método de solución de Chapman-Enskog está basado en el hecho de que la evolución temporal del sistema está dominado por diversos tiempos característicos del mismo sistema.⁴² En el caso de fluidos existen tres tiempos característicos: el tiempo de colisión, t_c , el tiempo entre colisiones, t_{mfp} , y un tiempo macroscópico o hidrodinámico, t_h . Nuestro principal interés está en los dos últimos. Estos tiempos nos permiten distinguir dos procesos en la evolución temporal del sistema hacia el equilibrio: a) un proceso rápido ($t \approx t_{mfp}$), después del cual el sistema en buena aproximación alcanza el equilibrio local, y b) un proceso lento ($t \approx t_h$) donde la hidrodinámica da una buena descripción de la evolución temporal del fluido, después del cual ($t \gg t_h$) el sistema alcanza el equilibrio total. Tenemos entonces que para tiempos entre t_{mfp} y t_h , cuando las moléculas han tenido la oportunidad de interactuar con otras un número de veces suficiente, todas las inhomogeneidades del sistema, inicialmente fuera de equilibrio, han sido suavizadas, de forma que el sistema habrá alcanzado un estado de equilibrio local. Este estado está caracterizado por que en cada región del sistema la función de distribución es igual a la función de distribución de Maxwell, donde los parámetros que caracterizan a esta distribución, densidad, velocidad del fluido y temperatura, varían de una región a otra del sistema y además varían con el tiempo. Para tiempos donde el equilibrio local se ha alcanzado, se considera a la función de distribución de todo el sistema como una función que depende del tiempo a través de sus cinco momentos, $n(\underline{x}_1, t)$, $\underline{u}(\underline{x}_1, t)$ y $T(\underline{x}_1, t)$, esto es

$$f_1(\underline{x}_1, \underline{v}_1, t) = f_1(\underline{x}_1, \underline{v}_1 | n(\underline{x}_1, t), \underline{u}(\underline{x}_1, t), T(\underline{x}_1, t)).$$

Suponiendo la identidad anterior, se puede encontrar una solución especial a la ecuación (2.1) para f_1 como una serie de potencias de un parámetro, μ , el cual indica el orden en los gradientes de cada uno de los términos⁴²

$$f_1(\underline{x}_1, \underline{v}_1 | n, \underline{u}, T) = \sum_{k=0}^{\infty} \mu^k f_1^{(k)}(\underline{x}_1, \underline{v}_1 | n, \underline{u}, T). \quad (2.3)$$

Cuando se toma la primera aproximación de la serie, es decir, el término con $k = 0$, se obtiene que f_1 es igual a la distribución de Maxwell.^{12,40} Cuando se introducen los términos de primer orden es posible obtener las expresiones de las propiedades de transporte. Este desarrollo matemático para obtener dichas propiedades ha sido ampliamente documentado.^{12,40,43} El resultado obtenido de este desarrollo, para la viscosidad cortante (η) y la conductividad térmica (λ) es⁴⁴

$$\eta^{1c} = \left[1 + \frac{4}{5} \left(\frac{2}{3} \pi n \sigma^3 g^{eq} \right) + 0.7615 \left(\frac{2}{3} \pi n \sigma^3 g^{eq} \right)^2 \right] \eta_0 / g^{eq}, \quad (2.4a)$$

$$\lambda^{1c} = \left[1 + \frac{6}{5} \left(\frac{2}{3} \pi n \sigma^3 g^{eq} \right) + 0.7575 \left(\frac{2}{3} \pi n \sigma^3 g^{eq} \right)^2 \right] \lambda_0 / g^{eq}, \quad (2.4b)$$

donde

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

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

son las expresiones correspondientes al límite diluido para la viscosidad cortante y conductividad térmica respectivamente,¹² en la primera aproximación de Sonine. n es la densidad numérica, m la masa de las partículas del fluido, T la temperatura absoluta y k_B la constante de Boltzmann. g^{eq} representa el valor de la función de distribución de pares de equilibrio evaluada cuando las partículas están separadas una distancia σ . Esta función debe ser la obtenida para un potencial del tipo (2.2), es decir, uno donde el potencial intermolecular tenga una parte repulsiva, esfera dura, y una parte atractiva.

2.2 EDHST.

Una vez que se han obtenido las expresiones correspondientes a la viscosidad cortante y conductividad térmica para un fluido con potencial intermolecular consistente en una parte repulsiva, tipo esfera dura, y una parte atractiva, es necesario desarrollar un método que permita, de una forma sencilla, aplicar dichas expresiones en la evaluación de los coeficientes de transporte de fluidos reales. En nuestro caso nos centraremos en propiedades del fluido de Lennard-Jones, principalmente

por el hecho de que se modela la interacción entre moléculas de fluidos reales mediante este potencial.

Como se ha venido mencionando, el método que se aplica en el presente trabajo está basado en trabajos desarrollados en la teoría de líquidos, y de forma particular, en las ideas desarrolladas por Weeks, Chandler y Andersen.¹⁵ Ellos, con el fin de calcular la energía libre en exceso, energía libre del sistema menos la energía libre del gas ideal a la misma temperatura, desarrollan esta en términos de un potencial de referencia en la forma siguiente

$$\Delta A = \Delta A_0 + \frac{1}{2}\rho^2 V \int d\mathbf{r} g_0(r) u^{(1)}(r) + \dots \quad (2.5)$$

donde ΔA es la energía libre en exceso del fluido bajo estudio, ΔA_0 es la energía libre en exceso de un fluido de referencia, ρ es la densidad del sistema, V su volumen, g_0 es la función de distribución radial correspondiente al fluido de referencia y $u^{(1)}$ está definido por la siguiente ecuación

$$u(r) = u_0(r) + u^{(1)}(r)$$

donde $u(r)$ es el potencial del cual se quiere conocer la energía libre. El potencial de referencia, u_{ref} , es tomado como la parte repulsiva del potencial $u(r)$. Para el caso del potencial de Lennard-Jones, u_0 y $u^{(1)}$ tienen la siguiente expresión

$$\begin{aligned} u_0(r) &= u(r) + c & r < 2^{1/6}\sigma \\ &= 0 & r \geq 2^{1/6}\sigma \\ u^{(1)}(r) &= -c & r < 2^{1/6}\sigma \\ &= u(r) & r \geq 2^{1/6}\sigma \end{aligned}$$

Sin embargo, las propiedades termodinámicas del potencial de referencia no son tan bien conocidas como las del potencial de esferas duras. Con el fin de evitar realizar complejos cálculos para obtener dichas propiedades, ellos presentan un tratamiento aproximado para dicho cálculo. Se conoce que la forma de la función $y(r)$,

$$y(r) = g(r) \exp[\beta u(r)],$$

donde $\beta = 1/kT$, no es muy sensitiva al potencial intermolecular.⁴⁵ Así, Weeks, Chandler y Andersen aproximaron $y(r)$ para el fluido de referencia, es decir $y_0(r)$, por la función apropiada a un sistema de esferas duras de diámetro d , $y_d(r)$. Entonces, para $g_0(r)$ tenemos

$$g_d(r) = y_d(r) \exp[-\beta u_d(r)].$$

Con el fin de calcular el diámetro de las esferas duras equivalentes se igualan las expresiones correspondientes a las compresibilidades del sistema de referencia y del sistema de esferas duras¹⁵, con lo cual se obtiene la siguiente expresión

$$\int d\mathbf{r} (y_d \exp[-\beta u_d(r)] - 1) = \int d\mathbf{r} (y_d \exp[-\beta u_d(r)] - 1).$$

donde u_d es el potencial de esferas duras de diámetro d . Esta ecuación da un único valor de d como función de la temperatura y la densidad.

Con la elección anterior, el potencial de referencia de la ecuación (2.5) es el correspondiente a esferas duras. Es decir, este resultado corresponde entonces a desarrollar a la energía libre en una serie, donde el primer término corresponde a la energía libre de un sistema de esferas duras y el segundo a la contribución de la parte atractiva del potencial de Lennard-Jones. Este segundo término no corresponde a una corrección, puesto que los valores obtenidos de este término son de la misma magnitud que el correspondiente a las esferas duras.¹⁹ En otras palabras, las propiedades termodinámicas del potencial de Lennard-Jones pueden ser evaluadas mediante un potencial equivalente. Este potencial equivalente contiene una parte repulsiva de esfera dura y una parte atractiva.

Siguiendo un desarrollo paralelo al descrito anteriormente, suponemos que los coeficientes de transporte de un fluido de Lennard-Jones pueden ser calculados a través de las expresiones de los coeficientes de un fluido con un potencial intermolecular equivalente obtenido a través de la teoría de líquidos. Como se mencionó en el anterior párrafo, este potencial equivalente es el correspondiente al potencial utilizado en KVTII. Esto da como resultado el hecho de que los coeficientes de transporte de un fluido de Lennard-Jones puedan ser calculados mediante las expresiones (2.4).

Cabe señalar que mientras que el método de WCA para el cálculo de propiedades de equilibrio involucra contribuciones separadas, correspondientes a la esfera dura y a la parte atractiva del potencial, expresión (2.5), las expresiones de los coeficientes de transporte incluyen ambas contribuciones, parte repulsiva y atractiva, en un mismo término. Esta característica de las expresiones de los coeficientes de transporte permitirá realizar simplificaciones en el cálculo de estos coeficientes.

El anterior esquema fue planteado por Sung y Dahler⁷ para determinar propiedades de transporte del fluido de Lennard-Jones. Sin embargo, cuando se tratan de aplicar las expresiones para los coeficientes de transporte, expresiones (2.4), surge un problema. La principal desventaja de utilizar estas expresiones es el desconocimiento de la función g^{eq} como función de la temperatura y la densidad, para potenciales de la forma (2.2). Esta razón llevó a Sung y Dahler a realizar cálculos sólo en seis estados termodinámicos. Únicos estados donde se contaba con la información adecuada. Si bien g^{eq} puede ser evaluada¹¹ con cierta aproximación por medio de las teorías desarrolladas para este propósito en la teoría de líquidos, para ser utilizada en las expresiones (2.4), existe una opción más sencilla que si podemos resolver.

En lugar de considerar el cálculo de g^{eq} para el potencial de esfera dura más parte atractiva, esta puede evaluarse únicamente para el potencial de esferas duras, es decir, considerando que $\phi^{s+1}(r) = 0$. Esto produce que los resultados de la función de distribución en contacto, g^{eq} , sean menores que los correspondientes al potencial con la parte atractiva. Esto es debido a que la parte atractiva del potencial hace que las moléculas tiendan a estar más cerca una de la otra. A su vez, esta aproximación hará que los valores calculados de las propiedades de transporte sean menores que las correspondientes a tomar el potencial con la parte atractiva, en el intervalo de densidades que se emplearán en el presente trabajo. La elección de despreciar la parte atractiva nos lleva a reducirnos a un caso particular de KVTII, la llamada teoría revisada de Enskog (RET).³⁸

La estructura de la ecuación correspondiente a RET es la misma que la de KVTII, donde sólo se ha omitido el primer término del lado derecho de la ecuación (2.1). Al tomar sólo la parte repulsiva del potencial, es decir, considerar sólo esferas duras, es posible tener una expresión para g^{eq} que reproduce de los valores obtenidos mediante simulación numérica. Esta expresión fue propuesta por Carnahan y Starling,⁴⁶

$$g^{eq} = (1 - \xi/2) / (1 - \xi)^3,$$

donde

$$\xi = \pi n \sigma^3 / 6.$$

De esta forma, el diametro efectivo obtenido por cualquiera de los métodos de la teoría de líquidos puede ser utilizado en la evaluación de

g^{00} y en las expresiones de los coeficientes de transporte, expresiones (2.4). Además del método de WCA, se estudiará el método variacional desarrollado por Mansoori-Canfield y por Rasaiah-Stell (MC/RS),²⁰ principalmente.

De lo anterior, para el cálculo de coeficientes de transporte se utilizarán las expresiones correspondientes a un sistema de esferas duras, con un diámetro efectivo dependiente de la densidad y temperatura del estado termodinámico. En lo que resta del capítulo todas las expresiones de los coeficientes de transporte a ser utilizadas corresponderán a un sistema de esferas duras.

2.3 Corrección por dinámica molecular (corrección de Dymond).

Cuando los resultados obtenidos a partir de la teoría cinética, para el cálculo de propiedades de transporte del fluido de esferas duras, son comparados con los resultados obtenidos mediante simulación numérica (dinámica molecular) se encuentra un desviación entre los valores presentados por ambos métodos.⁴⁰ Los valores de los coeficientes de transporte obtenidos mediante la teoría cinética son menores que los correspondientes a los obtenidos mediante simulación numérica.

El origen de las desviaciones ha sido bien estudiado y entendido.⁴⁷ Diversas técnicas han sido desarrolladas para considerar correcciones a la teoría cinética. Tal vez la corrección más sencilla ha sido la propuesta por Dymond.⁴⁰

Cuando se realizan los cocientes η^{MD}/η^E y λ^{MD}/λ^E , donde el superíndice MD representa los valores obtenidos por simulación numérica y E representa los obtenidos mediante RET, se encuentra que estos dependen principalmente de la densidad, dependiendo muy poco de la temperatura. De esta forma, Dymond propuso ajustar las expresiones de los cocientes como función de la razón V/V_0 , donde V es el volumen molar y V_0 es el volumen de máximo empaquetamiento, de la forma

$$\zeta^{MD}/\zeta^E = C_\zeta(V/V_0).$$

Aquí ζ representa a η o λ . La dependencia con la temperatura antes mencionada es introducida en el momento de considerar los valores de V_0 a cada temperatura. Diversas expresiones de C_ζ han sido propuestas para ajustar los datos entre los obtenidos por dinámica molecular y la teoría cinética. Las mejores expresiones obtenidas hasta ahora son las propuestas por van der Gulik y Trappeniers⁴⁸ sobre la base de los cálculos rea-

lizados por Michels y Trappeniers.⁴⁹ En el presente trabajo, en lugar de tomar V_0 como función de la temperatura, tomamos a V_0 como $N\sigma^3/12$, la dependencia en la temperatura está implícita en la elección del diámetro efectivo σ . Esta elección de V_0 , volumen de máximo empaquetamiento, corresponde a haber considerado que el arreglo de las partículas en el máximo empaquetamiento es el correspondiente a un arreglo de un cristal con simetría fcc.⁵⁰ Este arreglo corresponde al de un mayor número de partículas en un mismo volumen, comparado con otros arreglos. Cuando se considera la expresión anterior de V_0 , las expresiones de C_ζ para la viscosidad cortante y la conductividad térmica a utilizarse pueden ser escritas como

$$\begin{aligned} C_\eta &= 1.02 + 10.61(n^* - 0.495)^3 + 247(n^* - 0.813)^3 & n^* > 0.813 \\ &= 1.02 + 10.61(n^* - 0.495)^3 & 0.593 < n^* < 0.813 \quad (2.6a) \\ &= 1.02 & n^* < 0.593 \end{aligned}$$

y

$$C_\lambda = 0.99 + 0.1597n^* - 0.7464n^{*2} + 1.2115n^{*3} - 0.5583n^{*4} \quad (2.6b)$$

En estas ecuaciones se tiene $n^* = n\sigma^3$. σ es el diámetro de la esfera dura equivalente.

De esta forma, la viscosidad cortante y la conductividad térmica serán calculadas como

$$\begin{aligned} \eta &= \eta^{tc} C_\eta, \\ \lambda &= \lambda^{tc} C_\lambda. \end{aligned}$$

2.4 Expresiones de los coeficientes de transporte. Mezclas.

El caso correspondiente a mezclas es muy similar al descrito anteriormente. Para este caso se empieza con la generalización de RET para un sistema multicomponente, ecuación (A.1) del apéndice A sin el primer término del lado derecho de la ecuación. Se obtiene una solución para esta ecuación en los mismos términos que los aplicados a fluidos puros. Las expresiones para las propiedades de transporte en este caso son¹³

$$\eta = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^l \left(1 + \frac{4}{5} \sum_{j=1}^l \rho b_{ij} M_{ij} g_{ij}^{eq} \right) \frac{n_i}{n} kT b_o^{(1)} + \frac{4}{15} \sum_{i,j=1}^l \sum_{j=1}^l \left(2n M_{ij} m_j kT \right)^{1/2} n_i n_j \sigma_{ij}^4 g_{ij}^{eq} \quad (2.7a)$$

$$\lambda = \frac{5k}{4n} \sum_{i=1}^k n_i \left(1 + \frac{12}{5} \sum_{j=1}^k \rho b_{ij} M_i M_j \sigma_{ij}^{eq} \right) \left(a_i^{(1)} - \sum_{j=1}^k (d_{i,j}^{(k)} - d_{i,j}^{(1)}) d_k^{(h)} \right) \\ \frac{4}{3} k \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \left(2\pi M_i M_j kT \right)^{1/2} n_i n_j \sigma_{ij}^4 g_{ij}^{eq} / (m_i + m_j) \quad (2.7b)$$

donde $\rho b_{ij} = 2\pi n_i \sigma_{ij}^2 / 3$, $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)$, σ_i es el diámetro de la esfera dura del componente i , n_i es la densidad numérica del componente i , $M_i = m_i / (m_i + m_j)$ y g_{ij}^{eq} es la función de distribución de pares en contacto de los componentes i y j . La expresión correspondiente de g_{ij}^{eq} fue evaluada mediante la generalización a mezclas de la expresión de Carnahan y Starling.⁴⁵ $a_i^{(1)}$, $b_o^{(1)}$ y $d_{i,j}^{(1)}$ son los coeficientes que aparecen en el desarrollo en polinomios de Sonine de la función de distribución de una partícula y son determinados a partir de un conjunto de ecuaciones lineales.¹³

La forma directa de operar para el caso de mezclas es obteniendo los diámetros de las esferas duras equivalentes para cada componente en forma separada, es decir, cada componente se considera como un fluido puro a una densidad n_i a la temperatura T , la temperatura del sistema, siguiendo los mismos métodos que los correspondientes a fluidos puros antes mencionados.

Cabe esperar, en forma análoga a los fluidos puros, que los resultados obtenidos mediante las expresiones (2.7) para los coeficientes de transporte de mezclas deben presentar desviaciones cuando se comparen con valores obtenidos mediante simulación numérica. Sin embargo, para el caso de mezclas no es posible obtener expresiones del tipo (2.6) que corrijan las expresiones de los coeficientes de transporte obtenidos de la teoría cinética. Esto es debido a la falta de datos de los coeficientes de transporte de mezclas de esferas duras obtenidos mediante simulación numérica. Sólo se cuenta con algunos valores de los coeficientes de transporte de mezclas de esferas duras para casos especiales.⁵¹ Las expresiones equivalentes a los factores de corrección, expresiones (2.6), para el caso de mezclas serán de una naturaleza más complicada que las correspondientes a fluidos puros. Estas expresiones han de depender, para el caso más sencillo de una mezcla binaria, además de la densidad del sistema, de la razón de diámetros y de masa de cada componente, así como de la concentración de cada uno de ellos. Debido a lo anterior, los resultados correspondientes a los coeficientes de transporte deben consi-

derarse como primera aproximación, ya que la corrección obtenida mediante simulación numérica hará que estos resultados se vean afectados.

2.5 Fluidos moleculares.

Discutiremos ahora una forma de obtener propiedades de transporte de fluidos moleculares. La base sobre la que se desarrolla este procedimiento es una generalización apropiada del esquema descrito en la segunda sección. Cabe señalar que hasta ahora no se había considerado un método, basado en teoría cinética, para calcular coeficientes de transporte en este tipo de fluidos.

Con el fin de modelar la interacción de las partículas del fluido, consideramos al potencial conocido como de interpenetración gaussiana (GO). La forma que presenta dicho potencial es la siguiente

$$\Phi(r, u_1, u_2) = 4c(u_1, u_2) \left[(\sigma(\hat{r}, u_1, u_2)/r)^{12} - (\sigma(\hat{r}, u_1, u_2)/r)^6 \right], \quad (2.8)$$

donde

$$\sigma(\hat{r}, u_1, u_2) = \sigma_0 \left\{ 1 - \frac{1}{2}\chi \left\{ \frac{(\hat{r} \cdot u_1 + \hat{r} \cdot u_2)^2}{1 + \chi u_1 \cdot u_2} + \frac{(\hat{r} \cdot u_1 - \hat{r} \cdot u_2)^2}{1 - \chi u_1 \cdot u_2} \right\} \right\}^{-1/2},$$

$$c(u_1, u_2) = c_0 [1 - \chi^2 u_1 \cdot u_2]^{-1/2}.$$

En las expresiones anteriores, \hat{r} es el vector unitario que une los centros de las moléculas que se encuentran separadas a una distancia r , con orientaciones u_1 y u_2 , dadas por los ángulos de Euler ϕ y θ . χ es un parámetro que indica la asimetría de las moléculas, y cuyo significado quedará más claro posteriormente. Las expresiones de la dependencia angular de σ y c fueron propuestas por Berne y Pechukas.²³

Antes de continuar se deben enfatizar dos aspectos referentes al potencial anterior. El primero de ellos es referente a las propiedades termodinámicas. Cuando se consideran dos tipos de fluidos, en uno de los cuales las moléculas interactúan mediante el potencial de interpenetración gaussiana y en el otro las moléculas interactúan mediante el potencial de interpenetración gaussiana con c constante (GOCE), es decir, el parámetro c es tomado igual al valor c_0 en el potencial de interpenetración gaussiana, se encuentra que las propiedades termodinámicas de ambos fluidos son iguales.²⁴ De esta forma, consideraremos para el cálculo de los coeficientes de transporte al potencial de interpenetración gaussiana con c constante.

El segundo aspecto es con referencia a la forma de las moléculas

que interaccionan mediante GOCE. Para determinar la forma de las moléculas elegimos una distancia de separación entre las moléculas con la misma característica. La elección más sencilla es la de determinar la distancia de separación cuando el potencial se anula, es decir, cuando $r = \sigma(\hat{r}, u_1, u_2)$. A partir de la expresión de $\sigma(\hat{r}, u_1, u_2)$ no es fácil determinar la forma de las moléculas. En lugar de averiguar como determinar la forma de las moléculas a partir de $\sigma(\hat{r}, u_1, u_2)$, comparamos las distancias de separación de dos elipses rígidas con las distancias obtenidas de $\sigma(\hat{r}, u_1, u_2)$. Encontramos que estas distancias son practicamente iguales cuando la razón entre los ejes paralelo a perpendicular, con respecto al eje de rotación de la elipse, κ , es tal que χ , definida como

$$\chi = (\kappa^2 - 1) / (\kappa^2 + 1),$$

tiene el mismo valor que el utilizado en la evaluación de $\sigma(\hat{r}, u_1, u_2)$. Esto último nos servirá para considerar el tipo de geometría a utilizarse en la teoría cinética.

Si siguiendo un proceso análogo al descrito para fluidos simples, los coeficientes de transporte de un fluido, cuyo potencial intermolecular es el de GOCE, pueden ser evaluados a través de los correspondientes a un fluido de elipsoides de revolución efectivos. Estos elipsoides efectivos son calculados mediante las generalizaciones a fluidos moleculares de los métodos de la teoría de líquidos. Estas generalizaciones fueron hechas por MO y Gubbins,²⁴ para el caso del método de WCA, y para el caso de MC/RS fue realizada por nosotros.^{21b} Esta última generalización está descrita en el siguiente capítulo.

Si bien es posible obtener expresiones para las propiedades de transporte para un fluido de elipsoides de revolución duros,²⁷ la complejidad de las fórmulas hacen compleja su evaluación y solo se han reportado unos pocos casos.²⁹ En lugar de ello, y siguiendo las aproximaciones usadas en la teoría de líquidos moleculares, se considera que las propiedades de los elipsoides duros pueden ser evaluadas por medio de una esfera dura obtenida al efectuar un promedio sobre las orientaciones, que llamaremos esferización. Para este fin se consideró el método propuesto por Bellemans.³⁰ La expresión propuesta para llevar a cabo la esferización es

$$d_0 = \langle d(u_1, u_2) \rangle_{u_1, u_2} = \frac{1}{(4\pi)^2} \int du_1 du_2 d(u_1, u_2)$$

$d(u_1, u_2)$ es la distancia de máximo acercamiento de dos cuerpos rígidos con orientaciones u_1 y u_2 respectivamente.

De esta forma, las propiedades de transporte de fluidos moleculares son evaluadas mediante un proceso que considera dos desarrollos, el primero consiste en igualar las propiedades de transporte del fluido a las correspondientes a un elipsoide duro equivalente, y el segundo desarrollo considera que las propiedades del fluido de elipsoides duros pueden ser evaluadas mediante las propiedades correspondientes a una esfera dura, la cual es obtenida mediante un proceso de esferización del elipsoide duro. Como fue señalado en la introducción, el proceso de esferización de las expresiones de los coeficientes de transporte afectará de forma más significativa a la conductividad térmica. En la introducción se presenta una explicación del por qué se puede realizar el anterior desarrollo.

Por último, las expresiones de los coeficientes de transporte son corregidas mediante las expresiones de la corrección de Dymond, ecuaciones (2.5), correspondientes a fluidos simples.

2.6 Corrección a la conductividad térmica por grados internos.

Con el fin de comparar las predicciones teóricas de la conductividad térmica con datos experimentales se deben considerar correcciones relacionadas con los grados de libertad internos.³¹ En nuestro caso consideramos como grados internos la rotación y vibración de las moléculas, además de los grados electrónicos, nucleares, etc. La energía correspondiente a los dos primeros grados es más apreciable que los últimos. Sin embargo, en la forma que se plantea la incorporación de estos grados internos, se considera la incorporación global de todos ellos.

La expresión (2.4b) para la conductividad térmica considera que el proceso de transferencia de energía es debido a la traslación de las moléculas. Sin embargo, se puede esperar una contribución adicional debida a la rotación y otros grados de libertad internos,³² debido a que existe un proceso de transferencia de energía a través de estos grados de libertad. De esta forma, si se desea comparar correctamente las predicciones teóricas con los datos experimentales se necesita tomar en cuenta la contribución de los grados internos.

Para tomar en cuenta lo anterior, se sigue una propuesta de Hanley, McCarty y Cohen,³¹ la cual surge del trabajo de Mason y Monchick³² sobre

gases poliatómicos basado en la teoría de Wang-Chang, Uhlenbeck y De Boer.³⁶ Mason y Monchick mostraron que la conductividad térmica puede ser separada en dos contribuciones, una de las cuales está relacionada únicamente con la transferencia de energía debida al movimiento traslacional de las moléculas y la otra se encuentra relacionada con la transferencia de energía debida a cambios en la energía interna de las moléculas, y desacoplada de la primera. Así, siguiendo a Hanley et al, se considera que la conductividad térmica de un fluido denso puede separarse en dos contribuciones, una debida a la transferencia de energía por movimiento traslacional y por colisiones, cuya expresión está dada por (2.4b), y una parte debida a la transferencia de energía asociada con los grados internos de libertad de las moléculas mediante un proceso difusivo (λ'). En esta aproximación no se consideran términos que involucren intercambio de energía traslacional con los grados internos mediante colisiones inelásticas.³² De esta forma se tiene que la conductividad térmica se evalúa mediante la siguiente expresión

$$\lambda'' = \lambda + \lambda' \quad (2.9)$$

Además, se supone que λ' puede ser obtenida, a primer orden, mediante la fórmula de Mason y Monchick para colisiones cuasielásticas, y cuya expresión final es

$$\lambda' = \rho DC'_v/M = \lambda'_0/\chi^2,$$

donde D es el coeficiente de autodifusión, C'_v es la capacidad calorífica molar a volumen constante para los grados de libertad internos, M es el peso molecular y λ'_0 es la contribución de los grados internos a la conductividad térmica para un fluido de esferas duras, en el límite diluido.

Para obtener una fórmula general para la evaluación de λ'_0 de fluidos reales, se usa la correlación modificada de Eucken para gases poliatómicos,⁵²

$$\lambda'_0 = 1.32(C_p^0 - 5R/2)\eta_0/M, \quad (2.10)$$

donde η_0 es la viscosidad del fluido en el límite diluido, C_p^0 es la capacidad calorífica molar a presión constante en el límite diluido y R es la constante universal de los gases.

Los valores de C_p^0 utilizados en este trabajo fueron obtenidos a partir de un desarrollo a sexto orden en términos de la temperatura, debido a que no dependen de la densidad. Los coeficientes del desarrollo usados en este trabajo fueron tomados de la referencia [53].

Para el caso de mezclas se procede de igual forma, es decir, se utiliza la expresión (2.9). De esta forma, se utiliza la expresión (2.7b) para el cálculo de la contribución a la conductividad térmica debida a la energía traslacional (λ). Para el cálculo de la contribución debida a los grados internos se considera que esta puede escribirse como⁵⁴

$$\lambda' = \left(\sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j \lambda'_{ij} \right) / g_{ij}^{2q},$$

donde x_i es la concentración del componente i , λ'_{ij} se calcula como

$$\lambda'_{ij} = \frac{1}{2} \left[\lambda'_{i0}{}^{-1} + \lambda'_{j0}{}^{-1} \right]^{-1},$$

donde λ'_{i0} es la contribución de los grados internos a la conductividad térmica del componente i en el límite diluido, expresión (2.10).

3. METODO VARIACIONAL

Nuestro punto de partida es la desigualdad de Gibbs-Bogoliubov,⁵⁵

$$\int dr^N d\omega^N F(r^N, \omega^N) \log F(r^N, \omega^N) \geq \int dr^N d\omega^N F(r^N, \omega^N) \log G(r^N, \omega^N),$$

donde $F(r^N, \omega^N)$ y $G(r^N, \omega^N)$ son dos funciones arbitrarias, positivas e integrables del espacio de configuración, definidas tal que

$$\int dr^N d\omega^N F(r^N, \omega^N) = \int dr^N d\omega^N G(r^N, \omega^N).$$

r es el vector de posición de las partículas y ω representa las orientaciones moleculares. Con el fin de encontrar la expresión de trabajo, se consideran las siguientes funciones,⁵⁶

$$F(r^N, \omega^N) = \exp\left[\beta\left(\Delta A^\circ - \psi^\circ(r^N, \omega^N)\right)\right],$$

y

$$G(r^N, \omega^N) = \exp\left[\beta\left(\Delta A - \psi(r^N, \omega^N)\right)\right],$$

donde ΔA es la energía libre en exceso para el sistema con potencial $\phi(r^N, \omega^N)$, potencial modelo, y ΔA° es la energía libre en exceso para el potencial $\phi_{\text{HD}}(r^N, \omega^N)$, potencial de referencia. β es igual a $1/kT$. Cuando se consideran sistemas donde el potencial total está dado como la suma de contribuciones por pares, es decir,

$$\psi(r^N, \omega^N) = \sum_{i \neq j} \phi(r_{ij}, \omega_i, \omega_j),$$

las expresiones anteriores de F y G dan como resultado la siguiente desigualdad,^{21b}

$$\beta \Delta A / N \leq \beta \Delta A_{\text{HD}} / N + 2\pi\beta\rho \int dr d\omega_1 d\omega_2 r^2 W(r, \omega_1, \omega_2) g_{\text{HD}}(r, \omega_1, \omega_2). \quad (3.1)$$

En esta ecuación, N es el número de partículas, ρ es la densidad numéri-

ca, y g_{HB} es la función de distribución de pares para el potencial Φ_{HB} . La función $W(r, \omega_1, \omega_2)$ está definida como

$$W(r, \omega_1, \omega_2) = \Phi(r, \omega_1, \omega_2) - \Phi_{HB}(r, \omega_1, \omega_2).$$

Esta función, para el caso del fluido de interpenetración gaussiana (GOCE), expresión (2.8), está dada como

$$W(r, \omega_1, \omega_2) = -\infty \quad r > c\sigma(\hat{r}, \omega_1, \omega_2) \\ = 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad r > c\sigma(\hat{r}, \omega_1, \omega_2)$$

donde el potencial de referencia, $\Phi_{HB}(r, \omega_1, \omega_2)$, ha sido tomado como el de un cuerpo duro. El parámetro c introducido en la expresión anterior es tomado de forma que el lado derecho de (3.1) sea mínimo para una densidad y una temperatura fijas. Así se tendrá un cuerpo duro descrito por la ecuación

$$d(\omega_1, \omega_2) = c\sigma(\hat{r}, \omega_1, \omega_2).$$

En lo subsecuente, a este potencial de cuerpo duro lo denotaremos por HGO, ya que es el cuerpo duro que corresponde al potencial de GOCE.

Haciendo uso de las variables adimensionales, $\rho^* = \rho\sigma^3$, $d^* = c^3\rho^*$, $T^* = kT/\epsilon_0$, y $z = r/c\sigma_0$, la desigualdad (3.1) puede escribirse como $\beta\Delta A/N \leq \psi(c, \rho^*, T^*)$,

donde

$$\psi(c, \rho^*, T^*) = \beta\Delta A^0/N + \frac{2\pi\rho^*}{T^*c^3} \left[I_A(d^*) + (c^{-6} - 1) I_B(d^*) \right]$$

con

$$I_A(d^*) = \int_0^{\infty} dz \, d\omega_1 d\omega_2 \, 4 \left[\left(\frac{f}{z} \right)^{12} - \left(\frac{f}{z} \right)^6 \right] g^0(z, \omega_1, \omega_2; d^*) z^2, \quad (3.2a)$$

$$I_B(d^*) = \int_0^{\infty} dz \, d\omega_1 d\omega_2 \, 4 \left(\frac{f}{z} \right)^{12} g^0(z, \omega_1, \omega_2; d^*) z^2, \quad (3.2b)$$

donde f es igual a (σ/σ_0) .

Las anteriores ecuaciones son una extensión del trabajo de Rasaiah y Stell²⁰ para fluidos atómicos. Para el cálculo de la energía libre (de esferas duras) ellos utilizaron un aproximante de Padé, el cual reproduce los mismos valores que los obtenidos a partir de la ecuación de Carnahan y Starling,⁴⁶ teniendo esta última una forma más simple. De aquí,

para el cálculo de la energía libre de HGO utilizaremos una ecuación de estado que incluya como caso particular a la de Carnahan-Starling. Una de las ecuaciones de estado que mejores resultados proporciona es la propuesta por Boublik⁵⁷. Al integrar dicha ecuación el resultado final para la energía libre es

$$\beta A A^{\circ} / N = [4\alpha(3\alpha-1) + 3\alpha(3-5\alpha)\nu] \nu / [2(1-\nu)^2] + (6\alpha^2 - 5\alpha - 1) \ln(1-\nu).$$

$\nu = \rho V$, donde V es el volumen del cuerpo cuya geometría está descrita por HGO, $\alpha = RS/3V$, R es la integral de la curvatura media dividida por 4π de HGO, y S es la superficie de HGO.⁵⁸ Debido a que la geometría de HGO corresponde a elipses de revolución,^{21b} el parámetro α es calculado utilizando las expresiones correspondientes a elipses de revolución.

Como se menciona en el párrafo anterior, es necesario conocer la geometría de las partículas del fluido. Esta información no puede ser obtenida de la forma del potencial, debido a que solo proporciona la distancia de separación entre dos partículas para orientaciones dadas. En lugar de considerar el problema geométrico de evaluar α a partir de la expresión de σ , consideramos los siguientes hechos.

Cuando se comparan las distancias de máximo acercamiento para HGO y elipsoides rígidos (HE) a orientaciones fijas, se encuentra que estas distancias presentan una diferencia de 0.5% como máximo, para el mismo valor de κ y σ_0 en ambas clases de partículas, cuando κ está en el intervalo de [0.5, 2.0].

Por otra parte, cuando el factor $\langle (\sigma(\hat{r}, \omega_1, \omega_2) / \sigma_0)^2 \rangle$ es evaluado para ambas clases de partículas, la diferencia porcentual entre ambos casos disminuye a menos del 0.1%. Esta cantidad juega un papel importante en el cálculo del segundo coeficiente del virial, el cual, a su vez, es aproximadamente el mismo para HGO y HE.⁵⁹

Estos resultados sugieren que para el cálculo de α para HGO es posible utilizar las expresiones correspondientes a HE.⁵⁸ Algunos de los valores de α aparecen en la tabla 3.1.

Por otra parte, la función de distribución de pares es calculada siguiendo una aproximación de Steele y Sandler.⁶⁰ En esta aproximación se utiliza la suposición de que la parte repulsiva del potencial de interacción determina la estructura del fluido, de esta forma g_{HGO} puede escribirse como⁶⁰

$$g_{\text{HGO}}(r, \omega_1, \omega_2) = \hat{\psi}_s(r) \exp[-\beta \Phi_{\text{HGO}}(r, \omega_1, \omega_2)],$$

donde $\hat{\psi}_s$ es evaluada en términos de un potencial de referencia esférico, $u_s(r)$. Siguiendo una analogía al desarrollo de WCA, el potencial u_s se define por⁶⁰

$$\int dr d\omega_1 d\omega_2 \left[\exp[-\beta \Phi_{\text{HGO}}(r, \omega_1, \omega_2)] - \exp[-\beta u_s(r)] \right] \hat{\psi}_s(r) = 0.$$

Con el fin de eliminar del potencial las dependencias en la densidad y la temperatura, se toma a $u_s(r)$ tal que

$$\exp[-\beta u_s(r)] = \langle \exp[-\beta \Phi_{\text{HGO}}(r, \omega_1, \omega_2)] \rangle_{\omega_1, \omega_2}.$$

De esta forma se obtiene $\hat{\psi}_s$ al resolver la ecuación de Ornstein-Zernike con la cerradura de Perkus-Yevik.⁵⁶ Con esta función dada pueden evaluarse las integrales (3.2). A los valores obtenidos para las integrales se les puede ajustar un polinomio de la forma

$$I_A = A + Bd^* + Cd^{*2} + Dd^{*3},$$

$$I_B = E + Fd^* + Gd^{*2} + Hd^{*3}.$$

Los valores de las constantes para diversos valores de κ están dados en la tabla 3.1.

El anterior método da como resultado un cuerpo duro efectivo. Con el fin de obtener la esfera dura efectiva que será utilizada en EDHST se utiliza el método de esferización de Bellemans, expresión (2.8).

TABLA 3.1. Valores de los diversos parámetros a utilizarse en el cálculo de la energía libre para el fluido de interpenetración gaussiana (GO).

κ	0.5	1.3	1.55
α	1.1795	1.0247	1.0697
A	-0.5222	-1.1869	-1.4740
B	-0.1516	-0.7157	-1.1695
C	-0.0179	-0.1660	-0.3773
D	0.0503	0.8910	2.9622
E	0.2580	0.5863	0.7281
F	0.1969	0.7505	1.5188
G	0.0286	0.1681	0.6027
H	0.0599	0.5140	3.5301

4. RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos al emplear EDHST en la evaluación de los coeficientes de transporte de fluidos puros y mezclas. Para ello, los valores obtenidos mediante EDHST son comparados con datos obtenidos de dos formas diferentes. La primera de las comparaciones es con datos obtenidos mediante simulación numérica (dinámica molecular) para el potencial de Lennard-Jones, tanto para un fluido puro como para una mezcla binaria. La segunda comparación tiene como objetivo confrontar predicciones teóricas de EDHST y datos precisos de sustancias reales.

Con fin de hacer posible la segunda de las comparaciones, la interacción entre moléculas de las sustancias que a continuación se presentan ha sido modelada mediante un potencial de Lennard-Jones, con el fin de obtener el diámetro efectivo correspondiente. Las únicas sustancias que han sido modeladas con dos tipos de potenciales, Lennard-Jones e interpenetración gaussiana, han sido el nitrógeno y el benceno. Estas dos sustancias fueron elegidas por ser, junto al dióxido de carbono, la únicas caracterizadas por el potencial de interpenetración gaussiana. Los cálculos para estas dos sustancias se presentan en la última sección del capítulo.

4.1 Comparación con simulación numérica. Fluidos puros.

En este primer apartado se comparan los resultados para la viscosidad cortante y la conductividad térmica obtenidos mediante EDHST y los resultados de simulaciones numéricas para el caso del potencial de Lennard-Jones. Los valores de los coeficientes de transporte fueron obtenidos de valores reportados por diversos autores.^{34,61,62} A su vez, se comparan resultados de EDHST aplicando diámetros obtenidos mediante las teorías de perturbaciones y variacional. Para el caso de los valores obtenidos mediante simulaciones numéricas los autores estiman errores en

tre 5% y 10%, aunque esta información no es dada en todos los trabajos.

Las figuras 1 a 4 muestran la desviación porcentual entre los cálculos de EDHST y los datos obtenidos de simulaciones numéricas,^{34,61} $\delta\xi = 100(\xi^{\text{EDHST}} - \xi^{\text{DN}})/\xi^{\text{DN}}$, usando las dos prescripciones de diámetros, tanto como función de la densidad reducida, $n^* = n\sigma^3$, como de la temperatura reducida, $T^* = kT/c$, para el caso de la viscosidad cortante.

Por otra parte, la desviación cuadrática media, $\delta_{\text{RMS}}\xi = \left[\sum \delta\xi^2/N \right]^{1/2}$, para cada una de las variantes de EDHST se presenta en la tabla 4.1. Esta tabla da una idea global sobre la capacidad de EDHST para predecir coeficientes de transporte, en este caso de fluidos puros. La tabla completa de los valores de los coeficientes de transporte obtenidos por dinámica molecular y que fueron utilizados para obtener los errores de la tabla 4.1 son presentados en la tabla 4.2.

TABLA 4.1. Desviación cuadrática media entre datos obtenidos mediante simulación numérica y EDHST usando diferentes prescripciones de diámetros efectivos en el límite de altas densidades.

	MC/RS	VW	WCA
λ	10.7	37.3	48.6
η	37.4	73.8	87.9

Como puede verse de la tabla 4.1, la conductividad térmica es el coeficiente de transporte mejor predicho por EDHST. La desviación para dicho coeficiente, al usar el método de MC/RS es de 10.4%, siendo la desviación principalmente en la dirección de sobreestimar los valores en comparación con los datos de simulación numérica. Cuando se utilizan otros métodos de evaluación de diámetros la desviación cuadrática media es mayor, incrementándose muy marcadamente.¹⁶ Para este caso se tomaron datos para la conductividad térmica⁶² en el intervalo de densidades reducida entre 0.650 y 0.962, con temperaturas reducidas entre 0.664 y 3.564.

Para el caso de la viscosidad cortante se tienen resultados similares que los anteriores cuando se consideran estados termodinámicos en el mismo intervalo que el mencionado anteriormente. Se tiene igualmente que los mejores resultados son obtenidos cuando se utiliza el método varia-

Tabla 4.2a. Comparación entre la viscosidad cortante obtenida con simulación numérica y EDHST

α^*	T^*	MD	EDHST	$\mu_{sc} \alpha^*$	μ_a
0.401	2.470	0.400	0.566	13.189	19.627
0.500	3.400	0.710	0.832	17.140	67.116
0.600	1.250	0.960	0.935	-2.418	10.703
0.625	1.142	0.666	0.936	35.307	45.731
0.625	1.201	0.530	0.909	8.742	21.970
0.720	1.000	1.310	1.291	-4.423	16.951
0.720	1.000	1.280	1.291	3.307	22.299
0.711	1.005	1.420	1.358	-4.347	14.167
0.711	1.010	1.140	1.368	-2.094	13.689
0.711	1.050	1.440	1.368	-4.992	22.181
0.749	2.500	1.450	1.687	16.343	44.226
0.711	0.664	2.037	1.547	-24.049	-1.259
0.731	0.843	1.960	1.689	-14.129	4.623
0.711	0.854	1.964	1.635	-9.406	3.570
0.741	1.014	1.915	1.725	-9.901	10.694
0.711	1.098	1.785	1.737	-2.568	20.166
0.711	1.109	1.639	1.735	0.079	32.769
0.711	1.329	1.694	1.780	9.049	11.019
0.711	1.511	1.771	1.812	2.116	28.309
0.711	1.632	1.794	1.839	-2.156	26.360
0.711	1.850	1.694	1.859	10.356	39.035
0.721	2.150	1.745	1.916	21.057	52.676
0.711	2.285	1.628	1.949	19.344	50.552
0.751	2.713	1.738	2.012	13.354	45.734
0.801	0.947	2.030	1.881	-7.845	14.171
0.801	0.940	1.980	1.882	-4.955	17.329
0.801	1.999	1.900	2.059	6.371	37.686
0.812	0.674	2.045	2.096	-22.817	-2.075
0.812	0.761	2.012	2.291	-18.816	1.322
0.812	0.820	2.591	2.304	-11.072	11.405
0.812	0.839	2.978	2.307	-22.529	-2.696
0.812	0.852	2.606	2.310	-12.497	9.796
0.812	0.997	2.701	2.539	-13.418	10.302
0.812	1.029	2.602	2.344	-9.935	14.951
0.812	1.172	2.460	2.571	-3.967	23.605
0.812	1.306	2.321	2.597	0.236	29.614
0.812	1.442	2.502	2.439	-2.755	26.170
0.812	1.697	2.792	2.479	7.916	40.193
0.812	1.876	2.248	2.510	11.648	44.948
0.812	2.054	2.203	2.539	15.289	49.830
0.812	2.218	2.282	2.566	11.952	45.642
0.812	2.398	2.115	2.544	22.624	59.203
0.812	2.454	2.114	2.606	12.632	46.769
0.814	0.722	3.345	2.301	-31.203	-14.545
0.814	0.730	3.030	2.310	-21.761	-3.472
0.814	0.730	3.190	2.310	-27.585	-10.213
0.814	0.730	3.189	2.310	-27.562	-10.185
0.814	2.370	2.130	2.615	22.777	60.068
0.839	0.680	3.650	2.362	-15.282	-17.832
0.814	0.679	3.435	2.410	-17.998	6.017
0.814	0.831	3.399	2.585	-12.179	13.735
0.814	0.879	3.598	2.599	-16.812	4.274
0.814	0.959	3.078	3.007	-2.110	29.016
0.814	1.008	2.845	3.016	6.002	34.366
0.814	1.059	3.609	3.024	-16.220	10.449
0.814	1.179	3.288	3.048	-7.792	22.844
0.814	1.205	2.812	3.059	8.576	43.994
0.814	1.334	2.768	3.079	11.226	47.945
0.814	1.376	3.266	3.087	-5.296	25.811
0.814	1.517	2.568	3.112	15.666	62.338
0.814	1.725	2.735	3.149	15.129	53.960
0.814	1.821	2.701	3.165	11.192	56.870
0.814	1.985	2.690	3.199	18.696	98.006
0.814	2.217	2.491	3.231	29.719	73.952
0.814	2.537	2.635	3.281	24.535	67.261
0.960	2.420	2.690	4.135	53.712	113.663
1.000	2.470	2.850	4.418	83.806	177.319
1.040	2.510	4.370	12.529	133.306	256.811
1.119	2.740	7.970	26.014	226.399	434.605

Tabla 4.2b. Comparación entre la conductividad térmica obtenida con simulación numérica y EDHST

n°	Z*	MD	EDHST	$\frac{\text{MD}}{\text{EDHST}}$	$\frac{\text{MD}}{\text{EDHST}}$
0.650	1.270	3.720	4.061	9.170	22.610
0.650	1.584	4.140	4.258	3.574	20.215
0.650	1.851	4.460	4.455	-9.119	16.225
0.650	3.264	5.305	5.246	9.454	14.575
0.715	0.940	5.010	4.395	-4.074	11.137
0.720	1.005	4.720	5.541	17.402	39.122
0.750	1.330	5.640	5.810	3.010	24.237
0.750	2.017	6.060	6.292	3.428	27.037
0.720	2.913	7.020	6.854	-2.367	19.494
0.781	0.664	5.580	5.555	-5.525	16.433
0.781	0.954	5.440	6.064	11.060	24.550
0.781	0.948	5.808	6.055	4.335	22.979
0.781	1.038	6.422	6.237	-2.461	17.907
0.781	1.698	5.753	6.249	9.310	33.182
0.781	1.193	5.992	6.367	6.260	30.037
0.781	1.329	6.060	6.474	7.905	32.711
0.781	1.515	6.350	6.814	9.953	24.771
0.781	1.632	6.507	6.700	2.464	27.860
0.781	1.850	6.800	6.855	0.815	25.053
0.781	2.130	6.359	7.050	10.954	37.614
0.781	2.295	6.130	7.163	16.527	44.989
0.781	2.715	6.350	7.444	16.875	44.412
0.842	0.674	6.341	7.233	13.164	42.029
0.842	0.761	6.917	7.553	9.198	34.421
0.842	0.820	6.125	7.607	24.182	53.952
0.842	0.939	7.966	7.623	-4.540	18.574
0.842	0.852	7.140	7.655	6.929	32.996
0.842	0.997	7.853	7.753	-1.242	24.591
0.842	1.023	6.923	7.756	19.491	20.843
0.842	1.172	6.959	7.895	13.448	44.067
0.842	1.205	7.374	8.000	8.491	39.325
0.842	1.492	7.916	8.146	2.468	31.373
0.842	1.697	7.470	8.508	11.219	42.265
0.842	1.876	8.230	8.447	-2.641	31.199
0.842	2.054	7.799	8.266	9.839	40.500
0.842	2.218	7.799	8.652	12.480	43.969
0.842	2.398	7.895	8.784	11.256	42.488
0.842	2.484	7.714	8.836	14.541	46.715
0.844	0.715	7.100	7.513	5.818	30.563
0.844	0.730	6.760	7.582	12.165	37.683
0.844	0.733	7.100	7.585	6.834	31.199
0.850	0.745	7.690	7.974	1.494	25.369
0.850	0.908	7.100	8.014	10.218	38.979
0.850	1.033	7.340	8.014	9.179	38.494
0.850	1.318	8.030	8.228	2.289	31.501
0.850	1.503	8.190	8.384	2.374	31.314
0.850	1.976	8.030	8.754	8.692	38.991
0.850	2.905	8.460	9.295	9.465	41.714
0.884	0.673	7.156	8.660	21.012	54.144
0.884	0.831	6.938	8.917	28.522	64.900
0.884	0.879	8.039	8.951	11.343	43.229
0.884	0.959	8.000	9.065	12.602	45.791
0.884	1.008	8.129	9.044	11.255	44.883
0.884	1.053	8.049	9.077	1.207	31.739
0.884	1.179	7.469	9.173	9.315	41.629
0.884	1.205	7.247	9.194	17.165	53.249
0.884	1.334	7.815	9.243	7.531	41.405
0.884	1.376	9.065	9.323	2.843	34.961
0.884	1.517	9.123	9.421	3.266	35.762
0.884	1.725	9.405	9.562	1.719	33.925
0.884	1.821	8.810	9.625	9.246	34.945
0.884	1.983	8.748	9.750	11.246	46.602
0.884	2.217	9.054	9.873	9.043	43.776
0.884	2.537	8.921	10.661	12.778	48.812
0.962	2.725	11.800	12.756	5.105	21.644

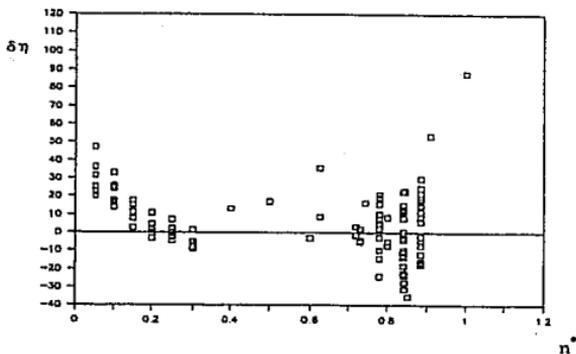


Fig. 1. Desviación porcentual para los cálculos de viscosidad cortante (EDHST usando el método de MC/RS y dinámica molecular) contra la densidad reducida.

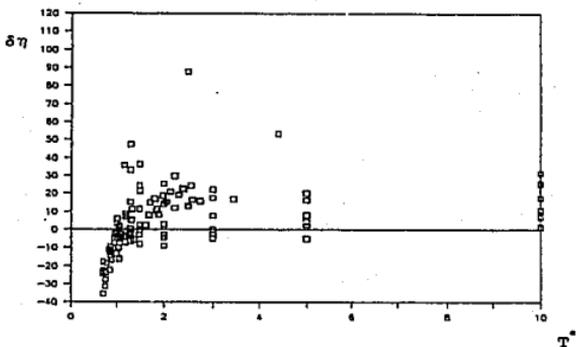


Fig. 2. Desviación porcentual para los cálculos de viscosidad cortante (EDHST usando el método de MC/RS y dinámica molecular) contra la tempe-

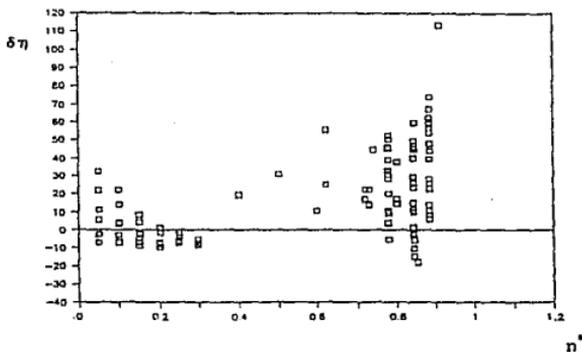


Fig. 3. Desviación porcentual para los cálculos de viscosidad cortante (EDHST usando el método de VW y dinámica molecular) contra la densidad reducida.

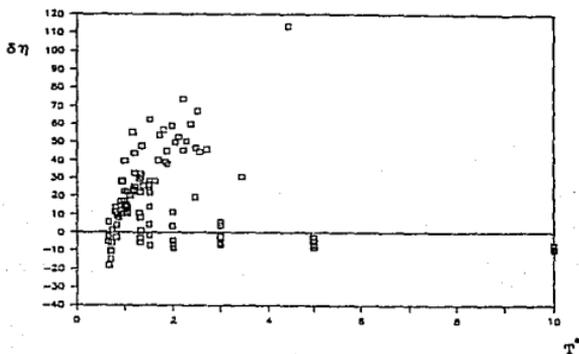


Fig. 4. Desviación porcentual para los cálculos de viscosidad cortante (EDHST usando el método de VW y dinámica molecular) contra la temperatura reducida.

cional para la prescripción de diámetros. Una muestra clara de esto se observa en las figuras 1 a 4. Las figuras 2 y 4 muestran que cuando la temperatura se incrementa, en el intervalo de 0.8 a 2.7, los cálculos cambian de subestimar a sobreestimar la viscosidad cortante, sin importar la prescripción de diámetros usado. En este intervalo de temperaturas, el esquema variacional va aproximadamente de -15% a 25% de desviación porcentual. Además, de la figura 1 es fácil ver que las desviaciones del esquema variacional están centradas alrededor de cero, mientras que esto no sucede con el esquema perturbativo. Otro comportamiento general de EDHST es que a altas densidades, $n^* > 0.9$, se tiene una sobreestimación grande, no importando el esquema usado para obtener diámetros, haciéndose más notoria para el esquema perturbativo.

Las fallas para altas densidades en el cálculo de los coeficientes de transporte pueden tener diversos orígenes. Uno de ellos es la falta de precisión de la aproximación de Carnahan-Starling a g^{eq} a muy altas densidades. De igual forma puede deberse a colisiones (interacción) entre varias partículas a la vez. Este tipo de colisiones si pueden estar presentes para un potencial de alcance finito, como el de Lennard-Jones, pero no en el caso de esferas duras, aún con la corrección de Dymond.

4.2 Comparación con datos experimentales. Fluidos puros.

Como se ha visto en el inciso anterior, el esquema variacional da los mejores resultados para el cálculo de la viscosidad cortante y la conductividad térmica. Para corroborar este hecho en el caso de sustancias reales, mostramos una comparación de valores para η y λ de argón⁶³ y los obtenidos mediante EDHST. La elección del argón nos evita el tener que introducir la corrección de grados internos para la conductividad térmica, puesto que esta es pequeña, haciendo más confiable nuestra comparación.

Los resultados en este caso se muestran en las figuras 5 y 6, para la viscosidad cortante y la conductividad térmica respectivamente. Estas figuras muestran la desviación porcentual de los cálculos de EDHST con respecto a los datos experimentales. Como puede verse de las figuras, y en correspondencia con los resultados del apartado anterior, los cálculos para la conductividad térmica presentan una desviación menor que los correspondientes a la viscosidad cortante, para densidades, reducidas por el crítico, en el intervalo de 0.7 a 3.0. Nuevamente se presenta una

divergencia en los cálculos a altas densidades, lo que puede explicarse de forma similar que en el apartado anterior.

En el intervalo de densidades mencionado anteriormente, los mejores resultados son nuevamente obtenidos al usar el esquema variacional, obteniendo resultados satisfactorios cuando la densidad se encuentra entre los valores de 0.7 y 2.7. Una comparación entre las figuras 5 y 6 muestra nuevamente que las predicciones teóricas, cuando se comparan los resultados del esquema variacional, la conductividad térmica presenta menos desviación que la viscosidad cortante.

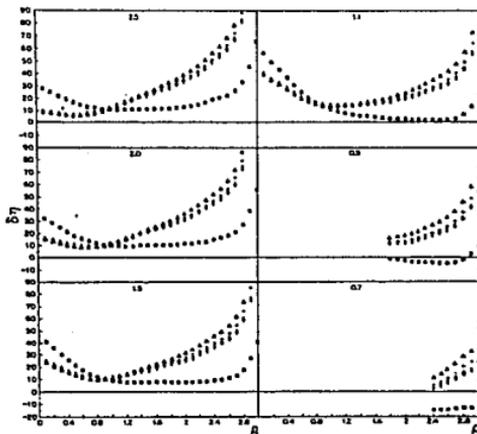


Fig. 5. Desviación porcentual de las predicciones de la viscosidad cortante con datos experimentales contra la densidad reducida para diversas temperaturas reducidas y métodos de obtención de diámetros efectivos. (o)MC/RS, (+)BH, (◊)VW, (Δ)WCA

Un hecho notable es el comportamiento de los errores a muy altas densidades. Así, mientras que los valores experimentales de la viscosidad cortante son sobreestimados por EDHST, los correspondientes a la conductividad térmica son subestimados. Este efecto puede deberse a colisiones entre varias partículas. De esta forma, en los choques se ve in-

crementado el intercambio de energía, pero no así el intercambio de momento.

Pasemos ahora al caso de fluidos poliatómicos. La figura 7 muestra los resultados obtenidos para la viscosidad cortante del etileno para valores de la densidad y temperatura en la línea de líquido saturado. Los valores experimentales se obtuvieron de los reportados por Holland et al.⁶⁴ Como puede observarse de la figura, al incrementarse la densidad (en la figura corresponde a bajas temperaturas), las predicciones teóricas obtenidas mediante el método variacional tienden en este caso a sobrestimar los valores experimentales, mejorando cuando uno se aproxima al punto crítico.

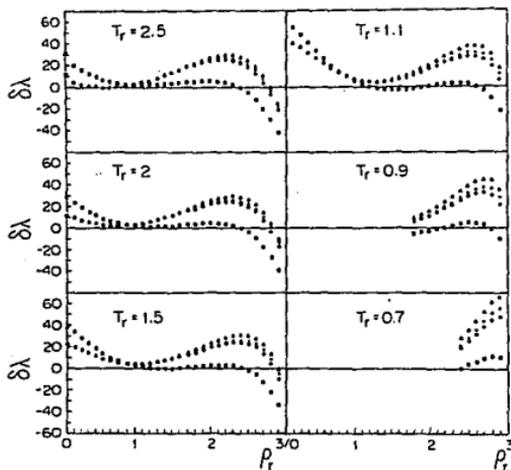


Fig 6. Desviación porcentual de las predicciones de la conductividad térmica con datos experimentales contra la densidad reducida para diversas temperaturas reducidas y métodos de obtención de diámetros efectivos (□)MC/RS, (+)BH, (●)VW, (Δ)WCA.

La figura 8 muestra la comparación de valores experimentales de la conductividad térmica del metano⁶⁵ a diversas temperaturas y densidades con los resultados de EDHST. Para este caso solo se muestran los resul-

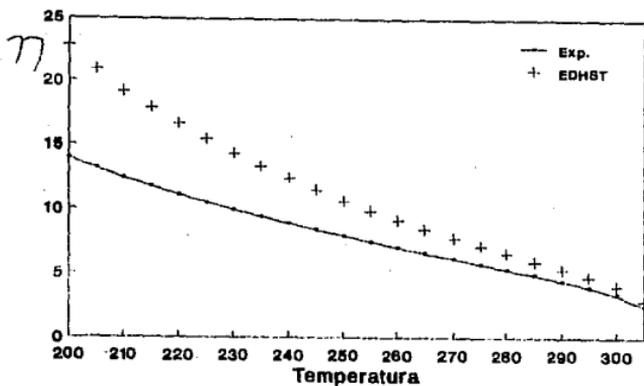


Fig. 7. Valores predichos para la viscosidad cortante del etileno en la línea de líquido saturado

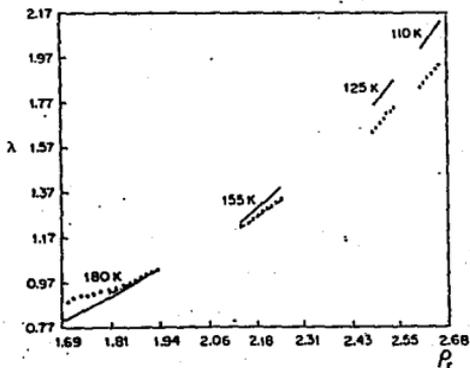


Fig. 8. Valores predichos para la conductividad térmica del metano a diferentes temperaturas y densidades usando EDHST.

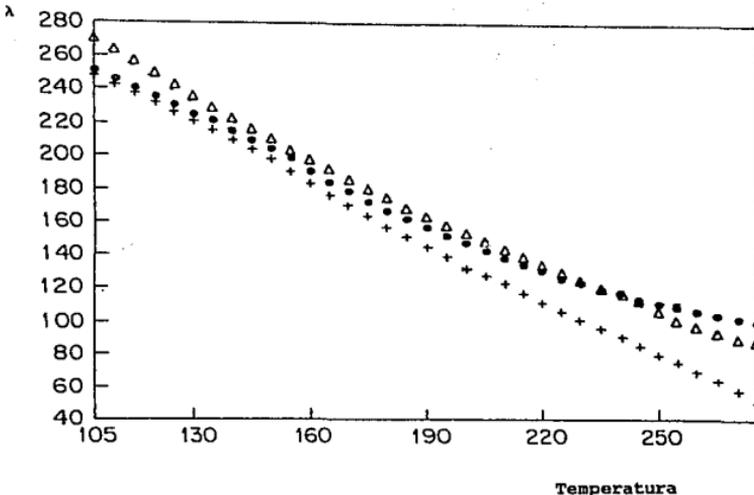


Fig. 9. Conductividad térmica del etileno en la línea de líquido saturado. (Δ)Valores experimentales, (+)EDHST sin corrección de grados internos, (●)EDHST con corrección de grados internos.

tados obtenidos al utilizar el esquema variacional. Se puede observar de esta figura que los valores obtenidos mediante EDHST dan buenos resultados, mejorando conforme la temperatura se incrementa, siendo el error a lo sumo del 10%. Los valores en este caso van de sobreestimar los valores experimentales a bajas temperaturas a subestimar a altas temperaturas.

La figura 9 muestra los resultados de la conductividad térmica del etileno en la línea de líquido saturado. Los valores de referencia (experimentales) se obtuvieron de Holland et. al.⁶⁴ Esta figura muestra la contribución de los grados internos en el esquema de EDHST. Como puede verse, esta contribución disminuye conforme la densidad aumenta, como debe esperarse, puesto que a mayor densidad las moléculas rotan o vibran con menor intensidad, debida a la aglomeración de partículas. Además, la

contribución de grados internos debe ser incluida para obtener mejores resultados.

4.3 Comparación con simulación numérica. Mezclas.

Para el caso de mezclas procedemos de dos formas, debido a la forma en que los resultados de las simulaciones numéricas son presentados.¹⁶ En la primera de ellas, se considera al sistema como una mezcla real, de forma que se procede como se describió en el apartado 3 del segundo capítulo, donde el diámetro entre diferentes componentes se toma como la semisuma de ellos. La segunda forma de operar es la de definir un fluido equivalente, donde los parámetros se evalúan de acuerdo a

$$\sigma_x^3 = \sum_{i,j}^2 \sigma_{ij}^3 x_i x_j, \quad c_x \sigma_x^3 = \sum_{i,j}^2 c_{ij}^3 x_i x_j.$$

De esta forma supondremos que los coeficientes de transporte de una mezcla pueden ser igualadas a las de un fluido puro definido por los parámetros anteriores. Antes de proseguir cabe señalar que en la aproximación del fluido puro equivalente, los cálculos de los coeficientes de transporte que a continuación se presentan incluyen la corrección de Dymond, no así los correspondientes a la mezcla real.

Con el fin de caracterizar a la mezcla, se sigue el procedimiento descrito por Vogelsang y Hoheisel,⁶⁶ mediante el cual se introduce el vector

$$(\mu, \nu, \mu_{12}, \nu_{12})$$

donde μ y ν están definidos por

$$\sigma_{22} = \mu \sigma_{11} \quad \text{y} \quad c_{22} = \nu c_{11},$$

y μ_{12} y ν_{12} están definidos por

$$\sigma_{12} = \mu_{12} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) / 2 \quad \text{y} \quad c_{12} = \nu_{12} (c_{11} + c_{22}) / 2.$$

En las ecuaciones anteriores, μ y ν son parámetros que caracterizan las diferencias entre los parámetros σ y c de los potenciales intermoleculares de cada componente. Mientras que μ_{12} y ν_{12} definen los parámetros del potencial intermolecular entre partículas de diferente especie. Con el fin de comparar los resultados de EDHST con los datos de dinámica molecular, se hicieron mezclas equimolares con los mismos valores de μ y ν dados por los autores. Estas mezclas están divididas en dos grupos, uno donde se mantiene fijo μ_{12} , sistemas A1-A5, y otro donde se mantiene fi-

jo ν_{12} , sistemas B1-B5. Los parámetros μ y ν para cada grupo de sistemas son

para los sistemas A1-A5 $\mu = 1$, $\nu = 2$,

para los sistemas B1-B5 $\mu = 1.4$, $\nu = 1$.

Los errores correspondientes a los coeficientes de transporte reportados por Vogelsang y Hoheisel son de 5% para la viscosidad cortante y de 1% para la conductividad térmica.

Los resultados de utilizar la primera aproximación, diámetros evaluados independientemente, se presentan en la tabla 4.3, mientras que los resultados para el método del sistema equivalente se muestran en la tabla 4.4. Las comparaciones directas se presentan en las figuras 10 y 11. Todos los cálculos se hicieron para el mismo estado termodinámico, $T^* = 0.95$ y $n^* = 0.75$.

TABLA 4.3. Desviación entre EDHST y resultados de simulación numérica cuando los diámetros efectivos son evaluados de forma independiente.

Sistema	ρ	T	μ_{12}	ν_{12}	$\delta\eta_{HC/RS}$	$\delta\eta_{VW}$
A1	1.74	128.25	1	0.8	-16.3	4.9
A2	1.74	135.38	1	0.9	-10.6	11.9
A3	1.74	142.50	1	1.0	-20.2	-0.4
A4	1.74	149.63	1	1.1	-18.6	1.8
A5	1.74	156.75	1	1.2	-17.9	2.8
B1	1.92	134.38	0.90	1	18.9	55.7
B2	1.79	134.38	0.95	1	-4.7	21.5
B3	1.67	134.38	1.00	1	-17.8	2.4
B4	1.55	134.38	1.05	1	-32.9	-18.1
B5	1.44	134.38	1.10	1	-33.2	-20.0

TABLA 4.4. Desviación entre EDHST y resultados de simulación numérica cuando se utiliza la aproximación del fluido equivalente.

Sistema	ρ	T	μ_{12}	ν_{12}	$\delta\eta_{HC/RS}$	$\delta\eta_{VW}$
A1	1.74	128.25	1	0.8	-8.7	9.7
A2	1.74	135.38	1	0.9	-1.2	18.7
A3	1.74	142.50	1	1.0	-10.7	7.2
A4	1.74	149.63	1	1.1	-7.6	11.0
A5	1.74	156.75	1	1.2	-5.4	13.6
B1	1.92	134.38	0.90	1	-17.0	-0.3
B2	1.79	134.38	0.95	1	-18.8	-2.4
B3	1.67	134.38	1.00	1	-15.7	1.3
B4	1.55	134.38	1.05	1	-18.4	-2.0
B5	1.44	134.38	1.10	1	-5.3	13.7

Los resultados obtenidos al hacer la aproximación del fluido equivalente son los mejores cuando se emplea el esquema variacional para obtener el diámetro del fluido equivalente. En particular, para la conductividad térmica las desviaciones con respecto a los valores de dinámica

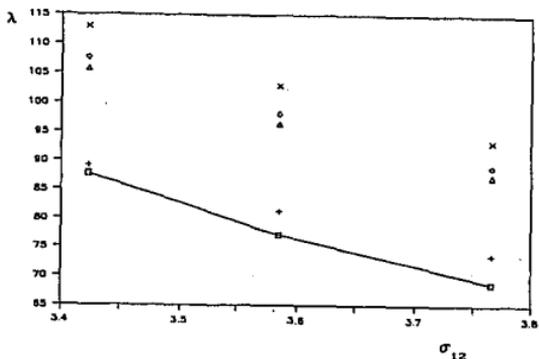


Fig. 10. Predicciones de la conductividad térmica de mezclas de Lennard-Jones respecto a la variación de la interacción cruzada, σ_{12} , dada por EDHST usando diferentes métodos de asignación de diámetros, (o) dinámica molecular, (+)MC/RS, (o)BH, (Δ)VW, (x)WCA, en el equivalente de la aproximación de un fluido puro.

molecular son menores al 10%, sin importar cómo se varíen los parámetros μ_{12} y ν_{12} .

En el caso de los cálculos correspondientes a la viscosidad cortante, estos muestran gran sensibilidad a la interacción entre componentes diferentes. Si $\mu_{12} = 1$ el uso del esquema variacional da mejores resultados, aunque ν_{12} cambie. Por el contrario, si no existe aditividad, es decir, $\mu_{12} \neq 1$, el uso del esquema perturbativo es mejor que el variacional, como puede verse de la figura 10.

Cuando los coeficientes de transporte se calculan como una mezcla, la corrección de Dymond no se puede incorporar, por lo cual los resultados deben de tomarse con cierta precaución. Si esta corrección está en la dirección de incrementar los coeficientes de transporte, la tabla 4.3 muestra que esta aproximación para la evaluación de diámetros puede dar buenas estimaciones para la viscosidad cortante y la conductividad tér-

mica cuando $\mu_{12} = 1$ y cuando se utilice el esquema variacional para calcular cada diámetro de la mezcla. Cuando $\mu_{12} \neq 1$ el uso del esquema variacional no es adecuado para la conductividad térmica.

Los anteriores resultados deben ser considerados como preliminares de un estudio más amplio con relación a los coeficientes de transporte

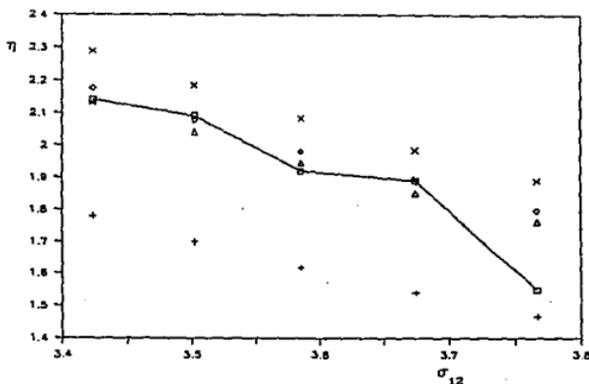


Fig. 11. Predicciones de la viscosidad cortante de mezclas de Lennard-Jones con respecto a la variación de la interacción cruzada, σ , dada por EDHST usando diferentes métodos de asignación de diámetros, (n) dinámica molecular, (+)MC/RS, ()BH, (Δ)VW, (x)WCA, en el equivalente de la aproximación de un fluido puro.

de mezclas de fluidos de Lennard-Jones, debido a que realmente se considera solo un estado termodinámico.

4.4 Comparación con datos experimentales. Mezclas.

Los cálculos, empleando EDHST, que a continuación se presentan fueron llevados a cabo por Castillo y Castañeda^{17a} para la viscosidad cortante, tomando como valores de referencia a los obtenidos a través de una relación empírica;⁵² ajuste de una curva a valores de viscosidad cortante de mezclas medidos experimentalmente. Para el caso correspondiente a la conductividad térmica, los valores de EDHST se comparan directamente con valores experimentales.

son los correspondientes a la conductividad térmica. Sin embargo, y como veremos a continuación, la principal razón de este resultado puede deberse a comportamientos en los diámetros que presenta la teoría variacional de fluidos simples.

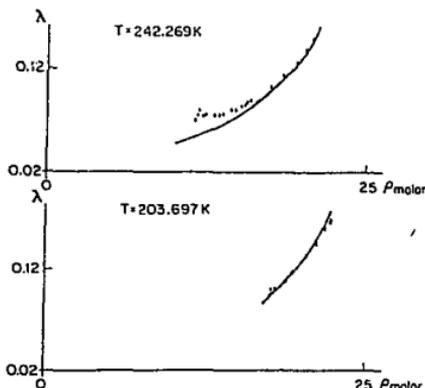


Fig. 13. Conductividad térmica de una mezcla de etano/metano (concentración del metano 0.68526) contra la densidad molar.

4.5 Comparación con datos experimentales. Fluidos moleculares.

En primer lugar, en la figura 14 se muestra el comportamiento de la viscosidad cortante reducida ($\eta^* = \eta\sigma_0^2/\sqrt{m\epsilon_0}$) y conductividad térmica reducida ($\lambda^* = \lambda\sigma_0^2/\sqrt{m\epsilon_0}$) para el fluido de interpenetración gaussiana con $\kappa = 0.5$, como función de la densidad reducida al utilizar las prescripciones perturbativa (MG)²⁵ y variacional.^{21b} Como puede observarse, los coeficientes de transporte son menores cuando se calculan con el método variacional en comparación con los resultados obtenidos al aplicar el método perturbativo. Este resultado corresponde al obtenido en el caso de fluidos simples.

En la figura 15 se presenta una comparación, para el nitrógeno, entre los valores experimentales⁶⁸ para la viscosidad cortante y las pre-

dicciones teóricas a lo largo de la curva de líquido saturado. En este caso, las predicciones teóricas presentadas en la figura 15 son calculadas con dos versiones de EDHST, una donde se utiliza como potencial de interacción modelo el correspondiente al Lennard-Jones (LJ), y otro donde el potencial modelo corresponde al de interpenetración gaussiana (GO); en ambos casos se aplica únicamente el método variacional para la asignación de diámetros efectivos. Como puede observarse de la figura,

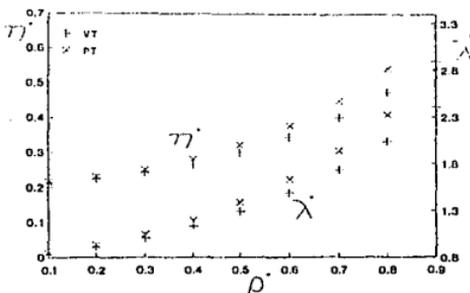


Fig. 14. Propiedades de transporte reducidas dadas por EDHST como función de la densidad reducida, $\rho \cdot \rho_0^3$, evaluada para un sistema que interacciona mediante el potencial de GOCE con $\kappa=0.5$ y $kT/c=1.4$.

los resultados obtenidos mediante EDHST al considerar como potencial modelo al de interpenetración gaussiana son considerablemente mejores que los correspondientes del potencial de Lennard-Jones. Cabe mencionar que los parámetros utilizados para el potencial de interpenetración gaussiana⁶⁹ son ajustados para predecir únicamente propiedades de equilibrio, mientras que los correspondientes a Lennard-Jones son ajustados para proporcionar, en promedio, los mejores valores de las propiedades de equilibrio y transporte del nitrógeno.⁶⁸

Por otra parte, cuando se considera el caso de la conductividad térmica, figura 16, para los mismos estados termodinámicos y bajo las mismas opciones para EDHST, los resultados muestran comportamientos diferentes. Así, los mejores resultados se encuentran al aplicar el método

perturbativo al potencial de interpenetración gaussiana. Sin embargo, los valores obtenidos mediante la aplicación del método variacional no presentan una desviación muy grande, si bien no describe de forma adecuada la tendencia de los valores experimentales. Esta tendencia es descrita de una forma mejor al aplicar el método variacional al potencial de Lennard-Jones, pero los valores predichos por esta opción presentan una mayor desviación. Los datos experimentales se obtuvieron de los reportados por Stephen et al.⁶⁸

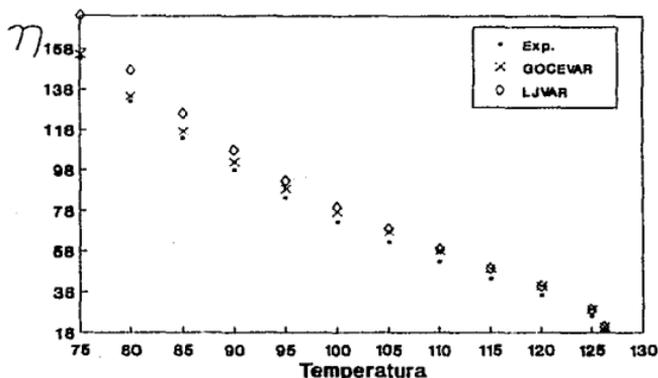


Fig. 15. Comparación de las predicciones de la viscosidad cortante del nitrógeno en la línea de líquido saturado y valores experimentales. Los cálculos fueron realizados modelando al nitrógeno mediante los potenciales de Lennard-Jones y GOCE. En este caso se utilizó EDHST con el método variacional para el cálculo de diámetros efectivos.

Por último, en la figura 17 se presentan los resultados de la comparación para el caso de la conductividad térmica del benceno. Los valores teóricos en este caso se obtuvieron al modelar al benceno únicamente por medio del potencial de interpenetración gaussiana. Para este caso en particular, se utilizaron los dos conjuntos de parámetros del potencial de interpenetración gaussiana reportados por MacRury et al.⁶⁹ para el benceno. Para ambos casos, los resultados no resultaron estar en concordancia con los correspondientes al nitrógeno. Cuando se aplica el método variacional, los valores teóricos permanecen casi constantes para un

juego de parámetros, mientras que el otro conjunto muestra una tendencia errónea. Por otra parte, cuando se aplica el método perturbativo, los valores predichos muestran ya sea una mejor tendencia o mejores aproximaciones a los valores experimentales.⁷⁰

No es sencillo elaborar una explicación de las desviaciones presentadas por los resultados teóricos de la conductividad térmica, principalmente para el caso del benceno. Las posibles fuentes de discrepancia pueden deberse a que el benceno no es modelado correctamente por el potencial de interpenetración gaussiana, o que los parámetros de dicho po-

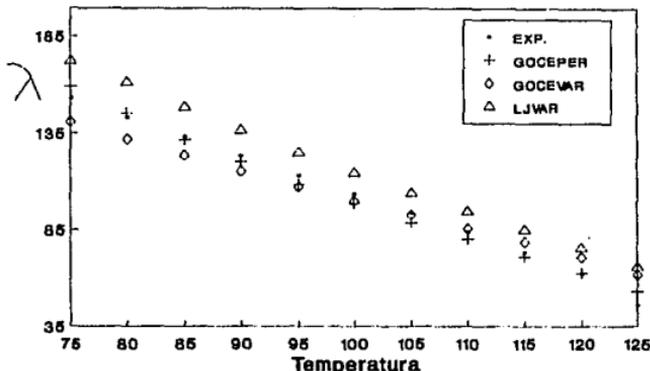


Figura 16. Comparación de las predicciones de la conductividad térmica del nitrógeno en la línea de líquido saturado y valores experimentales. Los cálculos fueron realizados modelando al nitrógeno mediante los potenciales de Lennard-Jones y GOCE. Se utilizó EDHST con el método variacional (para ambos potenciales) para el cálculo de los diámetros efectivos (LJVAR y GOCEVAR), y EDHST con el método perturbativo para GOCE (GOCEPER).

tencial no son lo suficientemente precisos para ser usados en la evaluación de coeficientes de transporte. Además de lo anterior, puede deberse a que la contribución de grados internos a la conductividad térmica, para el caso de fluidos moleculares, no sea tan simple como se presupone en este trabajo. Es decir, posiblemente debe haber un intercambio de energía traslacional y rotacional, por lo que no se cumple la separación correspondiente a la ecuación (2.6). En EDHST se considera a la rotación

como parte de los grados internos.

Por otra parte, para fluidos moleculares es posible demostrar que la viscosidad cortante no se ve afectada por el movimiento de rotación de las moléculas,²⁷ mientras que la conductividad térmica involucra este movimiento rotatorio.²⁷ De esta forma, al efectuar una esferización, es posible esperar que los mejores resultados sean obtenidos para la viscosidad cortante.

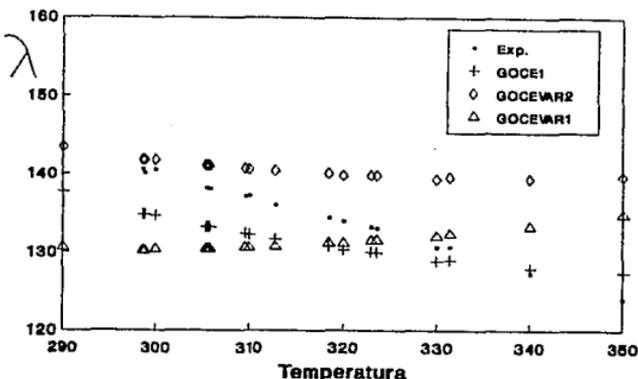


Fig. 17. Comparación entre cálculos del benceno en la línea de líquido saturado y valores experimentales. Los cálculos se realizaron con EDHST y modelando al benceno con el potencial de GOCE. En la asignación de diámetros se utilizaron los métodos perturbativo (EDHST-PT) y variacional (EDHST-VT). Los números 1 y 2 indican los dos conjuntos de parámetros reportados por MacRuty et al.⁶⁹

5. CONCLUSIONES

Se ha presentado de manera amplia un estudio de la viabilidad del método EDHST para la predicción de coeficientes de transporte, viscosidad cortante y conductividad térmica, de fluidos simples y moleculares. Los fluidos simples fueron considerados como fluidos cuyo potencial intermolecular ha sido modelado mediante el potencial de Lennard-Jones, mientras que los fluidos moleculares son aquellos cuyo potencial intermolecular ha sido modelado mediante el potencial de interpenetración gaussiana.

Para el caso de fluidos simples, se mostró que los mejores resultados del cálculo de coeficientes de transporte se obtienen cuando se aplica el método variacional para el cálculo de diámetros efectivos. Esto es cierto tanto para datos obtenidos mediante simulación numérica de Lennard-Jones como para valores experimentales de sustancias reales, ya sea de fluidos puros o de mezclas. En este caso las correcciones incluidas, corrección de Dymond y corrección de grados internos a la conductividad térmica, mostraron ser necesarias a fin de obtener valores más cercanos a los que se deseaba comparar, ya sea datos experimentales o datos de simulación.

Por otra parte, de los dos coeficientes de transporte estudiados se encontró que los cálculos correspondientes a la conductividad térmica presentan una menor desviación que los obtenidos para la viscosidad cortante en las comparaciones realizadas. Por ejemplo, para el caso del argón, los resultados de EDHST para la conductividad térmica presentan una desviación aproximada del 5%, mientras que los correspondientes a la viscosidad cortante presentan una desviación del 10%.

Sin embargo, para el caso de fluidos moleculares los resultados de los coeficientes de transporte presentaron discrepancias. Aunque los valores obtenidos para los coeficientes de transporte modelando la interacción mediante un potencial no esférico, en el caso del nitrógeno, mostraron ser mejores que los obtenidos al modelar la interacción me-

dante un potencial esférico, este no fue el caso del benceno. Esto sugiere la necesidad de plantear un estudio, en primer término, para obtener valores de las propiedades de transporte de fluidos no esféricos mediante simulación numérica, para tener de esta forma una evaluación más crítica sobre la habilidad de EDHST en el cálculo de propiedades de fluidos moleculares.

Una posible mejoría a EDHST es la aplicación de las expresiones de los coeficientes de transporte obtenidas para KVTII, expresiones (2.4), usando el potencial equivalente que se obtiene cuando se aplican los métodos de evaluación de propiedades termodinámicas de la teoría de líquidos, esfera dura más parte atractiva, en lugar de aplicar sólo un potencial de esferas duras. Para ello será necesario obtener valores de la función de distribución en contacto para este potencial, mediante las técnicas de consistencia termodinámica. Además, se deberán realizar simulaciones numéricas utilizando este potencial equivalente para obtener las generalizaciones apropiadas a las correcciones de Dymond para dicho potencial. Las simulaciones correspondientes al potencial equivalente, esfera dura más parte atractiva, tendrán una ventaja sobre las simulaciones correspondientes a esferas duras, ya que se espera que las simulaciones correspondientes al potencial equivalente considere efectos de diversos tipos de colisiones simultáneas entre varias partículas, los cuales no pueden ser tomados en consideración por el potencial de esfera dura, y que pueden ser apreciables a muy altas densidades.

De lo anterior, y por lo expuesto en el capítulo anterior, tenemos: a) es posible aplicar una teoría de esferas duras para el cálculo de la viscosidad cortante y conductividad térmica de fluidos poliatómicos pequeños, de sólo algunos átomos, ya que el movimiento de rotación de las moléculas hace que estas puedan ser consideradas esféricas. Anteriores estudios reportaron resultados sólo para gases nobles o moléculas diatómicas. Los fluidos poliatómicos utilizados en este trabajo fueron metano, etano y etileno; b) para la conductividad térmica, la contribución de los grados internos de libertad es necesaria para mejorar las predicciones de EDHST, ya que esta no puede ser considerada como una contribución pequeña (figura 9); d) es posible aplicar una teoría de esferas duras para el cálculo de coeficientes de transporte de fluidos moleculares. Los resultados obtenidos indican que la viscosidad cortante, en este caso, presenta un mejor ajuste a datos experimentales que los de la

conductividad térmica. Además, modelar la interacción de las moléculas con un potencial no esférico lleva a mejores predicciones, para la viscosidad cortante, que el considerar un potencial modelo esférico.

Este último punto debe tomarse como resultado preliminar, ya que es el resultado de considerar cálculos para un par de sustancias.

Por último, y a fin de mejorar los cálculos de la conductividad térmica en el caso de fluidos moleculares, deberán de explorarse expresiones alternativas a la descomposición de la conductividad térmica, expresión (2.9). Una posibilidad es la de considerar una suma de diversos términos en la separación de la conductividad térmica; el primero debido a la traslación de las moléculas, el segundo a la rotación de las moléculas y el tercero debido a las vibraciones y demás contribuciones a la capacidad calorífica. Así mismo, se deberá investigar cómo afecta el proceso de esferización en el cálculo de la conductividad térmica que involucra únicamente el movimiento traslacional. Esto puede ser estudiado a través de los resultados de Theodosopulu y Dahler.

APENDICE A. TEORIA CINETICO VARIACIONAL II (KVTII)

El presente apéndice tiene como objetivo el de presentar la teoría cinético variacional II (KVTII) para mezclas, así como algunos de los pasos involucrados en el desarrollo de Chapman-Enskog para obtener expresiones de los coeficientes de transporte.

La teoría cinético variacional II, para el caso de un fluido de varios componentes, es definida por un conjunto de ecuaciones del tipo (2.1). Estas ecuaciones están definidas para un potencial de la misma forma que en el caso de monoccomponentes, es decir, un potencial que contiene una parte repulsiva, tipo esfera dura, y una parte atractiva. Para el caso de una mezcla binaria, las ecuaciones que describen la evolución de las funciones de distribución de cada componente, $f_i(\underline{x}_i, \underline{v}_i, t)$ ($i=1,2$) son las siguientes:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{v}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \underline{x}_1} \right) f_1(\underline{x}_1, \underline{v}_1, t) =$$

$$\frac{1}{m_1} \sum_{j=1}^2 \frac{\partial}{\partial \underline{v}_1} f_1(\underline{x}_1, \underline{v}_1, t) \cdot \int d\underline{x}_2 \left(\frac{\partial \phi_{1j}^{total}}{\partial \underline{x}_1} \right) n_j(\underline{x}_2, t) g_{1j}(\underline{x}_1, \underline{x}_2 | n_k)$$

$$+ \sum_{j=1}^2 \sigma_{1j}^2 \int d\underline{v}_2 \int d\hat{\theta} \hat{\theta} \cdot \underline{v}_{21} \theta(\hat{\theta} \cdot \underline{v}_{21})$$

$$\left[g_{1j}(\underline{x}_1, \underline{x}_1 + \sigma_{1j} \hat{\theta} | n_k) f_1(\underline{x}_1, \underline{v}_1', t) f_j(\underline{x}_1 + \sigma_{1j} \hat{\theta}, \underline{v}_2', t) \right.$$

$$\left. - g_{1j}(\underline{x}_1, \underline{x}_1 - \sigma_{1j} \hat{\theta} | n_k) f_1(\underline{x}_1, \underline{v}_1, t) f_j(\underline{x}_1 - \sigma_{1j} \hat{\theta}, \underline{v}_2, t) \right].$$

(A.1)

Cuando las ecuaciones anteriores se multiplican por 1, $m_1 v_1$ ó $m_1 v_1^2/2$ y se integra sobre $d\underline{v}_2$ se obtienen las siguientes ecuaciones:

i) ecuación de continuidad

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \underline{x}_1} \cdot [\underline{J}_1 / m_1 + n_1 \underline{u}] = 0,$$

o al multiplicar por m_1 y sumar sobre i ,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \underline{x}_1} \cdot (\rho \underline{u}) = 0.$$

El flujo de masa se define como

$$\underline{J}_1 = \int \underline{f}_1(\underline{x}_1, \underline{v}_1, t) m_1 \underline{v}_1 d\underline{v}_1,$$

donde $\underline{v}_1 = \underline{v}_1 - \underline{u}$;

ii) ecuación de movimiento

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \underline{u}) + \frac{\partial}{\partial \underline{x}_1} \cdot [\underline{P} + \rho \underline{u} \underline{u}] = 0,$$

donde el flujo de momento está dado por

$$\underline{P} = \underline{P}^* + \underline{P}^c + \underline{P}^t,$$

$$\underline{P}^* = \sum_{i=1}^2 \int d\underline{v}_1 m_i \underline{v}_1 \underline{v}_1 f_i(\underline{x}_1, \underline{v}_1, t),$$

$$\underline{P}^c = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \frac{1}{2} m_i \sigma_{ij}^3 \int d\underline{v}_1 \int d\underline{v}_2 \int d\hat{\sigma} \int_0^1 d\lambda \hat{\sigma} \hat{\sigma} \cdot \underline{v}_{21} \theta(\hat{\sigma} \cdot \underline{v}_{21})$$

$$(\underline{v}'_i - \underline{v}_j) f_i(\underline{x}_1 + \lambda \sigma_{ij} \hat{\sigma}, \underline{v}_i, \underline{x}_1 + (1-\lambda) \sigma_{ij} \hat{\sigma}, \underline{v}_j, t),$$

$$\underline{P}^t = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \int_0^1 d\lambda \int d\underline{s} \hat{s} \hat{s} n_{ij}(\underline{x}_1 + (\lambda-1)\underline{s}, \underline{x}_1 + \lambda \underline{s} | n) \left(\frac{\partial \phi_{ij}^{tail}}{\partial \underline{x}_1} \right),$$

con

$$n_{ij}(\underline{x}_1, \underline{x}_2 | \{n_k\}) = n_i(\underline{x}_1, t) n_j(\underline{x}_2, t) g_{ij}(\underline{x}_1, \underline{x}_2 | \{n_k\});$$

iii) ecuación de la energía

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{2} \rho u^2 + \frac{3}{2} n k_B T \right] + \frac{\partial}{\partial \underline{x}_1} \cdot \left[\underline{J}_q + \left(\frac{1}{2} \rho u^2 + \frac{3}{2} n k_B T \right) \underline{u} + \underline{P} \cdot \underline{u} \right] =$$

$$\sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \underline{u}_i \cdot \int d\underline{s} \hat{s} \hat{s} n_{ij}(\underline{x}_1, \underline{x}_1 + \underline{s} | n) \left(\frac{\partial \phi_{ij}^{tail}}{\partial \underline{x}_1} \right),$$

siendo el flujo de calor

$$\underline{J}_q = \underline{J}_q^* + \underline{J}_q^c$$

$$\underline{J}_q^a = \sum_{i=1}^2 \int d\underline{v}_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 v_i f_i(\underline{x}_i, \underline{v}_i, t)$$

$$\underline{J}_q^a = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 m_i \sigma_{ij}^2 \int d\underline{v}_1 \int d\underline{v}_2 \int d\hat{\theta} \int_0^1 d\lambda \hat{\theta} \hat{\theta} \cdot \underline{v}_{21} \theta(\hat{\theta} \cdot \underline{v}_{21}) (\underline{v}'_1 - \underline{v}_1) \cdot (\underline{v}'_1 - \underline{v}_1) f_{ij}(\underline{x} + \lambda \sigma_{ij} \hat{\theta}, \underline{v}_1, \underline{x} + (\lambda-1)\sigma_{ij} \hat{\theta}, \underline{v}_2, t)$$

A partir de las expresiones anteriores para los flujos y del desarrollo de Chapman-Enskog es posible obtener expresiones para los coeficientes de transporte. Para obtener dichas expresiones es necesario aplicar el desarrollo de Chapman-Enskog sólo a primera aproximación, es decir, en (2.3) se toman sólo los primeros dos términos, escribiendo a la función de distribución en la forma $f_i^{(1)} = f_i^{(0)} [1 + \phi_i]$, donde $f_i^{(0)}$ es la función de distribución de Maxwell local y ϕ_i es una función que considera la contribución de los gradientes de los momentos de la función de distribución. Además se deben considerar los siguientes desarrollos

$$g_{ij}(\underline{x}, \underline{x} \pm \sigma_{ij} \hat{\theta}) \{n_k\} = g_{ij}^{eq}(\sigma_{ij}; \{n_k(\underline{R}, t)\})$$

$$+ \sum_{j=1}^n (\underline{x}' - \underline{R}) \cdot \frac{\partial n_j(\underline{R}, t)}{\partial \underline{x}_1} \frac{\delta g_{ij}(\underline{x}, \underline{x} \pm \sigma_{ij} \hat{\theta}) \{n_k\}}{\delta n_j(\underline{x}', t)} \Big|_{\{n=n(\underline{R})\}} \\ = g_{ij}^{eq}(\sigma_{ij}; \{n_k(\underline{R}, t)\}) + \sum_{i=1}^n I_i^{\pm}$$

Las ecuaciones que se obtienen al aplicar los desarrollos anteriores a (A.1) son

$$f_i^{(0)} \left[K_i \underline{v}_i \cdot \frac{\partial \ln T}{\partial \underline{x}_1} \left[\frac{m_i v_i^2}{2k_B T} - \frac{5}{2} \right] + K'_i \frac{m_i}{k_B T} (\underline{v}_i \cdot \underline{v}_1 - \frac{1}{3} v_i^2 \hat{z}) : \frac{\partial \underline{u}}{\partial \underline{x}_1} + \frac{2}{3} K''_i \left[\frac{m_i v_i^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right] \frac{\partial}{\partial \underline{x}_1} \cdot \underline{u} \right. \\ \left. + \frac{n}{n_i} \frac{d_i \cdot \underline{v}_i}{n_i} \right] = \sum_{j=1}^2 \sigma_{ij}^2 g_{ij}^{eq} \int d\hat{\theta} \hat{\theta} \cdot \underline{v}_{21} \theta(\hat{\theta} \cdot \underline{v}_{21}) f_i^{(0)} f_j^{(0)} (\phi_i + \phi_j - \phi_i - \phi_j)$$

donde

$$K_i = 1 + \frac{8\pi}{5} \sum_{j=1}^n \sigma_{ij}^3 n_j \frac{m_i m_j}{(m_i + m_j)^2 g_{ij}^{eq}}$$

$$K'_i = 1 + \frac{8\pi}{15} \sum_{j=1}^n \sigma_{ij}^3 n_j \frac{m_j}{(m_i + m_j)} g_{ij}^{eq}$$

$$K_{ij}^{(1)} = 1 + \frac{4\pi}{3} \sum_{j=1}^n \sigma_j^3 n_j \frac{m_j}{(m_1 + m_j)} g_{ij}^{eq} - \frac{p^{HS}}{nk_B T}$$

Las ecuaciones anteriores presentan la misma forma que las obtenidas para la ecuación revisada de Enskog.¹³ Para obtener la solución a Φ_1 se utiliza entonces el mismo procedimiento. Debido a esto, solo se presentan los resultados finales. Los detalles del desarrollo se encuentran en la referencia [13].

Las expresiones explícitas para la viscosidad cortante y la conductividad térmica, que son los que nos interesan, se obtienen a partir de los flujos de momento y calor respectivamente. Al sustituir la solución de f_1 a primer orden¹³ en las expresiones para los flujos de momento y calor se obtienen las siguientes expresiones a los flujos a primer orden

$$\begin{aligned} P^{(1)} = & - \left[\sum_{i=1}^n \left(1 + \frac{4}{5} \sum_{j=1}^2 \rho b_{ij} M_{ij} g_{ij}^{eq} \right) \frac{n_i k_B T}{n} b_0^{(1)} \right. \\ & \left. + \frac{8}{15} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \left(\frac{2\pi m_i m_j k_B T}{m_i + m_j} \right)^{1/2} n_i n_j \sigma_{ij}^4 g_{ij}^{eq} \right] \frac{\partial u}{\partial x} \\ & - \left[\frac{4}{9} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \left(\frac{2\pi m_i m_j k_B T}{m_i + m_j} \right)^{1/2} n_i n_j \sigma_{ij}^4 g_{ij}^{eq} + 2k_B T \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \rho b_{ij} M_{ij} g_{ij}^{eq} \right] \frac{n_i h^{(1)}}{n} \frac{\partial}{\partial x} u^{(1)}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_q^{(1)} = & - \frac{5k_B T}{4n} \sum_{i=1}^n n_i \left[1 + \frac{12}{5} \sum_{j=1}^2 \rho b_{ij} M_{ij} g_{ij}^{eq} \right] \left(a_{i,1}^{(1)} \frac{\partial n T}{\partial x} - \sum_{k=1}^2 d_{i,1}^{(k)} \underline{d}_k \right) \\ & - \frac{4}{3} k_B T \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \left(\frac{2\pi m_i m_j k_B T}{m_i + m_j} \right)^{1/2} \frac{n_i n_j \sigma_{ij}^4 g_{ij}^{eq}}{m_i + m_j} \frac{\partial n T}{\partial x} \\ & + k_B T \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \rho b_{ij} (M_{ij} - M_{ji}) g_{ij}^{eq} \frac{J^{(1)}}{m_i} + \frac{5}{2} k_B T \sum_{j=1}^2 \left(1 + \frac{2}{5} \sum_{i=1}^2 \rho b_{ij} g_{ij}^{eq} \right) \frac{J_j^{(1)}}{m_j} \end{aligned}$$

donde $\rho b_{ij} = 2\pi n_j \sigma_{ij}^3 / 3$, $M_{ij} = m_i / (m_i + m_j)$ y

$$J_i^{(1)} = \frac{n_i m_i}{2n} \left[\sum_{j=1}^2 d_{i,0}^{(j)} \underline{d}_j - a_0^{(1)} \frac{\partial n T}{\partial x} \right],$$

es el flujo de masa a primer orden. Los valores de los coeficientes $a_0^{(1)}$, $a_{i,1}^{(1)}$, $b_0^{(1)}$, $d_{i,0}^{(j)}$, $d_{i,1}^{(j)}$ y $h_i^{(1)}$ son obtenidos de el mismo sistema de ecuaciones que el correspondiente a esferas duras.¹³

Cuando se comparan las expresiones anteriores con las expresiones fenomenológicas correspondientes, se encuentran las siguientes expresiones para la viscosidad cortante y la conductividad térmica

$$\begin{aligned}
\eta &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left(1 + \frac{4}{5} \sum_{j=1}^2 \rho b_{i,j} M_{j,i} g_{ij}^{eq} \right) \frac{n_i k_B T}{n - b_0^{(1)}} \\
&\quad + \frac{4}{15} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \left(\frac{2\pi m_i m_j k_B T}{m_i + m_j} \right)^{1/2} n_i n_j \sigma_{ij}^4 g_{ij}^{eq} \\
\lambda &= \frac{5k_B}{4n} \sum_{i=1}^n n_i \left(1 + \frac{12}{5} \sum_{j=1}^2 \rho b_{i,j} M_{j,i} g_{ij}^{eq} \right) \left(a_i^{(1)} - \sum_{k=1}^n (d_{1,1}^{(k)} - d_{1,1}^{(1)}) d_k^{(h)} \right) \\
&\quad + \frac{4}{3} k_B \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^2 \left(\frac{2\pi m_i m_j k_B T}{m_i + m_j} \right)^{1/2} \frac{n_i n_j \sigma_{ij}^4 g_{ij}^{eq}}{m_i + m_j}
\end{aligned}$$

APENDICE B. METODO PERTURBATIVO.

Un método alternativo para obtener propiedades termodinámicas es el conocido como método perturbativo. Mediante este método es posible obtener un potencial equivalente, del cual se obtiene una esfera dura; el diámetro correspondiente a la esfera dura es la que se utiliza en EDHST. Las ideas que a continuación se presentan corresponden a una generalización a fluidos moleculares realizada por Mo y Gubbins²⁵ de las ideas de Weeks, Chandler y Andersen¹⁵ aplicadas a fluidos atómicos.

Cuando se aplica el método perturbativo para el cálculo de propiedades de equilibrio de un sistema con potencial $\Phi(r, \omega_1, \omega_2)$, utilizando las ideas de Weeks, Chandler y Andersen,¹⁵ el potencial intermolecular es dividido en dos contribuciones, una parte puramente repulsiva y otra atractiva. De esta forma, se tiene la siguiente igualdad²⁵

$$\Phi(r, \omega_1, \omega_2) = \Phi_{rep}(r, \omega_1, \omega_2) + \Phi_a(r, \omega_1, \omega_2). \quad (B.1)$$

En la igualdad anterior, Φ_{rep} es la contribución repulsiva de Φ , y Φ_a es la contribución atractiva. En la expresión (B.1), r denota la distancia entre los centros de las partículas con orientación ω_1 y ω_2 . Estas orientaciones están dadas por los ángulos de Euler. Cuando se toma el potencial de interpenetración gaussiano (GO), expresión (2.8), para modelar la interacción entre las partículas del fluido, Φ_{rep} y Φ_a tienen las siguientes expresiones

$$\begin{aligned} \Phi_{rep}(r, \omega_1, \omega_2) &= \Phi(r, \omega_1, \omega_2) + \epsilon(\omega_1, \omega_2) & r < r_{min}(\omega_1, \omega_2) \\ &= 0 & r > r_{min}(\omega_1, \omega_2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_a(r, \omega_1, \omega_2) &= -\epsilon(\omega_1, \omega_2) & r < r_{min}(\omega_1, \omega_2) \\ &= \Phi(r, \omega_1, \omega_2) & r > r_{min}(\omega_1, \omega_2) \end{aligned}$$

donde $r_{min}(\omega_1, \omega_2)$ es igual a $2^{1/6}\sigma(\omega_1, \omega_2)$.

Cuando el potencial modelo es dividido según (B.1), es posible ob-

obtener la energía libre mediante un desarrollo en serie.²⁵ Los dos primeros términos son

$$\Lambda = \Lambda_{\text{rep}} - 2\pi\rho N \int_0^{r_{\text{min}}(\omega_1, \omega_2)} dr d\omega_1 d\omega_2 r^2 g_{\text{rep}}(r, \omega_1, \omega_2) + 2\pi\rho N \int_{r_{\text{min}}(\omega_1, \omega_2)}^{\infty} dr d\omega_1 d\omega_2 r^2 \phi_a(r, \omega_1, \omega_2) g_{\text{rep}}(r, \omega_1, \omega_2)$$

Λ_{GO} representa la energía libre para el potencial de GO, mientras que Λ_{rep} es la energía libre correspondiente al potencial repulsivo, ρ es la densidad numérica, y g_{rep} es la función de distribución para el sistema con potencial ϕ_a . Debido a que es difícil conocer una expresión para Λ_{rep} , es conveniente elegir un segundo desarrollo. De esta forma, Λ_{rep} se escribe como una serie en términos de un cuerpo duro de la siguiente forma²⁵

$$\Lambda_{\text{rep}} = \Lambda_{\text{HD}} + \text{términos de primer orden.} \quad (\text{B.2})$$

El potencial del cuerpo duro está dado como

$$\phi_{\text{HD}}(r, \omega_1, \omega_2) = \begin{cases} 0 & r > d(\omega_1, \omega_2) \\ \infty & r < d(\omega_1, \omega_2) \end{cases}$$

donde $d(\omega_1, \omega_2)$ es la distancia entre los centros de dos partículas que se encuentran en contacto con orientaciones ω_1 y ω_2 . $d(\omega_1, \omega_2)$ se elige de forma tal que el término de primer orden en (B.2) se anula.²⁵ Esta condición se cumple si $d(\omega_1, \omega_2)$ se elige de forma que se cumpla²⁵

$$\int_0^{\infty} dr r^2 [1 - \exp(-\beta\phi_{\text{rep}}(r, \omega_1, \omega_2))] \chi_{\text{HD}}(r, \omega_1, \omega_2) = \int_0^{d(\omega_1, \omega_2)} dr r^2 \chi_{\text{HD}}(r, \omega_1, \omega_2).$$

χ_{HD} es igual a $\exp(\beta\phi_{\text{HD}})g_{\text{HD}}$, β es igual a $1/kT$ y k es la constante de Boltzmann. De esta forma se tiene que la expresión (B.2) se puede aproximar como

$$\Lambda_{\text{rep}} = \Lambda_{\text{HD}}.$$

A fin de simplificar los cálculos, puede considerarse un nuevo nivel de aproximación. Para ello, se considera que Λ_{HD} puede ser igualada a la energía libre de una esfera dura, cuyo diámetro d_0 es calculado mediante el método de esferización de Bellemans,³⁰

$$d_0 = \langle d(\omega_1, \omega_2) \rangle_{\omega_1, \omega_2}.$$

Seguendo la extensión de Mo y Gubbins²⁵ al trabajo de Verlet y Weis,¹⁹ $d(\omega_1, \omega_2)$ se calcula mediante las siguientes expresiones

$$d(\omega_1, \omega_2) = d_B(\omega_1, \omega_2) \left[1 + \frac{\sigma_1(\omega_1, \omega_2)}{2\sigma_0(\omega_1, \omega_2)} \delta(\omega_1, \omega_2) \right]$$

donde d_B está dado por

$$d_B(\omega_1, \omega_2) = \int_0^{\infty} dr \left[1 - \exp\{-\beta\phi_{r,sp}(r, \omega_1, \omega_2)\} \right]$$

y

$$\delta(\omega_1, \omega_2) = \int_0^{\infty} dr \left[\frac{r}{d_B(\omega_1, \omega_2)} - 1 \right]^2 \frac{\partial}{\partial r} \exp\{-\beta\phi_{r,sp}(r, \omega_1, \omega_2)\}$$

Las expresiones de $\sigma_0(\omega_1, \omega_2)$ y $\sigma_1(\omega_1, \omega_2)$ se toman como

$$\sigma_0(\omega_1, \omega_2) = \frac{(2-\eta)}{2(1-\eta)^2},$$

$$\sigma_1(\omega_1, \omega_2) = \sigma_0(\omega_1, \omega_2) + \frac{(1-5\eta_w-5\eta_w^2)}{(1-\eta_w)^3} - \frac{27\eta_w^3}{2(1-\eta_w)^6} \frac{(1-0.717\eta_w-0.114\eta_w^2)^2}{(1-\eta_w/2)}$$

donde

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho \left[\langle d(\omega_1, \omega_2) \rangle_{\omega_1, \omega_2} \right]^3$$

$$\eta_w = \eta - \eta^2/16$$

De esta forma, $d(\omega_1, \omega_2)$ puede obtenerse mediante un proceso iterativo de las ecuaciones anteriores.

REFERENCIAS

1. L.D. Landau y E.M. Lifshitz, *Fluid Mechanics* (Pergamon Press, Oxford, 1989).
2. D.J. Evans y G.P. Morris, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids* (Academic Press, London, 1990).
3. J.G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **14**, 180 (1946); J.G. Kirkwood, F.P. Buff, y M.S. Green, *J. Chem. Phys.* **17**, 988 (1949); R.W. Zwanzig, J.G. Kirkwood, K.F. Strip, y I. Oppenheim, *J. Chem. Phys.* **21**, 2050 (1953); S.A. Rice y J.G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **31**, 901 (1959).
4. M. Born y H.S. Green, *A General Kinetic Theory of Liquids* (Cambridge University, New York, 1949).
5. S.A. Rice y A.R. Allnat, *J. Chem. Phys.* **34**, 2144, 2156 (1961).
6. H.T. Davis, S.A. Rice, y J.V. Sengers, *J. Chem. Phys.* **35**, 2210 (1961).
7. W. Sung y J.S. Dahler, *J. Chem. Phys.* **80**, 3025 (1984).
8. R. M. Lewis, *J. Math. Phys.* **8**, 1448 (1967).
9. R. Zwanzig, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **16**, 67 (1965); W.A. Steele, en *Transport Phenomena in Fluids*, editado por H.J.M. Hanley (Dekker, New York, 1969).
10. M.P. Allen y D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, Oxford, 1990).
11. F.J. Rogers y D.A. Young, *Phys. Rev.* **A30**, 999 (1984).
12. S. Chapman y T.G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases* (Cambridge University Press, Cambridge, 1990).
13. M. López de Haro, E.G.D. Cohen, y J. Kincaid, *J. Chem. Phys.* **78**, 2746 (1983).
14. E.G.D. Cohen, *Phys. Today* **64** (1984).
15. J.D. Weeks, D. Chandler, y H.C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **54**, 5237 (1971).
16. R. Castillo, A. Villaverde y J. Orozco, *Mol. Phys.* **74**, 1315 (1991).

17. a) R. Castillo y S. Castañeda, *Int. J. Thermophys.* 9, 383 (1988); b) R. Castillo y S. Castañeda, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* 14, 69 (1989); c) R. Castillo y J. Orozco, *Physica* A116, 505 (1990); d) R. Castillo y J. Orozco, *Int. J. Thermophys.* 11, 1025 (1990); e) R. Castillo, A. Villaverde, y J. Orozco, *Fluid Phase Equil.* 79, 277 (1992).
18. J.A. Barker y D. Henderson, *J. Chem. Phys.* 47, 4714 (1967).
19. L. Verlet y J.J. Weis, *Phys. Rev.* A5, 939 (1972).
20. G.A. Mansoori y F.B. Canfield, *J. Chem. Phys.* 51, 4958 (1969); J. Rasaiah y G. Stell, *Mol. Phys.* 18, 249 (1970).
21. a) R. Castillo y J. Orozco, *Mol. Phys.* 72, 343 (1993); b) J. Orozco y R. Castillo, *J. Chem. Phys.* 99, 1300 (1993).
22. C.G. Gray y K.E. Gubbins, *Theory of Molecular Fluids*, vol. 1 (Clarendon Press, Oxford, 1984).
23. B.J. Berne y P. Pechukas, *J. Chem. Phys.* 56, 4213 (1972).
24. V.N. Kabadi y W.A. Steele, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* 89, 2 (1985).
25. K.C. Mo y K.E. Gubbins, *J. Chem. Phys.* 61, 1490 (1975).
26. C.F. Curtiss, *J. Chem. Phys.* 24 225 (1956); C.F. Curtiss y C. Mackenfluss, *J. Chem. Phys.* 26, 1619 (1957); 29, 1257 (1958); C.F. Curtiss y J.S. Dahler, *J. Chem. Phys.* 38, 2352 (1963).
27. M. Theodosopulu y J.S. Dahler, *J. Chem. Phys.* 60, 3567, 4080 (1974).
28. R.G. Cole y G.T. Evans, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 37, 105 (1986).
29. J.S. Dahler y M. Theodosopulu, *Adv. Chem. Phys.* 31, 155 (1975).
30. A. Bellemans, *Phys. Rev. Lett.* 21, 527 (1968).
31. H.J.M. Hanley, R.D. McCarty, y E.G.D. Cohen, *Physica* 60, 322 (1972).
32. E.A. Mason y L. Monchick, *J. Chem. Phys.* 36, 1622 (1962).
33. J. Karkheck y G. Stell, *J. Chem. Phys.* 75, 1475 (1981).
34. P. Borgelt, C. Hoheisel, y G. Stell, *Phys. Rev.* A42, 789 (1990).
35. R. Castillo, M.E. Costas, y A. Robledo, *Int. J. Thermophys.* 10, 427 (1989).
36. C.S. Wang Chang, G.E. Uhlenbeck, y J. de Boer, en *Studies in Statistical Mechanics*, vol. 2, part C, editado por J. de Boer y G.E. Uhlenbeck (North-Holland, Amsterdam, 1964).
37. J. Karkheck y G. Stell, *Phys. Rev.* A25, 3302 (1982).
38. H. van Beijeren y M.H. Ernst, *Physica* 68, 437 (1973).
39. E.G.D. Cohen, *Physica* A194, 229 (1993).
40. J.H. Dymond, *Physica* 75, 100 (1974).

41. R. Castillo, Tesis doctoral, Facultad de Ciencias, U.N.A.M. (1985).
42. E.G.D. Cohen, en *Transport Phenomena in Fluids*, editado por H.J.M. Hanley (Dekker, New York, 1969).
43. J.H. Ferziger y G.H. Kaper, *Mathematical Theory of Transport Processes in Gases* (North-Holland, Amsterdam, 1972); J.R. Dorfman y H. van Beijeren, en *Statistical Mechanics*, part B, editado por B.J. Berne (Plenum Press, New York, 1977).
44. R. Castillo, E. Martina y M. López de Haro, *KINAM* 7, 61 (1986).
45. D.A. McQuarrie, *Statistical Mechanics* (Harper & Row, New York, 1976)
46. N.F. Carnahan y K.E. Starling, *J. Chem. Phys.* 51, 635 (1969); G.A. Mansoori, N.F. Carnahan, K.E. Starling, y T.W. Leland, *J. Chem. Phys.* 51, 1523 (1971).
47. J.R. Dorfman, *Physica* 106A, 77 (1981).
48. P.S. van der Gulik y N.J. Trappeniers, *Physica* A135, 1 (1986).
49. J.P.J. Michels y N.J. Trappeniers, *Physica* A104, 243 (1980).
50. D. Tabor, *Gases, liquids and solids* (Cambridge University Press, Cambridge, 1983).
51. J.J. Erpenbeck, *Phys. Rev.* A32, 4718 (1989); A45, 2298 (1992).
52. R.C. Reid, J.M. Prausnitz, y T. K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, (McGraw-Hill, New York, 1977).
53. J.F.Ely y H.J.M. Hanley, *A Computer Program for the Prediction of Viscosity and Thermal Conductivity in Hydrocarbon Mixtures*, Nat. Bur. Stand. (U.S.) Tech. Note 1039 (April, 1981).
54. C.C. Li, *AIChE J.* 22, 927 (1976).
55. A. Ishihara, *J. Phys.* A1, 539 (1968).
56. J.P. Hansen y I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, New York, 1986).
57. T. Boublik, *Mol. Phys.* 42, 209 (1981).
58. A. Ishihara, *J. Chem. Phys.* 18, 1446 (1950).
59. V.R. Bethanabotla y W.A. Steele, *Mol. Phys.* 50, 249 (1987).
60. W.A. Steele y S.I. Sandler, *J. Chem. Phys.* 51, 1315 (1974).
61. E.M. Gosling, I.R. McDonald, y K. Singer, *Mol. Phys.* 25, 1475 (1973); D.M. Heyes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 72, 1741; M. Schoen y C. Hoheisel, *Mol. Phys.* 55, 653 (1985); J.J. Erpenbeck, *Phys. Rev.* A38, 6255 (1988); C. Hoheisel, *Comput. Phys. Rep.* 12, 29 (1990).

62. D. Levesque y L. Verlet, Mol. Phys. 61, 143, 1987; R. Vogelsang y C. Hoheisel, J. Chem. Phys. 86, 6371 (1987); C. Hoheisel, Comput. Phys. Rep. 12, 29 (1990); P. Borgelt, C. Hoheisel, y G. Stell, Phys. Rev. A42, 789 (1990).
63. B.A. Younglove y H.J.M. Hanley, J. Phys. Chem. Ref. Data 15, 1323 (1986).
64. P.M. Holland, B.E. Eaton, y H.J.M. Hanley, J. Phys. Chem. Ref. Data 12, 917 (1983).
65. U.V. Mardolcar y C.A. Nieto de Castro, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 91, 152 (1987).
66. R. Vogelsang y C. Hoheisel, Phys. Rev. A38, 6269 (1988).
67. H.M. Roder y D.G. Friend, Int. J. Thermophys. 6, 607 (1985).
68. K. Stephen, R. Krauss, y A. Laesecke, J. Phys. Chem. Ref. Data 16, 993 (1987).
69. T.B. MacRury, W.A. Steele, y B.J. Berne, J. Chem. Phys. 64, 1288 (1976).
70. M.L.V. Ramires, F.J. Vieira dos Santos, U.V. Mardolcar, y C.A. Nieto de Castro, Int. J. Thermophys. 10, 1005 (1989); M.J. Assael, M.L.V. Ramires, C.A. Nieto de Castro, y W.A. Wakeham, J. Phys. Chem. Ref. Data 19, 113 (1990).