



00382
1
14

*Universidad Nacional
Autónoma de México*

FACULTAD DE CIENCIAS

**COEFICIENTES DE TRANSPORTE
CON TEORIAS CINETICAS**

T E S I S

Que para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS

(F I S I C A)

p r e s e n t a

Rolando Crisóstomo Castillo Caballero

México, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1985



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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

En este trabajo se exploran algunas propiedades de la teoría cinético variacional II, obteniéndose coeficientes de transporte en forma explícita, así también se muestra que esta teoría genera la distribución de equilibrio correcta en sistemas sujetos a campos externos estacionarios y que su linealización alrededor del estado de equilibrio total se reduce a ecuaciones similares desarrolladas con otros formalismos. De igual forma se muestra que la teoría cinético variacional II no se encuentra libre de problemas conceptuales.

También se efectúa un estudio numérico para lograr un esquema de correlación de las propiedades de transporte de mezclas fluidas reales con la teoría cinético variacional I y con la teoría revisada de Enskog, optimizando los diámetros de las esferas utilizando para ello los criterios convencionales de la teoría de líquidos.

INDICE

1. Introducción y objetivos.....	1
2. Ecuación Cinético Variacional II.....	13
3. Descripción cercana al equilibrio y equilibrio.....	34
4. Consistencia de K.V.T. II.....	41
5. Coeficientes de Transporte en Mezclas Fluidas Reales.....	46
6. Conclusiones.....	59
7. Bibliografía.....	61
8. Simbología.....	66

1. Introducción y Objetivos

La teoría cinética de los fluidos intenta explicar las propiedades macroscópicas de los fluidos fuera de equilibrio y la forma en que este se alcanza, en términos de las propiedades microscópicas individuales de las moléculas que lo componen y de las fuerzas entre ellas. Como consecuencia se interesa en explicar la existencia de las ecuaciones de la hidrodinámica, en las propiedades de los estados estacionarios fuera de equilibrio, la estructura de las ecuaciones del transporte, así como también en desarrollar fórmulas explícitas de los coeficientes de transporte

De la infinidad de áreas y enfoques que presenta la teoría cinética este trabajo, como se verá con más precisión adelante, está dedicado al estudio de las teorías cinético-variacionales, su relación con otras formulaciones y algunas de sus propiedades. En particular aquellas que permiten obtener coeficientes de transporte para mezclas fluidas densas.

La teoría cinética tiene una historia larga y fructífera que se inició en su forma moderna con los trabajos de D. Bernoulli, Clausius y Maxwell. Este último fue el primero en reconocer que el movimiento aleatorio de las moléculas de un gas, se puede describir en forma más apropiada a través de funciones de distribución, además de derivar ecuaciones para el transporte de masa, momento y energía en gases diluidos. El siguiente avance en la teoría y que proporcionó los fundamentos para todo el trabajo posterior en el área, fue dado por Boltzmann [1] en 1872 al derivar una ecuación para la razón de cambio de

la función de distribución en un gas diluido fuera de equilibrio, la cual se escribe como:

$$\partial_t f_i + v_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\mathbf{F}_i}{m} \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{v}_i} = \int d\mathbf{v}_2 \int d\Omega \sigma(\chi, g) [f_{i,1}' f_{i,2}' - f_{i,1} f_{i,2}] \quad (1.1)$$

donde f_i es la función de distribución de una partícula, $g = |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1|$, σ la sección diferencial de colisión, Ω ángulo sólido, \mathbf{v}_1 y \mathbf{r}_1 las coordenadas, \mathbf{F} la fuerza externa y m la masa de las partículas (todos las variables y su significado se encuentran listadas en el capítulo 8). Para obtener esta ecuación se hacen las siguientes hipótesis [2,3,34,54]:

- a) El gas constituido por centros puntuales se encuentra en el límite diluido y puede describirse a través de una función de distribución de una partícula $f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, que representa la densidad de partículas promedio en el punto (\mathbf{r}, \mathbf{v}) al tiempo t para un ensamble de sistemas macroscópicamente idénticos, siendo válida esta descripción para tiempos y distancias del orden de $\sigma \ll r \ll \lambda$ y $\sigma \ll t \ll \tau_m$, donde σ y λ corresponden a los parámetros que caracterizan la distancia de interacción y el camino libre medio de las partículas del gas y τ y τ_m los intervalos de tiempo correspondientes a estas distancias.
- b) Las correlaciones moleculares son exclusivamente de origen dinámico y se desprecian las correlaciones de un orden mayor a dos partículas.
- c) STOBZIANLANZATZ. Cada vez que dos moléculas van a interactuar antes del encuentro se encuentran no correlacionadas pero después del encuentro están fuertemente correlacionadas dinámicamente.

La ecuación de Boltzmann condujo al teorema H, que establece la evolución irreversible del sistema hacia el estado de equilibrio, y posteriormente fue utilizada por Chapman y Enskog para derivar ecuaciones de Navier-Stokes, así como expresiones para los coeficientes de transporte para gases diluidos. Posteriormente en 1922, Enskog [1] propuso la primera teoría cinética para tratar fluidos densos simples, al generalizar la ecuación de Boltzmann modelando a las moléculas del gas como esferas duras y tomando en cuenta las correlaciones entre las posiciones de las esferas al chocar. La ecuación de Enskog se escribe como:

$$\begin{aligned} \partial_t f_1 + v_1 \cdot \frac{\partial f_1}{\partial r_1} + \frac{F}{m} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial v_1} = \sigma^2 \int d v_2 \int d \epsilon (\epsilon \cdot \eta) \Theta(\epsilon \cdot \eta) \\ \left\{ g^{NS}(r_1, r_2 + \sigma \epsilon) f_2(r_1, v_1', t) f_1(r_2 + \sigma \epsilon, v_2', t) - g^{NS}(r_1, r_2 - \sigma \epsilon) f_1(r_2, v_1, t) f_2(r_2 - \sigma \epsilon, v_2, t) \right\} \end{aligned} \quad (1.2)$$

donde σ es el diámetro de las esferas, g^{NS} la función de distribución de pares, ϵ un vector unitario dirigido en la línea de los centros de las esferas al chocar y Θ es la función escalón de Heaviside.

El tratamiento de Enskog difiere del trabajo de Boltzmann al modificar algunas de sus hipótesis, pues considera [3]:

- a) Para gases densos la razón σ/λ no es despreciable entonces, dado el diámetro finito σ , las funciones de distribución no deben evaluarse en el mismo punto r al momento de la colisión, sino en puntos del espacio separados por una distancia σ .
- b) La suposición del caos molecular debe permitir correlaciones de la posición a altas densidades, por lo cual se incluye a la

función de distribución de pares.

c) La función de distribución de pares puede aproximarse por aquella que corresponde a un fluido uniforme de esferas duras, con la densidad evaluada en el punto de contacto.

La ecuación de Enskog introduce nuevas características físicas en el transporte, ya que el movimiento traslacional entre las colisiones no es la única contribución al tensor de esfuerzos y al flujo de energía, pues estos también se transportan a una distancia σ del encuentro.

Esta teoría ha sido aplicada exitosamente para describir propiedades de transporte de gases densos y líquidos simples [2,4]. Además proporciona un buen punto de partida para generalizarla hacia el caso de mezclas multicomponentes de fluidos densos. El primer paso en esta dirección lo dió Thorne [2], quien desarrolló una teoría de mezclas binarias de esferas duras. Sus resultados fueron extendidos por Tham y Gubbins [5] a mezclas multicomponentes. Una seria dificultad que aparece en el caso de las mezclas, consiste en que no es claro en que punto del fluido debe evaluarse la densidad local que aparece en la función de distribución de pares, debido a las diferencias de masa y tamaño de las esferas que componen la mezcla.

García-Colín y colaboradores [6,7] examinaron las consecuencias de evaluar la densidad que ocurre en la función de distribución de pares en tres puntos, para el caso de una mezcla binaria: en el punto medio de la línea que une los centros de las moléculas en colisión, en el punto de contacto y en el centro de masa de dichas partículas. En este estudio se

encontró que ninguna de estas elecciones debía ser preferida (y de hecho ninguna otra), ya que todas conducen a un conflicto en la descripción de la difusión mutua, pues las fuerzas de la difusión (d_i) son inconsistentes con la termodinámica irreversible lineal si los desarrollos se llevan a un orden mayor que el primero en la densidad. Este problema planteó una interrogante sobre la validez de lo que se ha dado por llamar las teorías convencionales (standard) de Enskog (SET) para mezclas, o sea aquellas extensiones de la teoría original de Enskog para fluidos monocomponentes a mezclas, donde las funciones de distribución de pares en contacto corresponden a las de una mezcla fluida homogénea, cuyas densidades son evaluadas en algún punto particular en la línea de los centros de las moléculas en colisión.

A fin de resolver el problema planteado van Beijeren y Ernst en 1973 [8,9], mostraron que las teorías convencionales de Enskog para mezclas (SET) estaban efectivamente en conflicto con la termodinámica irreversible lineal y generaron una teoría revisada de Enskog para mezclas multicomponentes (RET), al señalar que las funciones de distribución por pares en contacto g_{ij} , evaluadas como función de la densidades locales de los componentes en algún punto en particular no corresponden a las funciones de distribución exactas en equilibrio local. Esto se debe a que en un estado no uniforme se espera que la función de distribución de pares involucre gradientes de la densidad local, potencias de los gradientes, así como derivadas espaciales de ordenes mayores a uno. Entonces, en la teoría revisada de Enskog se introducen las funciones de distribución exactas $g_{ij}^{NS}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{d})$.

) para esferas de las especies j e i en contacto, que toman en cuenta las no uniformidades espaciales pues son funcionales no locales de los campos de la densidad de los distintos componentes del fluido. Este cambio está totalmente de acuerdo con los argumentos de Enskog para modificar el Stosszahlansatz [8]. De esta forma las expresiones para las g_{ij}^{HS} se escriben como [10]:

$$g_{ij}^{HS}(r_1, r_2 | n_{\alpha}) = W_{ij}^{HS} Y_{ij}^{HS}(r_1, r_2 | n_{\alpha})$$

donde

$$W_{ij}^{HS} = 1 + f_{ij}(r) = 1 - \Theta(\sigma_{ij} - r)$$

y

$$Y_{ij}^{HS}(r_1, r_2 | n_{\alpha}) = 1 + \frac{1}{\sum_{\alpha} n_{\alpha}} \int d x_2 n_{\alpha}(x_2) V_3(r_1, x_2 | r_2) + \\ + 1/2! \sum_{\alpha, \beta} \int d x_2 d x_2' n_{\alpha}(x_2) n_{\beta}(x_2') V_4(r_1, x_2 | x_2', r_2) + \dots$$

siendo $V_N(r_1, r_2 | r_1', \dots)$ gráficas con N puntos que llegan a ser estrellas [56, 58] cuando una unión- f (función de Mayer) se agrega entre los puntos raíz 1 y 2.

Con las consideraciones mencionadas la ecuación revisada de Enskog para una mezcla multicomponente de esferas duras queda como [8]:

$$\partial_t f_i + v_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial x_i} + \frac{F_i}{m_i} \cdot \frac{\partial f_i}{\partial v_i} = \sum_{j=1}^k \sigma_{ij}^2 \int d v_2 \int d \epsilon (\epsilon \cdot v) \Theta(\epsilon \cdot v)$$

$$\{ g_{ij}^{HS}(r_1, r_2 + \sigma_{ij} e | n_{\alpha}) f_i(r_1, v_1, \epsilon) f_j(r_2 + \sigma_{ij} e, v_2, \epsilon) - g_{ij}^{HS}(r_1, r_1 - \sigma_{ij} e | n_{\alpha}) f_i(r_1, v_1, \epsilon) f_j(r_2 - \sigma_{ij} e, v_2, \epsilon) \} \quad (1.3)$$

La teoría revisada de Enskog ha mostrado tener una serie de propiedades que no comparte con la teoría convencional (SET), como son: posee un teorema H [11], bajo ciertas prescripciones puede derivarse de la ecuación de Liouville [8, 12], en presencia de campos externos proporciona la distribución de equilibrio correcta [13]. Todo esto además de producir coeficientes de transporte que satisfacen los requisitos de la termodinámica

irreversible lineal y ser compatible con la termodinámica de equilibrio [75].

Ahora bien, aunque van Beijeren y Ernst dieron la forma general de la solución de su ecuación cinética, no derivaron expresiones explícitas para los coeficientes de transporte en términos de los diámetros, masas y concentraciones de las esferas que componen a la mezcla. Esto no fue realizado sino hasta el trabajo de Lopez de Haro, Cohen y Kincaid [14], quienes además mostraron que los coeficientes de la viscosidad cortante, viscosidad volumétrica y conductividad térmica son iguales tanto en RET como en SET. Es conveniente mencionar que antes de este trabajo ya existían algunos resultados particulares, como son el de Karkheck y Stell [15] que estudiaron las propiedades de transporte del modelo de esferas duras tipo Widom-Rowlinson. Estos mismos autores en otro trabajo [16], utilizando RET derivaron expresiones generales para la viscosidad volumétrica en mezclas multicomponentes de esferas duras. De igual forma Kincaid [17] estudió las diferencias numéricas entre los coeficientes de difusión mutua calculados por SET y por RET (en binarias pueden diferir hasta un 30 %), pero no comparó con el experimento.

Hasta este punto el papel que ha jugado el modelo de esferas duras en la obtención de coeficientes de transporte ha sido altamente significativo, pero es conveniente reconocer que la parte atractiva del potencial intermolecular debe contribuir en forma importante a las expresiones de ciertos coeficientes, tales como los de la difusión mutua y térmica. En esta dirección Davis, Rice y Sengers [18] han estudiado el sistema que

interacciona através de potenciales tipo pozo cuadrado con una teoría convencional de Enskog. Karkheck y Stell [12] empleando un método explorado por Lewis [19] y basado en la maximización de la entropía sujeta a ciertas restricciones, lograron obtener ecuaciones cinéticas que incluyen la parte atractiva del potencial intermolecular.

El método utilizado por Karkheck y Stell, es una técnica compacta, sistemática y de gran poder matemático, pues permite obtener ecuaciones cinéticas con funcionales de entropía [12,67,68], así como con una jerarquía BBGKY formalmente cerrada. El logro fundamental de este método además de reproducir RET, consiste en poder tratar el caso del potencial intermolecular tipo esfera dura mas una cola atractiva suave, obteniéndose una ecuación cinética mas apropiada para tratar a un fluido denso real. Aquí la estructura de fluido de esferas duras sirve como una estructura de referencia para la cola atractiva, la cual aparece linealmente en un término de campo promedio. La ecuación cinética de acuerdo a esta teoría, comunmente llamada teoría cinético variacional (KVT), para un fluido monocomponente se escribe como:

$$\begin{aligned}
 [\partial_t + \mathbf{v}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{r}_1}] f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) = & \frac{1}{m} \nabla_{\mathbf{v}_1} \cdot \mathbf{F}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) \cdot \int_{\mathbf{r}_2} d\mathbf{r}_2 \int_{\mathbf{v}_2} d\mathbf{v}_2 n(\mathbf{r}_2, t) g^{HS}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \{n\}) \nabla_{\mathbf{r}_1} \cdot \mathbf{F}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\
 + \sigma^2 \int d\mathbf{v}_2 \int d\mathbf{r}_2 \int d\mathbf{r}_3 \int d\mathbf{v}_3 (\mathbf{e} \cdot \mathbf{g}) \otimes (\mathbf{e} \cdot \mathbf{g}) [& q^{HS}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 + \sigma \mathbf{e} | \{n\}) f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1', t) f_2(\mathbf{r}_2 + \sigma \mathbf{e}, \mathbf{v}_2', t) - \\
 - g^{HS}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 - \sigma \mathbf{e} | \{n\}) f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) f_2(\mathbf{r}_2 - \sigma \mathbf{e}, \mathbf{v}_2, t)] & \quad (1.4)
 \end{aligned}$$

donde \mathbf{F}^t corresponde a la parte atractiva del potencial intermolecular.

Es importante mencionar que otras ecuaciones cinéticas se obtienen como caso limite de la ecuación cinético variacional

[12]. La ecuación revisada de Enskog se recupera al hacer cero la cola atractiva, la ecuación de Vlasov se obtiene en el límite en que el diámetro de las esferas duras es cero y una ecuación del tipo Enskog-Vlasov al tomar el límite de Kac en la cola atractiva y el diámetro de las partículas cero.

Los coeficientes de la viscosidad cortante y volumétrica, así como el de la conductividad térmica para un fluido monocomponente que se obtienen de KVT [20] via un desarrollo de Chapman-Enskog, no dependen de la cola atractiva del potencial intermolecular, por lo que son funciones de la temperatura y la densidad idénticas a las que se obtienen por RET. Otra característica importante de KVT es que proporciona una base teórica para lo que se conoce como la teoría modificada de Enskog (MET) [21], hasta hace poco considerada como una teoría tipo Enskog a la que en forma ad-hoc se le introduce el efecto de las fuerzas intermoleculares, al relacionar el valor de la función de distribución de pares con la presión térmica.

También, KVT ha sido extendida por Karkheck y Stell [20] a lo que se conoce como la teoría cinética de referencia (KRT) para fluidos monocomponentes, en la cual el efecto que corresponde a la parte atractiva del potencial se maneja igual que en KVT, pero el efecto correspondiente al caso duro se trata en forma exacta al menos en principio. La ecuación cinética asociada con esta extensión no puede analizarse en forma convencional, pues se desconoce la función $G^{HS}(X_1, X_1)$ exacta. Sin embargo pueden construirse los flujos y las ecuaciones hidrodinámicas, y se encuentra que el término de campo promedio

entra en KRT en la misma forma que en KVT. Como la cola del potencial intermolecular no aparece en las fórmulas de los coeficientes de transporte explícitamente, estos corresponden a los coeficientes de transporte exactos del modelo de esferas duras, para los cuales ya existen descripciones via dinámica molecular [22,23], obteniéndose de esta forma expresiones analíticas en forma de factores de corrección dependientes de la densidad, agregados a las fórmulas de RET.

Recientemente se ha reportado una generalización de la teoría cinético variacional para el caso monocomponente [24], lograda a base de imponer mayores restricciones al principio variacional, que en su forma final consiste en reemplazar $g^{HS}(r_1, r_2 | n)$ en (1.4) por la función de distribución de pares correspondiente la interacción completa (caroso mas cola), que genera coeficientes de transporte similares a los obtenidos con $g^{HS}(r_1, r_2 | n)$ salvo que en su lugar aparece la función de distribución de pares completa $g(r_1, r_2 | n)$.

Para finalizar con la aproximación KVT para fluidos monocomponentes, es importante mencionar que existen otras formulaciones que producen ecuaciones semejantes a las obtenidas por KVT pero en su forma linealizada, como las de Lebowitz, Percus y Bykes [26,27] y la de Sung y Dahler [25].

Para el caso multicomponente la aproximación por teorías KVT ha presentado diferentes problemas, que la hacen con mucho un problema singularmente complicado. Las primeras ideas han consistido de igual forma que para el caso monocomponente, en ir introduciendo distintas contribuciones en las funciones de distribución de pares $G_{ij}(r_1, v_1, r_2, v_2)$ en una ecuación similar a

(1.4), pero generalizada para el caso multicomponentes:

$$\begin{aligned}
 [\partial_t + v_i \cdot \nabla_{r_i}] f_i(r_i, v_i, t) = & \frac{1}{m_i} \sum_{j=1}^k \frac{\partial}{\partial v_j} f_j(r_i, v_i, t) \cdot \int d^3r_2 v_{j2} n_j(r_2, t) [G_{ij}(r_i, v_i, r_2, v_2) \frac{\partial}{\partial r_i} f_j(r_{i2}) + \\
 & \sum_{j=1}^k \sigma_{ij}^2 \int d^3v_2 \int d\epsilon (\epsilon \cdot q) \Theta(\epsilon \cdot q) [G_{ij}(r_i, v_i, r_2, v_2') f_i(r_i, v_i', t) f_j(r_2 + \sigma_{ij} \epsilon, v_2', t) - \\
 & - G_{ij}(r_i, v_i, r_2, v_2) f_i(r_i, v_i, t) f_j(r_2 - \sigma_{ij} \epsilon, v_2, t)] \quad (1.5)
 \end{aligned}$$

De acuerdo a lo anterior se generan varias aproximaciones como son: a) $G_{ij}(r_1, v_1, r_2, v_2) = g_{ij}^{HS}(r_1, r_2; \sigma_{ij} \in \{n_k\})$, esta aproximación a pesar de ser la generalización mas directa de (1.4) es inconsistente pues no cumple con la relación de Gibbs-Duhem, salvo cuando se efectua el limite de Kac en la cola atractiva del potencial intermolecular. Este estudio efectuado por Karkheck, Martina y Stell [20] mostró que solo la difusión mutua, la difusión térmica y la barodifusión tienen dependencia de la parte atractiva del potencial y no así las viscosidades y la conductividad térmica, las cuales presentan la misma expresión que en RET. A esta aproximación en el limite de Kac se le conoce como KVT I. b) $G_{ij}(r_1, v_1, r_2, v_2) = g_{ij}(r_1, r_2; \sigma_{ij} \in \{n_k\})$ esta posibilidad donde g es la función de distribución de pares completa (caroso mas cola) y que depende de los campos de la densidad en forma funcional no ha sido explorada, aunque se le conoce a esta aproximación como KVT II. c) $G_{ij}(r_1, v_1, r_2, v_2) = g_{ij}(r_1, r_2; \sigma_{ij} \in \{n_k\}, T)$ esta posibilidad donde la g es funcional de los campos de la densidad y de la temperatura, no se ha explorado ni siquiera para el caso de fluidos monocomponentes [24]. d) El caso analogo a KRT en mezclas multicomponentes, donde G es la exacta no se ha desarrollado por falta de estudios de dinámica molecular en mezclas fluidas densas [69].

Ante este panorama se pueden plantear varias líneas de investigación relativas a mezclas fluidas densas y que constituyen los objetivos fundamentales de este trabajo:

- a) Explorar las posibilidades que tiene KVT II para proporcionar coeficientes de transporte explícitos, pues probablemente sean más exactos que los derivados con KVT I (capítulo 2).
- b) Explorar las propiedades de KVT II cerca del equilibrio y en equilibrio, su relación con otras formulaciones y algunos aspectos acerca de su consistencia (capítulos 3 y 4).
- c) Aunque existen expresiones explícitas para los coeficientes de transporte según RET, no existen estudios numéricos que permitan utilizarlas como método de correlación de las propiedades de transporte en fluidos reales. Por tal motivo es conveniente elaborar un procedimiento que permita evaluar coeficientes de transporte de fluidos reales, modelando el diámetro de las esferas duras con alguno de los criterios desarrollados en la teoría de líquidos (capítulo 5).
- d) Análogamente existen expresiones para los coeficientes de difusión mutua obtenidos con KVT I, pero sin resultados numéricos. Por tal motivo iniciar un estudio numérico permitiría completar con los métodos del inciso anterior, un esquema tipo van der Waals para correlacionar las propiedades de transporte en mezclas fluidas reales (capítulo 5).

2. ECUACION CINETICO VARIACIONAL II (KVT II)

El objetivo de este capítulo es investigar las posibilidades de obtener expresiones explícitas para los coeficientes de transporte utilizando KVT II. De acuerdo al resumen presentado en el primer capítulo, KVT II se obtiene al substituir

$$E_{ij}(x_1, v_1, x_2, v_2) = g_{ij}(x_1, x_2 | n_{\alpha})$$

en la ecuación (1.5) la cual queda como:

$$\begin{aligned} \left[\partial_t + v_1 \cdot \partial_{v_1} \right] f_i(x_1, v_1, t) = 1/n_i \sum_{j=1}^2 \int_{v_2} \partial_{v_2} f_j(x_1, v_2, t) \cdot \int_{v_1, v_2} dv_1 dv_2 n_1(x_1, t) g_{ij}(x_1, x_2 | n_{\alpha}) \partial_{v_1} f_j(v_1) + \\ + \sum_{j=1}^2 \int_{v_1} dv_1 \int_{v_2} dv_2 \partial_{v_2} \left[g_{ij}(x_1, x_2 + \sigma_{ij} \epsilon | n_{\alpha}) f_i(x_1, v_1, t) f_j(x_2 + \sigma_{ij} \epsilon, v_2, t) - \right. \\ \left. - g_{ij}(x_1, x_1 - \sigma_{ij} \epsilon | n_{\alpha}) f_i(x_1, v_1, t) f_j(x_1 - \sigma_{ij} \epsilon, v_2, t) \right] \quad (2.1) \end{aligned}$$

Esta ecuación derivada de un principio de maximización de entropía, como se mencionó en capítulo 1, modela partículas que interactúan a través de un potencial formado por un caroso duro y una cola atractiva suave. La parte correspondiente al caroso duro y origen de la irreversibilidad es estructuralmente similar a la de RET y KVT I, salvo que incluye la correlación espacial para todo el potencial $(g_{ij}(x_1, x_2 | n_{\alpha})) \neq g_{ij}^{HS}(x_1, x_2 | n_{\alpha})$. La cola atractiva entra como se puede observar en la ecuación cinética en forma lineal, en un término tipo campo promedio.

La organización del capítulo será como sigue: en la primera sección se presentarán las variables termodinámicas de interés y las ecuaciones de conservación. En la segunda sección se efectuará un desarrollo tipo Chapman-Enskog en la ecuación (2.1), para finalizar con su solución en la tercera sección. En la sección cuatro se presentarán las expresiones de los

coeficientes de transporte $\eta, \kappa, D_{ij}, D_i^*$ y λ .

2.1 Variables Termodinámicas y Ecuaciones de Conservación

Para resolver la ecuación (2.1) y derivar expresiones explícitas de los coeficientes de transporte en una mezcla fluida de L-especies, se utilizará el desarrollo de Chapman-Enskog. En este desarrollo, como se verá en la siguiente sección, se supone que para tiempos de orden hidrodinámico se han efectuado ya muchas colisiones, de tal forma que $f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t)$ solo depende del tiempo a través de L+4 cantidades macroscópicas. Estas son: las L densidades locales $n_i(\mathbf{r}, t)$, la velocidad local $\mathbf{U}(\mathbf{r}, t)$ y la temperatura local definidas por:

$$n_i(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{v}_i f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) \quad (2.2)$$

$$\rho(\mathbf{r}, t) \omega(\sigma, t) = \sum_{i=1}^L \int d\mathbf{v}_i m_i v_i f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) \quad (2.3)$$

$$\frac{3}{2} n(\mathbf{r}, t) kT(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^L \int d\mathbf{v}_i \frac{1}{2} m_i \mathbb{E}_i^2(\sigma, t) f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t) \quad (2.4)$$

donde $\mathbb{E}_i^2 = \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i$, $\rho = \sum_{i=1}^L n_i m_i = \sum_{i=1}^L \rho_i$, $n = \sum_{i=1}^L n_i$

Para estas variables es necesario conocer su variación con el tiempo, esto es sus ecuaciones de conservación. Las ecuaciones de conservación de partículas, momento y energía, pueden obtenerse en principio multiplicando (2.1) por 1 ó $m_i v_i$, $m_i v_i v_i$ y $1/2 m_i v_i^2$ respectivamente, integrando con respecto a \mathbf{v}_i y sumando sobre todas las especies, obteniéndose en cada caso:

a) Ecuación de continuidad

por especie i:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} \cdot [n_i v_{ij} + n_i \omega] = 0 \quad (2.5)$$

o para la densidad total:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} \cdot [\rho \omega] = 0 \quad (2.6)$$

donde

$$\mathbb{J}_i = \int d v_i m_i \mathbb{E}_i f_i(x, v_i, t)$$

b) Ecuación de movimiento:

$$\begin{aligned} \rho_c \rho_0 + \mathbb{E}_i \cdot [\rho_0 \mathbb{E} + \overline{\mathbb{P}}^0] = & - \sum_{i,j} \int d x_1 d x_2 \mathbb{E}_{32} \mathcal{G}_{ij}'(r_{32}) n_{ij}(x_1, x_2) \delta(x_3 - x_2) + \\ & + \sum_{i,j} \sigma_{ij}^2 \int d v_1 d v_2 \int d \epsilon (\epsilon \cdot \mathbb{g}) m_i (v_1' - v_2) f_{ij}(x_1, v_1, x_2, v_2) \end{aligned} \quad (2.7)$$

donde solo se han utilizado las propiedades de simetría en el segundo término del miembro derecho ($v_1 \leftrightarrow v_1', v_2 \leftrightarrow v_2'$; $v_1' \leftrightarrow v_1, v_2' \leftrightarrow v_2$) y las siguientes definiciones

$$\overline{\mathbb{P}}^i(x_1, x_2) = \sum_{i,j} \int d v_i m_i \mathbb{E}_i \mathbb{E}_j f_i(x_1, v_i, t)$$

$$n_{ij}(x_1, x_2) = n_i(x_1, t) n_j(x_2, t) g_{ij}(x_1, x_2 | n_i)$$

$$f_{ij}(x_1, v_1, x_2, v_2) = g_{ij}(x_1, x_2 - \sigma_{ij} \epsilon | n_i n_j) f_i(x_1, v_1, t) f_j(x_2 - \sigma_{ij} \epsilon, v_2, t)$$

y

$$x_2 = x_1 - \sigma_{ij} \epsilon$$

luego, utilizando las propiedades de simetrización con el intercambio de índices y las propiedades de las funciones de Dirac, se obtiene que el primer término del miembro derecho de (2.7) se puede escribir como:

$$\begin{aligned} & -1/2 \sum_{i,j} \int d x_1 d x_2 n_{ij}(x_1, x_2) \mathbb{E}_{32} \mathcal{G}_{ij}'(r_{32}) [\delta(x_3 - x_1) - \delta(x_3 - x_2)] \\ & = \mathbb{E}_{32} \cdot 1/2 \sum_{i,j} \int_0^1 d \lambda \int d x_1 d x_2 \mathbb{E}_{12} x_{12} / \lambda \mathcal{G}_{ij}'(r_{12} / \lambda) n_{ij}(x_1 + x_{12} / \lambda, x_2) \lambda^{-3} \\ & = - \mathbb{E}_{32} \cdot \overline{\mathbb{P}}^i \end{aligned}$$

donde
$$\overline{\mathbb{P}}^i = 1/2 \sum_{i,j} \int_0^1 d \lambda \int d s \hat{s} \cdot \mathcal{G}_{ij}'(s) n_{ij}(x_1 + \lambda \hat{s} - s, x_1 + \lambda s)$$

De igual forma en el segundo término del miembro derecho de (2.7) se obtiene, después de utilizar las propiedades de simetría ($v_1 \leftrightarrow v_1', v_2 \leftrightarrow v_2'$), intercambio de índices y propiedades de las funciones de Dirac.

$$\begin{aligned} & 1/2 \sum_{i,j} \sigma_{ij}^2 \int d v_1 d v_2 \int d \epsilon (\epsilon \cdot \mathbb{g}) \otimes (\epsilon \cdot \mathbb{g}) m_i (v_1' - v_2) [f_i(x_1, v_1, x_2 - \sigma_{ij} \epsilon, v_2) - f_i(x_1 - \sigma_{ij} \epsilon, v_1, x_2, v_2)] \\ & = 1/2 \sum_{i,j} \sigma_{ij}^2 \int d v_1 d v_2 \int d \epsilon (\epsilon \cdot \mathbb{g}) \otimes (\epsilon \cdot \mathbb{g}) m_i (v_1' - v_2) [-\sigma_{ij} \mathbb{E}_{12} \int_0^1 d \lambda \mathbb{E} f_i(x_1 + \lambda \sigma_{ij} \epsilon, v_1, x_2 - (1-\lambda) \sigma_{ij} \epsilon, v_2)] \\ & = - \mathbb{E}_{12} \cdot \overline{\mathbb{P}}^0 \end{aligned}$$

donde $\vec{P}^c = 1/2 \sum_{i,j} m_i \sigma_{ij} \int d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \int d\mathbf{s} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}_1) \otimes (\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}_2) \mathbf{e} \cdot (\mathbf{v}_1' - \mathbf{v}_2) \int_0^1 d\lambda f_{ij}(\mathbf{x}_1 + \lambda \sigma_{ij} \mathbf{e}, \mathbf{v}_1, \mathbf{x}_1 + \lambda \sigma_{ij} \mathbf{e} - \sigma_{ij} \mathbf{e}, \mathbf{v}_2)$
 quedando finalmente la ecuación de movimiento como:

$$\partial_t \rho \omega + \vec{\nabla}_{\mathbf{x}_i} \cdot [\rho \omega \omega + \vec{P}] = 0 \quad (2.8)$$

donde $\vec{P} = \vec{P}^s + \vec{P}^c + \vec{P}^a$ es el tensor de esfuerzos, con sus contribuciones por arrastre y por interacción via el potencial intermolecular.

c) Ecuación para la temperatura

$$\partial_t [3/2 n k T + 1/2 \rho \omega^2] + \vec{\nabla}_{\mathbf{x}_i} \cdot [\mathbb{J}_q^s(\mathbf{x}_i, t) + \vec{P}^s(\mathbf{x}_i, t) \cdot \omega + 3/2 n k T \omega + 1/2 \rho \omega^2 \omega] =$$

$$\sum_{i,j} \omega_i(\mathbf{x}_i, t) \cdot \int d\mathbf{s} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathcal{D}_{ij}^c(\mathbf{s}) n_{i,j}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_i + \mathbf{s}) - \vec{\nabla}_{\mathbf{x}_i} \cdot \mathbb{J}_q^c - \vec{\nabla}_{\mathbf{x}_i} \cdot [\vec{P}^c \cdot \omega]$$

donde solo se han utilizado las propiedades de simetría ($\mathbf{v}_1 \leftrightarrow \mathbf{v}_1', \mathbf{v}_2 \leftrightarrow \mathbf{v}_2'$) y las definiciones:

$$\mathbb{J}_q^s(\mathbf{x}_i, t) = \sum_{i,j} \int d\mathbf{v}_1 \int d\mathbf{v}_2 1/2 m_i \mathbf{v}_1 \otimes \mathbf{v}_2 f_i(\mathbf{x}_i, \mathbf{v}_1, t)$$

$$\mathbb{J}_q^c(\mathbf{x}_i, t) = 1/2 \sum_{i,j} m_i \sigma_{ij} \int d\mathbf{v}_1 \int d\mathbf{v}_2 \int d\mathbf{s} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}_1) \otimes (\mathbf{e} \cdot \mathbf{v}_2) \mathbf{e} \cdot (\mathbf{v}_1' - \mathbf{v}_2) \cdot \left[\frac{\mathbf{v}_1' + \mathbf{v}_2}{2} - \omega \right]$$

$$\int_0^1 d\lambda f_i(\mathbf{x}_1 + \lambda \sigma_{ij} \mathbf{e}, \mathbf{v}_1, t) f_j(\mathbf{x}_1 + \lambda \sigma_{ij} \mathbf{e} - \sigma_{ij} \mathbf{e}, \mathbf{v}_2, t) g_{ij}(\mathbf{x}_1 + \lambda \sigma_{ij} \mathbf{e}, \mathbf{x}_1 + \lambda \sigma_{ij} \mathbf{e} - \sigma_{ij} \mathbf{e}, t; \theta_{ij})$$

Luego, reacomodando términos y utilizando a $\mathbb{J} = \mathbb{J}_q^s + \mathbb{J}_q^c$ se obtiene:

$$\partial_t [3/2 n k T + 1/2 \rho \omega^2] + \vec{\nabla}_{\mathbf{x}_i} \cdot [\mathbb{J}_q^{s+c} + \vec{P}^{s+c} \cdot \omega + 3/2 n k T \omega + 1/2 \rho \omega^2 \omega] =$$

$$\sum_{i,j} \omega_i \cdot \int d\mathbf{s} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathcal{D}_{ij}^c(\mathbf{s}) n_i(\mathbf{x}_i, t) n_j(\mathbf{x}_i + \mathbf{s}, t) g_{ij}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_i + \mathbf{s}; |\theta_{ij}|)$$

Escribiéndose en forma final la ecuación de la temperatura como:

$$\vec{\nabla}_{\mathbf{x}_i} \cdot [3/2 n k T \omega] + \vec{\nabla}_{\mathbf{x}_i} \cdot [\mathbb{J}_q^s + \vec{P}^{s+c} \cdot \omega] =$$

$$\sum_{i,j} \omega_i \cdot \int d\mathbf{s} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathcal{D}_{ij}^c(\mathbf{s}) n_{i,j}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_i + \mathbf{s}) \quad (2.9)$$

Es importante recalcar la existencia del miembro izquierdo, pues en el caso monocomponente se anula.

2.2 Desarrollo de Chapman-Enskog a Primer Orden

El desarrollo de Chapman-Enskog tiene su origen

conceptual en la imagen, físicamente atractiva, de como evoluciona temporalmente un fluido hacia el estado de equilibrio. En esta imagen [37,54] se pueden distinguir dos procesos: a) un proceso rápido ($t \sim t_c$) después del cual el sistema en buena aproximación alcanza el equilibrio local y b) un proceso lento ($t \sim t_h$) donde la hidrodinámica da una buena descripción de la evolución temporal del fluido y después del cual ($t \gg t_h$) el sistema alcanza el equilibrio total. De esta forma, para un sistema en el intervalo de tiempo $t_c \ll t < t_h$ después de iniciarse en un estado de no equilibrio, en cualquier región \mathcal{V} alrededor de un punto r las partículas del fluido habrán chocado muchas veces y por medio de estas colisiones, el fluido habrá alcanzado un equilibrio local. En este estado la función de distribución es maxwelliana aunque los parámetros n, U y T pueden variar de una región a otra del fluido y ser funciones del tiempo. Entonces para tiempos de orden hidrodinámico, que a qui interesan, se considera a $f_i(r, \mathcal{V}, t)$ como una función que depende del tiempo solo a través de las $L+4$ cantidades definidas en 2.2-2.4, esto es

$$f_i(r, \mathcal{V}, t) = f_i(r, \mathcal{V}, (n_k(r, t), U(r, t), T(r, t))) \quad (2.10)$$

El desarrollo de Chapman-Enskog busca la solución de las ecuaciones cinéticas, a través de desarrollar la función (2.10) de acuerdo a [2,34,37,54]:

$$f_i(r, \mathcal{V}, (n_k, U, T)) = \sum_{k=0}^{\infty} \mu^k f_i^{(k)}(r, \mathcal{V}, (n_k, U, T)) \quad (2.11)$$

donde el parámetro μ que caracteriza el orden de magnitud de los términos en el desarrollo (2.11), es la variación relativa de las cantidades macroscópicas $(n_k), U$ y T a lo largo de distancias

del orden del camino libre medio y por lo tanto proporcional a los gradientes de estas cantidades en la molécula. Dado que este trabajo se interesa en las posibilidades de (2.1) para predecir coeficientes de transporte, el resto del capítulo trata sobre el desarrollo de (2.11) solo a primer orden en los gradientes de las variables hidrodinámicas $(n_k), U$ y T . Con esto (2.11) se puede llegar a escribir como:

$$f_i(r, v | (n_k), U, T) = f_i^{(0)}(r, v | (n_k), U, T) (1 + \varphi_i(r, v)) \quad (2.12)$$

De esta forma al sustituir (2.12) en (2.1) se obtiene a primer orden en los gradientes:

a) Término de arrastre:

$$\left[\frac{\partial f_i^{(0)}}{\partial t} + \frac{\partial f_i^{(0)}}{\partial x_j} \frac{\partial U_j}{\partial t} + \frac{\partial f_i^{(0)}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} \right] + v_{1j} \cdot \frac{\partial f_i^{(0)}}{\partial x_j} = f_i \mathcal{E}_1 \cdot \left\{ \left[-\rho \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial P^{HS}}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} W T \right] + \left[-\rho \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial P^e}{\partial x_j} \right] + \frac{\partial W T}{\partial x_j} \left[\mathcal{E}_1^2 - 5/2 \right] \right\} + 2 \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2 \cdot \frac{\partial U_j}{\partial x_j} + 2/3 \left[\mathcal{E}_1^2 - 3/2 \right] \frac{\partial}{\partial x_j} U_j \left\{ 1 - \frac{P^{HS}}{\rho k T} \right\} + \mathcal{E}_2 \cdot \frac{\partial}{\partial x_j} W n_i$$

donde solo se han utilizado las ecuaciones de conservación (2.2) - (2.4) a primer orden en los gradientes, las derivadas de la Maxwelliana local:

$$f_i^{(0)}(x_1, v_1, t) = n_i(x_1, t) \left[\frac{m_i}{2\pi k T(x_1, t)} \right]^{3/2} \exp \left\{ - \frac{m_i (v_1 - U(x_1, t))^2}{2 k T(x_1, t)} \right\} \quad (2.13)$$

y la definición $P^{HS} = kT \left\{ n + \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial x_j} \sigma_{ij}^3 g_{ij}^{(3)}(v_j) n_i n_j \right\}$

Las variables $(n_k), U$ y T en (2.13) corresponden a las densidades, velocidad y temperatura locales, a fin de obtener una solución f bien definida como se verá en (2.26).

b) Término de campo promedio

$$-\rho f_i^{(0)} \mathcal{E}_1 \cdot \frac{1}{3} n_j(x_1, t) \int d x_2 \int d v_2 \frac{\partial}{\partial x_j} \mathcal{G}_{ij}^t(v_{12}) + 1/3 \rho \beta f_i^{(0)} \sum_{j=1}^3 \left[\mathcal{E}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial x_j} n_j \right] \int d r_{11} \int d v_{11} g_{ij}^{(3)}(r_{11}) g_{ij}^t(v_{11}) r_{11}^3$$

donde se han utilizado las siguientes aproximaciones y definiciones:

$$n_j(x_1, t) \approx n_j(x_1, t) + x_{2j} \cdot \frac{\partial n_j}{\partial x_j}$$

$$g_{ij}(x_1, x_2 | n_{ij}) \approx g_{ij}^{(0)}(r_{ij} | n_{ij}(R)) + \frac{1}{Z_{ij}} \int dx'(x'-R) \cdot \frac{\partial \psi_i(R, t)}{\partial x_i} \frac{\partial g_{ij}(x_1, x_2 | n_{ij})}{\partial x_j(x', t)}$$

$$m_i + m_j = m_{ij} \quad M_{ij} = m_i / m_i + m_j \quad \mu_{ij} = m_i m_j / m_i + m_j \quad \mathcal{E}_i = \sqrt{\frac{m_i}{2\pi kT}} \mathcal{E}_i$$

$$\frac{1}{Z_{ij}} \int dx'(x'-R) \cdot \frac{\partial \psi_i(R, t)}{\partial x_i} \frac{\partial g_{ij}(x_1, x_2 | n_{ij})}{\partial x_j(x', t)} = \frac{1}{Z_{ij}} I_{ij}$$

c) Término de colisión

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Z_{ij}} \sigma_{ij}^2 g_{ij}^{(0)} f_i^{(0)} \int d\psi_2 f_j^{(0)} \int d\epsilon (\epsilon \cdot \mathcal{G}) \odot (\epsilon \cdot \mathcal{G}) [\Phi_i' + \Phi_j' - \Phi_i - \Phi_j] + \\ & + \frac{1}{Z_{ij}} \sigma_{ij}^2 f_i^{(0)} \int d\psi_2 f_j^{(0)} \int d\epsilon (\epsilon \cdot \mathcal{G}) \odot (\epsilon \cdot \mathcal{G}) \left[\frac{1}{Z_{ij}} [I_{ij}' - I_{ij}] - \right. \\ & - f_i^{(0)} \left\{ \mathcal{E}_i \cdot \left[\frac{1}{Z_{ij}} \sigma_{ij}^2 g_{ij}^{(0)} \frac{\partial \psi_i}{\partial x_i} \right] + \mathcal{E}_i \cdot \frac{\partial \psi_i}{\partial x_i} \left[(\mathcal{E}_i^2 - 5/2) \frac{\mathcal{E}_i}{Z_{ij}} \sigma_{ij}^2 g_{ij}^{(0)} n_j \frac{\mu_{ij}}{m_{ij}} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{Z_{ij}} \sigma_{ij}^2 g_{ij}^{(0)} n_j \frac{m_i}{m_{ij}} \right] + 2 \mathcal{E}_i \cdot \mathcal{E}_i : \frac{\partial \psi_i}{\partial x_i} \left(\frac{\mathcal{E}_i}{Z_{ij}} \sigma_{ij}^2 g_{ij}^{(0)} n_j \frac{\mu_{ij}}{m_{ij}} \right) + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} [\mathcal{E}_i^2 - 3/2] \left[\frac{1}{Z_{ij}} \sigma_{ij}^2 g_{ij}^{(0)} n_j \frac{\mu_{ij}}{m_{ij}} \right] \frac{\partial \psi_i}{\partial x_i} - \mathcal{E}_i \right\} \end{aligned}$$

donde se han utilizado las siguientes aproximaciones y definiciones:

$$f_j(x_2 \pm \sigma_{ij} \epsilon, \psi_2, t) \approx f_j(x_2, \psi_2, t) \pm \sigma_{ij} \epsilon \cdot \frac{\partial f_j(x_2, \psi_2, t)}{\partial x_2}$$

$$g_{ij}(x, x \pm \sigma_{ij} \epsilon | n_{ij}) \approx g_{ij}^{(0)}(\sigma_{ij} | n_{ij}(R, t)) + \frac{1}{Z_{ij}} \int dx'(x'-R) \cdot \frac{\partial \psi_i(R, t)}{\partial x_i} \frac{\partial g_{ij}(x, x \pm \sigma_{ij} \epsilon | n_{ij})}{\partial x_j}$$

$$\frac{1}{Z_{ij}} \int dx'(x'-R) \cdot \frac{\partial \psi_i(R, t)}{\partial x_i} \frac{\partial g_{ij}(x, x \pm \sigma_{ij} \epsilon | n_{ij})}{\partial x_j} = \frac{1}{Z_{ij}} I_{ij}^{\pm}$$

Juntado todos los términos obtenemos la siguiente ecuación

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Z_{ij}} \sigma_{ij}^2 g_{ij}^{(0)} f_i^{(0)} \int d\psi_2 f_j^{(0)} \int d\epsilon (\epsilon \cdot \mathcal{G}) \odot (\epsilon \cdot \mathcal{G}) [\Phi_i' + \Phi_j' - \Phi_i - \Phi_j] = \\ & f_i^{(0)} \left\{ \mathcal{E}_i \cdot \left[-\frac{\rho_{ij} m_i}{\mathcal{E}_i} \frac{\partial \psi_i}{\partial x_i} + \frac{\partial \psi_i}{\partial x_i} \left(1 + \frac{1}{Z_{ij}} \sigma_{ij}^2 g_{ij}^{(0)} n_j \frac{m_i}{m_{ij}} \right) \right] + \left[-\rho_{ij} \frac{\partial \psi_i}{\partial x_i} \right] + \right. \\ & \left. + \frac{\partial \psi_i}{\partial x_i} \left[\mathcal{E}_i^2 - 5/2 \right] \left(1 + \frac{\mathcal{E}_i}{Z_{ij}} \sigma_{ij}^2 g_{ij}^{(0)} n_j \frac{\mu_{ij}}{m_{ij}} \right) \right\} + 2 \mathcal{E}_i \cdot \mathcal{E}_i : \frac{\partial \psi_i}{\partial x_i} \left(1 + \right. \\ & \left. \frac{\mathcal{E}_i}{Z_{ij}} \sigma_{ij}^2 g_{ij}^{(0)} n_j \frac{\mu_{ij}}{m_{ij}} \right) + 3/2 \left[\mathcal{E}_i^2 - 3/2 \right] \frac{\partial \psi_i}{\partial x_i} \left(1 - \frac{\rho_{ij} m_i}{2\pi kT} + \frac{1}{Z_{ij}} \sigma_{ij}^2 g_{ij}^{(0)} n_j \frac{\mu_{ij}}{m_{ij}} \right) \left. \right\} + \\ & f_i^{(0)} \left\{ -\frac{1}{Z_{ij}} \sigma_{ij}^2 \int d\psi_2 f_j^{(0)} \int d\epsilon (\epsilon \cdot \mathcal{G}) \odot (\epsilon \cdot \mathcal{G}) \left[\frac{1}{Z_{ij}} [I_{ij}' - I_{ij}] + \right. \right. \\ & \left. \left. + \mathcal{E}_i \cdot \left[\frac{1}{Z_{ij}} \sigma_{ij}^2 g_{ij}^{(0)} \frac{\partial \psi_i}{\partial x_i} + \rho_{ij} \frac{1}{Z_{ij}} n_j(x_2, t) \int dx_2 I_{ij} \frac{\partial \psi_i}{\partial x_i}(x_2) - \right. \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{1}{Z_{ij}} \sigma_{ij}^2 \int d\psi_2 g_{ij}(x_2) \Phi_j'(x_2) \mathcal{E}_j^2 + \frac{\partial \psi_i}{\partial x_i} \right] \right\} \quad (2.14) \end{aligned}$$

Para continuar es necesario reducir el segundo término

del miembro derecho de (2.14), el cual contiene las derivadas funcionales. Esto es:

$$f_{ij}^{(0)} \left\{ - \sum_{j_1=1}^L \sigma_{j_1} \int d\varphi_{j_1} f_{j_1}^{(0)} \int d\epsilon (\epsilon \cdot \sigma_j) \otimes (\epsilon \cdot \sigma_{j_1}) \sum_{j_2=1}^L [I_{j_2}^+ - I_{j_2}^-] + \mathfrak{E}_{j_2} \cdot \beta \sum_{j_3=1}^L \nu_{j_3} \int d\alpha_{j_3} I_{j_3} \mathfrak{E}_{j_3} \sigma_{j_3} f_{j_3}^{(0)}(r_{j_3}) = \right. \\ = f_{ij}^{(0)} \mathfrak{E}_{j_1} \cdot \left\{ \sum_{j_2=1}^L \nu_{j_2} \int d\alpha_{j_2} (x' - \alpha) \cdot \frac{\partial \nu_{j_2}(\alpha, \epsilon)}{\partial \alpha} \int d\alpha \frac{\delta \mathfrak{G}_{j_2}(\alpha, x_1, x_2)}{\delta \nu_{j_2}(\alpha, \epsilon)} \nu_{j_2}(\alpha, \epsilon) \delta(\sigma_{j_2} - S) \hat{\mathfrak{E}} \right. \\ \left. + \beta \sum_{j_3=1}^L \nu_{j_3} \int d\alpha_{j_3} \int d\alpha_{j_3}' (x' - \alpha) \cdot \frac{\partial \nu_{j_3}(\alpha, \epsilon)}{\partial \alpha} \frac{\delta \mathfrak{G}_{j_3}(\alpha, x_1, x_2)}{\delta \nu_{j_3}(\alpha, \epsilon)} \frac{\partial \mathfrak{E}_{j_3} f_{j_3}^{(0)}(r_{j_3})}{\partial \alpha_{j_3}} \right\} \quad (2.15)$$

Como $\frac{\partial \mathfrak{E}_{j_1}^{MHS}(\epsilon)}{\partial \alpha} = \delta(\sigma_{j_1} - S) \hat{\mathfrak{E}}$, donde f_{ij}^{MHS} corresponde a la función de Mayer para esferas duras, permite escribir la ecuación anterior así:

$$f_{ij}^{(0)} \mathfrak{E}_{j_1} \cdot \left\{ \sum_{j_2=1}^L \int d\alpha_{j_2}' (x' - \alpha) \cdot \frac{\partial \nu_{j_2}(\alpha, \epsilon)}{\partial \alpha} \nu_{j_2}(\alpha, \epsilon) \int d\alpha \frac{\delta \mathfrak{G}_{j_2}(\alpha, x_1, x_2)}{\delta \nu_{j_2}(\alpha, \epsilon)} \nu_{j_2}^{MHS'}(\alpha) + \right. \\ \left. + \sum_{j_3=1}^L \int d\alpha_{j_3}' (x' - \alpha) \cdot \frac{\partial \nu_{j_3}(\alpha, \epsilon)}{\partial \alpha} \nu_{j_3}(\alpha, \epsilon) \int d\alpha \frac{\delta \mathfrak{G}_{j_3}(\alpha, x_1, x_2)}{\delta \nu_{j_3}(\alpha, \epsilon)} (-\beta \mathfrak{E}_{j_3}' \hat{\alpha}_{j_3}') \right\} \quad (2.16)$$

Un paso clave en la reducción de esta última ecuación reside en descomponer la función de Mayer apropiadamente. Para esto es importante recordar que el potencial interatómico entre las partículas consiste de un caroso duro mas una cola atractiva suave, lo que permite que la función de Mayer pueda descomponerse de acuerdo a:

$$f_{ij}^M = e^{-\beta \varphi_{ij}} - 1 = e^{-\beta \varphi_{ij}^{HS}} e^{-\beta \varphi_{ij}^c} - 1$$

y por manipulación algebraica se puede obtener

$$f_{ij}^M = f_{ij}^{HS} f_{ij}^c + f_{ij}^{HS} + f_{ij}^c = [e^{-\beta \varphi_{ij}^{HS}} - 1] [e^{-\beta \varphi_{ij}^c} - 1] + [e^{-\beta \varphi_{ij}^{HS}} - 1] + [e^{-\beta \varphi_{ij}^c} - 1]$$

Luego, derivando la expresión anterior se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial \nu_{j_2}} f_{ij}^M = f_{ij}^{HS'} e^{-\beta \varphi_{ij}^c} + f_{ij}^c e^{-\beta \varphi_{ij}^{HS}}$$

de esta forma podemos expresar a $f_{ij}^{HS'}$ como:

$$f_{ij}^{HS'} = \begin{cases} [e^{-\beta \varphi_{ij}} f_{ij}^{M'} - f_{ij}^c e^{-\beta \varphi_{ij}^c}] & r_{ij} > \sigma_{ij} \\ 0 & r_{ij} < \sigma_{ij} \end{cases}$$

Substituyendo esta última ecuación en el primer término de (2.16) y cancelando términos se obtiene

$$f_r^{(n)} \mathcal{G}_1 \cdot \frac{1}{4\pi^2} \int dx' (x'-R) \cdot \frac{\partial n_r(x,t)}{\partial x} n_j(x_1,t) \int ds \frac{\delta V_{ij}(x_1, x_1+s)}{\delta n_j(x',t)} \frac{\partial}{\partial s} f_{1,1}^M \quad (2.17a)$$

Reducción de la derivada funcional:

El haber logrado reducir (2.15) a (2.17), permite iniciar un análisis muy similar al efectuado por Karkheck y Stell para $g_{L_1}^M$ [15,55] lo que permite simplificar (2.17). Para esto observese que [10,56]:

$$\begin{aligned} g(r_1, r_2 | n) &= \text{Suma de todas las gráficas topológicamente irre-} \\ &\quad \text{ducibles y diferentes que tienen dos puntos} \\ &\quad \text{blancos (1 y 2), cualquier número de puntos negros} \\ &\quad \text{y a lo mas una unión } f \text{ entre cada par de puntos.} \\ &= \begin{array}{c} \circ \quad \circ \\ \text{---} \\ \circ \quad \circ \end{array} + \begin{array}{c} \circ \quad \circ \\ \text{---} \\ \circ \quad \circ \end{array} + \begin{array}{c} \circ \quad \circ \\ \text{---} \\ \circ \quad \circ \end{array} + \begin{array}{c} \circ \quad \circ \\ \text{---} \\ \circ \quad \circ \end{array} + \begin{array}{c} \circ \quad \circ \\ \text{---} \\ \circ \quad \circ \end{array} + \begin{array}{c} \circ \quad \circ \\ \text{---} \\ \circ \quad \circ \end{array} + \begin{array}{c} \circ \quad \circ \\ \text{---} \\ \circ \quad \circ \end{array} + \begin{array}{c} \circ \quad \circ \\ \text{---} \\ \circ \quad \circ \end{array} + \dots \\ &= \{ 1 + f^M \} Y(x_1, x_2 | n) \end{aligned}$$

Y $(r_1, r_2 | n) =$ Suma de todas las gráficas que aparecen en g pero que no tengan unión entre puntos blancos.

$$= \begin{array}{c} \circ \quad \circ \\ \text{---} \\ \circ \quad \circ \end{array} + \begin{array}{c} \circ \quad \circ \\ \text{---} \\ \circ \quad \circ \end{array} + \begin{array}{c} \circ \quad \circ \\ \text{---} \\ \circ \quad \circ \end{array} + \begin{array}{c} \circ \quad \circ \\ \text{---} \\ \circ \quad \circ \end{array} + \begin{array}{c} \circ \quad \circ \\ \text{---} \\ \circ \quad \circ \end{array} + \begin{array}{c} \circ \quad \circ \\ \text{---} \\ \circ \quad \circ \end{array} + \begin{array}{c} \circ \quad \circ \\ \text{---} \\ \circ \quad \circ \end{array} + \dots$$

Entonces

$$\begin{aligned} Y_{L_1}(r_1, r_2 | \{n_k\}) &= 1 + \sum_{i_1=1}^L \int dx_{i_1} n_{i_1}(x_{i_1}, t) V_2(1, 2 | i_1) + \\ &\quad + 1/2! \sum_{i_1=1}^L \sum_{i_2=1}^L \int dx_{i_1} dx_{i_2} n_{i_1}(x_{i_1}, t) n_{i_2}(x_{i_2}, t) V_4(1, 2 | i_1, i_2) + \dots \end{aligned}$$

donde V_N son las gráficas de Mayer con N vértices, con ninguna unión 1-2, que se vuelven doblemente conectados cuando se agrega la unión 1-2.

luego desarrollando a primer orden en la densidad λ Y para el caso multicomponente, esto es con

$$n_i(x, t) = n_i(x, t) + (x-R) \cdot \frac{\partial n_i(x, t)}{\partial x}$$

se obtiene

$$Y_{i_1}(x_1, x_2 | n_{k_i}) = Y_{i_1}(x_{i_2} | n_{k_i}(x)) + \frac{1}{\alpha} \int dx_{i_2} (x_1 - x_{i_2}) \cdot \frac{\partial Y_{i_2}(x, i)}{\partial x} \{ V_{i_2}(1, 2 | i_2) + \\ + \sum_{i_3=1}^{\alpha-1} n_{i_3}(x, i) \int dx_{i_3} V_{i_3}(1, 2 | i_3, i_2) + \\ + \frac{1}{2} \sum_{i_3=1}^{\alpha-1} \sum_{i_4=1}^{\alpha-1} n_{i_3}(x, i) n_{i_4}(x, i) \int dx_{i_3} dx_{i_4} V_{i_4}(1, 2 | i_3, i_4, i_2) + \dots \}$$

de donde se deduce que

$$\frac{\partial Y_{i_1}(x_1, x_2 | n_{k_i})}{\partial n_{i_2}(x', i)} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{(\alpha-3)!} \sum_{i_3=1}^{\alpha-1} \dots \sum_{i_{\alpha-1}=1}^{\alpha-1} n_{i_3}(x, i) \dots n_{i_{\alpha-1}}(x, i) \int dx_{i_3} \dots dx_{i_{\alpha-1}} V_{i_{\alpha}}(1, 2 | i_3, \dots, i_{\alpha}) \right]$$

es importante notar que cuando $\alpha=3$, se obtiene $V_{i_2}(1, 2 | i')$.

Esto permite escribir (2.17a) como

$$f_i^{(\alpha)} \{ \sum_{i_1=1}^{\alpha-1} \int dx_{i_1}(x' - x_{i_1}) \cdot \frac{\partial Y_{i_1}(x, i)}{\partial x} n_{i_1}(x, i) \int dx \left[\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{(\alpha-3)!} \sum_{i_2=1}^{\alpha-1} \sum_{i_3=1}^{\alpha-1} \dots \sum_{i_{\alpha-1}=1}^{\alpha-1} n_{i_2}(x, i) n_{i_3}(x, i) \dots n_{i_{\alpha-1}}(x, i) \int dx_{i_2} V_{i_{\alpha}}(i_1, i_2 | i_3, \dots, i_{\alpha}) \right] \frac{\partial^2 f_i^{(\alpha)}}{\partial x^2} \}$$

luego llamando al índice j por 2, introduciendolo dentro del paréntesis cuadrado y asignando al punto x hasta ahora arbitrario, el valor x_2 se obtiene:

$$f_i^{(\alpha)} \left\{ \sum_{i_1=1}^{\alpha-1} \int dx_{i_1}(x' - x_{i_1}) \cdot \frac{\partial Y_{i_1}(x_2, i)}{\partial x} \left[\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{(\alpha-3)!} \sum_{i_2=1}^{\alpha-1} \sum_{i_3=1}^{\alpha-1} \dots \sum_{i_{\alpha-1}=1}^{\alpha-1} n_{i_2}(x_2, i) n_{i_3}(x_2, i) \dots n_{i_{\alpha-1}}(x_2, i) \int dx_{i_2} V_{i_{\alpha}}(i_1, i_2 | i_3, \dots, i_{\alpha}) \right] \frac{\partial^2 f_i^{(\alpha)}}{\partial x^2} \right\} \cdot \mathcal{E}_1$$

tomando en cuenta que

$$n_{i_{\alpha}} = n_{i_{\alpha}}(x_2, i) \quad \text{y} \quad i = x_2 - i_1$$

y denotando a x' por x_1 se obtiene

$$f_i^{(\alpha)} \left\{ \sum_{i_1=1}^{\alpha-1} \int dx_{i_1}(x_1 - x_{i_1}) \cdot \frac{\partial Y_{i_1}}{\partial x} \left[\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{(\alpha-3)!} \sum_{i_2=1}^{\alpha-1} \sum_{i_3=1}^{\alpha-1} \dots \sum_{i_{\alpha-1}=1}^{\alpha-1} n_{i_2} n_{i_3} \dots n_{i_{\alpha-1}} \int dx_2 dx_{i_2} \dots dx_{i_{\alpha-1}} V_{i_{\alpha}}(i_1, i_2 | i_3, \dots, i_{\alpha}) \right] \frac{\partial^2 f_i^{(\alpha)}}{\partial x^2} \right\} \cdot \mathcal{E}_1$$

Ahora bien, como en la expresión anterior se pueden utilizar propiedades de simetría al intercambiar los índices, es posible

modificarla para reescribirla de la siguiente manera

$$f_i^{(\alpha)} \left\{ \sum_{i_1=1}^{\alpha-1} \int dx_{i_1}(x_{i_1} - x_{i_2}) \cdot \frac{\partial Y_{i_1}}{\partial x} \left[\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{(\alpha-3)!} \sum_{i_3=1}^{\alpha-1} \sum_{i_4=1}^{\alpha-1} \dots \sum_{i_{\alpha-1}=1}^{\alpha-1} n_{i_3} n_{i_4} \dots n_{i_{\alpha-1}} \int dx_2 dx_{i_3} \dots dx_{i_{\alpha-1}} V_{i_{\alpha}}(1, i_1 | i_3, \dots, i_{\alpha}) \right] \frac{\partial^2 f_i^{(\alpha)}}{\partial x^2} \right\} \cdot \mathcal{E}_1 \quad (2.17b)$$

El término

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{(\alpha-3)!} \sum_{i_3=1}^{\alpha-1} \sum_{i_4=1}^{\alpha-1} \dots \sum_{i_{\alpha-1}=1}^{\alpha-1} n_{i_3} n_{i_4} \dots n_{i_{\alpha-1}} \int dx_2 dx_{i_3} \dots dx_{i_{\alpha-1}} V_{i_{\alpha}}(1, i_1 | i_3, \dots, i_{\alpha}) \right] \frac{\partial^2 f_i^{(\alpha)}}{\partial x^2} \quad (2.18)$$

puede simplificarse al observar que tiene un parecido con la función de correlación directa de Ornstein-Zernike [10,57], para esto observese que:

$$\sum_{i,k}^M V_{\alpha}(x_{i,k}) V_{\alpha}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_{i,k})$$

es un conjunto de gráficas estrella [58] con α vértices y una unión $1-k$.

Este conjunto es un subconjunto de todas las gráficas estrella con α vértices $V_{\alpha}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_{i,k})$, esto es

$$\begin{aligned} f_{i,k}^M V_{\alpha}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_{i,k}) &= \left\{ \begin{array}{l} \Delta, \square, \nabla, \circ, \otimes, \oplus, \boxtimes, \boxplus, \boxminus, \boxdot, \boxtimes, \dots \\ f_{i,k}^M V_{\alpha}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_{i,k}) \subset \left\{ \Delta, \square, \nabla, \circ, \otimes, \oplus, \boxtimes, \boxplus, \boxminus, \boxdot, \boxtimes, \dots \right. \\ \left. = V_{\alpha}(x_1, x_2, \dots, x_{i,k}) \right\} \end{array} \right. \end{aligned}$$

Ya que el complemento $f_{i,k}^M V_{\alpha}$ no tiene unión $1-k$, dará cero al aplicarle el operador $\partial/\partial x_{k+1}$, por lo tanto:

$$\sum_{k=2, i, k}^L V_{\alpha}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_{i,k}) \frac{\partial f_{i,k}^M}{\partial x_{k+1}} = \sum_{k=2, i, k}^L \frac{\partial V_{\alpha}}{\partial x_{k+1}}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_{i,k})$$

luego, completando $k=i_1$ en la suma anterior (sumando y restando):

$$\sum_{k=2, i, k}^L V_{\alpha}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_{i,k}) \frac{\partial f_{i,k}^M}{\partial x_{k+1}} = \sum_{k=2, i, k}^L \frac{\partial V_{\alpha}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_{i,k})}{\partial x_{k+1}} - V_{\alpha}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_{i,k}) \frac{\partial f_{i,k}^M}{\partial x_{k+1}}$$

Substituyendo esta última expresión en (2.18) se obtiene

$$\sum_{k=2}^L \frac{1}{(k-2)!} \sum_{i_1=1}^L \sum_{i_2=1}^L \dots \sum_{i_{k-1}=1}^L n_{i_1} n_{i_2} \dots n_{i_{k-1}} \int dx_2 dx_{i_2} \dots dx_{i_{k-1}} \left[\sum_{k=2, i, k}^L \frac{\partial V_{\alpha}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_{i,k})}{\partial x_{k+1}} - V_{\alpha}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_{i,k}) \frac{\partial f_{i,k}^M}{\partial x_{k+1}} \right]$$

la cual puede simplificarse a:

$$\sum_{k=2}^L \frac{1}{(k-2)!} \sum_{i_1=1}^L \sum_{i_2=1}^L \dots \sum_{i_{k-1}=1}^L n_{i_1} n_{i_2} \dots n_{i_{k-1}} \int dx_2 dx_{i_2} \dots dx_{i_{k-1}} \left\{ - \frac{\partial V_{\alpha}}{\partial x_{k+1}} - V_{\alpha}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_{i,k}) \frac{\partial f_{i,k}^M}{\partial x_{k+1}} \right\}$$

$\partial/\partial x_{k+1}$ puede salir de las sumas pues el primer orden en los gradientes ya se encuentra considerado con el último término

$(x_2, x_3) \cdot \frac{\partial V_{\alpha}}{\partial x_{k+1}}$, entonces

$$\begin{aligned} \sum_{k=2}^L \frac{1}{(k-2)!} \sum_{i_1=1}^L \sum_{i_2=1}^L \dots \sum_{i_{k-1}=1}^L n_{i_1} n_{i_2} \dots n_{i_{k-1}} \int dx_2 dx_{i_2} \dots dx_{i_{k-1}} \left[- \frac{\partial V_{\alpha}}{\partial x_{k+1}} - V_{\alpha}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_{i,k}) \frac{\partial f_{i,k}^M}{\partial x_{k+1}} \right] &= \\ = - \frac{\partial V_{\alpha}}{\partial x_{k+1}} \sum_{k=2}^L \frac{1}{(k-2)!} \sum_{i_1=1}^L \sum_{i_2=1}^L \dots \sum_{i_{k-1}=1}^L n_{i_1} n_{i_2} \dots n_{i_{k-1}} \int dx_2 dx_{i_2} \dots dx_{i_{k-1}} V_{\alpha} &- \sum_{k=2}^L \frac{1}{(k-2)!} \sum_{i_1=1}^L \sum_{i_2=1}^L \dots \sum_{i_{k-1}=1}^L \end{aligned}$$

$n_{i_2} n_{i_3} \dots n_{i_m} \int dx_{i_2} dx_{i_3} \dots dx_{i_m} \sqrt{u(x_1, y_1, z_1, \dots, x_m)} \frac{\partial f_{i_2, i_3}^{(m)}}{\partial x_{i_2}}$

Esta última expresión puede escribirse como:

$$- \frac{\partial f_{i_2}^{(m)}}{\partial x_{i_2}} [C_{i_2, i_3}(y_{i_2, i_3}; \{n_{i_2}\}) - f_{i_2, i_3}^{(m)}] - \frac{\partial f_{i_2, i_3}^{(m)}}{\partial x_{i_3}} [\gamma_{i_2, i_3}(y_{i_2, i_3}; \{n_{i_2}\}) - 1]$$

(notese que $i_3 = 1$), substituyendo esta última ecuación en

(4.17) obtenemos, después de muchas manipulaciones algebraicas:

$$- f_{i_2}^{(m)} \frac{\partial}{\partial x_{i_2}} [x_{i_2} - \frac{\partial y_{i_2, i_3}}{\partial x_{i_2}}] \int ds C_{i_2, i_3}(s) + 4\pi/3 \beta f_{i_2}^{(m)} \frac{\partial}{\partial x_{i_2}} [x_{i_2} - \frac{\partial y_{i_2, i_3}}{\partial x_{i_2}}] \int ds s^2 \Phi_{i_2, i_3}'(s) q_{i_2, i_3}$$

Luego utilizando la igualdad (57):

$$\int ds C_{i_2, i_3}(s) = \bar{C}_{i_2, i_3}(0) = \delta_{i_2, i_3} / n_{i_3} - \beta [\partial \mu / \partial n_{i_3}]_T$$

se llega a expresar el término que se viene reduciendo finalmente como:

$$f_{i_2}^{(m)} x_{i_2} \left\{ - \frac{\partial \ln n_{i_3}}{\partial x_{i_2}} + \beta (\partial \mu / \partial x_{i_2})_T + 4\pi/3 \beta \sum_{i_3=2}^L \frac{\partial n_{i_3}}{\partial x_{i_2}} \int ds s^2 \Phi_{i_2, i_3}'(s) q_{i_2, i_3}(s) - 4\pi/3 \sum_{i_3=2}^L C_{i_2, i_3}^3 q_{i_2, i_3}(C_{i_2, i_3}) \frac{\partial n_{i_3}}{\partial x_{i_2}} \right\} \quad (2.19)$$

Ahora bien, substituyendo (2.19) en (2.14) a través de la igualdad recién simplificada (2.15), se obtiene una ecuación linealizada para KVT II:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sum_{i_2=1}^L \sigma_{i_2}^3 q_{i_2}^{e_1}(\sigma_{i_2})} f_{i_2}^{(e_1)} \int d\sigma_2 f_{i_2}^{(e_2)} \int d\sigma (\sigma \cdot \mathfrak{g}) \otimes (\sigma \cdot \mathfrak{g}) [\Phi_{i_2}' + \Phi_{i_2}' - \Phi_{i_2} - \Phi_{i_2}] = \\ f_{i_2} \left\{ x_{i_2} \left[\beta \left(\frac{\partial \mu_{i_2}}{\partial x_{i_2}} \right)_T - \frac{\partial \ln n_{i_2}}{\partial x_{i_2}} \frac{\partial P^{HS}}{\partial x_{i_2}} + \frac{\partial \ln T}{\partial x_{i_2}} \left(1 + 4\pi/3 \sum_{i_3=1}^L \sigma_{i_3}^3 q_{i_3}^{e_1}(\sigma_{i_3}) n_{i_3} \frac{\partial n_{i_3}}{\partial x_{i_2}} \right) \right] + \right. \\ \left. \left[\frac{\partial \ln n_{i_2}}{\partial x_{i_2}} \frac{\partial P}{\partial x_{i_2}} \right] + \frac{\partial \ln T}{\partial x_{i_2}} \left[\frac{P}{T} - 5/2 \right] \left[1 + 6\pi/5 \sum_{i_3=1}^L \sigma_{i_3}^3 q_{i_3}^{e_1}(\sigma_{i_3}) n_{i_3} \frac{\partial n_{i_3}}{\partial x_{i_2}} \right] \right\} + \\ 2 \Phi_{i_2} \frac{\partial P}{\partial x_{i_2}} \left\{ \frac{\partial \ln T}{\partial x_{i_2}} \left(1 + 6\pi/5 \sum_{i_3=1}^L \sigma_{i_3}^3 q_{i_3}^{e_1}(\sigma_{i_3}) n_{i_3} \frac{\partial n_{i_3}}{\partial x_{i_2}} \right) + 3/2 \left[\frac{P}{T} - 3/2 \right] \frac{\partial \ln T}{\partial x_{i_2}} \left(1 - \frac{P^{HS}}{nKT} + 4\pi/3 \sum_{i_3=1}^L \sigma_{i_3}^3 q_{i_3}^{e_1}(\sigma_{i_3}) n_{i_3} \frac{\partial n_{i_3}}{\partial x_{i_2}} \right) \right\} \quad (2.20) \end{aligned}$$

Para simplificar la notación es conveniente efectuar los siguientes cambios de variable:

$$\left. \begin{aligned} K_i &= 1 + 6\pi/5 \sum_{i_3=1}^L \sigma_{i_3}^3 q_{i_3}^{e_1}(\sigma_{i_3}) n_{i_3} \frac{\partial n_{i_3}}{\partial x_{i_2}} \quad ; \quad K_i' = 1 + 6\pi/5 \sum_{i_3=1}^L \sigma_{i_3}^3 q_{i_3}^{e_1}(\sigma_{i_3}) n_{i_3} \frac{\partial n_{i_3}}{\partial x_{i_2}} \\ K_i'' &= 1 + 4\pi/3 \sum_{i_3=1}^L \sigma_{i_3}^3 q_{i_3}^{e_1}(\sigma_{i_3}) n_{i_3} \frac{\partial n_{i_3}}{\partial x_{i_2}} - P^{HS}/nKT \end{aligned} \right\} \quad (2.21)$$

$$I_{i_2}(\Phi_{i_2}) = \frac{1}{n_{i_2}} \sum_{i_3=1}^L \sigma_{i_3}^3 q_{i_3}^{e_1}(\sigma_{i_3}) \sigma_{i_3}^3 f_{i_3}^{(e_2)} \int d\sigma_2 f_{i_3}^{(e_1)} \int d\sigma (\sigma \cdot \mathfrak{g}) \otimes (\sigma \cdot \mathfrak{g}) [\Phi_{i_2}' + \Phi_{i_2}' - \Phi_{i_2} - \Phi_{i_2}] \quad (2.22)$$

$$d_i = \frac{P}{T} \left[\beta \left(\frac{\partial \mu_{i_2}}{\partial x_{i_2}} \right)_T - \frac{\partial \ln n_{i_2}}{\partial x_{i_2}} \frac{\partial P}{\partial x_{i_2}} + \frac{\partial \ln T}{\partial x_{i_2}} \left\{ 1 + 4\pi/3 \sum_{i_3=1}^L \sigma_{i_3}^3 q_{i_3}^{e_1}(\sigma_{i_3}) n_{i_3} \frac{\partial n_{i_3}}{\partial x_{i_2}} \right\} \right] \quad (2.23)$$

lo que convierte a (2.20) en la ecuación:

$$\rho_r^{(0)} \left\{ \mathcal{E}_i \cdot \left[\frac{\sigma}{\eta} d_i + \frac{\partial}{\partial x_i} \ln \Gamma (\mathcal{E}_i^2 - 5/2) K_i \right] + 2 \sigma' \eta_i : \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial x_i} K_i' + \frac{1}{2} [\mathcal{E}_i^2 - 7/2] \frac{\partial}{\partial x_i} \ln K_i'' \right\} = \sum_{j=1}^L n_i \eta_j \int_{\mathcal{U}_j} (\varphi_{ij}) \quad (2.24)$$

Como se puede advertir, esta ecuación linealizada difiere de la ecuación desarrollada por Tham y Gubbins [5] en el marco de la teoría convencional de Enskog (SET), pues en lugar del término $\beta(\nabla_i \mu_i)_r$ dentro de la fuerza difusional d_i Tham y Gubbins obtienen:

$$\nabla_i \ln \eta_i + 4\pi/3 \sum_{j=1}^L \sigma_{ij}^3 g_{ij}^{eq}(\sigma_{ij}) \nabla_i \eta_j + 2\pi/3 \sum_{j=1}^L \sigma_{ij}^3 \eta_j \nabla_i g_{ij}^{eq}$$

De igual forma, puede comentarse con respecto a (2.24) que es formalmente idéntica a la obtenida por Lopez de Haro, Cohen y Kincaid [14] en el marco de la teoría revisada de Enskog (RET), salvo que en el término d_i es necesario considerar que la presión tiene contribución de la cola atractiva, esto es $p = p^{HS} + p^c$.

2.3 Solución a la ecuación integral

Las ecuaciones (2.24) forman un conjunto de ecuaciones integrales lineales no homogéneas en \mathcal{Q}_i . Estas ecuaciones son solubles si el término no homogéneo es ortogonal a las soluciones de la ecuación homogénea [34,59]. Ya que las únicas soluciones a las ecuaciones homogéneas son los invariantes colisionales, $m_i, m_i v_i, 1/2 m_i v_i^2$, y además son ortogonales al término no homogéneo de (2.24), permite decir que la ecuación para \mathcal{Q}_i es soluble. Hasta este momento las soluciones están fijas salvo por combinaciones lineales de las soluciones de las ecuaciones homogéneas. Luego,

la solución Φ_i a (2.24) puede ser única si se exige que se satisfagan las siguientes ecuaciones [34,59]:

$$\begin{aligned} \int f_i^{(0)} \Phi_i dV_i &= 0 \\ \sum_{i=1}^2 \int f_i^{(0)} \Phi_i m_i V_i dV_i &= 0 \\ \sum_{i=1}^2 \int f_i^{(0)} \Phi_i [1/2 m_i V_i^2] dV_i &= 0 \end{aligned}$$

pero dado que $f_i = f_i^{(0)} (1 + \Phi_i)$ implican que

$$\left. \begin{aligned} \rho(x,t) &= \int dV_i m_i f_i(x_i, V_i, t) = \int dV_i m_i f_i^{(0)}(x_i, V_i, t) \\ \rho(x,t) U(x,t) &= \sum_{i=1}^2 \int dV_i m_i V_i f_i(x_i, V_i, t) = \sum_{i=1}^2 \int dV_i m_i V_i f_i^{(0)}(x_i, V_i, t) \\ 3/2 n(x,t) kT(x,t) &= \sum_{i=1}^2 \int dV_i 1/2 m_i V_i^2 f_i(x_i, V_i, t) = \sum_{i=1}^2 \int dV_i 1/2 m_i V_i^2 f_i^{(0)}(x_i, V_i, t) \end{aligned} \right\} (2.25)$$

Lo que permite afirmar que las variables introducidas provisionalmente en la maxwelliana local (2.13), se encontraban correctamente definidos (para detalles ver referencias 2,34,37,59).

Ahora bien una vez establecida la existencia y unicidad de las Φ_i , su forma general puede establecerse al observar que el miembro derecho de (2.24) es lineal en Φ_i y que el miembro izquierdo es lineal en los gradientes de cantidades macroscópicas de diferentes ordenes tensoriales. Luego, como el operador integral no puede alterar el orden tensorial ni mezclar gradientes, Φ_i tiene que tener la forma general:

$$\Phi_i = -1/n_i A_i \cdot \frac{\partial \ln T}{\partial x_i} - 1/n_i \vec{D}_i : \frac{\partial U}{\partial x_i} + 1/n_i H_i \frac{\partial U}{\partial x_i} - 1/n_i \sum_{k=1}^L D_i^k \cdot \partial_k \quad (2.26)$$

Desde este punto se siguen los métodos convencionales para obtener los coeficientes de transporte, a base de desarrollar las funciones desconocidas en (2.26) en términos de los polinomios de Sonine [2,34,37]. Aquí solo se esbozará a grandes rasgos el procedimiento descrito por Ferziger y Kaper [34] y por Lopez de Haro, Cohen y Kincaid [14].

Entonces utilizando (2.26) en (2.24) se obtienen cuatro

ecuaciones integrales para las funciones A_i, \bar{B}_i, H_i y D_i^h :

$$\sum_{j=1}^L \frac{v_j^{\alpha_j}}{w_j^{\alpha_j}} I_{1j}(\lambda_i) = \sum_{\alpha=1}^L \sigma_{\alpha}^2 \frac{g_{\alpha}^{\alpha}(\sigma_{\alpha})}{w_{\alpha}^{\alpha}(\sigma_{\alpha})} \int d\epsilon d\psi_{\alpha}(\epsilon, \eta) \odot (\epsilon \cdot \eta) f_{\alpha}^{(\alpha)} f_{\alpha}^{(\alpha)} [\lambda_i^{\alpha} + \lambda_i^{\alpha} - \lambda_i^{\alpha} - \lambda_i^{\alpha}] \quad (2.27a)$$

$$= -\frac{K_{\alpha}^{\alpha}}{w_{\alpha}^{\alpha}} f_{\alpha}^{(\alpha)} (\mathcal{E}^{\alpha} - 5/2) \mathcal{E}_{\alpha}$$

$$\sum_{j=1}^L \frac{v_j^{\alpha_j}}{w_j^{\alpha_j}} I_{1j}(\bar{\omega}) = \sum_{\alpha=1}^L \sigma_{\alpha}^2 \frac{g_{\alpha}^{\alpha}(\sigma_{\alpha})}{w_{\alpha}^{\alpha}(\sigma_{\alpha})} \int d\epsilon d\psi_{\alpha}(\epsilon, \eta) \odot (\epsilon \cdot \eta) f_{\alpha}^{(\alpha)} f_{\alpha}^{(\alpha)} [\bar{B}_i^{\alpha} + \bar{B}_j^{\alpha} - \bar{B}_i^{\alpha} - \bar{B}_j^{\alpha}] \quad (2.27b)$$

$$= -2 \frac{K_{\alpha}^{\alpha}}{w_{\alpha}^{\alpha}} f_{\alpha}^{(\alpha)} \mathcal{E}_{\alpha}^{\alpha}$$

$$\sum_{j=1}^L \frac{v_j^{\alpha_j}}{w_j^{\alpha_j}} I_{1j}(H) = \sum_{\alpha=1}^L \sigma_{\alpha}^2 \frac{g_{\alpha}^{\alpha}(\sigma_{\alpha})}{w_{\alpha}^{\alpha}(\sigma_{\alpha})} \int d\epsilon d\psi_{\alpha}(\epsilon, \eta) \odot (\epsilon \cdot \eta) f_{\alpha}^{(\alpha)} f_{\alpha}^{(\alpha)} [H_i^{\alpha} + H_j^{\alpha} - H_i^{\alpha} - H_j^{\alpha}] \quad (2.27c)$$

$$= -\frac{2}{3} \frac{K_{\alpha}^{\alpha}}{w_{\alpha}^{\alpha}} f_{\alpha}^{(\alpha)} [\mathcal{E}^{\alpha} - 3/2]$$

$$\sum_{j=1}^L \frac{v_j^{\alpha_j}}{w_j^{\alpha_j}} I_{1j}(D^h) = \sum_{\alpha=1}^L \sigma_{\alpha}^2 \frac{g_{\alpha}^{\alpha}(\sigma_{\alpha})}{w_{\alpha}^{\alpha}(\sigma_{\alpha})} \int d\epsilon d\psi_{\alpha}(\epsilon, \eta) \odot (\epsilon \cdot \eta) f_{\alpha}^{(\alpha)} f_{\alpha}^{(\alpha)} [D_i^{\alpha h} + D_j^{\alpha h} - D_i^{\alpha h} - D_j^{\alpha h}] \quad (2.27d)$$

$$= \frac{f_{\alpha}^{(\alpha)}}{w_{\alpha}^{\alpha}} (\delta_{i\alpha} - \rho/\rho) \mathcal{E}_{\alpha}$$

Como los operadores integrales I_{1j} son isotropos en el espacio de las velocidades, de (2.27d) se sigue que A_i, \bar{B}_i, H_i y D_i^h son tensores isotropos en el espacio de las velocidades, esto es:

$$\left. \begin{aligned} A_i(\mathcal{E}_{\alpha}) &= A_i(\mathcal{E}_{\alpha}) \mathcal{E}_{\alpha} \\ \bar{B}_i(\mathcal{E}_{\alpha}) &= B_i(\mathcal{E}_{\alpha}) [\mathcal{E}_{\alpha} \mathcal{E}_{\alpha} - 1/3 \mathcal{E}^{\alpha} \mathbb{I}] \\ H_i(\mathcal{E}_{\alpha}) &= H_i(\mathcal{E}_{\alpha}) \\ D_i^h(\mathcal{E}_{\alpha}) &= D_i^h(\mathcal{E}_{\alpha}) \mathcal{E}_{\alpha} \end{aligned} \right\} (2.28c)$$

Luego considerando las condiciones de unicidad, estas se traducen solamente sobre A_i, H_i y D_i^h de la siguiente forma

$$\left. \begin{aligned} \sum_{\alpha=1}^L \int f_{\alpha}^{(\alpha)} m_{\alpha} \mathcal{E}_{\alpha} A_i d\psi_{\alpha} &= 0 \\ \int f_{\alpha}^{(\alpha)} H_i d\psi_{\alpha} &= 0, \quad \sum_{\alpha=1}^L \int f_{\alpha}^{(\alpha)} m_{\alpha} \mathcal{E}_{\alpha}^{\alpha} H_i d\psi_{\alpha} &= 0 \\ \sum_{\alpha=1}^L \int f_{\alpha}^{(\alpha)} m_{\alpha} \mathcal{E}_{\alpha}^{\alpha} D_i^h d\psi_{\alpha} &= 0 \end{aligned} \right\} (2.28e)$$

Desarrollo de las funciones A_i, B_i, H_i y D_i^h

A fin de obtener expresiones explicitas de las funciones A_i, B_i, H_i y D_i^h , se procede a desarrollarlas a través de

un conjunto completo de polinomios ortogonales, los polinomios de Sonine:

$$\left. \begin{aligned} A_i(\xi_i) &= -\frac{A m_i}{2} \sum_{r=0}^{\infty} a_r^{(i)} S_{3/2}^{(r)} \left(\frac{A m_i \xi_i^2}{2} \right) \\ B_i(\xi_i) &= -\frac{A m_i}{2} \sum_{r=0}^{\infty} b_r^{(i)} S_{3/2}^{(r)} \left(\frac{A m_i \xi_i^2}{2} \right) \\ H_i(\xi_i) &= \sum_{r=0}^{\infty} h_r^{(i)} S_{3/2}^{(r)} \left(\frac{A m_i \xi_i^2}{2} \right) \\ D_i^*(\xi_i) &= \frac{A m_i}{2} \sum_{r=0}^{\infty} d_{i,r}^{(*)} S_{3/2}^{(r)} \left(\frac{A m_i \xi_i^2}{2} \right) \end{aligned} \right\} (2.29)$$

Con las condiciones provenientes de (2.28)

$$\sum_{i=1}^L R_i/\rho \, a_0^{(i)} = 0, \quad h_0^{(i)} = 0, \quad \sum_{i=1}^L a_i/n \, h_i^{(i)} = 0, \quad \sum_{i=1}^L R_i/\rho \, d_{i,0}^{(*)} = 0 \quad (2.30)$$

Para determinar los coeficientes $a_r^{(i)}$, $b_r^{(i)}$, $h_r^{(i)}$ y $d_{i,r}^{(*)}$ se substituyen las ecuaciones (2.29) en las ecuaciones (2.26) y se multiplican las ecuaciones resultantes por $S_{3/2}^{(p)}$, $S_{3/2}^{(p)}$, $S_{3/2}^{(p)}$, $S_{3/2}^{(p)}$ respectivamente. Luego, integrando ambos lados de las ecuaciones con respecto a v_i y utilizando las propiedades de ortonormalidad de los polinomios de Sonine, se obtiene un sistema de ecuaciones lineales en los coeficientes buscados. Posteriormente, implementando transformaciones de escala [7, 14], las ecuaciones para los coeficientes pueden expresarse en forma similar a las ecuaciones correspondientes para mezclas de esferas duras multicomponentes diluidas. Además a fin de obtener resultados prácticos, siguiendo a Lopez de Haro, Cohen y Kincaid [14], se restringen el número de polinomios de Sonine en los desarrollos de (2.29), conviniéndose que para obtener lo que se conoce como la N-ésima aproximación de Enskog se toman en cuenta solo N polinomios de Sonine, de tal forma que r corre de 0 a N-1 en las sumas de (2.29).

Entonces utilizando las expresiones convencionales para las integrales paréntesis (bracket integrals) [34]

$$[F, \bar{G}]'_{ij} = \frac{\sigma_i^* \sigma_j^*}{n_i^* n_j^*} \int d\mathbf{e} d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 f_i^{*(e)} f_j^{*(e)} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_1) \otimes (\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_2) \bar{G}_i (F_i - F_i')$$

$$[F, \bar{G}]''_{ij} = \frac{\sigma_i^* \sigma_j^*}{n_i^* n_j^*} \int d\mathbf{e} d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 f_i^{*(e)} f_j^{*(e)} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_1) \otimes (\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}_2) f_i (F_i - F_i')$$

se obtiene [14, 34]:

a) Coeficientes $a_{ij}^{(c)}$:

$$\sum_{j=1}^N \sum_{q=0}^{N-1} \Lambda_{ij}^{pq} \alpha_q^{(c)} = \frac{1}{5k} \frac{n_i^*}{n_j^*} \delta_{pq} \quad (i=1, 2, \dots, L \text{ y } p=0, 1, \dots, N-1) \quad (2.31)$$

donde

$$\Lambda_{ij}^{pq} = \frac{8(m_1 m_2)^{1/2}}{75 k^2 \pi} \left\{ \delta_{ij} \sum_{r=1}^L \frac{n_r^* n_r^*}{n_i^*} [S_{3/2}^{(p)}(\mathbb{W}^2), S_{3/2}^{(q)}(\mathbb{W}^2)]'_{ij} + \frac{n_i^* n_j^*}{n_i^*} [S_{3/2}^{(p)}(\mathbb{W}^2)]''_{ij} \right\}$$

y $n_i^* = n_i K_i$ $\sigma_{ij}^* = g_{ij}^*(\sigma_{ij}) (K_i K_j)^{-1/2} \sigma_{ij}^2$ $f_i^{*(e)} = n_i^* \left[\frac{\Delta m_i}{2\pi} \right]^{3/2} e^{i\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}} \left[\frac{\Delta m_i \sigma_i^2}{2} \right]$

b) Coeficientes $b_{ij}^{(c)}$:

$$\sum_{j=1}^N \sum_{q=0}^{N-1} H_{ij}^{pq} b_q^{(c)} = 2/\beta \frac{n_i^*}{n_j^*} \delta_{pq} \quad (i=1, 2, \dots, L \text{ y } p=0, 1, \dots, N-1) \quad (2.32)$$

donde

$$H_{ij}^{pq} = \frac{2/\beta}{5} \left\{ \delta_{ij} \sum_{r=1}^L \frac{n_r^* n_r^*}{n_i^*} [S_{3/2}^{(p)}(\mathbb{W}^2)]''_{ij} + \frac{n_i^* n_j^*}{n_i^*} [S_{3/2}^{(p)}(\mathbb{W}^2)]''_{ij} \right\}$$

y $n_i^* = n_i K_i'$ $\sigma_{ij}^* = g_{ij}^*(\sigma_{ij}) (K_i' K_j')^{-1/2} \sigma_{ij}^2$

c) Coeficientes $h_{ij}^{(c)}$:

$$\sum_{j=1}^N \sum_{q=0}^{N-1} \Gamma_{ij}^{pq} h_q^{(c)} = \frac{1}{n_i^*} K_i' \delta_{pq} \quad (i=1, 2, \dots, L \text{ y } p=0, 1, \dots, N-1) \quad (2.33)$$

donde

$$\Gamma_{ij}^{pq} = \delta_{ij} \sum_{r=1}^L \frac{n_r^* n_r^*}{n_i^*} [S_{1/2}^{(p)}(\mathbb{W}^2), S_{1/2}^{(q)}(\mathbb{W}^2)]'_{ij} + \frac{n_i^* n_j^*}{n_i^*} [S_{1/2}^{(p)}(\mathbb{W}^2), S_{1/2}^{(q)}(\mathbb{W}^2)]''_{ij}$$

y $n_i^* = n_i$ $\sigma_{ij}^* = g_{ij}^*(\sigma_{ij}) \sigma_{ij}^2$

d) Coeficientes $d_{ij}^{(b)}$:

$$\sum_{j=1}^N \sum_{q=0}^{N-1} \Lambda_{ij}^{pq} d_{jq}^{(b)} = \frac{8}{5k} (\delta_{ik} - \rho_i/\rho) \delta_{pq} \quad (i=1, 2, \dots, L \text{ y } p=0, 1, \dots, N-1) \quad (2.34)$$

donde los $\Lambda_{ij}^{(n)}$ corresponden a los descritos para $a^{(i)}$, salvo que

$$n_i^{**} = n_i \quad \sigma_{ij}^{**} = g_{ij}^{**}(\sigma_{ij}) \sigma_{ij}^{**}$$

Para finalizar, es conveniente mencionar que las integrales de paréntesis necesarias para calcular los coeficientes $a_v^{(i)}, b_v^{(i)}, d_{i,v}^{(n)}$ antes descritos, se encuentran en el libro de Ferziger y Kaper [34] basados en trabajos de Mason [60], aunque solo hasta la tercera aproximación de Enskog. Las correspondientes integrales para $h_v^{(i)}$ y $N=3$ se encuentran descritas por Lopez de Haro et al. [14]. Para ordenes superiores (en especial hasta la décima aproximación) se encuentran en el trabajo de Lindenfeld y Shizgal [35].

4.4 Expresiones para los coeficientes de Transporte

De las expresiones de los flujos de masa, momento y energía, de la solución f_i a primer orden en los gradientes obtenida en la sección anterior, así como de un poco de álgebra, se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\mathbb{J}_i^{(1)} = -\rho_i / \eta \left[\sum_{j=1}^3 d_{i,j}^{(1)} \mathbb{J}_j - \alpha_i^{(1)} \frac{\partial \ln T}{\partial x_i} \right] \quad (2.35)$$

$$\begin{aligned} \overline{\mathbb{P}}_i^{(1)} = & - \left[\sum_{j=1}^3 (1 + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 \rho_{b_j} M_{ij} g_{ij}^{**}(\sigma_{ij})) \frac{\partial \ln T}{\partial x_j} \sum_{j=1}^3 (\frac{\partial \ln T}{\partial x_j})^{1/2} \eta_j g_{ij}^{**}(\sigma_{ij}) \right] \frac{\partial \mathbb{J}_i^{(1)}}{\partial x_i} - \\ & - \left[\frac{1}{4} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 (\frac{\partial \ln T}{\partial x_j})^{1/2} \eta_j \sigma_{ij}^{**} g_{ij}^{**}(\sigma_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \rho_{b_j} M_{ij} g_{ij}^{**}(\sigma_{ij}) \frac{\partial}{\partial x_j} b_i^{(1)} \right] \left[\frac{\partial \mathbb{J}_i^{(1)}}{\partial x_i} \right] \mathbb{I} \quad (2.36) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbb{J}_q^{(1)} = & - \frac{3}{4} \frac{1}{\eta} \sum_{j=1}^3 (1 + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 \rho_{b_j} M_{ij} g_{ij}^{**}(\sigma_{ij})) \eta_i (\alpha_i^{(1)} \frac{\partial \ln T}{\partial x_i} - \sum_{j=1}^3 d_{i,j}^{(1)} \mathbb{J}_j) - \\ & - \frac{1}{2} \frac{1}{\eta} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 (\frac{\partial \ln T}{\partial x_j})^{1/2} \eta_j \sigma_{ij}^{**} g_{ij}^{**}(\sigma_{ij}) \frac{\partial \ln T}{\partial x_j} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \rho_{b_j} (M_{ij} - M_{ik}) g_{ij}^{**}(\sigma_{ij}) \mathbb{J}_k^{(1)} / \eta_c + \frac{5}{2} \frac{1}{\eta} \sum_{j=1}^3 (1 + \sum_{j=1}^3 \rho_{b_j} g_{ij}^{**}(\sigma_{ij})) \mathbb{J}_j^{(1)} / \eta_j \quad (2.37) \end{aligned}$$

donde $b_{ij} = -\frac{3}{2} \frac{\eta_j \sigma_{ij}^3}{\rho}$ y $\frac{\partial \mathbb{J}_i^{(1)}}{\partial x_i}$ es el tensor de torsión sin traza.

Es importante notar que aunque los flujos solo dependen

de los coeficientes:

$$Q_i^{(c)}, Q_i^{(c')}, b_i^{(c)}, d_{i,o}^{(c)}, d_{i,z}^{(c)}, h_i^{(c)}$$

la determinación de estos involucra en principio todos los coeficientes:

$$Q_r^{(c)}, b_r^{(c')}, d_{i,r}^{(c')}, h_r^{(c')}$$

como se puede ver por (2.31)-(2.34).

Las expresiones explícitas de los coeficientes de transporte se obtienen al comparar los flujos calculados, con los flujos de las ecuaciones fenomenológicas:

a) viscosidad:

Al comparar (2.36) y su contribución a orden cero con

el tensor [61]

$$\overline{\overline{P}}^{(0)} = p \overline{\overline{I}} - 2 \eta \frac{\partial v_i^a}{\partial x_i^a} - \kappa \left[\frac{\partial v_i^a}{\partial x_i^a} \cdot \overline{\overline{C}} \right] \cdot \overline{\overline{I}}$$

se obtiene:

$$\eta = 1/2 \sum_{c=1}^L (1 + 1/5 \sum_{j=1}^L \rho b_{ij} M_{ij} g_{ij}^{cs}(\sigma_{ij})) \frac{n_i}{\rho n} b_i^{(c)} + 1/15 \sum_{c=1}^L \sum_{j=1}^L \left(\frac{2\pi \mu_{ij}}{\beta} \right)^{1/2} n_i n_j \sigma_{ij}^4 g_{ij}^{cs}(\sigma_{ij}) \quad (2.38)$$

$$\begin{aligned} \kappa = 1/4 \sum_{c=1}^L \sum_{j=1}^L \left(\frac{2\pi \mu_{ij}}{\beta} \right)^{1/2} n_i n_j \sigma_{ij}^4 g_{ij}^{cs}(\sigma_{ij}) + \\ + 1/2 \sum_{c=1}^L n_i n_j \left[\sum_{j=1}^L \rho b_{ij} M_{ij} g_{ij}^{cs}(\sigma_{ij}) \right] h_i^{(c)} \quad (2.39) \end{aligned}$$

Tham y Gubbins (SET, [53]), Karkheck y Stell (RET, [163]) y Lopez de Haro, Cohen y Kincaid (RET, [143]) han obtenido resultados muy similares, salvo que

$$g_{ij}^{cs}(\sigma_{ij}) = \chi_{ij}^{HS}(\sigma_{ij})$$

b) Difusión

La expresión fenomenológica del flujo de masa (relativo al centro de masa local) bajo las condiciones de $\overline{\overline{F}}_i = 0$ y $\frac{\partial \rho}{\partial x^a} = 0$ es [62]:

$$\overline{\overline{J}}_{c,i}^{(0)} = - \sum_{j=1}^L (1 - S_{ji}) D_{ij} m_j \frac{\partial v_j^a}{\partial x_i^a} - \rho D_i^T \frac{\partial v_i^a}{\partial x_i^a}$$

Dado que $\partial P/\partial x = 0$, solo L de los L+1 gradientes $\partial n_i/\partial x$ y $\partial T/\partial x$ son independientes. La ecuación anterior se ha escrito de tal forma que todos los gradientes que ocurren en ella son independientes. Aunque no explícitamente indicado los coeficientes de difusión dependen de la elección de la especie química (L), en el caso de soluciones L se identifica con el disolvente. Entonces, a fin de encontrar los coeficientes de difusión se substituye (2.23) en (2.35) y se obtiene:

$$J_i^{(1)} = -P/\partial n_i \left\{ \sum_{j=1}^L d_{ij}^{(1)}/n \left[\sum_{k=1}^L \beta n_k \left(\frac{\partial H_j}{\partial n_i} \right) \frac{\partial n_j}{\partial x} + n_j (\delta_{jk} + \rho b_{jk}) M_{jk} g_{ij}^{*}(\sigma_{ij}) \right] \frac{\partial n_j}{\partial x} \right\} - \alpha_i^{(1)} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.40)$$

En esta ecuación los $\partial n_i/\partial x$ no son independientes, pero gracias a la condición mencionada, $\partial P/\partial x = 0$, y por la definición de presión se obtiene

$$\frac{\partial n_i}{\partial x} = - \sum_{k=1}^L (1 - S_{ki}) P/n_i \frac{\partial n_k}{\partial x} - \frac{1}{P} \left\{ \sum_{j=1}^L \sum_{k=1}^L n_i (\delta_{ij} + \rho b_{ij}) M_{ij} g_{ij}^{*}(\sigma_{ij}) + \frac{1}{k} \frac{\partial P}{\partial T} \right\} \frac{\partial T}{\partial x}$$

donde $P_i = \sum_{j=1}^L \beta n_j \left(\frac{\partial H_j}{\partial n_i} \right)_{T, n_{k \neq i}} = \sum_{j=1}^L E_{ji}$

Luego, eliminando $\partial n_k/\partial x$ de (2.40) se logra:

$$J_i^{(1)} = -P/\partial n_i \left\{ \sum_{j=1}^L (1 - S_{ji}) \left[d_{ij}^{(1)} (E_{kj} - P_j/P_k E_{ki}) \right] \frac{\partial n_j}{\partial x} - \rho/\partial n_i \left\{ \sum_{k=1}^L d_{ik}^{(1)}/n \left[\sum_{j=1}^L (n_k (\delta_{kj} + \rho b_{kj}) M_{kj} g_{ij}^{*}(\sigma_{ij})) - E_{ki}/P_k \sum_{p=1}^L n_p (\delta_{pj} + \rho b_{pj}) M_{pj} g_{ij}^{*}(\sigma_{pj})) \right] - E_{ji}/P_k \frac{\partial P}{\partial T} \right\} \frac{\partial T}{\partial x} \right\}$$

donde al comparar con el flujo fenomenológico, se obtienen los coeficientes de difusión:

$$D_{ij} = \frac{P_i \beta}{2 n_j n_i} \sum_{k=1}^L d_{ik}^{(1)} \left[n_k \left(\frac{\partial H_k}{\partial n_j} \right)_T - P_j/P_k n_k \left(\frac{\partial H_k}{\partial n_i} \right)_T \right] \quad (2.41)$$

y

$$D_T = \frac{P_i}{2 \Delta P} \left\{ \sum_{k=1}^L d_{ik}^{(1)}/n \left[\sum_{j=1}^L (n_k (\delta_{kj} + \rho b_{kj}) M_{kj} g_{ij}^{*}(\sigma_{kj})) - \frac{\beta n_k}{P_k} \sum_{p=1}^L n_p (\delta_{pj} + \rho b_{pj}) M_{pj} g_{ij}^{*}(\sigma_{pj})) \right] - \frac{E_{ki}}{P_k} \frac{\partial P}{\partial T} \right\} - \alpha_i^{(1)} \quad (2.42)$$

Ecuaciones similares se han obtenido por Lopez de Haro et al. [14] y Kincaid [63] en el caso de esferas duras donde $q_{ij}^{eq}(\sigma_{ij}) = \gamma_{ij}^{HS}(\sigma_{ij})$

c) Conductividad Térmica

Siguiendo el procedimiento de Lopez de Haro et al [14] se iguala forma se puede ver que:

$$\lambda = 5/4 k \sum_{i,j} \left(1 + 12/5 \sum_{k,l} \rho b_{ij} M_{ij} M_{kl} q_{ij}^{eq}(\sigma_{ij}) \right) \frac{\eta_i}{\eta_j} \left(\alpha_{ij}^{(k)} - \frac{\partial}{\partial r_{ij}} d_{i,j}^{(k)} \frac{d}{k} \right) + 1/3 k \sum_{i,j} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial \rho_{ij}}{\partial} \right)^{1/2} \frac{\partial_{i,j}^{(k)}}{\partial_{i,j}^{(l)}} \sigma_{ij}^k q_{ij}^{eq}(\sigma_{ij}) \quad (2.43)$$

donde λ se define por [61]:

$$\mathbb{J}_q^{Fen} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z_1} \quad \text{y} \quad d_k^{Th} = d_k^{Th} \frac{\partial \ln T}{\partial z_1}, \quad \sum_{k,l} d_{i,j}^{(k)} \frac{d}{k} = \alpha_{ij}^{(k)} \frac{\partial \ln T}{\partial z_1}$$

(2.43) es una fórmula similar a la de Lopez de Haro et al [14], pero al igual que en los casos anteriores con $q_{ij}^{eq}(\sigma_{ij}) = \gamma_{ij}^{HS}(\sigma_{ij})$.

Como se puede observar en las fórmulas obtenidas para los coeficientes de transporte existe un problema común, que impide efectuar cálculos numéricos explícitos con ellas, y este es que no se cuenta en la actualidad con valores de las funciones de distribución de pares evaluadas en contacto, para potenciales que puedan modelar las interacciones entre las partículas de un fluido real (por ejemplo L-J), además de necesitarse para el caso de la difusión la derivada del potencial químico. Este es un problema difícil de resolver por el momento, por la carencia de estudios utilizando dinámica molecular en sistemas multicomponentes densos, que probablemente desaparecerá al incrementarse trabajos de este tipo, como el recién publicado de Hoheisel y Lucas [74].

3. DESCRIPCIÓN CERCANA AL EQUILIBRIO Y EQUILIBRIO

Como se señaló en el capítulo primero, el que aparece en la ecuación (1.5) la cerradura

$$G_{ij}(Y_1, X_1, t) = g_{ij}(r_1, r_2, l(n_1)) \quad (3.1)$$

donde G_{ij} es la función de correlación total de dos partículas y g_{ij} es la función de distribución de pares completa (caroso mas cola), necesita ser investigada con mayor profundidad. En equilibrio (3.1) es exacta sin contar la correlación de las velocidades, lo que no ocurre en el caso de KVT I. Por lo tanto es natural explorar algunas de las consecuencias de KVT II en estados muy cercanos al equilibrio total. Otro punto importante es investigar las posibilidades de KVT II para obtener la distribución de equilibrio, cuando el sistema se encuentra sujeto a un campo externo estacionario. Este tipo de análisis ha mostrado [13] que RET es consistente con la teoría mecánico estadística de equilibrio, mientras que SET no, evidenciándose con mayor fuerza la superioridad de RET sobre SET.

Un aspecto importante en el desarrollo de una teoría y que además aumenta su confiabilidad, radica en su relación con otras teorías desarrolladas por métodos distintos. Por tal motivo el objetivo de este capítulo es explorar las características de KVT II cerca del equilibrio (en el sentido de Zwanzig [70]), en el equilibrio y su relación con otras formulaciones. La organización del capítulo es como sigue: En la primera sección se obtendrá una ecuación linearizada para KVT II en sistemas cercanos al equilibrio total y en la segunda sección se mostrará que KVT II genera en forma analoga a RET, la distribución de equilibrio correcta para el potencial estudiado

cuando el sistema se somete a campos externos estacionarios.

3.1 Ecuación Linearizada Para Sistemas Cercanos al Equilibrio.

Para obtener la ecuación linearizada para KVT II en sistemas cercanos al equilibrio total, es necesario substituir en la ecuación (1.5) la ecuación:

$$f_i(n_i, v_i, t) = f_i^{eq} + h_i(n_i, v_i, t) \quad (3.2)$$

El procedimiento para linearizar la ecuación cinética para sistemas cercanos al equilibrio, que corresponde a efectuar un desarrollo alrededor del estado de equilibrio espacialmente uniforme [70], comparte un algebra similar a la empleada para linearizar la ecuación cinética en sistemas que presentan pequeños gradientes y que se desarrolló con detalle en el capítulo anterior, salvo que ahora es necesario considerar que los desarrollos de la densidad y de la función de distribución de pares se expresan por:

$$y \left. \begin{aligned} \int d v_i f_i(x_1, v_i, t) &= n_i + \int d v_i h_i(x_1, v_i, t) = n_i + S n_i \\ g_{ij}(x_1, x_2 | v_{ij}) &= g_{ij}^{eq} + \frac{1}{T_{ij}} \int d x' S n_2(x') \frac{\delta g_{ij}(x_1, x_2 | v_{ij})}{\delta n_2(x', t)} \end{aligned} \right\} (3.3)$$

por lo tanto aquí solo se presentarán los rasgos mas sobresalientes de la derivación. Entonces, efectuando la substitución mencionada y considerando (3.3) se obtiene:

a) Término de arrastre

$$[\partial_t + v_i \cdot \frac{\partial}{\partial x_i}] h_i = \quad (3.4)$$

b) Término de campo promedio

$$- \beta f_i^{eq} \sigma_i \cdot \sum_{j=1}^2 \int d x_2 S n_j(x_2) g_{ij}^{eq}(r_{12}) \frac{\partial g_{ij}}{\partial x_i} - \\ - \beta f_i^{eq} \sigma_i \cdot \sum_{j=1}^2 n_j \int d x_2 \frac{\partial g_{ij}^{eq}(r_{12})}{\partial x_i} \frac{1}{T_{ij}} \int d x' S n_c(x') \frac{\delta g_{ij}(x_1, x_2 | v_{ij})}{\delta n_c(x', t)} \quad (3.5)$$

c) Término de colisión

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^3 \sigma_{ij}^2 g_{ij}^{\epsilon_0}(\sigma_{ij}) \int d v_2 \int d \epsilon (\epsilon \cdot \eta) \otimes (\epsilon \cdot \eta) [f_i^{\epsilon_0} h_i(x_1, v_1, \epsilon) - f_j^{\epsilon_0} h_j(x_1, v_1, \epsilon) + \\ & + f_i^{\epsilon_0} h_i(x_1 + \sigma_{ij} \epsilon, v_1', \epsilon) - f_j^{\epsilon_0} h_j(x_1 - \sigma_{ij} \epsilon, v_1', \epsilon)] + \\ & + \sum_{j=1}^3 \sigma_{ij}^2 f_i^{\epsilon_0} \int d v_2 f_j^{\epsilon_0} \int d \epsilon (\epsilon \cdot \eta) \otimes (\epsilon \cdot \eta) \left\{ \frac{1}{\sigma_{ij}} \int d x' \delta n_{\epsilon}(x') \frac{\delta g_{ij}(x_1, x_1 + \sigma_{ij} \epsilon)}{\delta n_{\epsilon}^2(x_1, \epsilon)} - \right. \\ & \left. - \frac{1}{\sigma_{ij}} \int d x' \delta n_{\epsilon}(x') \frac{\delta g_{ij}(x_1, x_1 + \sigma_{ij} \epsilon)}{\delta n_{\epsilon}^2(x_1, \epsilon)} \right\} \quad (3.6) \end{aligned}$$

Para obtener estos tres términos se han utilizado las definiciones, aproximaciones y ecuaciones descritas en el capítulo 2 y presentadas a lo largo de las ecuaciones (2.2) a (2.14), pero teniendo en cuenta (3.2) y (3.3).

$$\begin{aligned} & \text{El último término de (3.6) puede escribirse como:} \\ & \sum_{j=1}^3 \sigma_{ij}^2 f_i^{\epsilon_0} \int d v_2 f_j^{\epsilon_0} \int d \epsilon (\epsilon \cdot \eta) \otimes (\epsilon \cdot \eta) \sum_{k=1}^3 \int d x' \delta n_{\epsilon}(x') \int d s \frac{\delta g_{ij}(x_1, x_1 + s)}{\delta n_{\epsilon}^2(x_1, \epsilon)} [\delta(s - \sigma_{ij} \epsilon) - \\ & - \delta(s + \sigma_{ij} \epsilon)] = \\ & = - f_i^{\epsilon_0} \mathcal{E}_i \cdot \sum_{j=1}^3 n_j \int d x' \delta n_{\epsilon}(x') \int d s \frac{\delta g_{ij}(x_1, \epsilon)}{\delta n_{\epsilon}^2(x_1, \epsilon)} \mathcal{E} \delta(\sigma_{ij} - s) \quad (3.7) \end{aligned}$$

donde se han utilizado los procedimientos para obtener la ecuación (2.15). Escribiendo todos los términos de arrastre, campo promedio y colisión juntos, y considerando a (3.7) se tiene:

$$\begin{aligned} & [\partial_t + v_1 \cdot \frac{\partial}{\partial x_1}] h_i(x_1, v_1, \epsilon) = \sum_{j=1}^3 \sigma_{ij}^2 g_{ij}^{\epsilon_0}(\sigma_{ij}) \int d v_2 \int d \epsilon (\epsilon \cdot \eta) \otimes (\epsilon \cdot \eta) [f_i^{\epsilon_0} h_i(x_1, v_1, \epsilon) - \\ & - f_j^{\epsilon_0} h_j(x_1, v_1, \epsilon) + f_i^{\epsilon_0} h_i(x_1 + \sigma_{ij} \epsilon, v_1', \epsilon) - f_j^{\epsilon_0} h_j(x_1 - \sigma_{ij} \epsilon, v_1', \epsilon)] - \\ & - f_i^{\epsilon_0} \mathcal{E}_i \cdot \sum_{j=1}^3 n_j \int d x' \delta n_{\epsilon}(x') \int d s \frac{\delta g_{ij}(x_1, \epsilon)}{\delta n_{\epsilon}^2(x_1, \epsilon)} \mathcal{E} \delta(\sigma_{ij} - s) - \\ & - \beta f_i^{\epsilon_0} \mathcal{E}_i \cdot \frac{1}{\sigma_{ij}} \int d x_2 \delta n_{ij}(x_2) g_{ij}^{\epsilon_0}(r_{ij}) \frac{\partial g_{ij}^{\epsilon_0}(r_{ij})}{\partial x_1} - \\ & - \beta f_i^{\epsilon_0} \mathcal{E}_i \cdot \sum_{j=1}^3 n_j \int d x_2 \frac{\partial g_{ij}^{\epsilon_0}(r_{ij})}{\partial x_1} \frac{1}{\sigma_{ij}} \int d x' \delta n_{\epsilon}(x') \frac{\delta g_{ij}(x_1, x_1 + \sigma_{ij} \epsilon)}{\delta n_{\epsilon}^2(x_1, \epsilon)} \quad (3.8) \end{aligned}$$

El segundo y el último término pueden ser escritos en la forma:

$$- f_i^{\epsilon_0} \mathcal{E}_i \cdot \left\{ \sum_{j=1}^3 \int d x' \delta n_{\epsilon}(x') n_j \int d s \frac{\delta g_{ij}(x_1, x_1 + \sigma_{ij} \epsilon)}{\delta n_{\epsilon}^2(x_1, \epsilon)} \frac{\partial g_{ij}^{\epsilon_0}}{\partial x_1} \right\} \quad (3.9)$$

al utilizar las ecuaciones

$$f_{ij}^M = f_{ij}^{MS} f_{ij}^{\epsilon} + f_{ij}^{MS} + f_{ij}^{\epsilon}, \quad f_{ij}^{MS} = [e^{\beta \mathcal{P}_{ij}} f_{ij}^{M'} - f_{ij}^{\epsilon} e^{\beta \mathcal{P}_{ij}}] e^{-\beta \mathcal{P}_{ij}}$$

como se emplean en los desarrollos de (2.16) a (2.17).

Ahora bien, si en la ecuación (3.9) se reduce la

derivada funcional como se realiza para lograr (2.19), se obtiene:

$$-f_i^{\epsilon_0} \mathcal{E}_1 \cdot \left\{ \int_{x_{i,1}}^x d x_{i,2} S \eta_c(x_{i,2}) \left[-\frac{\partial}{\partial x_{i,1}} (c_{i,2} - f_{i,2}^{\epsilon_0}) - \frac{\partial}{\partial x_{i,1}} f_{i,2}^{\epsilon_0} (v_{i,2} - 1) \right] \right\}$$

Este término puede manipularse algebraicamente para obtener

$$-f_i^{\epsilon_0} \mathcal{E}_1 \cdot \left\{ \int_{x_{i,1}}^x d x_{i,2} S \eta_c(x_{i,2}) \left[\frac{\partial}{\partial s} c_{i,2}(s) + \beta g_{i,2}^{\epsilon_0}(s) \frac{\partial}{\partial s} \Phi_i^{HS} + \beta g_{i,2} \frac{\partial}{\partial s} f_{i,2}^{\epsilon_0} \right] \right\}, \quad s = x_{i,2}$$

Luego si este último término a través de (3.9), se substituye en (3.8) se obtiene la ecuación:

$$\begin{aligned} & [D_t + v_{i,2} \cdot \frac{\partial}{\partial x_{i,2}}] h_c(x_{i,1}, v_{i,2}, t) = \int_{x_{i,1}}^x \sigma_{i,2}^2 g_{i,2}^{\epsilon_0}(\sigma_{i,2}) \int d v_2 \int d \epsilon (\epsilon \cdot \mathbb{T}) \odot (\epsilon \cdot \mathbb{T}) [f_3^{\epsilon_0} h_c(x_{i,1}, v_1, t) - \\ & - f_3^{\epsilon_0} h_c(x_{i,1}, v_1, t) + f_i^{\epsilon_0} h_1(x_{i,1} + \sigma_{i,1} \epsilon, v_2', t) - f_i^{\epsilon_0} h_1(x_{i,1} - \sigma_{i,1} \epsilon, v_2, t)] - \\ & - f_i^{\epsilon_0} \mathcal{E}_1 \cdot \left[\int_{x_{i,1}}^x d x_{i,2} S \eta_c(x_{i,2}) \left[\frac{\partial}{\partial s} c_{i,2} + \beta g_{i,2}^{\epsilon_0} \frac{\partial}{\partial s} \Phi_i^{HS} \right] \right] \end{aligned} \quad (3.10)$$

donde el último término puede simplificarse por las propiedades de Φ_i^{HS} a:

$$f_i \mathcal{E}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial x_{i,1}} \left\{ \int_{x_{i,1}}^x d x_{i,2} S \eta_c(x_{i,2}) [c_{i,2} - g_{i,2}^{\epsilon_0}(\sigma_{i,2}) \odot (\sigma_{i,2} - v_{i,2})] \right\}$$

tomando esto en cuenta y substituyendo en (3.8) se obtiene finalmente:

$$\begin{aligned} & [D_t + v_{i,2} \cdot \frac{\partial}{\partial x_{i,2}}] h_c(x_{i,1}, v_{i,2}, t) = \int_{x_{i,1}}^x \sigma_{i,2}^2 g_{i,2}^{\epsilon_0}(\sigma_{i,2}) \int d v_2 \int d \epsilon (\epsilon \cdot \mathbb{T}) \odot (\epsilon \cdot \mathbb{T}) [f_3^{\epsilon_0} h_c(x_{i,1}, v_1, t) - \\ & f_3^{\epsilon_0} h_c(x_{i,1}, v_1, t) + f_i^{\epsilon_0} h_1(x_{i,1} + \sigma_{i,1} \epsilon, v_2', t) - f_i^{\epsilon_0} h_1(x_{i,1} - \sigma_{i,1} \epsilon, v_2, t)] + f_i^{\epsilon_0} v_{i,1} \cdot \frac{\partial}{\partial x_{i,1}} \\ & \int_{x_{i,1}}^x d x_{i,2} d v_2 h_c(x_{i,2}, v_2, t) [c_{i,2}(v_{i,2}) - g_{i,2}^{\epsilon_0}(\sigma_{i,2}) \odot (\sigma_{i,2} - v_{i,2})] \end{aligned} \quad (3.11)$$

Esta ecuación es similar a las obtenidas por Lebowitz, Percus y Sykes [26] y Blum y Lebowitz [64] para fluidos monocomponentes, desarrolladas en el marco de respuesta lineal utilizando el formalismo de Zwanzig [71]. De igual forma (3.11) generaliza la ecuación desarrollada por Ernst y van Beijeren [72] para RET monocomponente y corresponde a un caso límite (fluctuaciones térmicas de longitud de onda y frecuencia finita) de las ecuaciones desarrolladas por Mazenko y Yip [65], también

en fluidos monocomponentes. Recientemente, Sung y Dahler [25] utilizando el método de los operadores de proyección de Mori y Zwanzig [73] obtuvieron para mezclas, una ecuación idéntica a (3.11) [76].

3.2 Distribución en Equilibrio

El objetivo de esta sección es mostrar que KVT II genera la distribución de equilibrio correcta en un sistema multicomponente, cuando se encuentra bajo la influencia de un campo estacionario externo. Para lograr esto considerese que la ecuación cinética de KVT II tiene como solución estacionaria de equilibrio bajo campos externos a:

$$f_i^s(x_i, v_i, t) = n_i(x) \left[\frac{\beta m_i}{2\pi} \right]^{3/2} \exp \left\{ -\frac{\beta m_i v_i^2}{2} \right\}$$

Luego substituyendola en la ecuación cinética junto con $\partial f / \partial t = 0$ se obtiene:

a) Término de arrastre

$$f_i^s v_i \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial x_i} \ln n_i + \beta \frac{\partial}{\partial x_i} \bar{\Phi}_i(x_i) \right\}$$

donde el campo externo se obtiene a través del potencial $\bar{\Phi}_i(r)$

b) Término de campo promedio

$$-\beta f_i^s v_i \cdot \frac{\partial}{\partial x_i} \int d x_2 n_j(x_2) g_{ij}(x_1, x_2 | n_{\nu}) \frac{\partial}{\partial x_i} \bar{\Phi}_i(x_i)$$

c) Término de colisión

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \sigma_{ij}^2 \int d\epsilon d v_2 d x_2 \odot (\epsilon \cdot v) (\epsilon \cdot v) f_i^s(x_1, v_1) f_j^s(x_2, v_2) g_{ij}(x_1, x_2 | n_{\nu}) \left[\delta(x_2 - (x_1 + \sigma_{ij}\epsilon)) - \delta(x_2 - (x_1 - \sigma_{ij}\epsilon)) \right]$$

Si en este término se efectúa un cambio de variable en la segunda integral ($\epsilon^* = -\epsilon$) y se efectúa la integral con respecto a v_2 se obtiene:

$$-f_i^s \frac{\partial}{\partial x_i} \sigma_{ij}^2 \int d x_2 d\epsilon \cdot v_2 \delta(x_2 - x_1 + \sigma_{ij}\epsilon) g_{ij}(x_1, x_2 | n_{\nu}) n_j(x_2)$$

Luego integrando las partes angulares de \mathcal{C} y tomando en cuenta que

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} f_{i_3}^{MHS} = \hat{\mathbf{x}} \delta(\sigma_{i_3} - \mathbf{s})$$

se obtiene:

$$f_{i_3}^s \Psi_{i_3} \cdot \frac{1}{\sum_{j=1}^3} \int d\mathbf{x}_2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_2} f_{i_3}^{MHS}(r_{i_3}) g_{i_3}(x_1, x_2 | N_{i_3}) n_3(x_2)$$

Juntando todos los términos, esto es el de arrastre, campo promedio y colisional se obtiene

$$\Psi_{i_3} \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_i} \ln n_i + \beta n_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_i} \bar{\mathcal{E}}_i \right\} = - \Psi_{i_3} \cdot \left\{ \beta \frac{1}{\sum_{j=1}^3} \int d\mathbf{x}_2 n_3(x_2) g_{i_3}(x_1, x_2 | N_{i_3}) \frac{\partial f_{i_3}^s}{\partial \mathbf{x}_i} - \frac{1}{\sum_{j=1}^3} \int d\mathbf{x}_2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_2} f_{i_3}^{MHS} g_{i_3}(x_1, x_2 | N_{i_3}) n_3(x_2) \right\} \quad (3.12)$$

Esta ecuación (3.12), puede ser reorganizada de acuerdo a dos propiedades que son:

$$f_{i_3}^{MHS'} = e^{\beta \mathcal{Q}_{i_3}} f_{i_3}^{M'} - f_{i_3}^e e^{\beta \mathcal{Q}_{i_3}} \quad \text{y} \quad -\beta \mathcal{Q}_{i_3}' = e^{\beta \mathcal{Q}_{i_3}} f_{i_3}^{e'}$$

lo que produce al substituirse en (3.12) la ecuación

$$\Psi_{i_3} \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_i} \ln n_i + \beta n_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_i} \bar{\mathcal{E}}_i \right\} = \Psi_{i_3} \cdot \frac{1}{\sum_{j=1}^3} \int d\mathbf{x}_2 \bar{\mathcal{E}}_{i_3} f_{i_3}^{M'} \chi_{i_3}(x_1, x_2 | N_{i_3}) n_3(x_2)$$

Pero como Ψ_{i_3} es arbitraria se obtiene inmediatamente:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_i} \ln n_i + \beta n_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_i} \bar{\mathcal{E}}_i = \frac{1}{\sum_{j=1}^3} \int d\mathbf{x}_2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_i} f_{i_3}^{M'} \chi_{i_3}(x_1, x_2 | N_{i_3}) n_3(x_2) \quad (3.13)$$

Esta última expresión corresponde a la primera ecuación de la jerarquía BBGKY, esto es la ecuación de Yvon, Born-Green para una mezcla. Obsérvese que la función de distribución de pares χ_{i_3} en presencia de campos externos depende funcionalmente de los campos de la densidad, acorde con las teorías mecánico estadísticas de equilibrio.

Ahora bien utilizando la identidad

$$\nabla \beta \mu_i(x | N_i; \beta) = \nabla \ln n_i(x) - \frac{1}{\sum_{j=1}^3} \int d\mathbf{x}_2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_i} f_{i_3}^{M'} \chi_{i_3}(x_1, x_2 | N_{i_3}) n_3(x_2) \quad (3.14)$$

donde $\mu_i(r; \{n_k\})$ es el llamado potencial químico intrínseco de las especies i , el cual puede definirse como una funcional de $\{n_k\}$ a través de un desarrollo de Mayer [57]:

$$\ln \beta \mu_i(r; \{n_k\}) = \ln n_i(r) - (\text{Suma de todos los diagramas 1-irreducibles y topológicamente diferentes con un punto campo y al menos un punto n-raiz})$$

que al ser derivado produce (3.14).

Entonces substituyendo (3.14) en (3.13) se obtiene

$$\nabla \beta [\bar{\Phi}_i(x) + \mu_i(x; \{n_k\})] = 0$$

Esta ecuación conduce a la muy conocida condición de equilibrio, que determina la distribución de los componentes en la mezcla [66]:

$$\bar{\Phi}_i(x) + \mu_i(x; \{n_k\}) = \mu_i = \text{cte} \quad (3.15)$$

donde μ_i es el potencial químico de bulto.

Como se puede observar, las distribuciones de los campos de la densidad en equilibrio se introducen a través de una dependencia funcional. Alguna otra elección en la forma de la dependencia de Y_{ij} en los campos de la densidad (como análogamente ocurre en BET) conducen a condiciones de equilibrio similares a (3.15), pero la dependencia de los potenciales químicos intrínsecos en las densidades diferirán de las prescritas por la mecánica estadística de equilibrio. Es importante recalcar que análogamente a KVT II solo en RET se ha probado esta propiedad [13].

4. CONSISTENCIA DE KVT II

A pesar de que se lograron obtener los coeficientes de transporte en forma explícita, evitar los problemas de inconsistencia relacionados con la dependencia funcional de la función de distribución de pares como sucede en SET y además derivar una ecuación de Gibbs-Duhem y un teorema H [12], KVT II no está libre de problemas conceptuales. Para esto considerese que la función de distribución de pares utilizada en el desarrollo de Chapman-Enskog del capítulo dos en ningún momento tomó en cuenta la no localidad de la colisión para la parte atractiva. De hecho en la función de distribución de pares se evaluó la temperatura en σ_i , esto es el centro del caroso de la partícula i . Esto podría acarrear dificultades relacionadas con el hecho de suponer que dicha función de distribución depende de la temperatura en forma de función y que en dicho capítulo se evaluó a temperatura homogénea. Así pues se tendría que en analogía con SET, pero ahora para el caso de la temperatura, que algunos coeficientes de transporte podrían ser inconsistentes con la termodinámica irreversible lineal.

Por tal motivo se explorará en este capítulo las consecuencias de introducir la no localidad de la colisión en la temperatura, para partículas cuyo potencial consiste de un caroso duro mas una cola atractiva suave y cuya ecuación cinética es (2.1). Para este propósito se considerará que la función de distribución de pares puede desarrollarse a diferencia de de lo

que ocurre en el capítulo 2, de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 g_{ij}(x_1, x_2 | N_{kl}) &= g_{ij}(x_1, x_2; T(x_1 \pm Y_{ij} \sigma_{ij} \epsilon) | | N_{kl}) \\
 &= g_{ij}^{(0)}(x_1, T(x_1), \{N_{kl}(x_2)\}) + \frac{\partial}{\partial x_1} \int dx' (x' - x_1) \cdot \frac{\partial \psi_i(x_1, t)}{\partial x_1} \\
 &\quad \frac{\partial}{\partial x_1} (x_1, Y_{ij} \pm \sigma_{ij} \epsilon | | N_{kl}) + \frac{\partial \psi_i}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x_1} \cdot Y_{ij} \sigma_{ij} \epsilon \quad (4.1)
 \end{aligned}$$

Como se puede observar en (4.1) se ha agregado al desarrollo de la función de distribución de pares, un término que contiene un gradiente en la temperatura y corresponde a la evaluación de la temperatura que requiere la función de distribución, en algún punto entre 0 e infinito ($0 < x < \infty$). Los argumentos para este desarrollo son heurísticos y descansan fuertemente en los argumentos que se utilizan para introducir distintos efectos en las ecuaciones cinéticas. Así la diferencia entre SET y RET radica en la supuesta dependencia de la g_{ij} en las densidades de los componentes (n_k). En SET, las g_{ij} son las mismas funciones de las (n_k) que las que ocurren en un mezcla de fluidos en equilibrio uniforme, donde las densidades (n) se evalúan en un punto fijo R_{ij} a lo largo de la línea que une los centros de las dos esferas en colisión, esto es:

$$R_{ij} = \bar{x} \pm Y_{ij} \sigma_{ij} \epsilon \quad \text{con} \quad Y_{ij} + Y_{ji} = 1 \quad ; \quad 0 \leq Y_{ij} \leq 1$$

En RET por otro lado las g_{ij} son funcionales de la densidad como ocurre en los fluidos no uniformes. Ahora bien en estos casos no se introduce la no localidad en la temperatura, pues esta no tiene efecto sobre la colisión de partículas que interactúan a través de un potencial tipo esfera dura. Por el contrario en KVT II la introducción de un potencial atractivo sugiere que aunque la g_{ij} dependa funcionalmente de las densidades (n_k), debe incluirse la no uniformidad de la temperatura. En la ecuación (4.1) se incluyó la no uniformidad

espacial en la temperatura en forma similar a como incluye SET las no uniformidades en la densidad, o sea no funcionalmente. Por tal motivo es de esperarse que al igual que SET, KVT II presente algún tipo de inconsistencia (el desarrollo del capítulo 2 corresponde a $y_{11} = 0$ en (4.1)).

Entonces desarrollando la ecuación (2.1) de acuerdo al método de Chapman-Enskog, pero utilizando la ecuación (4.1), las aproximaciones y definiciones desarrolladas en el capítulo dos se obtiene:

a) Término de flujo:

$$\left\{ \partial_t + v_1 \cdot \frac{\partial}{\partial x_1} \right\} f_i(x_1, v_1, t) = \bar{\epsilon}_i \cdot \left\{ \left[-\beta_{21} \frac{\partial}{\partial x_1} p + \frac{\partial}{\partial x_1} \ln T \right] + \frac{\partial}{\partial x_1} \ln T \left[\bar{w}_i^2 - \frac{1}{2} \right] \right\} + 2 \bar{w}_i^2 \bar{\epsilon}_i \cdot \frac{\partial}{\partial x_1} + \frac{1}{2} \left[\bar{w}_i^2 - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial}{\partial x_1} \left(1 - \frac{p_{11}}{kT} \right) + \bar{\epsilon}_i \cdot \frac{\partial}{\partial x_1}$$

b) Término de colisión

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^2 \sigma_{ij}^2 g_{ij}^{eq} f_i^{(1)} \int d v_2 f_j^{(0)} \int d \epsilon (\epsilon \cdot \eta) \odot (\epsilon \cdot \eta) \left[\varphi_i' + \varphi_j' - \varphi_i - \varphi_j \right] + \\ & + \sum_{j=1}^2 \sigma_{ij}^2 f_i^{(0)} \int d v_2 f_j^{(1)} \int d \epsilon (\epsilon \cdot \eta) \odot (\epsilon \cdot \eta) \left[I_{\epsilon}^+ - I_{\epsilon}^- \right] + \\ & + \sum_{j=1}^2 \sigma_{ij}^2 g_{ij}^{eq} f_i^{(0)} \int d v_2 f_j^{(0)} \int d \epsilon (\epsilon \cdot \eta) \odot (\epsilon \cdot \eta) \epsilon \cdot \frac{\partial}{\partial x_1} \left[\ln (f_i^{(0)} f_j^{(0)}) \right] - \\ & - f_i^{(0)} \bar{\epsilon}_i \cdot \frac{\partial}{\partial x_1} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 \sigma_{ij}^2 v_j^2 \frac{\partial}{\partial x_1} \right\} \quad ; \quad 0 \leq v_j \leq 1 \end{aligned}$$

c) Término de campo promedio

$$\begin{aligned} & -\beta f_i^{(0)} \bar{\epsilon}_i \cdot \sum_{j=1}^2 n_j(x_1, t) \int d v_2 I_{\epsilon} \frac{\partial}{\partial x_1} \varphi_j^{(1)}(x_2) + \frac{1}{2} \beta f_i^{(0)} \sum_{j=1}^2 \left[\bar{\epsilon}_i \cdot \frac{\partial}{\partial x_1} \right] \int d v_2 g_{ij}(x_2) \sigma_{ij}^2(x_2) v_j^2 - \\ & - \beta f_i^{(0)} \left[\bar{\epsilon}_i \cdot \frac{\partial}{\partial x_1} \right] \left\{ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 n_j(x_1, t) v_j^2 \sigma_{ij} \int d v_2 v_{21}^2 \varphi_j^{(1)} \frac{\partial}{\partial x_1} \right\} \quad ; \quad 1 \leq v_j \leq \infty \end{aligned}$$

Juntando los términos de flujo, colisión, y campo promedio se obtiene:

$$\begin{aligned} f_i \left\{ \bar{\epsilon}_i \cdot \frac{\partial}{\partial x_1} \right\} + \bar{\epsilon}_i \cdot \left[\frac{\partial}{\partial x_1} \ln T \left(\bar{w}_i^2 - \frac{1}{2} \right) \left(1 + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 \sigma_{ij}^2 g_{ij}^{eq}(\sigma_{ij}) n_j \frac{d_{ij}}{m_i} \right) + \right. \\ \left. + 2 \bar{w}_i^2 \bar{\epsilon}_i \cdot \frac{\partial}{\partial x_1} \left(1 + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 \sigma_{ij}^2 g_{ij}^{eq}(\sigma_{ij}) n_j \frac{d_{ij}}{m_i} \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left[\bar{w}_i^2 - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial}{\partial x_1} \left(1 - \frac{p_{11}}{kT} \right) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 \sigma_{ij}^2 g_{ij}^{eq}(\sigma_{ij}) n_j \frac{d_{ij}}{m_i} \right\} = \end{aligned}$$

$$= \sum_{j_1, j_2} \sigma_{j_1}^3 g_{j_1}^* (\sigma_{j_1}) f_{j_1}^{(1)} \int dV_2 f_2^{(1)} \int dV_3 \epsilon(\sigma_{j_2}) \otimes (\sigma_{j_2}) [q_{j_1}' + q_{j_2}' - q_{j_3}] \quad (4.2)$$

donde

$$\mathcal{D}_i = \frac{1}{V} \left\{ \beta (\nabla_i \mathcal{U}_i)_T - \frac{\sigma_{j_1}^*}{\sigma_{j_1}} \frac{\partial \rho}{\partial V_1} + \frac{\partial \eta^T}{\partial V_2} \left[1 + \frac{1}{3} \sum_{j_1} (\sigma_{j_1}^3 g_{j_1}^* (\sigma_{j_1}) \eta_{j_1} \frac{\eta_{j_1}}{\sigma_{j_1}} + \right. \right. \\ \left. \left. + T \sigma_{j_2}^3 \eta_{j_2}^* \frac{\partial g_{j_2}^*}{\partial T} - \eta_{j_3}^* / k \sigma_{j_3} \eta_{j_3} \int dV_3 \phi_{j_3}^{(1)}(r) \frac{\partial g_{j_3}^*}{\partial T} r^2 \right] \right\} \quad (4.3)$$

Como se puede observar la fuerza difusional \mathcal{D}_i definida en (4.3), depende explícitamente del sitio donde se evaluó T en el desarrollo de la función de distribución de pares, lo que a su vez conduce a que los coeficientes de difusión dependan explícitamente de la elección de este punto, produciendo una incongruencia con la termodinámica irreversible lineal. Esta situación es bastante similar a la que se presentaba en SET con respecto a la densidad como se mencionó en un principio. En forma análoga a RET es probable que la prescripción de la dependencia de la temperatura esbozada en (4.1) sea incorrecta y que una mejor elección de dicha dependencia sea más apropiada.

Para el caso que g_{ij} dependa de T en forma funcional, esta se obtendría a través de un desarrollo de cúmulos (clusters) de estrellas de N -vértices con uniones f^* , donde

$$f^* = \left\{ \exp - \left[\frac{1}{2} \beta (\mathcal{U}_{12}) + \frac{1}{2} \beta (\mathcal{U}_{21}) \right] \phi_{ij}(r_{12}) - 1 \right\}$$

como se ha sugerido muy recientemente [13] y que originaría la llamada KVT III, aun no explorada por la dificultad del análisis de las gráficas incluidas en este desarrollo.

Esto nos lleva a concluir que existen suficientes argumentos para decir que aunque KVT II es una teoría superior a las desarrolladas con anterioridad, en el sentido que incluye

potenciales de forma más real, correlaciones espaciales entre las partículas del fluido, una serie de propiedades estimulantes, no está libre de problemas conceptuales pues es inconsistente con la termodinámica irreversible lineal. Aunque del análisis efectuado esto no parece afectar al cálculo de las viscosidades y al de la conductividad térmica.

5 COEFICIENTES DE TRANSPORTE EN MEZCLAS FLUIDAS REALES

5.1 INTRODUCCION

Como se mencionó en el capítulo primero, no existen estudios numéricos que utilicen las fórmulas derivadas en RET y KVT I para mezclas que permitan evaluar sus cualidades, con el fin de utilizarlas para predecir propiedades de transporte en mezclas fluidas reales. Este punto es de gran interés práctico [29] pues es imposible pensar en resolver los problemas de la industria moderna, ya sea en procesos de transformación o diseño de equipo, sin bancos de datos con propiedades termofísicas confiables y consistentes, ya que la gran variedad de mezclas fluidas que se utilizan así como los amplios intervalos de presión y temperatura requeridos, plantea la imposibilidad de esperar que existan datos sobre propiedades de transporte por medida directa en el laboratorio. Ante este panorama, es deseable desarrollar métodos que nos permitan predecir, correlacionar o escalar las propiedades de transporte en mezclas fluidas, que mientras sean razonablemente precisos dependan poco de las medidas experimentales o de prescripciones empíricas.

El objetivo de este capítulo consiste en presentar una alternativa para generar un esquema de correlación de las propiedades de transporte en mezclas fluidas binarias reales. Para tal efecto se muestran en la sección 5.2 las expresiones provenientes de RET para calcular la viscosidad cortante, la viscosidad volumétrica y el coeficiente de difusión mutua, además se presenta el coeficiente de difusión mutua según KVT I para una mezcla de van der Waals. En la sección 5.3 se exponen las

características fundamentales de los procedimientos utilizados en la teoría de fluidos en equilibrio, para modelar los diámetros requeridos por RET en función de las propiedades del fluido real. También se presentan resultados numéricos en algunos sistemas binarios y un discusión de los mismos en la sección 5.4.

5.2 EXPRESIONES DE LOS COEFICIENTES DE TRANSPORTE EN MEZCLAS BINARIAS DENSAS.

Los coeficientes de transporte implementados para el estudio numérico fueron: el de la viscosidad cortante (η), el de la viscosidad volumétrica (K) y el de la difusión isobárica e isotérmica (D_{11}), los cuales se definen como es costumbre a través de la ley de Newton y la ley de Fick [4,30] por:

$$\bar{P} = P \Pi - 2 \eta \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial r} \right)^2 + \kappa \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad (5.1)$$

$$\bar{J}_i = - \sum_{j=1}^2 (1 - \delta_{ij}) D_{11} \frac{\partial \rho_j}{\partial r} \quad (5.2)$$

donde \bar{J}_i denota al disolvente y \bar{J}_i al flujo de masa relativo al centro de masa local.

Las expresiones explícitas para η , K y D_{11} (respecto a flujos relativos al centro de masa local) de acuerdo a RET se escriben como [14,31]:

$$\eta = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^2 (1 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^2 \rho b_{ij} M_{ij} g_{ij}^{NS}(\sigma_{ij})) \frac{\eta_i}{\eta} k T b_{ij}^{(i)} + \frac{1}{4} \sum_{i,j=1}^2 \left(\frac{2 \rho m_i m_j k T}{m_i + m_j} \right)^{1/2} n_i n_j \sigma_{ij}^4 g_{ij}^{NS}(\sigma_{ij}) \quad (5.3)$$

$$K = \frac{1}{4} \sum_{i,j=1}^2 \left(\frac{2 \rho m_i m_j k T}{m_i + m_j} \right)^{1/2} n_i n_j \sigma_{ij}^4 g_{ij}^{NS}(\sigma_{ij}) + 2 \sum_{i,j=1}^2 \left(\sum_{k=1}^2 \rho b_{ij} M_{ij} g_{ij}(\sigma_{ij}) \right) \frac{\eta_i}{\eta} k T h_{ij}^{(i)} \quad (5.4)$$

$$D_{11} = \frac{\rho_1}{2 m_1 n^2} \sum_{k=1}^2 d_{i,0}^{(k)} [E_{k1} - (\rho_1/\rho_2) E_{k2}] \quad (5.5)$$

donde

$$\rho b_{ij} = \frac{2}{3} \Pi \eta_j \sigma_{ij}^3, \quad M_{ij} = \frac{m_i}{m_i + m_j}, \quad \sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \quad E_{ij} = \frac{\eta_i}{k T} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{T, n_{k \neq j}},$$

$$\rho_i = \sum_{j=1}^2 E_{ij}$$

En las expresiones anteriores $b_0^{(i)}$, $n_1^{(i)}$ y $d_{i,0}^{(k)}$ son los coeficientes que aparecen en el desarrollo en polinomios de Sonine [2,32], de la primera corrección de la función de distribución de una partícula (ϕ_i en $f_i = f_i(1+\phi_i)$). Las fórmulas anteriores fueron implementadas en programas de computadora hasta la décima aproximación de Enskog por M. Lopez de Haro y Kincaid [33], utilizando las expresiones para las integrales paréntesis (bracket) que aparecen en las referencias [34 y 35] y utilizando la aproximación de Carnahan-Starling para mezclas [36], a fin de evaluar en contacto la función de distribución de pares $g_{ij}^{HS}(\sigma_{ij})$.

Para el caso de las teorías cinético variacionales en el límite de van der Waals (límite de Kac), esto es para KVT I, las expresiones para los coeficientes η y k son idénticas a las obtenidas por RET. Esto no ocurre para el coeficiente de difusión mutua pues aparece en forma explícita la cola atractiva del potencial. De esta forma, modificando las expresiones de Karkheck, Martínez y Stell [28] con el propósito de incluirlas en una versión modificada de los programas de computadora recién mencionados, se escriben como:

$$D_{11}^{KVT} = (\rho_1/2m_1n^2) \frac{z}{n_{11}} [E_{n1} + 2a_{n1}n_1/kT - (E_{n2} + 2a_{n2}n_2/kT) \frac{(-\rho_1 kT + 2(a_{11}n_1 + a_{21}n_2))}{\rho_2 kT + 2(a_{12}n_1 + a_{22}n_2)}] \quad (5.6)$$

donde $a_{ij} = -1/2 \int dx \phi_{ij}^2(r)$.

Ahora bien la principal dificultad en aplicar RET y KVT I para predecir propiedades de transporte en mezclas fluidas reales, radica en el problema de como relacionar los valores de la función de distribución de pares en contacto y los diámetros

de las esferas duras que aparecen en estas teorías, con los parámetros que caracterizan a los fluidos reales. Una posibilidad planteada por el propio Enskog, es asociar el valor de la función de distribución de pares en contacto con la presión térmica $T(\frac{3P}{2\rho})_v$. Esto puede lograrse siguiendo el argumento de Enskog [37], al considerar que el potencial intermolecular consiste de un coreo duro mas una cola atractiva débil y de largo alcance, luego una forma aproximada de la ecuación de estado sería la ecuación de van der Waals

$$p + an^2 = nkT(1 + b n Y^{HS}(\sigma))$$

de la cual se deduce que:

$$Y^{HS}(\sigma) = 1/bn [1/nk (\frac{3P}{2\rho})_v - 1]$$

donde $b = 2/3n\sigma^3$ se obtiene del segundo coeficiente del virial a través de la relación $b \approx \frac{1}{2} \int T B(T)$. Este procedimiento conduce a la llamada teoría modificada de Enskog (MET) [21] que ya se había mencionado en el capítulo primero, pero que no puede extenderse sin problemas al caso multicomponente.

Un método alternativo puede lograrse al utilizar las técnicas mecánica estadísticas que han llegado a ser comunes en la teoría de fluidos en equilibrio. Este procedimiento se resume en la siguiente sección.

5.3 CRITERIOS PARA ELEGIR LOS PARAMETROS DEL FLUIDO REAL

La idea fundamental en este procedimiento es seleccionar un potencial de referencia tipo esfera dura y dependiente del estado del fluido, en términos de los parámetros asociados al potencial escogido para modelar el sistema real.

Esta técnica ha sido utilizada para describir un fluido de Lennard-Jones monocomponente [20], presentando resultados cuantitativamente superiores, conceptualmente mas claros y técnicamente mas tratables que MET.

En lo que sigue se presentan algunos criterios para calcular los diámetros de las esferas duras para fluidos monocomponentes. En el procedimiento que se elaboró y que se presentará en el siguiente inciso, primero se modelan los diámetros como fluido monocomponente y luego se efectua la mezcla via las reglas de mezclado.

5.3.1. Teoría de Barker y Henderson (BH) [38,39]

La primera teoría perturbativa para potenciales con un ceroso suave fue la de Barker y Henderson [40], quienes propusieron separar al potencial intermolecular de la forma:

$$U(r) = U_0(r) + U_1(r) \quad (\text{ver figura 5.1}) \quad (5.7)$$

donde $U_0(r)$ es el potencial del sistema de referencia dado por

$$U_0(r) = \begin{cases} U(r) & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}$$

y $U_1(r)$ es el potencial perturbativo

$$U_1(r) = \begin{cases} 0 & r < \sigma \\ U(r) & r > \sigma \end{cases}$$

donde σ es el valor para el cual $U(r)$ es igual a cero.

Para este sistema la energía libre se expresa por

$$A = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(\beta \epsilon)^N}{N!} A_N$$

donde ϵ es la profundidad del pozo y A_0 la energía libre del sistema de referencia. El sistema de referencia definido por (2.7) no es conveniente para el cálculo, pues sus propiedades no

son bien conocidas. Sin embargo, Barker y Henderson mostraron que A_0 y $g_0(r)$ pueden aproximarse por

$$A_0 = A^{HS} \quad , \quad g_0(r) = g^{HS}(r)$$

donde A^{HS} y $g^{HS}(r)$ corresponden a la energía libre y a la función de distribución de pares de un sistema de esferas duras con diámetro d definido por

$$d = \int_0^{\sigma} [\exp(-\beta u(r)) - 1] dr \quad (5.8)$$

el cual toma en cuenta la suavidad de $U(r)$. Es importante mencionar que d es una función de la temperatura pero no de la densidad y además, la validez de esta aproximación ha sido probada con bastante éxito, utilizando dinámica molecular por Laveque y Verlet [41].

5.3.2 Teoría de Weeks, Chandler y Andersen (WCA) [38,39]

Weeks, Chandler y Andersen [42,43] han propuesto que para efectuar la perturbación se escoja al potencial intermolecular como:

$$u_0(r) = \begin{cases} u(r) + \epsilon & r < r_m \\ 0 & r > r_m \end{cases} \quad \text{ver figura (5.1)}$$

$$u_1(r) = \begin{cases} -\epsilon & r < r_m \\ u(r) & r > r_m \end{cases}$$

donde r_m es el valor de r para el cual $u(r)$ es un mínimo y $u(r_m) = -\epsilon$. Para el potencial 6-12, $r_m = 2^{1/6} \sigma$. Entonces a primer orden, la energía libre se expresa como:

$$A = A_0 + \frac{1}{2} N \eta \int u_1(r) g_0(r) dr$$

donde A_0 y $g_0(r)$ corresponden a la energía libre y a la función de distribución de pares del fluido de referencia, respectivamente. Puesto que las propiedades del fluido de

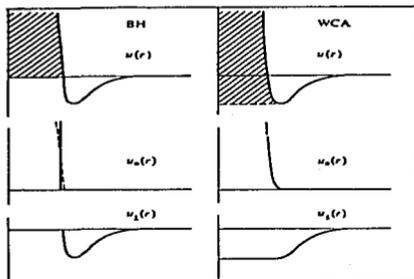


Figura 5.1 a) Potenciales intermoleculares de Lennard Jones, b) y c) Potenciales de referencia y perturbativos según los esquemas de perturbación de Barker-Henderson y de Weeks, Chandler y Andersen.

referencia no son bien conocidas. Weeks, Chandler y Andersen aproximaron las siguientes funciones de acuerdo a

$$A_0 = A_{HS} \quad , \quad g_s(r) = \exp[-\beta u_s(r)] Y^{HS}(r)$$

donde A_{HS} y Y^{HS} son la energía libre y la función de distribución de pares, para esferas duras de diámetro d definido por la relación

$$\int_0^{r_m} r^2 Y^{HS}(r) dr = \int_0^{r_m} r^2 \exp[-\beta u_s(r)] Y^{HS}(r) dr$$

El diámetro de esfera dura obtenido por la expresión anterior es función de la densidad y la temperatura y debe encontrarse por iteración. Barker y Henderson [44] y Verlet y Weis [45] han probado que esta teoría es bastante exacta. Estos últimos han propuesto una corrección a esta aproximación que mejora ligeramente las propiedades calculadas a bajas densidades.

5.3.3 Método variacional (RB/MC) [38]

Mansoori y Canfield [46,47] por un lado y Rasaiah y Stell [48] por otro han mostrado que si el potencial intermolecular se aproxima por:

$$U(r) = U_{HS}(r) + U_1(r)$$

donde $U_{HS}(r)$ es el potencial de esfera dura y $U_1(r)$ la parte atractiva del potencial, entonces la energía libre satisface la desigualdad

$$A \leq A_{HS} + 2\pi N n \int_0^{\infty} U_1(r) g^{HS}(r) r^2 dr$$

Esta última ecuación proporciona un criterio para encontrar un diámetro d a base de minimizar su miembro derecho. El diámetro de esfera dura obtenido por un método iterativo será función de la densidad y la temperatura.

5.4 RESULTADOS NUMERICOS Y DISCUSION

Debido al interés en obtener estimaciones numéricas de las propiedades de transporte en mezclas fluidas binarias reales, es necesario elegir un potencial que modele las interacciones del fluido real, para lo cual se trataron dos casos:

i) RET con diámetro dependiente del estado del fluido:

Para este caso se eligió al potencial de Lennard-Jones para modelar la interacción de cada uno de los componentes en la mezcla. Este potencial se puede expresar como:

$$\Phi_i^{LJ} = 4\epsilon_i \left[\left(\frac{\sigma_i^0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i^0}{r} \right)^6 \right]$$

donde σ^0 y ϵ son los parámetros comunes del potencial [49]. Luego utilizando los criterios de la sección 5.3 se puede asociar un diámetro efectivo σ a cada componente de la mezcla, en función de los parámetros σ^0 y ϵ y del estado termodinámico del fluido.

De esta forma desarrollando versiones modificadas de los programas de RET existentes [33], para que incluyeran el cálculo de los diámetros efectivos σ , se logró generar valores explícitos de las ecuaciones (5.3)-(5.5).

ii) KVT I:

Para este caso se eligió al potencial de Lennard-Jones con coreo duro, para modelar las interacciones de los componentes de la mezcla. Este potencial se puede expresar como:

$$\begin{aligned} \Phi_{ij}(r) &= 0 & r < \sigma_{ij}^0 \\ \Phi_{ij}(r) &= \Phi_{ij}^{LJ}(r) & r > \sigma_{ij}^0 \end{aligned}$$

donde se utilizaron las reglas de mezclado siguientes:

y

$$\sigma_{ij} = (\sigma_i^e + \sigma_j^e)/2$$
$$E_{ij} = k\sqrt{E_i E_j}$$

donde k es un parámetro ajustable, que cuando toma el valor de la unidad conduce a las reglas de mezclado de Lorentz-Berthelot.

Entonces, desarrollando versiones modificadas de los programas de RET existentes [33], para que calcularan la ecuación (5.6), se logró generar valores explícitos para el coeficiente de difusión mutua en el límite de van der Waals.

SISTEMAS BAJO ESTUDIO

a) Viscosidad Volumétrica

En la figura 5.2 se presenta a la viscosidad volumétrica del argón como función de la densidad a dos temperaturas. En la más alta que corresponde al gas de diluido moderadamente denso, se encuentra una concordancia aceptable entre RET y los valores experimentales reportados por Hanley y Cohen [50]. La predicción de la viscosidad mejora utilizando los criterios que seleccionan el diámetro, siendo el criterio RS/MC el más aceptable. A temperaturas bajas correspondientes al argón líquido, RET modela bastante bien la viscosidad y solo el criterio RS/MC sorprendentemente mejora la concordancia. (parámetros [49] $E/k = 93.90 \text{ K}$, $\sigma^0 = 3.542 \text{ \AA}$).

En la figura 5.3 se presenta la viscosidad volumétrica de una mezcla de argón-kriptón a 110 K como función de la densidad. Estas curvas son netamente predictivas pues no se cuenta con información experimental. Como se observa, con respecto a RET el criterio RS/CM subvalua los valores de la viscosidad volumétrica y para el caso de BH y WCA ocurre

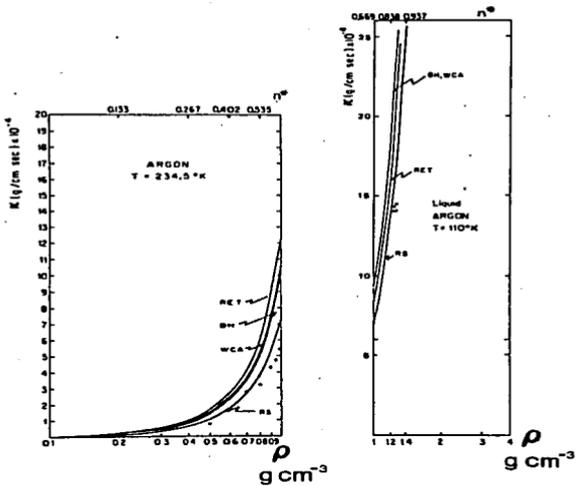


Figura 5.2 Comparación entre los resultados teóricos (Líneas) y los datos experimentales (Puntos) para la viscosidad volumétrica como función de la densidad de masa, para argón a dos temperaturas.

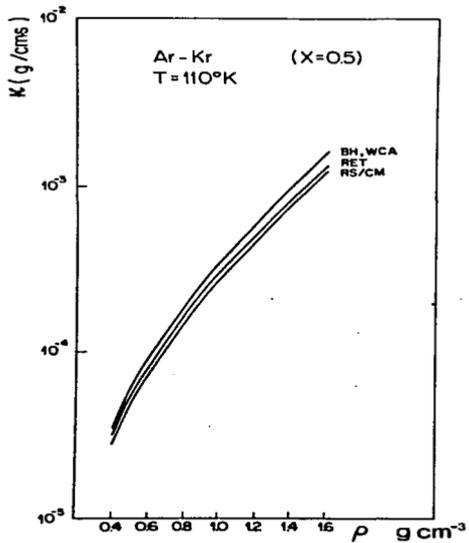


Figura 5.3 Viscosidad volumétrica de la mezcla Argón—Kriptón en función de la densidad de masa.

exactamente lo contrario, aunque es conveniente notar que las tres curvas se encuentran bastante cercanas y presentan cualitativamente la misma tendencia. (parámetros [49] argón: $\epsilon/k = 93.90$ K, $\sigma^* = 3.542$ A ; kriptón: $\epsilon/k = 178.9$ K, $\sigma^* = 3.655$ A).

b) Viscosidad Cortante

En la figura 5.4 se presenta a la viscosidad cortante de una mezcla de argón-neón a la temperatura de 298 K. RET se encuentra cercana al experimento pero subestima el valor de η a bajas densidades, como se puede observar de los datos experimentales de Kestin et al [51]. Es conveniente observar que al igual que en el caso monocomponente [20], ningún criterio para seleccionar los diámetros es útil en todas las densidades. A baja densidad RB/CM parece predecir valores muy altos, mientras los otros criterios (BH y WCA) ajustan mejor los datos experimentales. A densidades altas no puede concluirse cual criterio es mejor por la falta de puntos experimentales. (parámetros [49] Ne: $\epsilon/k = 32.8$, $\sigma^* = 2.820$; Ar: $\epsilon/k = 93.90$, $\sigma^* = 3.542$ A).

En la figura 5.5 se presenta a la viscosidad cortante de varias mezclas de argón-neón a la temperatura de 298 K, utilizando el criterio de WCA. Como se puede observar, la predicción teórica coincide cualitativamente con la secuencia que para estas mezclas determinó experimentalmente Kestin et al [51] a bajas densidades. Cualitativamente la concordancia es bastante aceptable a baja densidad (para ilustrarlo a $\rho = 0.155$ se señalan los resultados experimentales). A densidades altas, la falta de información experimental no permite efectuar ninguna comparación

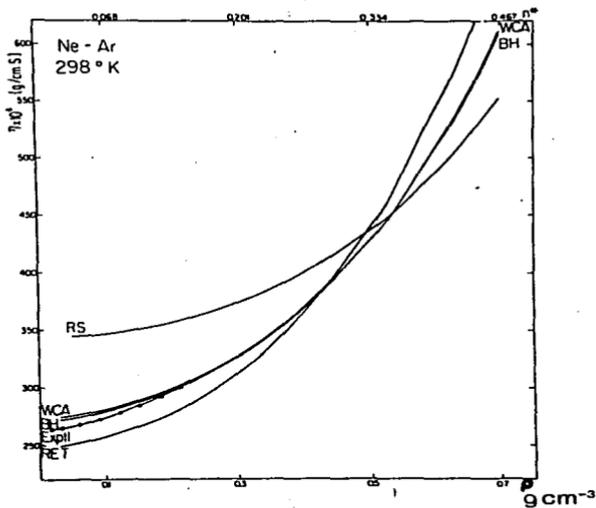


Figura 5.4 Viscosidad cortante de una mezcla equimolar de Ne6n-Arg6n contra la densidad de masa (Líneas con Puntos Experimental).

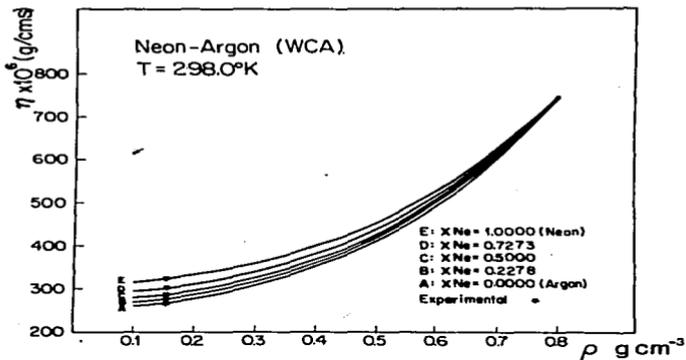


Figura 5.5 Viscosidad cortante para distintas mezclas de Neón-Argón a 298.0°K contra la densidad de masa. Los puntos a la densidad $\rho=0.155$ corresponden a datos experimentales.

(parámetros: los mismos del caso anterior)

c) Difusión mutua

En las figuras 5.6 y 5.7 se muestran los valores de la difusión mutua para una mezcla de argón-neón y metano-etano respectivamente. Para ambos casos la predicción de RET se encuentra muy abajo de los datos experimentales. Los criterios para elegir diámetro efectivo mejoran un poco esta situación, siendo el criterio RB/CM aparentemente el mejor. Ahora bien esto no es muy sorprendente, ya que es de esperar que D_{11} dependa fuertemente de la cola atractiva del potencial intermolecular y este parece ser el caso al utilizar KVT I. Como se puede observar en las figuras, la inclusión de la cola atractiva aumenta substancialmente los valores predichos por RET. Con la regla de mezclado de Lorentz-Berthelot ($k=1$) se sobreestiman los valores del coeficiente de difusión con respecto a los valores experimentales, si el valor de k se disminuye ligeramente los valores teóricos decrecen dramáticamente acercándose a los valores experimentales. (parámetros [49] argón: $\epsilon/k = 93.90$ K, $\sigma^* = 3.542$ A ; kriptón: $\epsilon/k = 178.9$ K, $\sigma^* = 3.655$ A; metano: $\epsilon/k = 148.6$ K, $\sigma^* = 3.758$; etano: $\epsilon/k = 215.7$ A, $\sigma^* = 4.443$ A).

En la figura 5.8 se muestra como el coeficiente de difusión varía con k , a distintas densidades de la mezcla argón-kriptón. Como se puede observar, un cambio del 2 % en k puede representar un cambio en el coeficiente de difusión del orden de 25 %. Además es conveniente notar que D_{11} se acerca al experimento a medida que k es menor que uno. Este punto, relacionado con la modificación introducida en la regla de

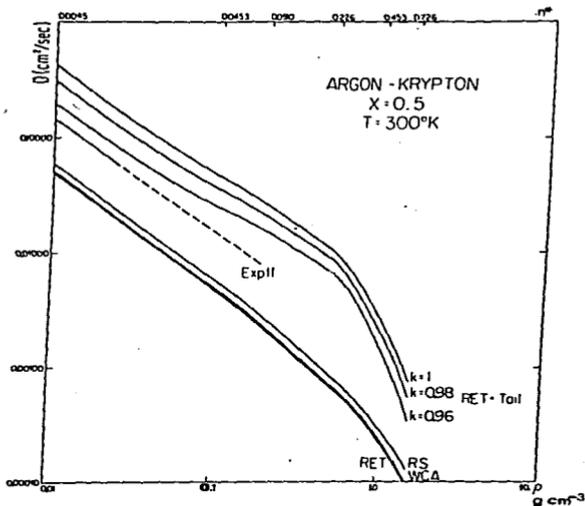


Figura 5.6 Coeficiente de difusión mutua en una mezcla equimolar de Argón-Kriptón. RET + cola denota los resultados obtenidos por KVTI utilizando tres valores de k . La línea punteada representa los valores experimentales extrapolados.

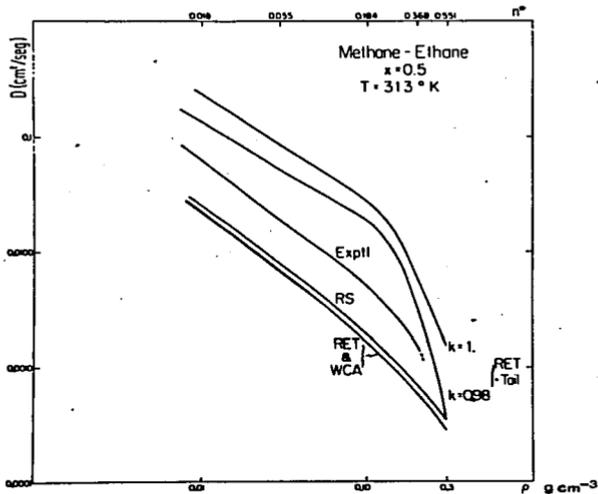


Figura 5.7 Coeficiente de difusión mutua en una mezcla equimolar de Metano-Etano, RET + cola denota los resultados obtenidos por KVTI para dos elecciones de la k en la regla de mezclado.

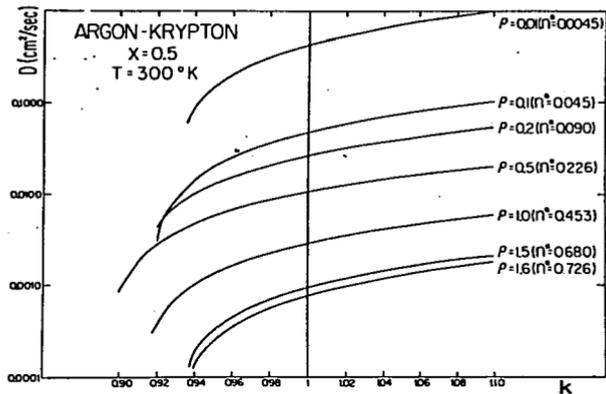


Figura 5.8 Dependencia del coeficiente de difusión mutua sobre la k proveniente de la regla de mezclado tipo Lorentz-Berthelot, para una mezcla equimolar de Argón-Kriptón.

mezclado necesita ser investigado mas a fondo, pues introduce cambios significativos en la descripción del coeficiente de difusión, similares al caso de las teorías de líquidos en equilibrio [52]. Es probable que exista alguna relación entre el valor de k y el parámetro λ definido por:

$$\lambda = \frac{[a_{11}/b_{11} - 2 a_{12}/b_{11}b_{22} + a_{22}/b_{22}]}{[a_{11}/b_{11} + a_{22}/b_{22}]}$$

que ocurre en la descripción de calores de mezclado en la teoría de mezclas binarias de van der Waals, desarrollada por Konynenburg y Scott [53], y que mide en forma gruesa la atracción entre moléculas de la misma especie y de diferente especie.

En la figura 5.9 se presentan las curvas correspondientes a la dependencia del coeficiente de difusión mutua con la densidad de masa, a distintas temperaturas, para una mezcla equimolar de argón-kriptón ($k=0.98$). De estas curvas se puede observar dos comportamientos predictivos anómalos, el primero corresponde al hecho de que se predice una dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura cualitativamente en contra de la situación experimental, en la cual a mayor temperatura mayor coeficiente de difusión. Esto puede estar reflejando la aproximación burda en la regla de mezclado utilizada. Con fines de comparación se incluyeron las curvas a 300 K calculadas con $k=1.0$ y $k=0.98$, observandose que se corregiría este comportamiento anómalo al aumentar ligeramente (por lo menos a estas temperaturas) el valor de k con la temperatura. Este punto debe ser investigado mas a fondo, pero probablemente desde el punto de vista de generar desde primeros principios reglas de mezclado mas apropiadas.

La segunda anomalía que presenta la figura 5.9, es la

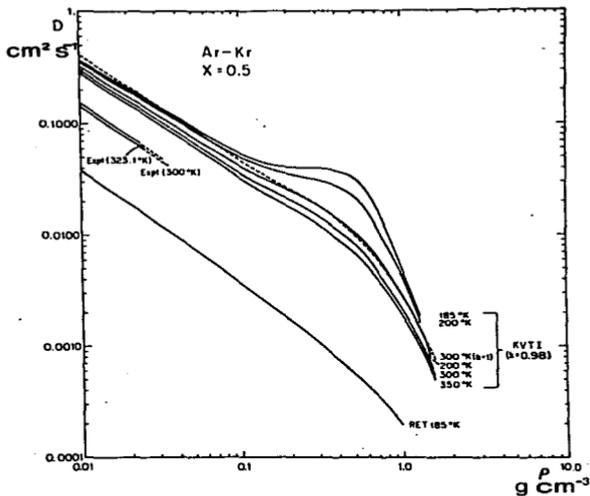


Figura 5.9 Esta figura presenta la dependencia del coeficiente de difusión mutua con respecto a la densidad de masa a distintas temperaturas, que se obtiene con KVI. Los resultados con RET a 300°K se grafican como referencia de comparación.

correspondiente a la joroba que aparece en las curvas ($\rho=0.5$) a medida que la temperatura baja y que no se presenta en RET. De igual forma que antes debe estar reflejando la regla de mezclado, pues alterando la k con la densidad se eliminaría esta anomalía.

Para argumentar que las fallas de KVT I son atribuibles al desconocimiento de una regla de mezclado apropiada, se presenta en la figura 5.10 a los coeficientes de la autodifusión vs la densidad de masa para argón y kriptón, a diferentes temperaturas, calculadas en cada caso como si cada fluido fuese una mezcla binaria a $x=0.5$ (esto es difusión en la mezcla argón-argón y kriptón-kriptón). Como se puede observar en la figura, el comportamiento del coeficiente de difusión con la temperatura es cualitativamente correcto y no presenta las jorobas, como en las mezclas binarias de argón-kriptón. Además en esta figura se grafica con fines de comparación, los resultados del coeficiente de difusión mutua de la mezcla equimolar de argón-Kriptón a 350 K.

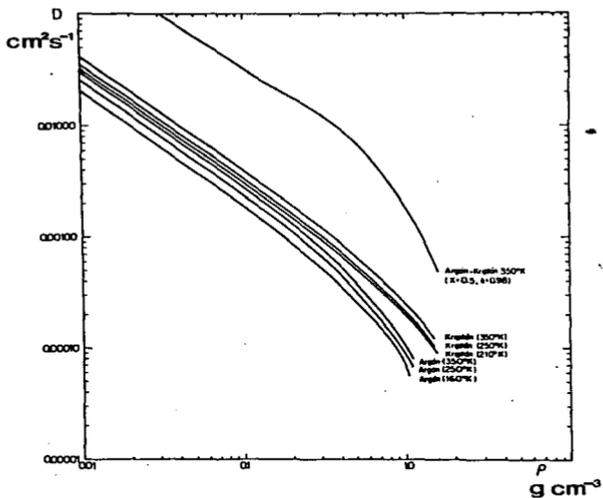


Figura 5.10 En esta figura se presentan los resultados para el coeficiente de autodifusión en Argón y Kriptón, a distintas temperaturas, así como también el coeficiente de difusión mutua para una mezcla equimolar de Argón Kriptón a 350°K.

6. CONCLUSIONES

ESTA TESIS DEBE SER DEPOSITADA EN LA BIBLIOTECA DE LA UNAM

A manera de conclusión final de este trabajo y en forma muy concreta se puede decir que:

a) Se exploró numéricamente a RET, RET con diámetros optimizados y KVT I, encontrando que RET con diámetros optimizados puede llegar a ser un método predictivo apropiado para el caso de las viscosidades, aunque es necesario efectuar un estudio numérico mas extenso. También se puso en evidencia la necesidad de estimular la investigación experimental en la región densa de las mezclas multicomponentes, para así contar con mayor información de este tipo, que permita evaluar con mayor precisión los alcances del método implementado. Para el caso de la difusión KVT I presenta problemas, como son los comportamientos anómalos que se presentan al final del capítulo 5, que parecen surgir del desconocimiento de reglas de mezclado correctas tal como ocurre en las teorías de mezclas de líquidos en equilibrio. Este punto necesita ser investigado mas a fondo, tanto en el sentido de generar reglas de mezclado desde primeros principios, como en el de generar prescripciones mas apropiadas para las k que aparecen en las reglas de mezclado.

b) Se mostró que KVT II genera, para sistemas en equilibrio y bajo la influencia de campos externos estacionarios, la función de distribución correcta para los componentes de la mezcla y que su linealización alrededor del equilibrio total se reduce a ecuaciones similares desarrolladas con otros formalismos como el de Lebowitz, Percus y Sykes y el de Sung y Dahler.

c) Se obtuvieron fórmulas explícitas para η , k , D_{ij} , D_{ij}^T y utilizando KVT II, cuya expresión se encuentra en (2.38), (2.39), (2.41), (2.42) y (2.43), aunque permanece el problema de su evaluación numérica debido a la falta de funciones de distribución de pares g_{ij} en sistemas cuyo potencial intermolecular permita modelar a fluidos multicomponentes reales. Esto por supuesto plantea nuevas posibilidades y motivaciones de investigación, tanto para obtener g_{ij} por dinámica molecular en sistemas que puedan modelar fluidos reales, como para desarrollar métodos que permitan utilizar los coeficientes obtenidos por KVT II, para correlacionar las propiedades de transporte de fluidos multicomponentes reales.

d) Se mostró que aunque KVT II es una teoría físicamente atractiva no está libre de problemas conceptuales, pues es inconsistente con la termodinámica irreversible lineal.

7. BIBLIOGRAFIA

- 1.-Traducciones de artículos originales: L. Boltzmann. Lectures on Gas Theory. (S. Brush transl). U. of California. Berkeley. (1964) y S.G. Brush. Kinetic Theory. Vol 3, Pergamon press. (1972).
- 2.-Chapman and Cowling. The mathematical Theory of Non-Uniform Gases. Cambridge Univ. Press. (1970)
- 3.-M.G. Velarde. On the Enskog Hard Sphere Kinetic Equation and The Transport Phenomena of Dense Simple Gases. in : Transport Phenomena. Lecture Notes in Physics # 31. Springer Verlag. G. Kirzenow and J. Marro (Eds). (1974).
- 4.-J.O. Hirschfelder, C.F. Curtis and R.B. Bird. The Molecular Theory of Gases and Liquids. J. Wiley. N.Y. (1954)
- 5.-M.K. Tham and K.E. Gubbins. J. Chem. Phys. 55, 268 (1971)
- 6.-L.S. Garcia-Colin, L. Barajas and E. Pifa. Phys.Lett. 37A, 395 (1971).
- 7.-L. Barajas, L.S. Garcia-Colin and E. Pifa. J.Stat.Phys. 7, 161, (1973).
- 8.-H. van Beijeren and M.H. Ernst. Physica (Utrecht). 68, 437 (1973)
- 9.-H. van Beijeren and M.H. Ernst. Physica (Utrecht). 70, 225 (1973)
- 10.-G. Stell. Cluster Expansions for classical systems in equilibrium. in : The Equilibrium Theory of Classical Fluids. H. L. Frisch and J.L. Lebowitz (Eds). Benjamin. (1964)
- 11.-P. Resibois. Phys.Rev.Lett. 40, 1409 (1978).
- 12.-J. Karkheck and G. Stell. Phys Rev. A25, 3302 (1982).
- 13.-H. van Beijeren. Phys.Rev.Lett. 51, 1503, (1983)
- 14.-M. Lopez de Haro, E. Cohen and J. Kincaid. J.Chem.Phys.

78,2746(1983).

- 15.-J. Karkheck and G. Stell. J.Chem.Phys.71,3620(1979)
- 16.-J. Karkheck and G. Stell. J.Chem.Phys. 71,3639(1979)
- 17.-J. Kincaid. Phys. Lett. 64A,429(1978)
- 18.-H.T. Davis, S.A. Rice and J.V.Sengers. J.Chem.Phys. 35,2210(1961)
- 19.-R.M. Lewis. J.Math.Phys.8,1448(1967)
- 20.-J. Karkheck and G. Stell. J.Chem.Phys. 75,1475(1981)
- 21.-H.Hanley,R.D. McCarty,E.G. Cohen. Physica. 60,322(1972)
- 22.-B.J. Alder,D.M. Gass and T.E. Wainwright. J.Chem.Phys. 53,3813(1970).
- 23.-J.H. Dymond. Physica (Utrecht) A85,175(1976)
- 24.-G. Stell,J. Karkheck and H. van Beijeren. J.Chem.Phys. 76,3166(1983)
- 25.-W. Sung and J.S. Dahler. J.Chem.Phys. 80,3025(1984).
- 26.-J.L. Lebowitz,J.K. Percus and J. Sykes. Phys.Rev. 188,487(1969).
- 27.-R. Castillo, M. Lopez de Haro, E. Martina. Int. J. Thermophys. Enviado para su publicación.
- 28.-J. Karkheck,E. Martina and G. Stell. Phys.Rev. A25,3328(1982)
- 29.-J. Kestin. Prediction of Transport Properties Related to Heat Transfer. 7th.Int. Heat Transfer Conference. Munich. Sep. (1982)
- 30.-I. Gyarmati. Non-Equilibrium Thermodynamics. Springer Verlag (1970).
- 31.-J.M. Kincaid,M. Lopez de Haro,E.G. Cohen. J.Chem.Phys. 79,4509(1983)

- 32.-P.Resibois and M. de Leener. Classical Kinetic Theory of Fluids. J.Wiley (1977).
- 33.-M.Lopez de Haro and J. Kincaid. NBS Internal Report. Unpublished.
- 34.-J.H. Ferziger and G.H. Kaper. Mathematical Theory of Transport Processes in Gases. North Holland.(1972).
- 35.-M.J. Lindenfield and S.Shizgal. Chem. Phys.41,81(1979)
- 36.-G.A. Mansoori, N.F. Carnahan,K.E. Starling and T.W. Leland. J.Chem. Phys.54,1523(1971)
- 37.-J.Dorfman and H. van Beijeren. Kinetic Theory of Gases. In: Modern Theoretical Chemistry. Vol 5. Statistical Mechanics. Part B. B.J. Berne (Ed).Plenum Press (1977).
- 38.-J.A. Barker and D. Henderson. Rev. Mod. Phys.48,587(1976).
- 39.-D. Henderson and J.A. Barker. Perturbation Theories. In: Physical Chemistry vol VII A. D. Henderson (Ed).Academic Press (1971).
- 40.-J.A. Barker and D. Henderson J.Chem.Phys.47,4714(1967)
- 41.-D. Levesque and L. Verlet. Phys.Rev.182,307(1969)
- 42.-J.D. Weeks,D. Chandler and H.C. Anderson. J.Chem.Phys. 54,5237(1971)
- 43.-J.D. Weeks,D. Chandler and H.C. Andersen.Chem Phys. 55,5422(1971)
- 44.-J.A. Barker and D. Henderson. Phys.Rev.A4,B06,(1971)
- 45.-L. Verlet and J.Weis Phys.Rev. A5,939(1972)
- 46.-G.A. Mansoori and F.B. Canfield. J.Chem.Phys. 51,4958(1969)
- 47.-G.A. Mansoori and F.B. Canfield. J.Chem.Phys. 53,1618(1970)
- 48.-J.C. Rasaiah and B. Stell. Mol. Phys.18,249(1970).
- 49.-Ver apendice C de : R.C. Reid,J.M. Prausnitz and T.K.

- Sherwood. The Properties of Gases and Liquids. 3th. Ed. Mc Graw Hill (1977).
- 50.-H.J.M. Hanley and E.G.D. Cohen. Physica. A83,215(1976)
- 51.-J.Keatin, O.Korfali, J.V.Sengers and B.Kagmar-Parsi. Physica. A106,415(1981).
- 52.-D.Henderson and P. Leonard. Liquid Mixtures. in: Physical Chemistry vol.VII B., D. Henderson (Ed). Academic Press (1971).
- 53.-P.H. van Konynenburg and R.L. Scott. Proc. Roy. Soc. 298A,495(1980)
- 54.-E.G.D. Cohen. The Kinetic Theory of Dilute Gases. The Kinetic Theory of Moderately dense Gases. in: Transport Phenomena in Fluids. H.J.M. Hanley (Ed). M.Dekker (1969).
- 55.-J.P. Karkheck. A Study of Models in Kinetic Theory. PhD Thesis. U. New York at Stony Brook (1978).
- 56.-H.C. Andersen. Cluster Methods in Equilibrium Statistical Mechanics of Fluids. In: Modern Theoretical Chemistry vol V. Statistical Mechanics. H. Schaefer (Ed). Plenum (1977).
- 57.-T. Boublík, I. Nezbeda and K. Hlavaty. Statistical Thermodynamics of Simple Liquids and Their Mixtures. Elsevier (1980)
- 58.-G.E. Uhlenbeck and G.W. Ford. Lectures in Statistical Mechanics. Am. Math. Soc. (1963)
- 59.-S. Harris. An Introduction to the Theory of the Boltzmann Equation. Holt, Rinehart and Winston, inc. (1971).
- 60.-E.A. Mason. J.Chem.Phys. 27,75(1957);27,782(1957)
- 61.-L.D. Landau and E.M. Lifshitz. Fluid Mechanics (Course of Theoretical Physics vol VI) Pergamon Press. (1959).

- 62.-T.M. Reed and K.E. Gubbins. Applied Statistical Mechanics. McGraw Hill (1973)
- 63.-J.M. Kincaid. Phys.Lett. A64,429(1978)
- 64.-L. Blum and J.L. Lebowitz. Phys.Rev. 185,273(1969)
- 65.-B. Mazenko and S. Yip. Renormalized Kinetic Theory of Dense Fluids. In: Modern Theoretical Chemistry vol VI.Statistical Mechanics. J Berne (Ed). Plenum (1977).
- 66.-H. Stenschke. Thermodynamics of Matter in Gravitational, Electric and Magnetic Fields. In: Physical Chemistry An Advanced Treatise. vol I. W. Jost (Ed). Academic Press(1971).
- 67.-M. Mareschal. Phys.Rev. A29,926(1984)
- 68.-M. Mareschal, J. Blawdziewicz and J. Piaseki. Phys.Rev.Lett. 52,1169(1984).
- 69.-G. Stell, P.Rikvold and J.Xu. Int. Report U. New York at Stony Brook (1985)
- 70.-R. Zwanzig In: Non linear Fluid Behavior. H.J.M. Hanley (Ed) North Holland (1983). Proc. of the Conference on Nonlinear Fluid Behavior. U. Colorado. USA(1982).
- 71.-R. Zwanzig. Phys.Rev.129,486(1963).
- 72.-H. van Beijeren and M.H. Ernst. Phys.Lett.43A,367(1973).
- 73.-J.P. Boon and S. Yip. Molecular Hydrodynamics. McGraw Hill (1980)
- 74.-C. Hoheisel and K.Lucas. Mol.Phys.53,51(1984).
- 75.-M. Grmela and L.S. Garcia-Colin. Phys.Rev A. 22,1295 (1980)
- 76.-R. Castillo, E. Martina, M. Lopez de Haro, G. Stell and J. Karkheck. a ser publicada.

B. SIMBOLOGIA

La notación utilizada a lo largo de todo este trabajo corresponde fundamentalmente a las de las referencias [2, 14 y 28], salvo muy pequeñas modificaciones.

Notación de escalares : $\tau, \delta, \kappa, \dots$

Notación de vectores : $\vec{r}, \vec{q}, \vec{k}, \dots$

Notación de tensores : $\vec{P}, \vec{\mathcal{D}}, \dots$

Notación de operadores : $\nabla = \frac{\partial}{\partial \vec{r}}, \nabla^* = \frac{\partial}{\partial \vec{r}^*}, \dots$

Notación de tensores simétricos sin traza : $(\frac{\partial^2 \mathcal{D}}{\partial \vec{r}^2})^S, \dots$

Algunas variables:

$Q_r^{(i)}$ ver 2.29

$$b_{ij} = 2/3 \pi n_j \sigma_{ij}^3 / \rho$$

b_{ij} = parámetro de van der Waals (volumen)

$$\beta = 1/kT$$

$b_r^{(i)}$ ver 2.29

C_{ij} = función de correlación directa

$$\mathcal{E}_i = \sqrt{\frac{m_i}{kT}} \mathcal{E}_i$$

$d_{i,r}^{(k)}$ ver 4.29

D_{ij} = coeficiente de difusión isobárica e isotérmica

(rel. al centro de masa)

D_i^T = coeficiente de difusión térmica

$$\mathcal{E}_1 = \nabla_1 - u$$

- e = vector unitario de j a i
 ϵ = parámetro de Lennard-Jones (energía)

$f_{i,1} = f_{i,1}(r_i, v_i, t)$ función de distribución de una partícula

$f_{i,2} = f_{i,2}(r_i, v_i, t)$

$f_{i,j}^M =$ función de Mayer

F = fuerza externa

Φ = potencial intermolecular

Ξ = potencial externo

$\Psi = \Psi_2 - \Psi_1$

g_{ij} función de distribución de pares

g_{ij}^{HS} función de distribución de pares para esferas duras

$G_{ij}(X_1, X_2) = G(r_1, v_1, r_2, v_2)$ función de correlación total

$G_{ij}(X_1, X_2) =$ función de correlación total para esferas duras

$\frac{\rho^{(i)}}{h_T}$ ver 2.24

χ = viscosidad volumétrica

k = constante de Boltzmann

K = factor en las reglas de mezclado

m_i = masa especie i

$\mathcal{M}(r|t_0)$ = potencial químico local

\mathcal{M}_i = potencial químico de bulbo

μ = parámetro del desarrollo de Chapman-Enskog

n = densidad numérica total
 n_k = densidad numérica especie k
 η = viscosidad cortante

\vec{p} = tensor de la presión

ρ = densidad de masa total

ρ_k = densidad de masa especie k

σ = sección diferencial de dispersión

σ^0 = parámetro del potencial de Lennard-Jones

σ = diámetro de la esfera dura

Θ = función escalón (Heaviside)

T = temperatura absoluta

Ω = ángulo sólido