

2ej. 10



# Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO NUMÉRICO DE LA VISCOSIDAD CORTANTE,  
UTILIZANDO LA TEORÍA REVISADA DE ENSKOG  
CON DIÁMETROS MODELADOS

## T E S I S

Que para obtener el Título de

F I S I C O

presenta

SUSANA CECILIA CASTAÑEDA LOPEZ

México, D. F.

1987



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.

## ÍNDICE.

I. Introducción.....	1
II. Correlaciones empíricas para calcular el coeficiente de viscosidad cortante.....	5
2.1 Aspectos fenomenológicos del concepto de viscosidad.....	5
2.2 Correlaciones de la viscosidad de un sistema gaseoso monocomponente, en un límite diluido.....	7
2.3 Correlaciones de la viscosidad para una mezcla de gases en el límite diluido.....	12
2.4 Correlaciones para la viscosidad cortante de un sistema gaseoso monocomponente en un régimen denso.....	15
2.5 Correlaciones para el cálculo de la viscosidad cortante de una mezcla gases en el régimen denso.....	18
III. La Teoría Cinética de los fluidos, en el límite diluido.....	20
3.1 Derivación clásica de la ecuación de Boltzmann.....	20
3.2 Ecuaciones de conservación.....	25
3.3 El teorema H de Boltzmann.....	28
3.4 Método de Chapman-Enskog.....	30

IV. La Teoría Revisada de Enskog.....	37
4.1 Teoría Cinética de Enskog para gases densos.....	37
4.2 Generalizaciones del método de Enskog a mezclas fluidas.....	40
4.3 Optimización del diámetro molecular.....	43
V. Discusión y resultados del estudio numérico realizado sobre la viscosidad cortante de una mezcla binaria, densa.....	47
5.1 Discusión y resultados del método.....	47
VI. Conclusiones.....	57
Bibliografía.....	59

NOTA: Las referencias bibliográficas, citadas a lo largo del texto, son señaladas por medio de:

( R.#, p.# ) ó ( R.#, cap.# ).

El dígito posterior a la letra R, indica el número asignado a la referencia en la Bibliografía de este trabajo. El dígito posterior a las letras p o cap indica la página o el capítulo, respectivamente, de la referencia consultada.

# CAPÍTULO UNO

## Introducción.

La teoría cinética de los fluidos permite realizar un análisis a nivel microscópico, de las variables que determinan el comportamiento fenomenológico del sistema a tratar, teniendo entre sus mayores logros la obtención de los coeficientes de transporte de un fluido en el límite diluido, con muy buena aproximación a los valores reales (R.4, cap.10). Sin embargo, para la industria petroquímica es de gran importancia la evaluación exacta de dichos coeficientes de transporte en una gran variedad de compuestos densos, a diferentes concentraciones en sus componentes y en distintas temperaturas. Este requerimiento no puede ser solventado en su totalidad por medio de estimaciones experimentales y en particular, para resolver esta problemática en el caso de la viscosidad cortante de un fluido, se han propuesto correlaciones empíricas basadas en la teoría cinética y en la teoría de estados correspondientes, que permiten evaluar este coeficiente a un determinado orden de aproximación (R.13, cap. 9).

El objetivo del presente trabajo es presentar los resultados obtenidos en un estudio numérico realizado sobre la viscosidad cortante de ciertas mezclas binarias de fluidos en el régimen denso, utilizando la expresión estimada para dicho coeficiente de transporte por la teoría revisada de Enskog de esferas duras (R.22) con diámetros modelados en la teoría de líquidos (R.14, cap.3,6). Estos cálculos se comparan posteriormente con estimaciones empíricas, que como ya fue mencionado, son la fuente de información más viable para realizar dicha comparación.

En el marco del desarrollo histórico de la teoría cinética de gases pueden traerse a colación los trabajos de D. Bernoulli y Clausius como bases fundamentales, mientras que los de Maxwell (1831-1879) y Boltzmann (1844-1906) marcan el inicio de las ideas que estructuran a la teoría cinética moderna. En esta imagen, la función de distribución de una partícula juega el papel más importante al ser la portadora de la información estadística necesaria para la evaluación de las propiedades macroscópicas del sistema ( R.8, p.75 ). La ecuación de Boltzmann, propuesta por el autor hacia 1872 en un clima de total rechazo por parte de la sociedad científica de la época, plantea la razón de cambio para la función de distribución de un sistema compuesto por partículas puntuales en el régimen diluido. Boltzmann postula que no existe correlación entre las partículas, por lo que considera únicamente colisiones binarias, introduciendo así la hipótesis del caos molecular ( R.9, cap. 3 ). La ecuación de Boltzmann se analiza en el capítulo 3 de este trabajo y como ahí se menciona, es muy difícil de resolver de manera exacta pero puede obtenerse una solución aproximada utilizando el método de Chapman - Enskog ( R.4, cap.5 ). Este método considera a la función de distribución como una ligera perturbación de aquella correspondiente al estado de equilibrio local, que es una función conocida en base al teorema H de Boltzmann ( R.5, p.75 ) ; la solución así obtenida para la función de distribución permite evaluar los coeficientes de transporte del sistema en el régimen diluido con una muy buena aproximación a los valores experimentales ( R.4, cap.10 ).

El tratamiento de un sistema gaseoso en el régimen denso fue dado por primera vez con éxito por Enskog ( R.4, cap.12 ), al modelar a las moléculas del gas como esferas duras y con una correlación de posición

entre ellas, dada por la función de correlación de pares, a la que evalúa en el punto de contacto de las esferas de mismo radio ( sistema monocomponente ). Sin embargo la generalización de este método al caso de una mezcla de gases, realizada primero por Thorne en el caso de un sistema binario ( R.2, cap.16 ) y después por Tham y Gubbins en el caso más general ( i componentes ) ( R.23 ), condujo a una serie de problemas fundamentales, cuya solución posterior dio lugar a la formulación de lo que se conoce como la Teoría Revisada de Enskog, RET, ( cap.4 ).

Los objetivos perseguidos por los capítulos restantes del presente trabajo pueden sintetizarse de la siguiente manera:

Capítulo dos: Descripción de una serie de correlaciones empíricas útiles para la estimación de la viscosidad cortante de un sistema gaseoso en diferentes niveles de densidad. Estas correlaciones serán de utilidad para establecer un criterio de comparación y validez al estudio numérico realizado con RET para esa propiedad de transporte.

Capítulo tres: Análisis de la ecuación de Boltzmann y descripción del método de Chapman-Enskog.

Capítulo cuatro: Esboce general de la teoría revisada de Enskog (RET), para esferas duras con diámetros modelados en la teoría de líquidos.

Capítulo Cinco : Discusión y resultados del estudio numérico  
realizado en la viscosidad cortante de un sistema binario.

Capitulo Seis : Conclusiones.

Bibliografía.

## CAPÍTULO DOS

### *Correlaciones empíricas para calcular el coeficiente de viscosidad cortante.*

La escasez de datos experimentales precisos sobre la viscosidad cortante de una gran variedad de sistemas gaseosos (monocomponentes o mezclas), ha llevado a proponer ciertas correlaciones empíricas que permiten el conocimiento de esta variable y de sus relaciones con la temperatura y la densidad a un determinado orden de aproximación (R.13, cap.9); dichas correlaciones se basan en formulaciones de la teoría cinética de gases y la teoría de estados correspondientes. El objetivo de este capítulo es mostrar algunas de esas correlaciones, las cuales serán de utilidad en el desarrollo general del presente trabajo.

#### 2.1 Aspectos fenomenológicos del concepto de viscosidad.

La expresión del tensor de presión (R.15, p.28) para un fluido Newtoniano viene dada por:

$$\overleftrightarrow{P} = p\overleftrightarrow{\delta} - 2\eta \left[ \overleftrightarrow{S} - \frac{1}{3} \delta (\nabla_r \cdot \vec{u}) \right] - \kappa \delta (\nabla_r \cdot \vec{u}), \quad (2.1.1)$$

donde  $p$  representa a la presión hidrostática del fluido,  $\vec{u}$  su vector velocidad de flujo,  $\kappa$  y  $\eta$  son respectivamente los coeficientes de viscosidad volumétrica y viscosidad cortante,  $\overleftrightarrow{\delta}$  es el tensor unitario y  $\overleftrightarrow{S}$  es la razón de cambio del tensor de esfuerzos.

La viscosidad cortante, objeto de estudio del presente trabajo, es consecuencia del intercambio de momentum entre las capas de un flujo laminar cuando se aplica al fluido un esfuerzo cortante (R.11, p.342).

Por ejemplo, si el flujo laminar se desplaza en la dirección  $y$ , como se ilustra en la figura 2.1, entonces la fricción existente entre las diversas capas del fluido en movimiento originará un gradiente de velocidad en la dirección  $x$ ,  $u_y(x)$ . Este perfil de velocidades en  $y$  da lugar a un flujo de cantidad de movimiento  $P_{xy}$  de la dirección  $y$  en la dirección  $x$ , contrario a  $u_y(x)$ , es decir:

$$P_{xy} = -\eta u_y(x), \quad (2.1.2)$$

donde  $\eta$  es el coeficiente de viscosidad cortante del fluido en cuestión.

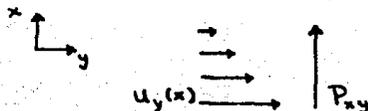


Figura 2.1

Flujo de Momentum  $P_{xy}$  originado por la fricción entre capas del flujo laminar y contrario al gradiente de velocidad  $u_y(x)$ .

A partir de la relación (2.1.2) se observa que las unidades de la viscosidad vienen dadas por el cociente de un flujo de momentum entre un gradiente de velocidad, siendo la más usual el Poise definido por:

$$1 \text{ Poise} = \frac{\text{dina} \times \text{seg}}{\text{cm}^2} = \frac{\text{gramo}}{\text{cm} \times \text{seg}}$$

Ahora bien, antes de comenzar con la descripción de las correlaciones empíricas para la viscosidad cortante de un fluido, será

necesario establecer, en que condiciones dicho fluido se encuentra en un nivel de baja densidad, limite diluido, o en un nivel de alta densidad, regimen denso. Para ello, considerese que si  $n$  es la densidad numerica del sistema, es decir,  $n$  es el numero de particulas en la unidad de volumen, entonces:

$$\tau = 1/n^{\frac{1}{3}}, \quad (2.1.3)$$

es el diametro promedio, asociado a una particula dentro del volumen total del sistema. Si ahora,  $\sigma$  representa al diametro efectivo de dicha particula, entonces se considerara que el sistema se encuentra en el limite diluido, cuando (R.1, p.18):

$$\sigma/\tau \lll 1. \quad (2.1.4)$$

Por tanto, cuando el cociente  $\sigma/\tau$  no sea despreciable con respecto a la unidad, entonces se estara trabajando con un fluido denso.

## 2.2 Correlaciones de la viscosidad de un sistema gaseoso monocomponente en un limite diluido.

Como sera visto en la seccion 3.4 de este trabajo, el metodo de Chapman-Enskog conduce a la siguiente relacion para la viscosidad cortante de un fluido monocomponente en el limite diluido (R.4, cap.7) :

$$\eta = \frac{26.69 (MT)^{\frac{1}{2}}}{\sigma^2 \Omega}, \quad (2.2.1)$$

donde  $M$  es el peso molecular del sistema,  $T$  su temperatura,  $\sigma$  es el diametro de esfera dura en  $\text{\AA}$  y  $\Omega$  es una de las integrales de collision (R.4, p.205), cuyo valor es la unidad cuando la interaccion molecular

es nula. Para estimar el valor del factor  $\Omega$ , Neufeld ( R.13, p.396 ) consideró que la interacción molecular podía ser aproximada por el potencial 12-6 de Lennard-Jones, ilustrado en la figura 2.2 :

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.2.2)$$

obteniendo la siguiente relación para  $\Omega$ :

$$\Omega = \frac{A}{T^*B} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} \quad (2.2.3)$$

donde:

$$T^* = \frac{kT}{\epsilon}, \quad A = 1.16145, \quad B = 0.14874, \quad C = 0.52487 \\ D = 0.77320, \quad E = 2.16178, \quad F = 2.43787.$$

Neufeld reporta un error porcentual para (2.2.3) del orden de 0.064 en la región:

$$0.3 \leq T^* \leq 100,$$

encontrando además que  $\log \Omega$  es lineal con  $\log T^*$  en  $0.3 < T^* < 2.0$ . Esta última observación lo llevó a considerar la posibilidad de calcular los valores de  $\sigma$  y  $\epsilon$  a partir de los datos experimentales de la viscosidad cortante de un determinado sistema, pero este método no es general ya que existen distintas combinaciones de aquellos parámetros, que conducen al mismo valor de  $\eta$  ( R.13, p.397 ).

Por otro lado, para obtener un cálculo aproximado de la viscosidad cortante en un gas polar, Brokaw ( R.13, p.401 ) utilizó la corrección de Stockmayer ( R.4, p.304 ) al potencial de Lennard-Jones, obteniendo:

$$\Omega_{\text{Stockmayer}} = \Omega_{\text{Lennard-Jones}} \frac{0.2 \delta^2}{T_b^*}, \quad (2.2.4)$$

donde la variable  $\delta$  es función del momento dipolar  $\mu_p$  y del volumen  $V_b$  y la temperatura  $T_b$  molal líquidas ( en el punto de ebullición ), a través de la relación:

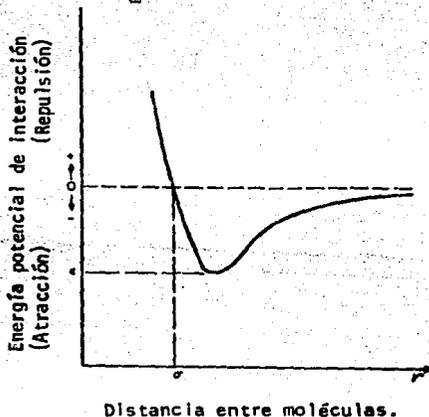
$$\delta = \frac{1.94 \times 10^3}{V_b T_b} \mu_p^2,$$

con:

$$\sigma = \left\{ \frac{1.585 V_b}{1 + 1.3 \delta^2} \right\}, \quad \frac{\epsilon}{k} = 1.18 \{ 1 + 1.3 \delta^2 \} T_b.$$

Los autores reportan una validez general de la relación (2.2.4) en tanto se cumpla  $\delta \geq 0.1$ .

Figura 2.2  
Parámetros del potencial  
12-6 de Lennard-Jones.



Otro método utilizado en la elaboración de correlaciones empíricas de la viscosidad cortante se basa en la teoría de estados

correspondientes ( R.11, cap.11 ), la cual establece que las propiedades de un fluido en cierto estado, corresponden por un factor de escala a las propiedades de cualquier otro sistema similar. Esta idea por ejemplo, fue utilizada por Trautz ( R.13, p.403 ) al considerar que si en la relación (2.2.1), la interacción intermolecular es nula, (  $\Omega=1$  ) y además :

$$\sigma^3 \propto V_c, \quad V \propto \frac{RT}{P_c}$$

( donde el subíndice c en cada variable indica su valor en el punto crítico ), entonces puede obtenerse una expresión de la viscosidad reducida  $\eta_r$  como función única de la temperatura reducida, definiendo a estas dos variables por:

$$\eta_r = \frac{\eta}{(M^2 P_c^3) / (RT_c)} , \quad T_r = \frac{T}{T_c} . \quad (2.2.5)$$

Golubev (R.13, p.403) utiliza esta idea, proponiendo la siguiente relación para la viscosidad cortante:

$$\eta = \begin{cases} \eta_c^* T_r^{0.955} & T_r < 1 \\ \eta_c^* T_r^{(0.71+0.29/T_r)} & T_r > 1 \end{cases} , \quad (2.2.6)$$

con  $\eta_c^*$  la viscosidad del sistema en la temperatura crítica a un nivel diluido :

$$\eta_c^* \propto \frac{M^2 P_c^3}{T_c}$$

En el mismo enfoque de la teoría de estados correspondientes Thodos ( R.13, p.403) propone para sistemas no polares la siguiente expresión para la viscosidad cortante:

$$\eta\xi = 4.61T_r^{0.618} - 2.04 \exp(-0.449T_r) + 1.94 \exp(-4.058T_r) + 0.1, \quad (2.2.6)$$

mientras que para el caso polar:

Enlace tipo Hidrogeno:

$$T_r < 2.0 \quad \eta\xi = (0.755T_r - 0.055)Z_c^{-5/4},$$

Otro tipo de enlace:

$$T_r < 2.5 \quad \eta\xi = (1.9T_r - 0.29)^{4/5} Z_c^{-2/3}, \quad (2.2.7)$$

donde  $Z_c$  es el factor de compresibilidad en el punto crítico y  $\xi$  viene dado por:

$$\xi = \frac{T_c^{1/6}}{M_c^{1/2} P_c^{1/3}}. \quad (2.2.8)$$

Thodos señala una validez general de sus relaciones mientras el sistema a tratar no sea el Hidrogeno o el Helio.

Para resumir los resultados de esta sección, enmarcando los métodos óptimos para el cálculo de la viscosidad cortante de un fluido a nivel diluido se recomienda ( R.13, p.409 ):

Sistemas no polares: Con los valores de  $\sigma$  y  $\epsilon$  provenientes de la misma fuente de información, calcular la viscosidad con las fórmulas (2.2.1) y (2.2.3); en el caso en que los parámetros  $\sigma$  y  $\epsilon$  no

aparezcan en tabla alguna, debe utilizarse la fórmula (2.2.6), obteniéndose entonces un error porcentual del 1 al 3% para el valor de  $\eta$  calculado.

Sistemas polares: Utilizar las relaciones (2.2.1) y (2.2.4) con las cuales se obtiene un error porcentual de 0.5 a 1.5% para el valor de  $\eta$  aproximado.

### 2.3 Correaciones de la viscosidad cortante para una mezcla de gases en el límite diluido.

Cuando la teoría de Chapman-Enskog se generaliza al caso de una mezcla fluida en un límite diluido, se obtiene la siguiente expresión para el coeficiente de viscosidad cortante  $\eta_m$  de ese sistema (R.4, p.226) :

$$\eta_m = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \eta_i}{\sum_{i=1}^n x_i \Phi_{ij}}, \quad (2.3.1)$$

donde  $x_i$  es la fracción molar del componente  $i$ -ésimo,  $\eta_i$  su viscosidad en un nivel diluido y  $\Phi_{ij}$  es un factor sobre el cual se enfocan los trabajos de prescripción empírica, como el de Wilke (R.13, p.411), que al utilizar el modelo de interacción de Sutherland, propone para dicho factor la relación:

$$\Phi_{ij} = \frac{[1 + (\eta_i / \eta_j)^{1/2} (M_i / M_j)^{1/4}]}{[8(1 + M_i / M_j)]^{1/2}}$$

$$\Phi_{ji} = (\eta_j M_i / \eta_i M_j) \Phi_{ij}, \quad (2.3.2)$$

donde  $M_i$  es el peso molecular del componente  $i$  y  $\eta_i$  su viscosidad particular. Esta aproximación da un error porcentual menor del 1% para la viscosidad cortante de mezclas no polares, pero si el cálculo se realiza para una mezcla en la que el Hidrogeno sea uno de los componentes,  $M_i \gg M_j$  o  $\eta_i \gg \eta_j$ , entonces el resultado obtenido con (2.3.2) carece de validez.

Otra aproximación para  $\Phi_{ij}$  es la de Brockaw ( R.6, p.416 ):

$$\Phi_{ij} = (\eta_i / \eta_j)^{\frac{1}{2}} S_{ij} A_{ij}, \quad (2.3.3)$$

con:

$$A_{ij} = \frac{m_{ij}}{M_{ij}^{\frac{1}{2}}} \left( 1 + \frac{M_{ij} - M_{ij}^{0.45}}{2(1 + M_{ij}) + \frac{(1 + M_{ij})^{0.45} m_{ij}^{-\frac{1}{2}}}{1 + m_{ij}}} \right),$$

$$m_{ij} = \left( \frac{4}{(1 + M_{ij})(1 + M_{ij}')} \right), \quad M_{ij} = M_i / M_j.$$

$S_{ij} = 1$  si todos los componentes de la mezcla son no polares y en caso contrario:

$$S_{ij} = S_{ji} = \frac{1 + (T_i^* T_j^*)^{\frac{1}{2}} + (\delta_i \delta_j / 4)}{(1 + T_i^* + (\delta_i^2 / 4))^{\frac{1}{2}} (1 + T_j^* + (\delta_j^2 / 4))^{\frac{1}{2}}}.$$

Las variables de estas últimas relaciones están referidas a aquellas de la sección anterior y también, como ahí se establece, la validez de los resultados es óptima cuando  $\delta > 0.1$ , garantizándose en ese caso, un

error porcentual menor del 2%.

Al retomar las ideas básicas de la teoría de estados correspondientes junto con las reglas de mezclado propuestas por Praunitz y Gunn ( R.13, p.74 ):

$$T_{cm} = \sum_i x_i T_{ci}, \quad Z_{cm} = \sum_i x_i Z_{ci}, \quad V_{cm} = \sum_i x_i V_{ci},$$

$$P_{cm} = Z_{cm} T_{cm} R / V_{cm}.$$

Dean y Stiel ( R.13, p.419 ) derivaron las siguientes expresiones para la viscosidad cortante de una mezcla de gases:

$$\eta_m \xi_m = \begin{cases} 3.4 T_{rm}^{8/9} & T_{rm} \leq 1.5 \\ 16.68 (0.1338 T_r - 0.0932)^{5/9} & T_{rm} > 1.5, \end{cases} \quad (2.3.4)$$

siendo:

$$\xi_m = (T_{cm})^{1/6} / P_{cm}^{2/3} (\sum_i x_i M_i)^{1/2}, \quad T_{rm} = T / T_{cm}.$$

$T_{cm}$ ,  $Z_{cm}$ ,  $P_{cm}$  y  $V_{cm}$  son respectivamente, la temperatura, el factor de compresibilidad, la presión y el volumen críticos, promedios, de una mezcla de  $i$  componentes, cada uno en concentración  $x_i$ .

La relación (2.3.4) no incluye los valores de la viscosidad individual de cada uno de los componentes de la mezcla, lo cual introduce un error porcentual de consideración ( R.13, p.419 ) en las estimaciones realizadas, en comparación con el resto de las prescripciones mencionadas.

Se pueda concluir entonces que las mejores estimaciones a la

viscosidad cortante de una mezcla fluida en un nivel diluido se obtienen al utilizar ( R.13, p.419 ):

Para gases polares: La ecuación (2.3.1) con la (2.3.2) (Wilke).

Para gases no polares: La ecuación (2.3.1) con la (2.3.3) (Brokaw).

## 2.4 Correlaciones para la viscosidad cortante de un sistema gaseoso monocomponente, en un régimen denso.

El análisis sobre las propiedades macroscópicas de un gas denso a partir de la teoría cinética fue aproximado por primera vez con éxito en la formulación de Enskog referente a este tema (R.6, p.634), donde se considera que el comportamiento de los componentes del sistema es similar al caso diluido con la excepción de un aumento en la frecuencia del número de colisiones, que Enskog postula proporcional a la función radial de distribución  $\zeta$ . Esta última hipótesis conduce a la estimación de una expresión empírica del cociente de la viscosidad del fluido denso,  $\eta$ , entre el valor de su viscosidad en el límite diluido  $\eta^0$  en función de  $\zeta$ , por lo que en general las correlaciones para  $\eta$  vienen dadas en función de ese cociente o de la diferencia de dichas viscosidades (viscosidad residual). En ese sentido, Jossi, Stiel y Thodos ( R.13, p.426 ) proponen las siguientes relaciones para la viscosidad residual:

Gases no polares:

$$\left[ (\eta - \eta^0) \zeta + 1 \right] = 1.023 + 0.23364\rho_r + 0.58533\rho_r^2 + \\ -0.40758\rho_r^3 + 0.093324\rho_r^4 ; 0.1 \leq \rho_r \leq 3.0 . \quad (2.4.1)$$

Gases polares:

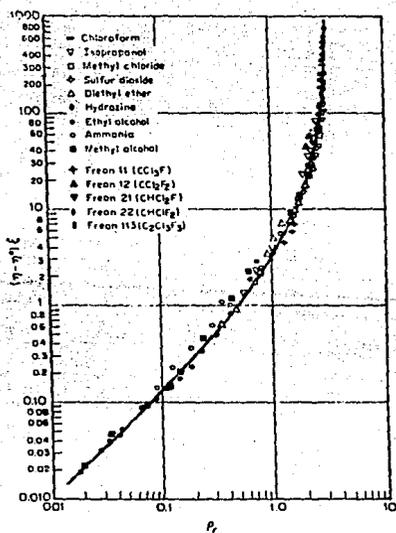
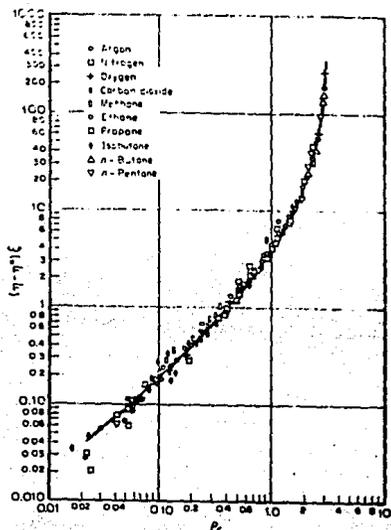
$$\begin{aligned}
 (\eta - \eta^0)\xi &= 1.656\rho_r^{1.111} & ; & \quad \rho_r \leq 0.1 \\
 (\eta - \eta^0)\xi &= 0.0607(9.045\rho_r + 0.63)^{1.739} & ; & \quad 0.1 \leq \rho_r \leq 0.9 \\
 \log \{4 - \log [(\eta - \eta^0)\xi]\} &= & & \quad (2.4.2) \\
 &= 0.6439 - 0.1005\rho_r - \Delta & ; & \quad 0.9 \leq \rho_r \leq 2.6,
 \end{aligned}$$

siendo:

$$\Delta = \begin{cases} 0 & 0.9 \leq \rho_r < 2.2 \\ (4.75)(10^{-4})(\rho_r^3 - 10.65)^2 & 2.2 < \rho_r < 2.6, \end{cases}$$

y  $\rho_r$  la densidad reducida del sistema. La figura 2.3 muestra una gráfica de la variable  $(\eta - \eta^0)\xi$  calculada con la relación (2.4.1) para determinados compuestos no polares, así como algunos valores experimentales de dicha variable. La gráfica 2.4 corresponde a un simil de la 2.3 con compuestos polares y las expresiones de (2.4.2). A partir de la baja dispersión, en ambas figuras, entre los datos experimentales y la estimación realizada en base a las relaciones mencionadas, se garantiza una muy buena correlación del método, que reporta en general un error porcentual del 10 al 15%.

Figura 2.3 →  
 Relación entre  $(n-n^{\circ})$   $\xi$  y  $\rho_r$  para  
 sustancias no-polares (Tomado Ref. 13, p. 427)



← Figura 2.4  
 Relación entre  $(n-n^{\circ})$   $\xi$  y  $\rho_r$  para  
 sustancias polares (Tomado Ref. 13, p. 429)

## 2.5 Correlaciones para el cálculo de la viscosidad cortante de una mezcla de gases en el régimen denso.

El método más adecuado ( R.13, p.431 ) para calcular la viscosidad cortante de una mezcla de gases no polares en el régimen denso es el de Dean y Stiel, que al utilizar las reglas de mezclado de Praustnitz y Gunn (sección 2.3), proponen la siguiente relación:

$$(\eta_m - \eta_m^0) \xi_m = (1.08) [ \exp(1.439 \rho_{r_m}) - \exp(1.111 \rho_{r_m}^{1.058}) ], \quad (2.5.1)$$

donde  $\eta_m$  describe a la viscosidad de la mezcla en el régimen denso;  $\eta_m^0$  es la viscosidad correspondiente al límite diluido y  $\rho_{r_m}$  es la densidad reducida en la mezcla.

La figura 2.5 muestra una gráfica de  $(\eta_m - \eta_m^0) \xi_m$  contra  $\rho_{r_m}$  en la que se observa muy poca dispersión de los datos experimentales con respecto a dicha curva. En general, las estimaciones obtenidas por medio de (2.5.1) arrojan un error porcentual menor del 10%, sin embargo dichos resultados son válidos sólo para mezclas cuyos componentes no son polares, ya que en el caso de sistemas polares o con pesos moleculares muy altos en sus componentes no existe una buena aproximación para este coeficiente de transporte.

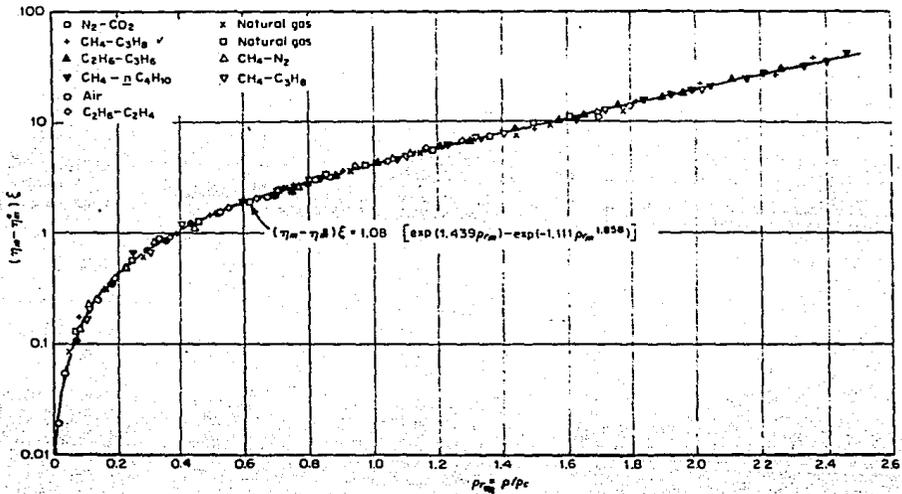


Figura 2.5

Relación entre  $(\eta_m - \eta_m^0) \xi$  y  $\rho_{r,m}$  para diversas mezclas. La curva sólida es la prescripción empírica de Dean-Stiel (Tomado Ref. 13, p. 433).

## CAPÍTULO TRES

*La teoría cinética de los fluidos en el límite diluido.*

La ecuación de Boltzmann es una relación integro-diferencial, no lineal para la función de distribución, que en general no puede ser resuelta analíticamente para un potencial intermolecular específico. El método de Chapman-Enskog permite realizar una aproximación a la solución de esa ecuación bajo ciertas condiciones, y es el objetivo del presente capítulo esbozar, junto con la derivación clásica a la ecuación de Boltzmann, los aspectos sobresalientes de dicho método de aproximación ( R.3, p.92 )

### 3.1 Derivación clásica de la ecuación de Boltzmann.

Si el sistema a estudiar es un gas simple o una mezcla de gases con  $i$  componentes, entonces la información estadística sobre dicho sistema quedará contenida en la función de distribución de una partícula de especie  $i$  ( R. 8, p.75 ),  $f_i$ , siendo:

$$f_i(\vec{r}, \vec{c}_i, t) d^3r d^3c_i, \quad (3.1.1)$$

la densidad de partículas promedio, tomado este último en un ensamble de sistemas macroscópicamente idénticos ( R.7, p.526), que al tiempo  $t$  tienen sus centros y sus velocidades en los intervalos  $d^3r$  y  $d^3c_i$  alrededor del punto  $(\vec{r}, \vec{c}_i)$ . Sea  $\vec{F}_i = \vec{F}_i(\vec{r}, t)$  la fuerza externa que actúa sobre la partícula  $i$ -ésima. Al transcurrir un tiempo  $dt$  desde el tiempo original, toda molécula que no colisione con otra cambiará su

posición y velocidad al punto:

$$(\vec{r} + \vec{c}_i dt, \vec{c}_i + (\vec{F}_i / m_i) dt). \quad (3.1.2)$$

Por lo que al tiempo  $t + dt$  existirá un número de moléculas de tipo  $i$ :

$$f_i (\vec{r} + \vec{c}_i dt, \vec{c}_i + (\vec{F}_i / m_i) dt, t + dt) d^3r' d^3c_i', \quad (3.1.3)$$

que tienen sus centros y velocidades en los intervalos  $d^3r'$ ,  $d^3c_i'$  alrededor del punto (3.1.2) respectivamente. Al combinar estas últimas relaciones y utilizar el hecho:

$$d^3r d^3c_i = d^3r' d^3c_i',$$

se encuentra que (R.4, p.24) :

$$f_i (\vec{r} + \vec{c}_i dt, \vec{c}_i + (\vec{F}_i / m_i) dt, t + dt) = f_i (\vec{r}, \vec{c}_i, t). \quad (3.1.4)$$

En realidad, la función de distribución se altera por la existencia de colisiones intermoleculares por lo que en esta última relación debe introducirse el factor correspondiente a dicha alteración. Considerando que  $f_i (\vec{r}, \vec{c}_i, t)$  es una función que varía lentamente en sus argumentos, hipótesis que es válida para distancias  $l$  y tiempos  $t$  del orden de (R.3, p. 97) :

$$\lambda \ll l \ll V^2, \quad \tau \ll t \ll \tau_m,$$

donde  $\lambda$  es el camino libre medio para las partículas del gas,  $V$  es el volumen ocupado por el sistema y  $\tau$  y  $\tau_m$  son los tiempos asociados a esas distancias, entonces puede dividirse (3.14) entre  $dt$  y tomarse el límite cuando este incremento de tiempo tiende a cero, con lo que se

obtienes:

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial t} + \vec{c}_i \cdot \nabla_r + \vec{F}_i / m_i \cdot \nabla_{c_i} \right\} f_i(\vec{r}, \vec{c}_i, t) = \left( \frac{\partial}{\partial t} f_i \right)_{col}, \quad (3.1.5)$$

Para evaluar el término a la derecha de (3.1.5), Boltzmann consideró la existencia única de colisiones binarias en el sistema, con lo que restringió el manejo de la teoría al caso diluido (R.8, p.74). En la figura 3.1 se muestra el esquema de una colisión binaria entre las partículas de masas  $m_1$  y  $m_2$ , considerando que la primera de ellas se encuentra en reposo en el origen de coordenadas y que la segunda describe la trayectoria mostrada en dicha figura, viajando antes de la colisión con la velocidad relativa de las dos partículas en ese momento:

$$\vec{g} = \vec{c}_1 - \vec{c}_2$$

mientras que la correspondiente, antes del evento es:

$$\vec{g}' = \vec{c}_1' - \vec{c}_2'$$

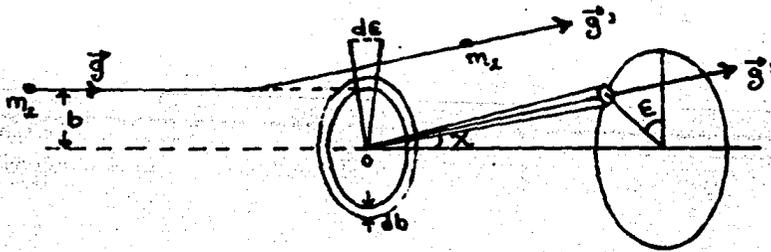


Figura 3.1

Esquema de una colisión binaria entre las partículas  $m_1$  y  $m_2$ , considerando a  $m_1$  en reposo en 0.

La cantidad  $b$  en esta figura denota al parámetro de impacto, que

se define como la distancia perpendicular entre el centro de fuerzas, la partícula 1 y la velocidad  $\vec{g}$ . A partir de las ecuaciones de conservación para la energía y el momentum durante la colisión se puede demostrar que (R.16, cap.3) :

$$|\vec{g}| = |\vec{g}'|,$$

es decir, el estado de la partícula 2 después de la colisión depende únicamente de los ángulos  $\chi$  y  $\epsilon$  mostrados en la anterior figura. Si ahora se piensa en un flujo de partículas 2 (partículas proyectil) con velocidad  $g$ , un parametro de impacto en el intervalo  $b, b + db$  y un ángulo azimutal entre  $\epsilon$  y  $\epsilon + d\epsilon$ , entonces las colisiones que ocurran en un intervalo de tiempo  $dt$  serán factibles para aquellas partículas localizadas en el cilindro de colisión (R.9, p.61), de generatriz  $g dt$  y área en su base  $b db d\epsilon$ ; el número de estas moléculas que tienen su velocidad en el intervalo  $d^3c_2$  alrededor de  $\vec{c}_2$  viene dado por (R.8, p. 86) :

$$f_2(\vec{r}, \vec{c}_2, t) g b db d\epsilon d^3c_2 dt. \quad (3.1.6)$$

Sin embargo el cilindro de colisión mencionado se asocia a cada una de las moléculas blanco (del tipo 1), cuyo número está dado por (3.1.1) cuando  $i = 1$  y como toda colisión ocurrida entre los dos tipos de partículas hará que las de tipo 1 cambien su velocidad, saliendo del elemento  $\vec{c}_1, d^3c_1$ . El cálculo de esta pérdida de moléculas requiere de la hipótesis del caos molecular (R.9, p.65) en la cual se supone que el número esperado de colisiones en un elemento de volumen entre partículas pertenecientes a diferentes intervalos de velocidad pueda evaluarse estadísticamente como el suceso de eventos independientes

( R.8, p.86 ), es decir :

$$f_1 ( \vec{r}, \vec{c}_1, t ) f_2 ( \vec{r}, \vec{c}_2, t ) g b db de d^3c_1 d^3c_2 d^3r dt, \quad (3.1.7)$$

por lo que el número de moléculas  $f$  perdidas es:

$$\iiint f_1 ( \vec{r}, \vec{c}_1, t ) f_2 ( \vec{r}, \vec{c}_2, t ) g b db de d^3c_2. \quad (3.1.8)$$

Por otro lado, las moléculas que por colisión obtienen una velocidad en el intervalo  $d^3c_1$  alrededor de  $\vec{c}_1$ , se considerarán como partículas ganadas a dicho intervalo y su número viene dado por un análisis del proceso inverso al considerado en la colisión, cuyo resultado es ( R.8, p.88 ):

$$\iiint f_1 ( \vec{r}, \vec{c}_1', t ) f_2 ( \vec{r}, \vec{c}_2', t ) g b db de d^3c_2. \quad (3.1.9)$$

Al combinar las dos últimas relaciones (3.1.8-9) en la ecuación (3.1.5) se obtiene finalmente la ecuación de Boltzmann:

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial t} + c_i \cdot \nabla_r + ( F_i / m_i ) \cdot \nabla_{c_i} \right\} f_i ( \vec{r}, \vec{c}_i, t ) \\ = \sum_j \iiint ( f_i' f_j' - f_i f_j ) g b db de d^3c_j, \quad (3.1.10)$$

que de manera abreviada puede expresarse como:

$$D f_i = \sum_j J ( f_i, f_j ), \quad (3.1.11)$$

donde  $D$  representa al operador de flujo ( lado izquierdo de (3.1.10)) y  $J$  se conoce como el operador de colision. Tambien se han abreviado las siguientes expresiones :

$$f_1 = f_1 ( \vec{r}, \vec{c}_1, t ) \qquad f_2 = f_2 ( \vec{r}, \vec{c}_2, t )$$

$$f_1' = f_1 ( \vec{r}, \vec{c}_1', t ) \qquad f_2' = f_2 ( \vec{r}, \vec{c}_2', t )$$

( En el caso  $i = j$  deben tomarse  $\vec{c}_i = \vec{c}$  y  $\vec{c}_j = c_1$  ( R 9, cap.3 )).

Como puede observarse de (3.1.10), la ecuación de Boltzmann es una relacion integrodiferencial, no-lineal para  $f$  y en general su solucion es difícil de obtener, sin embargo puede concluirse alguna informacion macroscopica del sistema al realizar ciertas manipulaciones sobre ella, lo cual sera analizado en las subsecuentes secciones de este capítulo.

### 3.2 Ecuaciones de Conservación.

A partir de la relacion de Boltzmann (3.1.10), puede obtenerse la manera en que una propiedad  $\phi$  del sistema conformado por  $i$  componentes, cambia en el espacio y el tiempo ( R.4, p.62-8 ).

Sea  $\phi_i$  la propiedad  $\phi$  particular del componente  $i$ -esimo de una mezcla fluida, multiplicando la ecuacion de Boltzmann por  $\phi_i$  e integrando el resultado sobre todos los valores de la velocidad  $\vec{c}_i$  se obtiene una ecuacion para el cambio de dicha propiedad que considera el flujo y las colisiones ocurrentes entre las moleculas del sistema , as decir :

$$\int \phi_i D f_i d^3 c_i = \sum_{l,j} \int \phi_i J ( f_i, f_j ) d^3 c_i . \qquad (3.2.1)$$

Al calcular por partes la integral del término a la derecha de esta relación se obtiene el siguiente resultado :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\overline{n_i \phi_i}) + \nabla_r \cdot \overline{n_i \vec{c}_i \phi_i} - n_i \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \phi_i + \vec{c}_i \cdot \nabla_r \phi_i + \vec{F}_i \cdot \nabla_{c_i} \phi_i \right\} \quad (3.2.2)$$

donde se ha utilizado la definición del valor promedio de una función  $\psi$ :

$$\overline{\psi} = \int \psi f_i d^3c_i .$$

Por otro lado, debido a las propiedades de simetría del operador de colisión ( R.5, cap.4 ), el lado izquierdo de (3.2.1) se transforma en ( R.4, p.63 ) :

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j} \iiint (\phi_i + \phi_j - \phi_i' - \phi_j') (f_i' f_j' - f_i f_j) g b d b d e d^3c_j d^3c_i . \quad (3.2.3)$$

Si se cumple que  $\phi$  conserva su valor antes y después de la colisión entre las moléculas de tipo  $i, j$ , es decir:

$$\phi_i + \phi_j = \phi_i' + \phi_j' , \quad (3.2.4)$$

entonces esa propiedad representa a cualquiera de los cinco invariantes de colisión, dados por ( R.8, p.91 ):

$$\begin{aligned} \text{La masa} &: m \\ \text{El momentum} &: m c_i \\ \text{La energía} &: \frac{1}{2} m c_i^2 , \end{aligned} \quad (3.2.5)$$

y la expresión para su ecuación de cambio será ( R.4, p.63 ):

$$\frac{\partial}{\partial t} n_i \bar{\phi}_i + \nabla_r \cdot n_i (\bar{c}_i \phi_i) + n_i \left\{ \vec{F}_i \cdot \nabla_{c_i} \phi_i \right\} = 0. \quad (3.2.6)$$

Utilizando en (3.2.6) las expresiones locales de la densidad numérica de partículas  $i$ ,  $n_i$ , la velocidad hidrodinámica del flujo  $i$ ,  $u_i$  y la energía interna  $\epsilon_i$ , ( primeros cinco momentos de la función de distribución ) :

$$\begin{aligned} n_i(\vec{r}, t) &= \int f_i d^3c_i \\ \vec{u}_i(\vec{r}, t) &= \int f_i \vec{c}_i d^3c_i \\ \epsilon_i(\vec{r}, t) &= \frac{1}{2 n_i(\vec{r}, t)} \int m c_i^2 f_i d^3c_i, \end{aligned} \quad (3.2.7)$$

se obtienen las ecuaciones de balance de la hidrodinámica para esas cantidades :

$$\begin{aligned} \left( \frac{1}{\rho} \right) \left( \frac{d}{dt} \rho \right) &= -\nabla \cdot \vec{u} \\ \rho \left( \frac{d}{dt} \vec{u} \right) &= -\nabla \cdot \vec{P} + \sum_i \rho_i \vec{F}_i \\ \rho \left( \frac{d}{dt} \epsilon \right) &= -\nabla \cdot \vec{q} - \vec{P} : \nabla \vec{u} + \sum_i \rho_i \vec{F}_i \cdot \vec{V}_i, \end{aligned} \quad (3.2.8)$$

donde se ha tomado la suma sobre todos los componentes de la mezcla para obtener la propiedad  $\phi$  total del sistema siendo  $\rho$  la densidad,  $\vec{V}_i$  la velocidad de difusión de la especie  $i$ ,  $\vec{P}$  el tensor de presión :

$$\vec{P} = m \int \vec{C}_i \vec{C}_i f_i d^3c_i, \quad (3.2.9-a)$$

$\vec{q}$  el vector de flujo de calor:

$$\vec{q} = (m/2) \int C_i^2 f_i \vec{C}_i d^3C_i, \quad (3.2.9-b)$$

siendo:

$$d/dt = \partial_t + \nabla \cdot$$

### 3.3 El teorema H de Boltzmann.

La experiencia hace pensar que un sistema aislado evolucionará de un estado inicial arbitrario a uno de equilibrio y el teorema H formaliza esta idea (R.4, p.68), dando una forma explícita para dicha evolución así como la expresión que la función de distribución posee en ese estado de equilibrio.

Considérese la siguiente funcional de la solución de la ecuación de Boltzmann:

$$H[f_i] = \sum_i \int f_i \log f_i d^3c_i d^3r, \quad (3.3.1)$$

y en donde se tiene una completa convergencia de la integral dada por la conservación de la energía cinética (R.5, p.70):

$$\sum_i \int f_i c_i^2 d^3c_i < \infty.$$

En el estado de equilibrio  $f_i$  es estacionaria es decir  $(\partial/\partial t f_i) = 0$  por lo que  $(\partial/\partial t H) = 0$ , pero en general:

$$\frac{d}{dt} H = \sum_{i,j} \int (\log f_i + 1) J(f_i, f_j) d^3c_i. \quad (3.3.2)$$

Al utilizar las propiedades de simetría del operador de colisión, esta última expresión se transforma en (R.4, p.72) :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} H = -\frac{1}{4} \sum_{i,j} \iiint (f_i' f_j' - f_i f_j) (\log f_i' f_j' - \log f_i f_j) \times \\ \times g b db dc d^3c_i d^3c_j. \end{aligned} \quad (3.3.3)$$

De (3.3.3) se observa que (R.9, p.69) :

$$\frac{d}{dt} H \leq 0. \quad (3.3.4)$$

La igualdad de (3.3.4) se cumple en el equilibrio y da como resultado (R.8, p.93) :

$$\log f_i + \log f_j = \log f_i' + \log f_j', \quad (3.3.5)$$

por lo que  $\log f_i$  es, en general, una combinación lineal de los invariantes de colisión (sección 3.2). Se puede demostrar (R.4, p.73) que la expresión en el equilibrio para  $f_i$ , viene dada por la función de distribución de Maxwell:

$$f_i = n_i \left( \frac{m_i}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( -m_i C_i^2 / 2kT \right). \quad (3.3.6)$$

Si en esta última relación  $n_i$ ,  $C_i$  y  $T$  son independientes del tiempo, entonces la función de distribución resultante representa a la maxwelliana absoluta, diferenciándose del caso en que dichas cantidades dependen del tiempo donde la función de distribución en el equilibrio se

conoce como maxwelliana local .

Es importante hacer notar que el teorema H de Boltzmann ( ec.(3.3.4) ), marca un camino monotono e irreversible al equilibrio del sistema. Este resultado se obtiene con la introducción de la hipótesis extra-mecánica del caos molecular en la obtención clásica de la ecuación de Boltzmann.

### 3.4 Método de Chapman-Enskog.

El objetivo de este método es proporcionar una solución aproximada a la ecuación de Boltzmann que permita proceder de su enfoque microscópico, a una descripción del comportamiento fenomenológico del sistema. Cabe señalar aquí que el título de la presente sección debe su nombre al hecho de que Chapman llegó a los mismos resultados que Enskog de manera independiente. En este trabajo se describe el método utilizado por Enskog, en el cual se considera que la función de distribución  $f_i(\vec{r}, \vec{c}_i, t)$  para el componente  $i$ -ésimo de un sistema que se encuentra en un estado no muy lejano al de equilibrio, puede ser expresada como una perturbación  $\phi_i(\vec{r}, \vec{c}_i, t)$  a la función de distribución de Maxwell,  $f_i^0$ , ( R.3, p.98 ), es decir:

$$f_i(\vec{r}, \vec{c}_i, t) = f_i^0(\vec{r}, \vec{c}_i, t) \{ 1 + \phi_i(\vec{r}, \vec{c}_i, t) \}. \quad (3.4.1)$$

Puede pensarse entonces, en realizar un desarrollo en serie para  $\phi_i$  como función de un parámetro pequeño,  $\mu$ , que representa al número de Knudsen ( R.5, p.82 ):

$$\phi_i = \mu \phi_i^{(1)} + \mu^2 \phi_i^{(2)} + \dots \quad (3.4.2)$$

A partir de los resultados obtenidos por Hilbert en el tratamiento de la solución de la ecuación de Boltzmann ( R.8, p.106 ), Enskog visualiza una dependencia implícita en el tiempo para  $f_i$  a través de los primeros cinco momentos de esta función, enunciados en (3.2.7) y cuyos gradientes poseen un desarrollo en serie dado por las expresiones (3.4.2) y (3.2.9). Así, sustituyendo (3.4.1) y (3.4.2) en la ecuación de Boltzmann (3.3.10) e igualando los coeficientes de  $\mu$  a ambos lados de la igualdad resultante, se obtiene la siguiente relación para el primer orden de aproximación a  $f_i$  ( R.3, p.100 ) :

$$(Df_i)^0 = - \sum_j n_i n_j I_{ij}(\phi_i), \quad (3.4.3)$$

donde  $I_{ij}$  es el operador linealizado de colisión ( R.4, p.166 ) :

$$- \sum_j n_i n_j I_{ij}(\phi_i) = \sum_j J(f_i^{(0)}, f_j^{(0)} \phi_i) + \sum_j J(f_i^{(0)} \phi_i, f_j^{(0)}), \quad (3.4.4)$$

y  $(Df_i)^{(0)}$  es el operador diferencial de flujo a orden cero, que contiene únicamente a la función  $f_i^{(0)}$ , la cual representa a la maxwelliana local ( R.4, p.169 ). Después de una serie de cambios y redefinición en sus términos, el operador de flujo toma la forma ( R.4, p.171 ) :

$$(Df_i)^{(0)} = f_i^{(0)} \left\{ \frac{n}{n_i} \vec{C}_i \cdot \vec{d}_i + \left( \frac{m_i C_i^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) \vec{C}_i \cdot \nabla \log T + \right. \\ \left. + \frac{m}{kT} \left( \vec{C}_i \vec{C}_i - \frac{1}{3} C_i^2 \delta \right) : \nabla \vec{v} \right\} \quad (3.4.5)$$

donde  $\vec{C}_i$  es la velocidad peculiar de la especie  $i$  ( R.4, p.12 ) y  $\vec{d}_i$  se

conoce como la fuerza de difusión de esa especie ( R.12, p.145 ):

$$\vec{d}_i = \nabla \left( \frac{n_i}{n} \right) + \left( \frac{n_i}{n} - \frac{\rho_i}{\rho} \right) \nabla \log p - \frac{\rho_i}{\rho} \left( \vec{F}_i - \sum \frac{\rho_j}{\rho} \vec{F}_j \right) \quad (3.4.6)$$

Debido a que  $I_{ij}$  es un operador lineal e invariante a rotaciones (isotropico) y  $\phi_i$  es una función escalar, se debe tener para esta última una relación de la forma ( R.3, p.102 ) :

$$\phi_i = -\frac{1}{n} \sum D_i^J \cdot \vec{d}_j - \frac{1}{n} \vec{A}_i \cdot \nabla \log T - \frac{1}{n} \vec{B}_i : \nabla \nabla \quad (3.4.7)$$

donde  $\vec{A}_i$  y  $D_i^J$  son funciones vectoriales de la velocidad y  $\vec{B}_i$  es un tensor sin traza de esa misma variable, es decir:

$$\begin{aligned} \vec{D}_i^J &= D_i^J (C_i) \vec{C}_i, & \vec{A}_i &= A_i (C_i) \vec{C}_i, \\ \vec{B}_i &= B_i (C_i) \left( \vec{C}_i \vec{C}_i - \frac{1}{3} C_i^2 \delta \right). \end{aligned} \quad (3.4.8)$$

Al sustituir las expresiones (3.4.7) y (3.4.8) en la relación (3.4.3), se obtiene una serie de relaciones integrales que determinan a las expresiones (3.4.8) en función de las integrales de parentesis (bracket) ( R.4, p.172 ) :

$$[\vec{D}^k, \vec{d}^l] = \frac{1}{n} \int f_k^{(0)} \vec{d}_i^k \cdot \vec{C}_k d^3 c_k - \frac{1}{\rho} \sum m_i \int f_i^{(0)} \vec{d}_i^l \cdot \vec{C}_i d^3 c_i \dots (a),$$

$$[\vec{A}, \vec{a}] = \frac{1}{n} \sum \int f_i^{(0)} \left( \frac{m_i C_i^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) \vec{a}_i \cdot \vec{C}_i d^3 c_i \dots (b),$$

$$[\overset{\leftrightarrow}{B}, \overset{\leftrightarrow}{b}] = \frac{1}{nkT} \sum_i m_i \int f_i^{(0)} (\overset{\leftrightarrow}{C}_i \overset{\leftrightarrow}{C}_i - \frac{1}{3} C_i^2 \overset{\leftrightarrow}{\delta}) : \overset{\leftrightarrow}{b}_i d^3c_i \quad \dots (c), \quad (3.4.9)$$

donde  $\overset{\leftrightarrow}{d}_k^l$ ,  $\overset{\leftrightarrow}{a}_i$  y  $\overset{\leftrightarrow}{b}_i$  son funciones arbitrarias. La solución de las ecuaciones (3.4.8) fue dada por Burnett ( R.4, p.131 ) al tomar combinaciones lineales de los polinomios de Sonine, que se definen para un orden  $r$ , índice  $m$  y argumento  $x^2$  por ( R.3, p.103 ) :

$$S_m^{(r)}(x^2) = \sum_{l=0}^r \frac{\Gamma(r+m+1) (-x^2)^l}{l! (r-l)! \Gamma(l+m+1)}, \quad (3.4.10)$$

y que además son funciones propias del operador linearizado de colisión cuando se trabaja con un sistema de moléculas de Maxwell ( R.3, p.104 ).

En particular, al introducir las relaciones (3.4.7), (3.4.8) y (3.4.9) en la expresión para el tensor de presión (3.2.9-a), el resultado obtenido es función única de la integral de parentesis (3.4.9-c), encontrándose la siguiente igualdad ( R.4, cap.6 ):

$$\overset{\leftrightarrow}{P} = p \overset{\leftrightarrow}{\delta} - \nu_s kT [\overset{\leftrightarrow}{B}, \overset{\leftrightarrow}{B}] \overset{\circ}{S}, \quad (3.4.10)$$

donde  $\overset{\circ}{S}$  es la razón de cambio del tensor de esfuerzos sin traza, cuya componente  $S_{ij}$  se define por:

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial c_j}{\partial x_i} + \frac{\partial c_i}{\partial x_j} \right) - \frac{1}{3} \nabla \cdot \overset{\leftrightarrow}{v} \delta_{ij}. \quad (3.4.11)$$

Comparando (3.4.10) y (2.1.1) se obtiene la siguiente expresión para el coeficiente de la viscosidad cortante ( R.4, p.177 ):

$$\eta = \frac{1}{f_0} kT [B, B] \quad (3.4.12)$$

### 3.5 Evaluación del coeficiente de viscosidad.

La solución a la ecuación integral (3.4.9.c) propuesta por Burnett requiere que la combinación lineal de polinomios de Sonine (R.4, p.185):

$$\begin{aligned} \vec{b}_i &\equiv b_i (C_i) \left( C_i C_i - \frac{1}{3} C_i^2 \delta \right) = \\ &= \sum_{l=0}^{r-1} b_{i,l} S_{5/2}^{(l)} (I_i) \left( I_i I_i - \frac{1}{3} I_i^2 \delta \right), \end{aligned} \quad (3.5.1)$$

posea una solución en sus coeficientes  $b_{i,l}^{(r)}$  dada por:

$$\sum_{j=0}^{r-1} \sum_{q=0}^{lq} H_{ij}^{lq} b_{j,q}^{(r)} = \frac{2 n_i}{kT n} \delta_{l,0} \quad l = 0, \dots, r-1, \quad (3.5.2)$$

donde  $r$  indica el valor de la aproximación de Sonine en el cual se realiza un corte a la serie (R.22);  $H_{ij}^{lq}$  es una expresión proporcional a integrales de parentesis (bracket) de orden  $l$  y  $q$  (R.4, p.186) y  $I$  es una variable adimensional definida por:

$$I = \left( \frac{m_i}{2kT} \right)^{1/2} C. \quad (3.5.3)$$

Al utilizar las relaciones (3.5.1) y (3.5.2) en (3.4.9-c) se obtiene la siguiente igualdad (R.4, p.188):

$$[B, b] = 5 \sum \left\{ \frac{n_i}{n} \right\} b_{i,0}^{(r)}, \quad (3.5.4)$$

por lo que la  $r$ -ésima aproximación de Sonine al coeficiente de viscosidad cortante vendrá dada por :

$$\left\{ \eta \right\}^r = \frac{1}{2} kT \sum_l \left( \frac{n_l}{n} \right) b_{l,0}^{(r)}. \quad (3.5.5)$$

Esta expresión requiere para su evaluación del cálculo de las integrales de parentesis contenidas en el término  $H_{ij}^{lq}$  y esto puede efectuarse introduciendo las integrales  $\Omega$  ( R.4, p.205 ) definidas por:

$$\Omega_{i,j}^{(l,r)} = \left( \frac{kT}{2\pi m_{ij}} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} \exp(-g^2) g^{(2r+3)} Q_{ij}^{(l)} dg, \quad (3.5.6)$$

siendo:

$$Q_{ij}^{(l)} \equiv Q_{ij}^{(l)}(g) = 2\pi \int (1 - \cos^l \chi_{ij}) (b,g) b db,$$

$$m_{ij}^{-1} = m_i^{-1} + m_j^{-1}, \quad \vec{g} = \left( \frac{m_{ij}}{2kT} \right)^{\frac{1}{2}} \vec{g}.$$

Como puede observarse, las integrales  $\Omega$  poseen toda la información sobre la interacción molecular ( R.11, p.364 ), por lo que también se conocen como integrales de colisión. En general es más frecuente utilizar las integrales de colisión reducidas  $\Omega$ , definidas como el cociente de las integrales  $\Omega$  entre las correspondientes al modelo de un gas de esferas rígidas ( R.11, p.362 ) y la razón para esta elección radica en el hecho de que estas últimas integrales poseen una dependencia más suave en sus argumentos al variar la temperatura y su valor se aproxima mucho a la unidad.

Ahora bien, cuando se desea evaluar la viscosidad de un gas simple, ( $i=j$ ), utilizando las relaciones anteriores, se encuentra para la primera aproximación de Sonine ( $r=1$ ) a esa variable, la relación ( R.4, p.213):

$$\left\{ \eta \right\}^{(1)} = \frac{1}{H^{00}} = \frac{5 (\pi m k T)^{\frac{1}{2}}}{16 \pi \sigma^2 \Omega^{(2,2)*}} \quad (3.5.7)$$

Mientras que la expresión correspondiente al primer orden de aproximación de Sonine para la viscosidad cortante de una mezcla de gases, está dada por la solución del siguiente cociente de determinantes ( R.4, p.226 ):

$$\left\{ \eta \right\}^{(1)} = \frac{\begin{vmatrix} H_{11}^{00} & \dots & H_{1k}^{00} & x_1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{k1}^{00} & \dots & H_{kk}^{00} & x_k \\ x_1 & \dots & x_k & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} H_{11}^{00} & \dots & H_{1k}^{00} \\ \dots & \dots & \dots \\ H_{k1}^{00} & \dots & H_{kk}^{00} \end{vmatrix}} \quad (3.5.8)$$

donde  $x_i$  es la fracción molar de la especie  $i$ -ésima en la mezcla.

## CAPÍTULO CUATRO

### *La teoría revisada de Enskog.*

El objetivo del presente capítulo es señalar los desarrollos posteriores a la formulación de Boltzmann, enfocados al estudio de un sistema gaseoso en el régimen denso. Estos desarrollos se tornan interesantes desde sus primeros pasos, ya que las hipótesis planteadas por Enskog proporcionan propiedades de transporte para un sistema monocomponente que concuerdan bastante bien con los datos experimentales conocidos ( R.6, p.643 ). Las subsecuentes hipótesis, necesarias para continuar con una generalización del método en mezclas gaseosas, conllevan a lo que se conoce como la teoría revisada de Enskog ( R.24 ). En este capítulo se presenta además la formulación existente en la teoría de líquidos en el equilibrio que optimiza el diámetro de una molécula ( R.14, cap.3 ), caracterizado en la teoría revisada de Enskog, como el correspondiente al de una esfera dura.

#### 4.1 Teoría cinética de Enskog para gases densos.

En el capítulo anterior se describieron los logros alcanzados por la teoría cinética en sistemas que satisfacen las condiciones impuestas por las hipótesis requeridas en la formulación de la ecuación de Boltzmann ( R.8, cap.4 ):

- 1.- ) Colisiones binarias entre partículas.
- 2.- ) Las moléculas no poseen una extensión finita en el espacio.
- 3.- ) Caos molecular.
- 4.- ) Variación lenta de la función de distribución en la región:  
 $\lambda \ll l \ll v^{\frac{1}{2}}$  ( sección 3.1 ).

Estas hipótesis son válidas en tanto que el sistema encuentre en el límite diluido ( sección 2.1 ), pero al pensar en un fluido denso, dichas hipótesis ya no pueden describir el estado real del sistema, por lo que ( R.6, p.636 ):

- i. - ) No deben despreciarse las colisiones entre más de dos partículas.
- ii.- ) El tamaño finito de las moléculas que colisionan, origina que sus centros no se encuentren en el mismo punto.
- iii.-) La hipótesis del caos molecular se ve afectada por las correlaciones existentes entre las velocidades y las posiciones de las moléculas a interactuar.

Al tomar en cuenta estos hechos, Enskog realizó una extensión de su teoría sobre sistemas diluidos para poder analizar un gas denso monocomponente ( cap.3 ), conservando la hipótesis i.-) e introduciendo las consideraciones ii y iii como consecuencias de los aspectos geométricos de importancia en la compresión de un gas de esferas rígidas con radio  $\sigma$  ( R.11, cap.13 ); en este sentido, si una de las moléculas se encuentra en la posición  $\vec{r}$ , la otra debe hallarse en  $(\vec{r} - \sigma\vec{k})$ , como se ilustra en la figura 4.1, donde  $\vec{k}$  representa un vector unitario sobre la línea que une los centros de dichas partículas.

Por lo anterior, la hipótesis del caos molecular cambiará de la forma:

$$f(\vec{r}, \vec{c}, t) f(\vec{r} - \sigma\vec{k}, \vec{c}_j, t), \quad (4..1.1)$$

a la evaluación en los puntos ( R.6, p.638 ):

$$f(\vec{r}, \vec{c}, t) f(\vec{r} - \sigma\vec{k}, \vec{c}_j, t). \quad (4.1.2)$$

Los efectos de correlación en las posiciones de las moléculas que colisionarán, quedan implícitos en la función de correlación de pares para esferas duras (R.14, cap.3):

$$\zeta(\vec{r}, \vec{r} - \sigma\vec{k}, t), \quad (4.1.3)$$

y que Enskog evalúa en el punto de contacto de las esferas. De esta manera (4.1.2) se transforma en:

$$\zeta(\vec{r}, \vec{r} - \sigma\vec{k}, t) f(\vec{r}, \vec{c}, t) f(\vec{r} - \sigma\vec{k}, \vec{c}_1, t). \quad (4.1.4)$$

Utilizando un procedimiento similar al seguido en el caso diluido, Enskog obtiene la ecuación generalizada de Boltzmann para la razón de cambio de la función de distribución  $f$  (R.6, p.636):

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial t} + \vec{c} \cdot \nabla_{\vec{r}} + \left( \frac{\vec{F}}{m} \right) \cdot \nabla_{\vec{c}} \right\} f(\vec{r}, \vec{c}, t) = \\ = \iiint [\zeta(\vec{r} + \frac{1}{2}\sigma\vec{k}) f(\vec{r}, \vec{c}) f(\vec{r} + \sigma\vec{k}, \vec{c}_1) + \\ - \zeta(\vec{r} - \frac{1}{2}\sigma\vec{k}) f(\vec{r}, \vec{c}) f(\vec{r} - \sigma\vec{k}, \vec{c}_1)] g b db d\Omega d^3c_1. \quad (4.1.5)$$

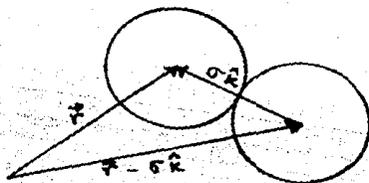


Figura 4.1  
Geometría de la colisión de dos esferas duras.

Los efectos de correlación en las posiciones de las moléculas que colisionarán, quedan implícitos en la función de correlación de pares para esferas duras (R.14, cap.3):

$$\zeta(\vec{r}, \vec{r} - \sigma\vec{k}, t), \quad (4.1.3)$$

y que Enskog evalúa en el punto de contacto de las esferas. De esta manera (4.1.2) se transforma en:

$$\zeta(\vec{r}, \vec{r} - \sigma\vec{k}, t) f(\vec{r}, \vec{c}, t) f(\vec{r} - \sigma\vec{k}, \vec{c}_1, t). \quad (4.1.4)$$

Utilizando un procedimiento similar al seguido en el caso diluido, Enskog obtiene la ecuación generalizada de Boltzmann para la razón de cambio de la función de distribución  $f$  (R.6, p.636):

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial t} + \vec{c} \cdot \nabla_{\vec{r}} + \left( \frac{\vec{F}}{m} \right) \cdot \nabla_{\vec{c}} \right\} f(\vec{r}, \vec{c}, t) = \\ = \iiint \left[ \zeta(\vec{r} + \frac{1}{2}\sigma\vec{k}) f(\vec{r}, \vec{c}) f(\vec{r} + \sigma\vec{k}, \vec{c}_1) + \right. \\ \left. - \zeta(\vec{r} - \frac{1}{2}\sigma\vec{k}) f(\vec{r}, \vec{c}) f(\vec{r} - \sigma\vec{k}, \vec{c}_1) \right] g b db d\vec{c}_1. \quad (4.1.5)$$

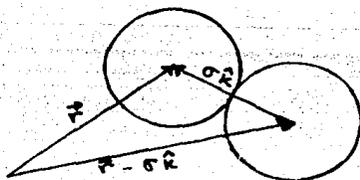


Figura 4.1  
Geometría de la colisión de dos esferas duras.

Por otro lado, Enskog considera que las colisiones intermoleculares son impulsivas, existiendo entonces una transferencia instantánea de cantidades como la energía cinética o el momentum lineal desde el centro de una de las esferas interactuantes al centro de la otra y es precisamente esta transferencia colisional la que da lugar a un término extra en los flujos de cualquier propiedad  $\phi$  del sistema, encontrando que el vector de flujo total para dicha propiedad viene dado por ( R.6, p. 638 ) :

$$\vec{\phi} = \vec{\phi}_c + \vec{\phi}_t, \quad (4.1.6)$$

donde  $\vec{\phi}_t$  representa al vector de flujo originado por un transporte de moléculas y  $\vec{\phi}_c$  es el vector de flujo colisional.

A partir de este punto, el método de aproximación a la solución de la ecuación de Enskog es similar al seguido por el autor en el caso diluido ( cap.3 ), encontrándose expresiones para los coeficientes de transporte del sistema que presentan un error porcentual muy bajo comparado con los datos experimentales o con los datos obtenidos en estudios de dinámica molecular ( R.6, p.650 ), provenientes de no incluir correlación de velocidades en  $\zeta$ .

#### 4.2 Generalizaciones del método de Enskog a mezclas fluidas.

La primera generalización de la teoría de Enskog fue dada por Thorne ( R.2, cap.16 ) para una mezcla binaria de gases y, más tarde, Tham y Gubbins ( R.23 ), realizaron la extensión al caso multicomponente. El problema encontrado en estas generalizaciones apareció con la interrogante de cuál punto debía elegirse para evaluar

la función de correlación de pares, ya que ahora se tenía un sistema de esferas duras de distintos tamaños y masas. Para dar una salida a esta interrogante, Berajas, García-Colín y Piña ( R. 18 ), examinaron las consecuencias de evaluar a dicha función en tres puntos distintos sobre la línea que une los centros de las moléculas:

*El centro de masas.*

*El punto de contacto.*

*El punto medio,*

encontrando que ninguno de estos tres debía preferirse, ya que cualquier elección, acarrea incongruencias con la termodinámica irreversible al tener una dependencia de las fuerzas de difusión con dicha elección. Se planteó entonces, un fuerte cuestionamiento a la validez de lo que hasta ese momento se conocía como las teorías estándar de Enskog (SET).

Para solventar esta última dificultad, van Beijeren y Ernst ( R.24 ) propusieron una reformulación de la teoría de Enskog, conocida como la teoría revisada, (RET), al tomar la función de distribución de pares  $\zeta_{ij}$  para moléculas de especies  $i, j$ , como una funcional no local de los campos de la densidad de cada una de esas especies, obteniendo de esta manera expresiones para la fuerza de difusión que estaban de acuerdo con los requerimientos de la termodinámica irreversible.

Aunque van Beijeren y Ernst dieron una solución al problema, no proporcionaron expresiones explícitas para los coeficientes de transporte del sistema y estas fueron deducidas posteriormente por Lopez de Haro, Cohen y Kincaid ( R.22 ). El método seguido por estos

autores, en la determinación de los coeficientes de transporte, se basó en un planteamiento de solución similar al seguido en el caso diluido de Chapman-Enskog ( cap.3 ), al utilizar las relaciones de escalamiento encontradas por Barajas, García-Colín, y Piña ( R.18 ), en las ecuaciones cinéticas de van Beijeren y Ernst. En particular, la expresión obtenida para el coeficiente de viscosidad cortante en una mezcla fluida viene dada por ( R.22 ) :

$$\eta = \frac{1}{2} \sum_i \left( 1 + \frac{18}{15} \sum_j \pi n_j \sigma_{ij}^3 M_{ji} \zeta_{ijc} \right) n_i / n k_B T b_0^{(i)} + \frac{18}{15} \sum_{i,j} \left\{ \frac{2\pi m_i m_j k_B T}{m_i + m_j} \right\}, \quad (4.2.1)$$

donde  $m_i$  representa a la masa de la molécula de especie  $i$  ;  $\zeta_{ijc}$  es el valor en el equilibrio de la función de correlación de pares para las esferas  $ij$  en contacto, evaluada en la densidad local y en el punto  $\vec{r}$  ;  $n$  como antes, representa a la densidad numérica local y  $n_i$  corresponde al valor de esa variable para el componente  $i$  , de la mezcla ;  $b_0^{(i)}$  es el coeficiente correspondiente a  $b_{i,0}$  del método de Chapman-Enskog, y :

$$M_{ij} = m_i / ( m_i + m_j ), \quad \sigma_{ij} = ( \sigma_i + \sigma_j ) / 2. \quad (4.2.2)$$

Como puede observarse, la relación (4.2.1) permite el conocimiento de la viscosidad cortante de una mezcla fluida, en función de sus parámetros característicos .

Cabe señalar que en esta línea de trabajo han continuado los estudios realizados por R. Castillo, E. Martínez y M. López de Haro ( R.19 y 20 ), con la introducción de teorías variacionales en el análisis

y la estimación de las propiedades de transporte de fluidos densos.

#### 4.3 Optimización del diámetro molecular.

La necesidad de obtener una descripción real del sistema analizado con la teoría revisada de Enskog ( R.17, p.49 ), llevo a considerar las formulaciones existentes en la teoría de líquidos en equilibrio ( R.14, cap.3,6 ) para asignar un valor óptimo al diámetro de las esferas duras utilizadas en ese marco. Dichas formulaciones concluyen en una dependencia del diámetro molecular sobre el estado termodinámico del sistema, y su línea básica de trabajo es encontrar una aproximación al potencial intermolecular que modele a ese sistema,  $u(r)$ , en la forma:

$$u(r) = u_0(r) + u_1(r) \quad (4.3.1)$$

Se desarrolla entonces, una teoría de perturbaciones para  $u(r)$ , donde  $u_0(r)$  representa al potencial de referencia y  $u_1(r)$  es el potencial perturbativo. Para encontrar que valor asignar al diámetro molecular en el sistema de referencia, puede utilizarse cualquiera de los siguientes criterios:

##### 1.) Criterio de Barker y Henderson ( R.10, p.306 ):

Estos autores proponen un potencial  $u(r)$  con dos parámetros perturbativos,  $\alpha$  y  $\gamma$  tales que, cuando  $\alpha = \gamma = 1$ , se obtiene la expresión para  $u_0(r)$ , mientras que si  $\alpha = \gamma = 0$ ,  $u(r)$  toma la forma del potencial de esferas duras. La energía libre del fluido que posee una interacción molecular  $u(r)$ , se desarrolla entonces en una serie doble en términos de  $\alpha$  y  $\gamma$ , encontrándose al primer orden en estos que el

diámetro de las partículas viene dado por ( R.14, p.78 ) :

$$d = - \int_0^{\sigma} \left[ \exp - \left( -\frac{u(r)}{kT} \right) - 1 \right] dr, \quad (4.3.2)$$

y es función sólo de la temperatura.

2.) Criterio de Weeks, Chandler y Andersen ( R.10, p.316 ):

De acuerdo a (4.3.1), estos autores propusieron:

$$u_0(r) = \begin{cases} u(r) + \epsilon & r < r_m \\ 0 & r \geq r_m \end{cases}, \quad u_1(r) = \begin{cases} -\epsilon & r < r_m \\ u(r) & r \geq r_m \end{cases}, \quad (4.3.3)$$

donde  $r_m$  es el valor para el que  $u(r)$  es mínimo e igual a  $\epsilon$ . La energía libre de este sistema viene dada por ( R.14, p.79 ):

$$A = A_0 + 2N\pi\rho \int_0^{\infty} u_1(r) \zeta_0(r) r^2 dr, \quad (4.3.4)$$

donde  $A_0$  es la energía libre del sistema de referencia y  $\zeta_0(r)$  es su función de distribución de pares. La desventaja de este método radica en el hecho de que estas dos últimas propiedades del sistema de referencia generalmente no son bien conocidas. Para solventar este problema, los autores del método propusieron que  $A_0$  y  $\zeta_0$  correspondieran a las de un sistema de esferas duras, encontrando para su diámetro la relación:

$$\int_0^{r_m} r^2 Y_{HS}(r) dr = \int_0^{r_m} r^2 \exp \left[ -\frac{u_0(r)}{kT} \right] Y_{HS}(r) dr, \quad (4.3.5)$$

siendo  $d$  función de la temperatura y la densidad.

### 3.) Criterio de Rasaiah - Stell (Mansoori-Canfield) (R.14, p.171):

Estos autores propusieron un método variacional para evaluar la energía libre y la ecuación de estado de un fluido; su hipótesis se basó en el hecho de considerar que la primera aproximación a la energía libre de un fluido por medio de un método perturbativo, es una cota superior para dicha propiedad. Considerando que el fluido de referencia es un sistema de esferas duras, el límite superior a la energía libre viene dado por:

$$A_0 + 2\pi N\rho \int V(r) \zeta_0(r) r^2 dr, \quad (4.3.6)$$

Por tanto, el diámetro  $d$ , que minimice esta cantidad será el representativo para el fluido y es función de la temperatura y la densidad.

La figura (4.2) ilustra los potenciales de referencia y perturbativos para los criterios de Barker-Henderson, ( B/H ) y Weeks-Chandler-Andersen ( WCA ).

Debido a la forma en que se eligen  $u_0$  y  $u_1$ , en el método de B/H, es necesario realizar un desarrollo de Taylor a segundo orden en  $\alpha$  y para garantizar una buena aproximación, como ocurre en el caso de una estimación para la ecuación de estado de un sistema de Lennard-Jones ( R.14, p.170 ), via la utilización de este método.

En el caso del criterio de WCA, la aproximación a primer orden es suficiente para garantizar buenos resultados, los cuales en general, son muy parecidos a los obtenidos con el método de B/H (segundo orden), en bajas densidades.

En comparación con los dos métodos perturbativos descritos, el criterio de Rassiah-Stell o de Mansoori-Carfield (RS/MC) ofrece una dificultad técnica extra, al requerir un cálculo de minimización de la expresión (4.3.7) para obtener el diámetro óptimo (R.14, p.171). Esto no afecta la utilidad real del método, que es notable en la región de altas densidades (R.14, p.172).

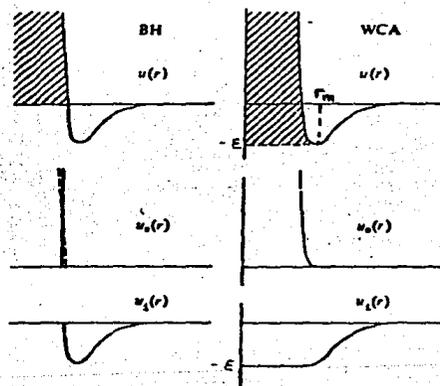


Figura 4.2

Potenciales de referencia y perturbativos según los esquemas de Barker y Henderson y de Weeks, Chandler y Andersen.

## CAPÍTULO CINCO

### *Discusión y resultados del estudio numérico realizado sobre la viscosidad cortante de una mezcla binaria densa.*

Como ya fue señalado en el capítulo anterior, la teoría revisada de Enskog proporciona una expresión para el coeficiente de viscosidad cortante en términos de los parámetros moleculares de la mezcla y este hecho deja abierta la posibilidad de realizar un estudio numérico sobre esa propiedad. El objetivo del presente capítulo, es el describir la metodología seguida en un análisis de ese tipo para calcular dicho coeficiente de transporte en una mezcla binaria de gases, exponiendo los resultados que de la aplicación del método fueron obtenidos.

#### 5.1 Discusión y resultados del método.

La motivación inicial para la realización del presente trabajo consistía en analizar si la teoría revisada de Enskog con diámetros modelados en la teoría de líquidos (sección 4.3), podía ser utilizada como una fuente de información para la creación de un banco de datos de la viscosidad cortante de una mezcla en el régimen denso. Este objetivo requería del manejo de un criterio de comparación que permitiera evaluar si los resultados obtenidos con la relación (4.2.1) (y diámetros modelados), se aproximaban a la realidad. A partir de los argumentos expuestos en la sección 2.5 de este trabajo, dicho criterio sería el más adecuado si utiliza en tal comparación, la correlación empírica de Dean-Stiel, que entre otras cosas (R.13, p.431):

- a.-) Es útil en un régimen de altas densidades para mezclas de gases no polares.
- b.-) Presenta un error porcentual máximo del 10% cuando el peso molecular de los componentes en la mezcla es bajo.
- c.-) Las propiedades de la mezcla pueden determinarse a partir de las reglas de mezclado de Praustnitz-Gunn ( Sección 2.3 ).
- d.-) Correlaciona los valores de  $(\eta_m^0 - \eta_m^0) \xi_m$  para distintos compuestos como un escalamiento de tipo estados correspondientes a diferentes valores de la densidad reducida de la mezcla,  $\rho_{r,m}$ .

Por tanto, la metodología básica del análisis numérico mencionado, consistió en realizar una comparación entre los resultados obtenidos para la viscosidad cortante de la mezcla binaria utilizando RET (diámetros modelados), con las estimaciones obtenidas por medio de la relación de Dean-Stiel (ec.(2.5.1)) para dicha variable.

La modelación de los diámetros por medio de los criterios existentes en la teoría de líquidos ( sección 4.3 ) y necesaria en el cálculo de la viscosidad cortante con RET,  $\eta_m^0$ , se realizó para cada componente de la mezcla. Los valores así obtenidos para cada diámetro molecular fueron utilizados en la relación (4.2.2) y esta a su vez en (4.2.1).

Por otro lado, la relación de Dean-Stiel puede escribirse como:

$$\eta_m^\delta = \eta_m^0 + 1 / \xi_m [ 1.08 \exp ( 1.439 \rho_{r,m} ) - \exp ( 1.111 \rho_{r,m} ) ], \quad (5.1.1)$$

donde  $\eta_m^\delta$  indica la viscosidad cortante de la mezcla en el régimen denso estimada por dicho método de correlación. La viscosidad de la

mezcla en el límite diluido,  $\eta_m^0$ , fue calculada por medio de la expresión (2.3.1), en la que se introdujo la aproximación de Wilke (R.13, p.411) para estimar el factor  $\phi_{ij}$  en una mezcla no polar (ecuación (2.3.2)). Los valores de la viscosidad particular de cada componente de la mezcla se obtuvieron con la relación (2.2.1), utilizando la aproximación dada por Neufeld (ec.(2.2.3)), para el cálculo del factor  $\Omega$  (R.13, p.396).

Con esta metodología se analizó un grupo de veintiseis mezclas binarias, en su mayoría hidrocarburos, en el intervalo de densidad reducida de mezcla,  $\rho_{rm} = 0.4 - 2.2$ , para cada caso de las nueve combinaciones resultantes de temperatura y concentraciones en la mezcla, tomadas de los siguientes valores:

$$T = \begin{cases} 200 \text{ K} \\ 250 \text{ K} \\ 300 \text{ K} \end{cases} \quad x_1 = \begin{cases} 0.25 \\ 0.50 \\ 0.75 \end{cases}$$

Los criterios para la optimización del diámetro molecular, utilizados en el cálculo de  $\eta_m^R$ , correspondieron a los señalados en la sección 4.3 de este trabajo, analizándose además el caso en el cual no se consideraba ninguna corrección de ese tipo y que será denotado por LJ.

Los resultados de este procedimiento para el caso  $T = 250 \text{ }^\circ\text{K}$ ,  $x_1 = 0.75$  y el criterio de RS/MC, se muestran en la tabla 5.1. En dicha tabla,  $\delta$  indica la desviación porcentual de los resultados obtenidos para  $\eta_m^R$  con respecto a los calculados con (5.1.1), para

Tabla 5.1

Desviación entre la viscosidad cortante calculada con la Teoría Revisada de Enskog, utilizando el criterio de RS/MC para la Modelación del Diámetro de Esfera Dura ( $T = 250^\circ\text{K}$ ,  $X_1 = 0.75$ ) y con el Esquema de Correlación Empírica de Dean-Stiel\* .

Binary Mixture	E	n*	$d_r = 0.8$	$d_r = 1.2$	$d_r = 1.6$	$d_r = 2.0$
			$\delta$	$\delta$	$\delta$	$\delta$
O <sub>2</sub> /Ar	2.950 E-2	183,452	12.4	10.9	12.3	12.6
N <sub>2</sub> /Ar	3.670 E-2	166,728	11.5	11.2	13.9	16.3
N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	3.775 E-2	160,723	12.2	11.9	14.8	16.9
N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	3.329 E-2	146,516	13.3	13.1	17.0	20.9
N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	4.129 E-2	141,237	10.8	9.4	11.2	11.9
N <sub>2</sub> /CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	3.841 E-2	132,278	13.9	11.8	13.8	15.6
N <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	3.841 E-2	128,728	13.7	12.3	14.9	18.1
N <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	3.772 E-2	118,998	16.5	17.3	23.9	31.3
CH <sub>4</sub> /Ar	3.944 E-2	125,590	7.3	0.3	1.8	0.0
CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>	4.120 E-2	117,887	9.9	5.1	4.2	2.3
CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	3.657 E-2	108,783	10.0	5.7	5.8	6.3
CH <sub>4</sub> /CH=CH	4.205 E-2	92,949	14.9	9.3	8.3	8.3
CH <sub>4</sub> /CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	4.307 E-2	92,680	14.7	8.8	7.9	6.6
CH <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	4.297 E-2	90,406	14.1	9.4	9.2	9.4
CH <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	4.137 E-2	85,782	14.9	12.2	15.6	20.7
CH <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	4.017 E-2	81,902	17.2	1.6	- 8.1	-15.8
CH <sub>4</sub> /n-pentane	3.938 E-2	78,336	17.4	13.1	16.6	22.8
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	3.376 E-2	99,741	16.4	12.9	15.5	18.8
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	3.376 E-2	84,452	17.2	12.7	16.0	21.2
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	3.582 E-2	83,834	17.0	11.6	12.9	16.3
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> /O <sub>2</sub>	3.452 E-2	96,249	14.5	11.8	15.7	19.3
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> /CO <sub>2</sub>	3.193 E-2	91,138	13.6	11.5	16.5	22.7
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	3.502 E-2	76,257	15.4	13.6	19.9	28.8
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> /n-pentane	3.418 E-2	71,215	16.2	13.0	19.0	28.8
Kr/Ar	2.422 E-2	205,585	11.8	9.1	10.0	10.5
Ar/Xe	2.177 E-2	201,764	11.0	7.2	7.8	8.8

\*  $\delta$  = Desviación Porcentual.

algunos valores de la densidad reducida de masa,  $\rho_{rm}$ , siendo:

$$\delta = (\eta_m^R - \eta_m^\delta) / \eta_m^\delta \times 100 \% \quad (5.1.2)$$

Cabe señalar, que el hecho de haber escogido el criterio de *RS* para la elaboración de la tabla 5.1 se debe a que justo con este criterio se encontraron las mejores aproximaciones entre  $\eta_m^R$  y  $\eta_m^\delta$  en un régimen de altas densidades. Esto último queda comprobado de manera cuantitativa en la tabla 5.2, donde  $\bar{\delta}$  indica el valor absoluto del promedio tomado sobre todos los valores de la desviación porcentual  $\delta$ , en cada una de las densidades reducidas de mezcla señaladas. En dicha tabla se observa también, que los criterios de *BH* y *WCA*, proporcionan la mejor aproximación en la región de bajas densidades ( $\rho_{rm} \leq 0.8$ ), lo cual era de esperarse (*R.14, p.170*). Otro hecho importante ocurre al analizar que cuando no se utiliza un criterio de optimización al diámetro molecular, las desviaciones de  $\eta_m$  con respecto a la predicción de Dean-Stiel son muy grandes ( $\bar{\delta} = 46.9$  para  $\rho_{rm} = 2.0$ ). Sin embargo, aún en la tabla 5.1, pueden encontrarse valores de  $\delta$  que contrastan por su gran magnitud en el caso de ciertas mezclas (por ejemplo  $\delta = 31.3$  para  $N_2 / CH_3-CH_2-CH_3$ ) y la explicación de este comportamiento puede obtenerse al analizar los siguientes hechos:

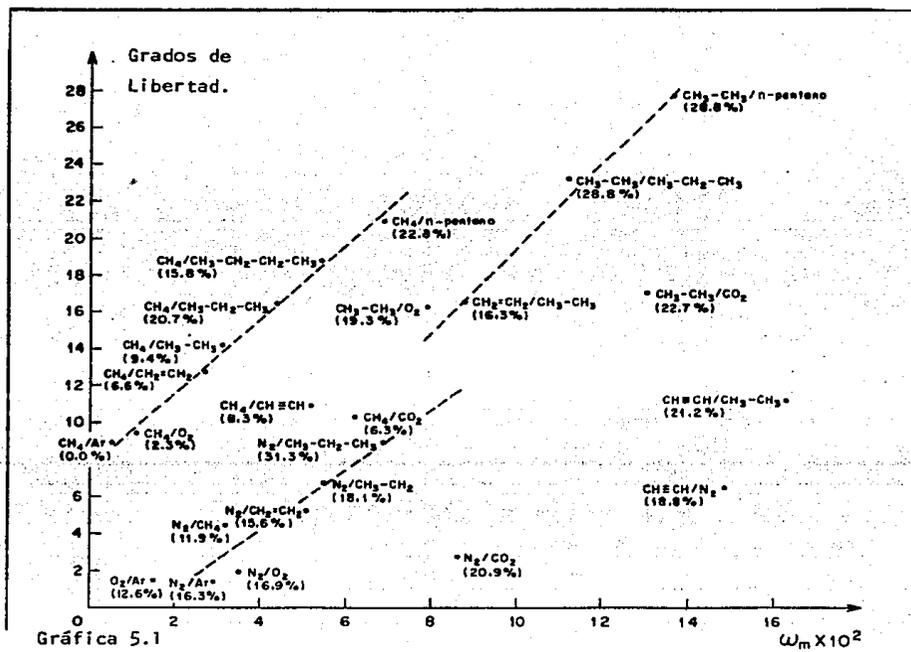
La teoría revisada de Enskog utiliza conceptualmente esferas duras cuyo tamaño depende del estado termodinámico del fluido, pero en general, las moléculas de un fluido real no presentan la esfericidad requerida por esta teoría, que tampoco considera los grados internos de libertad de las moléculas.

Tabla 5.2

Sumario de comparación para la Desviación Promedio entre los resultados obtenidos con RET, utilizando todos los criterios de optimización del Diámetro de Esfera Dura y el esquema de Correlación de Dean-Stiel\*.

	$\rho_r = 0.8$		$\rho_r = 1.2$		$\rho_r = 1.6$		$\rho_r = 2.0$	
	$\bar{\delta}$	$\sigma$	$\bar{\delta}$	$\sigma$	$\bar{\delta}$	$\sigma$	$\bar{\delta}$	$\sigma$
MC/RS	13.7	2.6	10.3	3.8	12.8	5.1	15.8	8.0
B/H	12.7	3.5	18.9	5.2	30.3	9.5	42.4	14.5
WCA	12.8	3.6	20.0	5.4	32.9	10.0	46.9	15.5

\*  $\bar{\delta}$  = Valor Absoluto del Promedio de la Desviación Porcentual,  $\sigma$  = Desviación Estándar.



Gráfica 5.1

Grados de libertad promedio ( $3N-3$  para moléculas no lineales y  $3N-4$  para moléculas lineales) y promedio del factor de asimetría de Pitzer para las mezclas de la Tabla 5.1. Entre paréntesis aparece el valor absoluto de la desviación porcentual con respecto al esquema de Dean-Stiel, para  $\rho_{fm} = 2.0$ .

La validez de estos dos últimos razonamientos se logró cuantificar y comprobar al realizar una gráfica del factor de asimetría de Pitzer ( R.13, p.19 ), promedio, en la mezcla,  $\omega_m$ , contra el número de grados de libertad ( R.10, cap.8 ), promedio, para la misma, obteniéndose los valores mostrados en la gráfica 5.1 para las mezclas analizadas en el presente estudio, siendo:

$$\omega_m = x_1 \omega_1 + x_2 \omega_2,$$

$$\begin{array}{l} \text{Número de grados de} \\ \text{Libertad de cada} \\ \text{componente en la mezcla.} \end{array} = \begin{cases} 3N - 3 & \text{moléculas} \\ & \text{no lineales.} \\ 3N - 4 & \text{moléculas} \\ & \text{lineales.} \end{cases}$$

(5.1.3)

donde  $N$  es el número de átomos en la molécula. La gráfica 5.1 muestra que precisamente, las mezclas cuyos componentes poseen un grado de mayor asimetría y un número más grande de grados de libertad, son aquellas que arrojan un mayor error porcentual al valor de referencia, ( en la gráfica se señala el error correspondiente a  $\rho_{rm} = 2.0$  ) y esto se aprecia notoriamente en la familia de mezclas conformadas en uno de sus componentes por el  $\text{CH}_4$ , o en la correspondiente al  $\text{N}_2$ . De aquí que el banco de datos para el coeficiente de viscosidad cortante en una mezcla binaria fluida, obtenido con RET, dará una cuantificación menor del error porcentual al valor real de esta variable, en tanto se trabaje con compuestos esféricos en sus moléculas y con pocos grados de libertad internos.

Ahora bien, es importante hacer notar que los resultados obtenidos con el procedimiento de comparación utilizado en este trabajo comparten un aspecto importante del esquema de correlación de Dean-Stiel que es el escalamiento predicho por dicho esquema, (ver gráfica 2.5), para la viscosidad residual de la mezcla:

$$(\eta_m^R - \eta_m^0) \xi_m, \quad (5.1.4)$$

con respecto a la densidad reducida, como se muestra en la gráfica 5.2 para algunas mezclas de la tabla 5.1. Este hecho es notorio ya que, habiéndose analizado la viscosidad cortante de un conjunto de mezclas tan heterogéneas en sus propiedades, a partir de una teoría de esferas duras, con diámetros modelados, se obtiene la predicción de Dean-Stiel sin involucrar ningún principio de la teoría de estados correspondientes.

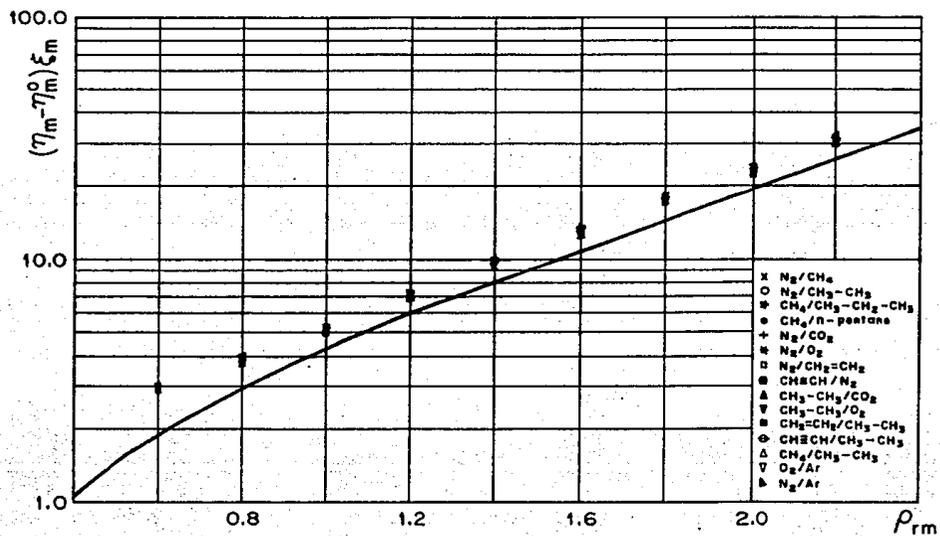
En el mismo contexto de escalamiento, se observa en la gráfica 5.3 de manera cualitativa, que el mejor criterio de optimización del diámetro molecular es el dado por  $RS/MC$  en comparación con el criterio de  $BH$  para las mezclas cuyo comportamiento es típico en cada uno de estos criterios, es decir:

$$\delta \sim \delta$$

en los tres valores utilizados para la temperatura y que corresponden a:

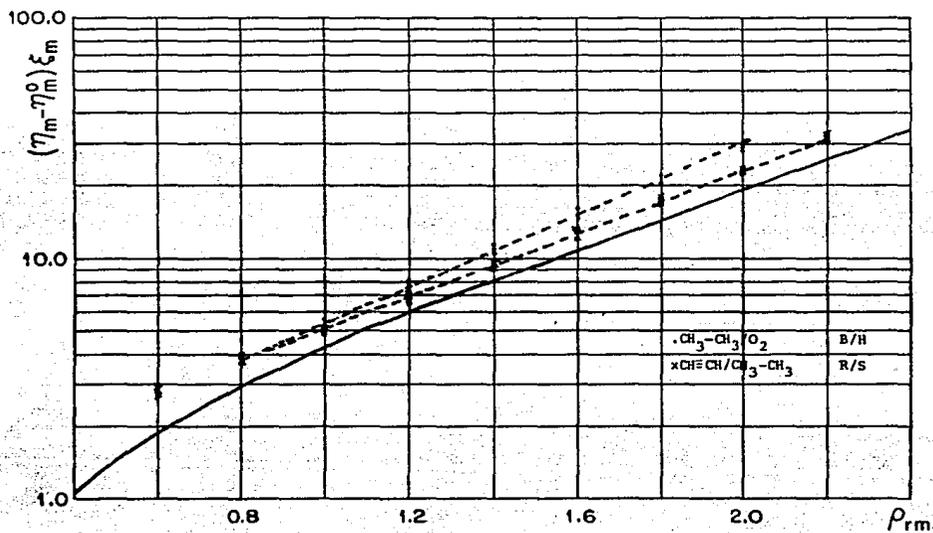
$\text{CH} \equiv \text{CH} / \text{CH}_3\text{-CH}_3$ ,      criterio de  $B/H$ , ( $BH$ ).

$\text{CH}_2\text{-CH}_3 / \text{O}_2$  ,      criterio de  $R/S$  ( $RS/MC$ ).



Gráfica 5.2

Escalamiento de la viscosidad residual con respecto a la densidad reducida para los resultados obtenido con RET y el criterio de optimización de RS/MC ( $T = 250^\circ K$ ,  $X_1 = 0.75$ ).



Gráfica 5.3

Comparación gráfica de los resultados obtenidos para la Viscosidad Cortante utilizando en la Teoría Revisada de Enskog, los criterios de optimización de B/H y R/S(M/C).

## CAPÍTULO SEIS

### Conclusiones.

Del estudio numérico realizado sobre la viscosidad cortante, utilizando la teoría revisada de Enskog con diámetros modelados, pueden concluirse los siguientes hechos:

1.) El criterio óptimo para la modelación del diámetro molecular en altas densidades reducidas (0.8-2.0), al utilizar RET, es el dado por Rasaiah-Stell como se muestra cuantitativamente en la tabla 5.1 y cualitativamente en la gráfica 5.3.

2.) La creación de un esquema de correlación para construir un banco de datos del coeficiente de viscosidad cortante, utilizando la teoría revisada de Enskog con diámetros modelados, puede proceder teniendo en cuenta los siguientes puntos:

a.) Utilizar el criterio de Rasaiah Stell para la modelación del diámetro molecular.

b.) La teoría revisada de Enskog trabaja en su formulación con un fluido de esferas duras por lo que el análisis de la viscosidad cortante para una mezcla binaria con RET arrojará un mayor error porcentual con respecto al valor real de esta variable en tanto se trabaje con compuestos cuyas moléculas sean altamente asimétricas y/o con varios grados de libertad. Ambos hechos quedan cuantificados en la gráfica 5.1 y la tabla 5.1, donde se señala que para mezclas altamente esféricas y de pocos grados de libertad, se obtiene la menor dispersión

porcentual entre las estimaciones realizadas en el presente estudio.

Cabe señalar que el estudio de la viscosidad cortante fue la primera fase del análisis de las expresiones obtenidas para los coeficientes de transporte por RET, por lo que la línea de trabajo es continuar con un estudio numérico amplio de los coeficientes restantes ( R.19 y 20 ).

## BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- *G.A. Bird*  
Molecular Gas Dynamics.  
Clarendon Press, Oxford, 1976.
- 2.- *S.Chapman, T.G.Cowling.*  
The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases.  
Cambridge University Press, 3<sup>a</sup> Ed.
- 3.- *J.R. Dorfman, H.Van Beijeren.*  
The Kinetic Theory of Gases. In:  
Statistical Mechanics. Part. B.  
B.J. Berne. Plenum Press, 1977.
- 4.- *J.H. Ferziger, H.G. Kaper.*  
Mathematical Theory of Transport Processes in Gases.  
North Holland Publishing Company, 1972.
- 5.- *S.Harris.*  
An Introduction to the Theory of the Boltzmann Equation.  
Holt, Rinehart and Wiston, Inc., 1971.
- 6.- *J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss.*  
Molecular Theory of Gases and Liquids.  
John Wiley & Sons, 1954.

- 7.- J. Kestin, J.R. Dorfman.  
A Course in Statistical Thermodynamics.  
New York: Academic, 1971.
- 8.- P. Resibois, M. De Leener.  
Classical Kinetic Theory of Fluids.  
John Wiley & Sons, 1977.
- 9.- K. Huang.  
Statistical Mechanics.  
John Wiley & Sons, Inc., 1963.
- 10.- D.A. McQuarrie.  
Statistical Mechanics.  
Harper & Row, 1976
- 11.- T.M. Reed, K.E. Gubbins.  
Applied Statistical Mechanics.  
Mc Graw Hill, 1973.
- 12.- I. Gyarmati.  
Non-Equilibrium Thermodynamics.  
Springer-Verlag, 1970.
- 13.- R.C. Reid, J.M. Praustnitz, T.K. Sherwood.  
The Properties of Gases and Liquids.  
Mc Graw Hill Book Company, 3<sup>a</sup> Ed.

- 14.- R.O. Watts, I.J. Mc Gee.  
Liquid State Chemical Physics.  
John Wiley & Sons, 1976.
- 15.- I.G. Currie.  
Fundamental Mechanics of Fluids.  
Mc Graw Hill Company, 1974.
- 16.- H. Goldstein.  
Mecánica Clásica.  
Aguilar, 1972.
- 17.- R. Castillo.  
Coeficientes de Transporte con Teorías Cinéticas.  
Tesis Doctoral. Fac. Ciencias, UNAM, 1985.
- 18.- L. Barajas, L.S. García Colín, E. Piña.  
J. Stat. Phys. 7:161, 1973.
- 19.- R. Castillo, M. López de Haro, E. Martina.  
Int. J. Thermophys. 7, 851, 1986.
- 20.- R. Castillo, M. López de Haro, E. Martina.  
KINAM, Vol.7 A, 61, 1986.
- 21.- D.E. Dean, L.I. Stiel.  
AIChE J., 11 : 526, (1965).

22.- M. Lopez de Haro, E.G.D. Cohen, J.M. Kincaid.  
J. Chem. Phys., 78:2746, 1983.

23.- M.K. Tham, K.E. Gubbins.  
J. Chem. Phys. 65:268, 1971.

24.- H. van Beijeren, M.H. Ernst.  
Phys.Lett. A43:367, (1973);  
Physica (Utrecht) 68:437, 1973; 70:225, 1973.